



**HAL**  
open science

# Place de la minéralisation de manganèse de Bouarfa dans l'évolution méso-cénozoïque de l'oriental marocain

Ludovic Lafforgue

► **To cite this version:**

Ludovic Lafforgue. Place de la minéralisation de manganèse de Bouarfa dans l'évolution méso-cénozoïque de l'oriental marocain. Minéralogie. Université Paris Saclay (COMUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLS277 . tel-01443851

**HAL Id: tel-01443851**

**<https://theses.hal.science/tel-01443851>**

Submitted on 23 Jan 2017

**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.

NNT : 2016SACLS277

THESE DE DOCTORAT  
DE  
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY  
PREPAREE A  
L'UNIVERSITE PARIS SUD

AU SEIN DU LABORATOIRE GEOPS

ECOLE DOCTORALE N° 579

Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences (SMEMAG)

Spécialité de doctorat : Terre solide : géodynamique des enveloppes supérieures,  
paléobiosphère

Par

**M. Ludovic Lafforgue**

Place de la minéralisation de manganèse de Bouarfa dans l'évolution  
mésocénozoïque de l'oriental marocain

**Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 30 septembre 2016 :**

**Composition du Jury :**

Mme Quantin Cécile	Professeure (UMR GEOPS, Paris Sud)	Présidente
Mme Decrée Sophie	Chargée de recherche (Royal Institute of Natural Sciences, Belgium)	Rapporteuse
M. Béziat Didier	Professeur (Géosciences Environnement, Toulouse)	Rapporteur
M. Frizon De Lamotte D.	Professeur (Département Sciences de la Terre, Cergy Pontoise)	Examineur
Mme Gasparrini Marta	Ingénieur IFPEN	Examinatrice
M. Barbarand Jocelyn	Professeur (UMR GEOPS, Paris Sud)	Directeur de thèse
M. Yans Johan	Professeur (Université de Namur)	Invité



**Titre:** Place de la minéralisation de manganèse de Bouarfa dans l'évolution méso-cénozoïque de l'oriental marocain

**Mots clés:** manganèse ; Haut Atlas ; minéralogie ; géochimie ; thermochronologie

Le contrôle des processus géodynamiques régionaux sur la mise en place de gisements métallifères dans les bassins est encore mal contraint. Le travail que nous avons réalisé étudie les relations, à la fois temporelles et géométriques, entre l'évolution géodynamique de l'Atlas oriental marocain et la mise en place du gisement de manganèse de Bouarfa. La localisation du gisement sur le front nord atlasique en fait un candidat idéal à l'identification d'éventuelles conséquences de la géodynamique atlasique sur le gisement.

Pour réaliser cette étude, une approche couplant analyse pétrographique, géochimique et métallogénique et géologie structurale et thermochronologie basses températures a été menée.

L'étude du cadre structural du Haut Atlas oriental de Bouarfa a montré que cette partie de l'Atlas se distingue du reste de la chaîne. Le raccourcissement dû à l'inversion atlasique est très faible et se concentre sur les fronts (~ 3km sur le front nord). Le domaine du Haut Atlas de Bouarfa, où aucun accident majeur méso-cénozoïque de socle n'est observable, se comporte comme un haut de socle entre deux domaines plus subsidents, le Haut Atlas et l'Atlas Saharien. L'histoire thermique du Haut Atlas de Bouarfa est analogue à celle du bloc de la meseta marocaine à l'ouest du Moyen Atlas. Ces observations combinées aux données stratigraphiques des Hauts Plateaux amènent à revoir la géométrie des bassins téthysiens au Mésozoïque montrant ainsi que ces derniers ne concordent pas nécessairement avec l'allure actuelle de l'Atlas. La concentration de la déformation à Bouarfa est uniquement due à la mise en place d'un bassin jurassique étroit faiblement subsident (remplissage sédimentaire maximum de ~2 km) contrôlé par des accidents normaux en relais se développant dans le prolongement terminal du bassin plus subsident de l'Atlas Saharien.

