Minéralogie et paragenèse du gisement volcanogène à Cu, Zn, Pb, Au de Munella, Mirdita Central, Albanie

Agim Sinojmeri

▶ **To cite this version:**

Agim Sinojmeri. Minéralogie et paragenèse du gisement volcanogène à Cu, Zn, Pb, Au de Munella, Mirdita Central, Albanie. Minéralogie. Université d'Orléans, 1990. Français. NNT : . tel-00802148

HAL Id: tel-00802148
https://theses.hal.science/tel-00802148

Submitted on 19 Mar 2013

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.

UNIVERSITE
D'ORLEANS

GIS (BRGM-CNRS)

CNRS-CRSCM
ORLEANS

THESE

présentée à l'Université d'Orléans pour
l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS
(nouveau régime)

par

Agim SINOJMERI

Minéralogie et paragenèses du gisement volcanogène à Cu, Zn, Pb, Au de Munella, Mirdita Central, ALBANIE

Soutenue publiquement le 22 novembre 1990 devant la commission d'examen :

MM. J.C. TOURAY..... Président
F. CESBRON..... Examinateur
A. ÇINA..... Examinateur
Z. JOHAN..... Rapporteur
Y. MOELO..... Examinateur
M. OHNENSTETTER..... Examinateur
F. TOLLON..... Rapporteur

SOMMAIRE

AVANT - PROPOS

INTRODUCTION 1

I - HISTORIQUE DES ETUDES SUR LE GISEMENT DE MUNELLA 3

II - ECHANTILLONNAGE ET METHODES D'ANALYSE 6

III - APERCU SUR LA GEOLOGIE DES ALBANIDES ET DE LA ZONE DE MIRDITA

1. Géologie des Albanides 8
   - Zones internes : Gash ; Korab ; Mirdita 8
   - Zones externes : Krasta-Cukali ; Kruja ; Alpes ; Ionie ; Sazan 9
2. Minéraux utiles des Albanides 10
3. Roches volcaniques ophiolitiques du Mirdita 11

IV - CONTEXTE GEOLOGIQUE DU GISEMENT DE MUNELLA

1. Géologie de la région de Munella 15
2. Géochimie des laves 19
3. Minéralisation de Munella 21
   3.1 - Minéralisation massive volcanique 21
   3.2 - Minéralisation disséminée 22
   3.3 - Minéralisation en stockwerk 23
   3.4 - Minéralisation du niveau de Qafë Bari 24

V - TEXTURES DU MINERAI

1. Textures de syncristallisation 27
2. Textures de remplacement 39
3. Textures métamorphiques 30

VI - DESCRIPTION DES MINERAUX

1. Pyrite 36
2. Marcasite 51
3. Arsénopyrite 54
4. Sphalérite 60
5. Chalcopyrite 72
6. Galène 76

7. Sulfosels 81
7.1 - Tennantite-tétraédrite 82
7.2 - Bournonite 86
7.3 - Géocronite 87
7.4 - Pyrargyrite 88
8. Bornite 91
9. Or natif et électrum 94

VII - SUCCESSION MINERALOGIQUE ET PARAGENETIQUE
1. Minéralisation massive volcanique 98
2. Mineralisation disséminée 107
3. Minéralisation en stockwerk 113

VIII - ISOTOPES DU SOUFRE 121

IX - CONDITIONS DE FORMATION DU GISEMENT
1. Conditions physico-chimiques 124
2. Caractéristiques structurales contrôlant la minéralisation 129
3. Cadre géodynamique de mise en place du gisement 129

CONCLUSION 131

BIBLIOGRAPHIE 136

AVANT - PROPOS

Cette thèse a été réalisée au Centre de Recherche sur la Synthèse et la Chimie des minéraux du C.N.R.S. avec le concours du B.R.G.M. d'Orléans, dans le cadre du GIS BRGM-CNRS, sur un sujet proposé par l'Institut de Recherche Géologique de Tirana, avec le soutien du Ministère des Mines et du Ministère de l'Enseignement de l'Albanie. Je tiens à remercier tous ces organismes qui m'ont fourni tous les appuis financiers et matériels tant pour les travaux de terrain que pour les études de laboratoire, et qui m'ont permis de mener à bien cette étude en France.

Je voudrais exprimer mes plus vifs remerciements et toute ma reconnaissance à M. Zdenek Johan, mon directeur de recherches, pour l'aide efficace et la disponibilité dont il a fait preuve en tant que Directeur du GIS BRGM-CNRS, puis, Directeur Scientifique du BRGM, tout au long de l'élaboration et de la rédaction de mon travail.

Je remercie M. le Professeur Jean-Claude Touray (Université d'Orléans), mon directeur de thèse, pour la compréhension et l'appui que j'ai trouvés auprès de lui.

M. F. Tollon, Directeur de Recherches au CNRS (Toulouse), et M. F. Cesbron, Professeur à l'Université d'Orléans, ont apporté leur contribution en participant au jury de cette thèse ; qu'ils en soient remerciés.

J'exprime ma profonde gratitude au docteur Aleksandër Çina, directeur de l'Institut de Recherche Géologique de Tirana, pour le soutien et l'aide chaleureuse qu'il m'a apportés pendant mes travaux sur le terrain.

Ma reconnaissance va également à Yves Moëlo, Chargé de Recherches au CNRS, qui m'a aidé de ses remarques efficaces pour le traitement des analyses chimiques à la microsonde et m'a prodigué maints conseils précieux pour la bibliographie et la rédaction.

Je remercie Mme Maryse Ohnenstetter, Chargée de Recherches au CNRS, qui m'a permis de réaliser des analyses globales des roches et m'a apporté son concours à la rédaction des chapitres géologiques.

Mme Marie-Lola Pascal, Chargée de Recherches au CNRS, m'a apporté son soutien pour l'interprétation des équations des équilibres géochimiques des phases. Mme Clairette Ramboz, Chargée de Recherches au CNRS, a développé mon intérêt pour les inclusions fluides. Qu'elles en soient remerciées.

Mme Elisabeth Oudin-Dunlop (Université de Grenoble) et M. Alexandre Kosakévitch (BRGM-Orléans) bénéficient de toute ma gratitude pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée dans l'analyse et l'interprétation génétique des textures des minerais.

Mme Fleurette Humbert a apporté tous ses soins à la mise en forme de cette thèse ; je l'en remercie vivement, ainsi que la direction et l'ensemble du personnel du laboratoire qui m'ont aidé à effectuer mon étude dans de bonnes conditions matérielles et dans un climat amical où prévalaient la disponibilité et l'indulgence.

Je voudrais exprimer également toute ma reconnaissance à la Direction du BRGM pour son appui financier, ainsi qu'à Daniel Ohnenstetter (Ingénieur de Recherches au CNRS) et Jean Breton (SGN-BRGM) pour m'avoir permis de réaliser mes analyses à la microsonde et au microscope électronique dans les meilleures conditions possibles. Les analyses isotopiques du soufre ont été effectuées grâce au concours du Service d'Analyse du SGN (BRGM-Orléans).

Je n'oublierai pas de remercier aussi mes amis Nuredin Karaj, Adil Neziraj et Sabri Djara pour leur aide chaleureuse et efficace et leur grande disponibilité, ainsi que Gjergji Themeli, Artan Alika et Krenar Ibrahimi pour leur contribution.

Enfin, j'exprime toute mon amitié à Eliane Tessier qui m'a aidé efficacement à surmonter les difficultés de la langue dans la rédaction de cette thèse et m'a apporté un précieux soutien tout au long de mon travail.

Pour terminer, j'adresse à ma famille mes pensées les plus chaleureuses pour m'avoir encouragé et soutenu durant ces quatre années en France, et tout particulièrement à mon père, le Professeur Zihni Sinojmeri, qui a su faire naître et cultiver en moi la passion de la géologie.

INTRODUCTION

Le gisement de Munella est un gisement sulfuré volcanogène développé dans les volcanites ophiolitiques de la zone de Mirdita. A la différence des autres gisements volcanogènes de cette région, à Munella on peut observer, hormis les minéralisations à pyrite-chalcopyrite, une minéralisation polymétallique à Pb-Zn-Sb-Au. L'étude minéralogique préliminaire, effectuée dans le cadre de l'étude géologique et géochimique du gisement, a mis en évidence l'insuffisance des méthodes classiques, telles que la microdureté, le pouvoir réflecteur, les analyses par diffraction aux rayons X et la composition chimique globale des minéraux pour résoudre les problèmes génétiques des agrégats microcristallins et des cristaux finement zonés. Les analyses spectrales du minerai ont révélé la présence sporadique de divers éléments en traces (In, Ga, Ag etc...), ce qui poussait à examiner attentivement les concentrateurs potentiels de ces éléments.

Aussi, j'ai repris cette étude en 1987 en France afin d'apporter des éléments de réponse à ces problèmes en utilisant les méthodes micro-analytiques : microsonde électronique, microscopie électronique à balayage, isotopes du soufre.

Pour la présentation du cadre géologique du gisement, nous nous sommes appuyés sur de nombreuses études existantes, complétées par des analyses de roches réalisées au C. R. P. G. de Nancy.

Les principaux résultats obtenus concernent la cristallochimie des minéraux et les successions paragénétiques.

De nombreuses analyses à la microsonde électronique et les observations en microscopie électronique ont montré des variations de composition chimique à l'échelle des différentes zones de croissance des cristaux, ainsi que pour les différentes générations d'une même espèce minérale. Elles ont également apporté de nombreux éléments intéressants sur la cristallochimie des minéraux. Les sulfosels de Pb et Sb, particulièrement la bournonite et la géocronite, observées à Munella, sont les seules occurrences de ces espèces connues à ce jour en Albanie.

L'interprétation paragénétique des associations minérales a permis de décrire l'ordre de cristallisation des phases minérales et de le comparer aux

minéralisations se formant actuellement sur le plancher océanique.

Pour interpréter le fractionnement isotopique du soufre et conclure sur la genèse du gisement, nous nous sommes également reportés aux modèles fournis par l'étude des minéralisations sous-marines actuelles.

Cette étude a fait enfin ressortir la nécessité d'approfondir ultérieurement l'observation des inclusions fluides, afin de préciser les caractéristiques physico-chimiques du milieu sous-marin où s'est formée la minéralisation de Munella.

CHAPITRE I

HISTORIQUE DES ETUDES SUR LE GISEMENT DE MUNELLA

I - HISTORIQUE DES ETUDES SUR LE GISEMENT DE MUNELLA

La minéralisation sulfurée de Munella a fait l'objet d'études géologiques dès le début des années soixantes. Des fragments de minéralisation polymétallique éparpillés sur le flanc de la montagne de Munella ont permis de découvrir un petit affleurement de minerai, situé au-dessous des conglomérats crétacés. Les galeries effectuées à partir de cet indice ont mis en évidence l'existence de corps minéralisés au pendage presque vertical, se localisant dans les spilites, près du contact avec les kératophyres. Les sondages verticaux ou inclinés ont atteint en profondeur uniquement des faibles zones minéralisées, ce qui a entraîné des conclusions pessimistes sur les réserves du minerai.

La nature polymétallique de la minéralisation a été mise en évidence par la présence de Fe, Cu, Zn, Pb, As, Sb, mais aussi de Au, Mo, In etc... Du point de vue minéralogique ont été observés la pyrite, la sphalérite, la galène, la chalcopyrite, la bornite, la chalcocite, le cuivre gris et l'or natif. Une étude sur la sphalérite de la zone de Munella a été effectuée par P. Kati (1968), qui a mis en évidence trois sortes de sphalérite : incolore, brune et noire (marmatite). Ces sphalérites se distinguent les unes des autres, non seulement par la couleur, mais également par leurs propriétés physiques et cristallochimiques (diffractométrie des rayons X, cathodoluminescence, luminescence ultraviolette, pouvoir réflecteur, microdureté et composition chimique). La température de cristallisation des sphalérites est estimée entre 300 et 350° C d'après les données de décrépitation (Kati, 1968).

Les volcanites de Munella ont fait également l'objet d'études pétrologiques et structurales, qui ont mis en cause leur âge triasique. Un âge jurassique a été proposé (Shallo, 1966), en accord avec les conclusions de Nopsca (1929) et celles d'Aubouin (1958) sur les ophiolites de la zone subpellagonienne.

Les travaux géologiques réalisés à Qafë Bari (1970-1974) ont apporté de nouvelles données sur la structure géologique de la région et sur la localisation de la minéralisation, qui ont amené à modifier les levés géologiques précédents et la carte au 1/2000è, de l'année 1965. Le levé géochimique et géophysique au 1/5000è réalisé en 1972 n'a pas donné de résultats positifs, peut-être à cause du relief accidenté. Mais les nouveaux résultats obtenus à Qafë Bari et Guri i Korbit ont encouragé la poursuite des travaux à Munella jusqu'à la découverte, en 1976, des premiers corps de minéralisation massive à 400 m de profondeur (Deda, 1977). Ces minéralisations ont été alors considérées comme hydrothermales, métasomatiques

et liées au volcanisme intermédiaire acide. Pour la première fois est ainsi mise en évidence la présence de corps minéralisés concordants.

En 1977 toujours, des résultats positifs ont été obtenus sur la teneur en or des minéralisations massives et disséminées de profondeur.

Les travaux thématiques effectués de 1978 à 1980 ont apporté de nouvelles données qui ont permis de compléter les connaissances sur la structure géologique de la région et du gisement (Bezhani et al., 1982 a et b). Ces auteurs concluent à une origine hydrothermale et sédimentaire de la minéralisation. Pendant les années 1978 à 1981, les travaux géologiques dirigés par Kamberaj et les forages structuraux ont permis de trouver de nouvelles réserves vers le sud-est du gisement, et de préciser son environnement géologique aisi que sa structure (Kamberaj, 1984). L'auteur rattache l'origine de la minéralisation polymétallique aux spilites, tandis que celle de la minéralisation massive à pyrite-chalcopyrite serait liée aux kératophyres. A côté des éléments principaux tels que Cu, Zn, Pb, Au, Kamberaj recommande d'étudier la répartition des éléments mineurs : Ag, Ga, Cd, Ge, Co, Mo, Se, Te, As, In, Sn, Bi, Ta, F, Ba etc... Les variations horizontales de composition chimique apparaissent erratiques, tandis que verticalement il a été observé que la proportion de cuivre augmente en profondeur, alors que celle en zinc diminue. Cette étude a permis de conclure à l'existence de plusieurs stades de minéralisation.

Pour mieux connaître la composition chimique et minéralogique du minerai, il a été effectué en 1985-1986 une étude minéralogique et chimique dirigée par P. Kati. Ceci a conduit à reconnaître différents types de textures, telles que les textures collomorphes, ou celles de remplacement, ainsi que les minéraux constitutifs du minerai (Tab. 1) et la chronologie des épisodes minéralisants.

L'étude minéralogique et la détermination des propriétés physiques (cristallographie, microdureté, pouvoir réflecteur) des minéraux principaux : pyrite, sphalérite, chalcopyrite et tennantite, n'ont pas relevé de différences significatives entre les mêmes minéraux appartenant aux différents types de minéralisation. Les analyses chimiques des fractions monominérales varient selon la nature et l'importance des impuretés mécaniques.

Cette étude a confirmé la zonation verticale et dégagé une zonation fruste horizontale des corps minéralisés, avec le développement de faciès polymétalliques dans les parties latérales. Les analyses chimiques globales montrent une grande variation des composants chimiques même à l'intérieur des corps minéralisés. Cette variation est plus forte pour le tellure, le cadmium et le zinc. On remarque une forte affinité entre Cd et Zn, Ca et Mg, Al et Si, etc...

Trois stades de formation du minerai sont dégagés :

1 - formation des minéralisations pyriteuses massives ;

2 - formation des minéralisations massives à pyrite-chalcopyrite-sphalérite ;

3 - formation des minerais polymétalliques, liée à l'hydrothermalisme des roches subvolcaniques.

Les auteurs de ce travail recommandent une étude plus approfondie de la cristallochimie des minéraux en employant des méthodes microanalytiques quantitatives, afin de pouvoir analyser les variations de composition des minéraux zonés et détecter des micro-inclusions de sulfosels. L'interprétation texturale du minerai doit être effectuée en comparant ce gisement aux minéralisations actuelles sous-marines.

Abondance des minéraux	Minéraux non métalliques	Minéraux métalliques
très abondants	quartz	pyrite, chalcopyrite, sphalérite
accessoires	calcite, chlorite, zéolite (phrénite)	galène marcasite
rares	séricite, barytine, fluorine, apatite	énargite, würtzite tennantite-tétraédrite

TABLEAU 1 - Composition minéralogique du minerai de Munella proposée par Kati et al. (1986).

CHAPITRE II

ECHANTILLONNAGE ET METHODES D'ANALYSE

II - ECHANTILLONNAGE ET METHODES D'ANALYSE

Pour étudier la minéralogie du gisement de Munella, un **échantillonnage** représentatif de tous les types de minéralisation a été rassemblé. Cet échantillonnage a été effectué pendant l'été 1986 et renouvelé en juillet 1988. Le fait que le gisement soit exploré essentiellement par des forages a limité le volume des échantillons. Ainsi ont été échantillonnés quatorze forages, d'une profondeur moyenne de 400-500 m, et les stockages de deux galeries, actuellement non accessibles, à partir desquels ont été préparées 78 sections polies et 12 lames minces. Les lieux précis de prélèvement des échantillons sont présentés sur la figure 3. Parmi ces échantillons nous en avons choisi 14 pour analyser les isotopes du soufre, et 7 pour des analyses chimiques des roches. Les relations macroscopiques ont été étudiées sur le terrain et au laboratoire sous la loupe binoculaire. Les observations effectuées sous rayonnement ultraviolet et cathodique ont détecté la présence de fluorine, calcite et barytine.

Les sections polies ont été observées au **microscope métallographique** afin de relever les relations entre minéraux dans les différentes paragenèses. Le **microscope électronique** a été utilisé pour l'observation des relations fines entre les minéraux et les zonations de croissance (arsénopyrite, tennantite- tétraédrite, or, sphalérite) ou afin d'identifier les inclusions de petite dimension (géocronite, proustite, bournonite). Pour déterminer la composition chimique des minéraux, la **microsonde électronique** a été utilisée de manière systématique. Pyrite, marcasite, sphalérite, chalcopyrite, bornite, tennantite-tétraédrite, galène, pyrargyrite, géocronite ont été ainsi analysées ; par contre, la taille très petite (< 1 µm) des inclusions de bournonite et de chalcocite ne nous a pas permis d'effectuer leur microanalyse.

Sur la base du travail effectué par M. Lardeau (1987) sur un gisement volcano-sédimentaire similaire, le temps de comptage sur les pics des différents éléments a été modulé selon le rapport (pic / bruit de fond), selon l'importance de l'élément analysé et selon les possibilités techniques. Ainsi, dans la pyrite, avec un temps de comptage de 30", des teneurs très faibles en Co ont été détectées, ainsi que des teneurs autour du seuil de détection pour Ni. En effet, la baisse du seuil de détection pour ces deux éléments nécessite une prolongation du temps de comptage à 60", mais la difficulté d'utilisation de ces faibles teneurs dans les diagrammes d'équilibre (ex. : pyrite/chalcopyrite ; pyrite/arsénopyrite ; pyrite/pyrrhotite, etc...) et la prolongation excessive du temps global d'analyse, nous ont incité à

renoncer à l'utilisation de longs temps de comptage. Nous avons renoncé également à prolonger le temps de comptage sur le pic de l'arsenic dans les pyrites, l'arsenic se trouvant en teneurs relativement élevées et révélant un bon rendement (grande sensibilité de la microsonde pour cet élément).

Un temps de comptage prolongé (> 20") s'avère nécessaire pour les analyses de sulfosels (tennantite-tétraédrite, géocronite, pyrargyrite). Ainsi, le temps de comptage a été de 30" sur les pics de Bi, Hg et Se, et de 20" sur les pics de Ag, Sb, Te et Mn. Des analyses avec des temps de comptage prolongés ont été effectuées également pour la recherche de In dans les sphalérites (40") ou de Au dans les pyrites (50"), même si ces dernières n'ont pas donné de résultat positif.

Pour détecter l'or dans les arsénopyrites, nous avons effectué 4 analyses avec un temps de comptage de 60" sur les pics de Au et Sb. Le seuil de détection a été calculé statistiquement pour tous les éléments en faible teneur selon la formule :

$$s = 3 \sqrt{\frac{1}{t}} \times \sqrt{BG}$$

où : s = seuil de détection,
t = temps de comptage,
BG = bruit de fond (moyenne des analyses).

Pour les éléments majeurs l'erreur relative a été calculée selon la formule :

$$\delta = \sqrt{PC} + \sqrt{BG}$$

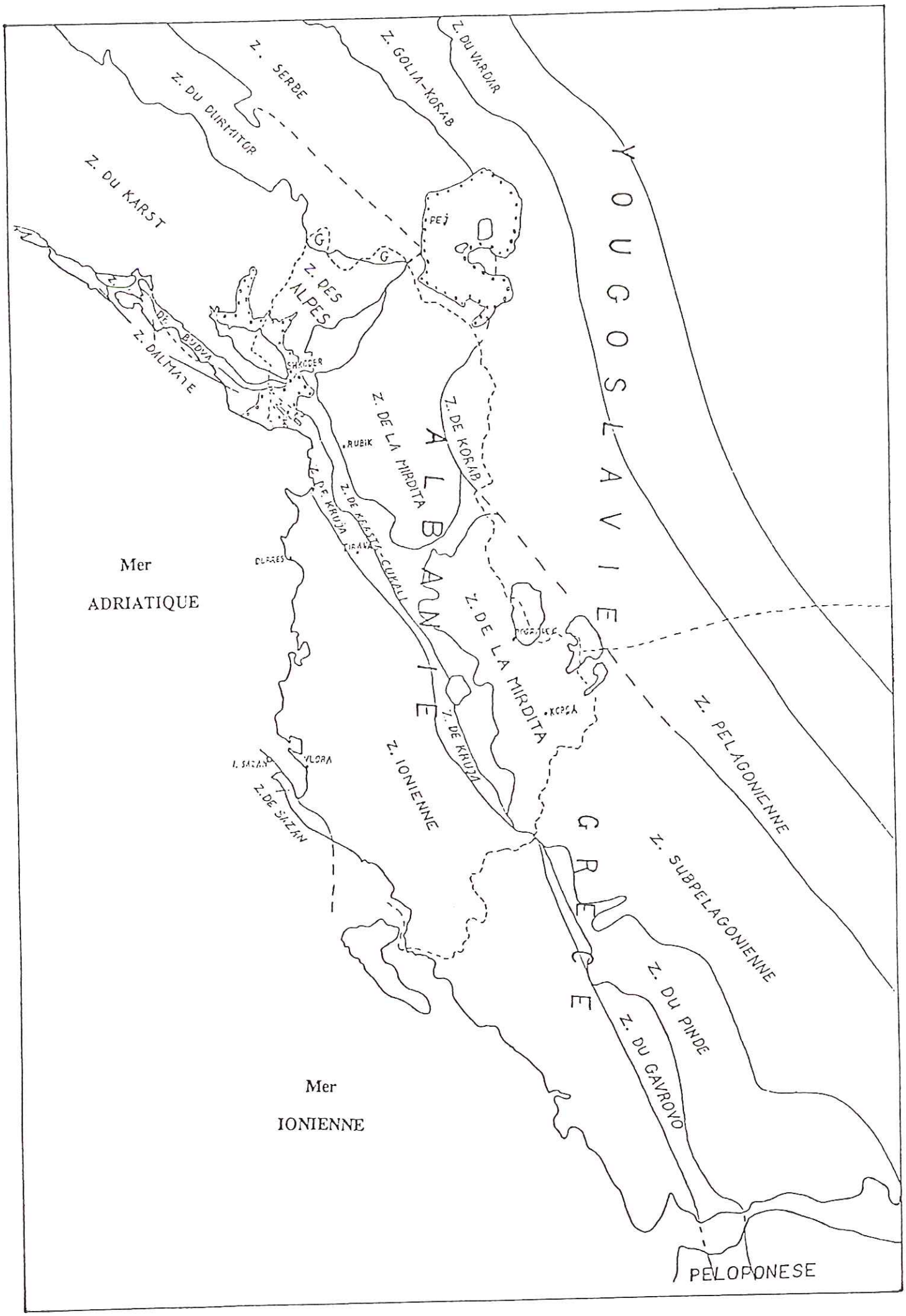
où : δ = erreur relative,
PC = nombre de coups sur le pic,
BG = nombre de coups sur le bruit de fond.

Comme les comptages sur les pics sont généralement d'un ou deux ordres de grandeur supérieurs à ceux sur les bruits de fond, l'erreur sur BG est négligeable.

Les **isotopes** du soufre ont été analysés pour la pyrite, la chalcopyrite et la sphalérite. Après l'examen des sections polies, de manière à déterminer les espèces minérales en présence, nous avons broyé les échantillons et séparé sous la loupe binoculaire les quantités nécessaires des espèces à analyser. Ces échantillons ont été grillés dans un four balayé par un courant d'oxygène. Le gaz sulfureux formé est filtré afin d'éliminer l'eau et le gaz carbonique, et des mesures ont été effectuées par spectrométrie de masse.

CHAPITRE III

APERÇU SUR LA GEOLOGIE DES ALBANIDES ET DE LA ZONE DE MIRDITA


Z. SERBE
Z. GOLIA-KORAB
Z. DU VARDAR
Z. DU DURMITOR
Z. DU KARST
PEJ
Z. DES ALPES
BUDVA
Z. DALMATE
SHKODER
Z. DE LA MIRDITA
Z. DE KORAB
RUBIK
P.E. KRUJA TIRANA
Z. DE KRUJA-CUKALI
DURRES
ALBANIE
Z. DE LA MIRDITA
KORCA
Z. DE KRUJA
Z. IONIENNE
I. SAZAN
VLORA
Z. DE SAZAN
YOUGOSLAVIE
Z. PELAGONIENNE
GRECE
Z. SUBPELAGONIENNE
Z. DU PINDE
Z. DU GAVROVO
PELOPONESE
Mer
ADRIATIQUE
Mer
IONIENNE

III - APERCU SUR LA GEOLOGIE DES ALBANIDES ET DE LA ZONE DE MIRDITA

1 - GEOLOGIE DES ALBANIDES

Les Albanides se situent au sud-ouest de la péninsule balkanique entre les Dinarides et les Hellénides (Fig. ci-contre). Elles font partie de la ceinture alpine méditerranéenne. La présence ou non de transgression au Crétacé et du magmatisme ophiolitique permet de distinguer deux grandes régions :

— les Albanides internes, marquées par la transgression et la discordance du Crétacé inférieur, et l'abondance de roches ophiolitiques. Elles comprennent les zones tectoniques de Gash, Korab et Mirdita ;
— les Albanides externes, caractérisées par une sédimentation continue du Trias au Paléogène. Elles comprennent les zones tectoniques de Krasta-Cukali, des Alpes albanaises, de Kruja, de la zone Ionienne et de Sazan.

L'organisation des Albanides a été compliquée par des plissements plus ou moins importants, d'orientation presque méridionale, qui peuvent être renversés, voire chevauchant vers l'Ouest et le Sud-Ouest. Les Albanides sont recoupées par deux grandes transversales : Shkodër-Pejë et Elbasan-Dibër.

La zone de *Gash*, de faible extension, est l'équivalent de celle du Durmitor et affleure au nord de l'Albanie. Elle comprend des formations terrigènes monoclinales du Carbonifère-Permien, avec des pendages peu accusés vers le nord, et des granites. Certains auteurs albanais (Carte tectonique des Albanides au 1/200000^{è} de 1985) inclinent à rattacher, pro parte, la zone de Gash à celles de Mirdita et de Krasta-Cukali.

La zone de *Korab* se situe dans la partie orientale de l'Albanie. A la base de cette zone, se rencontrent les formations les plus anciennes d'Albanie, correspondant à une série volcano-sédimentaire ordovicienne à dévonienne, qui a été récemment subdivisée grâce aux *graptolites*, *conodontes* et *crinoïdes* (Xhomo et al., 1987). En discordance sur cette série se sont déposées les formations terrigènes du Carbonifère et du Permo-Trias, les évaporites triasiques, la série volcano-sédimentaire du Trias inférieur, les calcaires du Trias moyen et supérieur et les

dépôts flyschoïdes jurassiques crétacés. Cette zone se poursuit en Grèce, où elle est plus développée, sous le nom de zone *Subpellagonienne* et, en Yougoslavie, sous le nom de *Golia*.

La zone de *Mirdita*, à l'ouest de la zone de Korab est caractérisée par la présence des ophiolites jurassiques.

A la base, la zone de Mirdita est constituée par des formations carbonatées et siliceuses du Trias inférieur à moyen qui se poursuivent par des calcaires néritiques du Trias supérieur à Jurassique inférieur localement intercalés avec des dépôts condensés pélagiques, carbonatés à siliceux, du Lias supérieur. Pendant le Dogger-Malm, se sont formées les séries volcano-sédimentaires avec des calcaires ou des roches siliceuses intercalés dans les laves. C'est également à cette époque que se sont mises en place les ophiolites. Les dépôts flyschoïdes pélagiques du Jurassique supérieur-Crétacé inférieur ont accompagnié l'érosion intense des ophiolites et le commencement des processus latéritiques. Ces dépôts et les ophiolites ont été recouvertes par la transgression crétacée, soulignée par des conglomérats de base et des calcaires néritiques à Crétacé inférieur, des calcaires pélagiques à Crétacé supérieur et enfin par le flysch Maestrichtien-Paléogène. De l'Oligocène au Miocène, les dépressions ont été comblées par des molasses.

La zone de *Krasta-Cukali* se situe à l'ouest de la zone de Mirdita. Elle est constituée par des formations volcano-sédimentaires et carbonatées triasiques, essentiellement pélagiques, surmontées de formations carbono-siliceuses pélagiques du Jurassique et du Crétacé, le tout recouvert par le flysch du Maestrichtien-Paléogène. Dans la zone de Krasta-Cukali, la subzone de Krasta se distingue par des dépôts flyschoïdes d'âge Jurassique-Crétacé, et la sous-zone de Cukali, plus au Nord-Ouest, par des sédiments pélagiques carbonatés et siliceux déposés jusqu'à la fin du Crétacé.

La zone des *Alpes albanaises* est située au nord de l'Albanie. Les formations les plus anciennes de cette zone sont constituées de formations terrigènes permo-triasiques recouvertes par la formation carbonatée mésozoïque. L'évolution différente des secteurs occidentaux et orientaux, marquée par des dépôts pélagiques à l'est et néritiques à l'ouest, a servi de base pour distinguer la subzone de Valbona (à l'est) et la subzone de Malësia e Madhe (à l'ouest). Les formations flyschoïdes se sont développées à l'Est à partir du Maestrichtien, et se sont étendues vers l'Ouest au Paléocène.

La zone de *Kruja* se situe entre la zone de Krasta-Cukali et la zone Ionienne. Elle est constituée par des calcaires néritiques d'âge Crétacé supérieur à Paléogène, qui ont été recouverts par un flysch grossier au Paléogène supérieur-Néogène inférieur. Dans la dépression de Tirana, les dépôts molassiques

couvrent le contact avec la zone Ionienne.

La zone *Ionienne* couvre une très grande surface à l'ouest et au sud-ouest de l'Albanie. Les formations les plus anciennes affleurant dans cette zone sont des gypses triasiques, recouverts par des formations carbonatées qui commencent au Trias et se poursuivent, avec quelques lacunes stratigraphiques, jusqu'à l'Eocène. Toutes ces formations sont surmontées par un flysch Paléogène. Dans la partie septentrionale de la zone Ionienne, des molasses ont envahi la dépression préadriatique.

La zone de *Sazan* affleure à l'Ouest, sur la côte adriatique. Elle est constituée de calcaires et calcaires dolomitiques développés du Crétacé au Miocène, et qui sont essentiellement pélagiques à la base puis néritiques au sommet.

2 - LES MINERAUX UTILES DES ALBANIDES

On peut distinguer trois cycles dans l'évolution métallogénique des Albanides : calédonien, varisque et alpin. Le cycle alpin est le plus complet grâce, entre autres, au développement des ophiolites.

Parmi les minéralisations endogènes des ophiolites, on rencontre :

1) les chromites, généralement métallurgiques, qui sont présentes dans toute la coupe des ultrabasites (Cina et al., 1986 ; Gjokutaj et al., 1987) ;

2) le nickel sulfuré, au sommet des cumulats ultrabasiques (Gjata, 1980) ;

3) les titanomagnétites situées dans des niveaux intermédiaires entre cumulats ultrabasiques et cumulats basiques (Tërshana, 1982 ; Thanasi, 1983) ;

4) les minéralisations à chalcopyrite-pyrrhotite, à la base des cumulats basiques (Gjata, 1980).

Parmi les minéralisations liées au volcanisme, on rencontre :

1) celles de pyrite - chalcopyrite dans la série volcano-sédimentaire, à la périphérie de la zone de Mirdita (Hoxha, 1974 ; Kodra, 1976) ;

2) celles à pyrite-chalcopyrite-sphalérite dans les volcanites basaltiques et basalto-dacitiques, au sommet de la séquence des ophiolites (Shallo et al., 1978 ; Bezhani et al., 1982 ; Kati et al., 1988) ;

3) celles à manganèse dans les jaspilites du Malm.

Des minéralisations filoniennes à quartz et sulfures sont également rencontrées dans des gabbros associés aux plagiogranites (Shallo et al., 1975 ; Cina, 1979), ainsi que des minéralisations polymétalliques à gangue quartzeuse (Ndojaj et al., 1972), des minéralisations à arsénopyrite (Sinojmeri et al., 1981), à arséniures de nickel (Cina, 1988), à asbeste (Osmani, 1979), à talc (Shkodrani, 1973), et des

minéralisations de magnésite (Tërshana, 1982).

Parmi les minéralisations téléthermales, on peut distinguer celles à :

1) cinabre et réalgar - orpiment, associées aux volcanismes triasiques et post-jurassiques (Sinojmeri et al., 1978 ; Grazhdani, 1989) ;

2) dawsonite (Vaso, 1977) ;

3) fluorine (Duro et al., 1984).

Les minéralisations exogènes se sont formées par altération des roches ultrabasiques,donnant des silicates de nickel et la joséphinite (Pumo, 1985), ou des gabbros et plagiogranites, donnant les kaolins (Tërshana, 1982).

Parmi les minéralisations sédimentaires, on peut distinguer les bauxites, principalement boehmitiques, résultant d'une sédimentation mécanique colloïdale (Peza, 1970) ; les phosphorites (fluor-apatite et francolite) résultant d'une sédimentation biochimique (Serjani et al., 1985 ; Serjani, 1988) ; les travertins d'origine bio-hémogène (Sinojmeri et al., 1963) ; les gisements alluvionnaires (Sinojmeri, 1970 ; Mullaj, 1968) ; les charbons (Dimo, 1989).

Parmi les minéralisations métamorphiques, on rencontre les chamosites - hématites de l'Ordovicien-Dévonien et les quartzites de l'Ordovicien-Silurien de la zone de Korab (Theodhori et al., 1981 ; Xhomo et al., 1985),ainsi que les filons de quartz alpin dans les amphibolites de la bordure des ophiolites.

Dans la zone Ionienne il existe de nombreux gisements de pétrole (Dalipi et al., 1980 ; Yzeiri et al., 1980).

3 - LES ROCHES VOLCANIQUES OPHIOLITIQUES DU MIRDITA

Dans les Albanides internes, et précisément dans la zone de Mirdita, les ophiolites qui couvrent une surface de 4 300 km^2 forment principalement les sommets (1000 — 2200 m). La zone de Mirdita dessine une arche ployée à la hauteur de la transversale Shkodër-Pejë, l'orientation passant de Nord-Ouest à Nord-Est en allant vers le Nord.

Une autre transversale, celle de Labinoti-Dibër, sépare les ophiolites en deux parties : Septentrionale et Méridionale. Le complexe ophiolitique est mieux développé dans la partie septentrionale et précisément dans la région de Mirdita (d'où il tire son nom).

Dans les ophiolites, les travaux géologiques ont mis en évidence une grande variété de roches. On rencontre les ultrabasites généralement vers la bordure de la zone, et les gabbros, les plagiogranites et les volcanites en son centre. Des formations volcano-sédimentaires sont également présentes dans les parties périphériques de la zone de Mirdita. Les roches ultrabasiques occupent les deux

tiers de la surface des ophiolites, les roches basiques (gabbros et basaltes) presque un tiers, les formations plus acides (plagiogranites, diorites, kératophyres) étant peu développées.

Le log ophiolitique montre que la séquence mantellique ultrabasique peut atteindre une épaisseur de 10 km ou plus, les cumulats ultrabasiques et basiques, jusqu'à 3 km, et les volcanites 2,5 km d'épaisseur (Langora et al., 1983).

Le volcanisme ophiolitique s'est développé durant deux périodes (Kodra, 1988 ; Kodra et al., 1989) : pendant l'ouverture lente de l'océan de Mirdita, au Malm inférieur, où le volcanisme est d'affinité tholéitique (séries volcano-sédimentaires vers la périphérie des ophiolites), et pendant l'élargissement rapide de l'océan à la fin du Jurassique avec un volcanisme d'affinité calco-alcalin (les volcanites de Mirdita central).

Les filons de composition basique à acide se rencontrent dans les parties inférieures des formations volcano-sédimentaires. Dans les formations volcano-sédimentaires à la périphérie des ophiolites, on peut distinguer, en allant du bas vers le haut (Kodra et al., 1989) :

1) des radiolarites ;
2) une séquence clastique avec des tufs ;
3) la séquence caractérisée par l'alternance de diabases et de radiolarites ;
4) des roches métamorphiques au contact avec les ultrabasites.

Les diabases sont composées de laves en coussin, d'agglomérats et plus rarement de coulées massives (Shallo, 1979). Les tufs et agglomérats sont plus fréquents vers la base de la formation volcano-sédimentaire (Kodra, 1988).

La composition chimique des volcanites évolue des basaltes aux andésites de bas en haut de la formation. Les basaltes sont alcalins et riches en TiO_2 et Al_2O_3, comme ceux des dorsales intra-océaniques (Shallo et al., 1989).

Dans la partie centrale de la zone de Mirdita deux unités volcaniques principales peuvent être distingués (Shallo, 1981 ; Shallo et al., 1989). L'unité inférieure comporte des basaltes phyriques et des basaltes à amygdales (spilites), généralement en coussins. Des coulées massives se rencontrent dans la partie inférieure, avec de rares intercalations de tuffites et d'agglomérats. On y rencontre également des filons de dolérites, quartz-kératophyres et micro-diorites. L'unité supérieure, plus acide, comporte des basaltes, andésites et quartz-kératophyres. Ces derniers deviennent de plus en plus abondants vers le sommet de la coupe. L'unité supérieure peut elle même être subdivisé en trois niveaux : 1) le niveau de Perlati, avec des laves spilitiques en coussins ; 2) le niveau de Qafë Bari, avec des kératophyres ; 3) le niveau de Munella avec des spilites variolitiques. La puissance

des volcanites au coeur de la zone de Mirdita est de 2 à 2,7 km environ (Shallo et al., 1987 ; Shallo, 1979).

Les volcanites de la zone centrale de Mirdita, pauvres en TiO_2 et K_2O, sont des tholéïtes sursaturées avec une tendance calco-alcaline. Même si leur composition chimique est proche des tholéïtes des arcs insulaires (Shallo et al., 1989), certains auteurs (Kodra et al., 1989) expliquent cette composition par l'ouverture rapide de l'océan de Mirdita. Des variations géochimiques se rencontrent également dans les dorsales océaniques actuelles (Mac Donald et al., 1988).

Dans les volcanites de la zone de Mirdita, les déformations tectoniques varient selon la position des volcanites dans le bassin. Ainsi, dans les séries volcano-sédimentaires de la bordure, les plans de chevauchement sont très développés, dus à l'obduction des ophiolites de Mirdita sur la marge, ce qui complique la structure en grabens initiaux (Kodra et al., 1988). Par contre, dans les volcanites au coeur de la zone du Mirdita, les grabens syn-volcaniques sont bien préservés (Shallo, 1981 ; Kodra, 1988 ; Bezhani et al., 1989). En général, ils sont subméridionaux, quelquefois orientés vers le Nord, ou le Nord-Ouest (Bezhani et al., 1989).

Dans les volcanites, tant celles de la périphérie que du centre, il existe plusieurs horizons minéralisés (Bakalli et al., 1989 ; Bezhani et al., 1989). Ainsi, dans les roches volcano-sédimentaires de la périphérie, on trouve un horizon minéralisé à la base de la formation de diabases-radiolarites (Palaj-Karmë, Poravë etc...), et un autre au milieu de cette formation (Rubik, Gjegjan etc...). On trouve également des gisements volcano-métasomatiques (Gegaj, Përroi i Qershisë etc...) et hydrothermaux à quartz-sulfures (Miliska, Përroi i Magjypit etc...).

Dans les volcanites du coeur de la zone de Mirdita deux horizons principaux à sulfures de cuivre-fer-zinc peuvent être reconnus dans les formations volcano-sédimentaires (Bezhani et al., 1982) : le premier entre les basaltes du niveau inférieur et les quartz-kératophyres (Qaf Bari, Munella inférieur, etc...) ; le second entre les kératophyres et les spilites (Munella, Perlat etc...). Ces minéralisations se sont formé dans des fosses séparées par des horsts. A la base des volcanites, on rencontre des minéralisations en stockwerk, principalement riches en cuivre et fer (Bezhani et al., 1989 - Fig. 1).

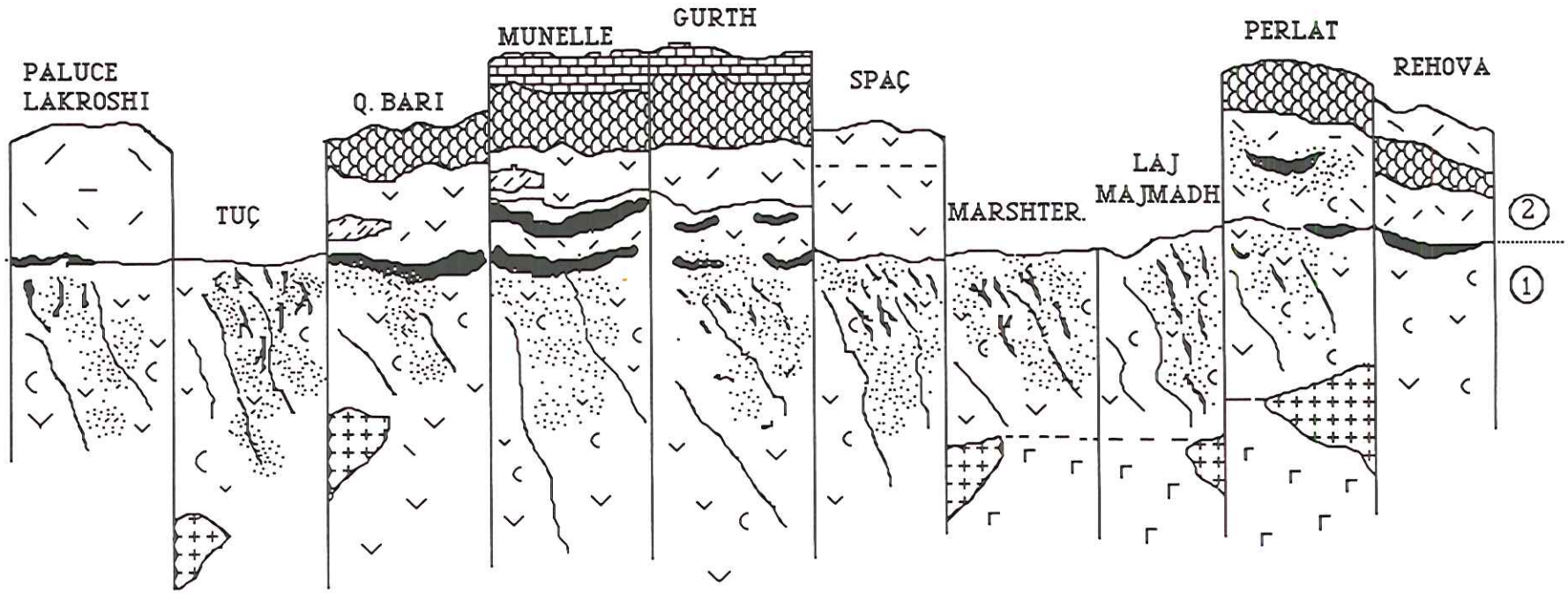


FIGURE 1 - Corrélation des gisements de cuivre dans les volcanites du MIRDITA Central (d'après BEZHANI et al., 1989).

(1) Unite inférieure (U.I.) (basique). (2) Unité supérieure (U.S.) (méso-acide).

Complexe gabbro-plagiogranitique

Diabases-Spilites (U.I.)

Spilites et kératophyres microlitiques (U.S.)

Calcaires Cr1

Formation argilo-clastique

Minéralisation massive Py+Cp±Sp

Complexe filonien

Minéralisation disséminée Py+Cp+Sp

Minéralisation hydrot.- métasomat.

CHAPITRE IV

CONTEXTE GEOLOGIQUE DU GISEMENT DE MUNELLA

IV - CONTEXTE GEOLOGIQUE DU GISEMENT DE MUNELLA

1- GEOLOGIE DE LA REGION DE MUNELLA

La région de Munella, au coeur de la partie septentrionale de la zone de Mirdita, s'étend de Rreps, au Sud, à Qafë e Mali, au Nord, entre les fleuves Fani i Madh et Fani i Vogël. Elle se caractérise par un relief accidenté, avec des altitudes qui varient entre 300 et 2000 m. Le gisement est situé à l'est de la montagne de Munella. Les travaux de recherche géologique s'échelonnent de 1000 jusqu'à 1500 m d'altitude.

La région de Munella est constituée principalement de roches volcaniques, mais on y rencontre aussi des faciès subvolcaniques ainsi que des intrusions de gabbros-plagiogranites, avec leurs faciès filoniens correspondants. Les laves de Munella ont été recouvertes par la transgression du Crétacé inférieur.

Dans les formations volcano-sédimentaires de Munella les diabases du banc inférieur (cf. § I) sont bien représentées au nord et à l'ouest ; par contre, les quartz-kératophyres et les basaltes à andésites du banc supérieur affleurent au centre et à l'Est (Fig. 2). C'est à ces volcanites qu'est associée la minéralisation sulfurée de Munella (Fig. 3 a, et b).

Le banc supérieur comporte à la base une formation de quartz-kératophyres d'une puissance de 350 à 400 m. Ils forment des coulées massives intercalées avec des tuffites vitroclastiques et quelques couches fines de radiolarites. Ce sont des roches compactes d'aspect bréchique jaune-vert.

Une deuxième formation de kératophyre comportant de rares coulées de spilites (<10 %) et un niveau de verre volcanique peut être défini au-dessus de la formation précédente. Le niveau de verre correspond à l'un des trois niveaux de verre volcanique reconnus dans les volcanites de Mirdita (Kamberi, 1981). Dans les kératophyres la composition des verres varie d'intermédiaire à acide. Le passage des verres aux kératophyres est graduel. En lame mince, dans la matrice isotrope des laves on observe des microlites de plagioclase et des phénocristaux de quartz, plagioclase et augite dessinant une texture fluidale. L'indice de réfraction du verre varie de 1,511 à 1,520 (Shallo, 1969). Le verre peut être recristallisé sous forme de sphérolites de quartz plus ou moins bien définis. Ailleurs, le verre est opacifié par les paillettes de chlorite.

Dans le banc supérieur, une troisième formation peut être définie au sommet. Il s'agit de spilites noires (sous-banc de Munella), qui peuvent atteindre 300 m d'épaisseur. Cette formation est bien développée dans les parties centrales et méridionales de Munella. Dans les spilites, l'albite est en microlites, ou forme de fins cristaux remplissant des amygdales. Elle peut aussi être associée aux agrégats de chlorite et magnétite, ou au verre recristallisé. Les amygdales, avec des dimensions qui varient de 1 à 5 mm et plus, constituent jusqu'à 25 % de la roche. Elles peuvent être remplies d'épidote, de quartz, d'albite, de calcite, de chlorite (pennine), de fluorine, d'apatite et parfois de pyrite, pyrrhotite, marcasite, sphalérite, chalcopyrite et galène.

Le contact des spilites avec les kératophyres est souligné par des roches monominérales zéolitiques, constituées principalement de heulandite. Entre les cristaux centimétriques de heulandite, on trouve des reliques de quartz et des sphérolites d'albite et de quartz, qui témoignent que les roches riches en zéolite dérivent des quartz-kératophyres, lors d'un métamorphisme océanique.

Les laves du banc supérieur sont recouvertes de brèches sédimentaires à matrice argileuse qui sont préservées uniquement à l'ouest de la région étudiée.

Toutes ces formations sont ployées en un synclinal complexe qui résulte d'une tectonique synmagmatique suivie d'écaillages, qui commence à l'Est, près du gisement, et continue vers l'Ouest jusqu'à Kimëz. Les formations à l'est du synclinal ont un pendage de 50 à 55°, tandis que celles à l'ouest ont un pendage de 20 à 25° (Fig. 3 b). L'axe de ce synclinal est ondulé et à l'endroit du gisement il plonge vers le Sud (Fig. 3 a). La tectonique disjonctive forme des plans à fort pendage vers l'Est, avec une amplitude allant jusqu'à 65 m, qui diminue au nord et au sud du gisement. Cette tectonique peut être un dérivé de la grande faille Qafë Bari - Qafë Lisi.

Les dépôts terrigènes et carbonatés du Crétacé, au-dessus des formations précédentes, forment des reliefs (en particulier le sommet de Munella) et sont les formations les plus récentes dans cette région, hormis les dépôts quaternaires. Les formations crétacées débutent par des conglomérats de base (300 m de puissance) du Hauterivien-Barrémien, transgressifs sur les volcanites. Plusieurs horizons conglomératiques récurrents témoignent de l'instabilité tectonique (Shallo, 1969). Au-dessus des conglomérats s'est développée une série argileuse avec des intercalations de lentilles de charbon. Le tout est couronné par des calcaires massifs ou lités de l'Aptien-Albien.

Les dépôts quaternaires, peu répandus, sont représentés par des alluvions formant des terrasses et par des éboulis.

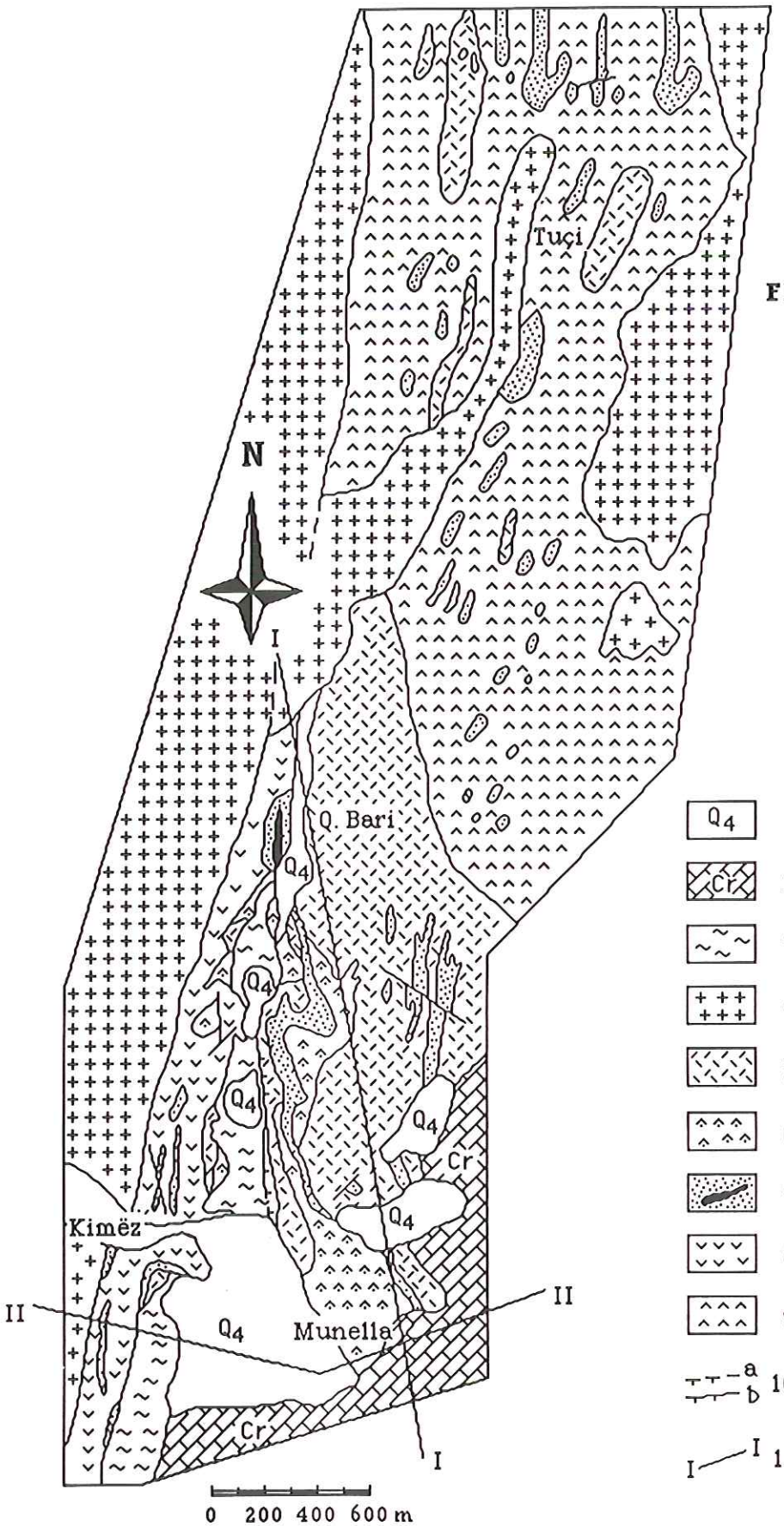


FIGURE 2 – Carte géologique de la région de Munella

LEGENDE

- Q4 — 1 Alluvions du Quaternaire
- Cr — 2 Dépôts terrigéno-carbonatés du Crétacé inférieur
- 3 Dépôts argilo-clastiques
- 4 Plagiogranites - Microdiorites
- 5 Kératophyres
- 6 Spilites de Munella
- 7 Corps et zones minéralisés
- 8 Diabases de Q. Bari
- 9 Spilites de Tuçi
- 10 Failles : a - supposées, b - vérifiées
- I — I 11 Coupe géologique

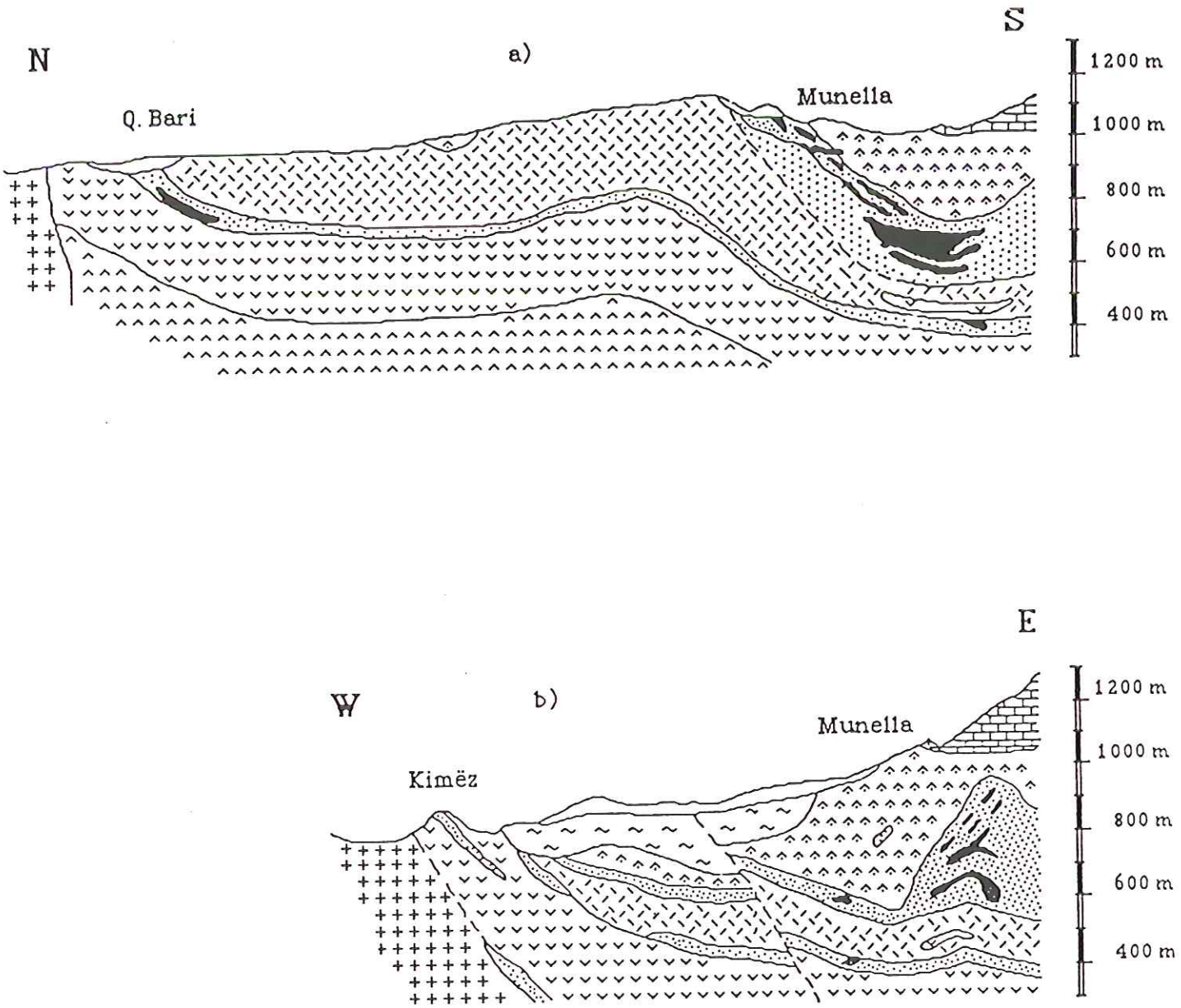


FIGURE 3 - a) Coupe II - II, b) Coupe I - I de la carte géologique de la région de Munella (voir légende Fig. 1)

2. GEOCHIMIE DES LAVES

Les kératophyres, ayant une teneur en SiO_2 qui peut atteindre 78,5 % (composition dacitique à rhyolitique) et une faible teneur en alumine, sont également pauvres en potassium (< 1 %), excepté deux échantillons (n° 91 et 92) où K_2O atteint 2,5 %. Dans ces échantillons, l'enrichissement en potassium peut être considéré comme secondaire, de même que l'appauvrissement en Na_2O correspondant (< 0,2 %). Le rapport FeO/MgO varie de 2 à 6, les teneurs en FeO passant de 5 à 9 % pour de faibles variations concommitantes de MgO (1,5 % < MgO < 2 %). Les teneurs en TiO_2 sont également basses (0,3 < TiO_2 < 0,39) de même que celles en P_2O_5.

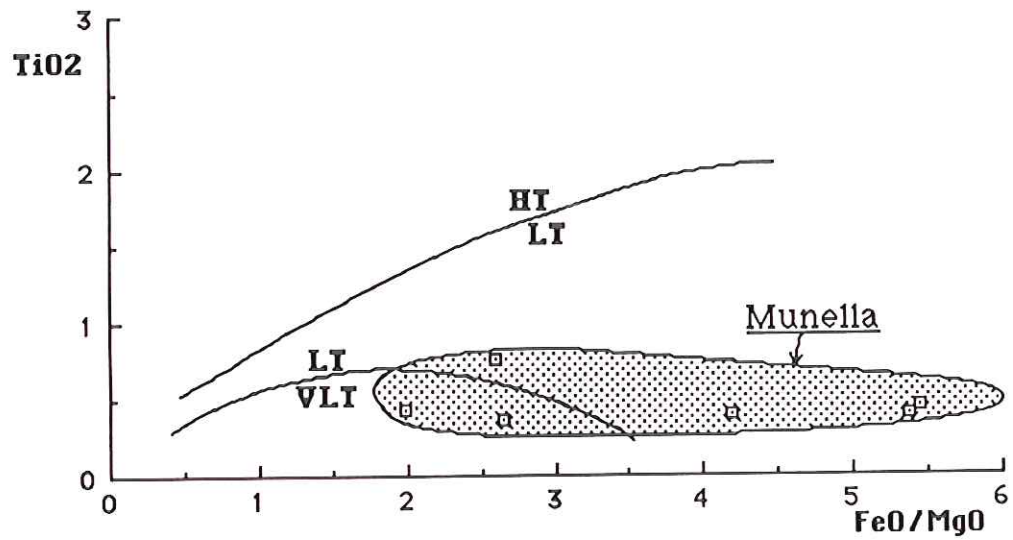


FIGURE 4 - Projection des analyses des laves de Munella dans la diagramme (FeO total MgO) - TiO_2 (Myashiro, 1973).
HT/LT : limite entre les domaines riches et pauvres en Ti.
LT/VLT : limite entre les domaines pauvres et très pauvres en Ti.
Le domaine en pointillés représente les laves de Munella.

L'échantillon analysé au-dessus de la minéralisation est un basalte (FeO/MgO = 2,6) pauvre en TiO_2 (TiO_2 = 0,68 %) dont la projection dans le diagramme de Myashiro (1973) est placée à la limite des domaines pauvre et très pauvre en titane (LT - VLT) (Fig. 4). Il est, par ailleurs, très alumineux.

Dans ces séquences ophiolitiques, les basaltes très pauvres en TiO_2 sont caractéristiques des ophiolites de type II, dont le magmatisme s'apparente à celui

des arcs insulaires immatures et appartiennent aux formations volcaniques supérieures (laves supérieures de Troodos à Chypre ou à Oman-Beurrier et al., 1989). Elles témoigneraient de l'appauvrissement de la source en éléments incompatibles en fin d'évolution du bassin ophiolitique (Ohnenstetter et Sider, 1988).

Les zéolites sont plus riches en Ca, Al, Mg et plus pauvres en Si et Na que les kératophyres. Par contre, comparées aux roches pyritisées, elles ont moins de K, Mg et Si, et plus de Ca et Al. Ce contraste géochimique entre ces trois types de roches est compatible avec l'hypothèse de l'altération des andésites par des solutions hydrothermales enrichies en éléments lessivés issus des kératophyres pyritisés, près des corps minéralisés.

Les analyses de terres rares mettent également en évidence des variations géochimiques. Ainsi, les échantillons 89, 90, 93 et 94, prélevés dans les kératophyres, montrent des profils de terres rares (TR) très voisins, avec des rapports en TR normalisés par rapport aux chondirtes qui fluctuent peu autour d'une valeur moyenne de 12 ppm et une léger anomalie négative en Eu. Cette anomalie différencie ces kératophyres de la roche zéolitique (éch. 88) qui marque souvent la limite entre kératophyres et spilites.

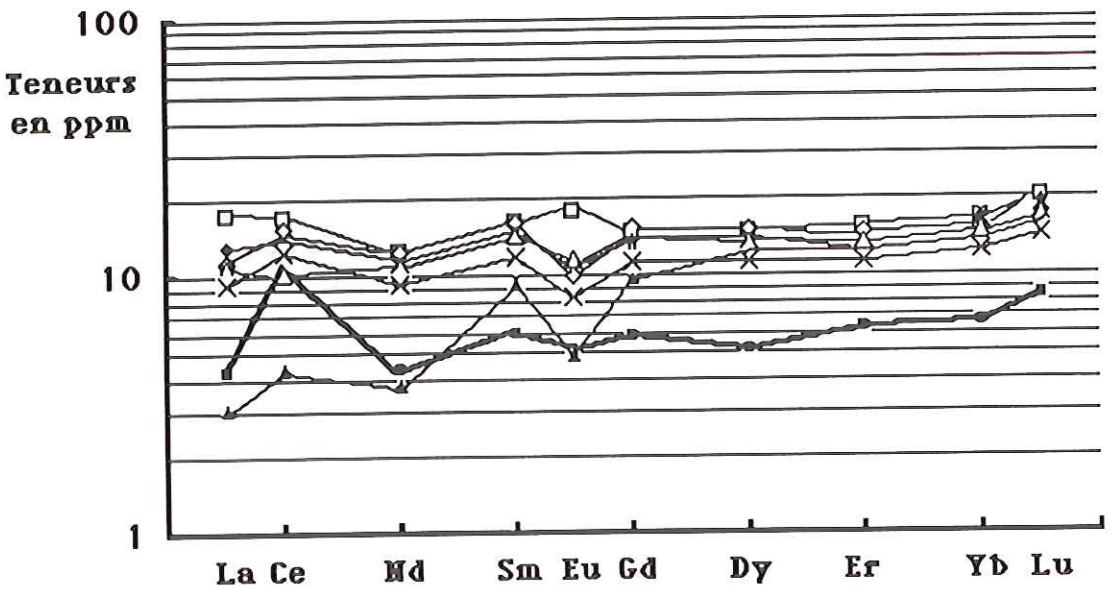


FIGURE 5 - Distribution des Terres Rares dans les laves de Munella.

■ éch. n° 87 (spilite)
□ éch. n° 88 (zéolite)
♦ éch. n° 89 (kératophyre)
◇ éch. n° 90 (kératophyre)
▲ éch. n° 91 (kératophyre)
△ éch. n° 93 (kératophyre)
× éch. n° 94 (kératophyre)

L'échantillon 91 posséde un profil très particulier. On note tout d'abord le rapport normalisé La/Yb = 0,2, qui traduit un fort enrichissement en TR lourdes, ce qui le démarque nettement de l'ensemble des laves de Munella (Fig. 5). Cependant, l'allure générale des profils des autres kératophyres s'y retrouve, puisqu'on observe l'anomalie négative en Eu et que, à partir de cet élément son profil se confond avec celui des roches du même type. Cet échantillon, a été recueilli dans une roche altérée, qui est situé au-dessus de la minéralisation. Il est donc probable que les fluides hydrothermaux responsable de la minéralisation aient provoqué le départ et donc l'apauvrissement en TR légères de ce niveau.

Dans le basalte, on a rencontré les plus faibles teneurs en Terres Rares (≈ 6 ppm). Le rapport La/Yb = 0,7 traduit un enrichissement en TR lourdes, sans compter l'anomalie positive en Ce qui démarque l'allure du spectre des TR des spilites de celles des autres volcanites de Munella.

La zéolite présente un profil de TR qui varie très peu autour d'une valeur moyenne de 17, quel que soit l'élément considéré. On remarque toutefois une léger anomalie en Eu. Par ailleurs, elle possède les teneurs en TR les plus élevées de toutes les volcanites de Munella (Fig. 5).

3 - MINERALISATION DE MUNELLA

La minéralisation sulfurée de Munella apparaît à plusieurs niveaux dans le banc supérieur des volcanites (kératophyres-spilites). Trois niveaux principaux de minéralisation ont été recoupés par les sondages (Fig. 6, 7) :

1 - minéralisation massive volcanique, située à la base des spilites au contact avec les kératophyres,

2 - minéralisation disséminée, développée principalement dans les spilites du sous-banc de Munella,

3 - minéralisation en stockwerk développée dans les kératophyres.

Des sondages ont permis de découvrir, à grande profondeur (700 m), un quatrième niveau de minéralisation qui pourrait correspondre à celui de Qafë Bari.

Tous ces niveaux de minéralisation diffèrent entre eux par leurs caractéristiques texturales, chimiques et minéralogiques.

1. Minéralisation massive volcanique

Les corps minéralisés développés à la base des spilites, ou entre les spilites et les kératophyres, plongent vers l'Ouest, avec un pendage qui varie de 60° à 10°,

d'Est en Ouest. La minéralisation est concordante avec les roches encaissantes, et l'altération hydrothermale est quasi inexistante. Ces corps minéralisés sont généralement recouverts par des radiolarites rouges, qui servent de niveau repère. Ils ont une épaisseur de 10 à 30 m, et sont polymétallique vers la périphérie.

La sphalérite et la pyrite prédominent sur la chalcopyrite, la tennantite, la galène et la bornite Les textures collomorphes sont généralement bien préservées, et on observe des textures de remplacement précoce, issues de l'effet de "trempe". On rencontre fréquemment dans cette minéralisation de la barytine automorphe remplacée par le quartz, la pyrite, la chalcopyrite et la tennantite. La pyrite de la minéralisation massive polymétallique a souvent un habitus {100} et ne forme que rarement des pyritoèdres. Par contre, dans les minéralisations pyriteuses, la pyrite {102} prédomine. La bornite précoce est partiellement remplacée par la chalcopyrite, mais on n'a pas trouvé d'inclusions de bornite-chalcopyrite comme celles des pyrites de minéralisations profondes, localisées dans les kératophyres (éch. n° 92).

Les teneurs élevées en cuivre, arsenic et antimoine sont liées à la présence de bornite et de tennantite, celle en plomb à la présence de la galène. L'or se rencontre en inclusions dans la chalcopyrite et plus rarement dans la pyrite et la galène (éch. n° 129).

Dans les corps minéralisés, on peut noter une faible zonation minéralogique, exprimée par une concentration plus forte en galène et sphalérite dans les parties supérieures, et en chalcopyrite et tennantite dans les parties inférieures. On note également la présence de tétraédrite au toit de la minéralisation massive. Vers les bordures on observe une diminution de la quantité de pyrite, et une augmentation de celle en chalcopyrite, sphalérite, galène et tennantite.

2. Minéralisation disséminée

Tout au long de la série des volcanites on rencontre des minéralisations disséminées. Nous pouvons différencier celles situées dans les kératophyres, au-dessous de la minéralisation massive volcanique et celles situées dans les spilites au-dessus de la minéralisation masive.

Dans les kératophyres, ces minéralisations se sont constituées essentiellement par de la pyrite et de la chalcopyrite (éch. n° 4, 5, 40, 41, 46, 64, 65), et rarement par de la sphalérite et de la galène (éch. n° 11, 61). Cette derniere association peut se rencontrer au-dessous des minéralisations massives volcaniques polymétalliques.

Les minéralisations disséminées dans les spilites sont polymétalliques, la sphalérite et la galène étant prédominantes par rapport à la chalcopyrite. Au sein de ces minéralisations on rencontre une association de basse température, représentée par la sphalérite, la galène, la barytine, la géocronite, ainsi que par des inclusions d'or et électrum dans la sphalérite, la galène, la chalcopyrite et le quartz. On rencontre également des amygdales (éch. n° 58, 62) remplies de sphalérite, galène, pyrite (automorphe ou pseudomorphosant la pyrrhotite), chalcopyrite, marcasite, fluorine, calcite, chlorite et quartz.

Il existe une corrélation entre la teneur en cuivre et la profondeur du gisement, souvent perturbée par les minéralisations filoniennes tardives.

3. Minéralisation en stockwerk

Elles sont localisées dans les kératophyres et plongent de 30° environ vers l'Est. Ces corps ont une nature essentiellement pyriteuse et une épaisseur qui atteint 40 m, intercalations de laves stériles comprises. En profondeur l'épaisseur des corps minéralisés diminue, ainsi que leur potentiel métallogénique.

Le degré de cristallisation de ce minerai est nettement plus élevé que dans les minéralisations disséminées. On note l'absence de galène, barytine et marcasite, ainsi que la présence de sphalérite enrichie en indium (éch. n° 24) et des inclusions de chalcopyrite-bornite dans la pyrite.

L'association arsénopyrite, pyrrhotite, sphalérite, galène, pyrite, marcasite, pyrargyrite, chalcopyrite et quartz constitue un type particulier de minéralisation filonienne.

Autour des corps minéralisés en stockwerk on rencontre une zone d'altération hydrothermale qui s'étend sur quelques dizaines de mètres dans les kératophyres. Cette altération est exprimée par l'apparition d'une association à séricite et pyrite et de calcite qui pseudomorphose les phénocristaux de plagioclase). Ces roches ont une couleur gris clair et une texture microcristalline. Elles sont constituées d'agrégats de séricite, chlorite-séricite ou quartz-séricite, bien développés dans les formes relictuelles de sphérolites et plus rares dans les phénocristaux. Près des corps minéralisés on rencontre des zones fortement chloritisées et kaolinisées. Les chlorites comprennent des corundophilites et ripidolites et, en quantité moindre, des pennines et clinochlores. Dans certains secteurs les chlorites ont tendance à devenir plus ferrifères près des corps minéralisés et plus magnésiennes en s'en éloignant (Kati et al., 1986). La présence locale de sphérolites et de phénocristaux de quartz et albite permet de reconnaître la matière originelle de l'encaissant (kératophyre ou quartz-kératophyre). Les

chlorites remplacent également les amphiboles et les pyroxènes. Les cristaux de pyrite ont une taille millimétrique et un habitus {100}.

4. Minéralisation du niveau de Qafë Bari

La minéralisation massive à sphalérite-pyrite entre le banc inférieur (diabasique) et le sous-banc inférieur (quartz-kératophyre) du banc supérieur a été rencontrée uniquement par deux sondages structuraux (très profonds). Ce niveau de minéralisation, mieux développé dans la région de Qafë Bari, se poursuit apparemment jusqu'à Munella.

D'après les sondages, il en a été déduit que les corps minéralisés étaient concordants avec le plan d'écoulement des laves. Ceci est en faveur de l'origine volcano-sédimentaire (Shallo, 1980 ; Bezhani et al., 1982a, 1989) des gisements, une hypothèse retenue également dans les autres massifs ophiolitiques et la croûte océanique (Eremin, 1983 ; Rona, 1988).

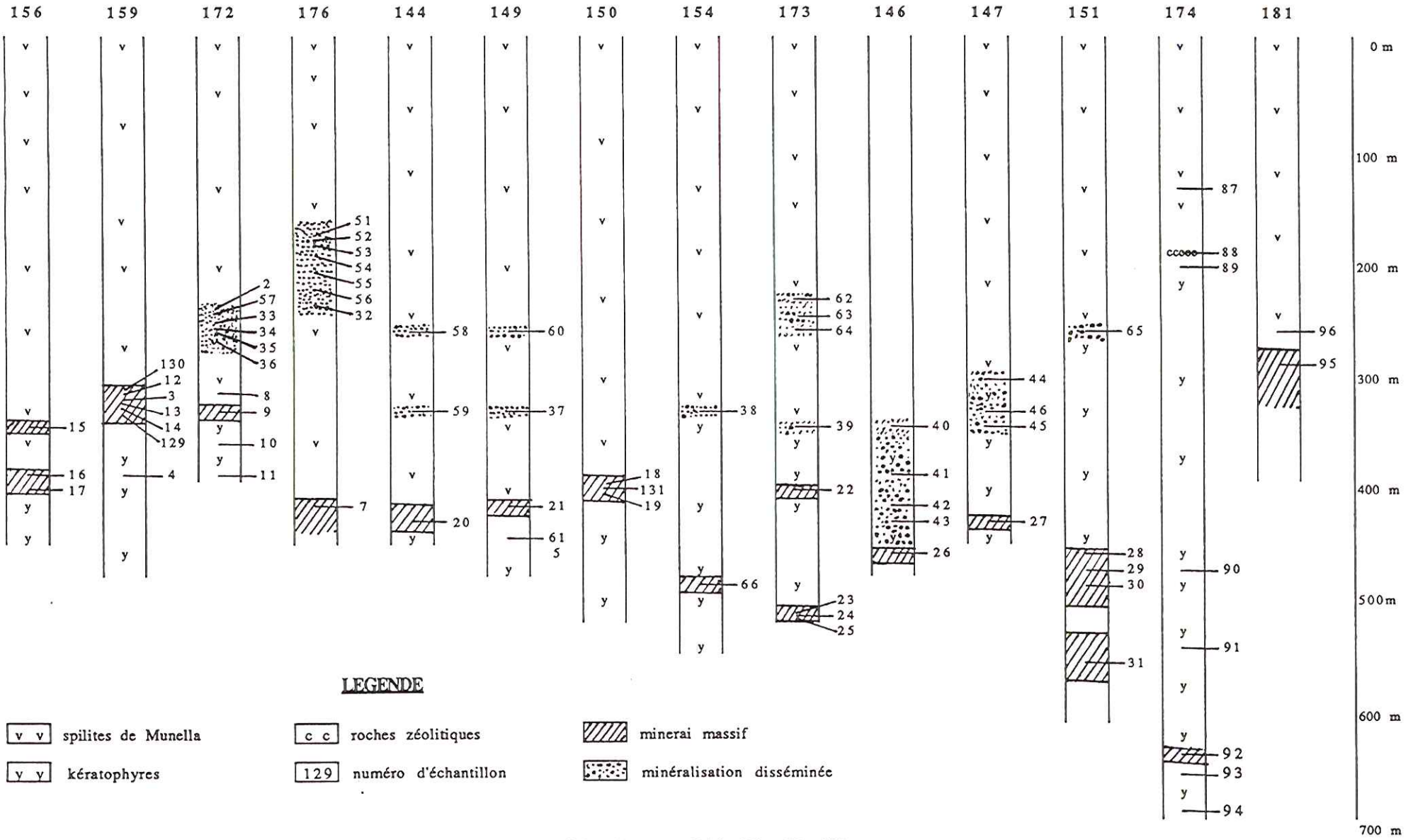


FIGURE 6 - Echantillonnage des forages ;

le profil I-I comprend les forages n°156, 159, 172, 176
le profil II-II comprend les forages n°144, 149, 150, 154, 173, 174
le profil IV-IV comprend les forages n°146, 147
le profil VI-VI comprend le forage n°151
le profil VIII-VIII comprend le forage n°181

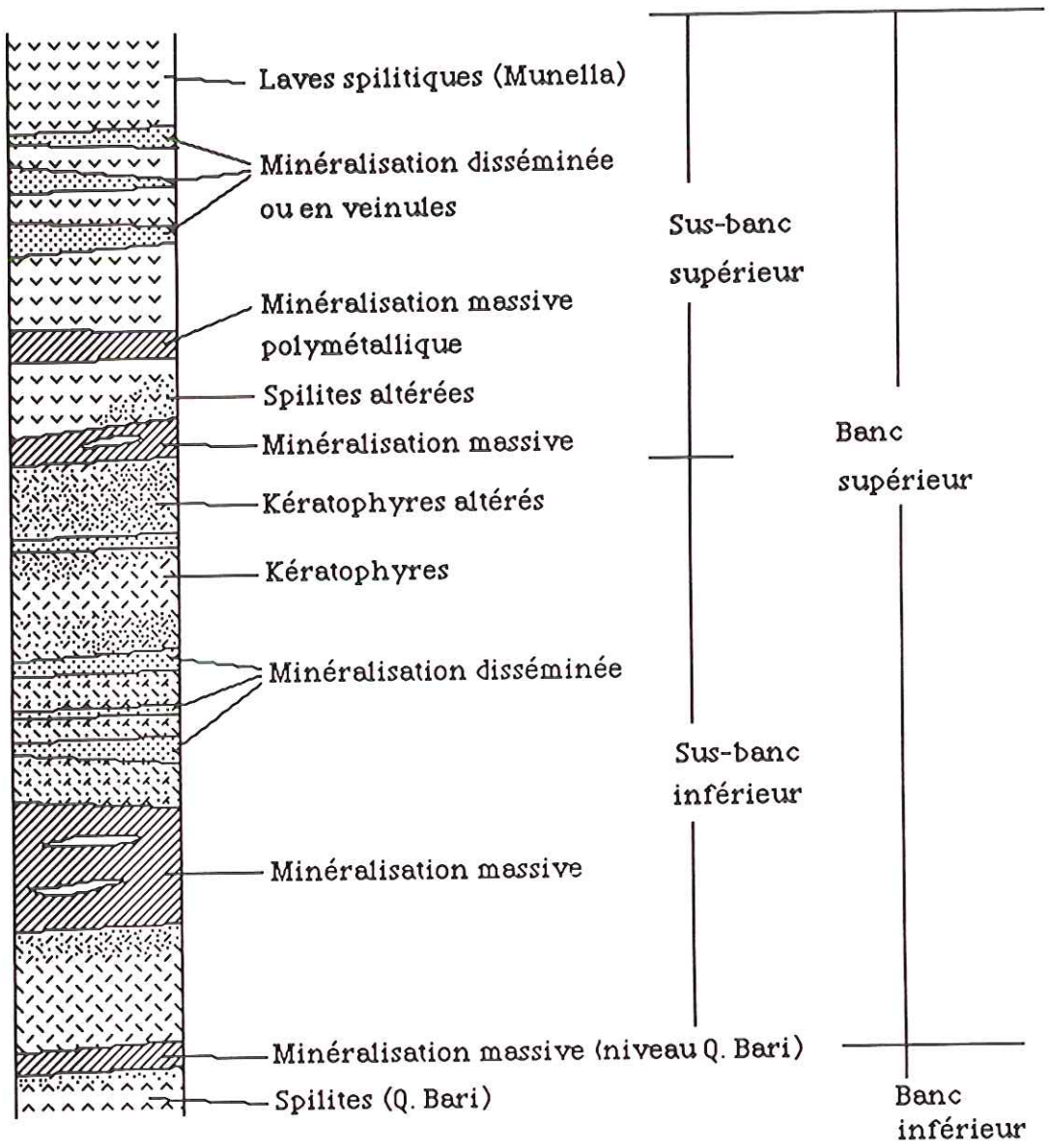


FIGURE 7 – Colonne générale du gisement de Munella

CHAPITRE V

TEXTURES DU MINERAI

V - TEXTURES DU MINERAI

Le minerai de Munella présente des textures très variées résultant des différents processus qu'il a subis. On peut distinguer des textures de syncristallisation, de remplacement et métamorphiques.

1 — TEXTURES DE SYNCRISTALLISATION

Parmi les textures de syncristallisation, les *textures concrétionnaires* sont les plus fréquentes, et on les rencontre principalement dans la minéralisation massive. Ces concrétions sont constituées d'une alternance de pyrite, marcasite, melnikovite, chalcopyrite et sphalérite ou de sphalérite, galène, pyrite et quartz. Au centre de ces formations on peut trouver de petits cristaux automorphes de pyrite qui ont servi d'amorces de la cristallisation. Les bordures des associations concrétionnaires sont souvent limitées par des faces cristallines de pyrite (photos 39, 44) ou de sphalérite (photo 81), donnant ainsi des séquences, "à cristallinité croissante" (Kosakévitch, 1983 ; Kang et al., 1984 et 1987).

En plus des textures concrétionnaires, on rencontre les *golfes de croissance* (Grigoriev et al., 1975 ; Kosakévitch et al., 1988) de pyrite dans la chalcopyrite (éch. n° 38), et de pyrite dans le quartz (photo 15). La syncristallisation de tennantite en tétraédrite avec le quartz produit des contacts sinueux avec de fréquents golfes et des inclusions de quartz dans le cuivre gris (photo 101).

Les *textures globulaires* (micro-concrétions) de pyrite ou de galène se rencontrent principalement dans les minéralisations massives polymétalliques, au milieu de chalcopyrite, sphalérite et bornite (photos 28, 29 et 70), qui rappellent la forme ultime de cristallisation de la pyrite (Murowtchick et al., 1987). Les globules de pyrite dans la bornite ont une organisation concentrique bien marquée (photo 29).

Les *textures dendritiques* se rencontrent dans deux échantillons (photos 33 et 36). Dans le minerai massif pyriteux (éch. n° 7), au centre, les agrégats de pyrite présentent des dendrites avec des branches développées selon [100] (photo 33), évoquant des textures de croissance par contrôle de diffusion, typiques d'un milieu sursaturé et d'une température relativement basse (Murowchick et Barnes,

1987), observées également dans une cheminée des minéralisations actuelles de la Ride Est-Pacifique (Ohmoto in Murowchick et Barnes., 1987).

Certains agrégats de pyrite présentent de nombreux cristaux négatifs de FeS_2 résultant de conditions de croissance particulières et méritant une étude approfondie (photo 33). Ces cristaux négatifs sont formés par les faces (100), (111), ou par leur combinaison. Au centre de ces formations, on rencontre des cristallites de pyrite (généralement cubiques) qui sont unis, par des branches orthogonales, aux faces des cristaux négatifs.

L'interprétation de ces textures peut être faite en utilisant les données expérimentales de Murowchick et Barnes (1987). En effet, ces auteurs ont examiné la croissance des cristaux de pyrite en fonction de la température et du degré de sursaturation. Ils ont mis en évidence le fait qu'à une température élevée et un degré de sursaturation modéré, la croissance est contrôlée par l'adjonction successive d'unités de croissance sur les faces de type F (flat) selon la théorie de croissance de Stranski (1928). Par contre, lorsque la température baisse et que le degré de sursaturation augmente, la croissance des cristaux de pyrite est de plus en plus contrôlée par les phénomènes de diffusion. Ceci a pour conséquence une grande variabilité de l'habitus des cristaux.

En appliquant ces acquis expérimentaux aux textures observées dans la minéralisation étudiée, on peut dégager les conclusions suivantes :

— Les agrégats submassifs de pyrite, constitués de cristaux subautomorphes, reflètent une croissance à température relativement élevée et un degré de sursaturation faible à modéré. Dans ce cas, la croissance est contrôlée par les faces F.

— Un abaissement rapide de température et conjointement une augmentation du degré de sursaturation ont eu pour conséquence un faible taux de croissance suivant les faces de type K (kinked) et S (stepped) et ont conduit à l'apparition des cristaux négatifs (100) ou (111). Ces cristaux indiquent une transition entre le processus de croissance contrôlé par l'adjonction sur les faces et celui dominé par la diffusion.

— Enfin, à une faible température et un degré de sursaturation très élevé, la croissance dendritiques est apparue. Etant donné que celle-ci était contrôlée par la diffusion, un gradient de concentration est apparu autour de chaque dendrite, empêchant la croissance d'une autre dendrite à une certaine distance de la première. C'est ainsi que se sont formées des branches dendritiques régulièrement espacées.

La succession de ces différents phénomènes indique clairement une forte variation de la température et du degré de sursaturation dans le système minéralisant. Une transition rapide vers la croissance dominée par la diffusion suggère un phénomène de trempe, aisément imaginable dans le cas d'une minéralisation formée sur le plancher océanique. Rappelons d'ailleurs que des dendrites de pyrite ont été observées dans une cheminée hydrothermale située 13°N sur la Ride Est-Pacifique Rise (Graham et Ohmoto, 1987, in Murowchick et Barnes, 1987).

Dans la minéralisation polymétallique (photo 36), les dendrites sont constituées de pyrite à morphologie arborescente, avec quelques inclusions de marcasite, très semblables à celles décrites dans les minéralisations sous-marines actuelles (Graham et al., 1988), et localisées dans la zone centrale des dépôts de sphalérite.

Dans la minéralisation disséminée, on remarque des terminaisons dendritiques des cristaux de galène entourés de quartz (photo 91).

Parmi les *textures hypidiomorphes* formées principalement par les cristaux de pyrite, sphalérite et chalcopyrite, on peut noter la présence, dans plusieurs échantillons, de zones composées par des assemblages non jointifs de cristaux automorphes de chalcopyrite (photos 86 et 87) cimentés par de l'opale, qui rappellent les textures des murs de cheminées dans les minéralisations sous-marines actuelles ou les minéralisations fossiles de Chypre (Oudin, 1981).

Il faut enfin remarquer la présence de petites inclusions de tennantite et galène dans la sphalérite au contact avec la chalcopyrite (photo 88).

2 — TEXTURES DE REMPLACEMENT

Les *textures de remplacement* et les *pseudomorphoses* sont également très fréquentes. Dans le minerai massif, on observe le remplacement par la chalcopyrite de la pyrite (photo 38), de la sphalérite, de la bornite (photo 104), de la marcasite fissurée (photo 57), et celui de la chalcopyrite par la bornite ou le quartz (photo 108). En effet, on observe nettement que l'association pyrite - chalcopyrite est rapidement remplacée par l'association pyrite - bornite, la chalcopyrite étant pseudomorphosée par la bornite (photos 108 et 21). Le remplacement se développe à la fois en bordure des cristaux de chalcopyrite et en suivant les joints intercristallins (photo 105). Ceci correspond aux remplacements connus dans les cheminées des minéralisations sous-marines actuelles (Oudin, 1981).

Le remplacement de la barytine primaire par le quartz, la pyrite, la chalcopyrite, la tennantite-tétraédrite et la sphalérite va jusqu'à une pseudomorphose totale de la barytine (photos 19 et 90). On a observé également des reliques de pseudomorphoses creuses (périmorphoses) de sphalérite postérieure à la barytine, semblables à celles décrites dans les minéralisations sulfurées en Bretagne (Kosakévitch et al., 1988), elles-mêmes remplacées par la pyrite (photo 19).

Des pseudomorphoses de pyrrhotite en pyrite et marcasite semblables à celles décrites dans le Massif Central (Picot et al., 1975 ; Marcoux et al., 1985), se rencontrent dans la minéralisation disséminée (photo 59).

Dans le minerai disséminé, on observe le remplacement de chalcopyrite, pyrite, et sphalérite par le quartz (photo 18), de la pyrite par la sphalérite, de la sphalérite par la galène (photo 63), de l'arsénopyrite par la galène (photo 61) et de la tétraédrite par la galène, accompagnée de bournonite (photo 106). Nous avons rencontré également de la marcasite qui remplit des fissures anastomosées et imprègne parfois la roche encaissante.

On observe parfois le remplacement d'un minéral automorphe de titane par l'opale, et de cette dernière par des métacristaux de pyrite. Les cristaux d'arsénopyrite et de marcasite présentent des fantômes de ce minéral et de son remplacement (photo 23).

Parfois, de petites plages de galène et de sphalérite isolées dans la roche ont été transformées en carbonate ou sulfate de plomb et zinc.

3 — TEXTURES METAMORPHIQUES

Le métamorphisme du minerai se traduit principalement par l'apparition d'assemblages alignés de fins cristaux de pyrite (photo 52), de grands cristaux de pyrite maclés et anisotropes, avec des chapelets de cavités qui imitent des textures concrétionnaires (photo 7), et de marcasite fissurée résultant probablement de la déshydratation d'un précipité sulfuré colloïdal (Craig, 1990).

La marcasite est parfois fortement cataclasée, à éléments disjoints ayant néanmoins conservé leur orientation initiale, et cimentés par la chalcopyrite (photo 57). Des textures cataclastiques sont également présentées par la pyrite et même par la chalcopyrite ; les fissures sont généralement colmatées par le quartz (photo 11).

On rencontre des textures bréchiques, où les morceaux (de 5 à 50 mm de diamètre) de la roche sont cimentés par une masse argileuse rougeâtre plus riche en sulfures que les fragments. Mais on trouve également des brèches à éléments

de sulfures, cimentés par du quartz avec de petits morceaux de pyrite et chalcopyrite (photo 12).

Les textures filoniennes sont très fréquentes dans la minéralisation disséminée. Les filonnets ont de 0,5 à 5 mm de puissance, et sont constitués de quartz, pyrite, chalcopyrite (photo 73), ou de quartz, sphalérite, galène et barytine (photos 83 et 89). Ils présentent des orientations différentes, ce qui conduit à leur recoupement fréquent (photo 10).

PLANCHE I

PHOTO 1 - Texture collomorphe à pyrite, chalcopyrite, bornite et quartz.
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. 129.

PHOTO 2 - Texture collomorphe constituée de l'alternance de chalcopyrite (gris clair), sphalérite (gris), pyrite et marcasite (blanc).
barre 100 = µm, ; L.N. ; éch. 3.

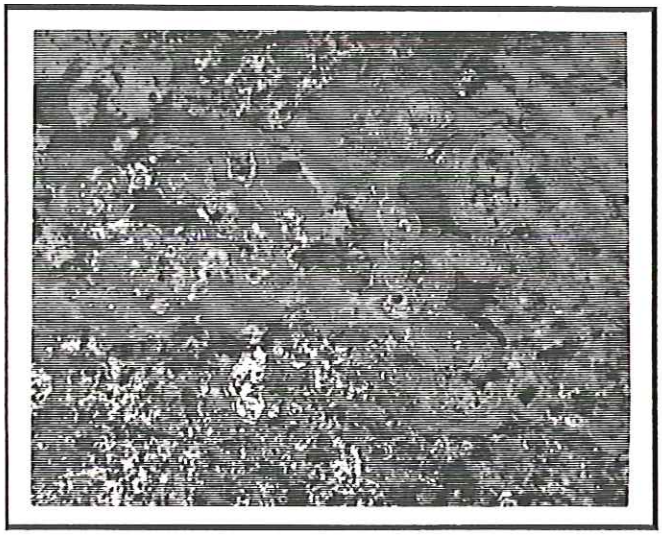
PHOTO 3 - Passage de la texture macrocristalline de pyrite, à microcristalline à pyrite-chalcopyrite, et enfin collomorphe à chalcopyrite-pyrite. Les couches de pyrite sont recristallisées et sont maintenant constituées de cristaux de pyrite et de cavités.
barre = 100 m, ; L.N. ; éch. n° 18.

PHOTO 4 - Association sphalérite-chlorite-quartz-galène constituant des textures qui rappellent l'activité organique sous-marine. La sphalérite (gris) renferme des inclusions de quartz (gris sombre) et de la chlorite (noir).
barre = 100 µm, ; L.N. ; éch. n° 128.

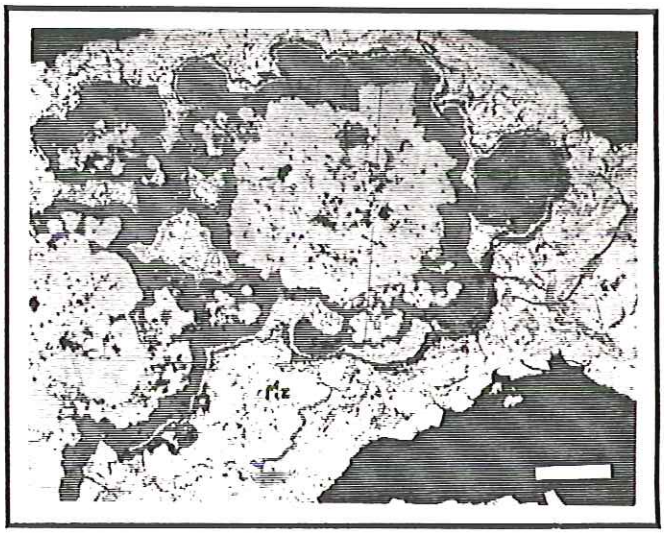
PHOTO 5 - Pyrite en pseudomorphose de pyrrhotite et entourée de marcasite, chlorite et fluorine. La fluorine entoure la calcite et est elle-même entourée par la chlorite. Au contact de la chlorite avec le quartz qui englobe tous ces minéraux on observe des cristaux de sphalérite ferrifère. Au contact du quartz avec la roche se sont développés de minuscules cristaux de pyrite {100}.
barre = 1 mm. ; L.N. ; éch. n° 62 .

PHOTO 6 - Bornite 2 (gris clair) incluse dans la chaclopyrite (gris) associée à la galène (blanc) et à la pyrite (gris sombre).
MEB éch. 12.

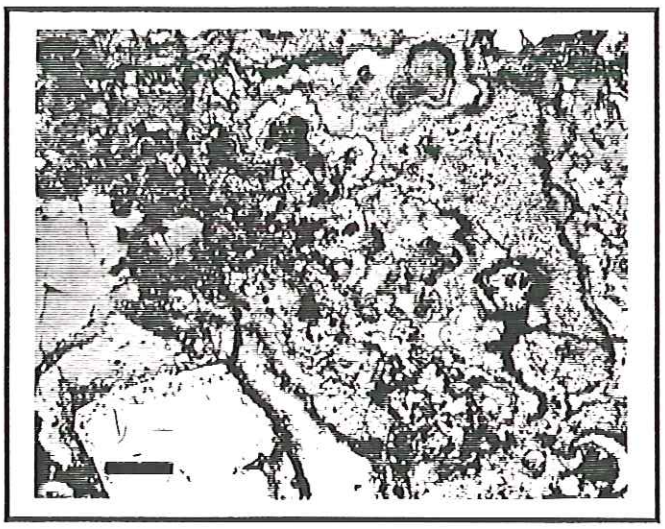
PLANCHE I



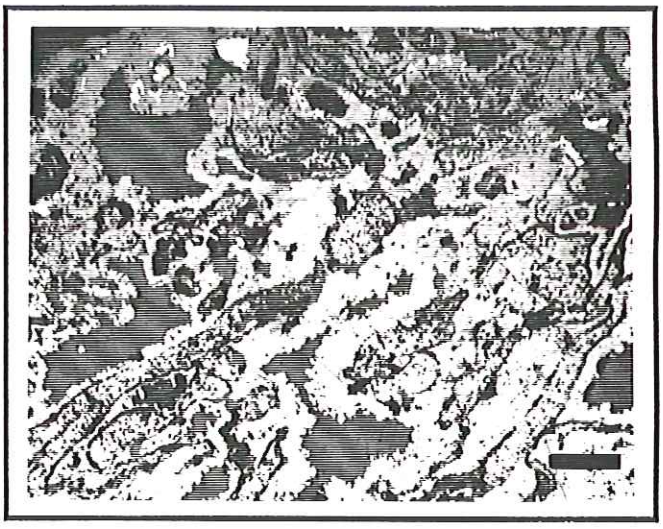
1



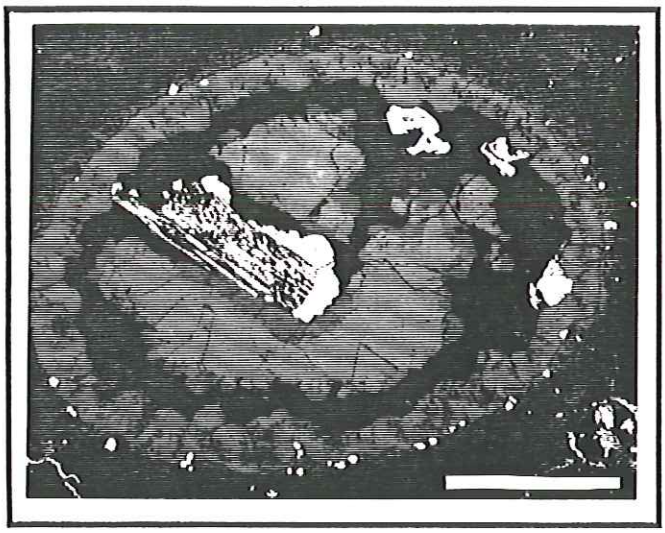
2



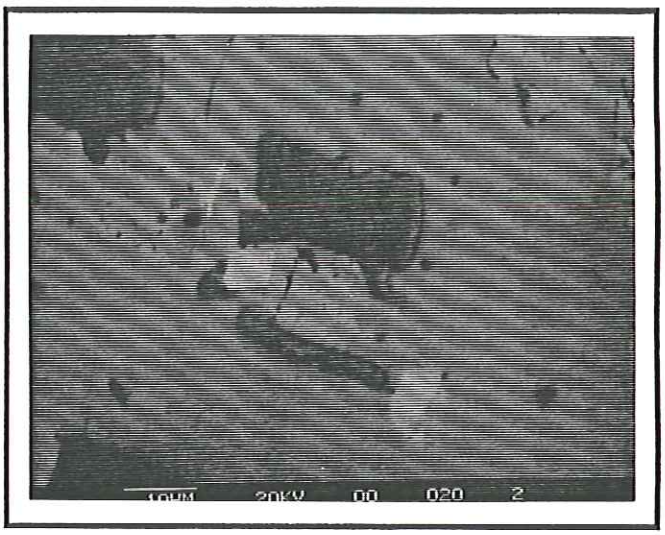
3



4



5



6

PLANCHE II

PHOTO 7 - Pyrite zonée. Le coeur de la pyrite garde des reliques d'une texture collormorphe, soulignée par l'alignement de micro-cavités.
barre = 100 µm, ; L.N. ; éch. n° 66.

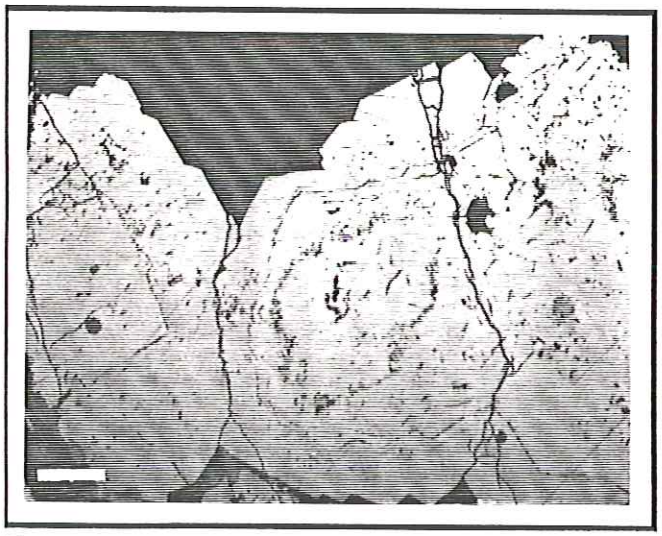
PHOTO 8 - Croissance épitaxique de chalcopyrite (blanc) sur de la sphalérite (gris), et de sphalérite sur la chalcopyrite. Le quartz (noir) cimente ces formations. La chalcopyrite renferme de fins cristaux automorphes de pyrite.
barre = 100 µm, ; L.N. ; éch. n° 24.

PHOTO 9 - Association sphalérite-galène-barytine avec quelques cristaux de pyrite (blanc en relief) et chalcopyrite (blanc). La sphalérite (gris clair) forme des cristaux automorphes, tandis que la galène (blanc, en haut à gauche) a tendance à envelopper la sphalérite. La barytine (gris) est déformée au contact de la sphalérite, de la pyrite et de la chalcopyrite.
barre = 100 µm, ; LN ; éch. n° 51.

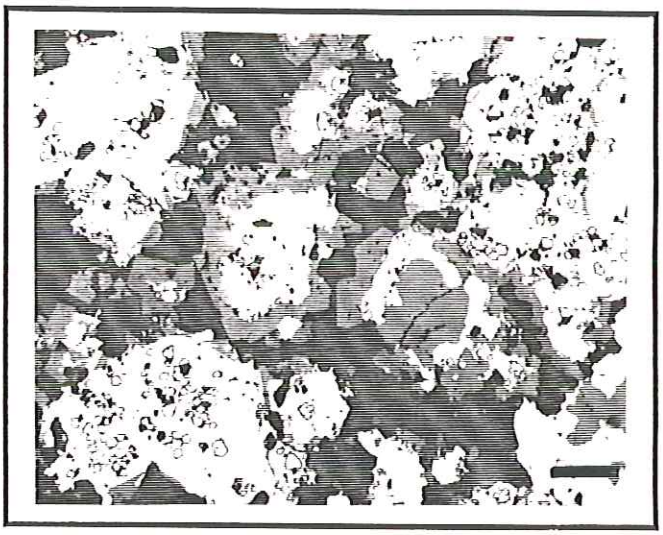
PHOTO 10 - Filonnet de pyrite (blanc, automorphe) et chalcopyrite (blanc) qui recoupe un filonnet de quartz (gris) et de sphalérite (gris clair).
barre = 40 µm, ; éch. n° 55.

PHOTO 11 - Cristaux sub-automorphes de pyrite et chalcopyrite fissurés et même brèchifiés. Au centre de la photo on voit des fissures colmatées par le quartz, qui traversent la chalcopyrite et la pyrite. En bas de la photo, cristal automorphe de chalcopyrite avec de la pyrite en son centre.
barre = 100 µm,; L.N. ; éch. n° 38.

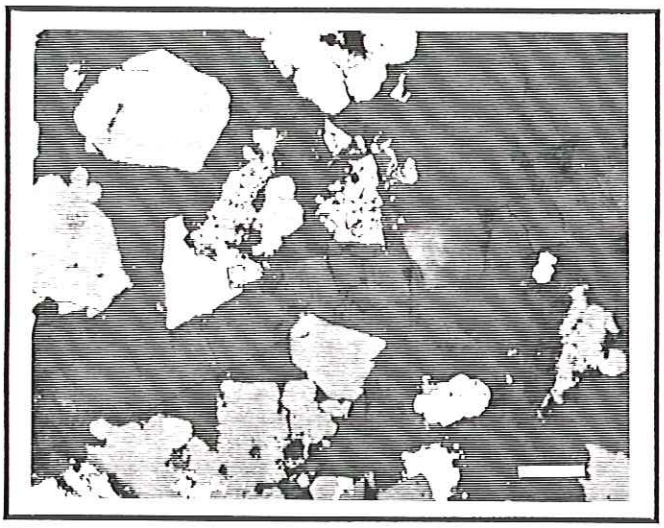
PHOTO 12 - Minéralisation collomorphe à pyrite-chalcopyrite-sphalérite brèchifiée et cimentée par l'association pyrite-chalcopyrite-sphalérite-quartz d'une texture hypidiomorphe.
barre = 100 µm, ; L.N. ; éch. n° 30.



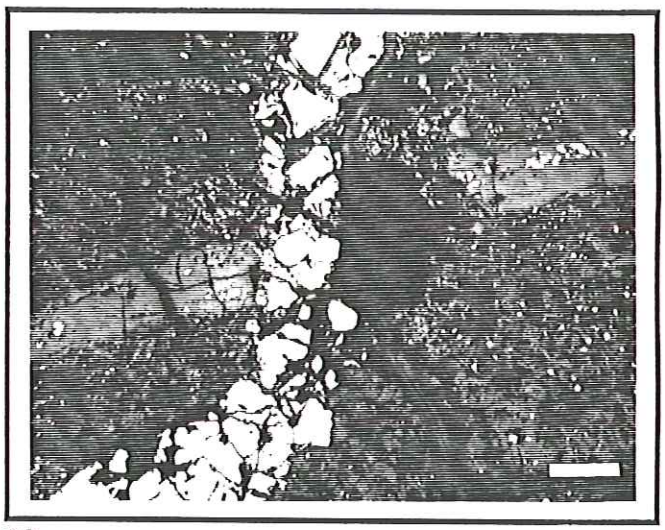
7



8

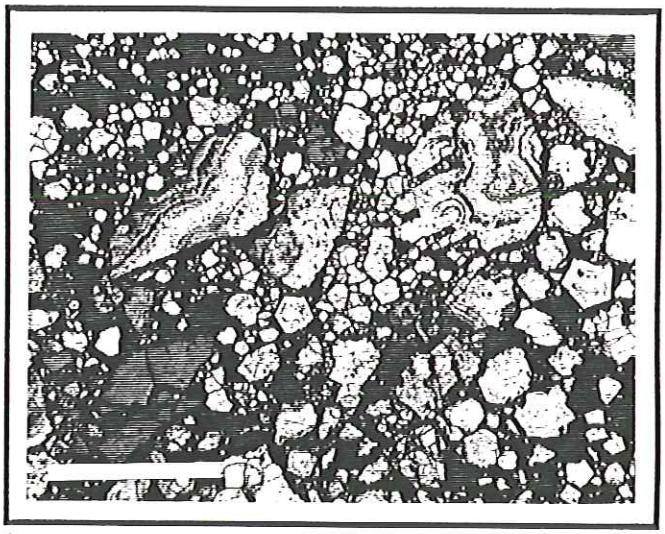


9



10

11



12

PLANCHE III

PHOTO 13 - Marcasite (gris, anisotrope) développée aux joints des grains de sphalérite (gris sombre). La galène (gris, isotrope) est xénomorphe par rapport au quartz (noir).
barre = 100 µm, ; L.L.P ; éch. 125.

PHOTO 14 - Pyrite (blanc, au centre) développée dans les fissures ou entre les joints des cristaux de sphalérite (gris). La galène (grandes plages blanches) est également xénomorphe par rapport à la sphalérite.
barre = 100 µm, ; L.N. ; éch. n° 125.

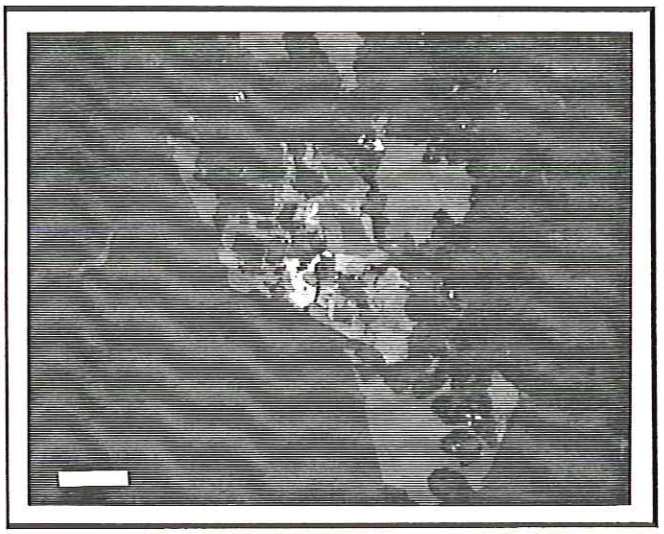
PHOTO 15 - Cristaux automorphes de pyrite (3) en intercroissance avec le quartz. A droite de la photo, un cristal de pyrite avec golfes de croissance de quartz.
barre = 100 µm, ; L.N. ; éch. n° 36.

PHOTO 16 - Sphalérite zonée (gris), entourée de galène et d'arsénopyrite (blanc). La zonation de la sphalérite indique une croissance de la périphérie vers le centre (centripète). Le quartz (noir), automorphe, constitue le coeur de cet édifice.
MEB éch. n° 123.

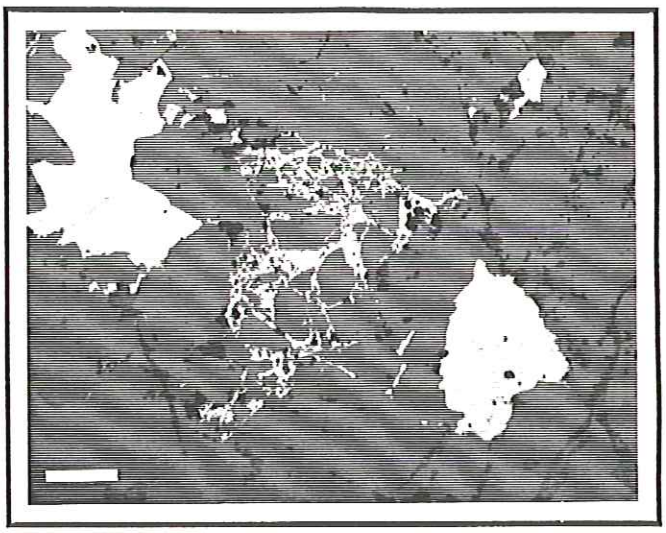
PHOTO 17 - Cristal automorphe de pyrite corrodée par la sphalérite.
barre = 100 µm, ; oil. ; éch. n° 32.

PHOTO 18 - Chalcopyrite (3) remplacée par le quartz. Le remplacement a commencé par les bordures et les fissures qui traversent la chalcopyrite et la sphalérite, et entourent la pyrite.
barre = 100 µm, ; L.N. ; éch. n° 38.

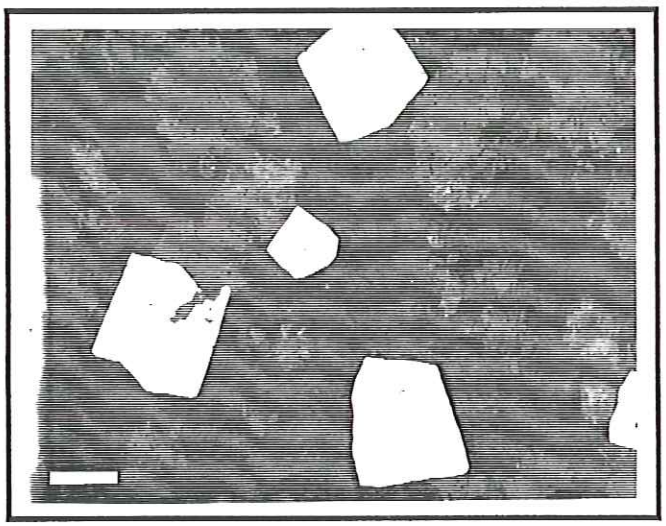
PLANCHE III



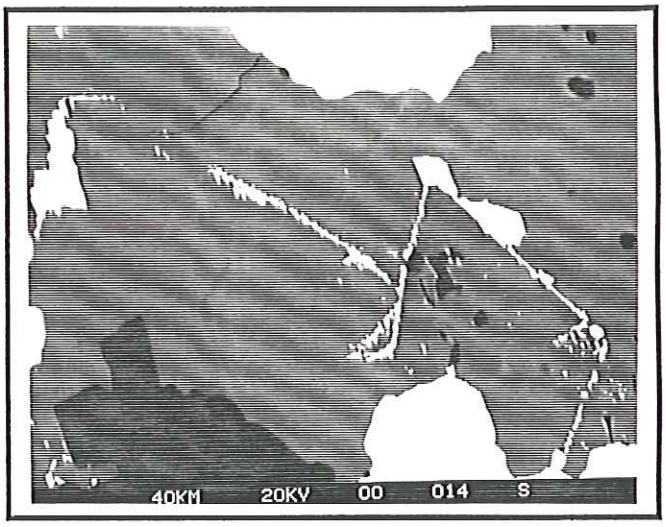
13



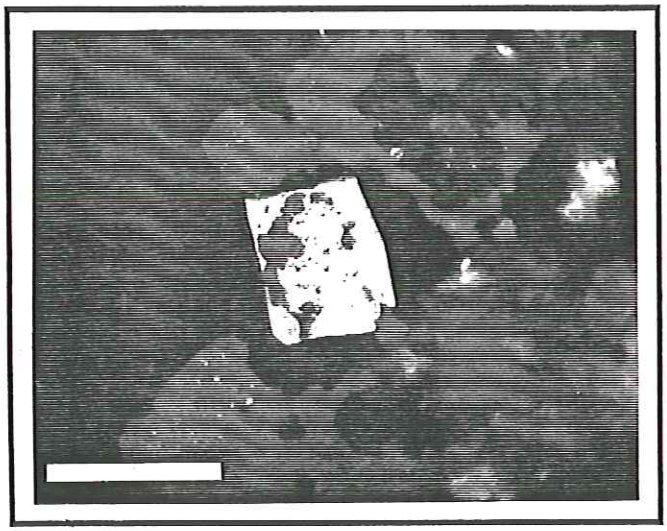
14



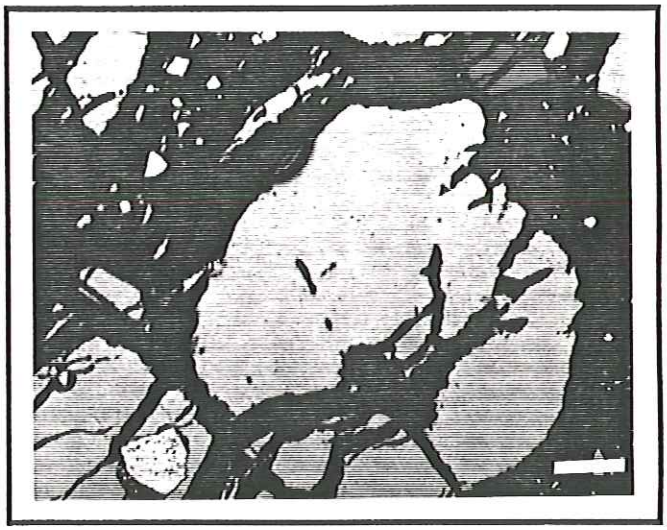
15



16



17



18

PLANCHE IV

PHOTO 19 - Sphalérite (gris) collomorphe, en alternance avec la pyrite (blanc, en haut à droite) et la sphalérite pseudomorphosant la barytine (en bas). Pseudomorphose creuse de barytine en sphalérite et remplacement de sphalérite par la pyrite.

barre = 100 µm, ; L.N. ; éch. n° 17.

PHOTO 20 - Croissance zonée à pyrite-chalcopyrite-quartz-marcasite. Sur un cube de pyrite alternent des couches de quartz, chalcopyrite et pyrite ; sur cette dernière s'est développée la marcasite qui suit les directions de croissance [100] de la pyrite. La chalcopyrite secondaire a corrodé partiellement cette formation et rempli les fissures dans la marcasite.

barre = 50 µm ; oil, ; éch. n° 16.

PHOTO 21 - Chalcopyrite (gris) associée à la bornite (gris foncé), l'hématite (gris ,en relief), la tennantite (gris, en contact avec l'hématite) et l'or (blanc dans la bornite, près de l'hématite).

barre = 100 µm, ; L.N. ; éch. n° 132.

PHOTO 22 - Remplacement de la chalcopyrite (blanc) par la bornite (gris), à partir des joints de grains de la chalcopyrite. Au centre de la photo, cristaux lamellaires d'hématite (gris clair).

barre = 100 µm, ; L.N. ; éch. n° 132.

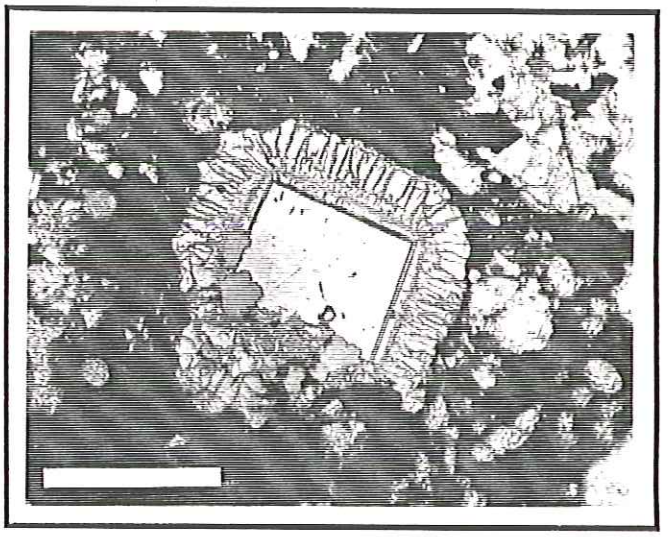
PHOTO 23 - Alternance de couches d'arsénopyrite (gris clair) et de marcasite (gris sombre), sur les reliques d'un minéral de titane. La zonation de l'arsénopyrite, développée dans le minéral titanifère, reflète une zonation primaire de ce minéral. A la périphérie de cet assemblage, l'arsénopyrite forme des cristaux très fins en croissance libre. La galène (blanc pur) remplit les fissures qui recoupent l'arsénopyrite, mais pas la marcasite. Les parties noires qui entourent l'arsénopyrite sont constituées de quartz.

MEB. éch. n° 123

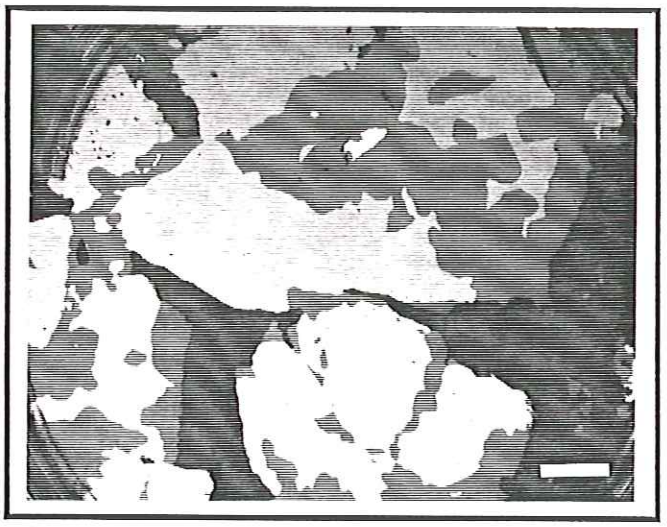
PHOTO 24 - Cristal zoné de sphalérite (de gris sombre à gris clair) remplacé par la chalcopyrite, en couches fines (noir) autour de la sphalérite. La galène (blanc) renferme des inclusions automorphes de quartz (noir). Le remplacement de la sphalérite (parties grises irrégulières) par de la chalcopyrite se fait sans tenir compte de la zonation primaire de la sphalérite (zonation concentrique). En haut, à droite de la photo, zone de sphalérite très pauvre en fer, développée le long d'une fissure.

MEB éch. n° 125.

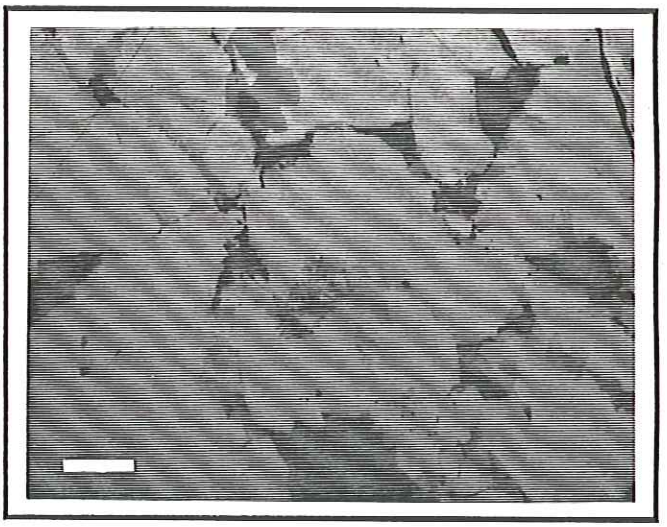
19



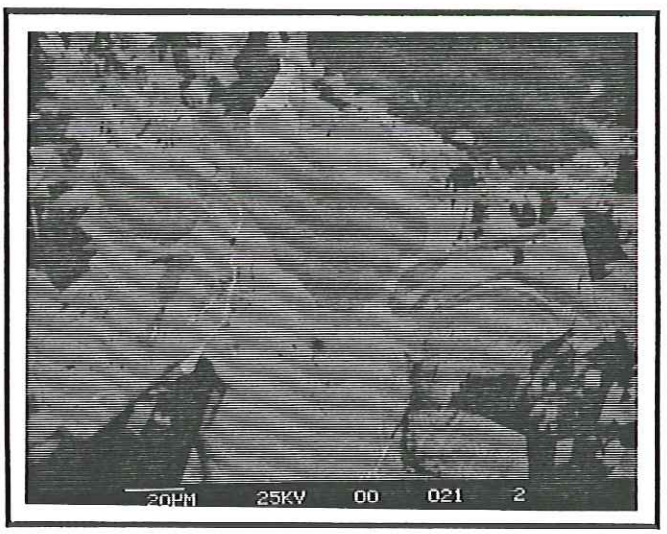
20



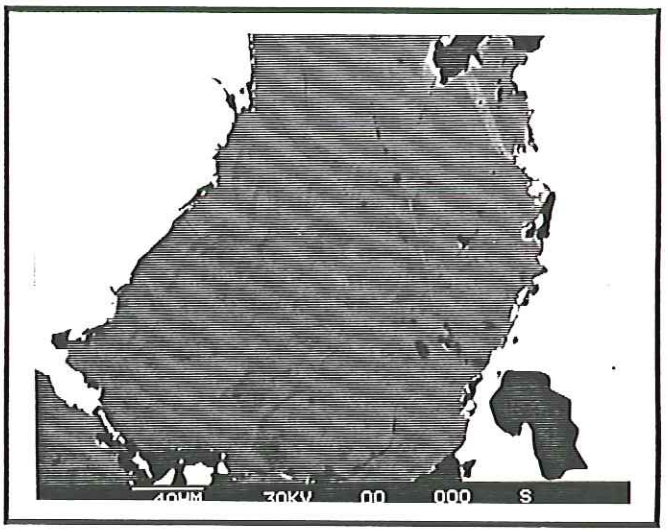
21



22



23



24

CHAPITRE VI

DESCRIPTION DES MINERAUX

VI - DESCRIPTION DES MINERAUX

1 - PYRITE

1.1 - Morphologie

La pyrite est le composant principal des sulfures ce gisement et peut constituer jusqu'à 99 % du minerai. L'habitus des cristaux de pyrite est très variable : principalement cubique {100} ou pentagono-dodécaèdrique {102} ; plus rarement, on observe les faces de l'octaèdre {111} et du rhombododécaèdre {011} ; notons également la présence de pyrite collomorphe et microfibreuse (faciès "melnicovite").

Les plus grandes concentrations de pyrite se trouvent dans le corps de minéralisation massive, où l'on peut distinguer plusieurs générations de pyrite avec des caractéristiques morphologiques différentes.

La pyrite collomorphe (type 1), formée probablement par cristallisation de gels sulfurés sur le fond marin (Eremin, 1983), est développée essentiellement dans le minerai massif polymétallique, appelé aussi *minerai noir*. Elle présente des morphologies variées, dont les plus simples sont les formations framboïdales, constituées d'agglomérations sphériques de petits cristaux automorphes de pyrite. Les framboïdes ont un diamètre de 20 à 40 µm tandis que leurs composants cristallins (cristallites) sont de l'ordre de 1 µm (photo 28). Les fins cristaux de pyrite sont le plus souvent cimentés par de la chalcopyrite, mais aussi par du quartz ou de la bornite.

La pyrite collomorphe se présente également sous forme de sphérolites, agrégats sphéroïdaux organisés autour d'un noyau de pyrite, le plus souvent cubique, avec autour de la pyrite, de la chalcopyrite ou de la sphalérite radiales, et une écorce de pyrite, chalcopyrite et bornite. Parfois, l'écorce pyriteuse présente des cristaux négatifs cuboctaédriques (photo 31) (cf. § V).

Les concrétions présentent des textures collomorphes plus complexes, composées de plusieurs couches de pyrite (photo 39), alternant parfois avec des couches de marcasite, "melnicovite", sphalérite, chalcopyrite et bornite (photos 25 et 26). Elles peuvent avoir un ou plusieurs centres de cristallisation (photos 39 et 29), constitués de cristaux automorphes selon {100} de pyrite. La pyrite qui constitue les intercouches forme, parfois, des agrégats radiaux en aiguilles donnant naissance à

des agrégats concrétionnaires de sphérolites (photo 29). La pyrite en bordure des concrétions est mieux cristallisée, ce qui se traduit par des faces cristallographiques parfaites, un meilleur poli et, chimiquement, une meilleure stoechiométrie.

Les dendrites de pyrite constituent un autre type de cristallisation imparfaite, rencontré toujours dans le minerai noir à la base des spilites. Elles se développent au sein des agrégats de sphalérite et présentent une morphologie variable, traduisant différentes conditions de cristallisation. Ainsi, un développement dendritique de la pyrite est caractérisé par une croissance radiale indépendante des directions cristallographiques préférentielles (photo 38). Notons que cela n'a pas empêché l'apparition d'une zonation concentrique de ces agrégats. Ces dendrites ne représentent qu'une variante de la croissance sphérolitique mentionnée plus haut. Un autre type de croissance dendritique est observé dans l'échantillon n° 127, où les branches de pyrite suivent des directions cristallographiques bien déterminées (photo 44). En comparant cette photo avec les résultats obtenus par Murowchick et Barnes (1987), on peut conclure que la direction principale de croissance est [100] (cf. § V).

La croissance orthogonale des pyrites dendritiques est rencontrée également en association avec des cristaux négatifs (photo 34). En général, on observe des cavités limitées par les plans (100) et (111), ou par la combinaison de ces deux formes cristallines. Le centre d'un tel cristal négatif est occupé par un germe représenté le plus souvent par un cristal {100}, qui est relié aux faces du cristal négatif par des branches dendritiques (photo 33). Ces branches orthogonales présentent une succession de cristaux octaédriques avec les axes [100] subparallèles d'un cristal à l'autre. L'orientation des branches par rapport au cristal négatif permet de voir que leur direction correspond à [100]. Des textures semblables ont été décrites par Endo (1975) dans la pyrite du gisement d'Ani (préfecture d'Akipa, Japon).

Ces formes mal cristallisées de pyrite sont associées à de la pyrite microcristalline fibreuse (faciès "melnicovite" ; photos 42 et 26). Ce faciès est souvent rencontré dans la minéralisation massive polymétallique, au sein des spilites ou entre spilites et kératophyres.

La pyrite bien cristallisée est également très répandue dans le minerai de Munella. On peut en distinguer trois sortes : pyrite formée par la recristallisation diagénétique des agrégats collomorphes (type 2) ; pyrite euhédrale cristallisée dans des conditions hydrothermales (type 3) ; pyrite résultant d'une recristallisation par métamorphisme des autres types de pyrite (type 4).

La pyrite formée par recristallisation diagénétique **(type 2)** des agrégats collomorphes se présente en agrégats de cristaux xénomorphes généralement

isométriques, qui préservent la zonation originelle des agrégats collomorphes. Les zones de croissance sont soulignées par des inclusions de chalcopyrite, de sphalérite, de minéraux non métalliques (quartz), ou par des cavités ; la fréquence des inclusions varie d'une zone à l'autre. On peut les observer sur les sections polies ternies de ces agrégats, où les faces de même orientation cristalline se succèdent en s'agrandissant (photo 43). Par ailleurs, on rencontre des reliques de la texture collomorphe au centre des agrégats pyriteux (photo 41), ou dans la masse compacte pyriteuse (photo 44). Les dimensions des cristaux individuels varient de 0,05 à 1 mm, tandis que celles des agrégats peuvent atteindre plusieurs millimètres. Sur les surfaces ternies, on observe une texture allotriomorphe, qui devient plus microcristalline vers le cœur de l'agrégat.

De même origine doit être fort probablement la pyrite microcristalline fissurée, rencontrée dans les minéralisations polymétalliques (photo 37). Elle a toutes les caractéristiques d'un gel déshydraté, tel qu'on le rencontre dans les Pontides orientales (Turquie) et dans les minéralisations actuelles, sur la crête Exploreur à l'est du Pacifique (Craig, 1990).

Dans la minéralisation massive à pyrite-chalcopyrite, on observe des cristaux fins de pyrite d'habitus cubique, alignés dans la chalcopyrite. Cet alignement ne laisse aucun doute quant à la formation de cette pyrite par recristallisation de pyrite collomorphe (photo 52). La diagenèse des minéralisations disséminées a donné naissance à des cristaux cubiques ou à des agrégats cristallins de quelques dixièmes de millimètre (photo 51).

On peut rencontrer également de la pyrite totalement recristallisée autour d'un minéral de titane décomposé et remplacé par le quartz (photo 54).

La pyrite euhédrale (**type 3**) est très répandue dans la minéralisation filonienne. Elle est associée à la chalcopyrite et à la sphalérite, et renferme souvent des inclusions de ces minéraux. Ses cristaux présentent généralement un habitus {100}, ont des dimensions de l'ordre de 0,1 mm et des noyaux poreux (photo 53).

La pyrite métamorphique (**type 4**) est très répandue dans la minéralisation massive pyriteuse. Dans ce cas, la pyrite forme des cristaux isométriques de morphologie irrégulière et se distingue de la pyrite formée par évolution diagénétique par une anisotropie optique plus prononcée des granoblastes qui recoupent les dessins de la zonation concentrique (photo 46). Ce type de cristaux métamorphiques est encore plus développé dans les minéralisations localisées dans les kératophyres, où l'on observe systématiquement une anisotropie qui ne tient pas compte de la zonation concentrique des agrégats de pyrite. On peut rencontrer également des cristaux de grande dimension ($\geq$ 1mm), présentant l'habitus {102}, avec des macles par interpénétration. Les faces (102) ont des stries caractéristiques.

Ces macrocristaux sont souvent corrodés par la chalcopyrite des générations plus tardives (photo 38).

En général, on rencontre de la pyrite des types 1 ou 2 dans les parties polymétalliques du gisement ou du minerai. Là où la concentration en sulfures est faible, les cristaux de pyrite ont généralement un habitus cubique {100}. Cependant, on peut trouver également des cristaux de petite taille, d'habitus {102}, disséminés dans la roche.

Dans certaines parties du corps minéralisé à minerai massif, on trouve des cristaux de pyrite avec les faces (111) bien développées, dues peut-être à la présence d'arsenic (Sunagawa et al., 1955).

Parfois on peut rencontrer aussi des cristaux {100} étirés (L/l = 1,5 ÷ 2) selon la direction [100].

Dans la minéralisation disséminée, l'habitus {100} est le plus répandu, aussi bien pour les macrocristaux que pour les cristaux microscopiques. Dans ce cas, les cristaux de pyrite ne sont généralement pas remplacés ou corrodés par d'autres minéraux. Nous avons observé occasionnellement de la pyrite collomorphe ou des cristaux présentant les faces (102).

La pyrite du ciment de la minéralisation bréchique présente les faces {102} avec des dessins triangulaires (défauts de croissance ou figures de dissolution?).

En plus des cristaux automorphes de pyrite, il y a également de la pyrite xénomorphe qui entoure ou cimente les cristaux de quartz (photo 49), et de la pyrite remplaçant le quartz et la barytine (photo 51). Un autre type de pyrite est formé par la déstabilisation de la pyrrhotite (photos 47 et 59).

1.2 - Composition chimique de la pyrite

L'étude à la microsonde électronique confirme une composition très proche de FeS_2 ; les déviations du rapport Fe : S = 1 : 2 ne sont généralement pas significatives. La majorité des pyrites ont un rapport Fe : S entre 0,49 et 0,51 avec un mode autour de 0,498, donc un léger excès moyen en S correspondant à 0,5 at. %, ce qui traduit généralement un artéfact analytique, mais il y a des cas où ce rapport atteint 0,47 ou 0,53 (tableau 1). Parmi les éléments mineurs, on peut distinguer l'**arsenic** qui parfois se trouve en teneur très élevée (As = 5,8 %). Le remplacement de S par Se est très faible (Se ≤ 0,1 %) et généralement négligeable.

Ni et **Co** ont été détectés sporadiquement, mais on remarque généralement

des valeurs plus élevées en Co qu'en Ni. Les concentrations élevées en Cu et Zn (> 0,5 %) semblent dues à des micro-inclusions de chalcopyrite et sphalérite. Les teneurs en Au, hormis quelques analyses, ne sont pas significatives (Tab. I en annexe).

1.3 - Stoechiométrie

Le rapport Fe/(S+As) varie dans de larges limites, mais on peut remarquer un rééquilibrage chimique de la pyrite après recristallisation diagénétique, matérialisé par un rapport Fe/(S+As) proche de 0,5 (Tab. 2). Les pyrites euhédrales de la minéralisation en veinules sont plus ferrifères, ce qui concorde avec les observations faites par Eremin (1983) sur les pyrites des gisements Djusinsk et Starkovsk. Parmi les pyrites du même type on peut également noter l'enrichissement en fer des pyrites en association avec de la chalcopyrite (Fe/(S+As) ≈ 0,500 dans les pyrites collomorphes et ≈ 0,512 dans les pyrites euhédrales) par rapport aux pyrites associées à la sphalérite et à la galène (Fe/(S+As) = 0,490 dans les pyrites collomorphes et ≈ 0,493 dans les pyrites euhédrales). Cela correspond aux résultats expérimentaux, selon lesquels la pyrite de plus haute température est plus riche en fer (Raktcheev et al., 1968).

Type de pyrite	Associations	Fe/(S+As) moyen
collomorphe	pyrite massive	0,497
	pyrite - chalcopyrite - sphalérite	0,500
	pyrite - sphalérite - galène	0,490
diagénèse de la pyrite collomorphe	pyrite massive	0,500
	pyrite - chalcopyrite - sphalérite	0,515
euhédrale	pyrite - chalcopyrite - sphalérite	0,512
	pyrite - sphalérite - galène	0,493
métamorphique	pyrite massive	0,504
pyrite remplaçant la barytine		0,488
pyrite pseudomorphosant la pyrrhotite		0,500

TABLEAU 2 - Rapport Fe/(S+As) des différents types de pyrite.

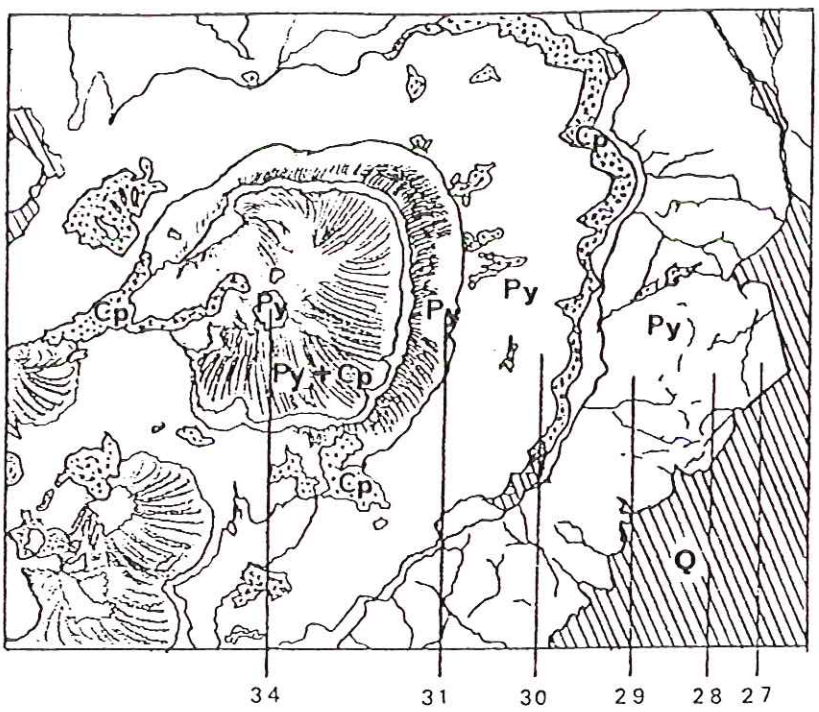


FIGURE 8 - Pyrite collomorphe et points d'analyse, éch. n° 15.
Py : pyrite Q : quartz Cp : chalcopyrite
31 : numéro d'analyse

	n° an.	Fe ∂=±0,9	Cu s=0,03	Zn s=0,05	S ∂=±0,8	As s=0,03	Se s=0,03	Total
	27	45,9	—	0,06	52,9	—	—	98,8
	28	45,8	0,04	—	53,1	0,07	—	99,1
% pds.	29	45,9	—	—	52,7	0,46	0,05	99,1
	30	45,1	0,07	—	53,3	0,10	—	98,6
	31	45,8	0,07	—	53,5	0,03	—	99,4
	34	46,1	0,06	—	53,1	0,04	—	99,4
								Fe/(As+S)
	27	33,2	—	0,04	66,7	—	—	0,498
	28	33,1	0,03	—	66,8	0,04	—	0,495
% at.	29	33,2	—	—	66,5	0,25	0,03	0,498
	30	32,6	0,04	—	67,3	0,05	—	0,485
	31	32,9	0,05	—	67,0	0,02	—	0,492
	34	33,2	0,04	—	66,7	0,02	—	0,497

TABLEAU 3 - Résultats d'analyse de la pyrite collomorphe (éch. n° 15).
temps de comptage : 50" pour Au ; 30" pour Se et As ;
20" pour Ni et Co ;10" pour Fe, Cu, Zn, S.
seuil de détection : sNi = 0,04 ; sCo = 0,04 ; sAu = 0,12 %

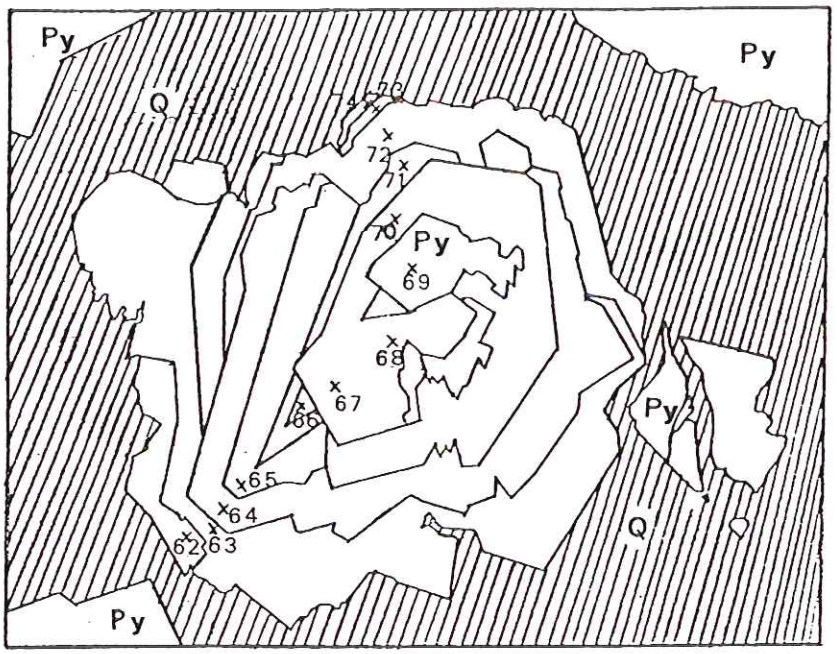


FIGURE 9 - Pyrite zonée et points d'analyse (éch. n° 21).
Py : pyrite Q : quartz ; 69 : numéro d'analyse

	n° an.	Fe	Co	Au	S	As	Se	Total
	62	46,1	—	—	52,7	0,05	—	99,0
	63	46,3	0,05	—	53,3	0,03	—	99,7
	64	46,2	0,08	—	53,2	0,28	—	99,7
	65	46,1	0,27	0,15	52,8	—	0,09	99,4
	66	46,0	0,05	—	53,0	—	—	99,1
	67	45,9	0,08	—	52,6	0,07	—	98,7
% pds.	68	45,0	1,19	0,14	52,3	0,08	0,35	99,0
	69	46,4	—	—	52,8	0,03	—	99,2
	70	46,2	0,26	—	53,1	0,07	0,06	99,8
	71	46,4	—	—	53,4	0,05	—	99,9
	72	46,2	0,04	—	53,0	—	—	99,2
	73	46,5	0,07	—	53,7	0,06	—	100,5
	74	45,9	0,06	—	53,3	0,05	—	99,3
								Fe/(S+As)
	62	33,4	—	—	66,5	0,03	—	0,502
	63	33,3	0,03	—	66,7	0,02	—	0,499
	64	33,2	0,06	—	66,6	0,15	—	0,497
	65	33,3	0,19	0,03	66,4	—	0,04	0,501
	66	33,2	0,03	—	66,7	—	—	0,498
	67	33,3	0,06	—	66,6	0,04	—	0,500
% at.	68	32,8	0,82	0,03	66,2	0,04	0,18	0,495
	69	33,5	—	—	66,4	0,02	—	0,505
	70	33,2	0,18	—	66,5	0,04	0,03	0,499
	71	33,2	—	—	66,7	0,03	—	0,498
	72	33,3	0,02	—	66,6	—	—	0,500
	73	33,2	0,05	—	66,7	0,03	—	0,497
	74	33,1	0,04	—	66,9	0,03	—	0,494

TABLEAU 4 - Résultats d'analyse de la pyrite zonée, type 4 (éch. n° 21).
Conditions d'analyse : voir tab. 3

La pyrite formée par déstabilisation de pyrrhotite a une stoechiométrie presque parfaite (Fe/(S+As) = 0,500) ; par contre celle qui remplace la barytine présente un rapport Fe/(S+As) = 0,488, très proche de celui de la pyrite collomorphe observée dans le même échantillon.