Du point de vue du gisement, les observations de terrain, pétrographiques et minéralogiques attestent de l'existence de plusieurs épisodes minéralisateurs à Bouarfa. Deux types de minéralisation sont observables : la première est caractérisée principalement par des phases d'oxy-hydroxydes de Mn réduit (manganite et hausmannite); la seconde par des phases plus oxydées de Mn et de Fe (pyrolusite, goëthite et proto-hématite à hématite). Les relations avec l'encaissant suggèrent que la formation de porosité secondaire permet la mise en place de la minéralisation. Celle-ci est intercalée entre des épisodes dolomitisateurs dont les derniers entraînent la précipitation de dolomite baroque tardive riche en Mn. Les datations (U-Th)/He sur oxy-hydroxydes de fer suggèrent que les derniers épisodes de la minéralisation se mettent en place lors de la diagenèse, au cours du Jurassique (inf ?)-moyen.

Nous proposons que le bassin jurassique étroit de Bouarfa se trouve fortement affecté par les cycles transgressifs-régressifs du Lias, entraînant ainsi des épisodes de fermeture et l'anoxie du bassin permettant l'accumulation du Mn dissous. Lors de la diagenèse précoce, le Mn précipite pour former une minéralisation primaire en Mn. La localisation d'accidents à jeu normal à Bouarfa permet, durant l'histoire d'enfouissement jurassique, la circulation diagénétique de fluides responsables de la mise en place de la minéralisation secondaire ainsi que de la dolomitisation s.l. tardive. Ainsi la géométrie initiale du bassin peu subsident de Bouarfa, adjacent à un haut de socle, contrôle la mise en place de la minéralisation de Bouarfa et plus tard la localisation de la déformation du Haut Atlas de Bouarfa.

L'absence de remobilisation en association avec les épisodes atlasiques semble être une particularité à Bouarfa par rapport aux autres minéralisations prises dans les séries sédimentaires mésozoïques du Haut Atlas.

**Title :** The Bouarfa manganese ore deposit in the framework of the meso-cenozoic evolution of the eastern Atlas (Morocco)

**Keywords :** manganese ; High Atlas ; mineralogy ; geochemistry ; thermochronology

**Abstract:**

The impact of geodynamics on the metallogenic processes observed in the basins is not yet well defined. The present study explored spatial and temporal relationships between the evolution of the geodynamic of the eastern Atlas system and the formation of the manganese ore deposit of Bouarfa. It constitutes a perfect candidate to test potential consequences of the atlasic geodynamic through the ore evolution as it is located close to the northern atlasic front.

The study combined characterization of the ore by petrography, mineralogy and geochemistry and definition of the structural canvas and the vertical evolution by low temperature thermochronology.

This study concluded that the geodynamic of the Bouarfa High Atlas differs from those of the eastern High Atlas system. The shortening related to atlasic inversion is much lower and localized in the fronts ( $\approx 3$  km on the north front). The Bouarfa High Atlas, where no main meso-cenozoic fault was described through the basement, is an elevated basement between the eastern High Atlas and the Saharan Atlas. The time-temperature story of Bouarfa is similar to the one of the western meseta, west of the Middle Atlas. Those results and the stratigraphic records in the High Plateaux led to a new design of the tethyan mesozoic basins not necessarily concordant with the actual trending of the atlasic chain. The localization of deformation at Bouarfa is related to the existence of normal faults, in the direction of the Saharan Atlas, that control the low subsidence (maximum sedimentary infilling around 2 km) of a narrow jurassic basin.

Field works, petrographic and mineralogical observations highlighted several mineralization periods for the Bouarfa Mn ore deposit. Two main mineralizing events can be observed: a first step mainly characterized by reduced Mn oxi-hydroxides (manganite and hausmannite); a second mineralization is characterized by more oxidant Mn and Fe oxi-hydroxides (pyrolusite, goethite and hematite). The textural relationship with the host rock suggests that the formation of porosity allowed the precipitation of the ores. The last step of mineralization is intercalated with dolomitization processes related to the formation in particular of a late high Mn content saddle dolomite. Moreover, (U-Th)/He dating of iron oxi-hydroxides suggested that late event took place during (lower?)-middle Jurassic diagenesis.

We supposed that the narrow Jurassic basin of Bouarfa was influenced by the Liassic transgressive-regressive cycles, leading to closing and anoxic events in the basin at the origin of the accumulation of dissolved Mn. During early diagenesis, Mn precipitated forming the primary Mn ore deposit. Faults allowed the circulation of fluids during the Jurassic diagenetic story, causing the weathering of the primary mineralization and the precipitation of the second one, as the establishment of a late dolomitisation s.l. Thus, from the inherited geometry of the low subsident basin of Bouarfa, close to the elevated basement, it results in the localization of the Mn ore deposit and later the shortening across the north atlasic front.