Dans les agrégats collomorphes (Fig. 8), ou autres (Fig. 9), on aperçoit une zonation concentrique par rapport à la stoechiométrie. Ainsi, on observe une meilleure stoechiométrie au centre et dans les parties latérales, tandis que près du bord le rapport Fe/(S+As) diminue (Tab. 3 et 4).

1.4 - Isomorphisme

Les métaux de transition Ni, Co, Cu, Zn, remplacent isomorphiquement le fer dans la structure de pyrite (King et al., 1979).

Le **nickel** est rencontré principalement dans la pyrite euhédrale associée à la chalcopyrite, mais sa teneur ne dépasse jamais 0,07 %.

Les teneurs en **cobalt** sont également faibles, surtout dans les pyrites collomorphes (Co ≤ 0,04 %), et apparaissent d'une manière plus significative dans les pyrites recristallisées diagénétiquement (Co ≈ 0,1 %). On rencontre dans cette pyrite la teneur la plus élevée en Co (Co = 1,19 %), plutôt exceptionnelle dans le gisement étudié. On note que la pyrite associée à sphalérite et galène montre des teneurs plus faibles en Co (Co ≈ 0,05 %) que celles associées à la chalcopyrite (Co ≈ 0,08 %). Dans la pyrite du type 4 on observe des teneurs relativement élevées en cobalt (Co ≈ 0,25 %), mais distribuées très irrégulièrement.

Ces faibles teneurs en Co et Ni sont caractéristiques des minéralisations formées à des températures inférieures à 400° C (Klemm, 1965). Aucune corrélation entre Ni et Co n'a pu être mise en évidence.

Les teneurs significatives en **cuivre** dans les pyrites de Munella sont plus fréquentes que celles en Co et Ni. Le cuivre dans la pyrite est à l'état divalent (King et al., 1979), à la différence des autres sulfures, où il est généralement monovalent. CuS_2 à structure de type pyrite a été observé à l'état naturel dans le gisement de Providencia, Espagne (Paniagua, in Moh, 1989), et dans une cheminée hydrothermale du Pacifique Sud (Oudin et al., 1990). Cette phase est stable en milieu alcalin.

On remarque l'absence de corrélation entre la teneur en cuivre et le type de pyrite, alors qu'il existe une très forte corrélation positive entre la teneur en cuivre et la présence de la chalcopyrite. La teneur en Cu dans les pyrites des minéralisations pyriteuses, massives ou disséminées, collomorphes ou non, dépasse

rarement 0,1 % (Tab. 1 en annexe). Par contre, la pyrite associée à la chalcopyrite contient jusqu'à 0,4 % de Cu, ce qui correspond à 0,8 mol. % CuS_2.

Le mode d'incorporation de Zn dans la pyrite n'est pas encore très clair, et on ne dispose pas de données sur l'existence d'un composé ZnS_2 à l'état naturel, contrairement à ce qui a été prouvé pour les autres métaux de transition (Mn, Cu). Jusqu'à présent, on rattache généralement les teneurs en Zn aux micro-inclusions de sphalérite dans la pyrite (Eremin, 1983).

Les teneurs en **zinc** dans les pyrites de Munella varient du seuil de détection à 2,3 %. Les pyrites microcristallines associées à la sphalérite révèlent des teneurs qui dépassent 1 %. Ces valeurs peuvent être dues à l'influence des micro-inclusions de sphalérite. On rencontre également des teneurs de l'ordre de 0,n % de Zn dans les pyrites associées ou non à la sphalérite, mais exemptes de toute inclusion visible.

Dans la pyrite, on rencontre également des teneurs significatives en **Au**, même si elles sont proches du seuil de détection (s_{Au} = 0,12 wt. %). Ces valeurs ne sont pas corrélées aux teneurs en As, contrairement à ce qui a été observé ailleurs (Cook et al., 1990). Par contre, il existe une certaine affinité entre Au et Co.

L'arsenic se rencontre fréquemment dans les pyrites de Munella. Il atteint des teneurs de quelques %, remplaçant isomorphiquement le soufre. On rencontre dans les pyrites des types 1 et 4 les teneurs les plus élevées en As (en moyenne 0,7 % pour le type 1, et 0,63 % pour le type 4). Par contre, dans la pyrite du type 3, on observe une très grande différence, quant à la teneur en As, entre celle associée à la chalcopyrite et celle associée à la sphalérite. La pyrite associée à la chalcopyrite dans une minéralisation en filonets ne contient presque pas d'arsenic ; par contre, la pyrite associée à la sphalérite, y compris dans la minéralisation en filonets, révèle des teneurs élevées en arsenic (As $\approx$ 1 %). La plus forte teneur en arsenic (As = 5,8 %) a été rencontrée dans une pyrite collomorphe associée à la sphalérite et à la galène. Dans la minéralisation pyriteuse disséminée, la teneur en arsenic dépend de la taille des cristaux. Ainsi, la pyrite microcristalline (< 0,1 mm) est plus riche en arsenic (As $\approx$ 1,5 %), tandis que dans les plus gros cristaux on observe une distribution hétérogène de ces teneurs. En général, on rencontre des teneurs plus élevées au centre qu'à la périphérie. Dans les cristaux composés de plusieurs couches, cette distribution est plus irrégulière (éch. n° 21 et 66).

Le **sélénium** est un élément peu fréquent dans le gisement de Munella ; les teneurs les plus élevées se rencontrent dans la pyrite (Se = 0,35 %). Il a été dosé en teneur significative uniquement dans la pyrite collomorphe, ce qui s'explique

par la tendance des sulfures à incorporer plus de Se à basse température (Yamamoto, 1976 ; Von Damm et al., 1985).

Les fortes et très irrégulières variations des teneurs en sélénium dans un même cristal de pyrite (de 0,0 à 0,35 % Se) peuvent s'expliquer par une redistribution des éléments-traces lors d'un métamorphisme post-minéralisation (formation des pyrites du type 4).

PLANCHE V

PHOTO 25 - Texture collomorphe à chalcopyrite, sphalérite, pyrite, marcasite. La chalcopyrite, qui se situe au centre des concrétions, inclut de fins cristaux cubiques de pyrite, partiellement corrodés (en bas à gauche). La cristallisation a continué avec la sphalérite, qui réalise le passage de la texture bien cristallisée à la texture collomorphe, et alterne avec pyrite et marcasite.
barre = 100 µm, ; L.N. ; éch. n° 3.

PHOTO 26 - L'alternance des couches de pyrite et de marcasite dans les parties externes des concrétions. La marcasite devient majoritaire près du bord. Les plans de macle de la marcasite sont perpendiculaires aux bordures des couches et parallèles à la direction de croissance.
barre = 100 µm, ; L.L.P. ; éch. n° 3.

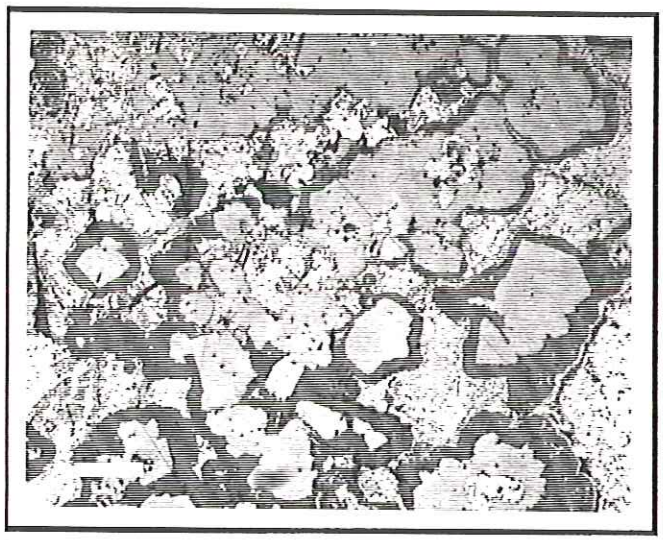
PHOTO 27 - Alternance de chalcopyrite (gris clair) et sphalérite (gris) autour d'un agrégat de cristaux automorphes de pyrite (blanc).
barre = 100 µm, ; L.N. ; éch. n° 13.

PHOTO 28 - Centre de la photo : framboïde de pyrite dans le quartz ; en bas à droite : coeur d'un cristal de pyrite composé de framboïdes et de quartz.
barre = 50 µm ; sous huile ; éch. n° 129.

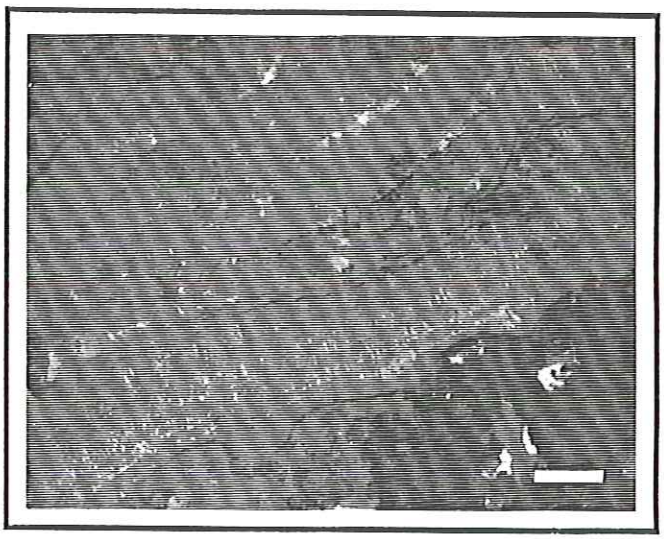
PHOTO 29 - Sphérolite de pyrite, chalcopyrite et bornite avec plusieurs centres de cristallisation. La pyrite a une structure fibroradiée.
MEB éch. n° 129.

PHOTO 30 - Sphérolites de pyrite, bornite et chalcocite. Le coeur des sphérolites est composé de bornite avec des micro-inclusions de chalcocite. Ces micro-inclusions sont distribuées de façon concentrique. La pyrite automorphe a des sections caractéristiques des cristaux cubiques.
barre = 50 µm ; sous huile ; éch. n° 129.

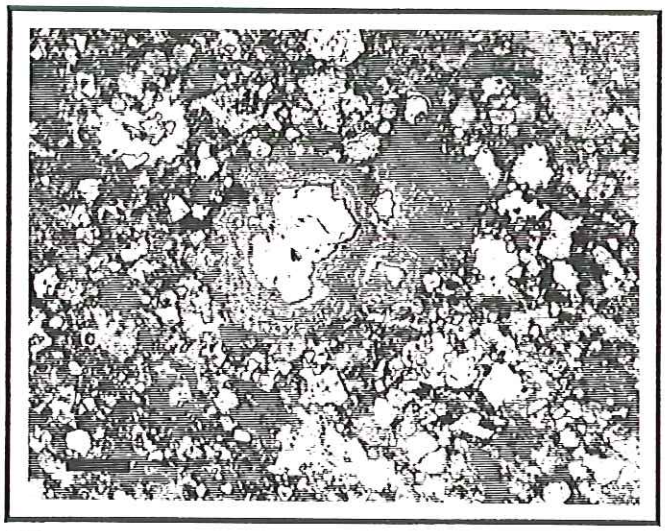
PLANCHE V



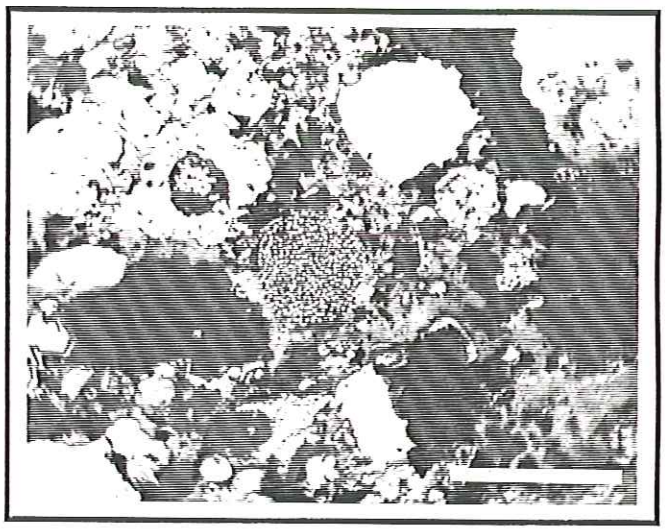
25



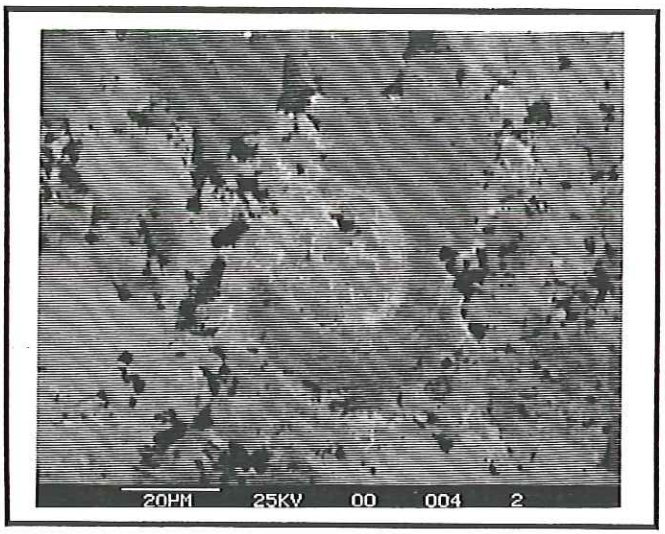
26



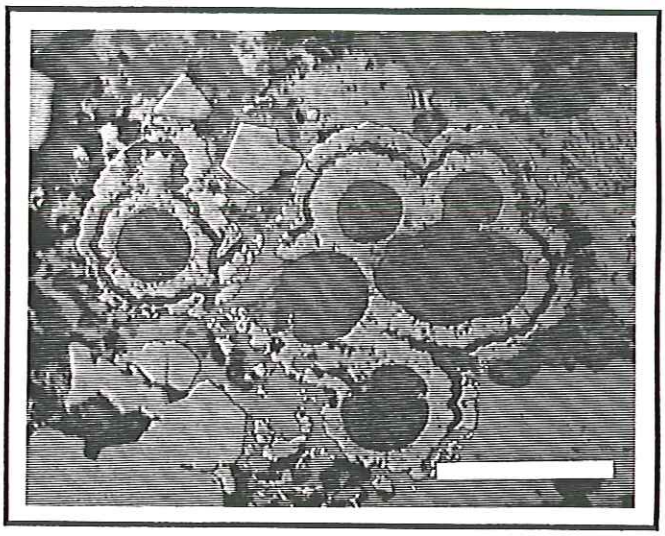
27



28



29



30

PLANCHE VI

PHOTO 31 - Sphérolites de pyrite, chalcopyrite et bornite dans une matrice de même composition. La pyrite automorphe de la matrice est partiellement corrodée par la bornite.
barre = 10 µm ; sous huile ; éch. n° 129.

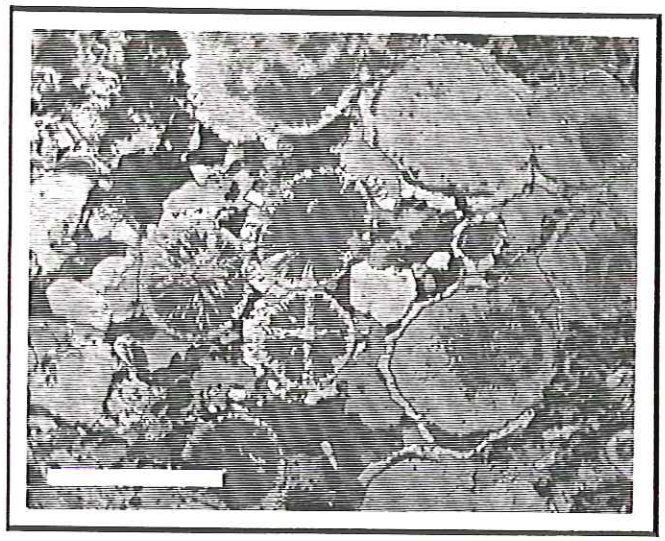
PHOT0 32 - Détail de la photo 2. La pyrite en bordure de sphérolite a tendance à former des cristaux négatifs cuboctaédriques. Le noyau de pyrite est lié aux bordures par des branches orthogonales, développées selon (100).
MEB éch. n° 129.

PHOTO 33 - Pyrite squelettique dendritique dans une matrice de quartz. Les branches dendritiques suivent les directions orthogonales.
barre = 50 µm ; sous huile ; éch. n° 7.

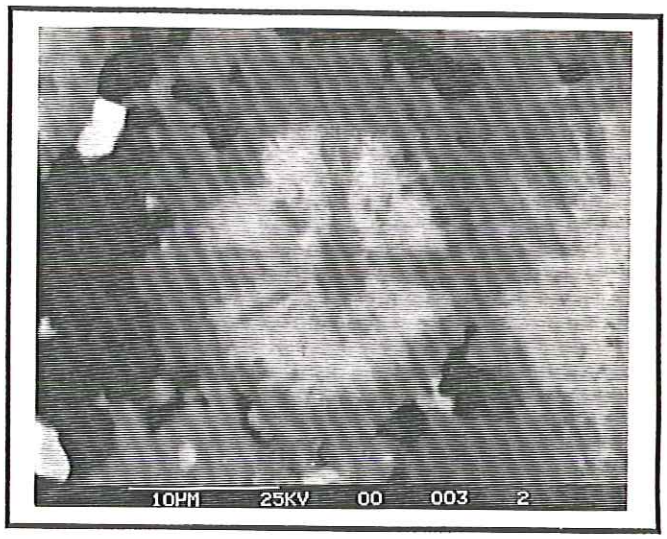
PHOTO 34 - Cristal négatif cubique de pyrite constitué d'un germe cubique et des branches orthogonales de pyrite développées selon [100]. Ces branches réalisent la jonction du cristallite central avec les faces (100) du cristal négatif.
barre = 50 µm ; sous huile ; éch. n° 7

PHOTO 35 - Pyrite dendritico-concrétionnaire dans une matrice de sphalérite. Les dendrites radiales constituent des zonations concentriques.
barre 100 µm, L.N. éch. n° 127.

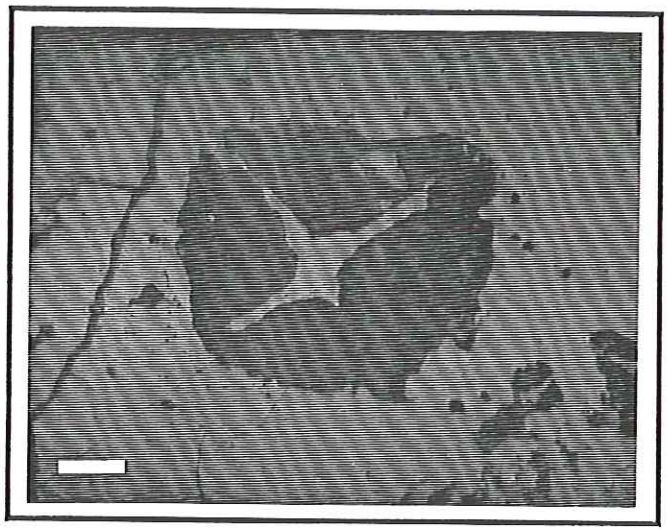
PHOTO 36 - Pyrite dendritique dans une matrice de sphalérite. Les dendrites sont mieux développées selon certaines directions qui peuvent correspondre à des orientations cristallographiques spécifiques.
barre = 50 µm ; sous huile ; éch. n° 14.



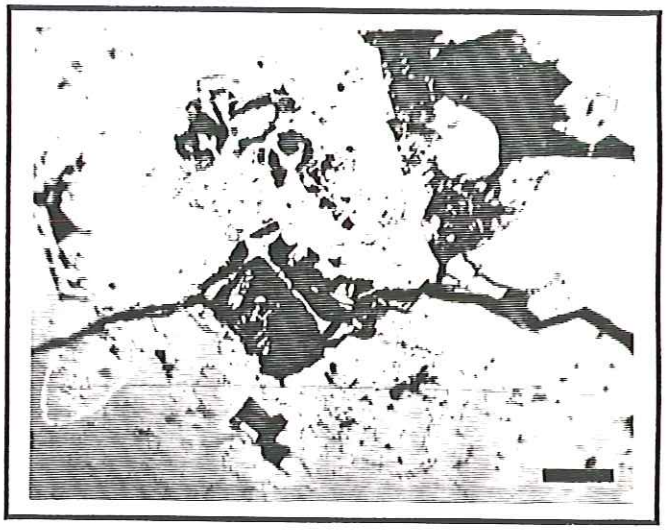
31



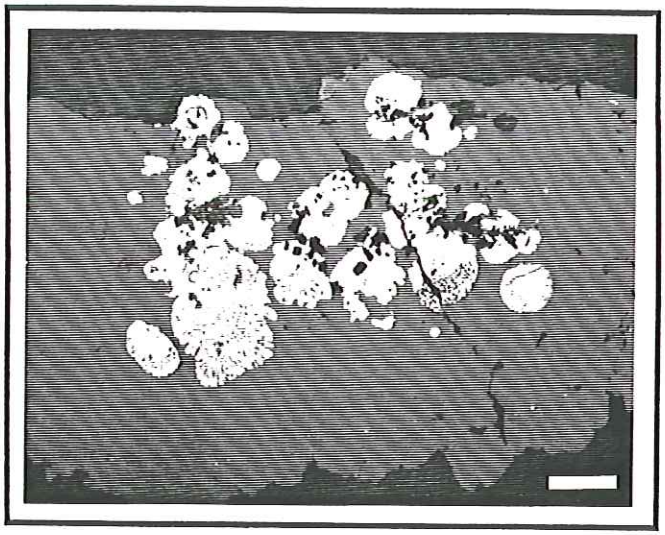
32



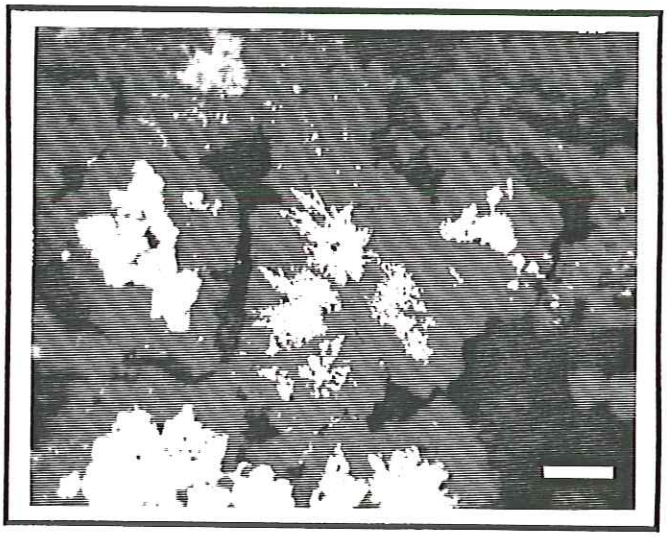
33



34



35



36

PLANCHE VII

PHOTO 37 - Au centre de la photo : galène avec un arrachement typique triangulaire. Le quartz et la pyrite entourent la galène. La pyrite fissurée résulte du métamorphisme diagénétique de la marcasite.
barre = 100 µm, ; L.N. ; éch. n° 63.

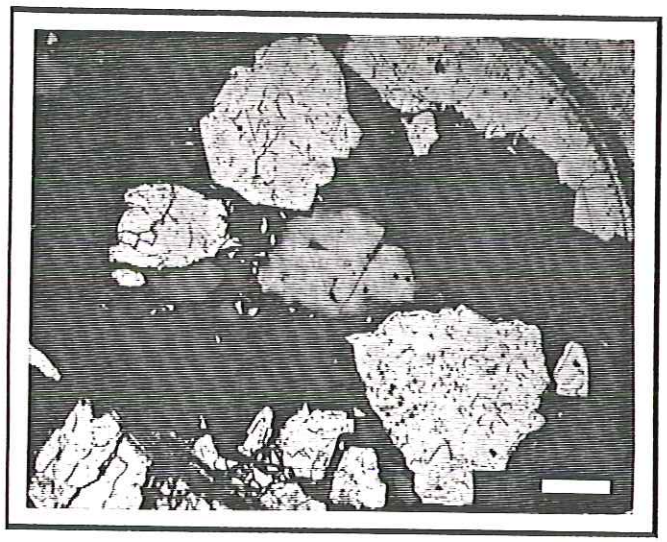
PHOTO 38 - Reliques de pyrite corrodée par la chalcopyrite, entourée de sphalérite et quartz.
barre = 100 µm, ; L.N. ; éch. n° 48

PHOTO 39 - Concrétion de pyrite. Le centre de la concrétion est constitué d'un grain automorphe de pyrite, et la bordure de pyrite bien cristallisée, qui présente des faces cristallines au contact avec le quartz. La limite entre les couches de pyrite est marquée par des liserés de chalcopyrite. Au coeur de la concrétion on a une construction fibroradiée de pyrite et chalcopyrite.
barre = 100 µm. ; L.N. ; éch. n° 15.

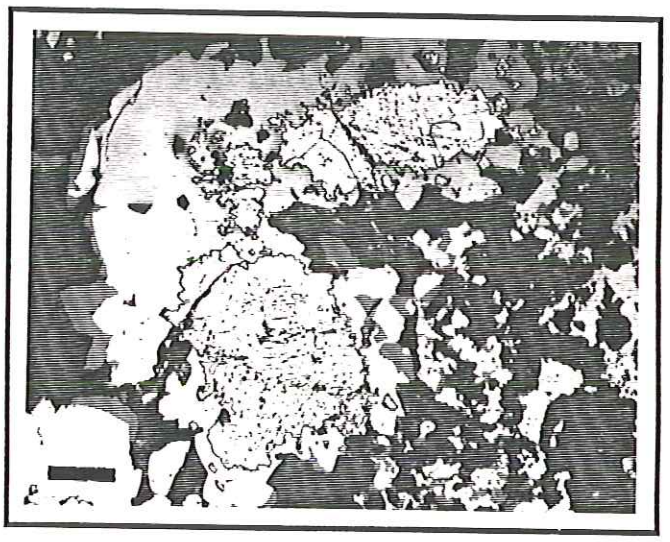
PHOTO 40 - Cristaux cubiques de pyrite (blanc) avec une bordure fibroradiée pyrite-chalcopyrite, dans un ciment pyriteux. Au contact du quartz (noir à droite de la photo) la pyrite est mieux cristallisée et forme des faces cristallines (100). En bas à gauche, la pyrite au contact de chalcopyrite (gris clair) et tennantite (gris) constitue des cristaux très fins. La tennantite constitue des cristaux automorphes englobés par la chalcopyrite.
barre = 100 µm. ; L.N. ; éch. n° 15.

PHOTO 41 - Pyrite recristallisée diagénétiquement (type 2). Au coeur des cristaux sont préservées des reliques de la texture collomorphe.
barre = 100 µm, ; L.N. ; éch. n° 12.

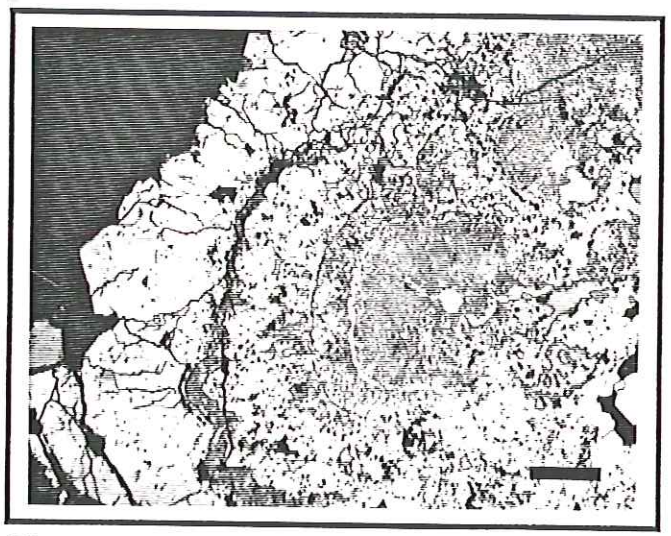
PHOTO 42 - Sphérolite à faciès "melnicovite" entouré de chalcopyrite et de quartz. Dans la partie centrale de la photo on repère un sphérolite fracturé.
barre = 100 µm, ; L.N. ; éch. n° 14.



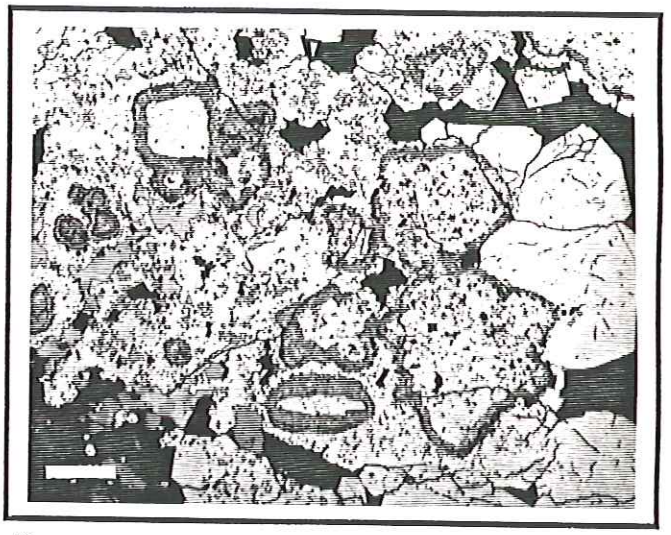
37



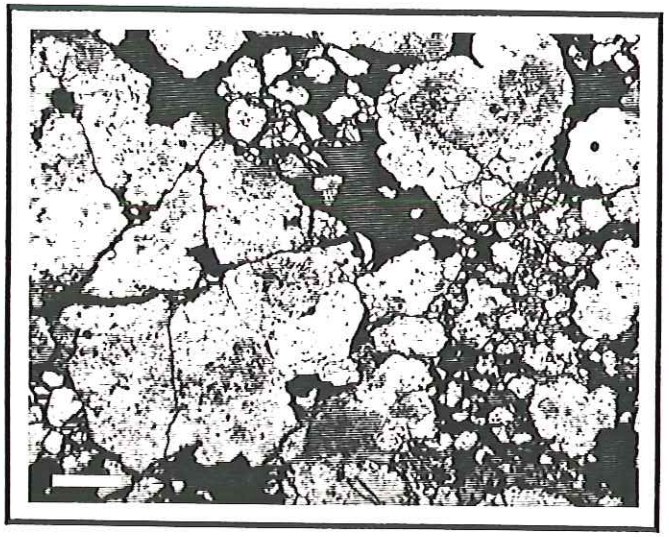
38



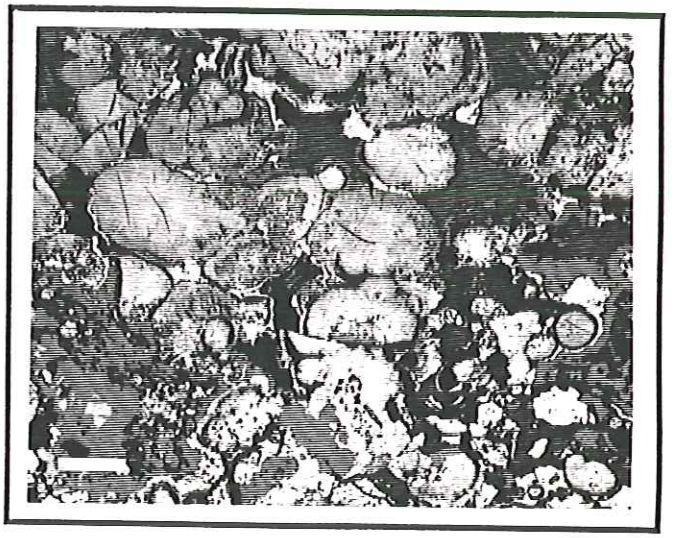
39



40



41



42

PLANCHE VIII

PHOTO 43 - Pyrite zonée. Une zonation primaire se poursuit sans interruption d'un cristal à l'autre. Par contre, la zonation de croissance des différents cristaux ne tient pas compte de cette première zonation. Zonations mises en évidence par ternissure des surfaces.
barre = 100 µm, ; L.N. ; éch. n° 9.

PHOTO 44 - Pyrite zonée. Les faces successives des cristaux de pyrite alternent avec la pyrite collomorphe. La pyrite cristalline occupe le coeur et la bordure des agrégats. Zonation mise en évidence par ternissure des surfaces.
barre = 100 µm, ; L.N. ; éch. n° 9

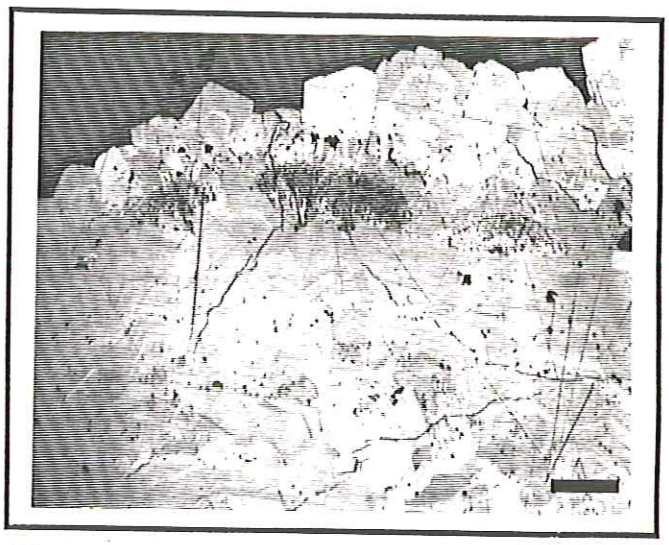
PHOTO 45 - Pyrite zonée. La zonation est marquée par l'alignement des cavités. L'anisotropie de cette pyrite ne tient pas compte de la zonation.
barre = 100 µm, ; L.N. ; éch. n° 21

PHOTO 46 - Forte anisotropie de la pyrite, qui ne suit pas la zonation concentrique des cristaux.
barre 1 mm ,L.P. éch. n° 20.

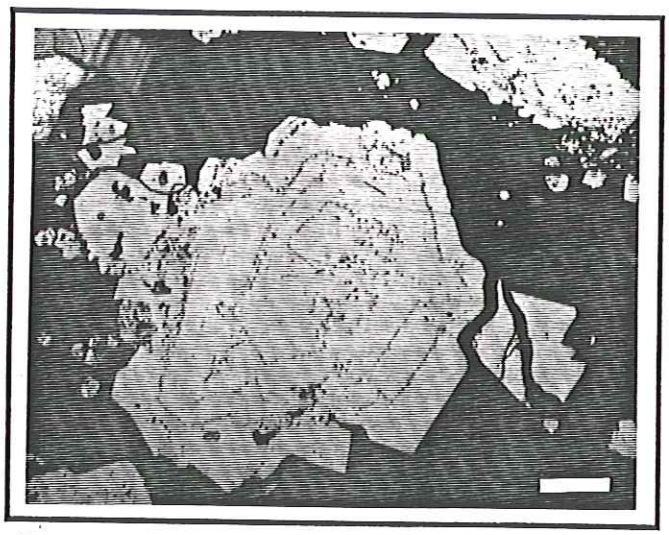
PHOTO 47 - Cristal de pyrrhotite pseudomorphosé en pyrite (aspect lamellaire) entouré de marcasite (blanc) et de chlorite (noir).
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 9

PHOTO 48 - Détail de la photo 47 ; marcasite (gris clair à gris) développée sur le cristal de pyrrhotite pseudomorphosé en pyrite (aspect lamellaire). Les parties les plus claires de la marcasite sont enrichies en As.
MEB, éch. n° 62.

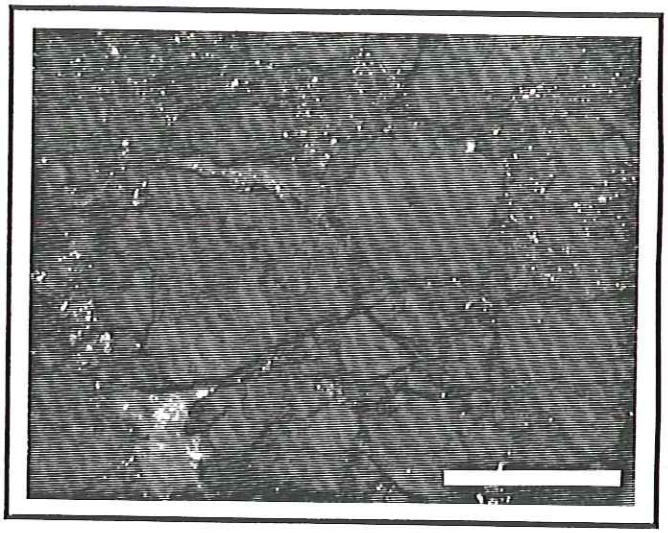
43



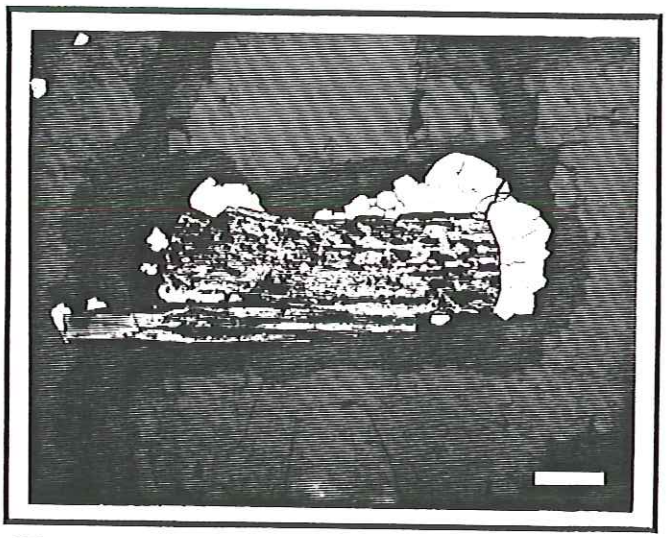
44



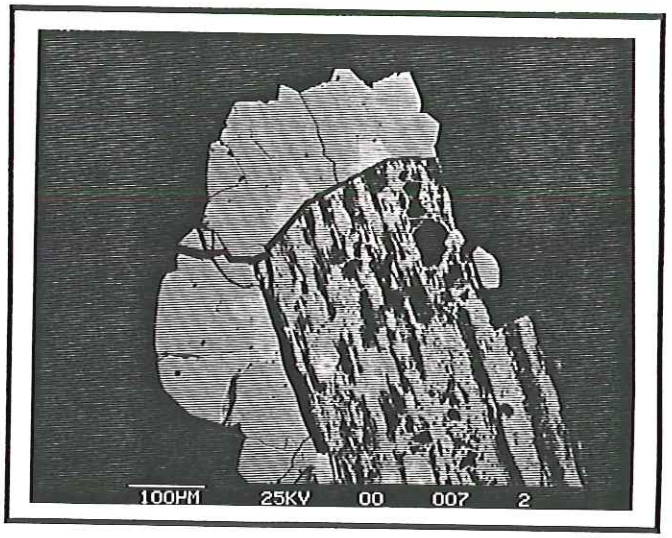
45



46



47



48

PLANCHE IX

PHOTO 49 - La pyrite xénomorphe cimente les agrégats isométriques d'opale.
barre = 200 µm ; L.N. ; éch. n° 22.

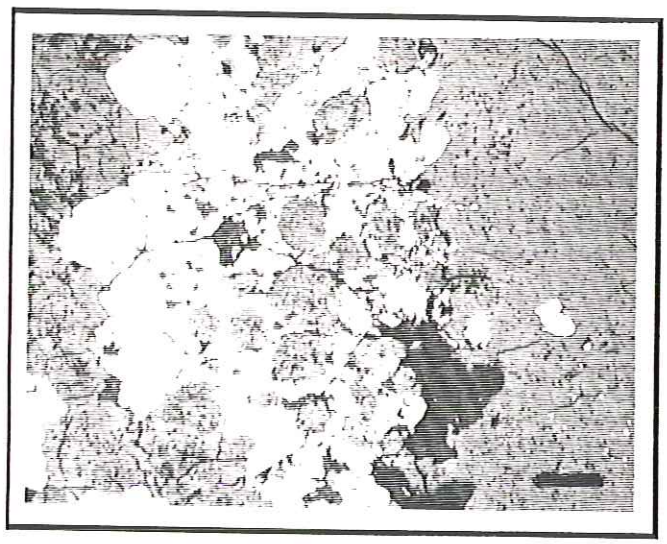
PHOTO 50 - Veinule de pyrite-chalcopyrite-quartz. La pyrite {100} est développée, en partie, aux dépends de la roche.
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 35.

PHOTO 51 - Pyrite automorphe disséminée dans la roche spilitique. On voit une distribution zonaire des grains selon leur taille.
barre 400 µm, L.N. éch. n° 33.

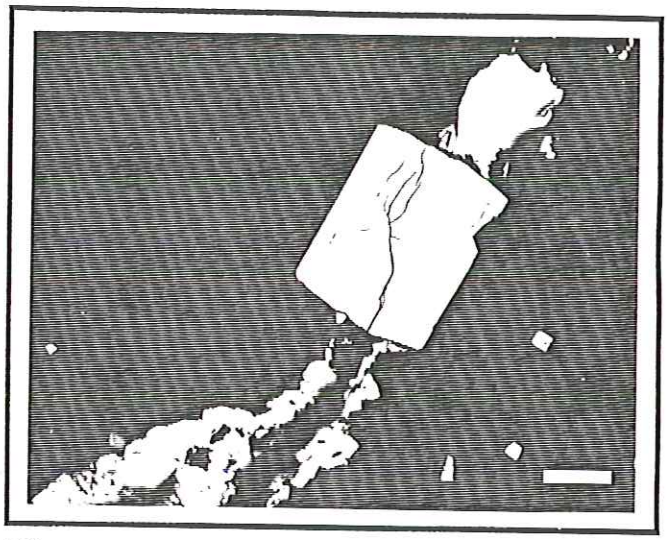
PHOT0 52 - Reliques d'une couche recristallisée de pyrite collomorphe dans la chalcopyrite.
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 38.

PHOTO 53 - Cristaux automorphes {100} de pyrite en association avec chalcopyrite, tennantite et quartz. Le coeur des cristaux de pyrite est poreux.
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 23

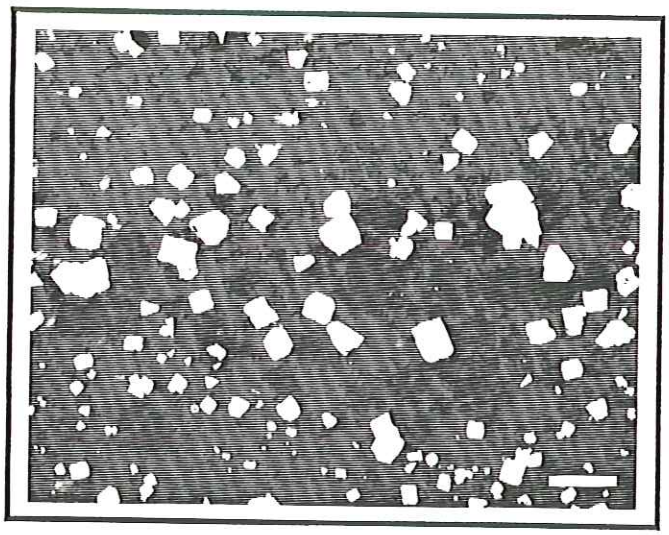
PHOTO 54 - Cristaux de pyrite développés autour d'un minéral de titane et actuellement décomposés et partiellement remplacés par le quartz.
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 45



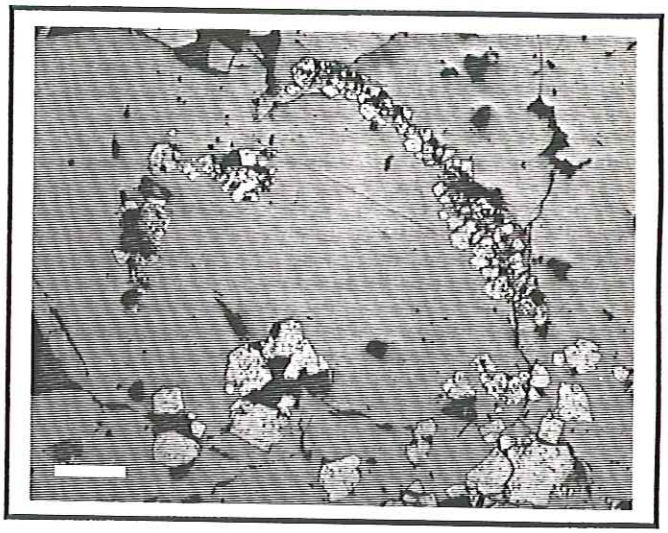
49



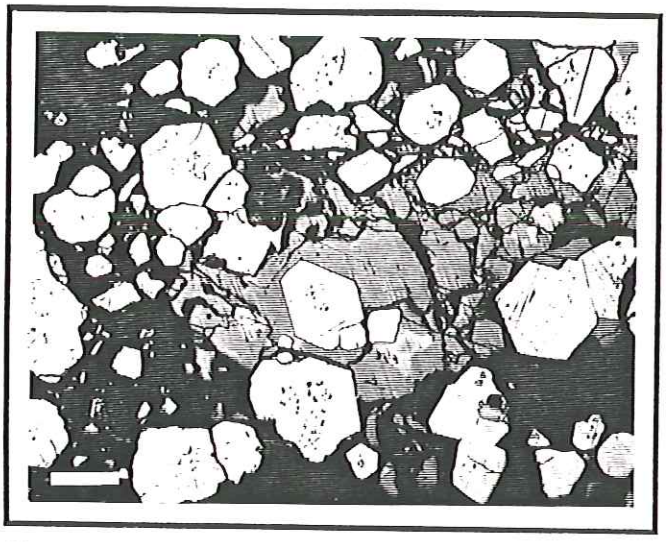
50



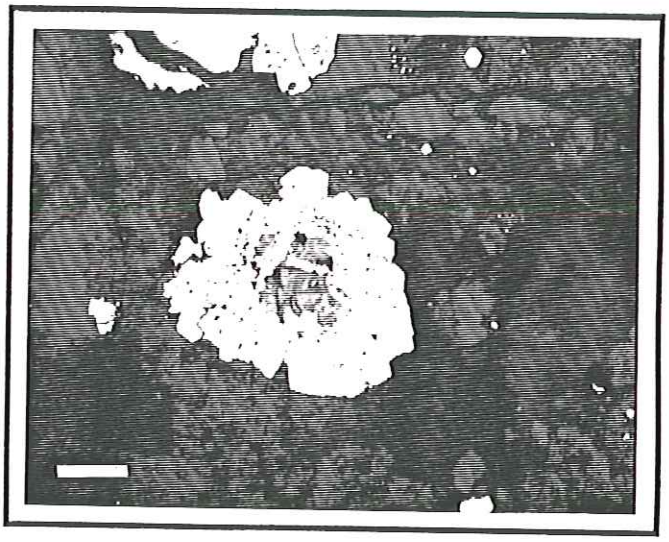
51



52



53



54

2 - MARCASITE

2.1 - Morphologie

La marcasite apparaît dans les minéralisations situées au sein des spilites, ou en contact avec des spilites et des kératophyres. On la trouve aussi bien dans la minéralisation massive que dans le type disséminé. La marcasite se présente sous forme de plages irrégulières, souvent incluses dans la pyrite (éch. n° 15, 16, 17 et 63), et en aiguilles (éch. n° 12 et 52).

Dans la minéralisation à texture collomorphe, située à la base des spilites, on rencontre de la marcasite fibreuse, mal cristallisée, associée à de la pyrite sous le faciès "melnicovite", ou des couches constituées de marcasite cristallisée en aiguilles alternant avec des couches de pyrite en cristaux visibles (photo 26). Ces cristaux aciculaires de marcasite ont une orientation radiale, perpendiculaire aux bordures des couches, et parallèle à la direction de croissance des concrétions.

On observe également de la marcasite en plages xénomorphes, fissurées (photo 58), ayant l'aspect d'un gel desséché et recristallisé dans des conditions de basse température (< 250° C) et d'un pH acide (Murowchick et al., 1984).

La marcasite bien cristallisée apparaît aussi dans les agrégats zonés de pyrite ; elle présente des plans de macle perpendiculaires aux zones de croissance (éch. n° 50, 52). Elle est fissurée et occupe généralement le coeur de ces agrégats (photo 58). Les fissures remplies de chalcopyrite rétrécissent et même disparaissent en entrant dans la pyrite (photo 57).

Très particulier est le développement de la marcasite en épitaxie sur les faces (100) de pyrite (photo 20), ou sur la pyrrhotite pseudomorphosée en pyrite (photo 48). Dans les deux cas, l'anisotropie met en évidence des plans de macle perpendiculaires aux faces des supports et aux zones de croissance (photo 48).

Dans les minéralisations filoniennes, la marcasite forme des cristaux relativement isométriques, inclus dans la pyrite, ou des agrégats arrondis à structure radiale (photo 55).

La marcasite remplit également des microveinules anastomosées dans la roche spilitique (photo 56).

Dans la minéralisation à sphalérite-arsénopyrite, on observe trois types de marcasite. La marcasite de première génération est associée à l'arsénopyrite microcristalline disséminée dans la roche, où elle forme des cristaux aciculaires moins bien développés que ceux observés dans les agrégats radiaux décrits plus

haut. Un autre type de marcasite est constitué d'une alternance arsénopyrite-marcasite cristallisée autour des reliques d'un minéral de titane remplacé par le quartz. Cette marcasite est constituée de plages monocristallines, non maclées (photo 23). Dans le même échantillon, on retrouve un remplacement de pyrrhotite par marcasite, pyrite et galène (photo 59), qui ressemble à celui décrit par Marcoux et al. (1985) dans les minéralisations aurifères de Pontvieux-Labessette (photo 60).

2.2 - Composition chimique

- Stoechiométrie

La composition chimique de la marcasite varie légèrement d'un type de minéralisation à l'autre. On peut remarquer une meilleure stoechiométrie de la marcasite mal cristallisée, avec $Fe/(S+As)_{at.} \approx 0,502$, par rapport à la marcasite bien cristallisée, avec $Fe/(S+As)_{at.} = 0,493$.

Les analyses chimiques révèlent un léger excès de S dans la marcasite développée en épitaxie sur les faces (100) de pyrite (éch. n° 16), ou des reliques de pyrrhotite (éch. n° 63), ainsi que dans celle incluse en plages isométriques dans la pyrite (éch. n° 50). Par contre, la marcasite des gels desséchés, mal cristallisée, a une meilleure stoechiométrie (Tab. II en annexe).

- Isomorphisme

Comme dans la pyrite, l'arsenic est l'élément principal qui remplace le soufre. Sa teneur varie de 0,2 à 2,0 %. La marcasite mal cristallisée contient légèrement plus de As (As = 0,4 % en poids) que la marcasite maclée en épitaxie sur la pyrite ou pyrrhotite (As = 0,2 % en poids). La plus riche en As est la marcasite en inclusions dans la pyrite (As = 2,0 % en poids), associée à pyrite, sphalérite, galène et barytine.

Parmi les cations remplaçant le fer, notons la présence de cuivre ($\leq$ 0,2%) dans la marcasite de la minéralisation massive, et son absence dans la marcasite des minéralisations disséminées.

On relève également des traces de cobalt (Co $\approx$ 0,04%) ; par contre, Ni et Zn n'ont pas été détectés en teneur significative.

L'or a été détecté uniquement dans la marcasite mal cristallisée (Au = 0,13%).

PLANCHE X

PHOTO 55 - Globules de marcasite en cristallisation radiale de marcasite.
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 52.

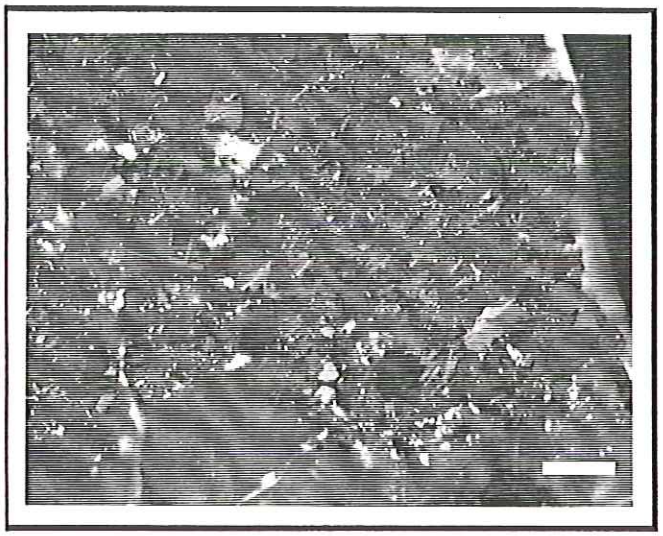
PHOTO 56 - Microveinules anastomosées de marcasite dans la roche spilitique.
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 62..

PHOTO 57 - Marcasite (anisotrope) fissurée ; les fissures sont remplies de chalcopyrite (gris) ; elles rétrécissent, et même disparaissent, en rentrant dans la pyrite (gris clair).
barre = 100 µm, ; L.N. ; éch. n° 50.

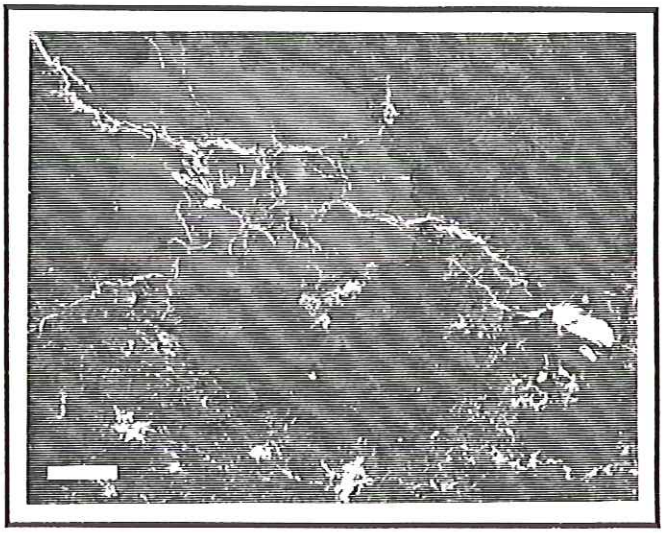
PHOTO 58 - Marcasite (anisotrope) au coeur de cristaux automorphes de pyrite (gris clair) isotrope. Les plans de macle ont généralement une direction perpendiculaire aux plans de croissance.
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 50.

PHOTO 59 - Pyrrhotite remplacée par pyrite, marcasite et galène.
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 123.

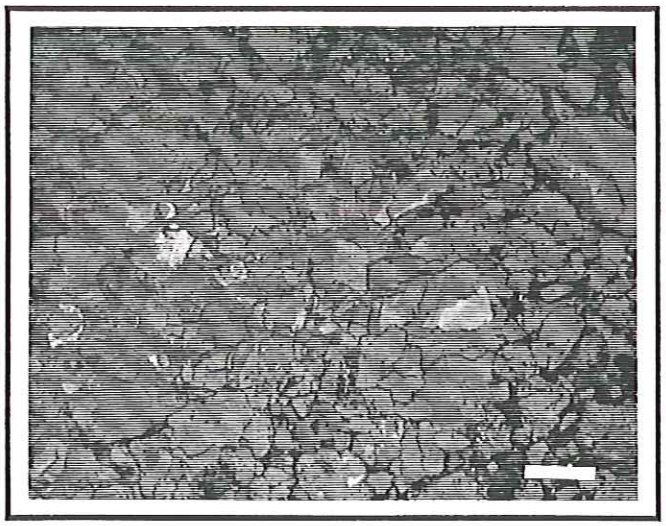
PHOTO 60 - Marcasite (blanche fibreuse), arsénopyrite (blanche) et galène (gris clair) pseudomorphosant la pyrrhotite.
barre = 100 µm ; L.N. (Massif Central).



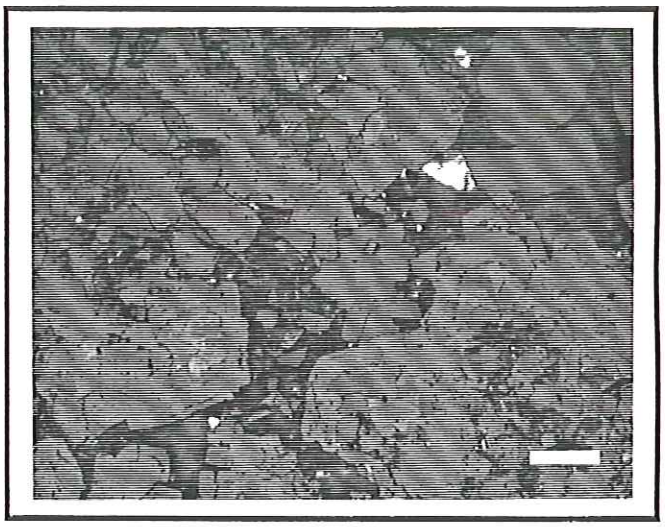
55



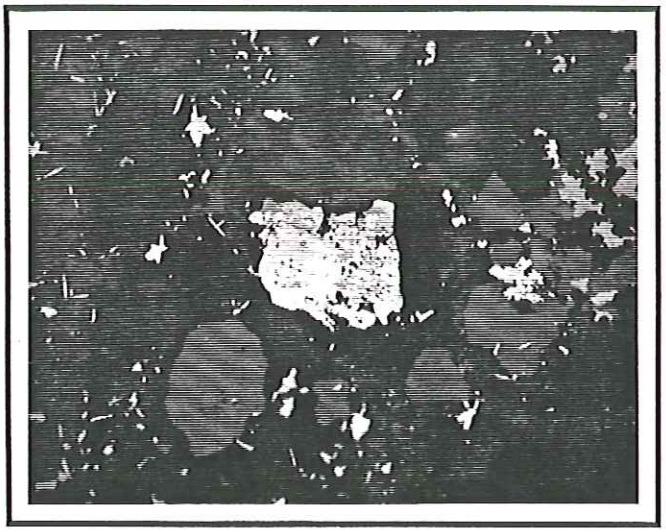
56



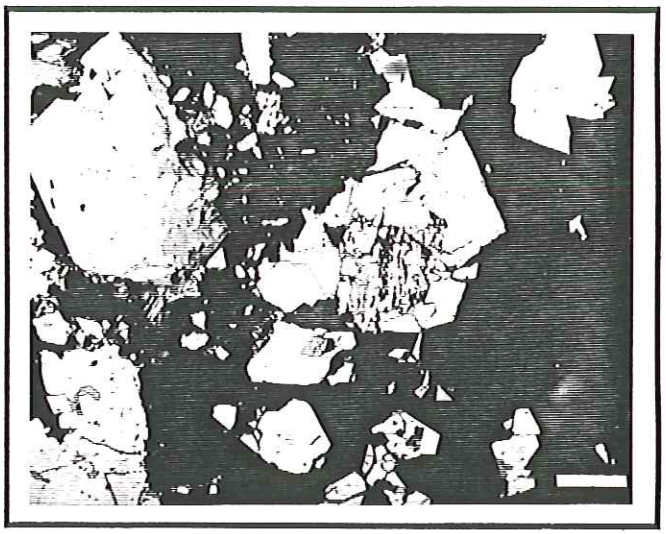
57



58



59



60

3 - ARSENOPYRITE

3.1 - Morphologie

L'arsénopyrite a été observée uniquement dans un échantillon de la minéralisation filonienne, juste au-dessous de la minéralisation massive polymétallique située au contact spilite/kératophyre (éch. n° 123), où elle constitue 15 % du volume total du minerai, ou 50 % des sulfures présents dans ce minerai. L'arsénopyrite forme des cristaux automorphes à section rhombique d'une taille de 0,01 à 0,2 mm. Les plus grands cristaux se sont développés là où il y a la plus grande concentration en sulfures (sphalérite et galène). En revanche, les cristaux les plus fins sont dispersés dans la roche avec les autres sulfures. On constate l'existence d'une corrélation positive entre la taille des cristaux et la quantité de sulfures précipités. Les cristaux d'arsénopyrite sont souvent maclés. Les macles en étoile avec plan de macle (102) sont très fréquentes parmi les cristaux fins disséminés dans la roche (photo 62). Par contre, les agrégats losangiques, présentant parfois des textures dentelées (photo 64), sont plus fréquents dans l'arsénopyrite associée à la sphalérite et à la galène.

Nous avons rencontré de l'arsénopyrite en plages xénomorphes alternant avec la marcasite bordée d'une couche fine (≈ 10 μ) de microcristaux d'arsénopyrite (photo 23). Cette arsénopyrite s'est développée sur un support d'ancien minéral titanifère, tout d'abord déstabilisé et remplacé par le quartz, repris ensuite par les cristaux automorphes d'arsénopyrite. La texture zonée des cristaux d'arsénopyrite développés dans l'ancien minéral de Ti doit correspondre à une zonation créée au cours du lessivage de ce minéral par les solutions hydrothermales. On rencontre également des cristaux d'arsénopyrite en croissance libre sur un support de sphalérite (photo 65).

Les observations au microscope électronique mettent en évidence une zonation (photo 64) qui nous permet de deviner un changement de l'habitus des cristaux en fin de croissance. Ainsi, au coeur des cristaux allongés, on observe une croissance selon les faces (101) et (012), tandis que dans les phases finales l'arsénopyrite, appauvrie en As, se développe selon les plans de croissance (010) (photo 64).

L'arsénopyrite a pseudomorphosé la pyrrhotite, soit en s'associant à la pyrite et à la marcasite (photo 59), soit en épousant la forme des cristaux originels de pyrrhotite (photo 66).

L'arsénopyrite est corrodée par la galène, la sphalérite et le quartz (photo 61). En tenant compte des textures observées, deux maxima dans la précipitation de l'arsénopyrite peuvent être suggérés. Lors du premier maximum, il y a eu formation de grands cristaux d'arsénopyrite associés à la sphalérite, la galène et la marcasite, tandis que lors du second, il y a eu formation de cristaux fins associés au quartz, à la marcasite et à une faible quantité de sphalérite, galène, pyrite et chalcopyrite.

3.2 - Composition chimique

La composition de l'arsénopyrite a été étudiée à la microsonde électronique avec un temps de comptage de 10" pour les éléments les plus communs. Pour Au, des analyses avec un temps de comptage de 60" ont été effectuées. La zonation des cristaux, mise en évidence par microscopie électronique, a été également examinée à la microsonde électronique.

- Eléments majeurs

En ce qui concerne les éléments majeurs, on constate une variation des teneurs en **fer** de 32,5 à 34,8 %, totalement indépendante des variations des teneurs en soufre et en arsenic, mais très faible si on tient compte de l'erreur relative δ = 0,8 %. La teneur minimale en Fe est de 32,5 %, ce qui correspond à 0,977 unités formulaires. Ce déficit peut être comblé par l'arsenic et l'antimoine (Johan et al., 1989 - Tab. 5). On rencontre également des déficits en fer moins prononcés (anal. 42 et 57) complétés entièrement par Sb.

Les micro-analyses révèlent de très fortes variations de la teneur en **arsenic** (de 41,6 à 52,8 %, correspondant à 0,888 et 1,183 atomes dans l'unité formulaire calculée sur la base de 3 atomes - Tab. 5). Ces variations apparaissent également au sein d'un même grain d'arsénopyrite (Tab. 6).

Le **soufre** présente une forte variation (de 15,9 à 21,9 %, correspondant à 0,833 et 1,094 atomes dans l'unité formulaire), qui se corrèle d'une manière inverse avec l'arsenic (Fig. 10).

Suite aux fortes variations des teneurs en S et As, on a un rapport As/S qui varie de 0,811 à 1,421. Dans un seul grain, ce rapport varie de 0,867 à 1,421 (Tab. 5). Nous avons observé cependant, au coeur des cristaux, une alternance de couches fines (1 à 2 µm d'épaisseur) traduisant des teneurs très variables en As et S.

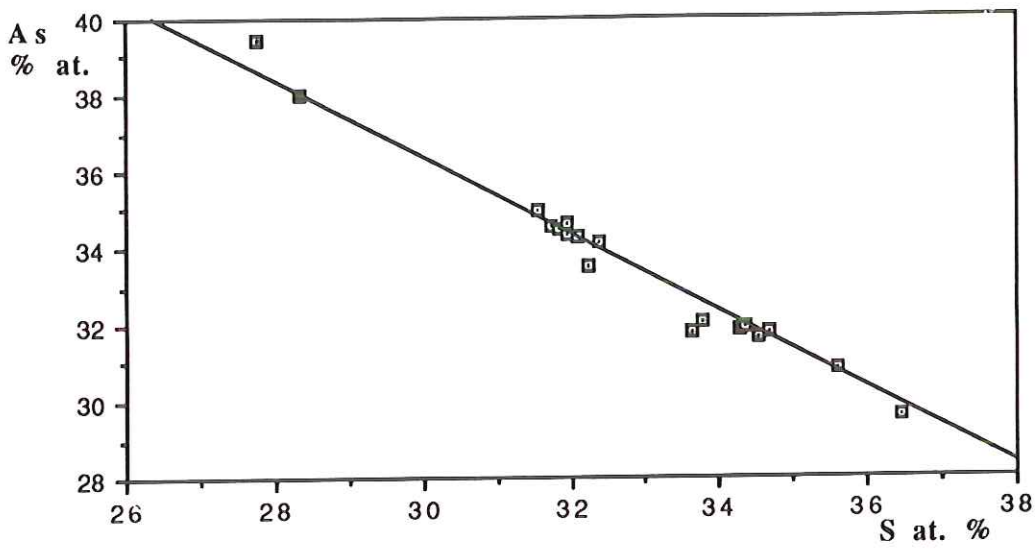


FIGURE 10 - Corrélation entre As et S. Les analyses, en-dessous de la droite de corrélation, contiennent du Sb qui occupe les sites de As. Dans les analyses, au-dessus de cette droite, l'excès de As occupe les sites de Fe.

N°. anal.	Fe	Co	As	Sb	S	As/S	As+S	Remarques
42	0,9906	—	0,9615	0,0330	1,0128	0,9493	1,9743	bordure
43	0,9771	0,0033	1,1826	0,0033	0,8325	1,4205	2,0151	
44	0,9978	—	0,9579	0,0129	1,0305	0,9295	1,9884	bordure
45	0,9975	0,0030	1,0377	0,0030	0,9585	1,0826	1,9962	
46	1,0020	0,0012	0,9255	0,0021	1,0680	0,8666	1,9935	bordure
48	1,0134	—	0,9489	0,0015	1,0356	0,9163	1,9845	bordure
49	0,9987	—	1,0281	0,0087	0,9627	1,0679	1,9908	
50	1,0011	0,0042	1,1400	0,0033	0,8499	1,3413	1,9899	
51	0,9999	0,0033	0,9561	0,0102	1,0287	0,9294	1,9848	bordure
52	1,0026	0,0018	1,0299	0,0069	0,9588	1,0742	1,9887	
53	0,9948	0,0051	1,0236	0,0045	0,9714	1,0537	1,9950	
54	1,0035	0,0009	0,9528	0,0015	1,0404	0,9158	1,9932	bordure
55	0,9954	0,0033	0,8877	0,0186	1,0941	0,8114	1,9818	centre
56	1,0008	0,0036	1,0374	0,0066	0,9519	1,0898	1,9893	
57	0,9951	0,0018	1,0053	0,0306	0,9669	1,0397	1,9722	
58	0,9948	0,0027	1,0491	0,0063	0,9468	1,1080	1,9959	
59	1,0002	0,0039	1,0353	0,0048	0,9552	1,0839	1,9905	
61	0,9999	0,0021	0,9531	0,0357	1,0089	0,9447	1,9620	

TABLEAU 5 - Formules de l'arsénopyrite calculées sur la base de 3 atomes.

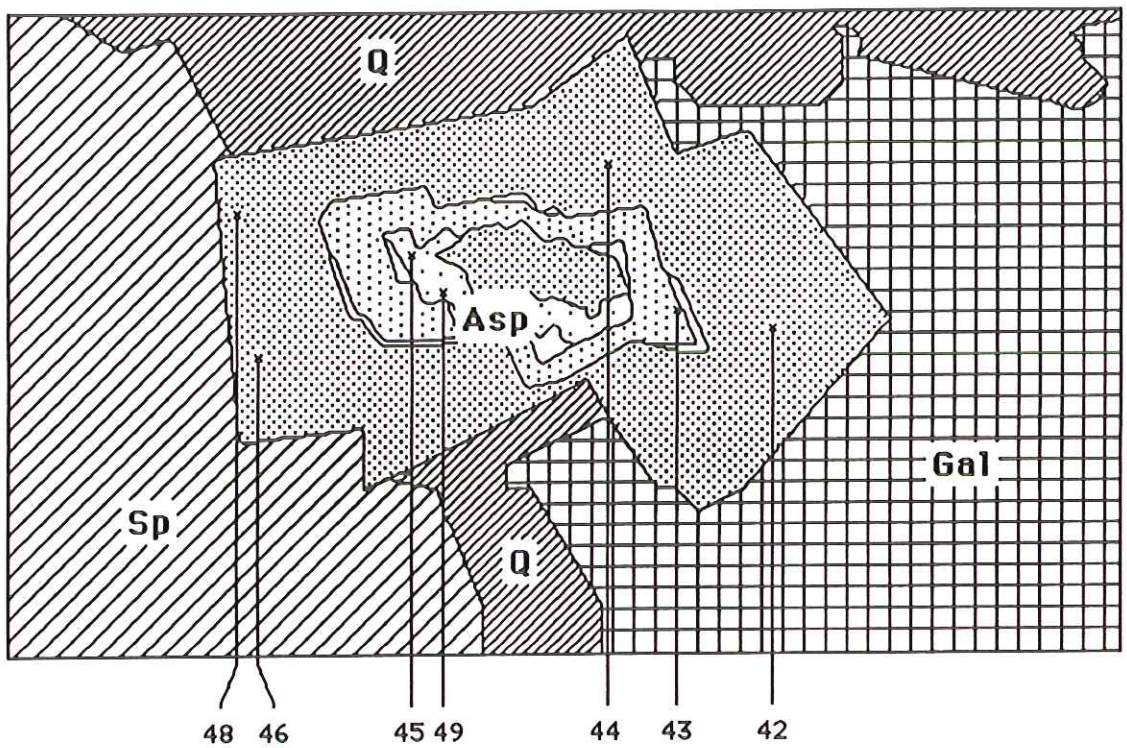


FIGURE 11 - Zonation d'un cristal d'arsénopyrite selon le rapport As/S.

N°. anal.		Fe	Co	As	Sb	S	Total
		∂=±0,9	s=0,03	∂=±0,8	s=0,07	∂=±0,7	
42		34,1	—	44,4	2,47	20,0	101,07
43		32,5	0,11	52,8	0,25	15,9	101,69
44		34,7	—	44,6	0,99	20,6	100,86
45	wt. %	34,0	0,10	47,4	0,22	18,7	100,39
46		34,7	0,04	43,0	0,16	21,3	99,36
48		34,6	—	43,5	0,11	20,3	98,53
49		34,0	—	47,0	0,64	18,8	100,56
42		33,0	—	32,1	1,10	33,8	
43		32,6	0,11	39,4	0,11	27,8	
44		33,3	—	31,9	0,43	34,4	
45	at. %	33,3	0,10	34,6	0,10	32,0	
46		33,4	0,04	30,9	0,07	35,6	
48		33,8	—	31,6	0,05	34,5	
49		33,3	—	34,3	0,29	32,1	

TABLEAU 6 - Résultats d'analyses effectuées sur un même cristal d'arsénopyrite (Fig. 11)
s - seuil de détection ; δ - erreur relative

Par contre, la bordure, parfois d'une épaisseur de 30 à 40 µm (Fig. 11), présente une stabilité relative du rapport As/S (analyses n° 42, 44, 46 et 48) ,qui se situe entre 0,867 et 0,949, et correspond à des teneurs en As de 43,0 à 44,6 %. Généralement, en allant du centre vers la périphérie, on observe un faible rapport As/S au coeur du cristal (As/S = 0,8114), ensuite une alternance de zones fines où le rapport As/S varie de 1,0680 à 1,4205, et, enfin, une nette diminution et stabilisation de ce rapport vers la bordure. Mais même dans les parties périphériques des cristaux, on observe une plus forte diminution de la teneur en As dans les zones qui sont en contact avec la sphalérite. Les analyses effectuées dans les parties périphériques des cristaux montrent une teneur moyenne de 31,68 ± 0,43 at. % As.

- **Eléments en faible teneur**

La teneur en **antimoine** varie entre 0,1 et 2,6 %, ce qui correspond à 0,0015 et 0,0330 atomes par unité formulaire. L'antimoine occupe apparemment les sites du fer et de l'arsenic (Johan et al, 1989). Le déficit en fer étant relativement faible, l'antimoine occupe au maximum 1 % des sites du fer. La relation entre l'occupation des sites du fer par l'antimoine et la teneur en or ne peut pas être abordée. En effet, malgré un long temps de comptage (60 secondes), les 4 analyses effectuées n'ont pas révélé de teneur significative en or.

A part l'antimoine et l'arsenic, le fer est remplacé par Co (jusqu'à 0,18 %), tandis que les teneurs en nickel sont à la limite de dosabilité à la microsonde (≤ 0,03 %).

PLANCHE XI

PHOTO 61 - Losange d'arsénopyrite (blanc, au centre de la photo) remplacée par la galène (gris clair), la sphalérite (gris) et du quartz (noir). Le coeur de la sphalérite renferme des inclusions de quartz.
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 123

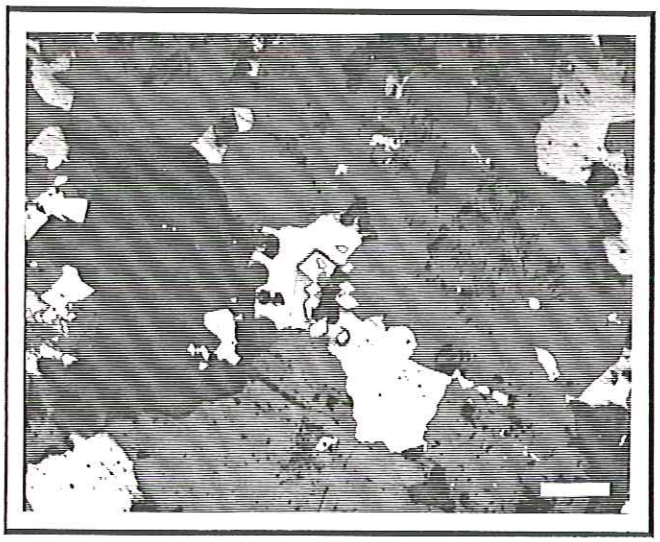
PHOTO 62 - Macle en étoile d'arsénopyrite dans le quartz.
barre = 50 µm ; sous huile ; éch. n° 123

PHOTO 63 - Arsénopyrite zonée. Les zones les plus claires sont plus riches en As, les zones les plus sombres plus riches en S. Le centre et la périphérie sont pauvres en As, tandis que les parties intermédiaires sont constituées de l'alternance de zones plus ou moins riches en As.
MEB. éch. n° 123

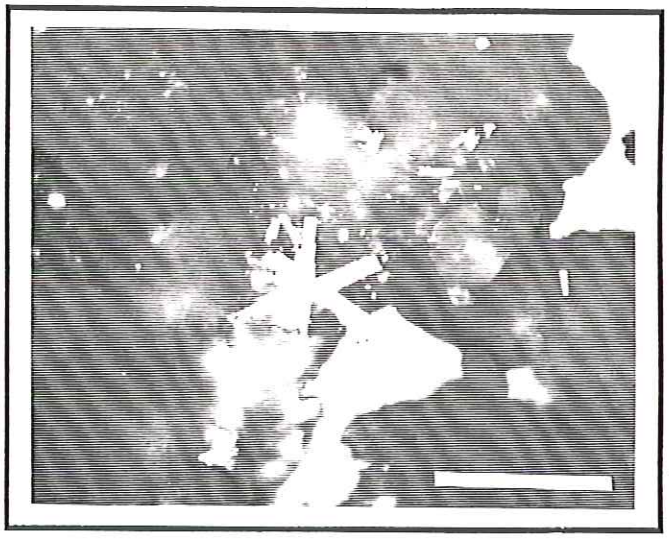
PHOTO 64 - Textures "dentelées" des cristaux d'arsénopyrite. La zonation met en évidence une croissance selon les plans (101) et (012) au coeur des cristaux, et une croissance selon (010) en bordure.
MEB. éch. n° 12

PHOTO 65 - Détail de la photo 71. Cristaux zonés d'arsénopyrite développés en croissance libre sur un support de minéral remplacé par la sphalérite.
MEB. éch. n° 123

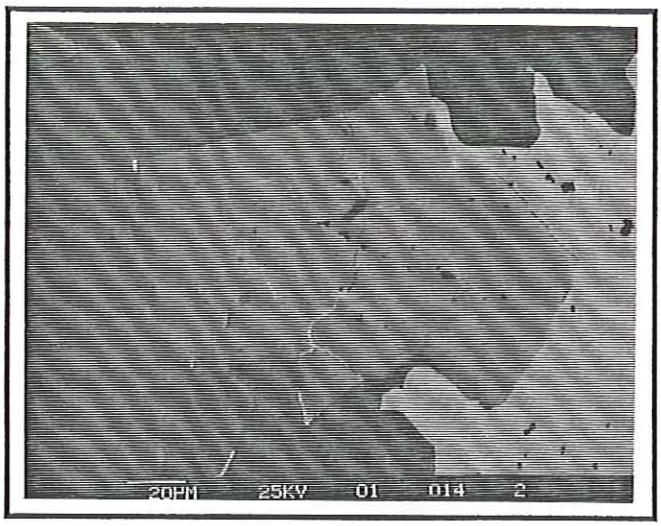
PHOTO 66 - Arsénopyrite en pseudomorphose de pyrrhotite (grand cristal allongé) et en fins cristaux développés dans les plans de clivage de la galène (gris clair). Au centre de l'assemblage, un cristal isométrique de sphalérite (gris sombre). Le minéral non métallique (gris) est le quartz.
barre = 100 µm ; sous huile ; éch. n° 123



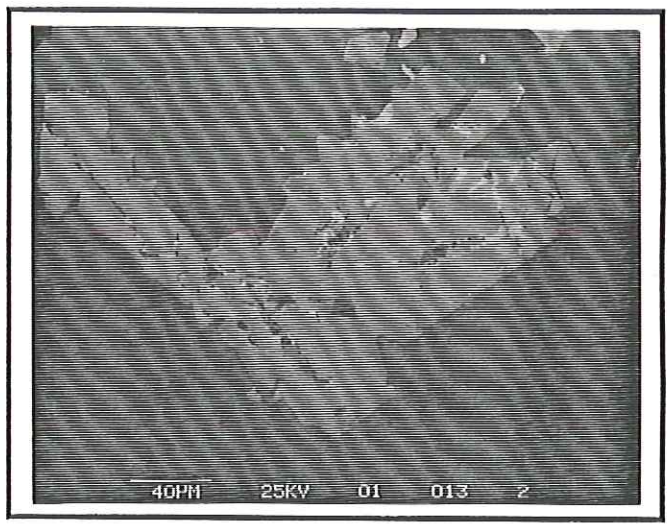
61



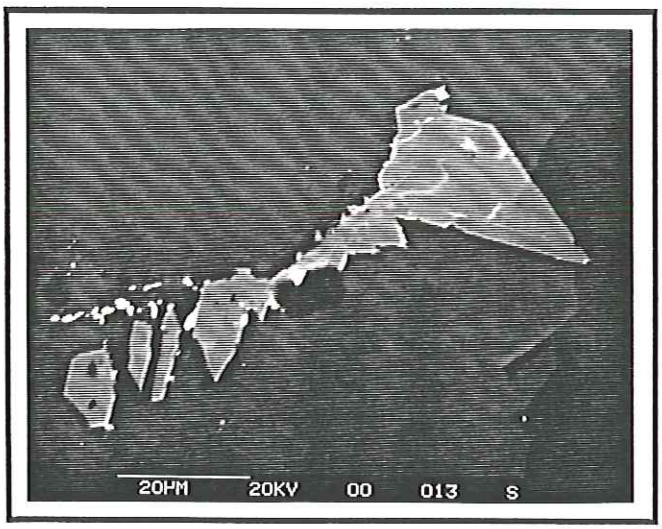
62



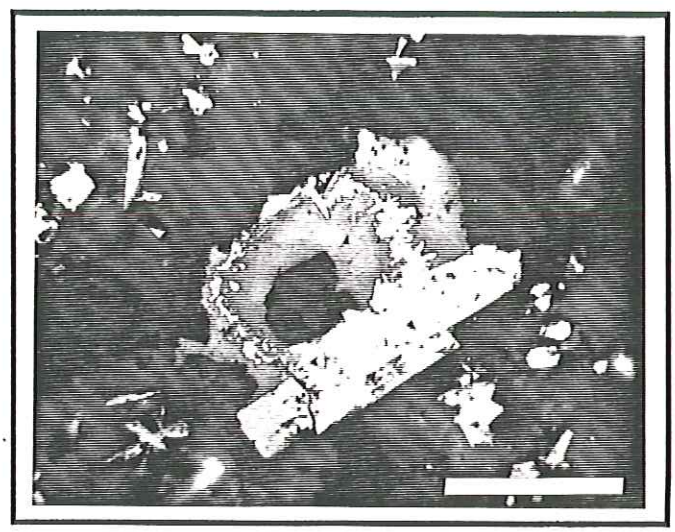
63



64



65



66

4 - SPHALERITE

La sphalérite est l'un des sulfures les plus fréquents dans le gisement étudié. Elle apparaît au cours de tous les stades de minéralisation et dans toutes les paragenèses. On peut distinguer trois types principaux de sphalérite : la sphalérite collomorphe (type 1), la sphalérite bien cristallisée (type 2), formée par recristallisation diagénétique de la sphalérite collomorphe, et la sphalérite cristallisée dans des conditions hydrothermales (type 3).

4.1 - Morphologie

La sphalérite collomorphe a été observée dans deux associations différentes : l'association pyrite-chalcopyrite-sphalérite-tennantite, qui est la plus fréquente (éch. n° 13, 14 et 17), et l'association sphalérite-galène avec de faibles quantités de tétraédrite, chalcopyrite et pyrite, caractéristiques de la minéralisation massive polymétallique (éch. n° 126 et 128).

La zonation des agrégats collomorphes devient observable grâce à la morphologie des différentes couches et à la présence de micro-inclusions, très abondantes à la limite des couches. Dans l'association pyrite-chalcopyrite-sphalérite-tennantite, la sphalérite renferme des micro-inclusions de chalcopyrite (photo 67), pyrite et quartz ; par contre, dans l'association sphalérite-galène, la sphalérite renferme des inclusions de galène et de quartz (photo 70). La taille et la fréquence de ces inclusions varient d'une couche à l'autre. Ces zonations se reflètent dans la composition chimique de la sphalérite, principalement dans les variations de teneur en fer, cuivre et cadmium (Fig. 12 ; Tab. 7).

Les sphalérites bien cristallisées (type 2) se différencient en sphalérites xénomorphe et automorphe. La sphalérite xénomorphe est, dans l'association pyrite-chalcopyrite, interstitielle par rapport aux minéraux en cristaux automorphes qu'elle entoure, pyrite (photos 69 et 70) et chalcopyrite (photos 22 et 38), et fait partie de l'association pyrite-chalcopyrite-bornite qui cimente souvent les textures collomorphes bréchifiées.

On observe également de la sphalérite remplaçant métasomatiquement plusieurs minéraux plus précoces, tels que le quartz, la barytine et la pyrrhotite, et épousant leurs formes cristallines (éch. n° 16, 17 et 14 - photos 72 et 19).

La sphalérite 3 de l'association filonienne sphalérite-galène-barytine est interstitielle par rapport à la galène, la marcasite et le quartz (photo 76). Par contre, la sphalérite 3 de l'association filonienne pyrite-chalcopyrite se présente

sous forme d'inclusions dans la pyrite (photo 73), ou en cristaux automorphes inclus dans la chalcopyrite (photo 74).

Dans l'association sphalérite-pyrite, nous avons remarqué des cristaux automorphes de sphalérite entourés par la pyrite (photo 75), et devenant xénomorphes par rapport à la marcasite (photo 78). La sphalérite automorphe de l'association tardive et sécante comprenant sphalérite-galène-barytine-quartz est corrodée par la galène (photo 83).

On observe des coeurs de textures concrétionnaires constitués par des cristaux automorphes de sphalérite, dont la taille varie de 10 à 100 µm (éch. n° 34).

La croissance épitaxique de la sphalérite sur des cristaux de chalcopyrite est assez caractéristique du gisement de Munella. Dans la minéralisation massive à pyrite-chalcopyrite, localisée entre spilites et kératophyres, le coeur des agrégats collomorphes est constitué de cristaux automorphes de chalcopyrite sur lesquels se dépose, en croissance épitaxique, la sphalérite. Cette sphalérite assure la transition d'une texture à plages bien cristallisées à la texture microcristalline formée de sphalérite-pyrite-marcasite (photo 76).

L'épitaxie de la chalcopyrite sur la sphalérite et, de nouveau, celle de la sphalérite sur la chalcopyrite (photo 8), a été observée dans les minéralisations massives en stockwerk rencontrées dans les kératophyres. Dans la sphalérite de la bordure, In (0,3 %) ainsi que Ga (0,8 %) ont été détectés à la microsonde électronique.

La zonation des cristaux automorphes de sphalérite devient perceptible grâce à la présence d'inclusions de chalcopyrite (photo 82). Ces inclusions, de dimension de l'ordre du micron, sont disposées suivant les zones de croissance.

Au sein du même stade de minéralisation, on rencontre plusieurs générations de sphalérite. Ainsi, dans l'association polymétallique sphalérite-galène (éch. n° 32), la séquence sphalérite automorphe quartz succède à celle collomorphe, à opale-sphalérite (photo 81). Dans l'association arsénopyrite-sphalérite-galène, nous avons également observé deux générations de sphalérite : celle associée à quartz, galène et arsénopyrite, et celle associée à pyrite, galène, pyrargyrite et arsénopyrite (photo 71).

Dans l'échantillon n° 52, la sphalérite automorphe incluse dans la pyrite est recoupée par l'association sphalérite-galène-barytine.

La sphalérite collomorphe, associée à la géocronite, constitue une génération différente de celle associée à la galène et à la tennantite (photo 80).

Plusieurs générations de sphalérite sont observées également dans la minéralisation massive en stockwerk (photo 8).

Les premières générations de sphalérite dans ce type de minéralisation sont les agrégats collomorphes à pyrite-sphalérite (photo 19), formant des éléments de brèches, et appartenant, probablement, aux parties extérieures des cheminées et autres édifices minéralisés.

La deuxième génération de sphalérite apparaît dans les minéralisations collomorphes à pyrite-chalcopyrite-sphalérite mises en place, probablement, sous une faible profondeur d'eau de mer. La sphalérite collomorphe de cette génération est très riche en micro-inclusions de chalcopyrite. L'abondance de ces micro-inclusions, de quelques µm, varie d'une zone de croissance à l'autre (photo 67).

La troisième génération de sphalérite est celle de la minéralisation sécante à pyrite-chalcopyrite-sphalérite. La sphalérite, ainsi que les autres minéraux de cette association, remplace la barytine (photo 19).

Dans les minéralisations en stockwerk, nous avons pu distinguer plusieurs générations de sphalérite liées aux différentes séquences filoniennes qui se recoupent. Ainsi, on distingue la sphalérite automorphe avec de rares inclusions de chalcopyrite au coeur des cristaux, associée à la pyrite et à la marcasite ; la sphalérite sans micro-inclusions, associée à la galène et à la barytine, et qui recoupe l'association précédente, et, enfin, la sphalérite de l'association pyrite-chalcopyrite, en inclusions dans la pyrite ou associée à la chalcopyrite et à la tennantite.

4.2 - Composition chimique

Dans le gisement de Munella, la sphalérite a une composition proche du rapport Me : S = 1, avec un léger excès de S (voir histogramme général). Cet écart à la stoechiométrie est plus net pour les sphalérites des minéralisations massives filoniennes situées entre spilites et kératophyres.

Dans la composition des sphalérites, la teneur en fer est intéressante à étudier, non seulement du fait que le fer est l'élément principal remplaçant isomorphiquement le zinc, mais aussi par l'importance de la concentration molaire en FeS des sphalérites en relation avec les paramètres physico-chimiques (T, fS_2, pH, etc...) du milieu de formation. La teneur en fer des sphalérites de Munella est très variable. Les sphalérites de la minéralisation massive sont très pauvres en fer (0,n %), tandis que les teneurs plus élevées, de l'ordre de 1 % Fe, s'accompagnent toujours de teneurs du même ordre en Cu et sont détectées dans les sphalérites à micro-inclusions de chalcopyrite. Parmi les sphalérites de différentes générations de la minéralisation massive, nous n'avons pas remarqué de différences dans les teneurs en fer.

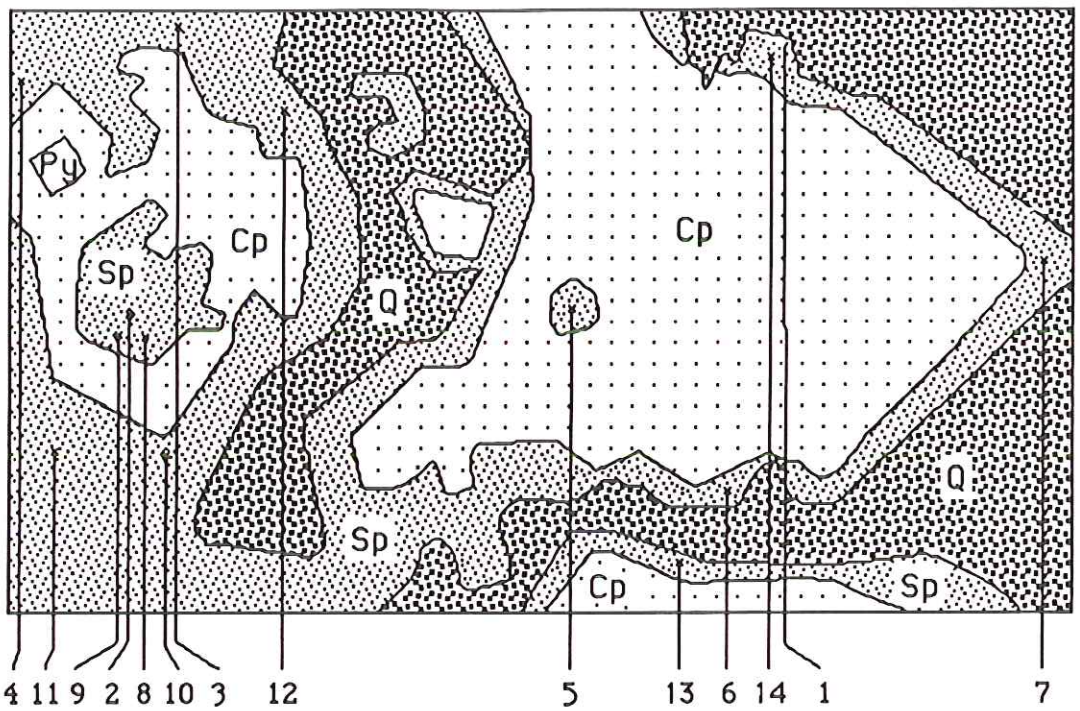


FIGURE 12 - Croissance épitaxique de sphalérite (Sp) sur chalcopyrite (Cp) (éch. n° 24). 1 à 14 : numéros d'analyse.

N°. anal.		Cu	Fe	Zn	Cd	In	Ga	As	Sb	S	Total
1		0,65	0,42	63,2	—	0,31	0,08	—	—	32,3	97,0
2		0,66	0,84	63,7	0,17		—	—	—	32,7	98,1
3		1,57	0,71	60,3	0,18	0,38	0,82	0,08	—	32,3	96,3
4		0,93	0,59	65,4	0,21	0,28	0,62	—	—	33,1	101,2
5		4,38	4,57	58,4	0,20		—	—	—	33,2	100,9
6		1,70	1,51	63,9	0,16	0,09	—	0,16	—	33,3	100,8
7	wt. %	0,57	0,46	64,7	0,25	0,20	—	—	—	32,6	98,8
8		1,58	1,61	63,7	0,23		—	—	—	32,8	99,9
9		0,80	1,12	64,6	0,24		—	—	—	32,6	99,3
10		2,36	1,26	63,0	0,20		—	0,52	0,19	32,8	100,5
11		2,13	0,78	62,0	0,25	0,26	0,50	0,08	0,19	32,6	98,9
12		0,76	0,88	65,3	0,23	0,09	—	—	—	33,1	100,4
13		0,53	0,52	66,2	0,25	0,15	—	—	—	33,1	100,9
14		0,68	0,51	64,8	0,20	0,22	—	—	—	32,7	99,1
1		0,51	0,38	48,5	0,03	0,14	0,05	—	—	50,4	
2		0,52	0,74	48,2	0,07		—	—	—	50,4	
3		1,25	0,64	46,4	0,08	0,13	0,59	0,06	—	50,8	
4		0,70	0,51	48,3	0,09	0,12	0,43	—	—	49,8	
5		3,31	3,93	42,9	0,09		—	—	—	49,7	
6		1,29	1,30	47,2	0,07	0,04	—	0,10	—	50,0	
7	at. %	0,44	0,40	48,8	0,11	0,09	—	—	—	50,2	
8		1,21	1,40	47,5	0,10		—	—	—	49,8	
9		0,62	0,98	48,5	0,11		—	—	—	49,8	
10		1,81	1,94	46,8	0,09		—	0,34	0,08	49,7	
11		1,65	1,69	46,8	0,11	0,11	0,36	0,05	0,08	50,1	
12		0,58	0,76	48,4	0,10	0,04	—	—	—	50,1	
13		0,41	0,45	49,0	0,11	0,06	—	—	—	50,4	
14		0,53	0,45	48,7	0,09	0,10	—	—	—	50,1	

TABLEAU 7 - Composition de la sphalérite présentée dans la figure 12.

Dans les minéralisations filoniennes, les variations de teneur en fer sont plus prononcées. Ainsi la sphalérite automorphe, dans les associations sphalérite-galène-quartz-(opale) (éch. n° 32), contient plus de fer (de 2 à 4 % Fe), que la sphalérite collomorphe (0,6 % Fe).

La sphalérite bien cristallisée des minéralisations filoniennes est très riche en fer (Fe ≈ 7 %) et apparaît dans les différentes associations. Ainsi, la sphalérite associée à la chalcopyrite dans un filon de chalcopyrite massive, sans trace de texture collomorphe (photo 77), contient 6,9 % Fe. Notons que la chalcopyrite de cette association révèle un léger excès de Fe (Cu/Fe = 0,98). Des teneurs élevées en fer (Fe = 6,6 %) ont été également observées dans la sphalérite associée à la galène, l'arsénopyrite et la pyrargyrite (éch. n° 123). La sphalérite associée à la galène, l'or, la marcasite et la chalcopyrite (éch. n° 125) a des teneurs encore plus élevées en fer (Fe = 8,7 %). Les valeurs les plus élevées (Fe = 13,4 %) ont été trouvées dans la sphalérite des vacuoles associée à la marcasite et la pyrrhotite (éch. n° 62).

La variation de teneur en fer dans les sphalérites bien cristallisées se fait généralement d'une manière discontinue, aussi bien d'un cristal à l'autre que d'une plage à l'autre. Cette variation se traduit par l'abondance et la couleur des réflexions internes de la sphalérite, et permet de distinguer au microscope les plages avec des teneurs variables en fer.

Dans l'échantillon 24 (minéralisation massive en stockwerk) on trouve une nette corrélation positive entre l'excès de cuivre (Δ Cu), après soustraction d'une molécule de $CuFeS_2$, et l'indium (Fig. 13).

Les plus fortes teneurs en **indium** (In = 0,38 %) ont été détectées dans les parties périphériques des cristaux ; par contre cet élément est absent ou en très faible quantité dans leurs parties centrales. Mais, même dans les parties périphériques, l'indium n'est pas distribué de manière homogène. Ainsi, les plus fortes teneurs sont détectées dans les zones tronquant les zones de croissance (100), et qui peuvent correspondre aux zones de croissance (111) (Johan, 1988). Les teneurs en In sont plus faibles sur les zones de croissance (100) (Tab. 7).

Nous avons remarqué une corrélation positive entre l'indium et le cuivre qui illustre les conclusions de Johan (1988), et qui correspond à la règle de substitution suivante :

$$Cu^{+} + In^{3+} \Leftrightarrow 2\ Zn^{2+}.$$

Le **gallium** se rencontre également en teneurs élevées, qui varient de 0,08 à

0,82 %, et sont corrélées positivement avec l'indium et le cuivre résiduel (Fig. 14). Ga remplace Zn selon la substitution suivante :

$$Cu^{+} + Ga^{3+} \Leftrightarrow 2\,Zn^{2+}.$$

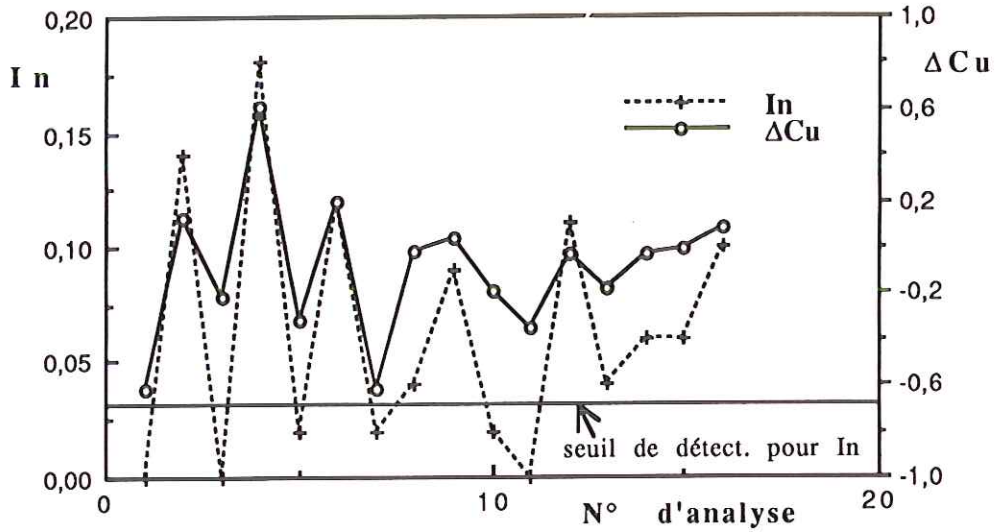


FIGURE 13 - Corrélation entre In et Δ Cu après soustraction de Fe. Les valeurs négatives de Cu-Fe témoignent de la présence du Fe non lié aux inclusions de chalcopyrite. Les pics correspondent aux analyses faites à la bordure dans les zones de croissance (111) (Fig. 12).

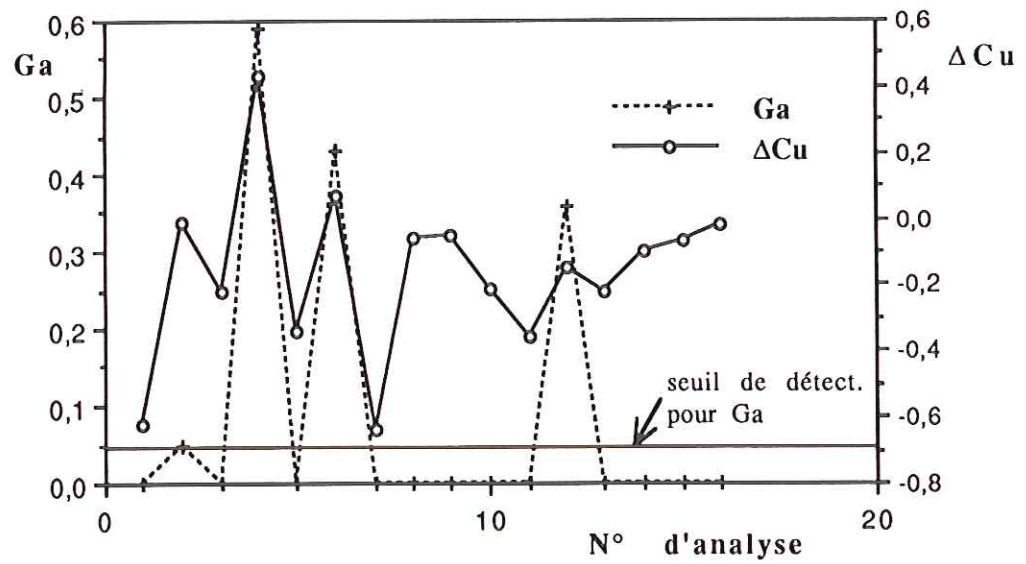


FIGURE 14 - Corrélation entre Ga et Δ Cu après soustration de Fe et In. Les mêmes analyses sont présentées sur la figure 12.

Le remplacement de Zn par Cu s'observe mieux dans les analyses où Fe est absent ou en petite quantité. Hormis les teneurs élevées en Cu, qui correspondent à des teneurs élevées en Fe ou As et Sb, on peut remarquer que Cu dans la sphalérite ne dépasse pas 1,0 at. %. Il varie dans les diverses zones de la texture collomorphe (éch. n° 17), ou les différentes zones de croissance d'un même cristal (éch. n° 19). Le remplacement de Zn^{2+} par Cu^{+} entraînerait un remplacement équivalent de Zn^{2+} par As^{3+} et Sb^{3+} (éch. n° 19 et 127), ou par Fe^{3+}.

La teneur en Cu influe beaucoup sur les réflexions internes de la sphaérite en leur conférant des nuances plus sombres. Ainsi, dans l'échantillon 127, provenant de la minéralisation filonienne située au-dessus de la minéralisation massive, nous avons observé deux générations de sphalérite séparées entre elles par l'apparition de galène. La sphalérite la plus précoce (sphalérite I) est de couleur noire. Les analyses à la microsonde (Tab. 7) mettent en évidence des teneurs en Fe variant de 0,06 à 0,15%, qui sont approximativement les mêmes que dans la sphalérite II de couleur brun miel à rouge. On constate par conséquent que la couleur de la sphalérite ne dépend pas uniquement de sa teneur en Fe. Les analyses (Tab. 7) montrent que la sphalérite I se distingue par des concentrations en Cu élevées, de 0,25 à 0,74%, accompagnées de teneurs non négligeables en Cd (de 0,14 à 0,32%), et également en As (de 0,16 à 0,17%) et Sb (de 0,45 à 0,48%). Par contre, la sphalérite II paraît dépourvue de Cd, les teneurs en Cu sont plus faibles (de 0,18 à 0,27%), celles en As très variables et les concentrations en Sb sont très faibles (0,00 à 0,03%).

Johan (1988) a remarqué que la concentration des éléments mineurs dans la sphalérite varie considérablement en fonction des faces de croissance. Ceci pourrait expliquer, pro parte, les variations mises en évidence par les analyses à la microsonde.

Les données expérimentales sur la solubilité de Cu dans la sphalérite sont peu nombreuses (Wiggins et Craig, 1980 ; Hutchinson et Scott, 1981 ; Kojima et Sugaki, 1985). Elles mettent généralement en évidence une solubilité inférieure à 2,4 mol.%. Ces résultats sont en désaccord avec les observations effectuées sur les sphalérites naturelles, qui présentent souvent des teneurs dépassant 0,2% Cu. Tel est le cas de la sphalérite étudiée ici.

Wiggins et Craig (1980) ont suggéré que les teneurs élevées en Cu des sphalérites naturelles résultent d'un rééquilibrage avec apparition d'inclusions de chalcopyrite ("chalcopyrite disease"). Cette hypothèse ne peut pas être retenue ici, car les sphalérites particulièrement enrichies en Cu sont dépourvues d'inclusions de $CuFeS_2$ (Johan, 1988). Manning (1966 et 1968) a démontré, expérimentalement, la

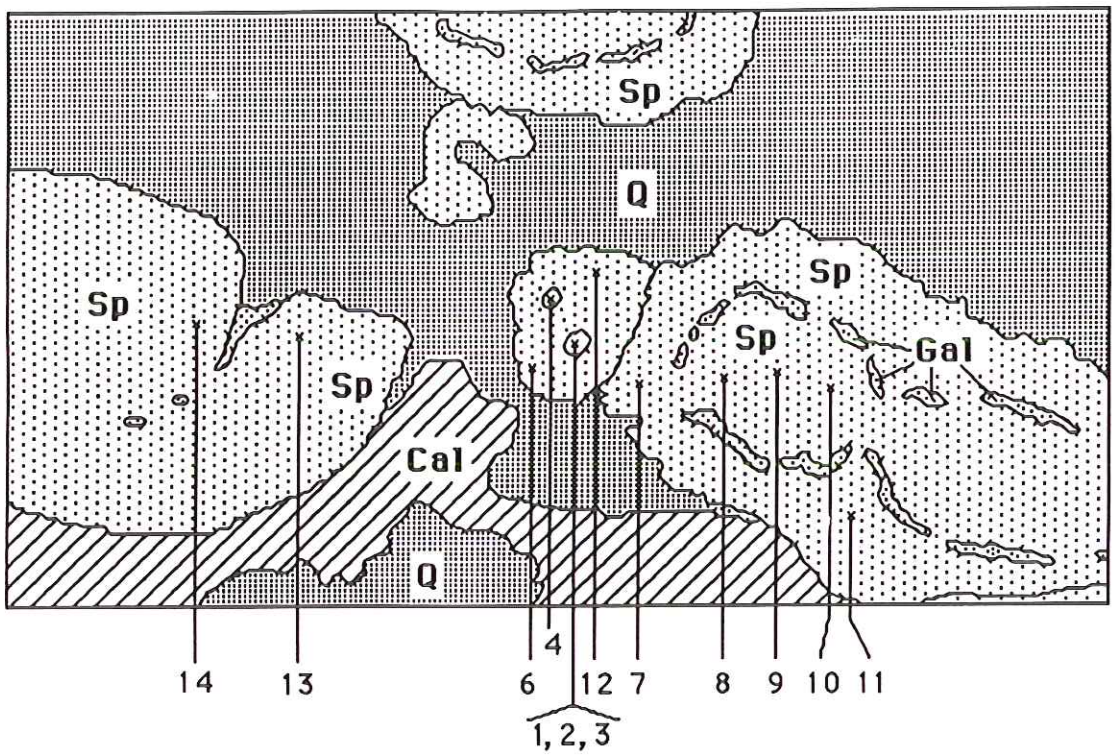


FIGURE 15 - Association sphalérite (Sp) - galène (Gal) - calcite (Cal) - quartz (Q) avec des inclusions de géocronite.
1 ÷ 4 analyses de géocronite ; 6 + 14 analyses de sphalérite.
Ech. n°127, agrandissement x 130.

n° an.		Cu	Fe	Zn	Cd	As	Sb	S	Total
6		0,32	—	65,4	—	0,12	—	33,2	99,0
7		0,18	0,06	66,2	—	0,19	—	33,0	99,6
8		0,25	0,06	65,8	0,32	—	0,09	33,4	99,9
9	Wt. %	0,62	0,15	64,8	0,14	0,16	0,48	33,3	99,6
10		0,74	0,10	64,8	0,18	0,17	0,45	33,2	99,7
11		0,27	0,19	65,5	—	—	—	33,8	99,9
12		0,29	0,15	65,6	—	—	—	33,6	99,6
13		0,21	0,14	66,8	0,25	0,10	0,11	33,6	101,2
14		0,46	0,05	65,4	—	0,08	0,08	33,1	99,1
6		0,25	0,03	49,0	—	0,07	—	50,7	
7		0,14	0,05	49,4	—	0,12	—	50,3	
8		0,19	0,05	49,0	0,14	—	0,04	50,6	
9		0,48	0,13	48,4	0,06	0,11	0,19	50,6	
10	At. %	0,57	0,09	48,3	0,08	0,11	0,18	50,6	
11		0,20	0,17	48,5	—	—	—	51,1	
12		0,22	0,13	48,8	—	—	—	50,9	
13		0,16	0,12	49,2	0,11	0,07	0,04	50,3	
14		0,35	0,04	49,0	—	0,06	0,03	50,5	

TABLEAU 8 - Microanalyses dans les différentes zones de sphalérite (Fig.15).

possibilité d'introduire Cu^{2+} sur les sites octaédriques vacants de la structure de ZnS, mais les teneurs n'excédaient pas 0,01%.Ces expériences sont cependant importantes car l'introduction de Cu^{2+} dans ces sites vacants donne naissance à une bande d'absorption dans la partie visible du spectre qui explique la couleur sombre des sphalérites dopées en Cu^{2+}.

Dans son étude des sphalérites riches en In et Ga, Johan (1988) a démontré le rôle essentiel joué par Cu dans l'incorporation de In^{3+} et Ga^{3+} dans le réseau de ZnS, et que Fe^{3+} peut rééquilibrer localement les charges de Cu^{+}.

Dans la sphalérite étudiée, outre le fer, As et Sb apparaissent dans les zones enrichies en Cu. Ceci confirme les conclusions de Johan (1988) sur l'existence de substitutions couplées du type :

$$M^{+} + M^{3+} \Leftrightarrow 2\,Zn^{2+}$$

où : M^{+} = Cu ; M^{3+} = In, Ga, As, Sb, et probablement aussi Fe, dans le cas examiné ici.

Cette substitution conduit à la formation de paires atomiques de type "donneur - accepteur" avec un transfert d'électrons permettant d'assurer un équilibre de charges dans le domaine substitué de la structure de ZnS.

Bien que les conditions thermodynamiques facilitant ces substitutions couplées ne soient pas bien connues, il est certain qu'elles doivent être très critiques. En particulier fO_2 du fluide minéralisant semble un paramètre thermodynamique important.

Le **cadmium** remplace isomorphiquement Zn, mais sa teneur ne dépasse pas 0,45 %. La sphalérite de la minéralisation massive, située entre spilites et kératophyres, est la plus riche en Cd, dont la distribution est systématiquement zonée, tant dans les cristaux que dans les édifices collomorphes.

Le **manganèse** a été détecté en faible concentration (< 0,2 %) ; il montre parfois une corrélation inverse avec Cd (éch. n° 125).

Dans la minéralisation massive, on rencontre également des sphalérites ayant des teneurs relativement élevées en **Au** (Au = 0,35 %) et aussi en Ag (Ag = 0,2 %). Les analyses révèlent une corrélation positive entre Au et Cd mais, étant donné la non-représentativité statistique de l'ensemble des valeurs traitées, il convient d'être prudent dans les conclusions.

Le **mercure** et l'**argent** ne sont présents qu'en faible quantité, et toujours très sporadiquement.

L'**arsenic** et l'**antimoine** (As de 0,0 à 1,0 % et Sb de 0,0 à 1,15 %) sont caractéristiques de la sphalérite collomorphe dans la minéralisation massive. Par contre la sphalérite, dans la minéralisation disséminée, ne révèle de teneur élevée ni en As, ni en Sb.

PLANCHE XII

PHOTO 67 - Sphalérite (gris) collomorphe alternant avec la pyrite. Dans les différentes zones de croissance la sphalérite renferme des micro-inclusions de chalcopyrite en quantité et taille différentes.
barre = 100 µm ; sous huile ; éch. n° 17.

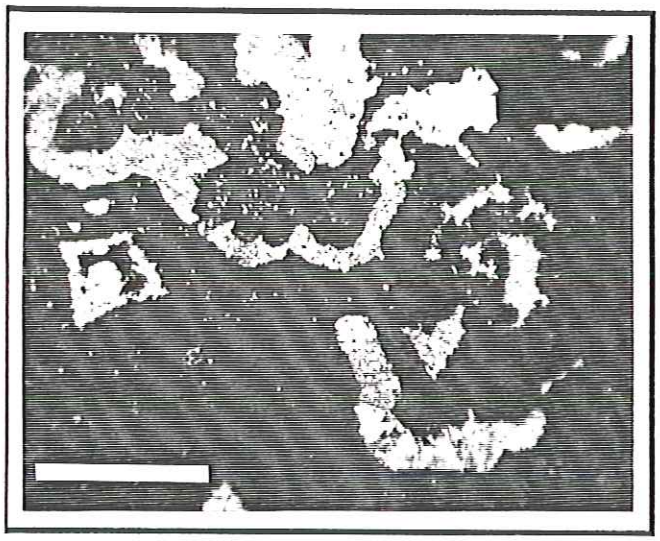
PHOTO 68 - Association collomorphe sphalérite-galène-quartz. La sphalérite (gris) renferme des micro-inclusions de quartz (gris sombre) et galène (blanc).
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 126.

PHOTO 69 - Sphalérite (gris) xénomorphe qui entoure les cristaux automorphes de pyrite (blanc).
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 17.

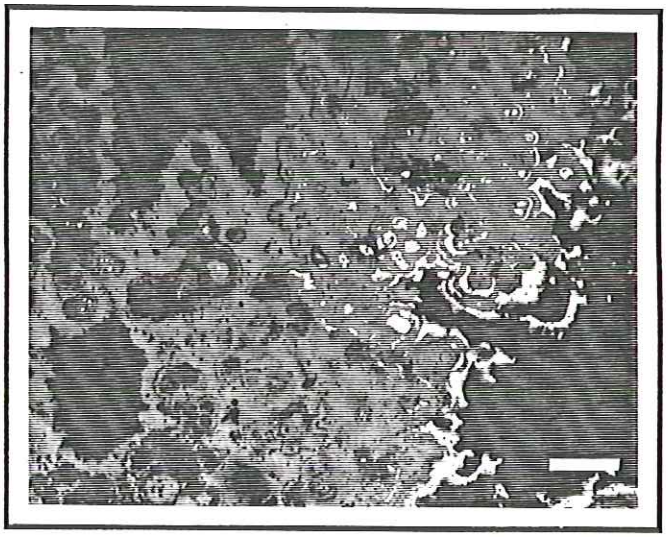
PHOTO 70 - Marcasite fissurée sous l'aspect d'un gel desséché et recristallisé.
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 16.

PHOTO 71 - Croissance de sphalérite (gris) à l'intérieur et à l'extérieur d'un film de galène (blanc) et d'arsénopyrite (blanc) qui reflète les contours du quartz (noir) situé au centre de cette formation. La sphalérite a remplacé un autre minéral qui existait entre le quartz et le film de galène et d'arsénopyrite. Une nouvelle génération de galène et de quartz remplace les premières et par endroit, masque ces relations.
barre = 100 µm ; L.LP ; éch. n° 123.

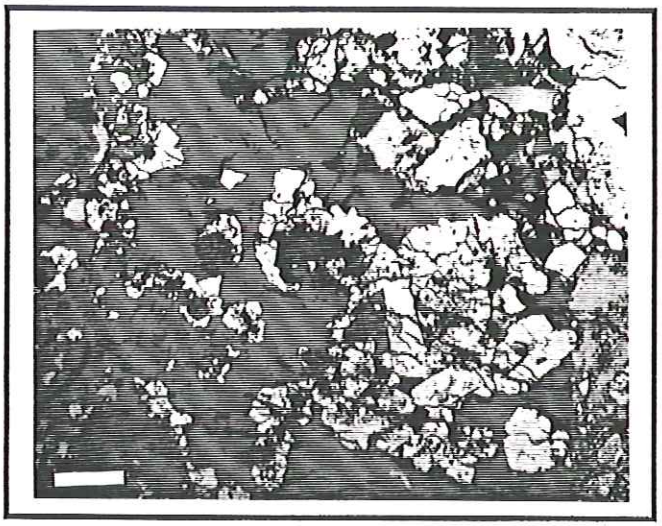
PHOTO 72 - Pseudomorphoses de pyrrhotite en sphalérite (gris), quartz (noir) et galène(blanc).
barre = 200 µm ; L.N. ; éch. n° 123.



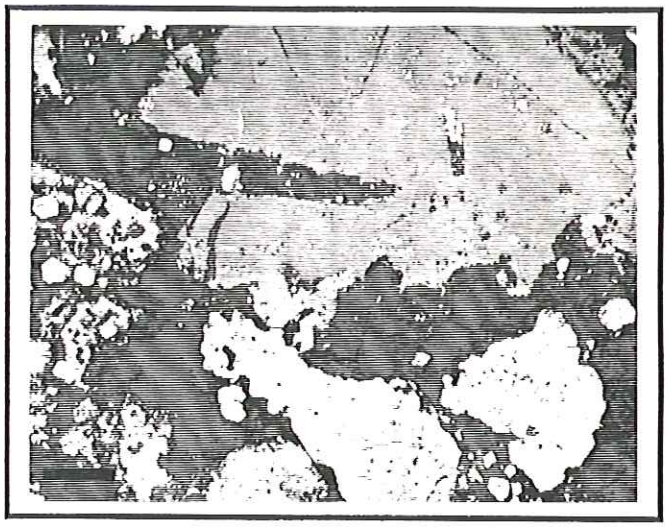
67



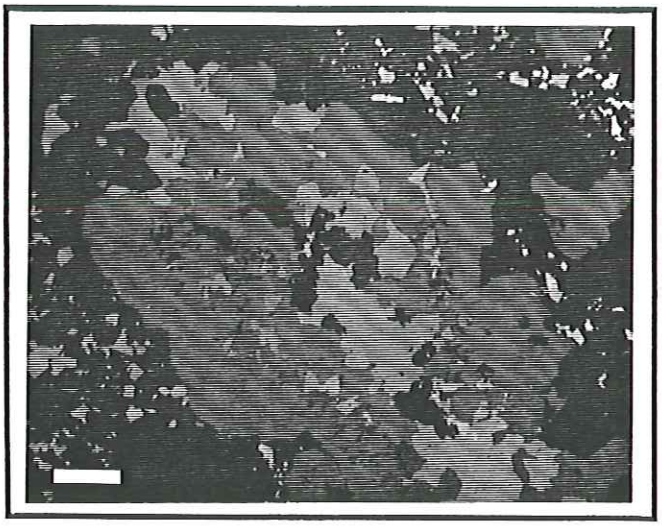
68



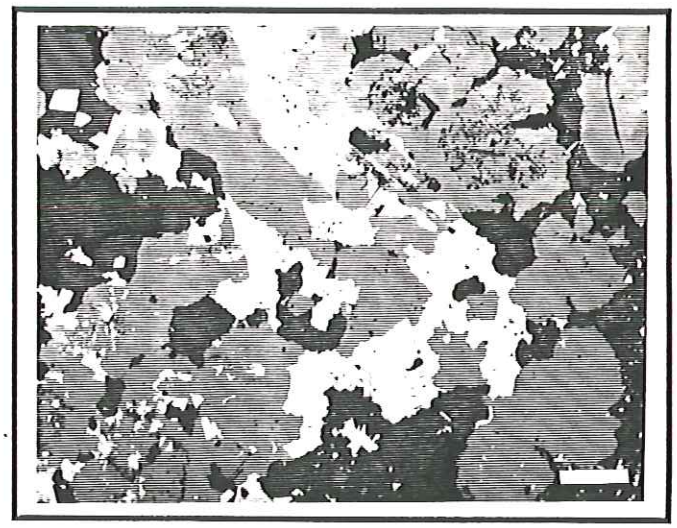
69



70



71



72

PLANCHE XIII

PHOTO 73 - Inclusions de sphalérite (gris) dans la pyrite (blanc) de type 3.
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 55.

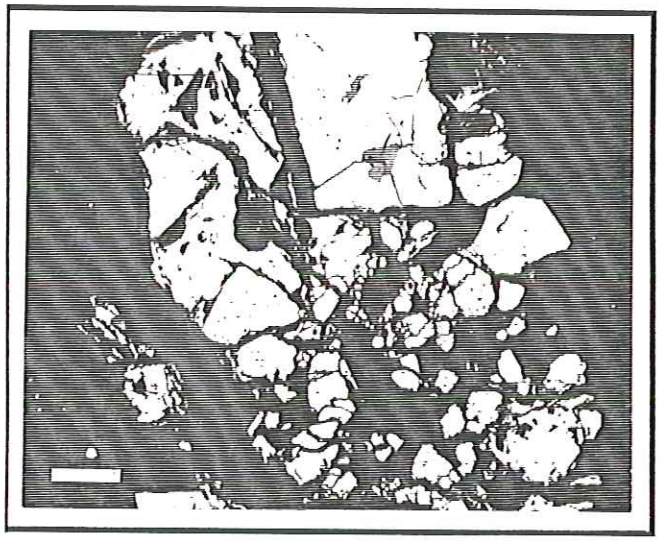
PHOTO 74 - Chalcopyrite (gris clair) xénomorphe par rapport au quartz (noir) et la sphalérite (gris).
barre = 200 µm ; L.N. ; éch. 49.

PHOTO 75 - Inclusions automorphes de sphalérite (gris) dans la pyrite (gris clair) développées sur la pyrite, sans inclusions de sphalérite.
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 52.

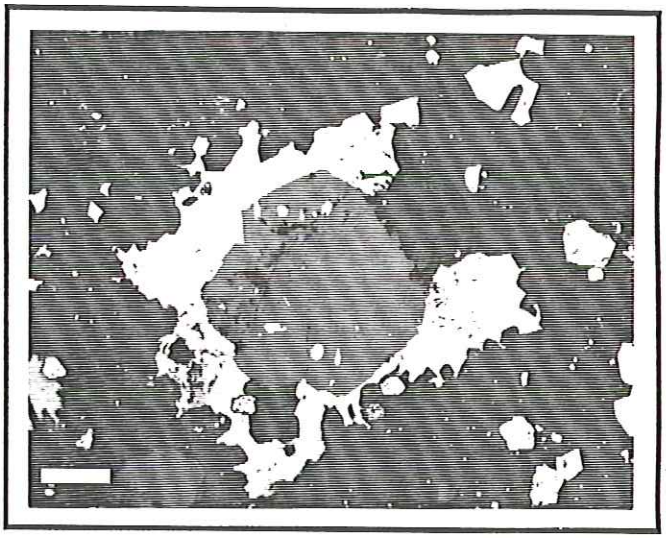
PHOTO 76 - Croissance épitaxique de la sphalérite (gris) sur la pyrite automorphe (gris clair). Vers la bordure la pyrite succède à la marcasite (gris clair, microcristaux allongés) et au quartz (noir). La sphalérite de la bordure est xénomorphe par rapport à la marcasite. La galène (gris clair, en relief négatif) corrode la sphalérite.
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 52.

PHOTO 77 - Inclusions automorphes de sphalérite (gris) dans la chalcopyrite (blanc).
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 38.

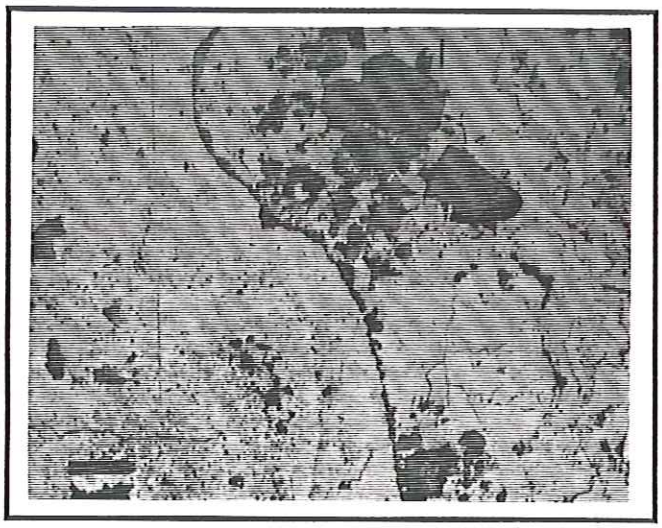
PHOTO 78 - Cristaux automorphes de sphalérite (gris), inclus dans la pyrite (blanc), et devenant xénomorphes au contact de la marcasite (fibreuse) qui constitue les bordures de l'agrégat sulfuré au contact du quartz. Des fissures remplies de quartz recoupent également la pyrite.
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 52.



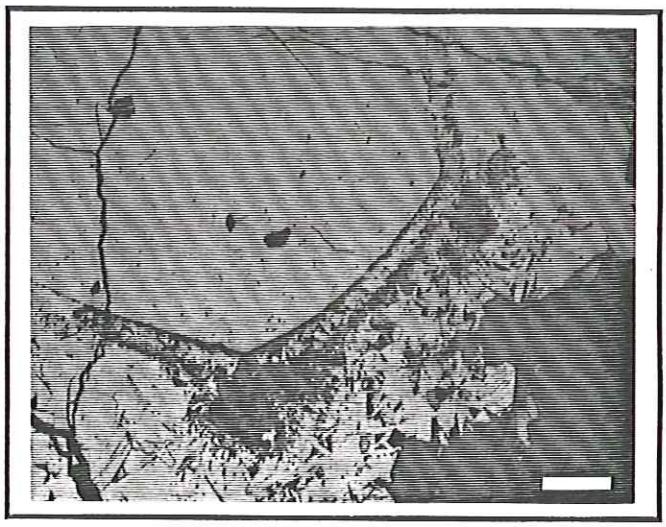
73



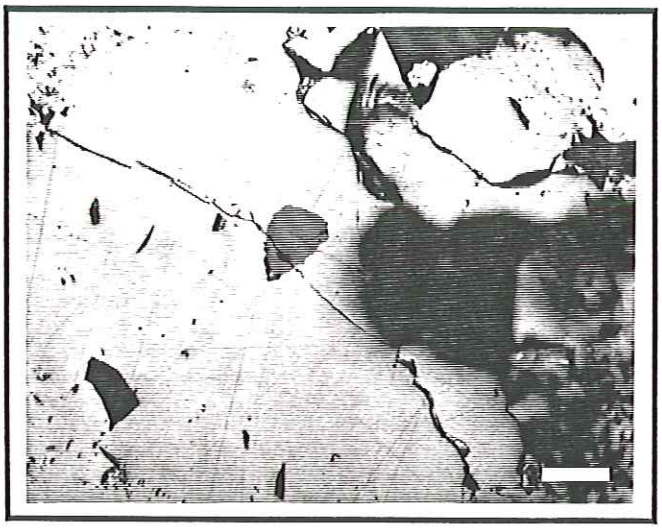
74



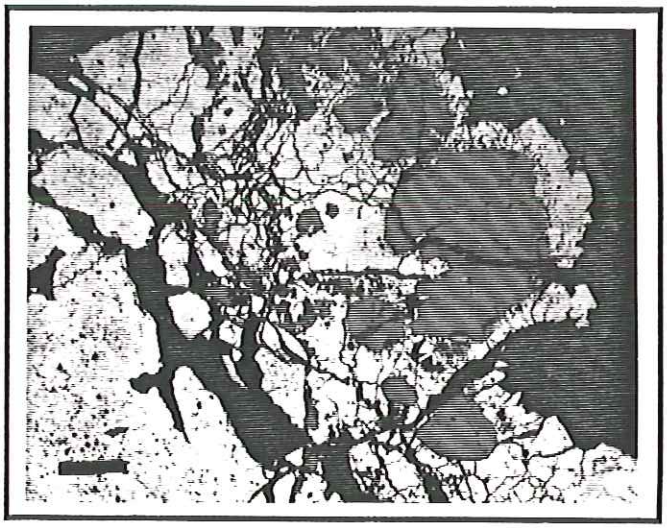
75



76



77



78

PLANCHE XIV

PHOTO 79 - Cristal automorphe de galène (blanc) entre la sphalérite (gris) et le quartz (noir).
barre 100 µm, LN éch. 58.

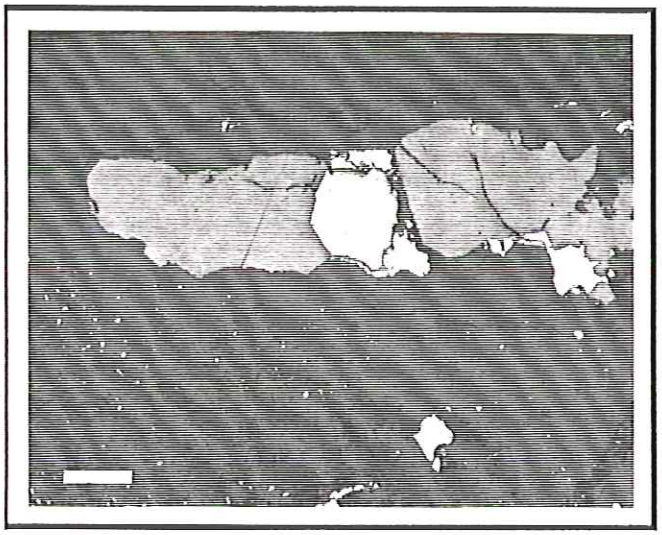
PHOTO 80 - Sphalérite (gris) associée à la galène (blanc), au centre des agrégats, à laquelle succède de la sphalérite associée à la géocronite (blanc), à la calcite et au quartz.
barre 100 µm, L.N. éch. n° 127.

PHOTO 81 - Sphalérite automorphe (gris) qui succède à la sphalérite collomorphe dans l'association sphalérite, quartz (noir), galène (blanc).
barre 100 µm, L.N. éch. n° 32.

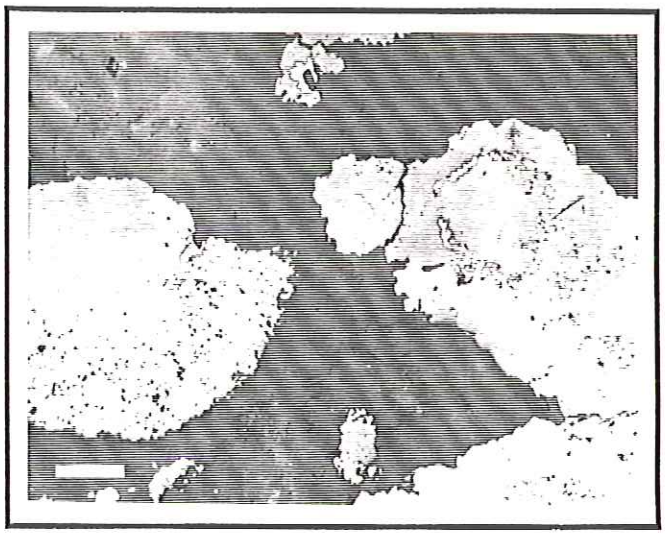
PHOTO 82 - Cristal de sphalérite (gris) avec des micro-inclusions de chalcopyrite (blanc) qui marquent la zonation de croissance.
barre 100 µm, oil, éch. n° 32.

PHOTO 83 - Cristaux automorphes de sphalérite (gris) associés au quartz (noir) et à la barytine (noir) corrodés par la galène (blanc).
barre 100 µm, L.N. éch. n° 52.

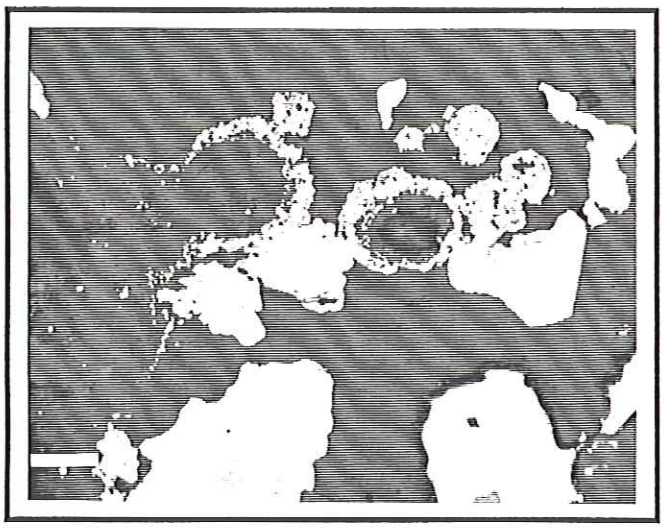
PHOTO 84 - Veinules de tennantite-tétraédrite (gris clair) sécantes par rapport à la sphalérite (gris).
barre 30 µm, oil, éch. 49.



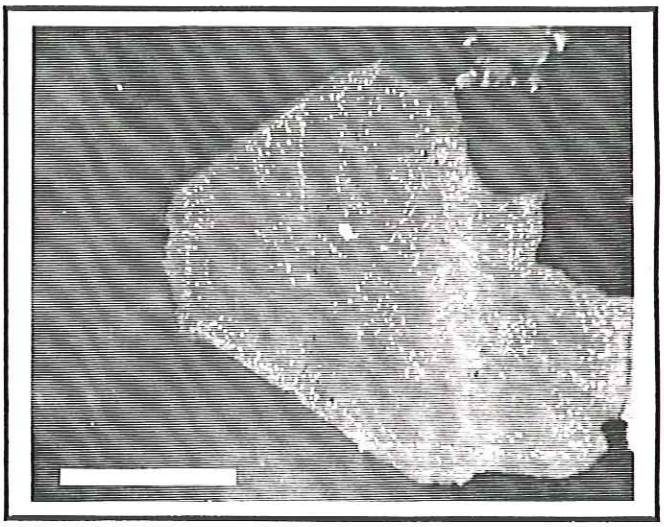
79



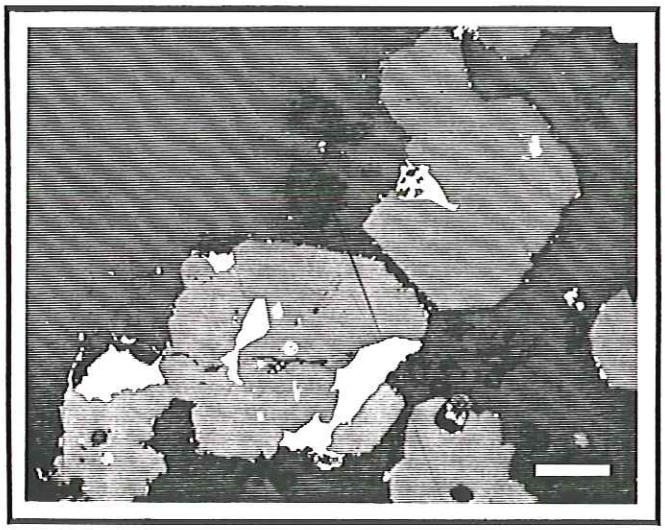
80



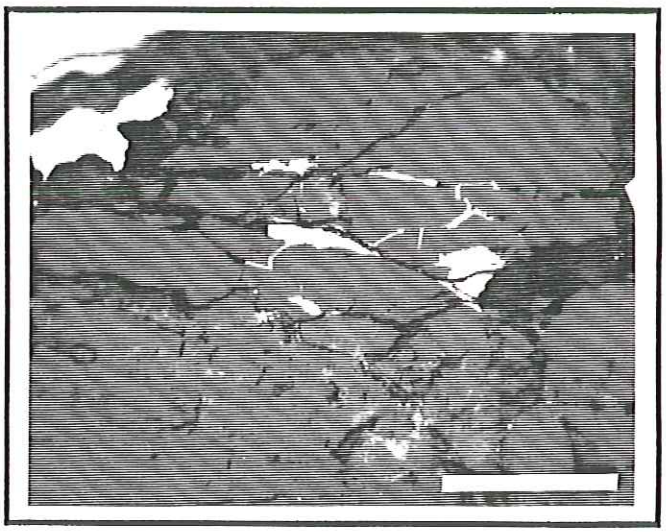
81



82



83



84

5 - CHALCOPYRITE

5.1 - Morphologie

La chalcopyrite est le porteur principal du cuivre dans le gisement. Les minéralisations les plus riches en chalcopyrite sont situées dans les kératophyres ou au contact des kératophyres avec les spilites. Par contre, dans les spilites, on observe des filons de chalcopyrite-pyrite qui recoupent ceux à sphalérite-pyrite. En général, elle apparaît en plus faible quantité que la pyrite, même si parfois elle constitue plus de 50 % vol. de l'échantillon. La chalcopyrite est toujours accompagnée par la pyrite, souvent par la sphalérite, moins souvent par la tennantite et la tétraédrite, et parfois aussi par la galène.

En général, la chalcopyrite est en plages xénomorphes, mais on peut observer des cristaux automorphes {112} parfois bordés de bornite, tennantite ou sphalérite (photo 88), ou des reliques de cristaux automorphes (photo 85). Ces assemblages de cristaux automorphes non jointifs de chalcopyrite constituent des fragments de cheminées détruites et reprises par la minéralisation plus tardive (brèchification précoce).

La forme de la chalcopyrite xénomorphe est conditionnée soit par la forme des minéraux qu'elle remplace (quartz-barytine, photo 90), soit par l'espace libre entre les minéraux antérieurs (photo 89).

La chalcopyrite apparaît dans tous les épisodes minéralisants, et même plusieurs fois au cours d'un stade, créant des structures concentriques rythmiques. On peut distinguer quatre types de chalcopyrite dans le gisement de Munella.

Le premier type de chalcopyrite (chalcopyrite 1) participe à la formation des agrégats collomorphes, où elle alterne avec la pyrite 1, la marcasite et la sphalérite (photos 2, 3), soulignant la structure zonée des grains de pyrite, mais sans trace de corrosion. La chalcopyrite 1 est très fréquente dans les minéralisations massives pyriteuses.

Cette chalcopyrite peut se rencontrer également dans les minéralisations collomorphes à sphalérite-pyrite-tétraédrite-galène, situées dans la partie supérieure de la minéralisation massive développée entre les spilites et les kératophyres.

Le deuxième type de chalcopyrite (chalcopyrite 2) est lié à l'association pyrite - chalcopyrite - sphalérite - quartz, qui cimente les textures collomorphes bréchifiées et corrode les grands cristaux de pyrite 1. Dans cette génération,

l'apparition de chalcopyrite a eu lieu à plusieurs reprises, ce qui a donné naissance à des alternances avec la sphalérite et la pyrite (photo 27). Les grandes plages de chalcopyrite englobent des cristaux de tennantite et de galène. Cette chalcopyrite est associée également à la bornite, la tennantite, l'hématite et l'or (photo 21). La chalcopyrite 2 peut présenter des cristaux automorphes ou quasi automorphes (photo 87).

Le troisième type de chalcopyrite se rencontre dans les minéralisations filoniennes en association avec pyrite 3, marcasite, sphalérite, tennantite, quartz et des micro-inclusions d'or et électrum (photos 98, 111 et 112).

5.2 - Composition chimique

- Stoechiométrie

La composition chimique de la chalcopyrite étudiée est très proche de la formule théorique $CuFeS_2$, et l'on n'observe pas d'écart sensible à la stoechiométrie d'un type de minéralisation à l'autre. Mais on observe généralement un faible enrichissement en **fer** et corrélativement un appauvrissement en **cuivre** dans la chalcopyrite des minéralisations collomorphes par rapport à celle des minéralisations filoniennes (Tab. 9).

Types de chalcopyrite	Paragenèse	Rapport moyen Cu/Fe
1	pyrite-chalcopyrite-bornite collomorphes	1,04
	sphalérite-galène-tétraédrite collomorphes	1,06
2	pyrite-chalcopyrite-sphalérite	1,02
3	pyrite-chalcopyrite-sphalérite	1,00
	pyrite-sphalérite-galène-barytine	1,04

TABLEAU 9 - Stoechiométrie des différents types de chalcopyrite.