The absence of an atlasic remobilization of the ore deposit of Bourfa is uncommon compared to the other sedimentary ore deposits in the High Atlas.

## REMERCIEMENTS

Je souhaiterais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, Jocelyn Barbarand qui a initié ce projet fou et qui m'a accordé sa confiance. En plus de son aide sur tous les aspects administratifs et logistiques qui m'a permis de me concentrer uniquement sur la science, je dois également beaucoup à sa patience et sa grande écoute. Grâce à lui j'ai appris énormément sur le cheminement d'un travail de recherche.

Je tiens également à remercier Yves Missenard qui était aussi là de temps à autre pour me remettre sur les rails. Merci Yves pour tes conseils, ta rigueur et ton humour (presque) toujours de qualité qui m'ont permis de prendre pleinement conscience de mes responsabilités mais aussi de les prendre en mains. Donner l'énergie d'activation pour lancer un uluberlu à l'inertie facile c'est beaucoup de contraintes. Merci

Parmi les gens qui ont toujours été de très bons conseils je tiens également à remercier Johan Yans. Tu as pris le temps d'écouter toutes mes balbutiements dans la métallogénie du Mn et m'a aidé à en faire de vrais exposés. Toujours de bons conseils et d'un bon accueil. Merci

Merci également à Omar Saddiqi qui nous a bien guidés, lors de notre première expédition avec Jocelyn, à travers l'Est marocain. Merci de nous avoir fait découvrir cette magnifique région et d'avoir pris le temps de nous y accompagner. C'est aussi grâce à vous que nous avons pu étudier tous ces échantillons un immense merci donc.

J'en profite alors pour remercier la ville de Bouarfa qui nous a toujours bien accueillis lors de nos sorties de terrain. Merci de votre aide et de nous avoir laissé étudier votre magnifique région.

J'aimerais remercier tous les membres du laboratoire GEOPS dont les multiples spécialités ont contribué à la richesse pluridisciplinaire de ce travail. Je pense bien sûr à Guillaume Delpech, Cécile Gautheron, Rosella Pinna, Benjamin Brigaud, Berthrand Saint-Bezar, Maurice Pagel, Serge Miska, Rémi Pichon et Valérie Gordard. C'est en effet grâce à vos précieuses aides et aux conversations toujours enrichissantes que j'ai pu enrichir et aiguiser mes connaissances théoriques et méthodologiques et ainsi, le jour de la soutenance avoir pu répondre en toute confiance.

Cela m'amène à remercier le jury qui a pris la peine de lire ce manuscrit. Merci à Sophie Decrée, Didier Béziat, Marta Gasparrini, Dominique Frizon De Lamotte et Cécile Quantin. Les échanges que nous avons eu le jour de la soutenance ont été vraiment très instructifs et m'ont permis de mesurer l'étendue du travail restant. Je garderai un très bon souvenir de ces conversations. Merci.

Je remercie tous mes amis qui ont été à mes côtés dans les bons et moins bons moments. Grâce à eux j'ai pu toujours garder le moral durant ces 4 ans. Merci à toi Gwen, Elyse, Manu, Pak Pak, Charlotte, Sofia et bien sûr la reine de la joie et de la bonne humeur, celle qui chante avec les Piou Piou, Flora. Merci à vous deux Morgane et Sze-Mung. Merci aussi bien sûr aux incomparables Riri, Léonora et Camille. Merci aussi à ce grand du cinématophile, Sylvain qui a bien enrichi ma vidéothèque, et à son alterégo Redouane. Merci à Sophie, Morgane, Pinou et pour ses conversations qui me feront toujours rêver et parfois pioncer, Johan.

Merci à tous les amis du labo pour tous ses moments de détente, de folies, ces éclats de rires qui n'ont jamais arrêté pendant 4 ans. Bien sûr je pense à Rémi, mentor QTQT, Momo la dijonnaise fluo, Simon le Jules Verne des cochons batards, Alice, Ronan le feutré (classieux ?), Claire qui gère la fougère, Gildas ce mec sensas, Fanny l'élèveuse de Minions, Maxime le marseillais (tout est dit), Lulu

bis la championne du ... d'honneur et son demi-frère QDD (Quentin du Doigt Désonglé) le meilleur d'entre nous ainsi que l'unique et l'inimitable Floumiche notre fleur d'Indochine.

Merci à celui qui a enduré chaque minute de mon quotidien, un co-bureau sensationnel et à qui il faut le reconnaître je dois d'être passé par la thèse et de l'avoir surmonté. Tony Pons.

Merci aussi ceux qui ont été là pendant les autres minutes. Qui ont toujours été là pour me remonter le moral même si d'apparence j'en avais pas toujours besoin. Merci Bulle et Cacahouette et surtout mes colocs. Hélène et Aubin vous êtes fantastiques.

Special Thanks à celle à qui je dois tous les bons conseils et l'énergie pour réussir. Merci à celle qui me connaît si bien et qui a la plus belle des amitiés à offrir. Merci Yasmine.

Et pour finir je tiens à remercier ceux qui m'ont soutenu depuis le tout début et qui m'ont transmis de magnifiques valeurs, ma famille. Merci Papa, Becky, Dodo et tout particulièrement à ma Maman qui a toujours cru en moi et qui indignement m'a transmis le goût des études et le courage d'aller jusqu'au bout.

A Madeleine Lafforgue, ma formidable grand mère.

## ---- SOMMAIRE ----

<b><u>ABSTRACT</u></b> .....	<b>p. 3</b>
<b><u>REMERCIEMENTS</u></b> .....	<b>p. 5</b>
<b><u>SOMMAIRE</u></b> .....	<b>p. 7</b>
<b><u>CHAPITRE I : INTRODUCTION :</u></b> .....	<b>p. 13</b>
I.A. LES ENJEUX DE LA METALLOGENIE :	
QUELLES SONT LES RELATIONS EFFECTIVES ENTRE GEODYNAMIQUE ET METALLOGENIE ? .....	p. 15
I.B. GEODYNAMIQUE ET METALLOGENIE DES ENVIRONNEMENTS SEDIMENTAIRES .....	p. 17
I.C. LES MINERALISATIONS METALLIFERES DE L'ATLAS MAROCAIN.....	p. 18
<b><u>CHAPITRE II : CONTEXTE GEOLOGIQUE :</u></b> .....	<b>p. 21</b>
II.A. CONTEXTE GEOLOGIQUE DU MAROC ORIENTAL .....	p. 23
II.A.1) Définition et caractérisation de l'Atlas marocain actuel : une chaîne très hétérogène. ....	p. 23
II.A.2) Du rifting aux grandes unités atlasiques .....	p. 24
i. Développement des bassins téthysiens .....	p. 25
ii. Inversion des bassins atlasiques téthysiens et style de la déformation .....	p. 27
II.A.3) Le Haut Atlas de Bouarfa .....	p. 30
II.B. METALLOGENIE DU MANGANESE .....	p. 35
II.B.1) Le manganèse : caractéristiques, abondance et géochimie de surface.....	p. 35
II.B.2) Minéralogie du manganèse, minerais et intérêts économiques.....	p. 38
i. Oxydes de manganèse en feuillets (phyllomanganates) .....	p. 39
ii. Oxydes de manganèse en tunnels (tectomanganates) .....	p. 40
iii. Oxyhydroxydes de manganèse .....	p. 43
iv. L'hausmannite .....	p. 44
v. Silicates de manganèse .....	p. 44
vi. Minéraux de manganèse : des minéraux utiles .....	p. 45
II.B.3) Gîtologie du manganèse.....	p. 45
i. Processus globaux et environnements de dépôts manganésifères .....	p. 46
ii. Les grandes provinces manganésifères : principaux modèles et facteurs de contrôle des minéralisations .....	p. 47
iii. Caractérisation géochimique des minéralisations manganésifères .....	p. 48
II.B.4) Présentation de la région métallifère de Bouarfa .....	p. 50