Au sein du même type de chalcopyrite, celle associée à la pyrite et à la sphalérite est enrichie en Fe et appauvrie en Cu par rapport à celle associée à la sphalérite et à la galène. Cette différence est particulièrement nette dans les minéralisations filoniennes. Une chalcopyrite 3 qui fait exception à la règle générale est associée à une sphalérite avec 1,7 % de Fe.

Ces faibles variations de la teneur en Fe et Cu sont dues au rééquilibrage de la chalcopyrite avec les autres minéraux. Ainsi la chalcopyrite 2, associée à la bornite, révèle un rapport Cu/Fe plus élevé que celle associée à la pyrite. La chalcopyrite 3 associée à la sphalérite présente un rapport Cu/Fe plus élevé que celle associée à la pyrite.

- **Eléments mineurs**

Parmi les éléments en faible concentration, on relève des teneurs élevées en Zn et As. La teneur en Zn, détectée dans les analyses à la microsonde, varie du seuil de détection (0,04 %) à 2 %. Les teneurs supérieures à 1 % ont été observées dans des plages de faible dimension, ce qui nous incite à la prudence. En général, le zinc est présent dans les chalcopyrites associées à la sphalérite ; par contre, dans celles associées à la bornite, la teneur en Zn ne dépasse pas 0,2 %. Les analyses révèlent la présence de As en teneur de l'ordre de 0,0n at.% (seulement une analyse avec 2,7 % As, et une autre à 0,5 % As, dues probablement aux inclusions de tennantite.) Le sélénium, très aléatoire, est en teneur encore plus faible (≈ 0,0n at.%) ; il remplace S et ne dépasse pas 0,1 %.

Le **nickel** et le **cobalt** se trouvent en très faibles quantités, en teneur proche du seuil de détection. Une seule analyse a donné 0,07 % Co dans une chalcopyrite des minéralisations filoniennes.

On observe également du **mercure** (Hg ≤ 0,3 %) et du **manganèse** (Mn ≤ 0,07 %), souvent corrélés, mais ces valeurs très sporadiques ne nous permettent pas de conclure sur le mode d'incorporation de ces éléments. Quant au mercure, on note sa présence dans la chalcopyrite 1 de l'échantillon 129, où a été observé le seul cuivre gris ayant une teneur significative en mercure dans le gisement de Munella.

L'**indium** et l'**or** ont été détectés uniquement dans deux échantillons provenant de la minéralisation massive polymétallique (éch. 19 : Au = 0,29 % ; éch. 129 : In = 0,11 %).

PLANCHE XV

PHOTO 85 - Cristaux automorphes non jointifs de chalcopyrite (blanc) corrodés par la sphalérite (gris), et ensuite par l'apatite.
MEB, éch. n° 16.

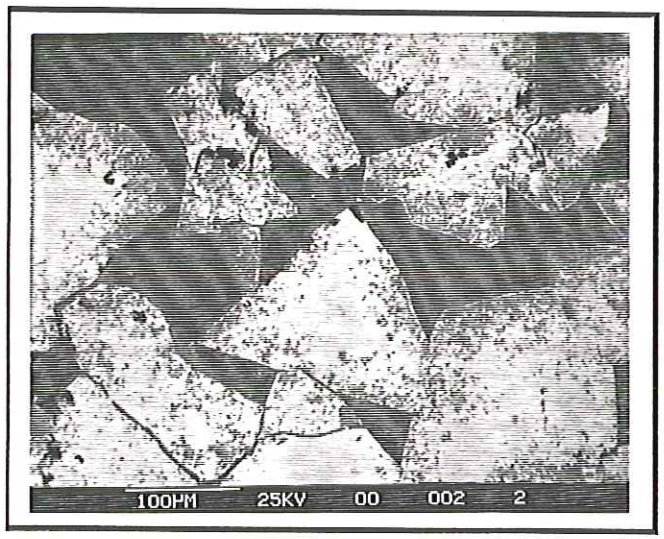
PHOTO 86 - Chalcopyrite (blanc) automorphe dans le quartz (noir). La section triangulaire des cristaux de chalcopyrite est caractéristique des cristaux [112] .
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 48.

PHOTO 87 - Cristaux automorphes de chalcopyrite (gris clair) entourés par la bornite (gris) et le quartz (noir) ; la pyrite (blanc) forme de fins cristaux à section polygonale.
barre = 200 µm, ; L.N. ; éch. n° 132 .

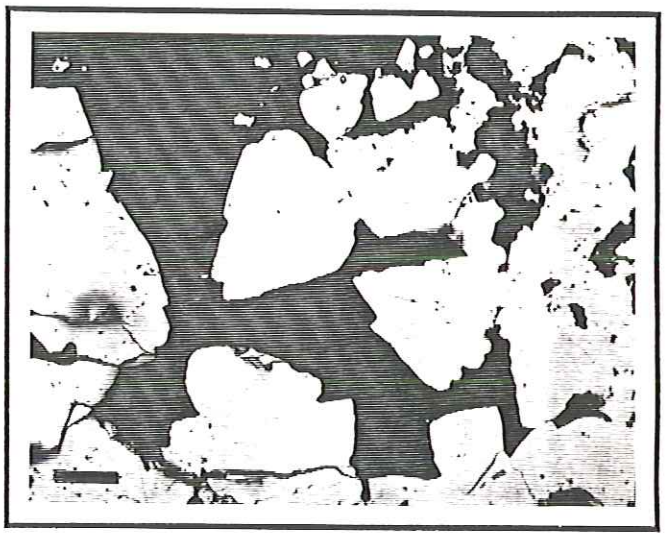
PHOTO 88 - Sphalérite (gris) xénomorphe, entourant les cristaux automorphes de chalcopyrite (blanc). La sphalérite renferme de fines inclusions de tennantite et de galène près du contact avec la chalcopyrite.
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 48.

PHOTO 89 - Chalcopyrite (gris clair) xénomorphe par rapport à la pyrite (blanc).
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 92.

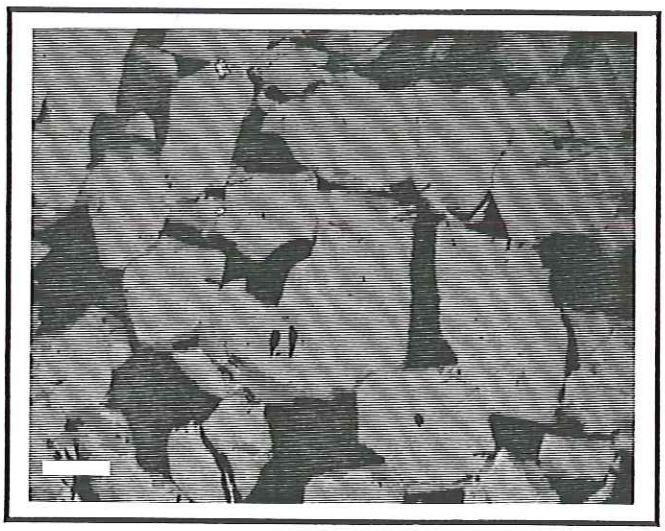
PHOTO 90 - Chalcopyrite (gris clair) en pseudomorphose de barytine dans une matrice de marcasite (blanc).
barre = 200 µm ; L.N. ; éch. n° 16.



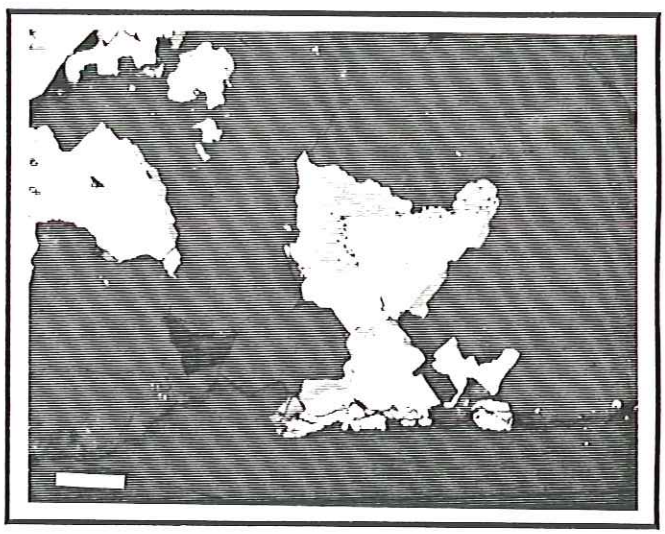
85



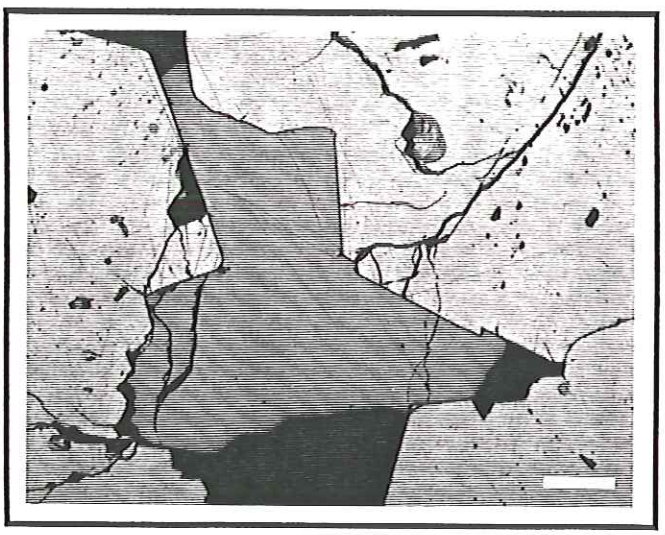
86



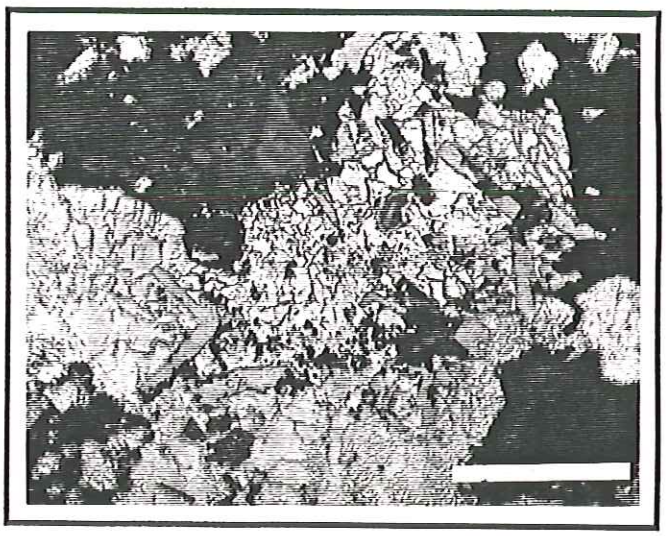
87



88



89



90

6 - GALENE

6.1 - Morphologie

La galène apparaît fréquemment dans les parties polymétalliques de la minéralisation massive, ou filonienne à sphalérite prédominante. Elle se présente en cristaux automorphes, dont la taille est de l'ordre de 0,1 mm (photos 94 et 79) ou en micro-inclusions de 1 µm englobées par la sphalérite (photo 93).

Dans les minéralisations massives à pyrite-sphalérite (minerai noir), nous avons rencontré deux types de galène :

1. galène en micro-inclusions, qui marque la limite entre deux générations de sphalérite (photo 70) ;

2. galène collomorphe dans les minéralisations à sphalérite-pyrite-galène (photos 68 et 4).

Les inclusions de la galène 1 ont des dimensions de l'ordre du micron ; elles marquent souvent la limite entre deux générations de sphalérite (photo 70). Dans ces minéralisations, outre la sphalérite, on observe de la barytine en grands cristaux automorphes, et, vers la fin de la cristallisation des formations collomorphes, de grands cristaux de galène associés à tennantite-tétraédrite, quartz et calcite (éch. n° 127). Sur les plans de clivage de cette galène se disposent des micro-inclusions allongées de quartz et or (photo 96).

De fines micro-inclusions de galène se trouvent également dans la sphalérite, près du contact avec la chalcopyrite automorphe (photo 88).

La galène collomorphe se développe à la bordure de la sphalérite (photo 68) ou de la tétraédrite (photo 106). Dans le deuxième cas, on observe un remplacement de la tétraédrite par la bournonite et la galène (photo 106).

Les plus grandes concentrations en galène ont été rencontrées dans les *minerais jaunes*, associés à chalcopyrite, tennantite, tétraédrite, bornite, sphalérite et pyrite. La galène forme des agrégats irréguliers (photo 91), généralement sécants par rapport à la pyrite précoce. On la trouve également en inclusions associées à l'or dans la chalcopyrite (photo 95).

Dans les minéralisations filoniennes, la galène forme généralement des cristaux automorphes d'une taille de 0,n mm (photos 94 et 79), ou de fines micro-inclusions automorphes, de l'ordre du micron, dans la sphalérite (photo 93). Dans l'association sécante à sphalérite-galène-barytine, la galène remplace les cristaux automorphes de sphalérite (photo 83).

La croissance de la galène associée à la sphalérite et au quartz dans l'échantillon n° 59 est très particulière. En effet, la galène est automorphe par rapport à la sphalérite, et en intercroissance dendritique avec le quartz (photo 92).

Dans les minéralisations filoniennes à arsénopyrite, la galène est l'un des minéraux principaux. Elle constitue des textures zonées lorsqu'elle est associée à la sphalérite et l'arsénopyrite, et remplace la pyrrhotite lorsqu'elle est associée à pyrite, marcasite et arsénopyrite. Dans ces formations de remplacement, la galène est localisée dans les parties creuses, entre la pyrite et la marcasite (photo 59). Le même type de texture de remplacement a été décrit par Marcoux et al. (1985) (voir chap. 2, § 1). Nous avons également rencontré de la galène remplaçant l'arsénopyrite (photo 61). La galène, quant à elle, est remplacée par de fins cristaux automorphes d'arsénopyrite développés selon les plans de clivage (photo 66). Ces remplacements sont tous précoces.

6.2 - Composition chimique

La composition chimique de la galène a été étudiée à la microsonde électronique. Les éléments dosés étaient : Pb, Cu, Fe, Ag, Au, Tl, As, Sb, Bi, S, Se, Te. (Temps de comptage de 10" pour chaque élément, courant de 30 nA et tension d'accélération de 20 kV).

Hormis les analyses contaminées par la présence d'autres minéraux, on constate systématiquement un léger excès de soufre, avec $(\sum Me)/(S + Se + Te) = 0,97$, et dû probablement à un artefact analytique.

Les teneurs élevées en **fer** se trouvent généralement dans les analyses effectuées sur des plages de petites dimensions, au contact de la chalcopyrite, de la bornite et de la pyrite, et doivent correspondre à une contamination des analyses par cet entourage (effet de relief). Par contre, les teneurs élevées en **cuivre** ont deux origines différentes ; dans les échantillons n° 47, 132 et 126, les teneurs élevées en Cu sont dues à la présence de micro-inclusions de chalcopyrite, bornite et bournonite. Néanmoins, nous avons observé du cuivre associé à l'antimoine (éch. n° 127) en teneurs pouvant atteindre 3 %. Les observations au microscope optique et électronique des plages analysées n'ont pas révélé d'inclusions d'autres minéraux. Dans cette galène une partie du cuivre peut occuper les sites vacants créés par le remplacement de Pb par Sb, mais le reste doit remplacer directement Pb. Le cuivre monovalent peut être incorporé par la galène, comme cela a été observé dans des galènes de basse température du Chili (Clark et Sillitoe, 1971) et de Suède (Burke, 1980). Le remplacement de Pb par Cu doit survenir également dans la galène de l'échantillon n° 19, où la teneur en Cu atteint 1,2 % at., et n'est pas associée au fer, ni à l'arsenic ou à l'antimoine.

La teneur élevée en **argent** (Ag = 3 %) est due à la présence de la pyrargyrite. A part cette analyse, Ag n'a été rencontré que très sporadiquement (deux analyses) et en faible teneur (Ag = 0,15 %). Il peut occuper les sites de Pb en équilibrant les valences en excès dues au remplacement de Pb par Sb. Par contre, nous trouvons fréquemment le **thallium**, également en faible teneur (Tl ≈ 0,1 %). Les teneurs les plus élevées en Tl (0,3 %) sont détectées dans les associations tardives filoniennes situées dans les spilites (éch. n° 58 et 59).

La présence de **Au** s'explique par des inclusions d'or natif.

Le **tellure** a été également détecté dans la galène bien cristallisée de la minéralisation filonienne, mais toujours en faible concentration (Te = 0,1 %). Il est le seul élément à remplacer le soufre.

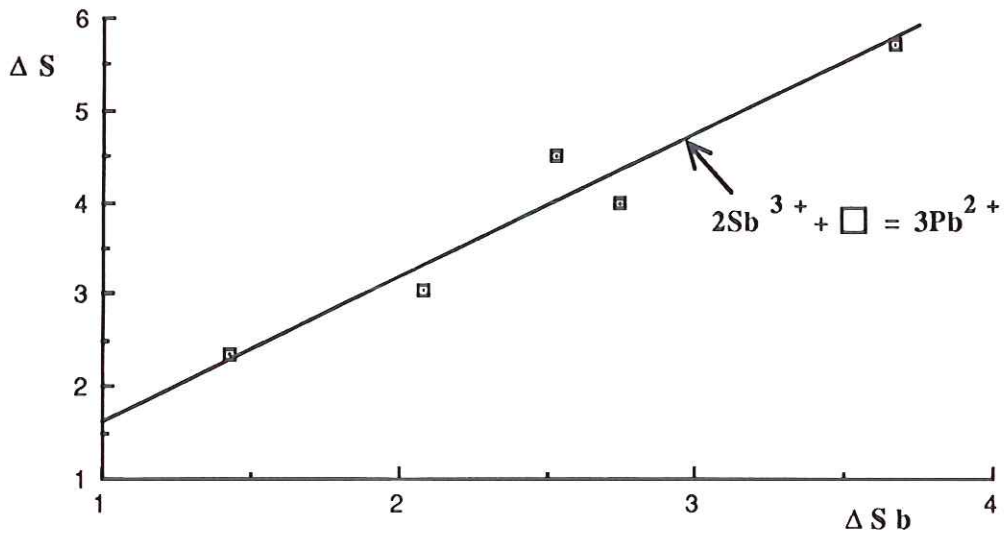


FIGURE 16 - Remplacement de 3 Pb^{2+} par 2 Sb^{3+} avec création d'un site vacant (éch. n° 127).
ΔS = S - Pb - 2(Cu + Ag) ; ΔSb = Sb - 2(Cu + Ag)

	Pb	Cu	Ag	As	Sb	Fe	S	Total
	∂=0,10	s=0,06	s=0,08	s=0,06	s=0,07	s=0,05	∂=0,6	
	82,7	0,20	—	—	3,29	—	14,1	100,3
	81,1	0,07	—	—	3,95	—	14,2	99,3
% pds.	80,8	0,29	0,15	—	3,37	—	14,1	98,6
	79,8	0,89	—	—	3,92	—	14,1	98,9
	78,2	1,72	—	—	4,87	—	14,5	99,3
	45,9	0,36	—	—	3,11	—	50,6	
	45,2	0,07	—	—	3,74	—	51,0	
% at.	45,2	0,52	0,16	—	3,21	—	50,9	
	44,2	1,61	—	—	3,69	—	50,5	
	42,1	3,02	—	—	4,45	—	50,4	

TABLEAU 10 - Analyses chimiques de la galène antimonifère (éch. 127).

L'**arsenic** est associé à l'antimoine et se rencontre dans la galène collomorphe (As = 0,6 %). Par contre, l'**antimoine** se trouve en teneurs encore plus élevées (Sb = 4,8 %), souvent associé au cuivre. En considérant les résultats des analyses chimiques, on peut déduire deux types de remplacement de Pb par As et Sb.

Une partie de Sb^{3+} couplé à Cu^{+} remplace Pb^{2+} selon la règle de substitution :

$$2\,Pb^{2+} \rightarrow Sb^{3+} + Cu^{+}$$

Cela correspond à une solution solide de la galène (PbS) vers la bournonite ($PbCuSbS_3$).

Le reste de As et Sb remplace Pb selon la relation proposée par Moëlo (1980) :

$$3\,Pb^{2+} + \square \rightarrow 2(As,Sb)^{3+}$$ ($\square$ = site interstitiel vacant)

Ce deuxième type d'isomorphisme hétérovalent est mieux exprimé, comme le montre la figure 16.

Malgré les teneurs élevées en Sb (Tab. 10), la galène ne présente pas de forte anisotropie optique, au contraire de ce qui a été constaté dans d'autres gisements (Moëlo et al., 1980).

Le **bismuth** (1,1 %) n'a été détecté qu'une seule fois dans la galène de la minéralisation massive à sphalérite-chalcopyrite. Notons que c'est aussi le seul échantillon où nous avons trouvé de l'arsénopyrite, hormis l'association filonienne à arsénopyrite-sphalérite-galène.

PLANCHE XVI

PHOTO 91 - La galène (gris, au centre de la photo) constitue une plage irrégulière entourée de chalcopyrite (gris clair). La pyrite fissurée est remplacée par la chalcopyrite (à droite de la photo).
barre = 30 µm ; sous huile ; éch. 59.

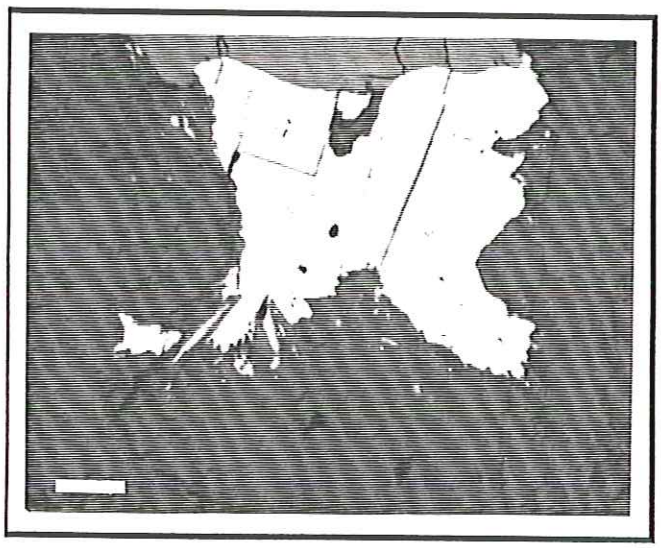
PHOTO 92 - Galène (blanc) en intercroissance avec le quartz (gris sombre). Le contact entre ces deux minéraux est dentelé. Sphalérite (gris) xénomorphe par rapport à la galène (blanc) et au quartz (noir).
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 59.

PHOTO 93 - Cristal automorphe de galène (blanc) inclus dans la sphalérite (gris).
barre = 50 µm ; L.N. ; éch. n° 32.

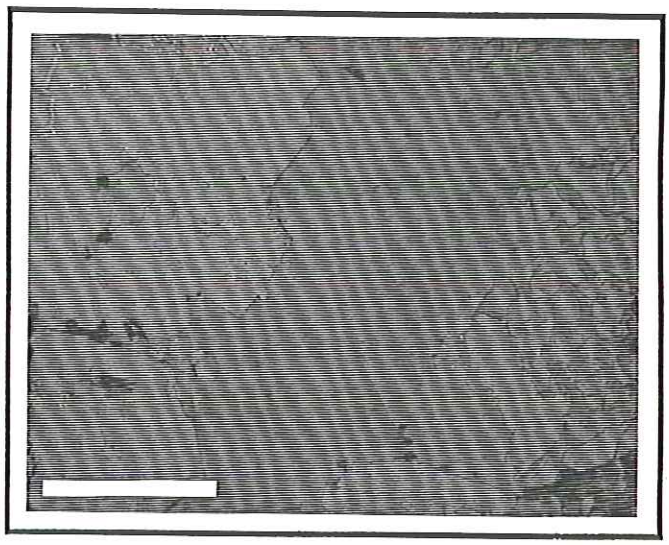
PHOTO 94 - Cristaux automorphes de galène (blanc) dans la sphalérite (gris). La galène et la sphalérite ont des contours moins réguliers au contact du quartz (noir).
barre = 100 µm ; LN ; éch. n° 59.

PHOTO 95 - Inclusion allongée d'or (blanc) entourée de galène (gris), et incluse dans la chalcopyrite (gris clair). A côté de cette inclusion, plage irrégulière de pyrite.
barre = 100 µm ; sous huile ; LLP ; éch. n° 58.

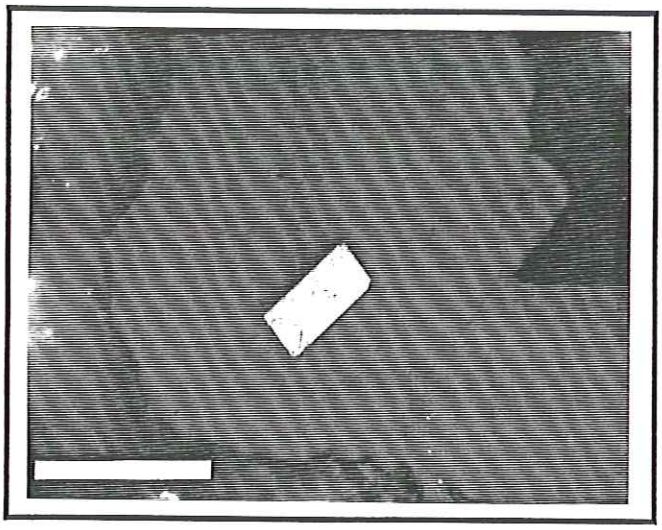
PHOTO 96 - Galène avec des micro-inclusions de quartz (noir) et or (blanc). Les inclusions allongées sont orientées selon les plans de clivage de la galène.
MEB éch. n° 127.



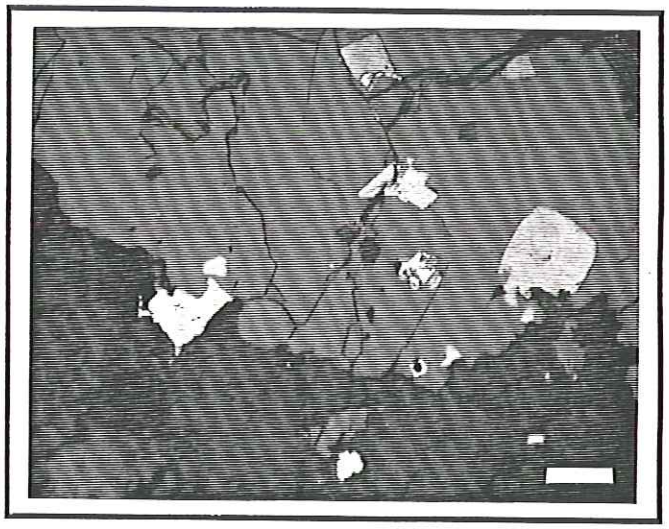
91



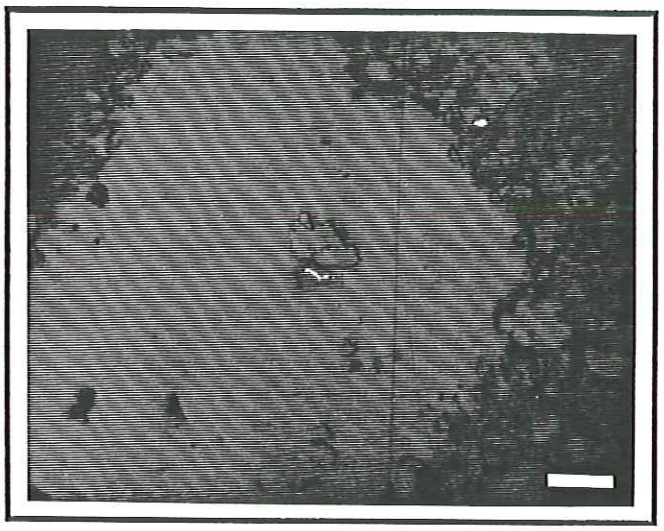
92



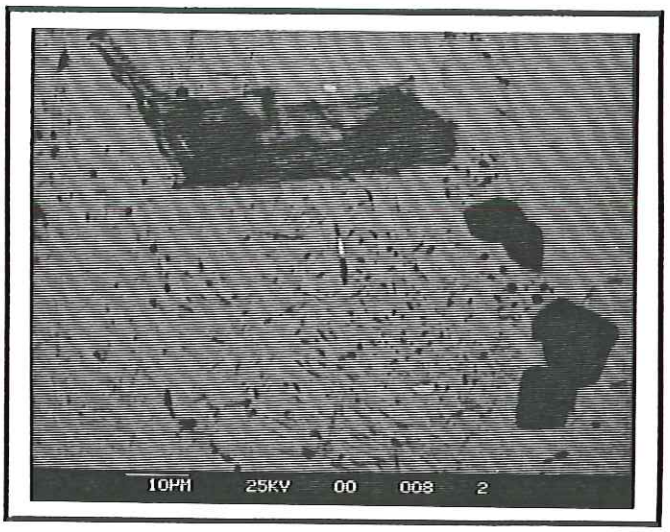
93



94



95



96

7 - SULFOSELS

Dans le gisement de Munella les sulfosels sont représentés principalement par les sulfosels de cuivre de la série tennantite-tétraédrite, mais nous avons également rencontré la bournonite, la géocronite et la pyrargyrite.

A - TENNANTITE-TETRAEDRITE

Les minéraux de la série tennantite-tétraédrite se sont formés lors de différents épisodes minéralisants, et présentent de ce fait des caractéristiques morphologiques et des compositions chimiques variées.

- Morphologie

La tennantite, en grains relativement homogènes, où la concentration molaire en tétraédrite ne dépasse pas 3 mol. %, apparaît dans la paragenèse pyrite-chalcopyrite des minéralisations filoniennes. Elle forme des cristaux xénomorphes par rapport à la pyrite 3, qui deviennent automorphes au contact de la chalcopyrite 3 (photo 53).

Un autre type de tennantite a été observé dans la minéralisation filonienne à sphalérite abondante, où elle remplit des fissures dans la sphalérite (photo 84) et parfois même dans la chalcopyrite (photo 102). La concentration molaire en tétraédrite dans cette tennantite varie de 39 à 48 mol. %, mais nous n'avons pas décelé de zonation bien exprimée, comme c'est le cas dans d'autres tennantites.

La tennantite, associée à sphalérite collomorphe, galène et calcite, dans la paragenèse à géocronite, a la même composition que celle décrite ci-dessus (Tab. n° en annexe).

La plus grande quantité de tennantite, avec une composition variable, a précipité pendant le dépôt de pyrite 2, chalcopyrite 2 et sphalérite 2. En général, cette tennantite a une morphologie irrégulière et donne l'impression que sa croissance se fait de l'extérieur vers l'intérieur (photo 99). La concentration molaire en tétraédrite varie dans ce cas de 0 à 52 mol. %. Nous avons constaté une

zonation avec une prédominance de tennantite au bord et au coeur des cristaux, et une alternance de zones plus ou moins riches en Sb dans les parties intermédiaires (photo 99). Au centre de ces agrégats s'observe parfois du quartz. La tennantite pseudomorphosant la barytine (photo 100) doit être de la même génération ; dans cette tennantite la concentration molaire en tétraédrite varie de 0 à 30 mol. %.

On a également rencontré des cristaux de tennantite, automorphes par rapport à la sphalérite et xénomorphes par rapport à la chalcopyrite (photo 97), ce qui traduit la succession de cristallisation chalcopyrite → tennantite → sphalérite. Ces cristaux sont relativement homogènes et la concentration molaire en tennantite varie de 33,8 à 42,3 mol. % (Tab. VII en annexe).

Dans la partie supérieure de la minéralisation massive à pyrite et chalcopyrite, située à la base des spilites, nous avons rencontré de la tennantite avec 8 mol. % de tétraédrite et 6 mol. % de goldfieldite (pôle Te). Cette tennantite est associée à la chalcopyrite et au quartz des phases finales de cristallisation collomorphe à pyrite-chalcopyrite (photo 40).

De fines inclusions de tennantite, observées dans la sphalérite au contact avec la chalcopyrite automorphe (photo 88), constituent un cas particulier de la formation de ce minéral. La taille des inclusions ne permet pas d'effectuer des analyses à la microsonde électronique. Par contre, les analyses en dispersion d'énergie effectuées au microscope électronique à balayage ont révélé des teneurs importantes en Sb, mais systématiquement plus faibles cependant que celles en arsenic.

La **tétraédrite** apparaît uniquement dans la minéralisation collomorphe à sphalérite-galène, avec un peu de pyrite et des traces de chalcopyrite (éch. n° 126). Dans ce cas, le contact tétraédrite/galène est jalonné par l'intercalation bournonite-galène à texture myrmékitique.

- **Composition chimique détaillée des tennantites-tétraédrites**

La diversité de composition chimique et de texture des minéraux de la série tennantite-tétraédrite témoigne de la variabilité des paramètres physico-chimiques des solutions qui leur ont donné naissance.

Semi-métaux

Le rapport As/(As+Sb) varie de 0,2 à 1,0, couvrant ainsi presque toute l'étendue de la série isomorphique tennantite-tétraédrite (Charlat et Lévy, 1974). La teneur en **As** varie de 3,3 à 19,8 %, celle en **Sb** de 0,0 à 25,6 %. Cette variation

importante allant du champ de la tennantite à celui de la tétraédrite s'observe notamment au sein d'une même plage (éch. n° 19), où As varie entre 9,2 et 19,0 %, et Sb entre 0,5 et 16,0 %, ce qui correspond respectivement à 1,9-3,8 et 0,1-2,1 atomes dans la formule structurale calculée pour quatre atomes (As + Sb + Te + Bi). Il faut remarquer que cette transition n'est pas tout à fait graduelle (photos 99 et 101) et qu'il y a une interruption entre As/(As+Sb) = 0,99, As/(As+Sb) = 0,85 et As/(As+Sb) = 0,50, sans tenir compte de l'interférence possible pour les analyses faites près du contact entre zones de compositions différentes. A l'échelle du gisement, on peut remarquer que les termes les plus riches en Sb se rencontrent dans la minéralisation disséminée à sphalérite-galène, qui se situe sur le corps principal de la minéralisation massive, ce qui concorde avec la zonation des cuivres gris mise en évidence par Bernard (1961) dans le gisement de Drojdïak, tandis que la tennantite est présente soit enfin dans la partie supérieure du gisement, dans la minéralisation disséminée à pyrite et chalcopyrite, soit dans la partie polymétallique du corps massif.

Te et **Bi** ont été détectés en faible quantité ; cependant, il y a parfois des teneurs en Bi non négligeables (Bi = 1,3 % ou 0,11 atome dans l'unité formulaire). Les teneurs relativement élevées en Bi sont rencontrées dans les tennantites à très faible concentration molaire en tétraédrite (As/(As+Sb) < 0,1), cristallisées dans les stades terminaux de la minéralisation collomorphe (éch. n° 129 et 15).

Le tellure est moins répandu que le bismuth, mais nous avons rencontré des teneurs en Te qui dépassent celles en Bi (Te = 1,92 %) dans la même tennantite riche en Bi (éch. n° 15). La concentration molaire en goldfieldite atteint dans ce cas 6 mol. %.

Métaux bivalents

Parmi les éléments bivalents, la majorité est constituée par Zn dont la concentration, dans certains cas, est supérieure à deux atomes par unité formulaire, ce qui demande un maximum d'atomes de S pour équilibrer les valences. Les tennantite-tétraédrites riches en Zn sont caractéristiques des gisements volcanogènes pyritcux (Mozgova et al., 1983). L'excès systématique en zinc, et en métaux en général, peut être expliqué par un déficit analytique en (As+Sb), ce qui pourrait entraîner une surestimation de la teneur en Zn, Fe, Cu et S dans les formules calculées pour (As + Sb + Te + Bi) = 4 atomes (Tab. 11). Par contre, les valeurs très élevées de la teneur en Zn (Zn > 9 %), obtenues dans la tennantite "filonienne" (éch. n° 49), doivent provenir de la fluorescence du Zn de la sphalérite qui forme un relief positif autour de la tennantite.

La teneur en **Fe** varie entre 0,3 et 2,9 % , ce qui correspond à 0,08 et 0,8 atome dans l'unité formulaire. En général, les tennantites-tétraédrites sont plus riches en fer dans les minéralisations filoniennes (éch. n° 23, 38, et 49). Les teneurs les plus élevées en fer (de 2,7 à 2,9 %) sont rencontrées dans la tennantite associée à la chalcopyrite de la minéralisation filonienne. L'excès presque systématique de Fe+Zn implique un état de valence minimal en fer (Fe^{2+}), et exclut donc la présence du fer trivalent (Charnock et al., 1989).

En étudiant l'évolution de la composition chimique dans la même plage de tennantite (éch. n° 19), on remarque une corrélation positive entre l'occupation des sites tétraédriques par Fe et la concentration molaire en tennantite (Fig. 17), comme cela a été observé par Kovalenker et al. (1980).

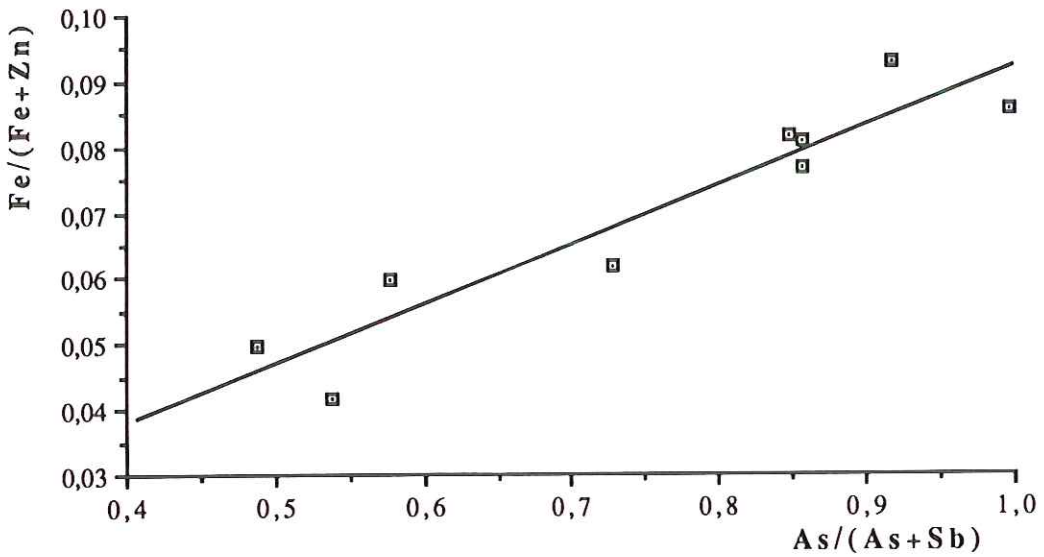


FIGURE 17 - Corrélation entre la teneur en As dans les sites occupés par les semi-métaux (en abscisse) et la teneur en Fe des sites tétragonaux (en ordonnées).

Cela confirme les résultats de Charlat et Lévy (1974) sur l'interdépendance des substitutions entre métaux et semi-métaux, ainsi que les observations de Sack et Loucks (1985), sur l'affinité thermochimique entre les substitutions As —> Sb et Fe —> Zn. En effet, dans la tennantite de l'échantillon 131, associée à une sphalérite relativement homogène et pauvre en Fe, on constate une augmentation du rapport Fe/Zn correspondant à celle du rapport As/Sb. L'application des équations thermodynamiques nous conduit à une température de formation, pour cette association, de l'ordre de 300°C (voir § VII).

Echant.	Cu	Ag	Fe	Zn	Cd	Pb	As	Sb	S	Se	Eléments rares	Cu+Ag	Fe+Zn	ΣMet
12	10,62	—	0,85	1,97	0,03		3,74	0,26	14,99	—	Ge=0,02	10,62	2,82	13,49
13	9,83	—	0,30	1,92	—		2,25	1,75	12,67	0,03	In=0,01 ; Ga=0,16	9,83	2,22	12,22
	10,01	—	0,17	1,88	—		2,24	1,76	13,04	—		10,01	2,04	12,05
	9,73	—	0,32	1,85	—		2,52	1,48	12,70	0,01		9,73	2,16	11,89
	10,18	0,01	0,45	1,89	—		3,66	0,26	13,65	0,02	Bi=0,08	10,19	2,34	12,61
	10,09	—	0,16	1,95	—		4,00	—	13,01	—	Hg=0,01	10,09	2,11	12,21
129	10,23	—	0,14	1,87	0,02		3,99	—	13,22	0,02		10,23	2,01	12,24
	9,93	0,02	0,31	1,85	—	0,01	2,15	1,85	12,70	—		9,95	2,16	12,13
	9,72	0,02	0,54	1,90	—	0,02	2,93	1,07	12,97	—		9,74	2,44	12,23
	10,23	0,01	0,36	1,99	—	—	3,02	0,98	13,20	0,03		10,24	2,35	12,59
	10,16	0,01	0,33	2,03	—	0,01	2,94	1,05	13,04	0,01	Bi=0,01	10,17	2,36	12,56
	10,06	—	0,36	1,98	—	0,01	3,74	0,24	13,57	0,02	Bi=0,02	10,06	2,35	12,43
15	10,57	—	0,34	1,89	—	0,01	3,75	0,04	13,69	—	Te=0,11 ; Bi=0,11	10,57	2,24	12,82
	10,75	—	0,29	1,78	—	0,02	3,32	0,36	13,71	—	Te=0,24 ; Bi=0,10	10,75	2,07	12,86
	10,06	—	0,38	1,90	—		2,96	1,04	13,67	—		10,06	2,28	12,34
17	9,98	—	0,42	1,84	0,01		3,99	—	13,48	0,03		9,98	2,26	12,24
	9,99	—	0,48	2,08	—		2,80	1,20	12,99	0,02	Ge=0,03	9,99	2,56	12,58
	10,19	—	0,17	2,07	—		3,39	0,60	13,47	0,02		10,19	2,24	12,43
	10,38	0,01	0,17	2,03	—		3,40	0,60	13,56	0,02		10,39	2,20	12,59
	9,92	0,02	0,10	2,03	—		1,93	2,07	13,13	—		9,94	2,13	12,07
	10,36	—	0,20	2,18	—		3,94	0,06	13,63	—		10,36	2,38	12,75
19	10,20	0,01	0,14	2,30	—		2,29	1,71	13,77	—		10,21	2,44	12,65
	9,76	—	0,14	2,18	0,02		2,89	1,10	13,21	—	Mn=0,01 ; Bi=0,01	9,76	2,32	12,10
	10,26	0,05	0,08	1,88	0,02		2,13	1,87	12,94	—		10,31	1,96	12,27
	10,62	—	0,22	2,15	—		3,65	0,35	13,62	0,02	In=0,02 ; Ga=0,05	10,62	2,37	13,00
	10,56	—	0,20	2,34	—		3,34	0,66	13,33	0,04	In=0,01 ; Ga=0,05	10,56	2,54	13,16
	9,92	0,03	0,13	1,79	—		2,42	1,58	13,01	—		9,95	1,93	11,88
	9,84	0,02	0,19	1,75	—		2,30	1,69	12,89	—	Te=0,01 ; Sn=0,01	9,86	1,95	11,83
	9,97	0,02	0,16	1,75	—		2,36	1,64	13,02	—		9,99	1,91	11,90
131	9,98	0,02	0,20	1,70	—		2,57	1,43	13,09	0,02		10,00	1,90	11,90
	9,95	0,02	0,16	1,72	0,02		2,36	1,64	13,01	—		9,97	1,88	11,85
	9,88	0,03	0,20	1,80	—		2,65	1,35	13,02	—		9,91	2,00	11,91
	9,82	0,01	0,13	1,72	—		2,44	1,55	12,92	—		9,83	1,85	11,68
	10,26	—	0,25	1,88			3,91	0,08	12,65		Bi=0,01	10,26	2,13	12,39
	10,32	—	0,30	1,80			3,98	0,02	12,39			10,32	2,10	12,42
23	9,79	—	0,80	1,74			3,87	0,11	12,77		Bi=0,02	9,79	2,54	12,33
	10,81	—	0,29	1,98	—	—	3,98	0,02	14,19	—		10,81	2,28	13,09
	11,07	—	0,33	2,13	—	0,01	3,98	0,02	14,46	—	Bi=0,02	11,07	2,46	13,54
	10,11	—	0,74	1,65	0,03		3,88	0,11	13,33	0,02	Bi=0,01	10,11	2,39	12,52
38	10,19	—	0,75	1,64	0,03		3,90	0,09	13,42	0,02	Bi=0,01	10,19	2,39	12,59
	9,79	—	0,80	1,74			3,87	0,11	12,77		Bi=0,02	9,79	2,54	12,33
	10,20	—	0,75	1,79			3,89	0,11	12,87			10,20	2,54	12,74
	9,88	—	0,31	2,73	—		2,25	1,74	14,02	0,02	Bi=0,01	9,88	3,04	12,93
	9,84	—	0,30	2,42	—		2,37	1,63	13,50	0,01		9,84	2,71	12,55
	9,78	—	0,26	2,31	—		2,14	1,86	13,52	—		9,78	2,57	12,35
49	9,89	—	0,33	2,59	—		2,07	1,93	12,60	—		9,89	2,92	12,81
	9,55	—	0,29	2,49	—	—	2,28	1,72	12,79	—		9,55	2,77	12,33
	9,69	—	0,23	2,35	—	0,01	2,30	1,70	13,31	0,02		9,69	2,59	12,29
	9,62	—	0,18	2,42	—	0,02	2,43	1,56	13,14	—	Bi=0,01	9,62	2,60	12,24
	9,28	0,01	0,05	1,82	—		2,22	1,77	12,35	—		9,29	1,87	11,16
127	9,75	—	0,11	1,74	—		2,17	1,81	12,81	—	Te=0,01 ; Bi=0,01	9,75	1,85	11,62
	9,89	0,02	0,09	1,79	—		2,19	1,80	12,97	—		9,91	1,88	11,79
126	9,48	0,17	0,17	1,69	—		0,69	3,30	12,57	—		9,65	1,86	11,51
	9,78	0,15	0,24	1,68	0,02		1,18	2,82	12,95	—		9,93	1,92	11,85
121	10,06	—	1,25	0,76	—		3,34	0,59	13,36	0,01	Bi=0,07	10,06	2,01	12,14
	10,40	—	1,25	0,90	0,02		2,95	0,99	13,83	0,01	Bi=0,07	10,40	2,15	12,62
	10,80	0,01	0,14	1,83	0,02		3,99	—	13,83	—	Bi=0,01	10,81	1,97	12,79
1'PK	10,31	0,01	0,06	1,88	—		4,00	—	13,24	0,02		10,32	1,94	12,26
	10,94	—	0,13	1,98	—		3,11	0,43	13,82	—	Bi=0,45	10,94	2,11	13,51

TABLEAU 10 - Formules de tennantite-tétraédrite calculées sur la base de : As+Sb+Te+Bi=4 at.

Métaux monovalents

La concentration en **Cu** a un maximum de 11 atomes dans l'unité formulaire, mais presque toutes les teneurs supérieures à 10 atomes sont accompagnées d'un excès de la somme des éléments bivalents (Fe+Zn > 2 atomes) et de S (> 13 atomes), ce qui témoigne d'une sous-estimation de la concentration en (As+Sb) qui a été à la base des calculs des formules structurales. Le remplacement presque complet des deux atomes de Cu par (Fe+Zn) exige l'état minimal de valence du cuivre (Cu^+). Le rapport Cu/(Fe+Zn) ≈ 5 a de très faibles fluctuations. On rencontre parfois des tennantites avec un excès de métaux qui est difficilement explicable par un déficit des semi-métaux (éch. n° 15). Dans ce cas l'existence de cuivre interstitiel est possible (Makovicky et Skinner, 1978 ; Lindt et Mackovicky, 1982).

L'**argent** se trouve généralement en faible quantité, même si, dans la tétraédrite, nous avons rencontré 1,2 % Ag, ce qui correspond à 0,17 atome dans l'unité formulaire (éch. n° 126). Il occupe les sites triangulaires et est corrélé positivement à la teneur en Sb (O'Leary et Sack, 1987).

Le **soufre**, dans les tennantites-tétraédrites de Munella, est présent en teneurs élevées, variant de 26,1 à 28,6 % , et qui correspondent à 12,7 - 14,2 atomes dans l'unité formulaire, calculée sur la base de quatre atomes de semi-métaux. Ces fluctuations peuvent être dues aux variations de composition chimique aussi bien qu'aux erreurs d'analyse, aux standards utilisés, aux surestimations des teneurs en As et Sb d'où nous sommes partis pour calculer les formules, etc... (Lindt et Makovicky, 1983). Pour toutes ces raisons, les variations de teneur en soufre ne sont pas exploitables sur le plan cristallochimique. Signalons cependant qu'un remplacement de deux atomes de Cu des sites tétraédriques par Fe et Zn, et encore plus la présence de cuivre intertitiel, entraînent l'occupation complète du site correspondant au $13^{ème}$ atome de soufre.

B - BOURNONITE

La **bournonite** a été rencontrée uniquement dans l'association collomorphe à sphalérite-pyrite-tétraédrite-galène (éch. n° 126). Elle forme des intercroissances avec la galène (photo 108), qui rappellent les cristaux zonés de tétraédrite en croissance libre. Cette configuration fait penser à la formation de la bournonite par déstabilisation de la tétraédrite, conduisant au lessivage partiel du cuivre, remplacé par le plomb selon la réaction :

$$(Cu)_{10}(Fe,Zn)_2(Sb,As)_4S_{13} + 4\ Pb^{2+} \Leftrightarrow$$

$$4\ CuPb(Sb,As)_{S3} + PbS + 6\ Cu^{+} + 2\ (Fe,Zn)^{2+}$$

et le remplacement ultérieur de la bournonite par la galène selon la réaction :

$$4\ CuPb(Sb,As)S_3 + 8\ Pb^{2+} \Leftrightarrow 12\ PbS + 4\ Cu^{+} + 4\ Sb^{3+}$$

Le remplacement de la bournonite par la galène a été plus intensif près des joints de grains des cristaux, ainsi que près du contact de la galène avec les (ex) cristaux de tétraédrite (photo 106). Ce processus a servi de tampon, en isolant les parties centrales des cristaux, ce qui a permis une zonation bournonite-galène qui reflète la zonation initiale des cristaux de tétraédrite. La taille extrêmement faible des couches de bournonite ne nous a pas permis d'effectuer des microanalyses quantitatives ; par contre, les teneurs en Sb égales à celles en Cu dans les analyses de galène en contact avec la bournonite (Annexe : anal. gal.) confirment les observations en microscopie optique et électronique.

C - GEOCRONITE

La **géocronite** est le seul sulfosel de plomb analysé dans le gisement de Munella. Elle est incluse dans la sphalérite, associée à la barytine et au quartz (photo 80). Le pôle arsénifère (jordanite) de la série isomorphique jordanite-géocronite a été décrit dans les minéralisations sous-marines actuelles (Koski et al., 1985).

La formule structurale de la géocronite a été calculée après soustraction de Zn dû à la fluorescence de la sphalérite, qui forme un relief positif autour de la géocronite. Les calculs sur la base de 43 atomes par unité formulaire (Tab. 12) aboutissent à la formule moyenne :

$$Pb_{14,15}Cu_{0,07}(As_{2,42}Sb_{3,52})_{\Sigma=5,94}S_{22,85}\ ,$$

proche de la formule idéale : $Pb_{14}(As,Sb)_6S_{23}$.

Le plomb varie de 67,6 à 69,2 % (Tab. n° annexe), ce qui correspond à 14,0 et 14,4 atomes dans l'unité formulaire (Tab. 12), mais, en général, on observe un léger excès en Pb.

Cu	Pb	As	Sb	S	As+Sb	As/Sb
0,05	14,37	2,73	3,04	22,81	5,77	0,90
0,12	14,10	2,52	3,42	22,84	5,94	0,74
0,03	14,17	1,90	4,21	22,69	6,11	0,45
0,07	13,97	2,54	3,38	23,04	5,92	0,75

TABLEAU 12 - Formules structurales de la géocronite calculées sur la base de 43 atomes par unité formulaire.

Les analyses révèlent la présence de cuivre, en faible teneur cependant (0,07 at. par unité formulaire), ce qui ne permet pas de faire des interprétations cohérentes sur le mécanisme de l'incorporation du cuivre. Notons l'absence totale de corrélation entre les variations de teneur en cuivre et l'excès de plomb, ce qui rend peu probable un remplacement de l'antimoine par le plomb plus le cuivre.

Le soufre varie de 16,74 à 17,31 % (Tab. n° annexe), ce qui correspond à 22,7 et 23,1 atomes dans l'unité formulaire.

Les remplacements entre As et Sb définissent la position de ce minéral dans la série jordanite-géocronite-"schultzite". Le rapport As/Sb varie de 0,45 à 0,90 (Tab. 12) couvrant ainsi tout le domaine de définition de la géocronite et touchant à peine celui de la "schultzite" (Moëlo, 1982).

D - PYRARGYRITE

La **pyrargyrite** est le seul sulfosel d'argent rencontré dans le gisement. Elle est associée à la galène et à la sphalérite dans la minéralisation à arsénopyrite (photo 107), mais on la rencontre également en intercroissance avec de fins cristaux de pyrite au coeur de la sphalérite. La plus grande plage de pyrargyrite, la seule où l'on pouvait effectuer des micro-analyses, est incluse en creux dans la sphalérite. Ce qui explique la teneur en Zn (1,9 %), correspondant à la fluorescence du zinc de la sphalérite. Après soustraction de Zn et de Cd (rayonnement parasite de Ag), la formule structurale de la pyrargyrite calculée sur la base de 7 atomes est :

$$(Ag_{2,94}Cu_{0,01}Fe_{0,02})_{2,97}(Sb_{1,01}As_{0,05})_{1,06}S_{2,97}$$

La concentration molaire du pôle proustite Ag_3AsS_3 est très faible (5 %), et doit être encore minorée si l'on considère l'influence des rayonnements

secondaires de Sb sur le pic de As. Rappelons que, pour l'antimoine (Sb = 71 %), on obtient une teneur fictive de 2 % en arsenic (Lardeau, 1989). Le cuivre se présente en très faible teneur (0,16 %) et peut remplacer l'argent. La présence du fer (0,22 %) est plus difficile à expliquer et, pour une si faible teneur, nous ne pouvons pas donner de précision cristallochimique sur les sites incorporant Fe dans la structure de la pyrargyrite.

PLANCHE XVII

PHOTO 97 - Texture hypidiomorphe de tennantite-tétraédrite (gris), sphalérite (gris clair) et chalcopyrite (blanc), qui témoigne d'une cristallisation en équilibre.
barre = 100 µm ; LN ; éch. n° 131.

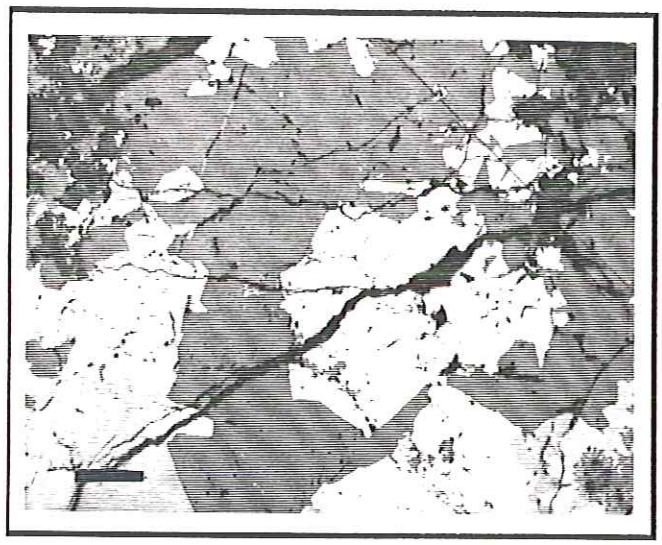
PHOTO 98 - Cristaux automorphes de pyrite 3 (blanc) entourés de tennantite (gris) et chalcopyrite (gris clair).
barre = 100 µm ; LN ; éch. n° 131.

PHOTO 99 - Formation zonée de tennantite-tétraédrite. La cristallisation débute avec des intercalations de quartz (noir) et de tennantite, à faible concentration molaire en tétraédrite (gris), et continue avec une alternance de couches de tennantite-tétraédrite (de gris clair à blanc). Les zones les plus claires sont les plus riches en Sb. A la fin de la cristallisation on a une nouvelle génération de tennantite, à faible concentration molaire en tétraédrite, et du quartz. La morphologie des couches de tennantite-tétraédrite montre qu'un nombre restreint de cristaux se sont développés à partir de la paroi de la microcavité pour la remplir complètement.
MEB éch. n° 129.

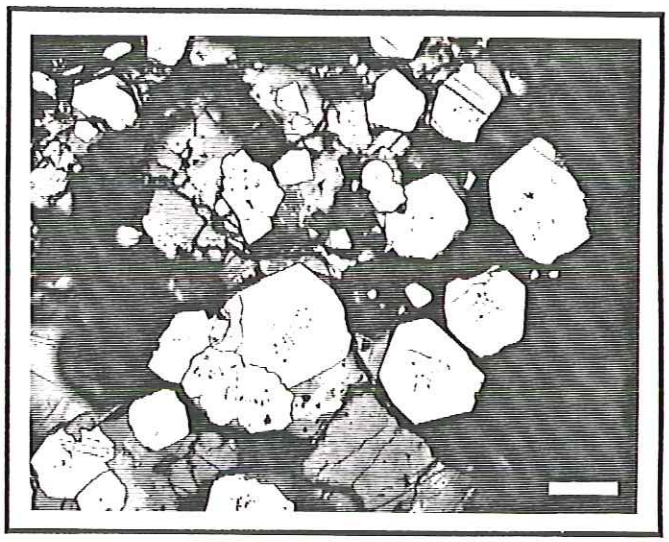
PHOTO 100 - Barytine (blanc) partiellement remplacée par la tennantite-tétraédrite (de gris à gris clair).
MEB éch. n° 17.

PHOTO 101 - Agrégats zonés de tennantite-tétraédrite (de gris à gris clair) en intercroissance avec le quartz (noir), le tout inclus dans la sphalérite (gris sombre). Les petites inclusions (blanc) sont des cristaux de galène.
MEB éch. n° 19.

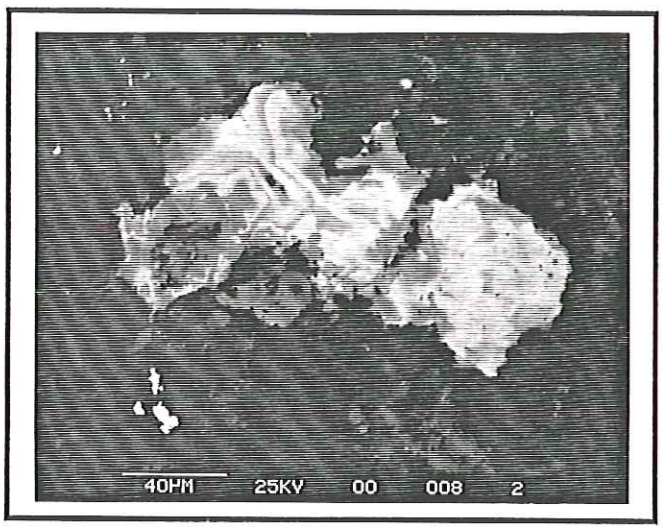
PHOTO 102 - Veinule de tennantite-tétraédrite (gris) sécante par rapport à la chalcopyrite (gris clair). La chalcopyrite est xénomorphe par rapport au quartz (noir) et à la pyrite (blanc).
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 49.



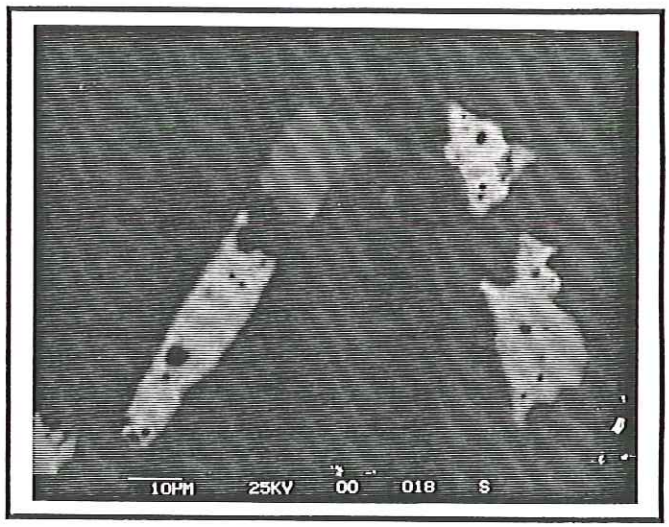
97



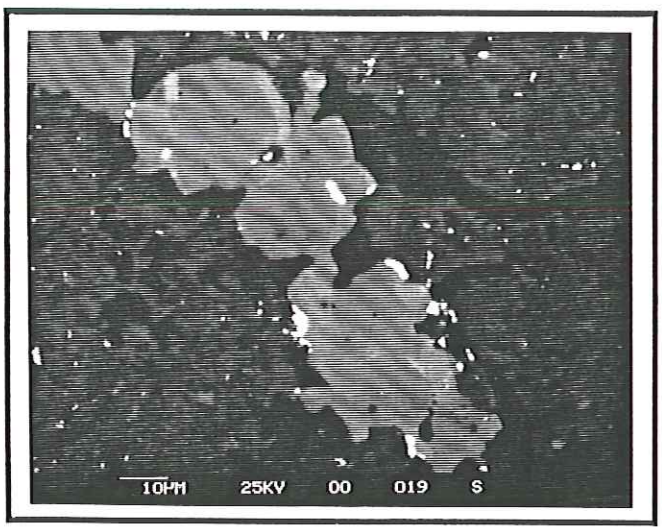
98



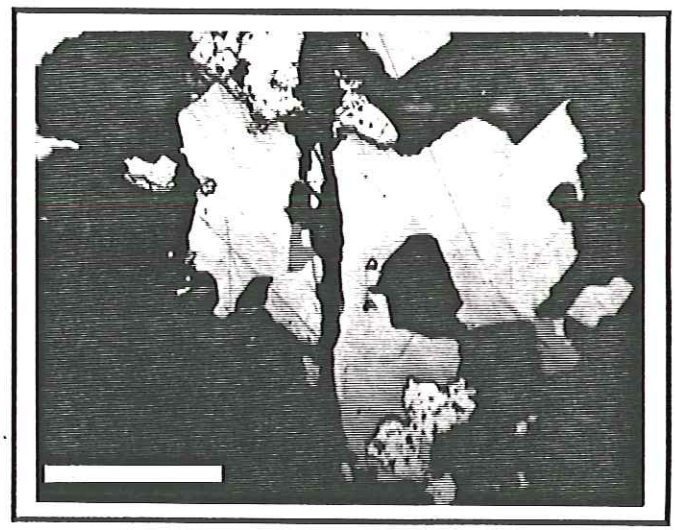
99



100



101



102

8 - BORNITE

La bornite n'a été observée que dans quatre échantillons de la minéralisation massive. Elle est toujours xénomorphe, associée à la chalcopyrite.

8.1 - Morphologie

Dans la minéralisation collomorphe, la bornite alterne avec la pyrite, la chalcopyrite et la sphalérite (photo 1 - bornite 1). Elle se trouve au coeur des concrétions de pyrite-bornite (photos 29 et 30), ou remplit des cristaux négatifs de pyrite (photo 31). Cette bornite renferme des micro-inclusions alignées de chalcocite (photo 30).

Dans l'association chalcopyrite-pyrite-sphalérite (*minerai jaune*), la bornite a précipité à deux reprises. Nous avons observé des reliques de bornite précoce (bornite 2), presque entièrement remplacée par la chalcopyrite (photo 104). Elle est associée à la galène et à la pyrite (photo 6).

Les plus grandes quantités de bornite se sont déposées après la cristallisation de la chalcopyrite (bornite 3 - éch. n° 132). Elles entourent les cristaux automorphes de chalcopyrite et s'intercalent souvent avec la chalcopyrite et la sphalérite (photo 105). La bornite 3, ayant cristallisé dans des conditions de dépôt fluctuantes (voir § V/2), remplace souvent la chalcopyrite et forme des textures "en flammes" très caractéristiques de ce type de remplacement (photo 108).

Dans la minéralisation massive filonienne, la bornite constitue, avec la chalcopyrite, des inclusions dans la pyrite automorphe (photo 103 - bornite 4).

8.2 - Composition chimique

- Stoechiométrie

La composition chimique de la bornite correspond à la formule $Cu_{5-x}FeS_{4+x}$ calculée pour Σ at. = 10, avec $x \leq 0,1$, x variant d'un type de minéralisation à l'autre (Tab. 13). Ainsi, le rapport Cu/Fe varie de 4,46 pour la bornite dans la minéralisation collomorphe, à 4,86 pour la bornite remplaçant la chalcopyrite. La bornite en inclusions dans la pyrite a un rapport Cu/Fe encore plus faible, mais cela peut être dû à la contamination par la pyrite.

Echant.	Cu	Ag	Fe	Zn	Bi	As	S	Se	Eléments rares
92	4,79	—	1,12	—	—	—	4,09	—	
129	4,81	0,01	1,05	0,02	—	0,01	4,09	—	Mn=0,01
	4,73	0,02	1,08	0,02	—	0,01	4,13	—	Mn=0,01
	4,97	—	1,00	—	—	—	4,02	—	
	4,94	—	1,01	—	—	—	4,04	—	
	4,94	—	1,02	—	—	—	4,02	—	
	4,89	—	1,05	—	—	—	4,06	—	
132	4,94	—	1,01	—	—	—	4,04	—	
	4,89		1,03	0,01		—	4,06	—	
	4,91		0,98	—		—	4,07	0,01	Ga=0,03
	4,93		0,97	—		—	4,09	0,01	
	4,84		1,03	—		—	4,12	—	

TABLEAU 13 - Formules structurales de la bornite calculées sur la base de 10 atomes par unité formulaire. Les analyses contaminées par la sphalérite ont été corrigées.

- **Eléments mineurs**

Ces différentes bornites se distinguent aussi par la présence d'éléments mineurs tels Ag, Zn, Mn, As et Se, dont les teneurs peuvent parfois atteindre quelques dixièmes de pour-cent. Ainsi, dans la bornite 1, nous avons rencontré jusqu'à 0,4 % Ag, 0,3 % Zn, 0,14 % Mn et 0,18 % As. Tous ces éléments occupent probablement les sites tétraédriques dans la structure de la bornite en remplaçant le cuivre. Leur présence témoigne de la complexité des solutions solides de la zone centrale du système Cu-Fe-S.

La bornite 3, à texture "en flammes", présente de faibles teneurs (proche du seuil de détection) en Ag (0,08 %), Te (0,08 %), et Hg (0,12 %). Par contre les teneurs très élevées en Zn (± 2,5 %), détectées près du contact avec la sphalérite, semblent dues à une contamination.

Dans cette même bornite, on rencontre sporadiquement des teneurs élevées en Ga (0,4 %) et Au (0,1 %), avec des analyses à court temps de comptage (10"). Il s'agit probablement d'artefacts analytiques. A la différence de la bornite 1, nous avons trouvé Bi (0,19 %) et Se (0,12 %) dans la bornite 3.

La bornite 4 est exempte de tous ces éléments et nous n'avons rencontré aucune teneur significative en éléments mineurs.

PLANCHE XVIII

PHOTO 103 - Inclusions de chalcopyrite (gris clair) et de bornite (gris) dans la pyrite (3) (blanc).
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 92.

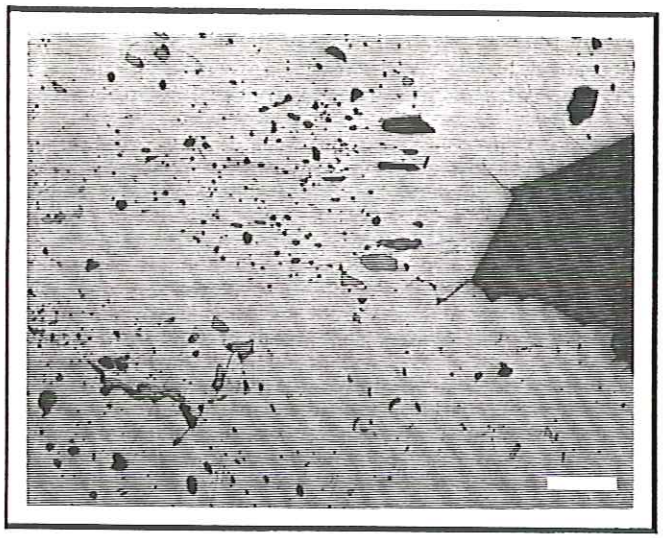
PHOTO 104 - Chalcopyrite (gris clair) remplaçant la bornite 2 (gris, au centre de la photo). A gauche, en haut, pyrite (blanc) en pseudomorphose de barytine.
barre = 50 µm ; sous huile ; éch. n° 12.

PHOTO 105 - Croissance épitaxique de sphalérite (gris sombre) sur des cristaux automorphes de chalcopyrite (blanc). La bornite (gris sombre) est parfois en intercroissance avec la sphalérite. La pyrite (blanc) est automorphe.
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 132.

PHOTO 106 - Pyrargyrite (gris) et galène (blanc) associées au quartz (noir) et incluses dans la sphalérite (gris sombre).
MEB éch. n° 123.

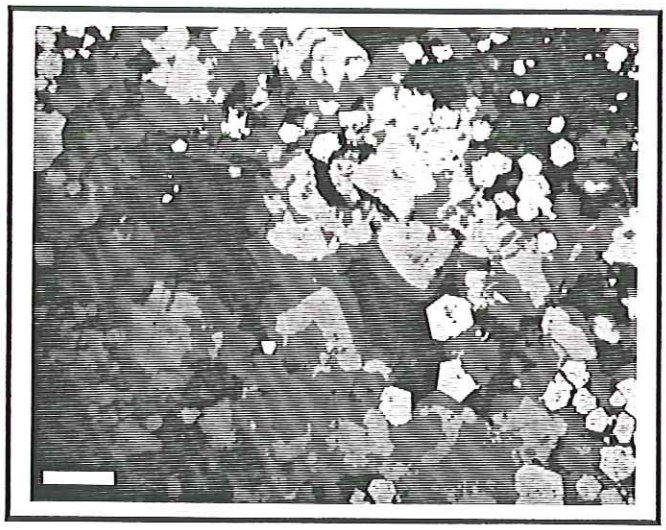
PHOTO 107 - Remplacement de la chalcopyrite (blanc) par de la bornite (gris clair). La sphalérite (gris) est également remplacée par de la bornite (à droite de la photo).
barre = 100 µm ; L.N. ; éch. n° 132.