<b><u>CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES :</u></b> .....	<b>p. 55</b>
III.A. METHODES D'ANALYSE PETROGRAPHIQUE ET MINERALOGIQUE .....	p. 57
III.A.1) Microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB-EDS) .....	p. 57
III.A.2) Microscopie de cathodoluminescence .....	p. 57
III.A.3) Diffraction des rayons X (DRX) .....	p. 58
i. Principe de la DRX et objectifs de la méthode .....	p. 58
ii. Paramètres d'analyse pour l'identification minéralogique .....	p. 60
iii. Paramètres d'analyse pour l'étude cristallographique de la goethite massive et del'hématite .....	p. 61
III.A.4) Spectroscopie Raman .....	p. 62
III.B. ANALYSES GEOCHIMIQUES DES ELEMENTS MAJEURS ET TRACES & ANALYSES DES ISOTOPES STABLES .....	p. 64
III.B.1) Analyse des concentrations en éléments majeurs et mineurs sur les phases minérales à la microsonde électronique .....	p. 64
III.B.2) Analyse des éléments majeurs et en traces sur roches totales .....	p. 65
III.B.3) Analyse des concentrations en éléments en traces sur les phases minérales au LA-ICP- MS .....	p. 65
i. Conditions d'analyse de la séquence de mesure des éléments en traces dans les carbonates .....	p. 67
ii. Conditions d'analyse de la séquence de mesure des éléments en traces dans les oxy-hydroxydes de fer .....	p. 67
iii. Conditions d'analyse de la séquence de mesure des éléments en traces dans les oxy-hydroxydes de manganèse .....	p. 67
iv. Du signal mesuré à la teneur en éléments en traces : calculs théoriques et traitement du signal. ....	p. 68
v. Présentation des données et valeurs de référence .....	p. 70
III.B.4) Analyse des isotopes stables de l'oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$ ) et du carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ ) sur les carbonates .....	p. 73
III.C. ANALYSE THERMOCHRONOLOGIQUE BASSES TEMPERATURES (TBT) .....	p. 73
III.C.1) Principe de la méthode et thermochronomètres .....	p. 73
III.C.2) Traces de fission sur apatite (AFT) .....	p. 75
i. Calcul de l'âge AFT .....	p. 75
ii. Mesure des longueurs de traces confinées et diamètre des trous d'attaque .....	p. 77
III.C.3) (U-Th-Sm)/He .....	p. 78
i. Mesure et calcul de l'âge (U-Th-Sm)/He sur apatite (AHe) .....	p. 79
ii. L'(U-Th)/He sur oxy-hydroxydes de fer .....	p. 80
iii. La diffusion de l'hélium .....	p. 80
III.C.4) Traitement des résultats et modélisation des histoires thermiques .....	p. 82
i. Modélisation des histoires thermiques et combinaison d'AFT et AHe .....	p. 82
ii. Modélisation des âges (U-Th)/He sur oxy-hydroxydes de fer .....	p. 83

## **CHAPITRE IV : CONTEXTE STRUCTURAL ET EVOLUTION VERTICALE**

### **DE L'ATLAS MAROCAIN ORIENTAL : .....p. 85**

IV.A. CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DU HAUT ATLAS DE BOUARFA ET CONTEXTE GEODYNAMIQUE GLOBAL DU MAROC ORIENTAL.....	p.87
IV.A.1) Introduction .....	p. 87
IV.A.2) Le Haut Atlas de Bouarfa : étude des données géologiques de terrain.....	p. 89
i. La déformation sur le « front Nord atlasique » du Haut Atlas de Bouarfa : style et quantification .	p. 89
ii. Le cœur du Haut Atlas de Bouarfa et le front sud de la chaîne.....	p. 97
IV.A.3) Comportement du socle dans les Hauts plateaux et dans le Haut Atlas de Bouarfa .....	p. 99
IV.B. QUANTIFICATION DES MOUVEMENTS VERTICAUX DU FRONT NORD DU HAUT ATLAS DE BOUARFA PAR THERMOCHRONOLOGIE BASSES TEMPERATURES SUR APATITE .....	p. 103
IV.B.1) Introduction et présentation des échantillons.....	p. 103
IV.B.2) Description des données TBT sur apatite .....	p. 104
IV.B.3) Inversion des données TBT sur apatite : modèles temps-température du Haut Atlas de Bouarfa et du Chott Tigri (Hauts plateaux) .....	p. 106