PHOTO 108 - Remplacement de la tétraédrite (noir) par de la bournonite (gris) et de la bournonite par de la galène (blanc). Le remplacement commence par les joints de grains des cristaux de tétraédrite. Un plan avec des micro-inclusions de quartz (noir) marque la limite entre la galène primaire et les cristaux primitifs de tétraédrite.
MEB éch. n° 127.

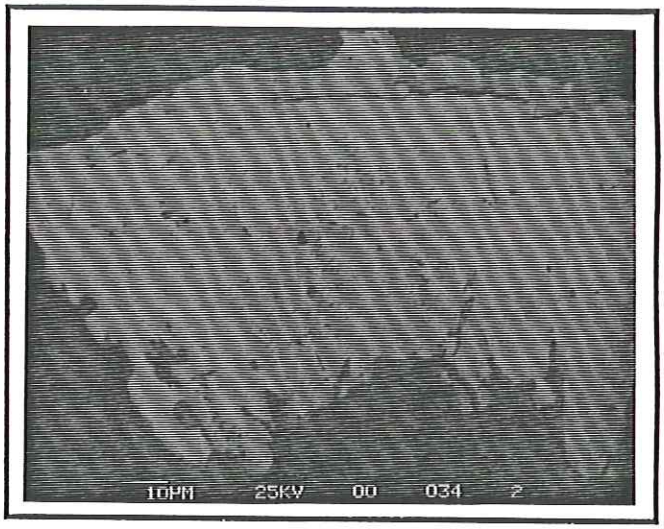


103

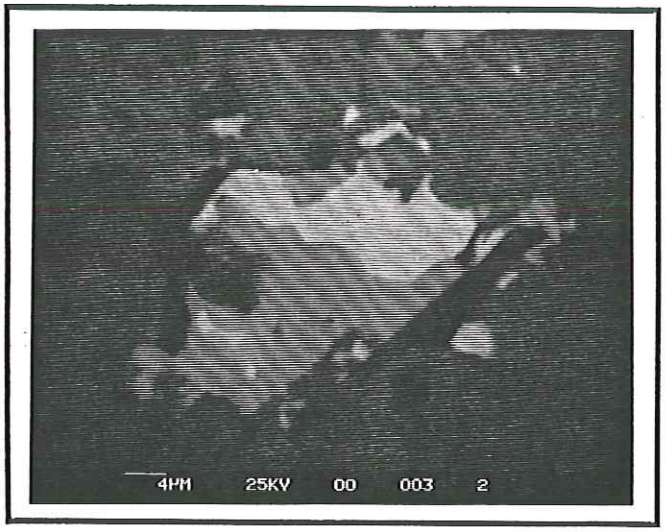
104



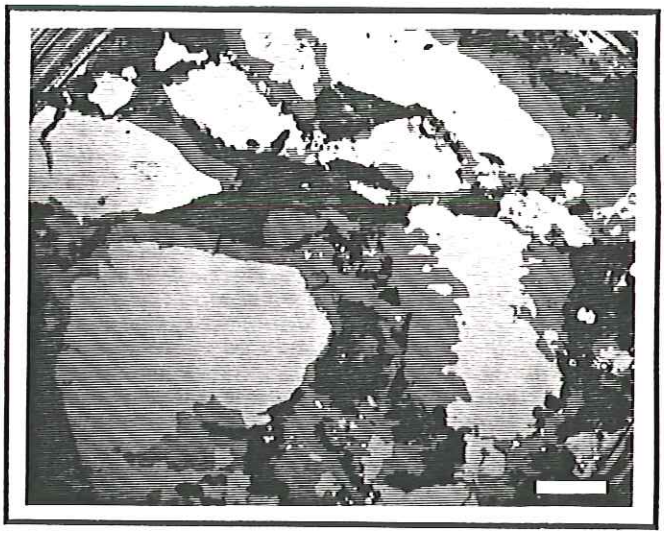
105



106



107



108

9 - OR NATIF ET ELECTRUM

9.1 - Morphologie

La présence d'inclusions d'or dans le gisement est subordonnée aux minéralisations polymétalliques très riches en Cu, Pb et Zn. Dans la minéralisation massive volcanique, l'électrum de la paragénèse à bornite a précipité avec l'hématite (photo 21) à une température proche de 250°C (voir § paragenèses). La taille de ces inclusions varie de 0,01 à 0,05 mm. Nous avons rencontré également des inclusions d'électrum dans la galène (photo 85), ou dans la chalcopyrite (photo 110) incluses elle-mêmes, respectivement, dans la chalcopyrite et dans la pyrite. Ces inclusions d'or, très fines (≈ 1µm de largeur) ont souvent des formes allongées et épousent les parois de pyrite (photos 85 et 110).

L'or rencontré dans la minéralisation filonienne a une morphologie variable. Les inclusions dans la galène constituent des plages isométriques et homogènes (photo 109). Par contre, celles visibles dans la chalcopyrite, le quartz ou la sphalérite (photos 113 et 114) sont constituées d'or et d'électrum et ont une morphologie moins régulière que les précédentes. Dans les inclusions de la chalcopyrite et du quartz, l'or très peu argentifère, est central tandis que l'électrum en constitue la bordure (photos 111 et 112). On remarque également que les inclusions contenues dans le quartz sont plus irrégulières que celles dans la chalcopyrite, et tendent vers une croissance dendritique.

L'or et l'électrum inclus dans la sphalérite ont une croissance typiquement dendritique (photo 114), et on ne voit pas de régularité dans la distribution de Au et Ag. La taille des inclusions d'or dans la minéralisation filonienne ne dépasse pas 4-5 µm de large pour quelques dizaines de µm de long.

A part les types d'or décrits ci-dessus, nous avons rencontré également de l'or dans les plans de clivage de la galène (photo 96).

9.2 - Composition chimique

La taille très fine de ces inclusions ne permet pas d'analyser la variation de composition chimique sur toutes les plages. Pour estimer la composition

chimique des différentes zones de croissance de ces inclusions nous avons utilisé les analyses semi-quantitatives effectuées au MEB. Ainsi, la teneur en Ag dans l'électrum de la minéralisation massive volcanique varie de 10,7 à 15,9 %, ce qui correspond à 17,6 et 24,2 % atomique. Le rapport Au/Ag est relativement stable et varie de 2,9 à 4,6. La teneur en Cu varie de 0,6 % au centre des cristaux à 2,4 % vers la bordure. Les dimensions de la plage analysée (0,05 mm) excluent la possibilité d'une contamination des analyses par la matrice bornitique. On remarque également une corrélation entre les teneurs en Cu et Ag. Dans les inclusions d'or, très petites, renfermées dans la chalcopyrite ou la galène, le rapport Au/Ag est encore plus faible, ce qui explique l'augmentation de la teneur en Ag. Le cuivre dans ces inclusions est en très faible teneur (la teneur en Cu dans l'électrum, inclus dans la galène, ne dépasse pas 1,1 % (Tab. 14).

	% pds.				% at.			
N°. d'éch.	Cu	Au	Ag	Total	Cu	Au	Ag	Au/Ag
	0,61	87,13	10,94	98,68	1,73	79,95	18,33	4,36
	0,65	89,19	10,66	100,50	1,82	80,58	17,59	4,58
132	1,21	89,48	10,88	101,57	3,33	79,11	17,57	4,50
	1,08	88,33	10,76	100,18	3,01	79,34	17,65	4,50
	2,44	83,31	15,91	101,65	6,30	69,48	24,22	2,87
	0,87	88,14	10,81	99,82	2,44	79,70	17,86	4,46
129	1,12	65,50	14,70	81,33	3,64	68,35	28,02	2,44
	0,99	71,40	14,88	87,27	3,01	70,25	26,74	2,63
	0,72	94,94	4,91	100,58	2,11	89,44	8,45	10,58
	0,71	94,66	4,38	99,75	2,10	90,27	7,63	11,83
	1,58	70,03	25,37	96,98	4,04	57,75	38,21	1,51
	0,27	89,45	8,43	98,15	0,79	84,65	14,56	5,81
124	0,35	76,79	14,58	91,72	1,03	73,49	25,48	2,88
	0,14	89,09	7,90	97,14	0,42	85,70	13,88	6,17
	0,67	50,74	44,17	95,58	1,56	38,02	60,43	0,63
	0,69	49,44	46,90	97,02	1,55	36,03	62,42	0,58
	0,72	50,40	45,95	97,06	1,63	36,91	61,45	0,60

TABLEAU 14 - Analyses des inclusions d'or et d'électrum

Dans la minéralisation filonienne, la distribution de l'argent et de l'or montre une nette zonation de ces inclusions (photos 111, 112 et 113). Le rapport Au/Ag varie de 0,6 à 6,2 dans l'électrum inclus dans le quartz, et de 1,5 à 11,8 dans

l'électrum inclus dans la chalcopyrite. Apparemment l'or a précipité le premier, d'où la baisse de son activité dans la solution, et la précipitation ultérieure d'électrum, par enrichissement relatif en Ag. Cette tendance s'observe également dans l'or contenu dans les différents minéraux formés l'un après l'autre.

Les inclusions contenues dans la chalcopyrite ont un rapport moyen Au/Ag ≈ 6,75, tandis que celles incluses dans le quartz, cristallisé après la chalcopyrite, ont un rapport moyen Au/Ag ≈ 3,4.

Malgré les faibles teneurs en Cu, on peut remarquer une corrélation positive entre Cu et Ag. Cette corrélation est mieux exprimée dans l'électrum piégé par le quartz, la matrice n'ayant aucune influence sur le cuivre analysé en bordure des inclusions.

PLANCHE XIX

PHOTO 109 - Inclusion d'or (blanc) dans la galène (gris) de la minéralisation filonienne. La sphalérite (noir) entoure la galène.
MEB éch. n° 125.

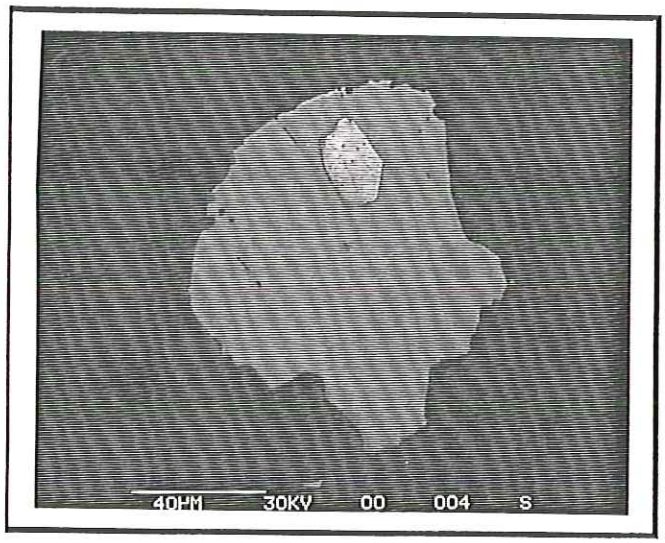
PHOTO 110 - Inclusion d'électrum (blanc) et de chalcopyrite (gris, en creux) dans la pyrite (gris clair).
barre = 50 µm ; sous huile ; éch. n° 123.

PHOTO 111 - Inclusion zonée d'or et électrum (gris blanc) dans la chalcopyrite (noir). Les bordures de cette inclusion (gris) sont enrichies en Ag, par contre le centre (blanc) est riche en Au.
MEB éch. n° 124.

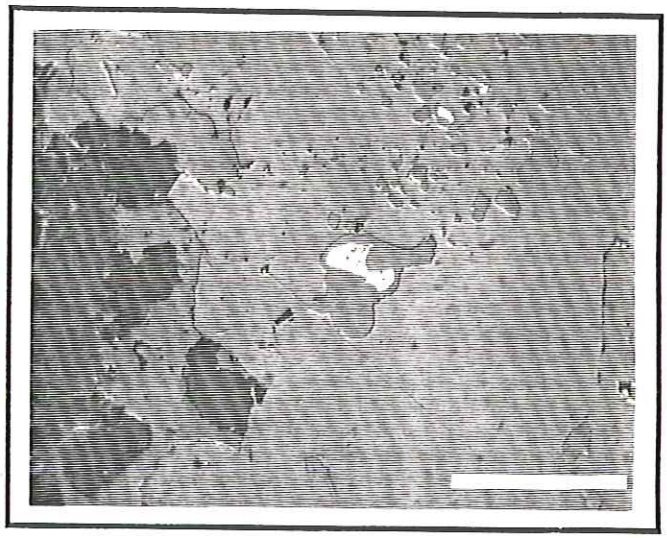
PHOTO 112 - Inclusion zonée d'or (gris clair) et d'électrum dans le quartz (noir). Les bordures (gris) sont enrichies en Ag, tandis que le centre est riche en Au. L'inclusion montre une tendance de croissance dendritique.
MEB éch. n° 124.

PHOTO 113 - Inclusion dendritique d'électrum (de blanc à gris) dans la sphalérite (noir). Les parties blanches ont une forte teneur en Au, par contre les parties grises ont une forte teneur en Ag.
MEB éch. n° 125.

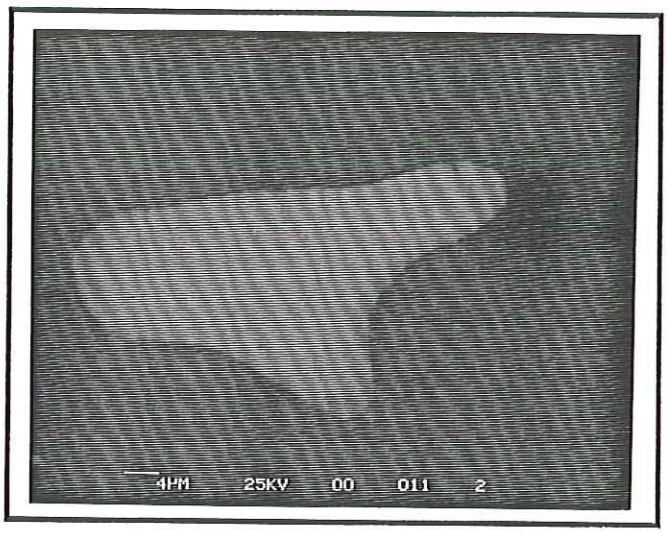
PHOTO 114 - Inclusion dendritique d'or (blanc) dans la sphalérite (gris).
MEB éch. n° 125.



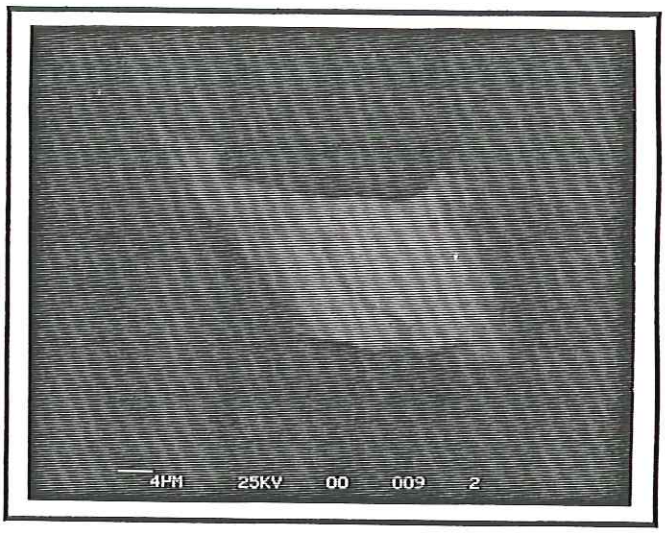
109



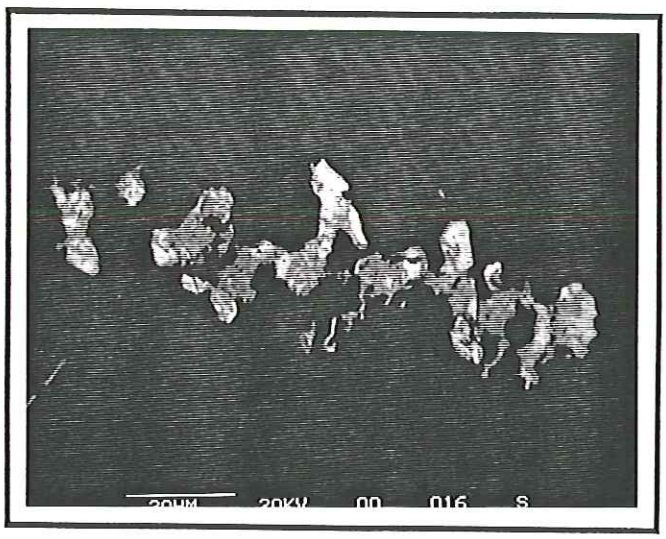
110



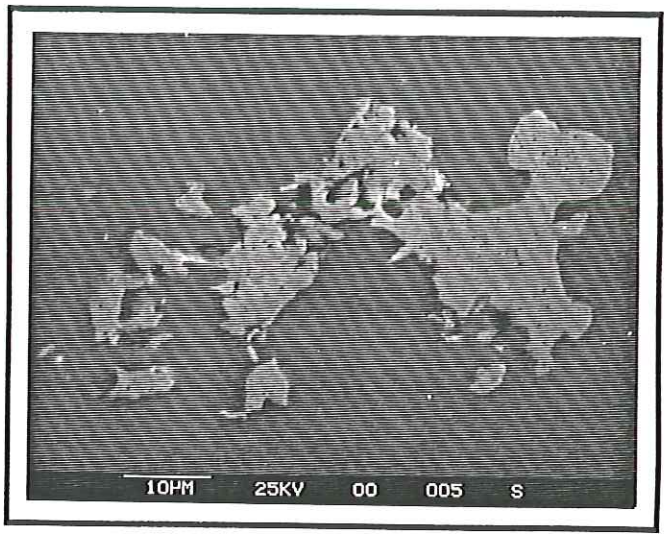
111



112



113



114

CHAPITRE VII

SUCCESSION MINERALOGIQUE ET PARAGENETIQUE

VII - SUCCESSION MINERALOGIQUE ET PARAGENETIQUE

L'étude de la minéralisation de Munella a permis de distinguer une succession de paragenèses, formées au cours de plusieurs épisodes minéralisants, souvent superposés.

1 - Minéralisation massive volcanique

La paragenèse la plus répandue dans ce gisement est **pyriteuse,** avec très peu de quartz, marcasite, chalcopyrite, sphalérite et tennantite-tétraédrite ; elle constitue le premier stade de minéralisation. Elle se situe fréquemment dans les parties centrales et supérieures de la minéralisation massive, ainsi que dans les parties profondes du gisement.

Le premier minéral cristallisé à ce stade est la pyrite dendritique, avec une croissance rapide selon [100], tandis que l'espace entre ces directions est rempli de quartz. Ensuite, la cristallisation continue avec la pyrite massive qui renferme, parfois, de fines inclusions de quartz, chalcopyrite et sphalérite, marquant les plans de croissance. Les inclusions de marcasite sont distribuées d'une façon désordonnée. A la fin de la cristallisation de la pyrite on rencontre de faibles quantités de chalcopyrite, sphalérite et quartz interstitiels.

Les cristallites automorphes de pyrite au centre de ces formations (photos 32, 33 et 34), la croissance dendritique autour de ces cristallites et les faces automorphes en fin de cristallisation traduisent l'évolution des paramètres du milieu de cristallisation. Ainsi, la croissance dendritique à partir des cristallites témoigne d'une sursaturation du milieu en soufre et fer, ce qui implique une croissance par diffusion (voir "textures du minerai"). La formation des cristaux négatifs de pyrite (photo 33) et la prédominance des faces automorphes indiquent un changement des paramètres qui contrôlent la croissance cristalline de la pyrite. En effet, la croissance couche par couche devient dominante, ce qui indique une faible sursaturation (Murowchik et Barnes, 1987). La diminution de la sursaturation pour passer d'un type de croissance à l'autre ne peut être causée par la précipitation de Fe et S sous forme de pyrite dendritique, étant donné les faibles

quantités de ce type de pyrite par rapport à la pyrite massive automorphe postérieure. Nous ne connaissons pas non plus de travaux qui confirmeraient une forte corrélation entre la solubilité des sulfures de fer et celle de la silice. Nous pensons donc que la précipitation du quartz en même temps que la pyrite dendritique n'a pas été à l'origine de la diminution de la sursaturation. Il reste à expliquer ce phénomène par l'ouverture du système hydrothermal, accompagnée d'une augmentation de la température ou d'une dilution. La présence d'inclusions de marcasite entre les couches de pyrite limite la température supérieure du système à 250°C (Hannington et Scott, 1985), le pH < 5 (Morawchick et Barnes, 1986) et suggère un effet de "trempe". Par endroits, dans les interstices entre les faces des cristaux, nous avons observé des textures collomorphes (photo 44) qui indiquent des conditions d'une forte sursaturation. Si l'augmentation de la température n'apparaît pas comme le paramètre principal qui a causé la sous-saturation de la solution, on peut envisager un rôle important d'un phénomène de dilution, dû à l'arrivage d'une solution non saturée, par exemple de l'eau de mer. Ceci est en accord avec les résultats des analyses isotopiques, qui révèlent une teneur relativement élevée en S^{34} dans les minerais à pyrite massive.

La paragenèse à **pyrite automorphe, marcasite, pyrite collomorphe, chalcopyrite, sphalérite**, se rencontre fréquemment dans les minéralisations massives (photo 3). Au sein de cette paragenèse se sont développés des cristaux automorphes de barytine (photo 70) et quelques inclusions de galène dans la sphalérite. Ces inclusions forment souvent des agrégats irréguliers sur les zones de croissance de la sphalérite (photo 70). La sphalérite de cette association est pauvre en fer, mais elle contient beaucoup d'inclusions allongées de chalcopyrite qui modifient sa teneur en fer et en cuivre et lui confèrent une fausse anisotropie. Il est très intéressant de noter, dans cette paragenèse, le passage d'une texture bien cristallisée, à chalcopyrite automorphe développée autour des cristaux de pyrite, à une texture collomorphe formée de sphalérite, marcasite et pyrite (faciès "melnicovite") (photos 25 et 27 - voir § II-1). On trouve souvent des traces de remplacement de la pyrite par la chalcopyrite (photo 2). Dans la "melnicovite" s'est développée de la barytine en cristaux aplatis. En général, vers l'extérieur de ces édifices, la marcasite est beaucoup plus abondante (photo 26), mais on rencontre également des cristaux automorphes de pyrite avec de la marcasite au centre. La marcasite a une croissance radiale qui nous rappelle les textures collomorphes. Ce passage d'un type de texture à l'autre témoigne d'une augmentation de la sursaturation du système en Fe et Zn. L'enrichissement en fer peut être expliqué par le passage en solution des quantités de fer libéré par le remplacement de la

pyrite initiale par la chalcopyrite (très fréquente dans la minéralisation massive) (photos 20 et 38). Par contre, l'enrichissement en zinc a été le résultat de la précipitation de chalcopyrite et pyrite. L'abondance de la marcasite dans les phases finales traduit une forte baisse de température ou une forte augmentation de l'acidité de la solution. La présence de la barytine témoigne d'une augmentation de l'activité en oxygène et de la présence des ions SO_4^{2-} au début de la formation des textures collomorphes (barytine automorphe) et à la fin (barytine xénomorphe). Toutes les caractéristiques de cette paragenèse traduisent une cristallisation à température décroissante avec un effet de trempe du fluide hydrothermal. La cristallisation aurait commencé par la précipitation de la pyrite automorphe entourée et corrodée par la chalcopyrite, suivie ensuite par la sphalérite. Une infiltration de l'eau de mer aurait contribué à une forte baisse de température du système et à une augmentation de l'activité en oxygène. La précipitation des sulfates aurait entraîné une sensible augmentation d'acidité qui a créé des conditions favorables pour la précipitation de la marcasite. Après la précipitation des sulfures, l'activité de l'oxygène dans la solution a augmenté, ce qui a donné naissance à la barytine xénomorphe et au quartz, et le pH a remonté de nouveau, ce qui a donné naissance à la pyrite.

Nous avons rencontré des faciès différents dans cette paragenèse. Ainsi, l'association pyrite automorphe, chalcopyrite, quartz, marcasite (photo 20) a dû être formée au début de cette paragenèse. Les remplacements de la chalcopyrite automorphe par la sphalérite et l'apatite (photo 85), la pyrite, et la tennantite-tétraédrite reflètent des déséquilibres entre les minéraux précoces et tardifs de cette paragenèse. L'association sphalérite-pyrite dendritique (photos 35 et 36) représente un autre faciès de cette association.

Le troisième stade de minéralisation a donné lieu à la formation de l'association sécante à **chalcopyrite, sphalérite, pyrite, barytine, galène, bornite, tennantite-tétraédrite avec or natif**. Elle cimente, voire remplace, les minéralisations des premier et deuxième stades, fracturées et même bréchifiées.

Dans cette paragenèse, on observe une forte concentration en Cu matérialisée par l'abondance de la bornite et de la tennantite-tétraédrite. Elle s'est formée également à température décroissante, mais nous avons pu identifier deux équilibres transitoires qui nous fournissent des données plus précises sur les étapes évolutives de cette paragenèse. Ainsi, à part les textures de remplacement (photo 108), ou collomorphes, avec des cristaux négatifs de pyrite (photo 37) et des formations zonées de tennantite-tétraédrite (photos 99 et 101), nous avons

rencontré des agrégats relativement homogènes de tennantite-tétraédrite en contact avec des cristaux de sphalérite et chalcopyrite (photo 97). La texture hypidiomorphe avec quelques golfes de croissance de la tennantite-tétraédrite au contact de la sphalérite nous indique une cristallisation plus ou moins contemporaine de ces deux minéraux. La présence de tennantite-tétraédrite et quartz dans quelques fissures qui traversent la sphalérite ne peut indiquer qu'un faible retard dans la précipitation de la tennantite-tétraédrite.

Des fissures tardives remplies de quartz recoupent tous les minéraux de cette paragenèse. Ces associations évoluent graduellement vers une texture micro-cristalline avec apparition de la pyrite. La sphalérite devient poreuse et les pores sont remplis par le quartz, tandis que la tennantite-tétraédrite forme des agrégats zonés avec une forte variation du rapport As/Sb.

Le passage d'un type de texture à l'autre traduit une cristallisation à température décroissante, comme dans les cas précédents, mais nous n'avons pas observé de marcasite, ce qui indique un pH élevé (pH > 5) ou une température supérieure à 250°C. Pour estimer la température de formation maximale de cet assemblage, on peut utiliser le partage de Fe et Zn dans la tennantite-tétraédrite pour une composition donnée de la sphalérite selon les relations proposée par Sack et Loucks (1985) :

$$Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13} + Cu_{10}Fe_2As_4S_{13} <=> Cu_{10}Fe_2Sb_4S_{13} + Cu_{10}Zn_2As_4S_{13}$$

$$Cu_{10}Zn_2(Sb,As)_4S_{13} + FeS <=> Cu_{10}Fe_2(Sb,As)_4S_{13} + ZnS$$

Les faibles teneurs en Ag dans la tennantite-tétraédrite [(Ag = 0,02 atome dans la formule calculée pour 4 atomes de (As + Sb + Te + Bi)] ne doivent pas influer de manière sensible sur l'équilibre thermodynamique de cette réaction.

Parmi les trois micro-analyses effectuées sur la sphalérite en équilibre avec la tennantite-tétraédrite, deux ont été contaminées par des micro-inclusions de tennantite-tétraédrite, ce qui nous oblige à ne pas les prendre en considération. Les observations microscopiques ne révèlent pas de zonation dans la sphalérite. Aussi, nous nous sommes permis d'utiliser le rapport Fe/Zn révélé par l'analyse non contaminée (ZnS/FeS = 550,22) pour toute sphalérite en équilibre avec la tennantite-tétraédrite.

La constante énergétique de l'équilibre (ΔG = 2,59 ± 0,14 kcal pour la masse moléculaire en grammes) pour la réaction de partage de Fe et Zn dans la tennantite-tétraédrite est invariante de 200 à 500°C (Raabe et Sack, 1984) ce qui nous permet de résoudre l'équation proposée par Sack et Louck (1985) :

$$\sigma = \ln K_D - \ln \frac{\gamma_{FeS}^{Sph}}{\gamma_{ZnS}^{Sph}} - X\frac{\Delta G}{2RT}$$

K_D : coefficient de partage de Fe et Zn entre la sphalérite et les sites tétraédriques de la tennantite-tétraédrite.

$\ln \gamma_{FeS}^{Sph} / \gamma_{ZnS}^{Sph}$: écart à l'idéalité de la solution solide FeS-ZnS.

R : constante des gaz parfaits (R = 1,987).

T : température (en ° Kelvin) absolue.

Le coefficient de distribution K_D s'exprime en fonction des fractions molaires des pôles des solutions solides :

$$K_D = \frac{X_{Fe}^{tet}}{X_{Zn}^{tet}} \times \frac{X_{ZnS}^{Sph}}{X_{FeS}^{Sph}}$$

X_{Fe}^{tet} : fraction de Fe dans les sites tétraédriques de tennantite-tétraédrite.

X_{Zn}^{tet} : fraction de Zn dans les sites tétraédriques de tennantite-tétraédrite.

X_{ZnS}^{Sph} : fraction molaire de ZnS dans la sphalérite.

X_{FeS}^{Sph} : fraction molaire de FeS dans la sphalérite.

$$\ln \frac{\gamma_{FeS}^{Sph}}{\gamma_{ZnS}^{Sph}} = W(x) \times (1-2X_{FeS}^{Sph})$$

$$W(x) = 0,7285-0,9186X_{FeS}^{Sph}-0,5295(X_{FeS}^{Sph})^2-0,1772(X_{FeS}^{Sph})^3$$

pour $X_{FeS}^{Sph} = 0,0018$ on obtient $W(x) = 0,7268$, ce qui donne :

$$\ln(\gamma_{FeS}^{Sph}/\gamma_{ZnS}^{Sph})=0,7242$$

Pour les 7 analyses de tennantite-tétraédrite on trouve un rapport moyen

$$X_{Fe}^{tet}/X_{Zn}^{tet} = 0,0957$$

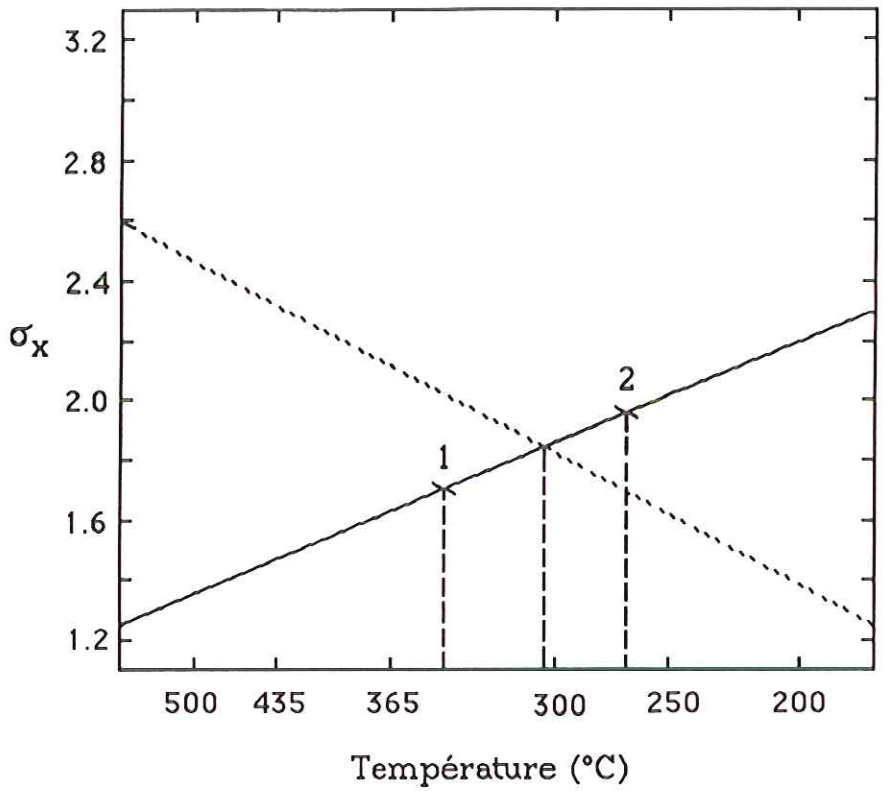


FIGURE 18 - Variations de σ_x par rapport à la température (°C).

Trait continu : courbe de variation de σx calibrée par Sack et Loucks (1980) pour $\partial H°_{Zn(Fe)-1}$ = 2,0718 kcal/g ; $\partial H°23$ = 2,5898 kcal/g ; $\partial S°_{Zn(Fe)-1}$ = 0 Gibbs/g ; ∂ S°23 = 0 Gibbs/g et l'expression $\ln/\gamma^{Sp}_{FeS}/\gamma^{Sp}_{ZnS}$ calculée pour XSpFeS = 0,1; 0,2 ; 0,3 (données par Fleet, 1975).
Trait pointillé : expression de la variation de σx calculée pour l'équilibre tennantite-tetraédrite - sphalérite de l'échantillon n°131.
L'intersection de ces deux lignes donne la température de formation de ces deux minéraux. L'intervalle 1-2 donne les températures de cristallisation pour les compositions extrêmes de la tennantite-tetraédrite dans cet échantillon.

En faisant ces calculs on obtient la relation suivante :

$$\sigma = 3{,}2397 - 397{,}6/T$$

L'intersection de cette droite avec celle calibrée par Sack et Loucks (1985) (Fig. 18) nous donne une température moyenne de formation de 290°C. Les calculs faits pour les analyses extrêmes nous donnent une fourchette de 270 à 350°C. Une si forte variation peut être attribuée à l'approximation que nous avons faite sur

l'uniformité de la composition chimique de la sphalérite.

Malgré cela, toutes les valeurs obtenues sont supérieures à 250°C, et cela explique l'absence de la marcasite (Murowckick et Barnes, 1986) et de l'or natif (Hannington et Scott, 1989).

La deuxième cristallisation en équilibre a été rencontrée dans l'association **pyrite, chalcopyrite, bornite, sphalérite, or** (éch. 132).

Cet échantillon présente des relations particulièrement intéressantes entre les différents sulfures. On note une très forte tendance à l'automorphisme de la pyrite et de la chalcopyrite (photos 105 et 87) qui reflète, fort probablement, une cristallisation à l'équilibre, sans contrainte quelconque imposée par une gangue préexistante. La nature des contacts entre ces deux phases montre, sans ambiguïté, l'antériorité de la pyrite par rapport à la chalcopyrite.

Les cristaux automorphes de chalcopyrite sont bordés par la sphalérite. Les observations en section polie permettent de voir un remplacement limité de la pyrite par la sphalérite, et une cristallisation de cette sphalérite à l'équilibre avec la chalcopyrite antérieure. Quelques contacts seulement permettent de déceler un début de remplacement de la chalcopyrite par la sphalérite.

La chalcopyrite est exempte d'exsolutions de sphalérite, ce qui indique une cristallisation à basse température.

Les intervalles de cristallisation de la sphalérite et de la bornite se chevauchent légèrement. En effet, on observe nettement que l'association pyrite-chalcopyrite cède rapidement la place à celle de pyrite-bornite, la chalcopyrite étant pseudomorphosée par la bornite (photo 108). Le remplacement se développe à la fois sur la bordure des cristaux de chalcopyrite et suivant les joints de grains des agrégats de chalcopyrite (photo 22). Parfois les agrégats de cristaux de chalcopyrite présentent un empilement à interstices importants (photo 87). Certaines textures laissent entrevoir une certaine antériorité de la bornite par rapport à la sphalérite, avec une cristallisation de bornite à l'équilibre avec la chalcopyrite, les autres montrant nettement une postériorité de la bornite remplaçant la chalcopyrite. Tout ceci met en évidence la fugacité des équilibres successifs entre ces phases minérales et indique l'importance des paramètres thermodynamiques, lesquels, dans le cas considéré, ont brutalement varié pour donner naissance à une paragenèse plutôt exceptionnelle dans ce gisement. La bornite est rarement associée à l'hématite et l'or natif (photos 22 et 21).

En résumant, les paragenèses observées dans cet échantillon indiquent l'ordre de cristallisation suivant :

FeS_2 —> $CuFeS_2$: cristallisation à l'équilibre ;

$CuFeS_2$ —> ZnS : cristallisation à l'équilibre (localement, un faible déséquilibre apparaît entre ces deux phases) ;

$CuFeS_2$ —> Cu_5FeS_4 : au début une cristallisation à l'équilibre, mais celle-ci devient très fragile et se transforme rapidement en déséquilibre qui se traduit par un remplacement prononcé de $CuFeS_2$ par Cu_5FeS_4 ;

Cu_5FeS_4 —> ZnS : localement, la relation entre ces deux phases suggère un remplacement de Cu_5FeS_4 par ZnS.

L'instabilité de la chalcopyrite par rapport à la bornite indique une augmentation de l'activité en soufre, conformément à l'équation :

$$5\ CuFeS_2 + S_2 \Rightarrow Cu_5FeS_4 + 4\ FeS_2$$

En estimant la température de dépôt de cette paragenèse entre 250° et 300°C, l'équation ci-dessus fixe l'activité en soufre à $10^{-8,5}$ environ (Fig. 19). L'apparition de l'hématite indique, quant à elle, que l'activité en oxygène a dépassé la limite d'équilibre entre la pyrite et l'hématite. Cependant, le caractère accessoire de cette occurrence suggère que le système a maintenu l'équilibre essentiellement du côté du domaine de stabilité de la pyrite lors de l'épisode correspondant à la précipitation de la bornite.

Pour l'intervalle de température indiqué plus haut, l'activité en oxygène correspondant à la limite pyrite-hématite pour l'équilibre des sulfures ci-dessous est de 10^{-31} atm. environ (Garrels et Christ, 1965).

En utilisant l'équation proposée par Scott et Barns (1971), reliant la teneur en fer de la sphalérite avec la température et l'activité en soufre dans un assemblage tamponné par la pyrite, la composition citée peut être comparée à celle de la sphalérite trouvée dans l'échantillon 132. A 250°C, la relation de Scott et Barnes (1971) conduit à 0,1 mol % FeS dans la sphalérite pour log a_{S2} = -8,5, et à 1 mol % FeS pour log a_{S2} = -10,5, respectivement.

La composition chimique de la sphalérite coexistant avec la bornite et la chalcopyrite dans l'échantillon examiné (analyse à la microsonde électronique, Tableau n° en annexe) révèle une teneur en fer de 0,35 % at. et une teneur en cuivre de 0,96 % at. Sachant que les encroûtements de sphalérite sont fins et contiennent des inclusions de bornite, nous avons corrigé l'analyse en attribuant le

cuivre ainsi qu'une partie du fer et du soufre à la bornite. Dans l'analyse corrigée nous avons 0,16 % at. de fer, ce qui fait 0,32 mol. % FeS.

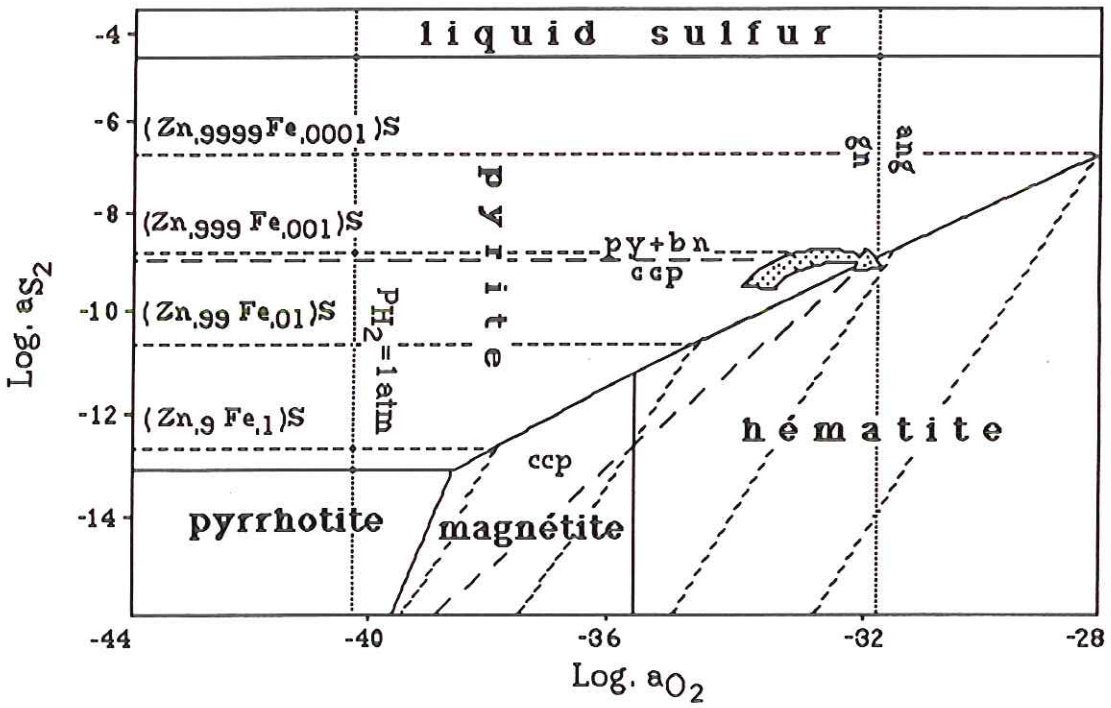


FIGURE 19 - Diagramme d'équilibre de phases entre pyrite, pyrrhotite, hématite, magnétite, soufre liquide, sphalérite, bornite, chalcopyrite à 250°C et sous pression de H_2O de 40 bars (selon Barton et Skinner, 1979).

py = pyrite, gn = galène, ang = anglésite, ccp = chalcopyrite,
bn = bornite, mg = magnétite.
__ __ __ Equilibre chalcopyrite-pyrite + bornite
- - - - - - Teneurs en FeS de la sphalérite
..... Equilibre galène-anglésite
Zone hachurée : évolution de l'équilibre dans la paragenèse à bornite (éch. n° 132).

Cette valeur s'accorde très bien avec les calculs de Scott et Barnes (1971), car cette composition se situe tout près de la limite de stabilité de l'association pyrite-bornite à la température considérée, tout en étant placée dans le domaine de stabilité de $CuFeS_2$, ce qui explique parfaitement l'équilibre entre sphalérite et chalcopyrite mis en évidence par l'étude en section polie, et permet d'expliquer également un basculement vers le déséquilibre entre ces deux phases dû à une faible variation des paramètres thermodynamiques impliqués, à savoir T, aO_2 et aS_2 principalement.

La présence de l'or dans les minéralisations à bornite confirme les prévisions de Hannington et Scott (1989) sur l'enrichissement des solutions en or (complexe $Au(HS)_2^-$) pour une augmentation de l'activité en soufre à pH constant.

L'examen de l'échantillon n° 132 montre incontestablement qu'à de basses températures, le système minéralisant tend à évoluer vers une fugacité d'oxygène en augmentation, ce qui favorise la précipitation de Cu_5FeS_4 au lieu de $CuFeS_2$. L'apparition de α-Fe_2O_3 en témoigne (Sinojmeri et al., 1988). Par ailleurs, cet examen révèle également que l'apparition de l'or natif est apparemment liée à cette brusque augmentation de aO_2. Ceci pourrait refléter une réaction entre un fluide réducteur et une solution transportant Fe et Au (Touray, 1987).

De telles associations sont caractéristiques des cheminées des minéralisations sous-marines actuelles.

2 - Minéralisation disséminée

Les quatrième et cinquième stades de minéralisation dans le gisement de Munella sont liés au minerai disséminé. Dans le quatrième stade, on a la paragenèse à **pyrite, marcasite, sphalérite, galène, quartz fibroradié et barytine,** où la sphalérite renferme des micro-inclusions très fines de chalcopyrite (photo 82), et forme des filonnets larges de quelques millimètres au maximum.

Dans cette paragenèse nous avons encore rencontré la transition de la texture collomorphe à pyrite - sphalérite - galène - quartz fibroradié à la texture hypidiomorphe à sphalérite - galène - quartz - barytine (photo 81). En effet, des cubes de pyrite d'environ 10 µm de côté, noyés dans une masse sombre finement cristallisée, forment des amas plurimillimétriques précoces. La matrice sombre peut être identifiée comme de la chlorite fibreuse présumée. Au contact entre l'amas finement cristallisé et la calcédoine plus tardive, on peut voir en effet se développer des fibres longues d'environ 10 µm et de teinte verte, parfois organisées en sphérulites, compatible avec de la chlorite.

La sphalérite pousse d'abord de façon collomorphe en petits sphérulites isolés bien formés soit au contact de l'agrégat à chlorite-pyrite soit sous forme d'amas isolés. Dans un deuxième temps, la sphalérite pousse en cristaux automorphes. Cette transition s'accompagne d'une augmentation de la teneur en Fe dans la sphalérite, allant de 0,6 % at. dans la sphalérite collomorphe à 1,8-3,6 % at. dans la sphalérite automorphe. Les cristaux automorphes de sphalérite déposés ultérieurement sont zonés, avec des secteurs bruns sombres à jaunes vifs en lumière transmise. De nombreuse inclusions de chalcopyrite soulignent des plans

de croissance dans la sphalérite noire et la sphalérite brune. Les inclusions de chalcopyrite sont rares dans la sphalérite jaune vif. La galène et la chalcopyrite en plages de plusieurs centaines de µm sont à ce stade associées à la sphalérite. Enfin, des cristaux automorphes de blende miéleuse poussent au stade terminal, parfois zonés et avec des inclusions opaques soulignant les faces de croissance. Ces changements peuvent être expliqués par une ouverture du système et le mélange du fluide hydrothermal avec une solution riche en fer et en sulfates, mais à faible activité en soufre. C'est cette baisse d'activité en soufre qui a rendu possible l'enrichissement en fer de la sphalérite.

- La barytine apparaît en grands cristaux au contact de la blende miéleuse. Elle est fortement corrodée par la calcédoine englobant tous les autres minéraux. En particulier, le contact barytine-calcédoine apparaît sinueux et, en lumière transmise, jalonné de microinclusions, reliques de barytine probables. Par ailleurs, le remplacement de la barytine par la silice s'opère également par dissolution le long des clivages.

- Tous les minéraux précédemment décrits sont emballés dans de la silice fibreuse, identifiée optiquement comme de la calcédoine (allongement des fibres perpendiculairement à l'axe "c" ; Mullis, 1982). La calcédoine présente deux faciès : un faciès brun en lumière transmise, et un faciès transparent. Le faciès de silice brune précoce peut résulter de la syncroissance de silicates fibreux du type chlorite avec la silice ou du piégeage de micro-inclusions entre les fibres de silice (quartz en peigne). La croissance de calcédoine dépourvue d'impuretés se poursuit en géode, donnant naissance, par accolement des fibres, à des pseudo cristaux avec des extinctions onduleuses (quartz en étoile ; Mullis, 1982). Parfois on observe de la silice fibreuse qui se développe en pseudomorphosant des lattes de barytine, dont il ne reste plus de trace (Arnold et Guilloux, 1980). On trouve dans la calcédoine quelques sulfures (chalcopyrite, pyrite, galène) et de l'or.

Inclusions fluides

On a observé des inclusions fluides dans la blende miéleuse, la barytine et la calcédoine.

- Seule la blende miéleuse est suffisamment transparente pour permettre l'observation des inclusions fluides. Celles-ci apparaissent toujours dépourvues de cube de sel. L'intérieur des cavités apparaît sombre, de ce fait le libelle gazeux est souvent difficilement observable. Dans une inclusion de grande taille (≈100 µm de côté), on a pu estimer la fraction volumique du gaz dans la cavité à 15 ± 5 %, impliquant une température d'homogénéïsation probable (Th) de l'ordre de

200°-250°C dans le système H_2O-NaCl.

- La barytine contient des inclusions fluides remarquables par leur abondance et leur diversité.

a) On distingue des inclusions en fractures et de forme régulière, biphasées, avec une fraction volumique de gaz dans la cavité d'environ 20 % (impliquant des Th de l'ordre de 300°C).

b) Dispersées dans le cristal, on peut également voir des inclusions saturées en NaCl : soit remplies par une phase liquide prépondérante, une bulle de gaz de moindre importance et présentant soit un seul cube (NaCl) soit deux (NaCl et KCl probables); des inclusions à vapeur dominante et cube de sel sont également présentes.

Dans un contexte océanique, l'observation dans les mêmes plages de barytine, de ces deux types d'inclusions suggèrent de façon qualitative l'ébullition d'un fluide, ébullition éventuellement accompagnée de la saturation en NaCl du liquide. Des mesures microthermométriques seraient indispensables pour préciser la réalité de ces processus et leurs conditions P-T. De plus, l'observation de fluides fortement enrichis en chlore au voisinage des fonds océaniques n'a jamais été observée dans les environnement sous-marins actuels, hormis en contexte de rift type Mer Rouge, où le lessivage d'évaporites est prouvé. D'autre part, la formation des fluides à 25 % poids éq. NaCl par ébullition d'eau de mer, en dehors de toute participation d'évaporites, est un processus énergétiquement coûteux qui impliquerait une interaction "magma - eau de mer" prolongée. Ces observations démontrent l'intérêt majeur d'observer et de mesurer les inclusions fluides dans l'ensemble des minéralisations du gisement de Munella.

c) La barytine enfin contient des inclusions de plus petite taille (≈ 10 µm) à trois phases : gaz, liquide jaune de type huile et ménisque d'eau, parfois organisées en petites fractures homogènes. On sait que des huiles ont déja été signalées en contexte océanique dans le bassin de Guaymas (Simoneit, 1988), et dans les zones d'évents de la fosse d'Atlantis II (Ramboz, communication personelle).

- Dans la calcédoine, on a pu observer de façon exceptionnelle une inclusion saturée en NaCl.

Dans l'échantillon n° 125, nous avons rencontré l'association **sphalérite, pyrite, marcasite, pyrrhotite, or**, où la sphalérite zonée (photo 24) contient jusqu'à 7 % at. de fer (Tab. IV en annexe). Cette sphalérite est associée à la galène ainsi qu'à la chalcopyrite, la pyrrhotite, la pyrite et l'or (photo 114). L'or inclus dans la galène est très pauvre en Ag et homogène ; par contre celui inclus

dans la sphalérite est très zoné, comme le révèle le rapport Au/Ag (voir § II).

Si l'on utilise le diagramme présenté par Hannington et Scott (1989) relatif à l'équilibre pyrite-pyrrhotite et la teneur en FeS de la sphalérite calculée selon Scott et Barnes (1971), on se situe au dessous de 250°C et à très faible activité en soufre. Le développement de la pyrite et de la marcasite entre les joints des grains de la sphalérite (photos 13 et 14) indique un déplacement de l'équilibre vers la stabilité des disulfures de fer et un pH acide (pH < 5). Un autre minéral tardif, qui se développe au contact de la sphalérite et la galène, est représenté par la chalcopyrite. Le remplacement de la sphalérite par la chalcopyrite (photo 24) témoigne du déséquilibre entre la sphalérite initiale et la chalcopyrite finale. Le zinc lessivé de la sphalérite pendant son remplacement par la chalcopyrite a dû être redéposé le long des fissures sous forme de sphalérite très pauvre en fer. Ceci est en accord avec une augmentation de l'activité en soufre vers la fin de la cristallisation, qui a déplacé l'équilibre du champ de stabilité de la pyrrhotite vers celui de la pyrite-marcasite.

La précipitation de l'or s'est faite en équilibre avec la sphalérite ferrifère. Si l'on fait référence aux calculs présentés par Hannington et Scott (1989) sur la solubilité de $Au(HS)_2^-$, la solution en équilibre avec l'association pyrite, pyrrhotite, et sphalérite avec 15 % mol. FeS, ne doit pas être très riche en or.

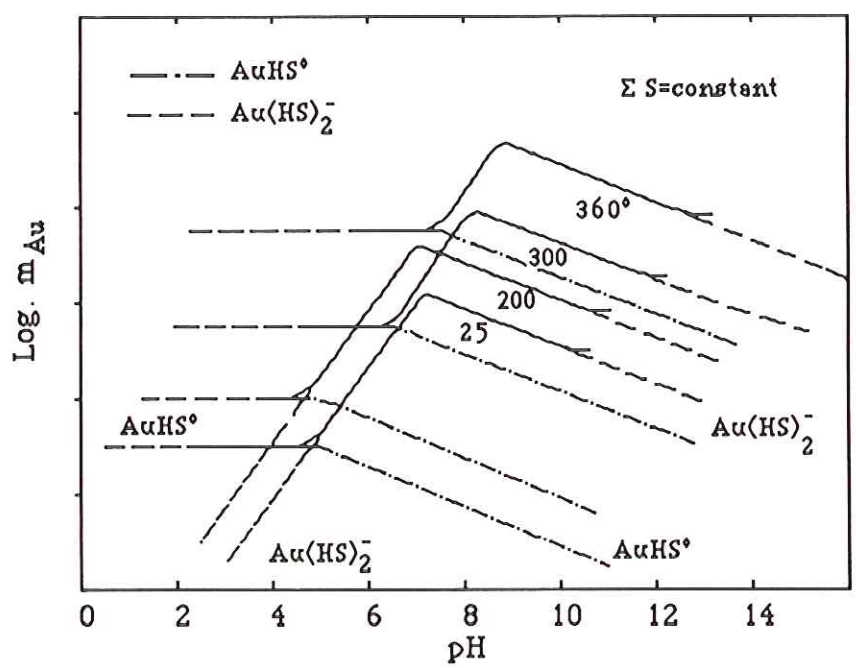


FIGURE 20 - Variation de la solubilité des complexes de l'or AuHS° et$Au(HS_2)^-$ en fonction du pH pour ΣS = constant et une température de 25 à 360°C (d'après Seward, 1990).

Les calculs de Seward (1990) sur la solubilité de l'or en fonction du pH (Fig. 20) montrent une plus forte solubilité de $Au(HS)^0$ par rapport à $Au(HS)_2^-$ dans les milieux acides. Ainsi, l'or dans la solution ayant donné naissance à la paragenèse décrite ci-dessus était présent très probablement sous forme de complexe $Au(HS)^0$.

Par contre, nous n'avons pu cerner les facteurs qui ont pu influencer la précipitation de l'or. La morphologie variable des inclusions d'or dans la sphalérite et la galène indique une relation entre la formation de ces inclusions et les minéraux qui les entourent. Dans les minerais filoniens riches en or, on n'a pas trouvé de reliques de la texture collomorphe qui permettraient de supposer une association de l'or avec un gel collomorphe, et la formation des cristaux d'or après la recristallisation du gel (Seward, 1990). La forte zonation des inclusions d'or dans la sphalérite ne s'accorde pas avec l'hypothèse d'une forte recristallisation des textures originelles.

Dans les filonnets développés au-dessus du corps principal volcanique, on distingue également l'association **sphalérite - galène - marcasite - barytine,** sécante par rapport à l'association pyrite - marcasite - sphalérite. La pyrite, qui forme des cristaux automorphes avec des sections polygonales, s'est développée en croissance libre aux épontes des filonnets. Sur cette pyrite, il y a eu développement d'une association à pyrite-sphalérite où l'automorphisme de la sphalérite prouve sans ambiguïté son antériorité par rapport à la pyrite qui l'entoure. Ensuite ont eu lieu de nouvelles formations de sphalérite avec de fines inclusions de chalcopyrite, suivies de la précipitation de la marcasite en fins cristaux allongés et de la galène interstitielle. Sur cette marcasite ont précipité de nouveau le quartz, la sphalérite et la galène (toujours interstitielle, photo 76).

La présence concomitante d'un habitus (102) des cristaux de pyrite et d'une texture collomorphe dans les bordures du filonnet indique une forte sursaturation du milieu (Murowckick et Barnes, 1987). Cette sursaturation a diminué vers la fin du remplissage du filonnet, où l'on trouve de fins cristaux automorphes de marcasite. La présence de la marcasite tout au long des fissures remplies de quartz, barytine, sphalérite et galène traduit une basse température et un pH très acide en fin de cristallisation. La présence de la barytine indique une augmentation de l'activité en oxygène, due probablement à un stade pneumatolytique tardif (les relations sécantes en témoignent).

Dans la paragenèse à sphalérite, galène, quartz et calcite, nous avons rencontré également de la géocronite (photo 80). La sphalérite est toujours collomorphe, mais sa composition chimique varie quant aux concentrations en Cu,

Fe et Cd (voir § VI-2). Ces changements de composition chimique ainsi que l'apparition de la géocronite indiquent une augmentation des concentrations en As et Sb ainsi qu'une diminution de la concentration en Cd et Cu. Ainsi, la formation de la galène et de la sphalérite initiale relativement riche en cuivre (Cu = 0,52 %) a été suivie par la précipitation de la sphalérite et la géocronite, ou de la sphalérite, de la galène et de la tennantite-tétraédrite. La tennantite-tétraédrite est associée à une cristallisation abondante de galène, la géocronite par contre est observée uniquement incluse dans la sphalérite.

Ces associations expriment la tendance de Cu à s'insérer dans une structure de type sphalérite et celle de As et Sb à s'incorporer dans une structure de type galène. En l'absence de sphalérite, le cuivre se combine à l'arsenic et à l'antimoine, formant ainsi la tennantite-tétraédrite. Le fait que, dans cette paragenèse, la tennantite-tétraédrite est toujours en petites inclusions dans la galène et jamais en contact avec la sphalérite, indique une précipitation postérieure de la galène par rapport à la sphalérite, et marque une certaine interruption de précipitation, comme cela a été souligné par les associations sécantes décrites plus haut. La croissance dendritique de pyrite et marcasite dans la sphalérite, qui marque le début de cristallisation de cette paragenèse, indique des conditions de sursaturation, une basse température ($t < 250°C$), et un pH acide. Le principe d'une cristallisation à température décroissante nous amène à une température encore plus faible.

La paragenèse collomorphe à **sphalérite, galène, quartz** (photo 68) débute par une précipitation de sphalérite avec un peu de quartz et de pyrite, et très peu de galène. Vers les bordures des agrégats collomorphes, la galène devient de plus en plus abondante et, à la fin, on a l'apparition des minéraux de cuivre (chalcopyrite, tétraédrite, bournonite) et l'augmentation des quantités de galène jusqu'à l'alternance quartz/galène. La séquence de précipitation sphalérite ⇒ galène ⇒ chalcopyrite ⇒ tétraédrite ⇒ galène reflète l'évolution de la composition chimique de la solution. Après précipitation massive de sphalérite, la solution s'est enrichie en Cu, Sb et Pb. La précipitation de la chalcopyrite a épuisé tout le fer et en l'absence de Zn, le cuivre ne pouvait pas s'insérer dans une structure de type sphalérite. Ainsi, tout le reste du cuivre a été précipité sous forme de tétraédrite. Après avoir précipité tout le cuivre, la solution a été enrichie en plomb, ce qui a conduit à la précipitation de la galène, et elle est devenue sous-saturée en Cu. Nous ne connaissons pas de travaux indiquant la relation entre la solubilité de Pb et celle de Cu dans un fluide hydrothermal, mais les reliques des cristaux de tétraédrite pseudomorphosés en bournonite et galène témoignent d'un passage graduel du

cuivre des tétraédrites en solution. Cela a conduit à la formation de la bournonite, et ensuite à la déstabilisation de cette dernière, c'est-à-dire au passage de tout le cuivre en solution et à la formation de la galène à sa place. Le fait que le remplacement de la tétraédrite par la bournonite et ensuite par la galène a commencé par les bordures et les joints des grains des cristaux de tétraédrite indique plutôt un déséquilibre entre la solution hydrothermale et la tétraédrite, et non entre la galène et la tétraédrite. En effet, le recouvrement de la tétraédrite et de la bournonite par la galène a servi de barrière, ce qui a arrêté le lessivage du cuivre et préservé la bournonite au coeur des cristaux (photo 106).

Les minéralisations remplissant des **vacuoles** dans la roche chloritisée forment un autre type de paragenèse. La présence de minéraux fortement ferrifères (pyrrhotite et sphalérite avec 11 at.% Fe) est caractéristique de cette association. La pyrrhotite est totalement transformée en pyrite, mais a gardé intacte sa morphologie originelle. La marcasite en agrégats radiaux autour de la pyrrhotite reflète un développement en épitaxie de la première sur la seconde. Cela implique un pH acide (pH < 5) et une basse température (250°C) pendant la formation de cette paragenèse. La sphalérite est parfois accompagnée de chalcopyrite, pyrite et galène. Il est à noter que, dans les vacuoles sans reliques de pyrrhotite, la teneur en fer des sphalérites diminue jusqu'à 7,5 at. %, tout en restant bien supérieure aux plus fortes teneurs en fer dans les autres sphalérites du gisement. A part les minéraux métalliques dans les vacuoles, on rencontre également de la calcite entourée par la fluorine et une masse chloritique, ainsi que le quartz constituant les bordures de ces formations. Apparemment, les phases ultimes du système hydrothermal enrichies en éléments volatils remplissent des vacuoles dans la roche spilitique.

3 - Minéralisation en stockwerk

L'association filonienne **pyrite-chalcopyrite-sphalérite** constitue la paragenèse la plus fréquente dans les minéralisations en stockwerk. Elle se développe essentiellement dans les kératophyres, au-dessous du corps minéralisé massif volcanique. Nous avons rencontré également cette paragenèse dans les spilites, où elle recoupe les filons de sphalérite-galène-pyrite. La pyrite de cette paragenèse forme des cristaux automorphes {100}. La chalcopyrite interstitielle par rapport à la pyrite témoigne d'une cristallisation antérieure de cette dernière, tandis que les golfes de croissance des cristaux de pyrite au contact du quartz

indiquent une syncristallisation de ces deux minéraux. Les inclusions isométriques de chalcopyrite dans les couches périphériques de la sphalérite automorphe témoignent d'une coprécipitation de ces deux minéraux avec un léger retard de la chalcopyrite, qui a continué de précipiter surtout après la formation de la sphalérite (photo 74). On observe un développement interstitiel de la sphalérite et, surtout, de la chalcopyrite par rapport au quartz. La tennantite-tétraédrite est plus tardive, et elle a des relations sécantes non seulement avec la sphalérite (photo 84), mais aussi avec la chalcopyrite (photo 102).

Les cristaux composites zonés de chalcopyrite-sphalérite, souvent développés autour de la pyrite automorphe (photo 8), constituent un faciès typique de cette paragenèse. Ces cristaux zonés montrent une succession typique des zones de croissance du coeur vers la périphérie. Au coeur des agrégats, on rencontre fréquemment des cristaux automorphes {100} de pyrite autour desquels s'est développée la chalcopyrite. Les faces de chalcopyrite ne répètent pas la configuration des cristaux de pyrite. Cela indique une cristallisation antérieure de la pyrite par rapport à la chalcopyrite et le rôle des cristaux de pyrite comme support de cristallisation pour la chalcopyrite. C'est cette chalcopyrite qui renferme les premières générations de sphalérite. En aucun cas nous n'avons rencontré de sphalérite en contact direct avec la pyrite. Cela indique des variations des activités en Fe, Cu et Zn qui deviennent encore plus évidentes avec l'alternance des zones de croissance à chalcopyrite ou sphalérite (photo 8). Les analyses effectuées sur les différentes zones de la sphalérite révèlent des variations de teneur en éléments mineurs (voir chap. VI-4), ce qui témoigne du changement de capacité de la sphalérite à incorporer ces éléments. Ainsi, les différentes zones de croissance de la sphalérite montrent des particularités chimiques qui ne peuvent s'expliquer que par un déséquilibre prononcé du système de cristallisation. Nous n'avons pas trouvé trace d'une formation collomorphe qui aurait pu être transformée en cristaux zonés, d'autant plus que la texture de ce minerai est typiquement hydrothermale, et on ne trouve aucun argument pour rattacher ces formations à une origine métamorphique. Par conséquent, nous pensons que la zonation de ces cristaux est une zonation primaire, liée à l'équilibre de la surface de croissance (incorporation de In dans les zones de croissance {111}) et à l'effet de sursaturation. Une telle explication de zonation des cristaux a été donnée pour les cristaux zonés de staurotide par Hollister (1970), de plagioclase par Sibley et al. (1976), de sphalérite par Roedder (1968) et de sphalérite-stannite par Oen et al. (1980).

La sphalérite et la chalcopyrite ayant le même type de structure, on peut

utiliser, pour expliquer les zonations de croissance, le modèle proposé par Sibley et al. (1976) et appliqué par Oen et al. (1980) sur les cristaux zonés de la série isomorphique discontinue sphalérite-stannite. Ainsi, le début de la cristallisation a dû être causé par une sursaturation due probablement à une baisse de température.

La formation de la pyrite et de la chalcopyrite a entraîné un abaissement de l'activité en Cu et Fe et une sursaturation relative de la solution en Zn. Cela a produit la précipitation de la première génération de la sphalérite. La formation de ces cristaux de sphalérite modifie la composition de la solution à leur voisinage, et tente de rétablir l'équilibre entre la phase solide et la phase liquide qui entoure le solide. L'équilibre atteint et la chute de la température terminée, la cristallisation s'arrête également. Cela permet à la solution autour des cristaux de se rééquilibrer par diffusion avec la solution éloignée des centres de cristallisation. Ainsi, il y aura de nouveau une sursaturation qui permettra de recommencer le cycle de cristallisation en passant de nouveau par les domaines de stabilité de la chalcopyrite et de la sphalérite. Si l'on considère que l'influence de la température n'est pas très importante vers la fin de la cristallisation, on peut expliquer l'enrichissement des bordures des cristaux de sphalérite en In par l'augmentation relative de la teneur en cet élément dans la solution.

Dans les minéralisations filoniennes, on rencontre également la paragenèse à **pyrite-chalcopyrite-tennantite**. L'automorphisme de la pyrite témoigne de son antériorité par rapport aux autres minéraux. La cristallisation de la pyrite a été suivie par celles de chalcopyrite, sphalérite et tennantite. La sphalérite se trouve en très faible quantité, toujours en inclusions plus ou moins isométriques baignant dans la chalcopyrite. Dans cette association, la tennantite et la chalcopyrite ont des contacts nets selon des faces cristallographiques, ce qui traduit une cristallisation en équilibre entre ces deux minéraux. La taille des inclusions de sphalérite étant très petite, nous n'avons pu analyser sa composition chimique, ce qui nous aurait permis d'estimer sa température de formation en appliquant l'équation de Sack et Loucks (1985).

Une particularité de la minéralisation en stockwerk, développée sous le corps minéralisé par rapport aux autres types de minéralisations de Munella, est l'absence de marcasite. Cela indique des conditions de cristallisation différentes par rapport aux minéralisations en stockwerk développées au-dessus de l'amas sulfuré massif volcanique. Les raisons principales de l'absence de la marcasite selon Murowchick et Barnes (1985) sont :

- température de post-cristallisation supérieure à 160°C,
- pH dans la solution hydrothermale supérieur à 5,

- température de cristallisation du minerai supérieure à 250°C.

La composition minéralogique très simple de ces paragenèses ne nous permet pas de trancher entre ces trois paramètres.

La paragenèse à **arsénopyrite, sphalérite, galène, pyrite, pyrrhotite, marcasite, pyrargyrite, hématite** est très rare dans le gisement de Munella. Nous l'avons rencontrée uniquement dans un échantillon de la minéralisation filonienne, à la base de la minéralisation massive. Les textures observées indiquent une série de remplacements et un déplacement d'équilibre pendant la formation du minerai.

L'association à arsénopyrite-sphalérite-galène-quartz est présente pendant toute l'évolution de cette paragenèse. Au coeur des agrégats, on rencontre des cristaux automorphes de quartz, entourés par la sphalérite, la galène et l'arsénopyrite (photo 71). L'encroûtement de galène et d'arsénopyrite qui enveloppe cette sphalérite épouse probablement les contours du quartz, mais l'observation sous microscope électronique de la zonation dans la sphalérite n'indique pas une croissance de cette dernière sur le support du quartz, mais un arrêt de cette zonation par l'encroûtement galène-arsénopyrite (photo 16). Cette texture suggère le remplacement d'un autre minéral, qui entourait le quartz et qui était encroûté par la galène et l'arsénopyrite, puis par la sphalérite. Nous n'avons pas pu déterminer ce minéral. Par contre, l'arsénopyrite en croissance libre (photo 65) est en équilibre avec la deuxième génération de sphalérite.

Ces cristaux d'arsénopyrite révèlent une forte zonation du rapport As/S, et un faible développement des faces (010) (photo 65). Dans l'autre partie de l'échantillon, nous avons observé un changement de la morphologie de l'arsénopyrite. En effet, le coeur des cristaux a toujours une forte zonation et les plans les plus développés sont (101) et (102), mais la cristallisation a continué ensuite avec le développement des faces (010). Cette partie des cristaux est relativement homogène et le rapport As/S diminue légèrement vers les bordures (photos 63 et 64), reflètant ainsi une cristallisation à température décroissante. La présence de quelques cristaux de pyrite suggère une activité relativement élevée en S_2 du système. Si l'on suppose que les parties marginales des cristaux d'arsénopyrite s'étaient formées en équilibre avec le système hydrothermal, la projection de la teneur en As dans le diagramme de Krestchmar et Scott (1976) indique des températures de formation qui décroissent de 440 à 360°C environ (fig. 21).

La zonation des cristaux de sphalérite rend très difficile l'utilisation des teneurs en Fe dans le diagramme proposé par Scott (1983), pour mieux préciser les conditions de cristallisation. La teneur la plus élevée en fer dans la sphalérite que nous avons analysée est de 11,3 % at., ce qui implique un équilibre avec une arsénopyrite contenant moins de 30,8 % at. As (la teneur minimale rencontrée dans cette arsénopyrite).

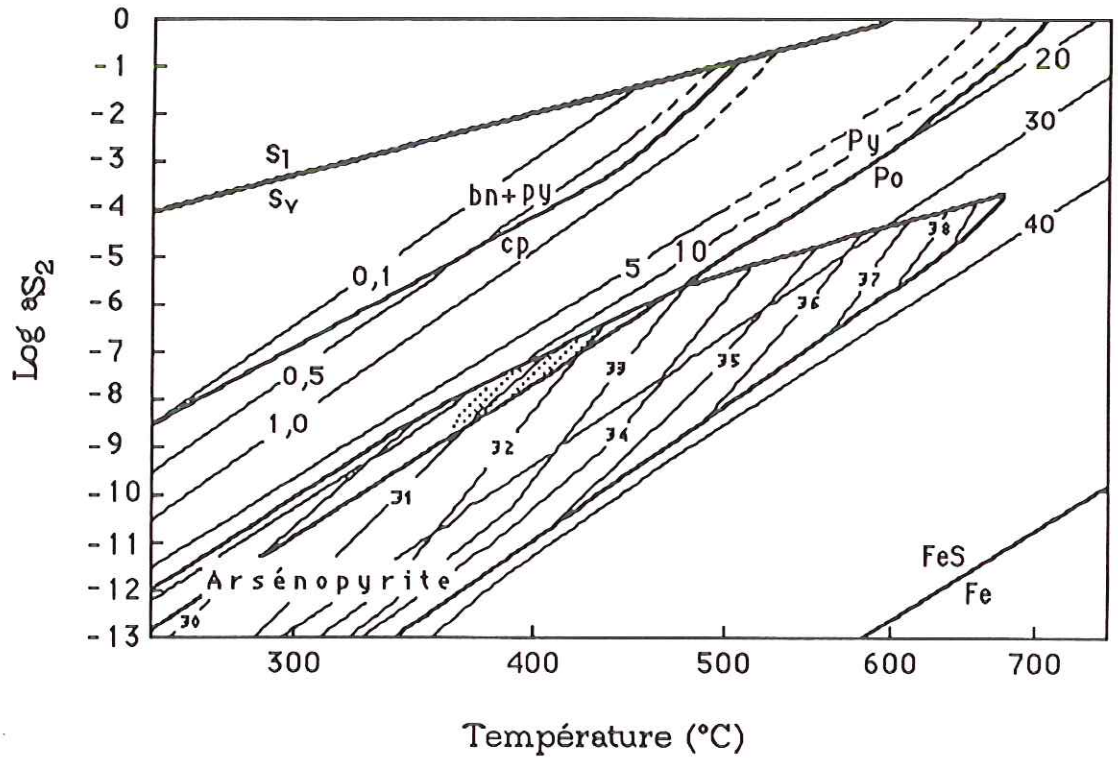


FIGURE 20 - Diagramme d'équilibre de phases entre arsénopyrite, pyrrhotite, pyrite et sphalérite, selon Scott (1983).
Les lignes notées 30 à 38 dans la zone de stabilité de l'arsénopyrite représentent les concentrations atomiques en As.
La zone en pointillés représente la composition des zones de croissance [100] à la bordure des cristaux d'arsénopyrite.
(éch. n° 123)

Cela peut être expliqué par une cristallisation hors équilibre entre ces deux minéraux. La présence des cristaux de pyrrhotite témoigne d'une cristallisation au voisinage de l'équilibre pyrite-pyrrhotite. Les reliques des cristaux de pyrrhotite complètement remplacés par la pyrite et la marcasite (photo 59) ou par la sphalérite et le quartz (photo 72) témoignent d'une faible activité en soufre au début de la cristallisation.

Cette cristallisation s'est produite dans des conditions très différentes des précédentes, car toute la pyrrhotite initiale a été déstabilisée et remplacée (voir chap. V). Peut-être ce changement brusque des paramètres dans la solution hydrothermale a-t-il entraîné le changement d'habitus des cristaux d'arsénopyrite. L'association de l'arsénopyrite avec la marcasite est plus difficile à expliquer. Apparemment, la chute de température a été très forte, et la solution n'a pas précipité toute la quantité de Fe, As et S, ce qui a rendu possible une précipitation de l'arsénopyrite associée à la marcasite à basse température (< 250°C) et à pH acide. Cela expliquerait également la déstabilisation du minéral de titane, par lessivage du titane et le remplacement de ce minéral par le quartz et l'arsénopyrite.

La texture zonée des parties des cristaux d'arsénopyrite développés dans le minéral titanifère (photo 23) doit correspondre à une zonation primaire de ce minéral, accentué par le lessivage qui a suivi. Les limites irrégulières (à gauche de la photo) indiquent la direction où a commencé le remplacement.

La configuration des intercouches de marcasite témoigne d'un développement de l'arsénopyrite utilisant le minéral titanifère comme support. L'alternance des couches de marcasite et arsénopyrite montre une cristallisation en équilibre de ces deux phases. La présence, à la fin de la cristallisation, de cristaux aciculaires et fins d'arsénopyrite (photo 23) alternant avec des couches fines de marcasite indique un enrichissement de la solution en fer, demeurant toujours du côté d'un pH acide.

Les fissures remplies de galène et quartz, qui traversent l'arsénopyrite, mais pas la marcasite, doivent être cogénétiques et suivre probablement les plans cristallographiques (ex. : plans de macle, photo 23).

En résumant les différentes caractéristiques texturales, les données des micro-analyses et les résultats obtenus sur l'équilibre des phases, nous pouvons conclure à une cristallisation de la paragenèse à arsénopyrite à température fortement décroissante (fig. 20). L'effet de "trempe" se reflète dans les remplacements successifs, la zonation des cristaux et le déplacement de l'équilibre du domaine de la pyrrhotite à celui de la pyrite et de la marcasite.

Pour reconstituer **l'ordre de cristallisation**, on s'est servi de l'examen des textures permettant de voir les relations entre les différents minéraux, tels que l'inclusion mutuelle des phases, les textures de remplacement et également le degré d'automorphisme des cristaux. Au cours de cette étude, on a pu observer des relations montrant sans ambiguïté l'ordre de cristallisation des minéraux, comme, par exemple, le remplacement de la pyrrhotite par la pyrite et la marcasite ; de la chalcopyrite par l'opale ; de la barytine par les minéraux du deuxième épisode du

deuxième stade de minéralisation etc... Des golfes de croissance de la pyrite dans le quartz témoignent de la syncristallisation de ces deux minéraux avec, peut-être, un léger retard de la pyrite. Les inclusions zonées d'or témoignent d'une cristallisation de l'or précoce avec très peu d'argent et de cuivre, et ensuite une apparition plus tardive de l'électrum.

L'établissement de l'ordre de cristallisation des minéraux qui ne sont pas en contact direct entre eux est plus difficile. Dans ce cas, on a utilisé l'appartenance de ces minéraux aux différentes associations qui peuvent avoir des relations directes.

L'ordre de cristallisation est présenté d'une manière synthétique sur la figure 21.

Episodes / Minéraux	Minéralisation volcanogène massive (I)			Minéralisation dans les spilites (II)			Mineralisation filonien. dans les kératophyres (III)	
	I	II	III	I	II	III	I	II
Pyrrhotite								
Pyrite								
Marcasite								
Arsénopyrite								
Sphalérite								
Chalcopyrite								
Bornite								
Tennantite								
Tennan.-Tétraéd.								
Tétraédrite								
Pyrargyrite								
Galène								
Bournonite								
Géocronite								
Or								
Electrum								
Hematite								
Barytine								
Quartz								
Calcite								
Fluorine								
Apatite								

FIGURE 21. - Ordre de cristallisation des minéraux.

▬ minéraux abondants ; — minéraux peu abondants ; —— minéraux rares.

CHAPITRE VIII

ISOTOPES DU SOUFRE

VIII - ISOTOPES DU SOUFRE

Les analyses isotopiques du soufre ont été réalisées sur des fractions monominérales extraites de onze échantillons provenant des différents types de minéralisation. Les valeurs de δS^{34} varient de +1,4 à +5,3 ‰ (Tab. 15 - Fig. 23) avec une moyenne à +3,5 ‰ et σ = 0,9. Les moyennes de δS^{34} pour la pyrite, la sphalérite et la chalcopyrite sont respectivement de +3,26 ‰, +3,85 ‰ et +4,25 ‰. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues sur des minéralisations volcano-sédimentaires de Chypre et celles de type Kuroko (Rye et Ohmoto, 1974), ou même sur les minéralisations sous-marines actuelles de la mer Rouge (Kaplan et al., 1969) et de la ride Est-Pacifique (Bluth et Ohmoto, 1988). Ces valeurs témoignent d'une origine plutôt magmatique du soufre, et par conséquent des systèmes hydrothermaux qui ont donné naissance à la minéralisation de Munella. L'étude des sulfures montre un faible enrichissement en S^{34} dû, fort probablement, à une réduction de sulfates d'origine marine en présence de Fe^{2+}. En effet, la formation de la pyrite et de la chalcopyrite dans des conditions hydrothermales nécessite des réactions oxydo-réductrices en présence de H_2S et SO_4^{2-} (Ohmoto et Rye, 1979). Ces réactions conduisent à un enrichissement en S^{34} du système hydrothermal et par conséquent de la pyrite et la chalcopyrite ainsi précipitées, selon les relations suivantes :

$$\delta S^{34}py = 7/8\ \delta S^{34}H_2S + 1/8\ \delta S^{34}SO_4^{2-}$$

$$\delta S^{34}cp = 15/16\ \delta S^{34}H_2S + 1/16\ \delta S^{34}SO_4^{2-}$$

Les valeurs relativement élevées de δS^{34} dans les sulfures traduisent également un mélange du soufre léger de fluides hydrothermaux avec le soufre lourd de l'eau de mer. Ce processus a été observé dans les cheminées des minéralisations sous-marines actuelles (Hannington et al., 1986).

Les δS^{34} de chalcopyrite et sphalérite supérieures à δS^{34} des pyrites témoignent d'un déséquilibre isotopique entre ces phases, qui peut s'expliquer par des remplacements successifs des minéraux constituant le minerai, tels qu'ils ont été décrits dans les chapitres précédents (Chap. III-1). La pyrite, qui est la plupart du temps le minéral le plus précoce, reflète une composition en S^{34} proche de celle

du fluide hydrothermal initial, encore peu contaminé par l'eau de mer. La cristallisation de sphalérite, chalcopyrite et pyrite tardive qui a suivi s'est faite à partir des fluides qui avaient modifié leur rapport S^{34}/S^{32} par suite de la réduction des sulfates de l'eau de mer ou des ions SO_4^{2-} libérés par le remplacement de la barytine (Chap. III-1 et 3). Etant donné la température élevée de formation des minéralisations massives, l'enrichissement du soufre en S^{34} doit résulter d'un processus non bactérien (Orr, 1982).

N° éch.	Type de minéralisation	Pyrite	Chalcopyr.	Sphal.	$\Delta\delta S^{34}$(‰) Py-Cp	Py-Sph
12	massive volcanique	+4,4				
14	" "	+2,9		+3,8		-0,9
15	" "	+3,2				
17	" "	+3,4				
48	" "	+4,0				
49	" "			+5,3		
66	" "	+2,5				
21	massive stockwerk	+3,5				
92	" "	+4,0				
38	disséminée Cp-Py	+2,8	+4,8		-2,0	
39	" "	+3,8				
65	" "		+3,5			
45	dissém. Sph-Cp-Py			+3,0		
51	" "	+1,4		+3,3		-1,9

TABLEAU 15 - Analyses isotopiques du soufre des sulfures du gisement de Munella (δS^{34} ‰ vs. CDT)

Les plus faibles valeurs de $\delta S^{34}Py$ ont été rencontrées dans la minéralisation disséminée ($\delta S^{34}Py$ = +1,4 ‰), et cela malgré la présence de la barytine. Par contre les valeurs les plus élevées ($\delta S^{34}Py \geq +4,0$ ‰) ont été observées dans la minéralisation massive. Cela peut être expliqué par l'absence, dans les minéralisations disséminées, de tout effet de "trempe". Apparemment toute la pyrite analysée dans ces minéralisations n'appartenait qu'à la génération précoce, ce qui n'est pas certain pour la pyrite des minéralisations massives, où l'on rencontre souvent plusieurs générations, parfois superposées.

Par contre, dans les minéralisations disséminées, on rencontre les différences les plus marquées entre δS^{34} de la chalcopyrite et de la sphalérite par rapport à δS^{34} de la pyrite, ce qui témoigne d'une évolution plus rapide de la teneur en S^{34} du système minéralisant. L'abondance des sulfates (barytine), qui contraste

avec une relative rareté des sulfures, indique une faible activité en H_2S. De ce fait, le système minéralisant est très sensible à un abaissement par les ions SO_4^{2-}.

Cette évolution traduit également une décroissance de la température ; ceci implique une réduction plus extensive des ions SO_4^{2-}, en modifiant rapidement le rapport S^{34}/S^{32} de H_2S. Il en résulte la formation des associations minérales de basse température à sphalérite-galène-sulfosels avec barytine et quartz.

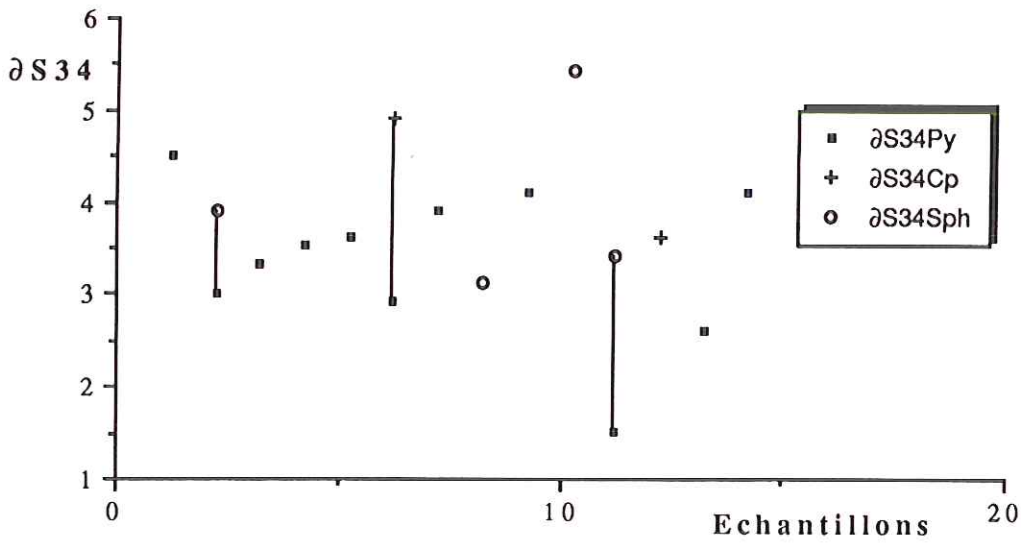


FIGURE 23 - Distribution des valeurs de δS^{34} mesurées sur les sulfures.
Py : mesures dans les pyrites ;
Cp : mesures dans les chalcopyrites ;
Sph : mesures dans les sphalérites.

Les réductions bactériennes de SO_4^{2-} ont certainement joué un rôle plus important lors de la formation de ces minéralisations de basse température, comme le prouvent de nombreuses études isotopiques sur les minéralisations actuelles et fossiles (Ohmoto, 1986).

CHAPITRE IX

IX - CONDITIONS DE FORMATION DE LA MINERALISATION

1 - CONDITIONS PHYSICO-CHIMIQUES

En examinant l'ordre de cristallisation (Fig. 21), les points essentiels suivants doivent être soulignés :

1. La précocité des disulfures de fer (pyrite, marcasite) et du quartz par rapport au dépôt des autres sulfures.
2. L'antériorité de l'association pyrite - chalcopyrite - sphalérite par rapport aux sulfures riches en Cu, As, Sb, Pb, Ag, Au etc...
3. La précipitation de l'or inclus dans la bornite contemporaine de celle de l'hématite.
4. L'apparition des sulfosels dans les minéralisations disséminées, caractérisés par une faible activité en S, une activité élevée en oxygène, et une basse température.
5. La présence de la barytine et de la marcasite dans les stockwerks développés dans les spilites, au-dessus de la minéralisation massive volcanique, et leur absence totale dans les stockwerks développés dans les kératophyres, en-dessous de la minéralisation massive volcanique.

En examinant les textures du minerai, on constate un effet de trempe exprimé par :

1. Des remplacements précoces, généralement très développés dans les minéralisations volcaniques massives.
2. L'existence d'équilibres très fragiles : chalcopyrite/pyrite et tennantite-tétraédrite/sphalérite.
3. Les passages d'une texture à cristallinité élevée, formée dans des conditions d'équilibre, à une texture collomorphe formée dans des conditions de sursaturation et de déséquilibre.
4. L'existence de relations sécantes entre les associations appartenant aux minéralisations du même type.

L'étude des paragenèses et des couples coexistants à l'équilibre nous ont

donné des températures de formation de 250 à 340°C, excepté la paragenèse à arsénopyrite qui doit être formée à une température de l'ordre de 400°C.

L'étude des inclusions fluides indique des conditions d'ébullition pendant la formation de certains minéralisations disséminées dans les spilites.

Les conditions physico-chimiques de formation du minerai peuvent être déduites en tenant compte des phases à l'équilibre à 250° et 300°C (voir § VII). Les minéralisations sous-marines se sont formées à une température maximale de l'ordre de 350°C (calcul de l'équilibre tennantite-tétraédrite/sphalérite) et un pH acide. La présence très fréquente de la marcasite indique la formation de la majorité des paragenèses à une température plus faible que 250°C, un pH < 5 et une température de rééquilibrage inférieure à 160°C (Murowchick et Barnes, 1986). Rappelons les valeurs de pH acide (< 4,5) observées dans les minéralisations sous-marines actuelles (Von Damm et al., 1983 ; Bowers et al., 1988 ; Graham et al., 1988 ; Hannington et Scott, 1988). Les textures observées (Chap. V) indiquent également un effet de trempe. Le passage brusque d'une texture bien cristallisée à une texture collomorphe témoigne d'une sursaturation rapide, causée probablement par un abaissement de la température dû au mélange avec l'eau de mer. Les textures dendritiques de pyrite témoignent d'un contrôle par diffusion de la croissance de pyrite, ce qui indique une mauvaise miscibilité de la solution hydrothermale avec l'eau de mer. Cela explique les faibles valeurs de δS^{34} qui indiquent une faible participation du soufre lourd de l'eau de mer dans la formation des minéraux sulfurés.

La formation des disulfures de fer indique la présence de polysulfures comme H_2S_2 et HS_2^- dans la solution (Murowchick et Barnes, 1986). Puisque la teneur en polysulfures des fluides hydrothermaux est beaucoup moins importante que celle en H_2S pour précipiter FeS_2, il a dû survenir une "oxydation" in situ de H_2S. Ohmoto (1988) propose quatre réactions possibles pour la génération des polysulfures :

1. L'oxydation de H_2S par l'oxygène dilué dans l'eau de mer :

$$2H_2S + 1/2\ O_2 \rightarrow H_2S_2 + H_2O$$

2. L'oxydation de H_2S hydrothermal par perte de H_2 :

$$2H_2S \rightarrow H_2S_2 + \uparrow H_2$$

3. La réaction entre H_2S hydrothermal et SO_4^{2-} de l'eau de mer :

$$7H_2S + H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow 4H_2S_2 + 4H_2O$$

4. La réduction de l'eau de mer par H_2 hydrothermal :

$$7H_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-} \rightarrow H_2S_2 + 8\ H_2O$$

L'importance de ces mécanismes dépend de l'activité de ces composants dans le milieu de sédimentation, de la température et de la vitesse de refroidissement. Ainsi, la teneur en O_2 de l'eau en profondeur dans les océans, qui est de l'ordre de $10^{-3,5}$ moles selon Drever (1982), est suffisante pour générer des polysulfures (et FeS_2) selon la première réaction. Les mesures effectuées sur les fluides hydrothermaux de la Ride Est-Pacifique ont révélé une teneur en H_2 de l'ordre de $10^{-3,5}$ moles (Welhan et Craig, 1983), qui est suffisante pour produire H_2S_2 selon la deuxième réaction. La teneur en SO_4^{2-} de l'eau de mer est largement suffisante pour produire H_2S_2 selon les deux dernières réactions, et leur participation est d'autant plus forte que la température augmente et que le pH baisse.

L'absence totale de la marcasite et de la barytine dans les minéralisations filoniennes développées dans les kératophyres en-dessous des minéralisations volcano-sédimentaires massives exclut l'apparition des réactions 1, 3 et 4, qui exigent une forte présence de l'eau de mer. Par contre, la présence de la marcasite dans les minéralisations volcaniques et filoniennes développées dans les spilites, en association fréquente avec la barytine, indique la présence d'ions SO_4^{2-} et de pH acide. L'absence de l'amas minéralisé massif volcanique au-dessus de la minéralisation massive filonienne indique une origine unique de ces deux types de minéralisations. Nous ne disposons pas de données qui peuvent indiquer une diminution du pH dans les solutions en profondeur, vers le fond de la mer. Néanmoins, on peut estimer que la température de formation de la minéralisation filonienne dans les kératophyres est supérieure à 250°C et que le refroidissement était lent, ce qui a donné naissance à la pyrite à la place de la marcasite. La paragenèse contenant de l'arsénopyrite constitue un cas particulier. La présence abondante de reliques de pyrrhotite s'explique par un refroidissement rapide qui a déclenché le mécanisme observé expérimentalement par Murowchick et Barnes (1986) :

$$Fe^{2+} + H_2S \rightarrow FeS + 2H^+$$

Les intercouches de marcasite dans l'arsénopyrite indiquent une forte baisse de température, qui a continué probablement après la cristallisation en équilibre, représentée par le développement des zones [100]. Cette rupture de l'équilibre a pu être causée par une ouverture du système.

Les températures de cristallisation élevées au départ, et la composition minéralogique particulière de cette paragenèse, nous font penser à une minéralisation hydrothermale liée probablement aux dykes de composition acide et superposée à la minéralisation volcanique.

Par contre, près du fond de la mer, la température a été plus basse que 250° C, ce qui a facilité la formation de la marcasite ; l'effet de trempe, observé fréquemment dans ces minéralisations, a empêché sa déstabilisation. L'association de la marcasite avec la barytine indique un rôle important de l'eau de mer et de ses sulfates dans la formation des polysulfures.

Les paragenèses et les équilibres successifs observés dans ces minéralisations témoignent d'une cristallisation à température décroissante.

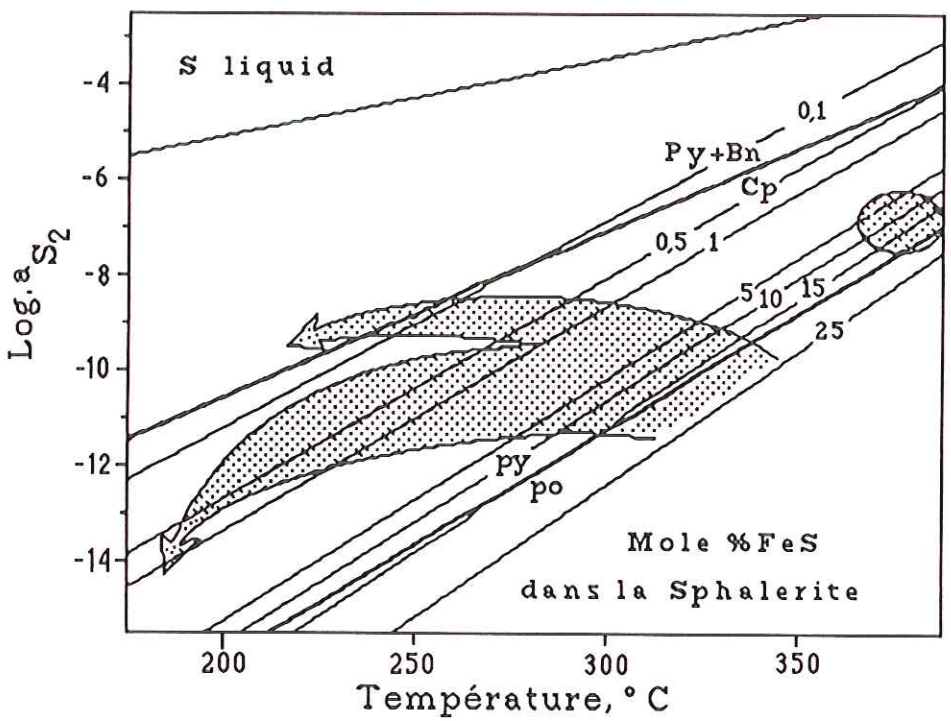


FIGURE 24 - Relations de phases pour le système Fe-Zn-S sous une pression 1 bar, selon Scott (1983). Les pourcentages molaires de FeS dans la sphalérite sont tirés de Czamanske (1974) pour le domaine de stabilité de la pyrite, et de Scott et Barnes (1971) pour le domaine de stabilité de la pyrrhotite.
Les zones hachurées représentent l'évolution des paragenèses dans le gisement de Munella.

La formation de la chalcopyrite nécessite une oxydation selon le mécanisme :

$$Cu^{+} + Fe^{2+} + 2\ H_2S + 1/4\ O_2 \rightarrow CuFeS_2 + 3\ H^{+} + 1/2\ H_2O,$$

qui n'est pas très actif pendant un refroidissement rapide de la solution hydrothermale par l'eau de mer (Graham et al., 1988). Cela explique l'absence de chalcopyrite à la bordure supérieure des amas volcaniques (Bezhani et al., 1989). Par contre, dans les parties internes de cette minéralisation, le contact prolongé avec un fluide oxydant a favorisé la formation de la chalcopyrite.

L'évolution de ces paragenèses tend vers le champ de stabilité de la bornite, qui est induit par une augmentation de l'activité en soufre et en oxygène (voir chap. VII), ce qui favorise également la précipitation de l'or.

Dans la minéralisation filonienne développée dans les spilites, les plus grandes quantités de marcasite se rencontrent dans les filonets sécants de sphalérite, galène, barytine, ce qui indique une participation des sulfates, contenus probablement dans l'eau de mer, ainsi qu'un pH < 5.

La précipitation de l'or dans ces paragenèses ayant une faible activité en soufre et un pH acide, s'explique par la prédominance des complexes AuHS° dans la solution hydrothermale. Une partie de l'or peut dériver de la remobilisation de la minéralisation de l'amas (Crouzet et Tollon, 1980). L'absence de relation entre la teneur en or et les dimensions des corps de ce type de minéralisation indique la présence d'un système hydrothermal enrichi en or d'origine profonde.

La présence de fluorures, carbonates, phosphates et sulfates de calcium et baryum en fin de séquence indique une augmentation de l'activité en oxygène et des éléments volatils à la fin du processus hydrothermal, ce qui a facilité la concentration relative en plomb et antimoine et la précipitation des sulfosels. La formation de géocronite et de galène témoigne également d'un pH très acide (pH~2-3 ; Hannington et Scott, 1988).

Sur la figure 23, nous avons présenté d'une manière synthétique l'évolution de la température et de la fugacité en soufre pendant la formation de la minéralisation de Munella.

2. CARACTERISTIQUES STRUCTURALES CONTROLANT LA MINERALISATION

Le meilleur repère pour la minéralisation volcanique est le contact entre les spilites et les kératophyres, mais on peut rencontrer également la minéralisation massive au-dessus du corps principal. Cela indique une continuité de l'activité hydrothermale sous-marine pendant la formation des spilites. Par contre les minéralisations massives localisées au sein des kératophyres appartiennent au faciès stockwerk. Les fissures formant le stockwerk ont pu servir de canaux d'alimentation des évents. Les stockwerks présentent des directions différentes de développement et se recoupent entre eux.

Les études géologiques mettent en évidence une faille méridionale qui traverse les volcanites, jalonnée par plusieurs amas minéralisés (Laku i Roshit, Qafë Bari, Munella, Spaç).

Le gisement de Munella présente généralement une structure synclinale concordante avec la structure des volcanites encaissantes. La tectonique plicative post-minéralisation complique la morphologie initiale des corps minéralisés, et il convient d'être prudent dans les conclusions sur ce sujet, avant de disposer de nouvelles données structurales plus approfondies.

3 - CADRE GEODYNAMIQUE DE MISE EN PLACE DU GISEMENT

Le gisement de Munella est situé à l'est de la ceinture ophiolitique des Albanides, mise en place pendant l'ouverture rapide de l'océan de Mirdita (Kodra et Gjata, 1988). Dans les zones d'extension, l'activité hydrothermale se développe principalement durant deux stades (Rona, 1988). Le premier stade concerne le début de l'ouverture océanique, où l'extension l'emporte sur la mise en place de magma, ce qui rend très perméable la croûte océanique. La deuxième période, importante pour le développement de l'hydrothermalisme sous-marin, est la maturité du volcanisme, où l'activité volcanique est beaucoup plus importante que l'extension du fond océanique. La position des minéralisations de Munella, à la tête des volcanites de Mirdita, serait mieux expliquée par une mise en place durant la deuxième période. Les stockwerks développés dans les kératophyres représentent les racines du gisement ; par contre, les minéralisations disséminées en filonnets dans les parties supérieures du gisement se sont généralement formées à partir d'un système hydrothermal enrichi par le lessivage des métaux dans les minéralisations massives volcaniques. Cependant, l'absence de relations quantitatives régulières entre la

taille des corps minéralisés massifs et celle des minéralisations disséminées sus-jacentes, montre que le lessivage des roches et des minéralisations volcaniques ne peut pas être la seule source des métaux précipités dans les minéralisations disséminées.

CONCLUSION

CONCLUSION

Le gisement de Munella est un gisement volcanogène typique, développé sur les kératophyres en contact avec les spilites. Dans les kératophyres sous-jacents se développent les stockwerks, par contre, dans les spilites situées sur le corps principal de la minéralisation volcanique s'est développée la minéralisation disséminée en filonnets.

Le minerai de Munella est très peu métamorphisé, et on trouve des textures primaires très bien préservées. Les textures traduisent fréquemment un effet de trempe, très développé dans les minéralisations massives volcaniques. Elles témoignent également de l'existence d'équilibres très fragiles : pyrite - chalcopyrite - bornite - sphalérite, tennantine - tétraédrite - sphalérite, etc...

Les minéraux principaux constituant le minerai sont : pyrite, chalcopyrite, sphalérite et quartz, les minéraux peu fréquents étant marcasite, bornite, galène, tennantite-tétraédrite, barytine. Les minéraux en traces sont : hématite, pyrargyrite, bournonite, géocronite, or, chalcocite. L'arsénopyrite a été rencontrée uniquement dans un échantillon où elle constitue 40 % des minéraux métalliques.

La pyrite est de loin le minéral le plus fréquent dans le gisement. Nous avons rencontré quatre types morphogénétiques principaux de pyrite : pyrite collomorphe (type 1), pyrite finement cristallisée (recristallisation diagénétique des agrégats collomorphes) (type 2), pyrite euhédrale (type 3), et pyrite résultant d'une recristallisation par métamorphisme des autres types de pyrite (type 4). La pyrite 4 est beaucoup moins répandue que les autres ; on la reconnaît surtout par une anisotropie assez forte, oblique sur la structure zonée des cristaux. Ces différents types de pyrite ont des caractéristiques morphologiques et chimiques différentes. En particulier leur teneur en As est élevée (jusqu'à 5 %), tandis que Ni et Co sont absents.

La présence de la marcasite est très caractéristique des minéralisations voicaniques massives et disséminées, développées dans les spilites. Par contre, la marcasite est absente dans la minéralisation en stockwerk. Notons la variation de la composition chimique de la marcasite et spécialement de sa teneur en As. La

marcasite des associations tardives dans la minéralisation disséminée contient jusqu'à 2 % d'As.

L'arsénopyrite forme des cristaux fortement zonés avec une teneur en As qui varie de 31 à 39 % at. Quant à la teneur en or de l'arsénopyrite, les analyses effectuées sont insuffisantes pour que l'on puisse conclure de façon définitive sur la présence ou l'absence de cet élément.

Les différents types de sphalérite montrent d'importantes variations de leur composition chimique ; non seulement ils diffèrent par leur teneur en Fe, mais aussi par celles en In, Ga, Cu, As, et Sb. La teneur en ces éléments varie non seulement d'une génération à l'autre, mais aussi dans les différentes zones d'un même cristal.

On observe trois types de chalcopyrite associés aux trois premiers types de pyrite. La chalcopyrite est absente dans les minéraux pyriteux massifs constitués par la pyrite (4). La composition chimique de la chalcopyrite ne varie que très peu d'un type à l'autre.

Trois générations de bornite ont été identifiées, mais seule celle associée à la chalcopyrite et à la sphalérite, et appartenant au troisième stade minéralisant, est présente en quantité notable. Cette génération de bornite révèle des teneurs intéressantes en Zn, Ag, Mn, As.

La galène se rencontre également en plusieurs générations avec des caractéristiques morphologiques et chimiques différentes. Les teneurs élevées en Sb et Cu sont caractéristiques de la galène collomorphe. Nous avons identifié deux types de substitutions hétérovalentes de Pb par Sb et Cu.

La tennantite-tétraédrite est le sulfosel le plus fréquent dans ce gisement. Sa composition couvre presque toute la série isomorphe, allant de 100 % de tennantite à 90 % du pôle tétraédrite. Elle se présente généralement en cristaux zonés. Parmi les éléments bivalents, Zn prédomine sur Fe. On rencontre également de faibles teneurs en Bi, Te, Ag. La tennantite-tétraédrite cristallisée dans des conditions d'équilibre présente des substitutions concomitantes des métaux bivalents et des métalloïdes.

La bournonite et la géocronite se rencontrent en très faibles quantités dans la minéralisation disséminée à sphalérite-galène de Munella. La bournonite est formée par la déstabilisation de la tétraédrite, mais elle est remplacée par la galène. La géocronite forme de fines inclusions dans la sphalérite associée au quartz et à la calcite.

La pyrargyrite, associée à la galène et à la sphalérite dans la paragenèse à arsénopyrite, contient une faible fraction molaire de proustite.

L'or et l'électrum ont été mis en évidence dans la minéralisation massive ainsi que dans celle disséminée, développée au-dessus du corps minéralisé massif. Ces deux phases n'ont pas été rencontrées dans la minéralisation en stockwerk. L'or et l'électrum forment des inclusions dans la chalcopyrite, la galène et la bornite de la minéralisation massive, et dans la sphalérite, la chalcopyrite, la galène et le quartz de la minéralisation disséminée.

Les paragenèses les plus fréquentes dans le gisement sont pyrite - chalcopyrite, pyrite - chalcopyrite - sphalérite, et sphalérite - galène. Les deux premières se rencontrent essentiellement dans les minéralisations massives et celles en stockwerk ; par contre, la troisième est présente essentiellement dans la minéralisation disséminée.

L'étude texturale et cristallochimique des paragenèses nous a permis de déterminer les conditions d'équilibre et de mettre en évidence l'effet de trempe des fluides précipitant les sulfures. Par ailleurs, elle nous a permis de décrypter l'évolution des paramètres physico-chimiques du milieu de cristallisation. L'équilibre chalcopyrite-bornite, la teneur en fer de la sphalérite et l'apparition de l'hématite fixent la température de formation de cette association à 250°C, l'activité en S_2 à $10^{-8,5}$ atm. et l'activité en O_2 à 10^{-31} atm.

Les calculs thermodynamiques du partage de Zn et Fe dans la sphalérite et la tennantite-tétraédrite coexistantes indiquent des températures de formation de l'ordre de 300°C. En général, les paragenèses de Munella font entrevoir une cristallisation à température décroissante à partir de 300-350°C, qui descend au-dessous de 200°C pour les minéralisations disséminées, et indiquent un pH acide ($pH < 5$) et une activité décroissante en S_2.

L'électrum rencontré dans la paragenèse à bornite et hématite a dû précipiter à partir de solutions sursaturées en complexes $As(HS)_2^-$. Par contre, l'or et l'électrum rencontrés dans les minéralisations disséminées à sphalérite-galène ont précipité à partir de solutions sursaturées en Au (HS)°. Pour les minéralisations en stockwerk nous n'avons pas de données permettant l'estimation de la température, du pH et de l'activité en S_2 ou O_2, hormis la paragenèse à l'arsénopyrite.

Cette dernière indique des fluides hydrothermaux appauvris en Cu et des températures plus élevées que celles déduites de l'étude des autres paragenèses. En effet, la projection de la teneur en As des zones externes des cristaux d'arsénopyrite sur le diagramme de Kretschmar et Scott, donne une température de l'ordre de 400°C ; par contre, le coeur des cristaux doit être formé à une température encore plus élevée. Cette minéralisation est fort probablement liée à la série de dykes recoupant les kératophyres.

Les analyses isotopiques du soufre indiquent une origine profonde du système hydrothermal, et une faible participation du soufre lourd de l'eau de mer pour les minéralisations précoces. Les valeurs anomales de δS^{34} dans la pyrite par rapport à la sphalérite et à la chalcopyrite confirment les cristallisations hors équilibre mises en évidence par l'étude paragénétique et interprétées comme une conséquence de l'effet de trempe.

Un mélange des fluides hydrothermaux avec l'eau de mer est perceptible pour les minéralisations tardives.

Les minéralisations massives et en stockwerk résultent du même système hydrothermal d'origine profonde, mais ont cristallisé dans des conditions différentes. Par contre, les minéralisations disséminées, développées dans les spilites, se sont formées à partir d'un système hydrothermal transportant un stock de métaux provenant des zones profondes et enrichi par le lessivage des minéralisations massives préexistantes.

La ressemblance frappante de ces minéralisations avec les minéralisations sous-marines actuelles nous permet de considérer ce gisement comme un gisement volcanique très peu métamorphisé. Quelques inclusions fluides, observées dans la sphalérite, le quartz et la barytine de la minéralisation

disséminée, présentent des cubes de sel et des gaz, d'où l'intérêt d'aborder l'étude des inclusions fluides pour obtenir plus d'informations sur la salinité de l'eau de mer, sa densité, etc... Ces données, combinées avec une étude structurale plus détaillée du gisement, peuvent donner encore plus d'indications sur l'évolution et l'ouverture de l'océan de Mirdita pendant le Jurassique.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

ARNOLD M. et GUILLOU J-J. (1980) - Origine de l'anhydrite et mécanisme de la pseudomorphose subséquente proposition d'un modèle. Sci. de la Terre, T. XXIV, n° 2, 173-195.

AUBOUIN J. (1958-1959) - "Essai sur l'évolution paléogéographique et le développement tecto-orogénique d'un système géosynclinal : Le secteur grec des Dinarides (Hellénides). Bull. Soc. geol. France n° 7.

BAKALLI F., KODRA A., DELAJ E., MILUSHI I., SHABANI M., SPAHO M., GODROLI M., THEODHORO M. et SELIMI R. (1989) - Tiparet themelore të ndërtimit të formacionit vullkaono-sedimentar të jurasikut të sipërm dhe drejtimet e kërkimit të mineralizimit të bakrit të pasur. Bul. ShK. Gjeol. 4.

BEURRIER M., OHNENSTETTER M., CABANIS B., LESCUYER J-L., TEGYEY M., LE METOUR J. (1989) - Géochimie des filons doléritiques et des roches volcaniques ophiolitiques de la nappe de Semail : contraintes sur leur origine géotectonique au Crétacé supérieur. Bull. Soc. géol. France, n°2, 205-219.

BERNARD J.H. (1961) - Mineralogie und geochimie der Siderit-Schwerspatgänge mit sulfiden im Gebictvon Rudnany (Tschechoslowakey). - In Geol. Ustav. Dionyza Stura. Bratislava, 222 p.

BEZHANI V., ÇAKALLI P., TURKU I. (1982a) - Kumtime për mineralizimin sulfuror të akritnë shkëmbinjtë vullkanogjenë të Mirditës Qëndrore, Bul. Shk, Gjeol, 1, 87-99, Tiranë.

BEZHANI V., ÇAKALLI P., TURKU I. (1982 b) - Mekanizmi, rrugët e formimit dhe prejardhja e mineralizimit sulfuror në shkembinjte vullkanogjenë të Mirditës Qendrore. Bul. Shk, Gjeol., 3,

BEZHANI V., TURKU I., ZACAJ M., DEDA T., SHTJEFANAKU D., HOXHA L., KAMBERAJ R. (1989) - Mineralisimi i bakrit në vullkanitet e Mirditës Qëndrore, pozicioni tratigrafik, gjeneza dhe perspectiva, Përmb. Stud., Tiranë, n°3, 45-58,.

BLUTH G. J. et OHMOTO H. (1988) - Sulfide - Sulfate Chimneys on the East Pacific Rise, 11° and 13°N Latitudes. Part II : Sulfur Isotopes. Canad. Mineral., 26, 505-515.

CHARNOCK J.M., GARNER C.D., PATTRICK R.A.D. and VAUGHAN D.J. (1989) - EXAFS and Mössbauer spectroscopic study of Fe-bearing tetrahedrites. Mineral. Mag., 53 (2), 193-199.

CHARLAT M., et LEVY C. (1974) - Substitutions multiples dans la série tennantite-tétraédrite. Bull. Soc. fr. Minér. Crist., 97, 241-250.

ÇINA A. (1979) - Bashkësitë minerale të mineralizimeve hidrotermale damarore të zonës strukturoro-faciale Mirdita. Përmb. Stud. 1.

ÇINA A. (1988) - Mineralizime sulfure e arsenure në shkëmbinjtëofiolite bazikë dhe ultrabazikë të Albanideve. Bul. Shk. Gjeol., 1.

COOK J. N. et CHRYSSOULIS L. S. (1990) - Concentrations of "invisible gold" in the common sulfides. Canad. Mineral., 28, 1-16.

CRAIG H.B.L. (1990) - Ore textures in Turkish volcanogenic massive sulfide deposits in light of exhalative sulfide deposits from axial Seamount and Explorer Ridge, Northeastern Pacific Ocean. Can. Mineral., 28, 51-54.

CROUZET J. et TOLLON F. (1980) - Le gisement stratiforme et filonien de Salsigne, Aude, à Au, As (Ag, Cu, Bi). 26^{e} CGI Paris.

DALIPI H., KONOMI I., SADUSHI S., KAMANI I. et MERDANI F. (1980) - De la présence des lacunes stratigraphiques dans la formation carbonatée de la zone ionienne en vue de la préparation d'objets profonds pour la prospection du pétrole et du gaz. Fonds géologique de l'Institut géologique du pétrole et du gaz.

DEDA T. (1977). Raport mbi rezultatet e punimeve gjeologjike në rajonin e Munellës, Arkiva gjeologjike. Tiranë.

DURO A., DUKA V. et NIKOLLA M. (1974) - Fluorit në shkëmbinjtë karbonatikë. Bul. Shk. Gjeol. 2.

ENDO Y. (1975) - Morphological features and growth process of dendritic pyrite from Ani mine, Akita Prefecture. Prof. T. Takéuchi Memorial Volume, 15-18.

EREMIN N. I. (1983) - Particuliarités des minerais sulfurés volcaniques : exemple des gisements pyriteux de Phanérozoï, Moscou, 256 p. (en russe).

FOORD E.E. et SHAWE R.D. (1989) - The Pb-Bi-Ag-Cu-(Hg) chemistry of galena and some associated sulfosalts: A review and some new data from Colorado, California and Pennsylvania. Can. Mineral., 27, 363-382.

FOUQUET Y. (1985) - Volcanism and metallogenesis of axial and off-axial structures on the East Pacific Rise near 13°N. Econ. Geol., 80, 221-249.

GARRELS R. M. et CHRIST C. L. (1965) - Solutions, Minerals and Equilibra. Harper and Row, New York, 450 p.

GJOKUTA D. et SINOJMERI A. (1987) - Të dhëna mineralogjike mbi xeherorët e kromit të disa shfaqjeve të pjesëve veriore të masivit ultrabazik të Shebenikut. Bul. Shk. Gjeol.,2.

GRAZHDANI A., ALIAJ S., TUZI H., DEDA T. et HOXHA (1989) - Tektonika tërthore në albanide dhe mineralizimet e reja të lokalizuara në të. Bul. Shk. Gjeol., 4.

GRIGORIEV D.P. et ZHABIN A.G. (1975) - Ontogeniya mineralov: Individy. Ed. Naouka, Moscou . (en russe).

HANNINGTON M.D. et SCOTT S.D. (1985) - A caldera-hosted silica-sulfate-sufide deposit, Axial Seamount, central Juan de Fuca Ridge, N.E. Pacific Ocean (abstr.) G.A.C.-M.A.C. Joint Ann. Mtg. Prog. Abstr. 10, A24.

HANNINGTON M.D. et SCOTT S.D. (1989) - Sulfidation equilibra as guides to gold mineralization in volcanogenic massive sulfides : evidence from sulfide mineralogy and the composition of sphalerite. Econ. Geol., 84, 1978-1995.

HANNINGTON M.D., SCOTT S.D., JONASSON I.R. et HALL G.E.M. (1986) - Sulfur Isotopic Evidence for Local, non-Equilibrium Mixing During Formation of a Seaflor, Polymetallic Sulfid Deposite : Axial Seamount. GAC-MAC Program Abstract., 11, p 77.

HOLLISTER L.S. (1970) - Origin, mechanism, and consequences of compositional sector-zoning in staurolite. Amer. Mineral., 55, 747-766.

HOXHA L. (1974) - Mbi mënyrën e formimit të një vendburimi të bakrit në zonën e Mirditës. Përm. Stud. 2.

HUTCHINSON M.N. et SCOTT S.D. (1981) - Sphalerite geobarometry in the Cu-Fe-Zn system. Econ. Geol. 76, 143-153.

JOHAN Z. (1988) - Indium and germanium in the structure of sphalerite : an exemple of coupled substitution with copper. Mineral. Petrol., 29, 1-35.

JOHAN Z. et LE BEL L. (1980) - Minéralogie des minéralisations type porphyre cuprifére rencontré dans les batholites de la caldéra et du columbie britannique, In : Minéralisations liées aux granitoïdes., Mem. du B.R.G.M., 99, 141 - 149.

KAMBERA J.R. (1984) - Raport mbi rezultatet e punimeve gjeologjike të kërkim-zbulimit në vëndburimin Munellë dhe llogaritja e rezervave në gjëndje. Arkiva gjeologjike, Tiranë.

KANG. J.K. et KOSAKEVITCH A. (1987) - Etudes texturales des encroûtements ferro-manganésifères thalassiques et hydrothermaux de l'Est-Caraïbes : Rapport BGRM 84 SGN MGA (1984), édité dans : Doc. BRGM n°118, (1987).

KAPLAN J. R., SWEENEY R. E. et NISSEBAUM A. (1969) - Sulfur Isotopes Studies on Red Sea. E.T. Degens and D. A. Ross Eds., New York : Springer Verlag, 474-498.

KATI P. (1968). Sfalerite nga zona e Munellës (résumé en français), Përmb. Stud., Tiranë, 9-10, 67-71.

KATI P. (1974) - Disa veçori kimiko-mineralogjike të mineraleve kryesorë të pasurimit dytësor të bakrit në vëndburimet e Mirditës. Bul. Shk Gjeol., 3,

KATI P., ÇARCANI T., SINOJMERI A., DEDA T. et PJETRI N. (1986) - Veçoritë mineralogo-gjeokimike të mineralizimeve të bakrit në brezin Gurth-Munellë-Qafë Bari, Konf. Gjeol., Tiranë.

KODRA A. (1988) - Riftëzimi i kores kontinentale Mirditore dhe fazat e para të zgjerimit oqeanik gjatë jurasikut. Bul. Shk. Gjeol, 4.

KODRA A., HALLAÇI H., BEZHANI V., GJATA K. et CAKALLI P. (1988) - Geol. Congress of Turkey, Ankara, 1988.

KODRA A. (1989) - Evolucioni mesozoil i albanideve të brendshme, fazat e riftëzimit dhe zgjerimi oqeanik mirditor. Bul. Shk. Gjeol., 4.

KODRA A., GJATA K., JAHJA B. et GODROLI M. (1989) - The rifting of continental crust and the early magmatism which has precedeed the Mirdita oceanic spreading. CBGA 14th Congress, Sofia.

KOSAKEVITCH A. (1983) - Etude morphogénétique des textures de remplacement et de remplissage dans les chapeaux de fer. Rapport BRGM, 83 SGN, 936 MGA.

KOSAKEVITCH A. et RECOCHE G. (1988) - Evolution paragénétique de la minéralisation sulfurée de Massai (District d'Ariab) : Etude texturale. Rapport BRGM 1988, 88 SDN 111 DEX.

KOSKI R.A., CLAGUE D.A. et OUDIN E. (1984) - Mineralogy and chemistry of massive sulfide deposits from the Juan de Fuca Ridge. Geol. Soc. Amer. Bull., 95, 930-935.

KOVALENKER V.A. et GRICHINA N.V. (1980) - O zollotossoderjachey bllekllоï roudié, in : Sulfossoli, pllotinovié mineralli i roudnaïa microscopia. Moscou : "Nauka", 75-83. (en russe).

KING H.E., PREWITT C.T., (1979) - Structure and symmetry of CuS_2 (pyrite structure). Amer. Mineral., 64, 1265-1271.

KLEM D.D., (1965) - Synthesen und analysen in den dreiecksdiagrammen FeAsS-CoAsS-NiAsS und FeS_2-CoS_2-NiS_2. N. Jb. Mineral. Abh., 103, 205-255.

KRETCHMAR U. et SCOTT S.D. (1976) - Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application : Canad. Mineral., 141, 364-368.

LANGORA L.L., BUSHATI S. et LIKAJ N. (1983) - Disa mendime për trajtën e përhapjes së shkëmbinjve ofiolitik të vendit tonë. Bul. Shk. Gjeol., 3.

LARDEAU M. (1989) - Minéralogie et pétrogenèse du minerai sulfuré du gisement volcano-sédimentaire à Zn-Cu-Ba-(Pb-Ag) de Chessy-les-Mines (Rhône). Doc. du BRGM, 166, 189.

LIND I.L. et MAKOVICKY E. (1982) - Phase relations in the system Cu-Sb-S at 200° C, 10^8 Pa by hydrothermal synthesis, Microprobe analyses of tetrahedrite - a warning. N. Jb. Mineral. Abh., 145, 2, 134-156.

MACDONALD K.C., FOX P.J., PERRAM L.J. et EISEN M.F. (1988) - A new view of the mid-ocean ridge from the behaviour of ridge-axis discontinuities. Nature, 335, 217-225.

MAKOVICKY E. et SINNER B.J. (1978) - Studies of the sulfosalts of copper VI. Low-temperature exsolution in synthetic tetrahedrite solid solution, $Cu_{12+x}Sb_{4+y}S_{13}$. Can. Mineral., 16, 611-623.

MANNING P.G. (1966) - Cu(II) in octahedral sites in sphalerite. Can. Mineral., 8 , 567-571.

MANNING P.G. (1968) - Optical absorption studies of the mixed-ion (Cu and Al) doping of sphalerite. Can. Mineral., 9, 429-433.

MARCOUX E., PICOT P. et MOELO Y. (1985) - Evolution paragénétique des minéralisations sulfurées aurifères du district de Pontvieux-Labessette (Puy-de-Dôme). Apport des études isotopiques du plomb. Bull. Minéral., 108, 465-481.

MOELO Y., PICOT P., ORGEVAL J. J. et LEVY C. (1980) - Rôle de l'antimoine et de l'arsenic dans l'anisotropie de la galène. In : Résumé des princip. rés. scientif. du BRGM pour 1979. BRGM ed., 106-107.

MOELO Y. (1982) - Contribution à l'étude des conditions naturelles de formation des sulfures complexes d'antimoine et plomb (sulfosels de Pb/Sb). Signification métallogénique. Thèse d'Etat Université Paris VI, Série Documents du BRGM n°55 (1983), 624 p.

MOZGOVA N.N et TSEPIN A.I. (1983) - Bleklie roudy. Izg. "Naouka", Moscou, 280 p. (en russe).

MULLAJ F. (1968) - Mbi kromshpinelidet e sedimenteve të shkriftë të pellgut të Devollit. Përmbl. Studim, 10.

MULLIS J. (1982) - Sternquarz. Sond. aus "Schweizer Strahler" V. 6, n° 4, 125-167.

MUROWCHICK J.B. (1984) - The formation and growth of pyrite, marcasite and cubic FeS. Ph. D. dissertation, The Pennsylvania State University, Univer. Park, Pennsyl., 186 p.

MUROWCHICK J.B. et BARNES H.L. (1986) - Marcasite precipitation from hydrothermal solutions. Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 2615-2629.

MUROWCHICK J.B. et BARNES H. L. (1986) - Formation of cubic FeS. Amer. Mineral., 71, 1243-1246.

MUROWCHICK J.B. et BARNES H. L. (1987) - Effects of temperature and degree of supersaturation on pyrite morphology. Amer. Mineral., 72, 1241-1250.

MYASHIRO A. (1973) - The Troodos ophiolitic complex was probably formed in an island arc. Earth. Planet. Sci. Letters, 19, 218-224.

NDOJAJ I., BAKALLI F. et GJATA K. (1972) - Mendime për mineralizimet polimetalore të vendit tonë. Përmb. Stud. 4.

NOPSCA B.F. (1929). Geologie und Geographie, Nord albaniens, Geologica Hungarica, Budapest.

OHMOTO H. et RYE R. O. (1979) - Isotopes of Sulfur and Carbon. In : Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, H. L. Barnes ed., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Sec. ed., 509-567.

OHMOTO H. (1986) - Stable Isotopes Chemistry of Ore Deposits. In : Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes., J.W. Valley, H.P. Taylor, J.R. O'Neil eds. Chelsea, Michigan, 491-456.

OHNENSTETTER M. et SIDER H. (1988) - Contraintes géochimiques apportées par le magmatisme sur le développement du bassin marginal ensialique du Beaujolais au Dévonien. Bull. Soc. géol. France, n° 3, 499-510.

O'LEARY M. J. et SACK O. (1987) - Fe-Zn exchange reaction between tetrahedrite and sphalerite in natural environments. Contr. Miner. Petrol., 96, 415-425.

ORR W. L. (1982) - Rate and Mechanisme of non-Microbial Sulfate Reaction. Geol. Soc. Am., Abstracts with Programs, 14, 580.

OSEN I. S., KAGER P. et KIFT C. (1980) - Oscillatory zoning of a discontinuous solid-solution series: sphalerite-stannite. Amer. Mineral., 65, 1220-1232.

OSMANI N. et MULLAJ F. (1975) - Disa të dhëna mbi mineralet shoqërues të zonave asbestmbajtëse të vendit tonë. Përmb. Stud. 2.

OUDIN E. (1981) - Etude minéralogique et géochimique des dépôts sulfurés sous-marins actuels de la ride Est-Pacifique (21°N). Doc. B.R.G.M., 25, 241 p.

OUDIN E. (1983) - Minéralogie de gisements et indices liés à des zones d'acrétion océanique actuelles (ride Est-Pacifique et mer Rouge) et fossile (Chypre). C.R.M. n° 470, 43-55.

OUDIN E. et CONSTANTINOU G. (1984) - Black smoker chimney fragments in Cyprus sulphide deposits. Nature, 308, 349-353.

OUDIN E., MATCHIG V., ROSCH H., LALOU C. et BRICHET E. (1990) - Observation de CuS_2 à l'état naturel dans une cheminée hydrothermale du Pacifique Sud. C. R. Acad. SCI. Paris, 310, Série II, 221-226.

PANAGUIA A., in MOH G. (1990) - N. Jb. Mineral. Abh. 160, I, 1-69.

PEZA L.H., XHOMO A. et THEODHORI P. (1970) - La stratigraphie de dépôts mésozoïques de la zone des Alpes albanaises. Le fonds central. (en albanais).

PICOT P. et JOHAN Z. (1977) - Atlas des minéraux métalliques. Mém. du BRGM n° 90, Orléans, 406 pages.

RAABE K.C. et SACK R.O. (1984) - Growth zoning in tetrahedrite-tennantite from the Hock Hocking mine, Alma, Colorado. Can. Mineral., 22, 577-582.

RAKCHEEY A.D. et CHERNYCHEV L.V. (1968) - Energy of activation and chemical composition of pyrites as dependent on the conditions of their syntheses. Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 183, 1184-1187.

ROEDDER E. (1968) - The noncolloidal origin of "colloform" textures in sphalerite ores : Econ. Geol., 63, 451-471.

RONA P.A. (1988), - Hydrothermal mineralisation at oceanic ridges, Canad. Mineral, 26, part 3, 431-466.

RYE R. O. et OHMOTO H. (1974) - Sulfur and Carbon Isotopes and Ore Genesis. Econ. Geol., 69, 826-842.

RYE R. O. et SAWKINS F. J. (1974) - Fluid inclusion and stable isotope studies on the Casapalca Ag-Pb-Zn-Cu deposit, Central Andes, Peru. Econ. Geol., 69, 181-205.

SACK R.O. et LOUCKS R.R. (1985) - Thermodynamic properties of tetrahedrite-tennantite : Constraints on the interdependence of the Ag-Cu, Fe-Zn, Cu-Fe, and As-Sb exchange reactions. Amer. Mineral., 70, 1270-1289.

SACK R. O., EBEL D. S. et O'LEARY M. J. (1987) - Tennahedrite thermochemistry and metal zoning. In : Hegelson HC (ed).

SCOTT S.D. et BARNS H.L. (1971) - Sphalerite geothermometry and geobarometry. Econ. Geol., 66, 653-669.

SCOTT S.D. (1983) - Chemical behaviour of sphalerite and arsenopyrite in hydrothermal and metamorphic environements. Mineral. Mag., 47, 427-435.

SERJANI A., GUCAJ A., HUSI R., PAPUCIU A., DAFA F., KOCI M., et YLLI L. (1985) - Studim kompleks gjeologo-rilevues për perspektivën e fosforeteve të pasura në zonën Jonike (pjesa jugperëndimore) dhe për kërkimin e fosforiteve në zonën e Krujës (pjesa jugore). Tiranë.

SHALLO M. (1966). Disa të dhëna të reja mbi magmatizmin efuzuv në rajonin e Munellës, Përmb. Stud., Tiranë, 4.

SHALLO M. (1967). Shkëmbinjtë ceolitik midis keratofireve kuarcore të rajonit të Munellës, Përmb. Stud., Tiranë, 4, 79-92.

SHALLO M. (1969) - Disa veçori të ndërtimit gjeologjik dhe të mineralizimit sulfid të rajonit të Munellës, Përmb. Stud., 12, 3-21.

SHALLO M. et ÇINA A. (1975) - Mineralizimi damaror kuarc-sulfuror i bakrit në masivin gabror të kaptinës. Permbledhje Studimesh, 3.

SHALLO M. (1979) - Skemë e stratigrafisë së formimeve vullkanogjene mesozoike të zonës tektonike të Mirditës. Përmb. Stud., 4,

SHALLO M. (1980) - Petrologjia e shkëmbinjve magmatikë të Mirditës Qëndrore dhe mineralizimet sulfurore të lidhur me ta, Arkivi gjeologjik, Tiranë.

SHALLO M. (1980) - Petrologjia e shkëmbinjve magmatikë të Mirditës Qëndrore dhe mineralizimet sulfurore të lidhur me ta, Arkivi gjeologjik, Tiranë.

SHALLO M., VRANAI A., DOBI A., et KARKANAQE XH. (1981) - Vendosja hapësirore e shkëmbinjve ultrabazikë të vendit tonë. Përmbledhje Studimesh., 2.

SHALLO M., KOTE DH. et VRANAJ A. (1987) - Geochemistry of the volcanics from ophiolitic belts of Albanides. Ofioliti, 12 (1).

SHALLO M., KODRA A. et GJATA K. (1989) - In Troodos ophiolite and oceanic lithosfere, Nicosia, 1989.

SHALLO M., KOTE DH., VRANAJ A. et PREMTI I. (1989) - Disa veçori petrologjike të ofioliteve të Shqipërisë. Bul. Shk. Gjeol., 2.

SHKODRANI N. (1973) - Aspekte të talkut e gurtalkut në zonën e Mirditës. Përmb. Stud., 2.

SIBLEY D.F., VOGEL B.M.W. et BEYRLY G. (1976) - The origin of oscillatory zoninig in plagioclase : a diffusion and growth controlled model. Am. J. Sci., 276, 275-284.

SIMONIET B. R. T. (1988) - Petroleum generation in submarine hydrothermal systems : an update. Canad. Mineral, 26, part 3, 827-840.

SINOJMERI A., OHNENSTETTER M. et JOHAN Z. (1988) - Nouvelles données sur la clausthalite et les tellurures du gisement de Saint-Véran (Hautes-Alpes). Supplément au Bull. de Minéralogie, 111, 20.

SINOJMERI Z. (1970) - Kushtet e formimit të tipeve kryesore të shkrifërimeve perspektive për vëndin tonë. Bule. Shkencave Natyrore, 2.

SINOJMERI Z., OSTROSI B. et BURRI S. (1963) - Mbi disa lloje travertinash në rrethin e korçës.

SINOJMERI Z., OSTROSI B. et GRAZHDANI A. (1978) - Të dhëna paraprake mbi tipet a mineralizimit të zhivës në një rajon të pjesës veriore të zonës së Mirditës. Përmb. Stud. 2.

SINOJMERI Z., BUDA V. et TURKU A. (1981) - Studim Përgjithësues mbi disa tipe të mineralizimit polisulfur në vendin tonë.

STRANSKI I.N. (1928) - The theory of crystal growth. Zeitschrift für physikalische Chemie, 136, 259-278.

SUNAGAWA I. et TAKAHASHI K. (1955) - Preliminary report on the relation between the (111) face of pyrite crystals and its minor contents of arsenic. Geol. Soc. of Japan Bull., 6, 1-10.

TERSHANA A. (1982) - Petrologjia dhe metalogjenia e kompleksit gabro-peridotit në rajonin Kashnjet-Qelzë. Disertacion.

THANASI A. (1983) - Vlerësimi i plotë i titanomagnetitit të rajonit të Kashnjetit nëpërmjet të dhënave analitike të plota. Bul. Shk. Gjeol. 1, Tirana, Albanie.

TOURAY J.C. (1987) - Transport et dépôt de l'or dans les fluides de la croûte continentale : l'apport des études d'inclusions fluides. Chron. Rech. Min., 488, 45-53.

VASO P. (1977) - Mbi mineralizimin e dausonitit të rajonit të Kimanit. Përmb. Stud. 2, Tirana, Albanie.

VON DAMM K. L., EDMOND J. M., GRANT B., MEASURES C. I., WALDEN B. et WEISS R. F. (1985) - Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21°N, East Pacific Rise. Geochim. Cosmoch. Acta, 49, 2197-2220.

XHOMO A., PASHKO P. et MECO S. - Stratigrafia e depozitimeve siluriane të zonës së Korabit. Bule. Shk. Gjeol., 3.

YAMAMOTO M. (1976) - Relationship between Se/S and sulfur isotope ratios of hydrothermal sulfide minerals. Mineral. Deposita, 11, 197-209.

YZEIRI D. et BAKIA H. (1980) - La carte géologique à 1/100 000 de la zone ionienne. L'archive de l'IGJNG.

WIGGINS L.B. et CRAIG J.R. (1980) - Reconnaissance of the Cu-Fe-Zn System : Sphalerite phase relationships. Econ. Geol., 75, 742-751.