## **CHAPITRE V : LES MINERALISATIONS DE MANGANESE DE BOUARFA.....p. 115**

V.A. ETUDE PETROGRAPHIQUE ET MINERALOGIQUE DES FORMATIONS DOLOMITIQUES ACCUEILLANT LA MINERALISATION DE BOUARFA .....	p.117
V.A.1) Introduction : plateforme épicontinentale de Bouarfa .....	p. 117
V.A.2) Description du log de référence de Hamaraouet.....	p. 120
i. Socle paléozoïque .....	p. 120
ii. Unité arkosique inférieur du Permo-Trias.....	p. 120
iii. Faciès du Sinémurien .....	p. 120
iii.a. Dolomie « chocolat 1 » .....	p. 120
iii.b. Dolomie « chocolat 2 » .....	p. 122
iii.c. Sinémurien de la région entre Hamaraouet et Aïn Béida .....	p. 131
iii.d. Sinémurien du Sud d'Hamaraouet.....	p. 136
iii.e. Sinémurien de la mine d'Aïn Béida .....	p. 136
iv. Unité arkosique supérieure du Pliensbachien .....	p. 136
v. Résumé de la série sédimentaire encadrant la minéralisation.....	p. 136
V.B. ETUDE DE LA MINERALISATION.....	p. 137
V.B.1) Description macroscopique de la minéralisation et géométrie du gisement .....	p. 137
i. La minéralisation d'Hamaraouet.....	p. 138
ii. Secteur entre Hamaraouet et Aïn Béida .....	p. 144
iii. Secteur des mines d'Aïn Béida .....	p. 144
V.B.2) Description des phases minérales associées à la minéralisation .....	p. 148

i. Minéralisation massive en canaux d'Aïn Béida .....	p. 149
ii. Minéralisation massive en amas d'Hamaraouet .....	p. 156
ii.a. Niveaux gris de la minéralisation massive d'Hamaraouet .....	p. 158
ii.b. Couches rouges et veines d'hématite tardive .....	p. 168
ii.c. Zone à oxy-hydroxydes de fer massif de H1 .....	p. 169
iii. Brèches et fractures .....	p. 171
iii.a. Brèches non minéralisées .....	p. 171
iii.b. Minéralisations associées à la grande veine de goethite de H3 .....	p. 171
iii.c. Brèche à minéralisation manganésifère .....	p. 172
iv. Minéralisation en indices éparses .....	p. 180
V.C. PARAGENESE DE LA MINERALISATION EN MN DE BOUARFA : EVOLUTION MINERALOGIQUE DEPUIS LA DOLOMITISATION SEDIMENTAIRE A L'EVOLUTION DE LA MINERALISATION.....	p. 182
V.C.1) La minéralisation de manganèse de Bouarfa et son encaissant.....	p. 182
V.C.2) Scénario paragénetique et caractérisation des évènements minéralisateurs.....	p. 183
i. Sédimentation lagunaire.....	p. 183
ii. Minéralisation primaire.....	p. 184
iii. Minéralisation de fractures .....	p. 185
iv. Minéralisation terminale .....	p. 187
V.C.3) Les questions qui restent en suspens et les attentes de la géochimie et datation .....	p. 187
<b><u>CHAPITRE VI : APPORTS DE LA GEOCHIMIE DES ELEMENTS MAJEURS, TRACES ET DES ISOTOPES STABLES DANS L'ETABLISSEMENT DU MODELE DE MISE EN PLACE DU GISEMENT DE BOUARFA .....</u></b>	<b>p. 189</b>
VI.A. CARACTERISATION GEOCHIMIQUE DE LA MINERALISATION DE BOUARFA.....	p.191
VI.A.1) Introduction .....	p. 191
VI.A.2) Caractérisation géochimique en roche totale des sites minéralisés de Bouarfa et de leurs encaissants.....	p. 191
i. Caractérisation des roches encaissantes : socle et séries détritiques proches et barres dolomitiques.....	p. 191
ii. Caractérisation des minéralisations de pyrolusite associées à la dolomite tardive en fractures et brèches (Dol G et Dol 3).....	p. 197
iii. Caractérisation des minéralisations de manganèse en amas de Hamaraouet et d'Aïn Béida .....	p. 198
iv. Caractérisation de(s) fluide(s) d(es) évènement(s) minéralisateur(s).....	p. 203
v. Principaux résultats .....	p. 205
VI.A.3) Géochimie des carbonates : caractérisation géochimique des phases carbonatées ; vers un modèle de dolomitisation.....	p. 206
i. Avant propos : minéralogie des carbonates de Bouarfa .....	p. 206
ii. Analyses géochimiques en éléments majeurs et traces dans les phases carbonatées .....	p. 208
iii. Analyses des isotopes stables du carbone et de l'oxygène.....	p. 216
iv. Résumé des résultats géochimiques des carbonates de Bouarfa .....	p. 217