ANNEXE

TABLEAU I : Analyses des pyrites

Nr. éch.	% pds. Fe	Co	Cu	Zn	S	As	El. sporadiques	Total	% at. Fe	Co	Cu	Zn	S	As	El. sporadiques	Fe/S+As
	∂=±0,9	s=0,025	s=0,03	s=0,05	∂=±0,8	s=0,03										
	45,7	—	—	—	53,2	—	Au=0,16	99,0	33,0	—	—	—	67,0	—	Au=0,03	0,49
	45,5	—	—	—	52,5	0,44		98,5	33,1	—	—	—	66,6	0,24		0,50
	45,7	0,04	—	—	53,1	0,24		99,1	33,0	0,03	—	—	66,8	0,13		0,49
	46,0	—	—	—	53,4	0,05		99,6	33,1	—	—	—	66,9	0,03		0,49
	46,4	0,03	—	—	53,7	0,09		100,3	33,2	0,02	—	—	66,7	0,05		0,50
7	46,1	—	0,05	—	53,0	0,04		99,2	33,3	—	0,03	—	66,7	0,02		0,50
	45,6	—	—	—	53,0	0,23		98,9	33,0	—	—	—	66,9	0,13		0,49
	45,4	—	—	—	52,4	1,34		99,2	33,0	—	—	—	66,3	0,73		0,49
	45,4	—	0,05	—	53,3	0,04		98,8	32,8	—	0,03	—	67,1	0,02		0,49
	45,6	—	—	—	53,4	—	Se=0,05	99,1	32,9	—	—	—	67,1	—	Se=0,02	0,49
	46,3	0,12	—	—	53,2	—		99,6	33,3	0,08	—	—	66,6	—		0,50
	46,3	—	—	—	52,9	0,51	Ni*=0,04	99,8	33,3	—	—	—	66,4	0,27	Ni=0,03	0,50
	45,8	0,07	0,18	—	52,3	0,90		99,4	33,2	0,04	0,12	—	66,1	0,49		0,50
12	45,1	—	0,35	—	53,1	0,71		99,3	32,6	—	0,22	—	66,8	0,38		0,49
	46,1	—	0,05	—	52,8	0,68		99,7	33,2	—	0,03	—	66,3	0,36		0,50
	46,0	0,06	0,10	—	52,8	0,51		99,5	33,2	0,04	0,06	—	66,4	0,27		0,50
	45,9	0,04	0,05	—	52,0	1,13		99,1	33,4	0,03	0,03	—	65,9	0,61		0,50
13	46,4	—	0,06	—	52,4	0,84		99,7	33,5	—	0,04	—	66,0	0,45		0,50
	46,2	—	0,19	0,22	53,4	0,09	Au=0,14	100,3	33,1	—	0,12	0,14	66,6	0,05	Au=0,03	0,50
	45,9	—	—	0,06	52,9	—		98,8	33,2	—	—	0,04	66,7	—		0,50
	45,8	—	0,04	—	53,1	0,07		99,1	33,1	—	0,03	—	66,8	0,04		0,50
	45,9	—	—	—	52,7	0,46	Se=0,05	99,1	33,2	—	—	—	66,5	0,25	Se=0,03	0,50
	45,1	—	0,07	—	53,3	0,10		98,6	32,6	—	0,04	—	67,3	0,05		0,48
	45,8	—	0,07	—	53,5	0,03		99,4	32,9	—	0,05	—	67,0	0,02		0,49
15	46,1	—	0,06	—	53,1	0,04		99,4	33,2	—	0,04	—	66,7	0,02		0,50
	45,6	—	—	—	52,4	—	Ni*=0,05	98,1	33,3	—	—	—	66,7	—	Ni=0,03	0,50
	45,9	—	0,05	—	53,1	0,23		99,3	33,1	—	0,03	—	66,7	0,12		0,50
	45,9	—	—	—	52,4	0,29	Au=0,28	98,9	33,4	—	—	—	66,4	0,16	Au=0,06	0,50
	45,9	—	—	0,14	52,1	0,62		98,8	33,4	—	—	0,08	66,1	0,34		0,50
	45,8	—	0,10	—	53,3	0,10		99,4	33,0	—	0,07	—	66,8	0,05		0,49
	46,7	0,05	—	—	53,0	0,13		100,0	33,5	0,04	—	—	66,3	0,07		0,51
	46,4	—	0,04	0,06	53,1	0,18		99,8	33,3	—	0,02	0,04	66,5	0,10		0,50
	45,5	—	0,42	—	52,3	0,14		98,5	33,2	—	0,27	—	66,5	0,08		0,50
16	46,0	—	—	0,06	53,1	0,07		99,4	33,2	—	—	0,03	66,7	0,04		0,50
	42,9	—	1,01	2,32	51,2	1,75		99,2	31,5	—	0,65	1,45	65,4	0,96		0,47
	46,0	0,06	0,08	—	52,8	0,54		99,5	33,2	0,04	0,05	—	66,4	0,29		0,50
	46,2	—	—	—	53,1	0,11		99,5	33,3	—	—	—	66,7	0,06		0,50
	46,0	—	0,16	—	53,9	0,34		100,5	32,8	—	0,10	—	66,9	0,18		0,49
	45,3	—	0,07	0,23	52,6	1,32		99,5	32,8	—	0,04	0,14	66,3	0,71		0,49
	44,6	0,05	0,07	1,50	52,5	0,77		99,5	32,3	0,03	0,05	0,93	66,2	0,42		0,48
17	45,2	—	0,27	0,42	52,0	0,89		98,8	33,0	—	0,17	0,26	66,1	0,49		0,50
	45,0	0,03	0,11	1,03	52,3	1,30		99,8	32,6	0,02	0,07	0,64	66,0	0,70		0,49
	45,5	—	—	0,25	52,1	0,93		98,8	33,2	—	—	0,15	66,2	0,51		0,50
	46,4	—	0,14	—	52,8	—		99,5	33,5	—	0,09	—	66,4	—		0,50
92	45,9	—	0,13	—	53,6	—		99,7	32,9	—	0,08	—	67,0	—		0,49
	46,0	—	0,41	—	63,4	—	Ni=0,06	100,1	33,0	—	0,26	—	66,7	—	Ni=0,04	0,49

TABLEAU I : Analyses des pyrites (suite)

	% pds.							% at.							
Nr. éch.	Fe	Co	Cu	Zn	S	As	El. sporadiques	Total	Fe	Co	Cu	Zn	S	As	El. sporadiques	Fe/S+As
	46,1	—	—	—	52,7	0,05		99,0	33,4	—	—	—	66,5	0,03		0,50
	46,3	0,05	—	—	53,3	0,03		99,7	33,3	0,03	—	—	66,7	0,02		0,50
	46,2	0,08	—	—	53,2	0,28		99,7	33,2	0,06	—	—	66,6	0,15		0,50
	46,1	0,27	—	—	52,8	—	Au=0,15 ; Se=0,09	99,4	33,3	0,19	—	—	66,4	—	Au=0,03 ; Se=0,04	0,50
	46,0	0,05	—	—	53,0	—		99,1	33,2	0,03	—	—	66,7	—		0,50
	45,9	0,08	—	—	52,6	0,07		98,7	33,3	0,06	—	—	66,6	0,04		0,50
21	45,0	1,19	—	—	52,3	0,08	Au=0,14 ; Se=0,35	99,0	32,8	0,82	—	—	66,2	0,04	Au=0,03 ; Se=0,18	0,49
	46,4	—	—	—	52,8	0,03		99,2	33,5	—	—	—	66,4	0,02		0,50
	46,2	0,26	—	—	53,1	0,07	Se=0,06	99,8	33,2	0,18	—	—	66,5	0,04	Se=0,03	0,50
	46,4	—	—	—	53,4	0,05		99,9	33,2	—	—	—	66,7	0,03		0,50
	46,2	0,04	—	—	53,0	—		99,2	33,3	0,02	—	—	66,6	—		0,50
	46,5	0,07	—	—	53,7	0,06		100,5	33,2	0,05	—	—	66,7	0,03		0,50
	45,9	0,06	—	—	53,3	0,05		99,3	33,1	0,04	—	—	66,9	0,03		0,49
22	46,4	0,03	—	—	51,4	0,60		98,5	34,0	0,02	—	—	65,6	0,33		0,52
24	45,5	—	0,06	—	52,1	1,65		99,3	33,1	—	0,04	—	66,0	0,89		0,50
32	47,0	0,08	0,04	—	53,2	—		100,4	33,7	0,05	0,02	—	66,3	—		0,51
	46,6	—	0,07	—	53,3	0,33		100,3	33,4	—	0,05	—	66,4	0,18		0,50
	46,5	0,06	—	—	52,6	0,44		99,8	33,6	0,04	—	—	66,1	0,24		0,51
	46,1	—	0,05	—	48,1	4,86		99,1	34,5	—	0,04	—	62,7	2,71		0,53
	46,7	—	0,05	—	50,9	0,33		98,1	34,4	—	0,03	—	65,3	0,18		0,53
	46,3	—	0,05	—	51,4	2,19		99,9	33,7	—	0,03	—	65,1	1,19		0,51
	45,7	0,07	—	—	51,9	0,22		98,0	33,5	0,05	—	—	66,3	0,12		0,50
33	46,6	—	—	0,09	52,2	0,27		99,2	33,8	—	—	0,06	66,0	0,15		0,51
	46,4	—	—	—	49,3	3,08		98,9	34,5	—	—	—	63,8	1,71		0,53
	45,7	—	0,04	—	53,3	0,09		99,1	32,9	—	0,03	—	66,9	0,05		0,49
	46,4	—	—	—	53,8	1,04	Se=0,14	101,4	32,9	—	—	—	66,5	0,55	Se=0,07	0,49
	46,8	—	0,10	—	54,6	—		101,5	33,0	—	0,06	—	67,0	—		0,49
	45,3	—	0,15	—	52,4	0,17		98,0	33,1	—	0,09	—	66,7	0,09		0,50
	46,8	—	0,05	—	53,3	—		100,3	33,5	—	0,06	—	66,4	—		0,50
	47,4	—	0,08	—	51,1	—		98,5	34,8	—	0,05	—	65,2	—		0,53
	46,9	0,08	—	—	51,4	—		98,4	34,4	0,06	—	—	65,6	—		0,52
	47,0	—	—	—	51,8	—		98,8	34,2	—	—	—	65,7	—		0,52
35	47,1	—	—	—	54,3	—		101,3	33,2	—	—	—	66,8	—		0,50
	46,8	—	0,08	—	53,9	—		100,8	33,2	—	0,05	—	66,7	—		0,50
	46,9	—	—	—	52,6	—		99,6	33,8	—	—	—	66,1	—		0,51
	46,5	0,10	—	—	53,9	—	Ni=0,05	100,6	33,1	0,07	—	—	66,8	—	Ni=0,03	0,50
	46,9	—	0,05	—	53,5	—		100,3	33,3	—	0,03	—	66,6	—		0,50
	46,5	—	0,10	—	52,8	—		99,4	33,6	—	0,07	—	66,3	—		0,51
	46,8	—	0,06	0,08	51,7	0,06		98,7	34,2	—	0,04	0,05	65,7	0,03		0,52
36	46,9	0,07	—	—	52,6	—		99,6	33,8	0,05	—	—	66,1	—		0,51
	46,6	—	—	—	51,7	—		98,4	34,1	—	—	—	65,9	—		0,52
	47,2	—	0,24	—	52,3	—		99,8	34,1	—	0,15	—	65,8	—		0,52
	47,3	—	0,04	—	52,2	—	Ni=0,07	99,7	34,2	—	0,03	—	65,7	—	Ni=0,05	0,52
	47,0	—	0,24	—	52,0	—		99,3	34,1	—	0,15	—	65,7	—		0,52
38	47,0	—	0,18	—	52,4	—	Ni=0,07	99,7	33,9	—	0,12	—	65,9	—	Ni=0,05	0,52
	46,7	—	0,18	—	51,9	—	Ni=0,06	98,9	34,0	—	0,12	—	65,8	—	Ni=0,04	0,52
	47,6	—	0,29	—	52,3	—		100,1	34,2	—	0,18	—	65,6	—		0,52

TABLEAU I : Analyses des pyrites (suite)

	% pds.							% at.							
Nr. éch.	Fe	Co	Cu	Zn	S	As	El. sporadiques	Total	Fe	Co	Cu	Zn	S	As	El. sporadiques	Fe/S+As
37	45,8	—	—	—	52,6	0,79		99,3	33,2	—	—	—	66,4	0,43		0,50
	46,2	—	—	—	52,9	0,64		99,8	33,3	—	—	—	66,4	0,34		0,50
	46,3	0,09	0,07	—	51,9	0,09		98,5	33,8	0,06	0,04	—	66,1	0,05		0,51
39	46,3	0,04	—	—	51,9	—		98,3	33,8	0,03	—	—	66,1	—		0,51
	46,6	—	—	—	53,2	0,05		99,8	33,5	—	—	—	66,5	0,03		0,50
	46,3	—	—	—	53,0	—		99,3	33,4	—	—	—	66,6	—		0,50
	46,1	—	—	—	52,9	—		99,0	33,4	—	—	—	66,6	—		0,50
	45,9	—	—	—	52,3	—		98,3	33,5	—	—	—	66,4	—		0,50
	46,6	—	—	—	53,3	—		100,0	33,4	—	—	—	66,6	—		0,50
	46,3	—	—	—	52,2	—	Ni=0,07	98,7	33,7	—	—	—	66,2	—	Ni=0,05	0,51
44	45,8	0,27	—	—	51,4	1,19		98,7	33,5	0,19	—	—	65,6	0,65		0,51
	45,2	0,06	0,06	—	49,6	3,10		98,1	33,8	0,04	0,04	—	64,4	1,73		0,51
	45,7	—	—	—	50,0	2,52	Ni=0,05	98,3	33,9	—	—	—	64,6	1,39	Ni=0,04	0,51
	46,5	—	—	—	51,8	—		98,3	34,0	—	—	—	66,0	—		0,52
	46,6	—	0,04	—	52,7	—		99,4	33,6	—	0,03	—	66,3	—		0,51
	46,8	—	0,10	—	51,9	—		98,8	34,1	—	0,06	—	65,8	—		0,52
	46,5	—	0,05	—	51,7	0,08		98,6	34,0	—	0,03	—	65,9	0,04		0,52
45	46,2	—	0,05	—	49,5	2,39		98,2	34,4	—	0,03	—	64,2	1,33		0,52
	46,2	—	0,05	—	52,2	—		98,4	33,7	—	0,03	—	66,3	—		0,51
	46,4	0,07	—	—	51,8	1,19		99,5	33,7	0,05	—	—	65,6	0,65		0,51
	45,6	—	0,04	—	52,6	0,08		98,3	33,2	—	0,03	—	66,7	0,04		0,50
48	46,0	0,04	—	0,06	53,2	0,07		99,4	33,1	0,03	—	—	66,8	0,04		0,50
	45,2	0,04	0,11	—	53,2	0,21	Au=0,23	99,0	32,7	0,03	0,07	—	67,0	0,11	Au=0,05	0,49
	46,1	—	0,09	—	51,6	1,55		99,3	33,6	—	0,06	0,04	65,5	0,84		0,51
49	45,6	0,04	—	1,25	51,7	1,67	Se=0,15	100,4	33,0	0,03	—	0,77	65,2	0,90	Se=0,08	0,50
	45,7	—	—	0,82	51,3	0,22		98,2	33,6	—	—	0,51	65,7	0,12		0,51
	45,8	—	0,09	0,43	52,5	0,69		99,6	33,1	—	0,06	0,36	66,1	0,37		0,50
	45,0	0,04	—	—	51,9	2,55		99,6	32,8	0,03	—	—	65,8	1,39		0,49
52	45,6	0,05	—	—	52,7	0,71		99,1	33,0	0,03	—	—	66,5	0,38		0,49
	45,3	—	—	—	52,6	0,96		98,9	32,9	—	—	—	66,6	0,52		0,49
55	46,2	—	—	—	53,3	0,05		99,6	33,2	—	—	—	66,7	0,03		0,50
	45,9	0,04	—	0,05	53,0	0,04		99,2	33,2	0,03	—	0,03	66,7	0,02		0,50
59	45,0	—	—	0,52	53,1	0,15		98,8	32,6	—	—	0,32	67,0	0,08		0,49
62	46,5	—	—	—	53,3	0,13		100,0	33,3	—	—	—	66,6	0,07		0,50
	46,4	0,08	0,06	—	52,7	0,76		100,0	33,4	0,06	0,04	—	66,1	0,41		0,50
	46,1	0,07	—	—	53,1	0,07		99,5	33,2	0,05	—	—	66,7	0,04		0,50
66	45,9	0,11	0,13	—	53,0	0,12	Se=0,10	99,4	33,1	0,07	0,08	—	66,6	0,06	Se=0,05	0,50
	46,5	—	—	—	53,4	0,11	Se=0,05	100,0	33,3	—	—	—	66,6	0,06	Se=0,03	0,50
	45,6	0,04	0,05	—	52,5	0,96		99,2	33,1	0,03	0,03	—	66,3	0,52		0,49
	46,1	—	—	0,58	52,2	0,46		99,3	33,5	—	—	0,36	65,9	0,25		0,51
123	46,9	0,04	0,08	—	50,9	2,02		100,0	34,2	0,03	0,05	—	64,7	1,10		0,52
	46,2	0,04	—	—	53,6	0,40		100,2	33,0	0,03	—	—	66,7	0,22		0,49
128	44,6	—	—	—	49,7	5,82	Ni=0,05	100,2	32,9	—	—	—	63,8	3,20	Ni=0,03	0,49

Seuil de détection : Au = 0,12 % (temps de comptage 50") ; Ni = 0,04 % (temps de comptage 10") ; Ni* = 0,03 % (temps de comptage 30") ; Se = 0,04 % (temps de comptage 30").

TABLEAU II : Analyses chimiques de la marcasite

	Nr. éch.	Fe	Co	Cu	S	As	Total
		∂=0,10	s=0,04	s=0,04	∂=0,08	s=0,06	
	13	46,2	—	0,06	52,8	0,26	99,3
		46,3	—	0,11	52,7	0,40	99,5
	16	45,5	—	0,23	52,8	0,22	98,8
% pds.		45,8	—	0,09	52,3	0,59	98,9
	52	45,6	—	—	52,4	1,95	99,9
	62	46,0	0,05	—	53,4	0,19	99,7
		46,3	—	—	53,7	0,24	100,2
	13	33,4	—	0,04	66,4	0,14	
		33,4	—	0,07	66,3	0,21	
	16	33,0	—	0,15	66,7	0,12	
% at.		33,3	—	0,06	66,3	0,32	
	52	33,0	—	—	66,0	1,05	
	62	33,0	0,03	—	66,8	0,10	
		33,0	—	—	66,8	0,13	

temps de comptage : 50" pour Au ; 30" pour As et Se ;
20" pour Ni et Co ; 10" pour Fe, Cu et S

seuil de détection : sAu = 0,15 % ; sNi = sMn = sZn = 0,04 % ; sSe = 0,07 %

TABLEAU III : Analyses d'arsénopyrite (éch. n° 123)

	Fe	Co	As	Sb	S	Total
	∂=±0,9	s=0,03	∂=±0,8	s=0,07	∂=±0,7	
	34,1	—	44,4	2,47	20,0	101,07
	32,5	0,11	52,8	0,25	15,9	101,69
	34,7	—	44,6	0,99	20,6	100,86
	34,0	0,10	47,4	0,22	18,7	100,39
	34,7	0,04	43,0	0,16	21,3	99,36
	34,6	—	43,5	0,11	20,3	98,53
	34,0	—	47,0	0,64	18,8	100,56
	33,1	0,15	50,6	0,24	16,2	100,44
% pds.	34,3	0,12	44,0	0,76	20,3	99,53
	33,5	0,06	46,2	0,50	18,4	98,70
	33,5	0,18	46,2	0,34	18,8	99,05
	34,6	0,04	44,0	0,12	20,6	99,34
	34,8	0,12	41,6	1,41	21,9	99,91
	33,6	0,12	46,7	0,47	18,3	99,12
	33,0	0,07	44,7	2,21	18,4	98,34
	32,9	0,09	46,6	0,45	18,0	98,06
	33,7	0,14	46,8	0,35	18,5	99,47
	33,8	0,07	43,2	2,63	19,6	99,29
	33,0	—	32,1	1,10	33,8	
	32,6	0,11	39,4	0,11	27,8	
	33,3	—	31,9	0,43	34,4	
	33,3	0,10	34,6	0,10	32,0	
	33,4	0,04	30,9	0,07	35,6	
	33,8	—	31,6	0,05	34,5	
	33,3	—	34,3	0,29	32,1	
	33,4	0,14	38,0	0,11	28,3	
% at.	33,3	0,11	31,9	0,34	34,3	
	33,4	0,06	34,3	0,23	32,0	
	33,2	0,17	34,1	0,15	32,4	
	33,5	0,03	31,8	0,05	34,7	
	33,2	0,11	29,6	0,62	36,5	
	33,4	0,12	34,6	0,22	31,7	
	33,2	0,06	33,5	1,02	32,2	
	33,2	0,09	35,0	0,21	31,6	
	33,3	0,13	34,5	0,16	31,8	
	33,3	0,07	31,8	1,19	33,6	

Au et Sb dans Asp (t=60"), I = 70 nA

	Au			Sb		
	PEAK	BACKGR	Wt. %	PEAK	BACKGR	Wt. %
	23,47	22,65	0,061	44,33	21,91	0,371
	22,93	22,92	—	46,32	21,63	0,408
	23,29	22,41	0,065	45,82	20,97	0,411
	23,32	23,06	—	38,77	21,37	0,288
	BG = E(x)	22,25			21,34	
	S1	0,41	0,030		0,40	0,060
	S2	0,38	0,028		0,46	0,080

TABLEAU IV : Analyses de sphalérite en % pds.

Nr. éch.	Cu	Fe	Zn	Cd	Ga	Au	As	Sb	S	Se	Elém. sporadiques	Total
	s=0,04	s=0,04	∂=0,9	s=0,10	s=0,08	s=0,15	s=0,06	s=0,07	∂=0,7	s=0,07		
	0,78	0,63	67,4	0,20	0,08	—	0,08	0,11	31,8	—		101,1
13	0,81	0,89	65,8	0,18	—	—	0,13	0,09	32,4	0,07	In=0,18 ; Ag=0,12	100,7
	1,54	0,70	65,0	0,29	—	—	0,24	0,15	33,2	—	In=0,14 ; Ag=0,08	101,3
16	3,89	2,71	59,9	0,17	—	—	0,08	0,56	33,4	0,13	Mn=0,06 ; Ag=0,15	101,2
	2,89	2,37	62,2	0,09	0,08	0,28	—	0,49	32,6	—	In=0,08 ; Ag=0,08	101,1
	1,31	2,15	63,2	0,16	—	—	—	0,08	32,7	—		99,9
	1,60	1,89	63,9	0,17	—	0,19	—	0,24	33,5	—	Ge=0,08	101,7
	3,68	2,96	60,0	0,23	—	0,39	0,27	0,19	33,2	—	Mn=0,16	101,1
	0,73	0,99	65,6	0,17	0,48	—	0,11	0,37	33,3	—	In=0,08 ; Ag=0,07	101,9
	1,37	0,54	65,0	0,23	0,20	0,27	—	0,53	33,0	—	Hg=0,17	101,3
	0,85	0,54	64,8	0,18	—	—	0,09	0,16	34,4	0,16		101,2
	0,97	1,47	64,0	0,18	—	—	0,10	0,07	32,7	—	Ag=0,08	99,6
	1,19	0,57	65,5	0,15	—	—	0,12	0,17	33,7	0,08	Mn=0,05	101,6
	2,24	0,49	63,2	0,14	0,17	—	—	1,16	33,6	—	In=0,11	101,2
	0,89	0,87	65,2	—	—	—	—	—	33,6	—		100,7
17	1,30	1,59	63,0	—	—	—	—	—	33,0	—		99,0
	4,81	3,99	57,8	0,26	0,25	—	—	0,11	34,0	—	Ag=0,07	101,3
	2,15	5,12	57,3	0,11	0,31	—	1,02	0,34	34,0	—	Mn=0,05 ; Ag=0,10	100,6
	1,75	2,15	62,5	—	0,14	—	0,06	0,10	32,7	—	Mn=0,10	99,6
	1,47	1,21	64,0	0,17	0,22	—	0,08	—	33,7	—	Mn=0,07 ; Ag=0,10	101,0
	1,43	2,53	62,5	—	0,63	—	—	0,07	32,8	—	In=0,13	100,0
	6,35	5,45	54,2	0,11	—	—	—	—	32,3	0,08	Mn=0,08	99,6
	0,96	1,37	62,7	0,22	—		0,13	0,26	33,1			98,7
	1,19	0,99	63,0	0,11	—		0,10	0,16	33,0			98,6
	0,72	0,60	65,0	0,12	—		0,05	—	32,8			99,4
	1,16	1,35	63,2	0,14	—		0,12	0,22	32,8			99,1
18	0,63	0,53	66,4	0,13	—	—	—	—	33,3	—	Mn=0,06 ; In=0,12	101,1
	0,05	0,78	65,7	0,21	0,31	0,16	—	—	32,7	—		99,9
	0,12	—	67,6	—	0,22	—	—	—	32,3	—		100,4
	0,51	0,20	66,2	0,16	—	—	0,14	—	32,7	—		100,1
	0,61	0,11	65,1	—	—	0,35	0,07	—	32,6	—	Mn=0,05 ; Ag=0,27	99,2
19	1,03	0,27	64,6	—	0,09	—	0,36	—	32,6	—	In=0,08 ; Ag=0,19	99,3
	2,35	0,48	63,3	—	0,10	—	0,73	0,10	32,3	—		99,4
	0,94	0,07	64,0	—	—	—	0,31	—	32,5	—	Ag=0,14	98,1
	0,38	0,40	63,6	0,13	—	—	0,13	—	32,3	—		96,9
	3,07	3,40	60,1	0,19	—	—	—	—	32,6	—		99,3
	0,66	0,84	63,7	0,17	—	—	—	—	32,7	—		98,1
	2,44	2,52	62,8	0,15	—	—	—	—	33,7	0,07		101,8
	0,93	0,59	65,4	0,21	0,62	—	—	—	33,1	0,07	In=0,28	101,2
	4,38	4,57	58,4	0,20	—		—	—	33,2			100,9
24	1,70	1,51	63,9	0,16	—		0,16	—	33,3		In=0,09*	100,8
	0,57	0,46	64,7	0,25	—		—	—	32,6		In=0,20*	98,8
	1,58	1,61	63,7	0,23	—		—	—	32,8			99,9
	0,80	1,12	64,6	0,24	—		—	—	32,6			99,3
	2,36	1,26	63,0	0,20	—		0,52	0,19	32,8			100,5
	2,13	0,78	62,0	0,25	0,50		0,08	0,19	32,6		Mn=0,05 ; In=0,26*	98,9
	0,76	0,88	65,3	0,23	—		—	—	33,1		In=0,09*	100,4
	0,53	0,52	66,2	0,25	—		—	—	33,1		In=0,15*	100,9
	0,51	0,47	65,6	0,22	—		—	—	33,3		Mn=0,06 ; In=0,15*	100,3
	0,68	0,51	64,8	0,20	—		—	—	32,7		Mn=0,05 ; In=0,22*	99,1
	0,23	0,26	66,8	0,30	—	—	—	—	33,9	—		101,5
29	0,14	0,19	65,7	0,42	0,36	—	—	—	33,5	—		100,3
	0,22	0,26	65,1	0,39	—	—	—	—	33,1	—		99,1
	0,46	0,17	64,9	—	—	0,16	0,06		33,2	—	Mn=0,09	99,1
	0,57	0,22	64,1	—	—	—	—		33,7	0,06	Mn=0,06	98,8
	0,68	0,27	65,2	0,19	—	—	0,23		33,8	—		100,5
	0,71	0,27	65,1	—	—	—	0,28		33,9	0,09		100,4
129	0,42	0,04	65,4	0,13	—	—	0,11		33,7	0,13		99,9
	0,61	0,15	66,5	—	—	—	0,10		33,0	—		100,3
	0,53	0,16	65,1	0,20	—	—	—		33,7	0,09		99,8
	0,53	0,16	65,0	0,11	—	—	0,11		34,1	0,12		100,4
	0,74	0,04	64,0	0,13	—	—	0,10		34,0	0,08		99,1
	0,25	0,15	65,8	—	—	—	0,08		32,1	—	In=0,08 ; Ge=0,10	98,7
131	0,16	0,10	66,1	0,42	—	—	—		32,7	—		99,7
	1,26	0,25	63,7	0,11	—	—	0,37		32,6	0,08		98,4

Remarques : — seuil de détection : Mn = 0,05 % ; In = 0,08 % ; Ag = 0,07 %

— (*) temps de comptage ≥ 30"

TABLEAU IV : Analyses de sphalérite en % pds. (suite)

Nr. Ech.	Cu	Fe	Zn	Cd	Ga	Au	As	Sb	S	Se	Elém. sporadiques	Total
	0,06	4,14	62,9	—	—		—	—	33,2		Mn=0,05	100,4
	—	4,22	63,1	0,10	—		—	—	33,5			101,0
	—	3,04	63,5	—	—		—	—	33,2			99,9
32	0,17	0,63	65,5	0,10	—		—	—	33,0			99,4
	0,09	2,04	65,8	—	—		—	—	33,5			101,5
	1,12	2,00	63,6	—	—		—	—	33,9			100,7
	0,82	2,04	62,9	0,12	—		—	—	33,9		Mn=0,06	99,9
	0,19	2,04	63,5	—	—		—	—	33,2			98,9
37	1,35	1,44	63,6	—	—		—	—	33,3		Mn=0,06	100,1
	1,47	2,03	63,1	0,15	—		—	—	33,4		Mn=0,07	100,2
	0,37	2,18	65,5	0,10	—		—	—	33,2			101,3
38	0,22	1,85	65,4	0,17	—		0,11	—	33,8			101,6
	1,05	1,78	65,0	0,10	—		—	—	33,5			101,4
44	0,68	6,93	57,9	0,24	—	—	—	—	33,2	—		99,0
45	—	1,15	64,3	—	—	—	0,12		32,8	—		98,5
	—	0,75	64,4	0,28	0,33	—	—		33,6	0,08		99,5
124	0,97	1,93	63,1	0,18	—	—	—		33,1	—	Mn=0,05	99,5
	0,96	2,21	62,4	0,18	—	—	—		34,1	—		100,0
	0,08	8,54	56,0	—	—	—	—		33,6	—	Mn=0,18 ; Ge=0,06	98,5
125	0,11	8,68	57,3	—	0,67	—	—		33,8	0,12	Mn=0,15	100,8
	0,18	6,01	59,7	0,17	—	0,21	—		33,5	0,10		99,9
	0,04	6,01	59,9	0,10	—	—	0,08		33,8	—		100,0
47	0,20	1,26	64,9	—	—	—	0,07	—	33,0	—	Ag=0,07	99,5
49	0,20	4,78	61,6	—	—	—	—	—	32,2	—		98,8
	3,56	4,61	58,1	—	0,10	—	—	—	33,1	—		99,6
123	—	6,63	61,3	0,26	—	—	—	—	33,5	—		101,7
	—	4,58	63,0	—	—	—	—	—	32,6	—		100,3
	—	0,09	67,2	0,45	—	0,15	—	0,41	32,6	—		101,0
	0,06	0,14	67,3	0,23	—	—	—	—	31,7	—		99,4
	0,32	—	65,4	—	—		0,12	—	33,2			99,0
	0,18	0,06	66,2	—	—		0,19	—	33,0			99,6
	0,25	0,06	65,8	0,32	—		—	0,09	33,4			99,9
127	0,62	0,15	64,8	0,14	—		0,16	0,48	33,3			99,6
	0,74	0,10	64,8	0,18	—		0,17	0,45	33,2			99,7
	0,27	0,19	65,5	—	—		—	—	33,8			99,9
	0,29	0,15	65,6	—	—		—	—	33,6			99,6
	0,21	0,14	66,8	0,25	—		0,10	0,11	33,6			101,2
	0,46	0,05	65,4	—	—		0,08	0,08	33,1			99,1
	0,54	0,26	64,3	—	—		0,58	—	32,4			98,2
128	0,06	0,63	66,0	—	0,11		0,23	—	33,1			100,2
	0,41	0,16	64,7	—	—		0,46	—	32,9			98,6
132	1,25	0,40	64,1	0,40	—	—	0,08		32,8	—	In=0,13	99,2
51	0,73	2,34	62,4	0,11	—	—	—	—	33,2	—		98,8
	—	2,64	62,4	0,28	—	—	—	—	33,0	—		98,3
52	0,10	2,61	65,2	—	—	—	—	—	33,0	—		101,0
55	—	1,75	64,3	0,16	—	—	—	—	33,4	—		99,7
58	—	2,39	64,5	0,14	—	—	—	—	33,1	—		100,2
	—	1,95	66,3	—	—	—	—	—	32,5	—		100,9
	—	3,44	64,5	—	0,10	—	—	—	33,9	—	Mn=0,05	102,1
59	—	1,71	64,1	0,12	—	—	—	—	33,5	—	Mn=0,06	99,7
	—	2,28	63,9	0,28	—	—	—	—	32,3	—	Mn=0,10	98,9
61	—	0,23	67,9	—	—	—	—	—	32,7	—		101,0
	—	0,44	67,9	0,13	—	—	—	—	33,0	—		101,6
	3,41	7,79	54,9	0,15	—	—	—	—	33,0	—		99,3
62	0,17	7,58	57,1	0,14	—	—	0,06	—	33,4	—	Mn=0,12	98,6
	—	13,08	52,5	0,16	—	—	—	—	33,1	—	Mn=0,08	99,0
	—	13,44	51,9	0,13	—	—	—	—	33,2	—	Mn=0,07	98,9
	0,11	1,70	65,9	0,18	—	—	—	—	32,0	—		100,0
63	—	1,19	66,8	0,14	0,11	—	—	—	32,4	—		100,7
	—	2,12	65,8	0,15	0,07	—	—	—	32,1	—		100,2
65	0,85	2,10	63,5	0,56	—	—	—	—	31,6	—		98,7
	0,20	1,68	66,0	0,30	—	—	—		30,0	—		98,2
126	0,26	0,50	65,9	0,30	—	0,17	—		34,0	—		101,2
	0,25	0,45	65,2	0,26	—	—	0,11		33,0	0,19		99,5
	0,19	0,39	67,1	—	0,09	—	—	0,21	32,9	—		101,0

TABLEAU IV : Analyses de sphalérite en % at.

Nr. éch.	Cu	Fe	Zn	Cd	Ga	Au	As	Sb	S	Se	Elém. sporadiques
	0,60	0,55	50,3	0,09	0,06	—	0,05	0,04	48,3	—	
13	0,62	0,77	49,0	0,08	—	—	0,08	0,03	49,2	0,04	In=0,08 ; Ag=0,06
	1,17	0,60	47,9	0,12	—	—	0,16	0,06	49,9	—	In=0,06 ; Ag=0,04
16	2,94	2,33	44,1	0,07	—	—	0,05	0,22	50,1	0,08	Mn=0,06 ; Ag=0,15
	2,20	2,06	46,1	0,04	0,06	0,07	—	0,20	49,2	—	Ag=0,08
	1,00	1,87	47,1	0,07	—	—	—	0,03	49,9	—	
	1,21	1,62	46,8	0,07	—	0,05	—	0,10	50,1	—	Ge=0,05
	2,79	2,50	44,2	0,10	—	0,10	0,18	0,07	49,9	—	Mn=0,14
	0,55	0,85	48,1	0,07	0,33	—	0,07	0,15	49,8	—	In=0,03 ; Ag=0,03
	1,05	0,47	48,1	0,10	0,14	0,07	—	0,21	49,8	—	Hg=0,04
	0,64	0,46	47,4	0,08	—	—	0,05	0,06	51,2	0,10	
	0,74	1,28	47,9	0,08	—	—	0,07	0,03	49,8	—	Ag=0,04
	0,90	0,49	48,0	0,06	—	—	0,08	0,07	50,4	0,05	Mn=0,04
	1,70	0,42	46,6	0,06	0,12	—	—	0,46	50,5	—	In=0,05
	0,68	0,75	48,1	—	—	—	—	—	50,5	—	
17	1,00	1,39	47,2	—	—	—	—	—	50,4	—	
	3,61	3,40	42,1	0,11	0,17	—	—	0,04	50,5	—	Ag=0,03
	1,62	4,40	42,0	0,05	0,21	—	0,65	0,13	50,8	—	Mn=0,04 ; Ag=0,05
	1,34	1,88	46,7	—	0,10	—	0,04	0,04	49,8	—	Mn=0,09
	1,11	1,04	47,0	0,07	0,15	—	0,05	—	50,4	—	Mn=0,06 ; Ag=0,04
	1,09	2,20	46,5	—	0,44	—	—	0,03	49,7	—	In=0,06
	4,83	4,71	40,1	0,05	—	—	—	—	50,2	0,05	Mn=0,07
	0,74	0,00	47,1	0,05	—		0,09	0,10	50,7		
	0,92	0,00	47,4	0,09	—		0,06	0,06	50,6		
	0,55	0,52	48,7	0,05	—		0,03	—	50,1		
	0,90	1,19	47,5	0,06	—		0,08	0,09	50,2		
18	0,48	0,46	48,6	0,06	—	—	—	—	50,0	—	Mn=0,05 ; In=0,05
	0,04	0,69	49,1	0,09	0,22	0,04	—	—	49,8	—	
	0,09	—	50,5	—	0,16	—	—	—	49,2	—	
	0,39	0,17	49,4	0,07	—	—	0,09	—	49,8	—	
	0,47	0,10	49,1	—	—	0,09	0,04	—	50,0	—	Mn=0,05 ; Ag=0,12
19	0,79	0,23	48,5	—	0,06	—	0,23	—	50,0	—	In=0,03 ; Ag=0,09
	1,82	0,42	47,6	—	0,07	—	0,48	0,04	49,5	—	
	0,73	0,06	48,6	—	—	—	0,21	—	50,3	—	Ag=0,07
	0,30	0,36	48,7	0,06	—	—	0,08	—	50,5	—	
	2,36	2,98	44,9	0,08	—	—	—	—	49,7	—	
	0,52	0,74	48,2	0,07	—	—	—	—	50,4	—	
	1,83	2,15	45,8	0,07	—	—	—	—	50,1	0,04	
	0,70	0,51	48,3	0,09	0,43	—	—	—	49,8	0,04	In=0,12
	3,31	3,93	42,9	0,09	—		—	—	49,7		
	1,29	1,30	47,2	0,07	—		0,10	—	50,0		In=0,04
24	0,44	0,40	48,8	0,11	—		—	—	50,2		In=0,09
	1,21	1,40	47,5	0,10	—		—	—	49,8		
	0,62	0,98	48,5	0,11	—		—	—	49,8		
	1,81	1,94	46,8	0,09	—		0,34	0,08	49,7		
	1,65	1,69	46,8	0,11	0,36		0,05	0,08	50,1		Mn=0,04 ; In=0,11
	0,58	0,76	48,4	0,10	—		—	—	50,1		In=0,04
	0,41	0,45	49,0	0,11	—		—	—	50,4		In=0,06
	0,39	0,40	48,6	0,10	—		—	—	50,0		Mn=0,05 ; In=0,06
	0,53	0,45	48,7	0,09	—		—	—	50,1		Mn=0,04 ; In=0,10
	0,17	0,23	48,9	0,13	—	—	—	—	50,6	—	
29	0,10	0,16	48,7	0,18	0,25	—	—	—	50,6	—	
	0,17	0,23	48,8	0,17	—	—	—	—	50,6	—	
	0,35	0,15	48,6	—	—	0,04	0,04		50,7	—	Mn=0,08
	0,44	0,19	47,9	—	—	—	—		51,3	0,04	Mn=0,05
	0,51	0,23	48,1	0,08	—	—	0,15		50,9	—	
	0,54	0,23	48,0	—	—	—	0,18		50,9	0,05	
129	0,32	0,04	48,5	0,06	—	—	0,07		50,9	0,08	
	0,46	0,13	49,2	—	—	—	0,07		50,0	—	
	0,41	0,14	48,3	0,09	—	—	—		51,0	0,06	
	0,71	0,00	47,6	0,05	—	—	0,07		51,2	0,07	
	0,57	0,03	47,6	0,06	—	—	0,06		51,6	0,05	
	0,20	0,13	49,8	—	—	—	0,06		49,6	—	In=0,03 ; Ge=0,07
131	0,13	0,09	49,5	0,18	—	—	—		50,0	—	
	0,98	0,22	48,2	0,05	—	—	0,24		50,3	0,05	

TABLEAU IV : Analyses de sphalérite en % at. (suite)

Nr. éch.	Cu	Fe	Zn	Cd	Ga	Au	As	Sb	S	Se	Elém. sporadiques
	0,04	3,57	46,4	—	—		—	—	49,9		Mn=0,04
	—	3,62	46,3	0,04	—		—	—	50,0		
	—	2,64	47,1	—	—		—	—	50,2		
32	0,13	0,55	49,0	0,04	—		—	—	50,3		
	0,07	1,75	48,1	—	—		—	—	50,0		
	0,85	1,72	46,7	—	—		—	—	50,7		
	0,63	1,76	46,4	0,05	—		—	—	51,1		Mn=0,06
	0,15	1,78	47,5	—	—		—	—	50,6		
37	1,03	1,44	47,2	0,03	—		—	—	50,3		Mn=0,05
	1,12	1,76	46,7	0,06	—		—	—	50,3		Mn=0,06
	0,28	1,87	48,1	0,04	—		—	—	49,7		
38	0,17	1,58	47,8	0,07	—		0,07	—	50,4		
	0,79	1,53	47,6	0,04	—		—	—	50,0		
44	0,52	6,02	43,0	0,10	—	—	—	—	50,3	_	
45	—	1,01	48,5	—	—	—	0,08		50,4	—	
	—	0,65	48,0	0,12	0,23	—	—		50,9	0,05	
124	0,74	1,68	47,1	0,08	—	—	—		50,3	—	Mn=0,05
	0,72	1,90	45,9	0,08	—	—	—		51,3	—	
	0,06	7,41	41,6	—	—	—	—		50,8	—	Mn=0,16 ; Ge=0,04
125	0,08	7,40	41,7	—	0,47	—	—		50,1	0,07	Mn=0,13
	0,13	5,19	44,1	0,07	—	0,05	—		50,4	0,06	
	—	5,17	44,0	0,04	—	—	0,05		50,7	—	
47	0,15	1,10	48,4	—	—	—	0,05	—	50,3	—	Ag=0,03
49	0,16	4,21	46,3	—	—	—	—	—	49,3	—	
	2,72	4,00	43,1	—	0,07	—	—	—	50,1	—	
123	—	5,64	44,6	0,11	—	—	—	—	49,6	—	
	—	3,92	46,7	—	—	—	—	—	49,3	—	
	—	0,08	50,0	0,19	—	0,04	—	0,16	49,5	—	
	0,05	0,12	50,9	0,10	—	—	—	—	48,8	—	
	0,25	0,03	49,0	—	—		0,07	—	50,7		
	0,14	0,05	49,4	—	—		0,12	—	50,3		
	0,19	0,05	49,0	0,14	—		—	0,04	50,6		
127	0,48	0,13	48,4	0,06	—		0,11	0,19	50,6		
	0,57	0,09	48,3	0,08	—		0,11	0,18	50,6		
	0,20	0,17	48,5	—	—		—	—	51,1		
	0,22	0,13	48,8	—	—		—	—	50,9		
	0,16	0,12	49,2	0,11	—		0,07	0,04	50,3		
	0,35	0,04	49,0	—	—		0,06	0,03	50,5		
	0,42	0,23	48,8	—	—		0,38	—	50,1		
128	0,04	0,54	49,0	—	0,08		0,15	—	50,2		
	0,32	0,14	48,7	—	—		0,30	—	50,5		
132	0,96	0,35	48,1	0,18	—	—	0,06		50,3	—	In=0,06
51	0,56	2,05	46,7	0,05	—	—	—	—	50,6	—	
	—	2,32	46,9	0,12	—	—	—	—	50,6	—	
52	0,07	2,25	48,1	—	—	—	—	—	49,6	—	
55	—	1,52	47,8	0,07	—	—	0,04	—	50,6	—	
58	—	2,07	47,8	0,06	—	—	—	—	50,0	—	
	—	1,69	49,1	—	—	—	—	—	49,1	—	
	—	2,92	46,8	—	0,07	—	—	—	50,1	—	Mn=0,04
59	—	1,48	47,6	0,05	—	—	—	—	50,8	—	Mn=0,05
	—	2,01	48,1	0,12	—	—	—	—	49,7	—	Mn=0,09
61	—	0,20	50,3	—	—	—	—	—	49,4	—	
	—	0,38	50,0	0,06	—	—	—	—	49,6	—	
	2,61	6,76	40,7	0,06	—	—	—	—	49,9	—	
62	0,13	6,59	42,5	0,06	—	—	0,04	—	50,6	—	Mn=0,10
	—	11,30	38,8	0,07	—	—	—	—	49,8	—	Mn=0,07
	—	11,59	38,3	0,06	—	—	—	—	50,0	—	Mn=0,06
	0,08	1,49	49,4	0,08	—	—	—	—	48,9	—	
63	—	1,04	49,7	0,06	0,08	—	—	—	49,1	—	
	—	1,85	49,2	0,06	0,05	—	—	—	48,9	—	
65	0,66	1,87	48,3	0,25	—	—	—	—	48,9	—	
	0,16	1,52	51,0	0,13	—	—	—		47,2	—	
126	0,20	0,43	48,3	0,13	—	0,04	—		50,8	—	
	0,19	0,39	48,8	0,11	—	—	0,07		50,3	0,12	
	0,14	0,33	49,7	—	0,06	—	—	0,08	49,6	—	

TABLEAU V : Analyses de la chalcopyrite (% pds).

Echant.	Cu	Fe	Co	Zn	Ga	S	As	El. sporadiques	Total
	∂=0,9	∂=0,9	s=0,04	s=0,04	s=0,08	∂=0,7	s=0,06		
12	34,6	29,7		—	—	34,0	—		98,4
13	33,8	29,9	—	—		35,0	—		98,9
15	33,9	30,3	—	—		34,9	0,07		99,1
	33,1	30,5	—	—		34,7	—		98,4
16	33,9	30,2	—	—		34,9	0,11		99,1
	33,2	30,1	—	—		33,2	—		98,6
	33,8	29,4		1,04	—	34,1	—		98,6
17	34,7	29,4		0,07	—	34,3	—		99,0
18	34,0	30,0		0,08	—	34,7	—	Hg=0,33 ; Mn=0,06	99,2
	34,8	30,0		—	—	35,2	—		100,3
19	34,9	30,1		0,26	—	34,9	0,13	Au=0,29	100,6
	33,2	29,9	—	0,12		35,0	—		98,3
24	33,7	30,2	—	—		34,6	—		98,5
	32,5	29,1		0,48	—	34,6	2,66		99,4
32	33,6	29,7	—	—		35,7	—		99,1
	34,0	30,5	—	—		33,9	—		98,3
35	33,9	30,2	—	—		35,5	—		99,7
	33,3	30,3	—	—		36,1	—		99,7
	35,1	30,0	0,07	—		35,2	—	Co=0,07	100,4
36	34,5	30,3	—	0,06		34,8	—		99,7
	34,7	30,0	—	—		34,6	—		99,4
38	34,6	30,4	—	—		34,6	0,09		99,7
	34,0	30,2		—	—	35,4	—		99,8
44	34,0	30,5		—	—	35,3	0,11		100,0
45	34,6	28,9		0,60	—	34,6	—	Se=0,13	98,8
	34,4	28,8		0,29	—	34,9	—		98,6
49	35,1	29,7	—	—		36,0	—		101,0
59	35,0	30,1		1,36	—	35,4	—		101,9
63	33,2	30,6		0,57	—	34,2	—		98,6
64	34,1	30,0		0,06	—	33,8	—		98,0
65	34,5	30,1		0,06	—	34,0	—		98,7
	34,5	29,9		0,06	—	34,0	—		98,5
92	34,5	30,0	—	—		34,1	—		98,8
	34,8	30,0	—	—		35,1	—		100,0
122	35,0	29,7		—	—	34,3	0,07		99,1
	35,3	29,9		—	—	35,2	0,07		100,4
124	34,9	30,1		—	—	34,1	0,11		99,2
	34,6	29,9		—	—	34,8	—		99,5
	34,8	29,9		0,67	0,11	34,6	0,11	Hg=0,15	100,4
125	34,3	29,4		0,92	—	34,4	—		99,3
	34,3	28,8		2,12	—	34,7	—		100,0
	34,7	28,9		1,85	—	34,5	—		100,0
	30,8	26,6		7,80	—	34,9	—		100,2
126	36,0	29,2		0,94	—	35,5	0,15	Se=0,08	101,9
	34,2	28,0		1,71	0,15	35,8	0,09		100,0
	35,2	29,3		0,83	—	35,6	—	Se=0,08	101,2
	34,8	29,7		0,10	0,09	35,0	0,13		99,9
	34,2	29,9		0,06	—	35,2	—	Hg=0,24 ; Mn=0,05	99,8
129	35,6	29,2		0,48	0,10	33,4	—	Hg=0,22	99,0
	41,2	24,8		0,25	0,10	32,9	0,48	Mn=0,07 ; Hg=0,16	99,9
	35,7	30,1		0,09	—	35,6	—	Hg=0,26 ; In=0,11	101,9
132	34,6	29,4		0,11	—	33,8	—		98,1
	34,9	29,5		0,30	—	35,0	—		100,0

Seuil de détection : Au=0,18 % ; Hg=0,13 % ; Mn=0,04 % ; Se=0,07 %

TABLEAU V : Analyses de la chalcopyrite (% at).

Echant.	Cu	Fe	Co	Zn	Ga	S	As	El. sporadiques
12	25,5	24,9		—	—	49,6	—	
13	24,6	24,8	—	—		50,5	—	
15	24,6	25,1	—	—		50,3	0,04	
	24,2	25,4	—	—		50,3	—	
16	24,6	25,0	—	—		50,3	0,07	
	24,2	24,9	—	—		50,8	—	
	24,9	24,6		0,75	—	49,7	—	
17	25,4	24,8		0,05	—	49,7	—	
18	24,8	24,9		0,06	—	50,2	—	Hg=0,08 ; Mn=0,05
	25,1	24,6		—	—	50,2	—	
19	25,1	24,7		0,18	—	49,9	0,08	Au=0,07
	24,3	24,9	—	0,09		50,7	—	
24	24,7	25,1	—	—		50,2	—	
	23,8	24,1		0,34	—	50,8	1,65	
32	24,3	24,5	—	—		51,2	—	
	25,0	25,6	—	—		49,4	—	
35	24,4	24,8	—	—		50,8	—	
	23,9	24,8	—	—		51,3	—	
	25,2	24,5	0,06	—		50,2	—	Co=0,06
36	25,0	25,0	—	0,05		50,0	—	
	25,2	24,9	—	—		49,9	—	
38	25,1	25,1	—	—		49,7	0,06	
	24,5	24,8		—	—	50,6	—	
44	24,5	25,0		—	—	50,4	0,07	
45	25,4	24,0		0,43	—	50,1	—	Se=0,08
	25,2	24,0		0,20	—	50,6	—	
49	25,0	24,1	—	—		50,8	—	
59	24,9	24,3		0,94	—	49,9	—	
63	24,4	25,6		0,41	—	49,6	—	
64	25,2	25,2		0,04	—	49,5	—	
65	25,3	25,1		0,05	—	49,5	—	
	25,3	25,0		0,04	—	49,6	—	
92	25,3	25,1	—	—		49,6	—	
	25,1	24,7	—	—		50,2	—	
122	25,6	24,7		—	—	49,6	0,04	
	25,4	24,4		—	—	50,1	0,04	
124	25,5	25,0		—	—	49,4	0,07	
	25,1	24,7		—	—	50,1	—	
	25,2	24,6		0,47	0,07	49,6	0,07	Hg=0,03
125	25,1	24,4		0,66	—	49,8	—	
	24,8	23,8		1,49	—	49,9	—	
	25,2	23,8		1,30	—	49,7	—	
	22,4	22,0		5,50	—	50,1	—	
126	25,6	23,6		0,65	—	50,0	0,09	Se=0,05
	24,6	22,9		—	0,10	51,1	0,05	
	25,1	23,8		0,57	—	50,4	—	Se=0,04
	25,1	24,4		0,07	0,06	50,2	0,08	
	24,7	24,6		0,04	—	50,5	—	Hg=0,05 ; Mn=0,04
129	26,2	24,5		—	0,07	48,8	—	Hg=0,05
	30,4	20,8		0,18	0,07	48,1	0,30	Mn=0,06 ; Hg=0,04
	25,4	24,3		0,06	—	50,1	—	Hg=0,06 ; In=0,04
132	25,6	24,8		0,08	—	49,5	—	
	25,2	24,3		0,21	—	50,2	—	

TABLEAU VI : Analyses de la galène (% pds).

Nr. éch.	Pb ∂=0,10	Cu s=0,06	As s=0,06	Sb s=0,07	Fe s=0,05	S ∂=0,6	El. sporadiques	Total
	86,4	—	—	—	—	13,8		100,3
	86,4	—	—	—	0,09	14,0		100,5
13	87,1	—	—	—	0,08	14,0		101,2
	87,4	—	—	—	—	14,0		101,6
	87,1	—	—	—	0,07	14,0	Tl=0,11	101,3
	87,2	—	—	—	—	14,1		101,4
19	86,2	0,36	—	—	—	13,8		100,5
	86,2	0,65	—	—	—	14,0		100,9
	87,1	—	—	—	—	13,8		101,0
32	86,8	—	—	—	—	14,1	Te=0,08	101,0
	87,2	—	—	—	—	13,7	Tl=0,16	101,0
47	80,6	1,42	—	—	0,92	14,0	Bi=1,07	98,0
	86,8	—	—	—	—	13,9		100,8
	85,7	—	—	—	—	13,6		99,3
52	85,7	—	—	—	—	13,9	Tl=0,10	99,7
	85,5	—	—	—	—	13,7		99,3
	85,4	—	—	—	—	13,6		99,0
53	85,4	—	—	—	—	13,5	Te=0,09	99,0
	85,9	—	—	—	—	13,5		99,5
	85,2	—	—	—	—	13,6	Te=0,08	98,8
58	85,6	—	—	—	—	13,6		99,3
	85,0	—	—	—	—	14,0	Tl=0,10	99,2
	86,3	—	—	—	—	13,9	Tl=0,09	100,3
	86,2	—	—	—	—	13,7	Tl=0,17	100,0
	87,0	—	—	—	—	13,8		100,8
	86,7	—	—	—	—	14,1	Tl=0,21	101,1
	86,9	—	—	—	—	13,9		101,0
	86,8	—	—	—	—	13,7		100,5
	86,3	—	—	—	—	14,0		100,4
	86,3	—	—	—	—	13,9	Tl=0,30	100,6
59	87,6	—	—	—	—	14,0	Tl=0,15	101,8
	87,4	—	—	—	—	14,0		101,5
	86,7	—	—	—	—	14,1	Tl=0,09	101,0
	86,6	—	—	—	—	13,9		100,6
	85,1	—	—	—	—	13,6	Tl=0,21	98,9
	85,2	—	—	—	—	13,7		99,0
	85,4	—	—	—	—	13,8		99,3
	86,0	—	—	—	—	13,6	Te=0,08	99,7
63	86,8	—	—	—	—	13,7	Tl=0,11	100,7
	86,0	—	—	—	—	13,6		99,6
	86,7	—	—	—	—	13,8		100,7
	87,0	—	—	—	—	13,9		101,0
123	80,6	—	—	1,03	0,26	13,6	Ag=3,54	99,1
	86,2	—	—	—	—	13,4		99,7
	85,5	—	—	—	—	13,4		98,9
125	87,0	—	—	—	—	13,7	Tl=0,14	100,9
	85,5	—	—	—	—	13,6		99,1
	84,4	0,44	—	0,87	—	13,8		99,6
126	84,4	0,07	0,17	0,42	—	13,6	Tl=0,18	98,8
	84,9	0,66	0,19	1,23	—	14,2	Ag=0,13	101,4
	82,7	0,20	—	3,29	—	14,1		100,3
	81,1	—	—	3,95	—	14,2		99,3
127	80,8	0,29	—	3,37	—	14,1	Ag=0,15	98,6
	79,8	0,89	—	3,92	—	14,1		98,9
	78,2	1,72	—	4,87	—	14,5		99,3
	84,4	—	0,61	0,33	—	13,8		99,2
128	84,1	—	0,20	1,07	—	13,9		99,3
	84,1	—	0,38	—	0,26	13,5		98,4
	84,9	—	0,15	0,22	—	13,8		99,2
	83,9	—	—	—	—	13,5	Au=0,53 ; Tl=0,10	98,1
129	87,7	—	—	—	—	13,5		101,3
	85,5	—	—	—	—	13,5		99,1
	86,3	0,11	—	—	—	13,6		100,1
132	85,8	0,78	—	—	0,18	13,4	Tl=0,09	100,2
	84,7	1,61	—	—	0,27	13,2	Tl=0,13	99,9

Remarques — seuils de détections : Ag=0,08 % ; Au=0,18 % ; Bi=0,08 % ; Tl=0,09 % ; Te=0,07 % ; Se=0,07 %
— temps de comptage 10" pour chaque élément

TABLEAU VI : Analyses de la galène (% at).

Nr. éch.	Pb	Cu	As	Sb	Fe	S	El. sporadiques
	49,2	—	—	—	—	50,8	
	48,8	—	—	—	0,19	51,0	
13	48,9	—	—	—	0,18	50,9	
	49,0	—	—	—	—	50,8	
	48,9	—	—	—	0,15	50,9	Tl=0,06
	48,9	—	—	—	—	51,0	
19	48,7	0,67	—	—	—	50,5	
	48,1	1,18	—	—	—	50,6	
	49,3	—	—	—	—	50,6	
32	48,8	—	—	—	—	51,1	Te=0,07
	49,6	—	—	—	—	50,3	Tl=0,10
47	44,7	2,57	—	—	1,88	50,3	
	49,1	—	—	—	—	50,9	
	49,3	—	—	—	—	50,7	
52	48,9	—	—	—	—	51,0	Tl=0,06
	49,2	—	—	—	—	50,8	
	49,3	—	—	—	—	50,7	
53	49,4	—	—	—	—	50,5	Te=0,09
	49,5	—	—	—	—	50,4	
	49,3	—	—	—	—	50,7	Te=0,08
58	49,3	—	—	—	—	50,6	
	48,4	—	—	—	—	51,6	Tl=0,06
	48,9	—	—	—	—	50,8	Tl=0,05
	49,3	—	—	—	—	50,6	Tl=0,10
	49,5	—	—	—	—	50,5	
	48,6	—	—	—	—	51,2	Tl=0,12
	49,1	—	—	—	—	50,8	
	49,6	—	—	—	—	50,4	
	48,9	—	—	—	—	51,1	
	48,9	—	—	—	—	50,9	Tl=0,17
59	49,1	—	—	—	—	50,8	Tl=0,09
	49,1	—	—	—	—	50,9	
	48,7	—	—	—	—	51,3	Tl=0,05
	49,0	—	—	—	—	50,9	
	49,2	—	—	—	—	50,7	Tl=0,12
	49,9	—	—	—	—	50,8	
	48,9	—	—	—	—	51,1	
	49,4	—	—	—	—	50,4	Te=0,07
63	49,4	—	—	—	—	50,5	Tl=0,06
	49,4	—	—	—	—	50,6	
	49,2	—	—	—	—	50,7	
	49,2	—	—	—	—	50,7	
123	45,2	—	—	0,98	0,54	49,4	Ag=3,82
	50,0	—	—	—	—	50,0	
	49,6	—	—	—	—	50,4	
125	49,5	—	—	—	—	50,3	Tl=0,08
	49,3	—	—	—	—	50,6	
	47,8	0,82	—	0,84	—	50,5	
126	48,6	0,14	0,27	0,41	—	50,5	Tl=0,11
	46,7	1,19	0,29	1,15	—	50,6	Ag=0,13
	45,9	0,36	—	3,11	—	50,6	
	45,2	—	—	3,74	—	51,0	
127	45,2	0,52	—	3,21	—	50,9	Ag=0,16
	44,2	1,61	—	3,69	—	50,5	
	42,1	3,02	—	4,45	—	50,4	
	48,0	—	0,96	0,32	—	50,6	
128	47,7	—	0,31	1,03	—	51,0	
	48,4	—	0,60	—	0,57	50,3	
	48,5	—	0,24	0,22	—	50,9	
	48,8	—	—	—	—	50,7	Au=0,32 ; Tl=0,06
129	50,1	—	—	—	—	49,9	
	49,4	—	—	—	—	50,5	
	49,4	0,20	—	—	—	50,4	
132	48,9	1,45	—	—	0,39	49,2	Tl=0,05
	48,0	2,98	—	—	0,56	48,4	Tl=0,07

TABLEAU VII : Analyses des tennantites-tétraédrites (% pds).

Echant.	Cu	Ag	Fe	Zn	Cd	Pb	As	Sb	S	Se	Total	Eléments rares
	∂=0,9	s=0,07	∂=0,1	∂=0,5	s=0,10	s=0,12	∂=0,8	∂=0,4	∂=0,7	s=0,07		
12	40,8	—	2,87	7,77	0,18		16,93	1,89	29,0	—	99,6	Ge=0,11
13	40,4	—	1,07	8,14	—		10,89	13,82	26,3	0,18	101,8	In=0,05 ; Ga=0,72
	40,3	—	0,59	7,76	—		10,61	13,54	26,5	—	99,4	
	40,3	—	1,15	7,89	—		12,34	11,74	26,6	0,07	100,1	
	41,1	—	1,59	7,87	—		17,40	2,04	27,8	0,11	99,0	Bi=1,00
	42,1	—	0,58	8,38	—		19,69	—	27,4	—	98,5	Hg=0,13
129	43,0	—	0,53	8,07	0,16		19,78	—	28,0	0,08	99,7	
	40,6	0,12	1,12	7,78	—	0,18	10,34	14,46	26,1	—	100,9	
	40,4	0,14	1,97	8,12	—	0,24	14,31	8,53	27,2	—	101,0	
	41,8	0,07	1,31	8,35	—	—	14,53	7,67	27,2	0,13	101,2	
	41,5	0,11	1,19	8,50	—	0,14	14,12	8,18	26,8	0,07	100,9	Bi=0,22
	41,6	—	1,31	8,42	—	0,13	18,20	1,87	28,3	0,11	100,3	Bi=0,27
15	42,3	—	1,22	7,79	—	0,16	17,74	0,28	27,7		99,5	Te=0,88 ; Bi=1,33
	42,5	—	1,01	7,23	—	0,26	15,46	2,70	27,4		99,6	Te=1,92 ; Bi=1,06
	40,8	—	1,35	7,92	—		14,11	8,10	27,9	—	100,2	
17	41,0	—	1,52	7,77	0,11		19,36	—	28,0	0,15	98,0	
	41,0	—	1,74	8,79	—		13,57	9,44	26,9	0,09	101,9	Ge=0,16
	42,1	—	0,61	8,79	—		16,49	4,79	28,1	0,11	101,0	
	42,5	0,08	0,62	8,54	—		16,39	4,69	28,0	0,12	101,0	
	40,0	0,16	0,37	8,41	—		9,16	15,97	26,7	—	100,8	
	42,3	—	0,72	9,17	—		18,95	0,46	28,0	—	99,6	
19	39,9	0,09	0,49	9,26	—		10,55	12,86	27,2	—	100,6	
	40,2	—	0,51	9,24	0,14		14,02	8,67	27,5	—	100,6	Mn=0,04 ; Bi=0,12
	41,5	0,33	0,28	7,85	0,13		10,16	14,54	26,4	—	101,3	
	42,4	—	0,75	8,84	—		17,17	2,66	27,4	0,08	100,0	In=0,13 ; Ga=0,23
	42,7	—	0,73	9,73	—		15,94	5,09	27,2	0,21	101,9	In=0,09 ; Ga=0,20
	40,2	0,23	0,48	7,47	—		11,57	12,30	26,6	—	99,0	
	40,4	0,13	0,70	7,41	—		11,16	13,27	26,7	—	100,1	Te=0,09 ; Sn=0,10
	40,5	0,17	0,57	7,31	—		11,29	12,81	26,7	—	99,5	
131	40,5	0,12	0,70	7,10	—		12,28	11,12	26,8	0,08	98,7	
	40,4	0,11	0,58	7,16	0,17		11,29	12,74	26,6	—	99,1	
	40,1	0,18	0,72	7,49	—		12,65	10,48	26,6	—	98,3	
	40,1	0,08	0,47	7,25	—		11,76	12,15	26,7	—	98,7	
	43,5	—	0,94	8,19			19,56	0,64	27,1	—	100,2	Bi=0,18
	43,6	—	1,10	7,81			19,81	0,18	26,9	—	99,4	
23	42,7	—	1,04	7,92			19,80	0,38	27,3	—	99,3	Bi=0,19
	43,2	—	1,03	8,17	—	—	18,79	0,13	28,6	—	100,8	
	43,1	—	1,15	8,51	—	0,18	18,28	0,14	28,4	—	100,3	
	42,0	—	2,72	7,05	0,25		19,00	0,86	28,0	0,10	100,1	Bi=0,19
38	42,1	—	2,72	6,97	0,24		18,96	0,72	28,0	0,10	99,9	Bi=0,12
	41,0	—	2,94	7,50			19,09	0,88	27,0		98,8	Bi=0,10
	42,0	—	2,70	7,58			18,88	0,86	26,7		98,8	
	38,2	—	1,05	10,87	—		10,26	12,90	27,4	0,08	101,0	Bi=0,14
	39,3	—	1,04	9,94	—		11,17	12,47	27,2	0,07	101,4	
	39,1	—	0,91	9,53	—		10,08	14,27	27,3	—	101,4	
49	38,8	—	1,14	10,45	—		9,57	14,50	24,9	—	99,5	
	39,1	—	1,04	10,45	—	—	11,00	13,46	26,4	—	101,6	
	39,1	—	0,08	9,76	—	0,12	10,96	13,11	27,1	0,10	101,2	
	39,1	—	0,06	10,14	—	0,26	11,66	12,16	26,9	—	101,1	Bi=0,10
	40,6	—	0,19	7,73	—		10,81	14,02	25,7	—	99,2	
127	40,1	—	0,38	7,39	—		10,52	14,27	26,6	—	99,8	Te=0,08 ; Bi=0,18
	39,9	0,17	0,32	7,45	—		10,45	13,94	26,4	—	98,9	
126	38,3	1,20	0,62	7,03	—		3,30	25,59	25,7	—	101,9	
	38,6	1,03	0,83	6,82	0,13		5,50	21,28	25,8	—	100,0	

Remarques — seuil de détection Bi = 0,12 % (temps de comptage 30") ; Hg = 0,13 % (temps de comptage 30")
Mn = 0,04 % (temps de comptage 20") ; Te = 0,08 % (temps de comptage 20")
Sn = 0,08 % (temps de comptage 10") ; In = 0,06 % (temps de comptage 10")
Ga = 0,08 % (temps de comptage 10") ; Ge = 0,10 % (temps de comptage 10")

— temps de comptage : 30" pour Se ; 20" pour Ag et Sb ; 10" pour Cd et Pb

TABLEAU VII : Analyses des tennantites-tétraédrites (% at).

Echant.	Cu	Ag	Fe	Zn	Cd	Pb	As	Sb	S	Se	Eléments rares
12	32,7	—	2,62	6,06	0,08		11,52	0,79	46,1	—	Ge=0,07
13	34,0	—	1,02	6,65	—		7,76	6,06	43,8	0,12	In=0,02 ; Ga=0,55
	34,4	—	0,57	6,45	—		7,69	6,04	44,8	—	
	34,0	—	1,10	6,46	—		8,82	5,16	44,4	0,05	
	33,7	—	1,48	6,27	—		12,10	0,87	45,2	0,07	Bi=0,25
	34,5	—	0,54	6,67	—		13,67	—	44,5	—	Hg=0,03
129	34,7	—	0,49	6,33	0,07		13,53	—	44,8	0,05	
	34,4	0,06	1,08	6,42	—	0,05	7,45	6,41	44,0	—	
	33,3	0,07	1,85	6,52	—	0,06	10,02	3,68	44,4	—	
	34,3	0,04	1,22	6,66	—	—	10,12	3,29	44,2	0,09	
	34,3	0,05	1,12	6,84	—	0,03	9,92	3,54	44,0	0,05	Bi=0,05
	33,5	—	1,21	6,60	—	0,03	12,46	0,79	45,2	0,07	Bi=0,07
15	34,6	—	1,13	6,20	—	0,04	12,30	0,12	44,9		Te=0,36 ; Bi=0,33
	35,2	—	0,96	5,81	—	0,07	10,85	1,17	44,9		Te=0,79 ; Bi=0,28
	33,5	—	1,26	6,34	—		9,85	3,48	45,5	—	
17	33,5	—	1,42	6,17	0,05		13,41	—	45,3	0,10	
	33,7	—	1,63	7,03	—		9,46	4,05	43,9	0,06	Ge=0,11
	34,1	—	0,56	6,92	—		11,32	2,02	45,0	0,07	
	34,4	0,04	0,58	6,73	—		11,26	1,98	44,9	0,08	
	34,0	0,08	0,36	6,95	—		6,60	7,08	44,9	—	
	34,1	—	0,66	7,19	—		12,97	0,19	44,9	—	
19	33,5	0,04	0,47	7,55	—		7,51	5,63	45,2	—	
	33,3	—	0,48	7,43	0,06		9,84	3,74	45,0	—	Mn=0,04 ; Bi=0,03
	35,1	0,16	0,27	6,44	0,06		7,28	6,41	44,3	—	
	34,6	—	0,70	7,01	—		11,89	1,13	44,3	0,06	In=0,06 ; Ga=0,17
	34,6	—	0,67	7,66	—		10,95	2,15	43,6	0,14	In=0,04 ; Ga=0,15
	34,3	0,12	0,47	6,19	—		8,37	5,47	45,0	—	
	34,3	0,07	0,67	6,11	—		8,02	5,87	44,9	—	Te=0,04 ; Sn=0,05
	34,5	0,09	0,55	6,04	—		8,14	5,68	45,0	—	
131	34,4	0,06	0,68	5,87	—		8,85	4,93	45,1	0,05	
	34,4	0,05	0,56	5,94	0,08		8,17	5,68	45,0	—	
	34,2	0,09	0,69	6,21	—		9,14	4,66	45,0	—	
	34,3	0,04	0,45	6,03	—		8,52	5,42	45,1	—	
	35,3	—	0,87	6,46			13,46	0,27	43,6		Bi=0,04
	35,5	—	1,02	6,19			13,70	0,07	42,6		
23	33,6	—	2,75	5,98			13,29	0,38	43,9		Bi=0,07
	34,6	—	0,94	6,34	—	—	12,73	0,05	45,4	—	
	34,5	—	1,04	6,63	—	0,04	12,42	0,06	45,1	—	Hg=0,06
	33,8	—	2,49	5,52	0,11		12,98	0,36	44,6	0,06	Bi=0,05
38	33,9	—	2,49	5,46	0,11		12,96	0,31	44,7	0,06	Bi=0,03
	33,6	—	2,75	5,98			13,29	0,38	43,9		Bi=0,07
	34,4	—	2,52	6,05			13,14	0,37	43,5		
	31,9	—	1,00	8,82	—		7,26	5,62	45,3	0,06	Bi=0,04
	32,7	—	0,98	8,04	—		7,87	5,41	44,9	0,05	
	32,7	—	0,87	7,74	—		7,15	6,23	45,2	—	
49	33,6	—	1,12	8,80	—		7,03	6,56	42,8	—	
	32,8	—	0,99	8,53	—	—	7,83	5,90	43,9	—	
	32,7	—	0,79	7,94	—	0,03	7,77	5,72	44,9	0,07	
	32,7	—	0,61	8,25	—	0,07	8,27	5,31	44,7	—	Bi=0,03
	33,1	0,04	0,19	6,49	—		7,92	6,32	44,0	—	
127	34,3	—	0,37	6,13	—		7,62	6,36	45,0	—	Te=0,03 ; Bi=0,05
	34,4	0,08	0,31	6,24	—		7,63	6,26	45,1	—	
126	33,7	0,62	0,62	6,01	—		2,46	11,75	44,7	—	
	33,9	0,53	0,83	5,83	0,06		4,10	9,77	44,9	—	

TABLEAU VIII : Analyses des bornites

	Echant.	Cu	Ag	Fe	Zn	Bi	As	S	Se	El. sporadiques	Total
		∂=0,9	s=0,07	∂=0,1	s=0,04	s=0,11	s=0,07	∂=0,7	s=0,07		
	92	60,52	—	12,42	—	—	—	26,04	—		99,10
	129	60,23	0,19	11,58	0,25	—	0,09	25,81	—	Mn=0,14	98,35
		59,80	0,40	12,00	0,28	—	0,18	26,36	—	Mn=0,05	99,13
		63,14	0,08	11,12	—	—	—	25,79	—		100,26
		62,76	0,07	11,26	0,06	0,12	—	25,91	—		100,24
% pds.		62,40	—	11,33	—	—	—	25,65	—	Te=0,08	99,68
		62,66	—	11,78	—	—	—	26,23	—		100,79
	132	62,89	—	11,26	—	0,19	—	25,96	—		100,33
		61,64		11,46	0,15		—	25,85	—		99,15
		60,23		10,57	2,49		—	26,44	0,12	Ga=0,39	100,31
		60,55		10,43	2,06		—	26,36	0,11	Hg=0,12	99,63
		59,33		11,06	2,08		—	26,50	—		99,17
	92	47,92	—	11,19	—	—	—	40,86	—		
	129	48,12	0,09	10,52	0,19	—	0,06	40,86	—	Mn=0,13	
		47,29	0,19	10,80	0,22	—	0,12	41,31	—	Mn=0,05	
		49,71	0,04	9,96	—	—	—	40,24	—		
		49,37	0,03	10,08	0,04	0,03	—	40,40	—		
% at.		49,41	—	10,21	—	—	—	40,25	—	Te=0,03	
		48,91	—	10,47	—	—	—	40,57	—		
	132	49,43	—	10,07	—	0,04	—	40,44	—		
		48,89		10,34	0,12		—	40,63	—		
		47,21		9,42	1,90		—	41,07	0,08	Ga=0,28	
		47,75		9,36	1,58		—	41,21	0,07	Hg=0,03	
		46,89		9,95	1,60		—	41,50	—		

Remarques : — seuil de détection : sMn = 0,04 % ; sGa = 0,08 % ; sHg = 0,12 % ; sTe = 0,08 %

— temps de comptage : 30" pour Hg, Se et Bi ; 20" pour Mn, Ag, Sb, Au et Te ; 10" pour Cd, Pb, Ga, Ge, In, Sn

TABLEAU IX : Analyses de la géocronite

	Cu	Zn	Pb	Te	As	Sb	S	Total
	0,07	5,77	69,20	—	4,76	8,59	16,99	105,47
% pds.	0,18	6,00	69,04	0,07	4,47	9,83	17,31	106,90
	0,05	5,96	67,57	—	3,28	11,79	16,74	105,45
	0,10	5,80	67,57	—	4,44	9,62	17,25	104,88
	0,07		69,20		4,76	8,59	16,99	99,61
analyses	0,18		69,04		4,47	9,83	17,31	100,83
corrigées	0,05		67,57		3,28	11,79	16,74	99,43
	0,10		67,57		4,44	9,62	17,25	98,98
	0,11		33,43		6,36	7,06	53,04	
% at.	0,28		32,78		5,87	7,94	53,12	
	0,08		32,95		4,42	9,78	52,76	
	0,16		32,48		5,90	7,87	53,59	

Conditions d'analyses : voir Tab. VIII.

TABLEAU X - Analyses des volcanites

	87	88	89	90	91	93	94
SiO2	45,57	59,84	70,34	73,02	74,59	73,39	77,05
Al2O3	17,07	12,64	11,05	10,75	9,64	10,03	9,33
Fe2O3	11,91	6,34	5,30	4,87	6,95	7,78	4,47
MnO	0,20	0,08	0,05	0,05	0,00	0,06	0,11
MgO	5,24	1,31	1,43	2,83	0,17	1,63	1,92
CaO	8,24	5,44	3,24	0,73	0,19	0,29	1,27
NaO2	2,75	0,56	2,70	2,59	0,19	0,11	2,77
K2O	0,28	0,72	0,24	0,28	2,34	1,41	0,11
TiO2	0,64	0,34	0,32	0,34	0,32	0,32	0,29
P2O5	0,17	0,19	0,17	0,17	0,17	0,24	0,17
PF	7,81	12,34	4,52	4,28	5,32	3,97	2,95
Total	99,88	99,80	99,36	99,91	99,88	99,23	100,44

Analyses après les corrections sur le "fer total" (FeO*) et la perte au feu

	87	88	89	90	91	93	94
SiO2	48,79	67,87	73,71	75,93	78,24	76,35	78,63
Al2O3	18,28	14,34	11,58	11,18	10,11	10,43	9,52
FeO*	14,17	7,99	6,17	5,63	8,10	8,99	5,07
MnO	0,21	0,09	0,05	0,05	0,00	0,06	0,11
MgO	5,61	1,49	1,50	2,94	0,18	1,70	1,96
CaO	8,82	6,17	3,40	0,76	0,20	0,30	1,30
NaO2	2,94	0,64	2,83	2,69	0,20	0,11	2,83
K2O	0,30	0,82	0,25	0,29	2,45	1,47	0,11
TiO2	0,69	0,39	0,34	0,35	0,34	0,33	0,30
P2O5	0,18	0,22	0,18	0,18	0,18	0,25	0,17

TABLEAU XI - Analyses des Terres Rares dans les volcanites

El. T.R.	87	88	89	90	91	93	94	Norm.
La	1,41	5,68	4,31	3,75	1,00	3,51	3,05	0,329
Ce	10,08	14,71	11,88	13,14	3,77	8,85	10,76	0,865
Nd	2,73	7,76	7,38	7,85	2,40	6,99	5,92	0,630
Sm	1,21	3,26	3,12	3,29	1,89	2,89	2,43	0,203
Eu	0,40	1,38	0,84	0,77	0,38	0,89	0,64	0,077
Gd	1,59	4,07	3,73	4,21	2,72	3,41	3,13	0,276
Dy	1,76	5,01	4,86	5,14	4,07	4,52	3,92	0,343
Er	1,40	3,46	3,31	3,30	2,81	2,99	2,53	0,225
Yb	1,45	3,66	3,59	3,32	3,05	3,21	2,73	0,220
Lu	0,28	0,67	0,65	0,59	0,55	0,57	0,48	0,034