VI.A.4) Minéralogie et géochimie des éléments majeurs et traces des phases d'oxy-hydroxydes de fer .....	p. 218
i. Avant propos : résumé minéralogique .....	p. 218
ii. Caractérisation géochimique en éléments majeurs des oxy-hydroxydes de fer .....	p. 219
ii.a. Les oxy-hydroxydes de fer riches en Mn .....	p. 221
ii.b. Les oxy-hydroxydes de fer riches en Si .....	p. 223
iii. Caractérisation géochimique des éléments en traces dans les oxy-hydroxydes de fer .....	p. 226
VI.A.5) Géochimie des oxy-hydroxydes de manganèse .....	p. 230
i. Phase primaire : hausmannite .....	p. 230
ii. Phase tardive : pyrolusite .....	p. 233
iii. Phases supergènes d'altération.....	p. 242
VI.B. DATATION (U-Th)/He SUR LES OXY-HYDROXYDES DE FER DE BOUARFA .....	p. 244
VI.B.1) Introduction.....	p. 244
VI.B.2) Dispersion des âges (U-Th)/He sur les oxy-hydroxydes de fer de Bouarfa.....	p. 245
VI.B.3) Cristallographie des oxy-hydroxydes de fer .....	p. 247
i. Calcule des tailles de cristallites .....	p. 247
ii. Cristallinité des oxy-hydroxydes de fer .....	p. 250
iii. Contrôle des tailles de cristallites et de l'histoire thermique sur la dispersion des âges (U-Th)/He.....	p. 252
<b><u>CHAPITRE VII : DISCUSSIONS &amp; CONCLUSION.....</u></b>	<b>p. 259</b>
VII.A. MODELE METALLOGENIQUE DE BOUARFA .....	p.261
VII.A.1) Mise en place de la dolomie de Bouarfa .....	p. 261
i. Dolomitisation précoce : source de Mn ou enrichissement tardif ?.....	p. 261
ii. Dolomitisation s.l. tardive.....	p. 262
VII.A.2) Caractérisation géochimique de Bouarfa : Source(s) et évolution de la minéralisation.....	p. 264
VII.A.3) Période minéralisatrice tardive et implications thermiques.....	p. 274
VII.A.4) Conclusion sur la métallogénie de Bouarfa.....	p. 275
VII.B. GEODYNAMIQUE DU MAROC ORIENTAL .....	p. 276
VII.B.1) Modèles thermiques finaux .....	p. 276
VII.B.2) Evolution verticale du Maroc oriental .....	p. 279
VII.C. CONCLUSION GENERALE .....	p. 281
<b><u>BIBLIOGRAPHIE .....</u></b>	<b>p. 285</b>
<b><u>TABLE DES FIGURES &amp; TABLEAUX .....</u></b>	<b>p. 309</b>
<b><u>ANNEXES.....</u></b>	<b>p. 331</b>



---

# Chapitre I :

## Introduction

*Quelles sont les relations effectives entre géodynamique et métallogénie ?*

---



## I.A : LES ENJEUX DE LA METALLOGENIE

La métallogénie, l'étude de la formation des gisements métallifères, est devenue une science académique à l'orée de la seconde révolution industrielle, quand la prospection minière s'est développée pour subvenir aux besoins humains en ressources. Le pionnier en la matière, le géologue Louis de Launay (1860-1938), définit en 1913 un ensemble de guides de prospection qui met à jour l'idée que les gisements sont des « anomalies au regard du fond géochimique » c'est-à-dire des enrichissements dans l'écorce terrestre d'un ou plusieurs éléments en forte concentration localisée. Cette notion d'anomalie intègre à la fois les enrichissements faisant référence à de potentiels gisements économiques ainsi qu'à des gîtes métallifères (= ressources en terre importantes non exploitées). Il est apparu que ces anomalies n'étaient pas isolées et définissaient des « provinces métallogéniques » où se regroupent différents éléments chimiques en concentration anormale. De Launay (1913) écrit alors que chaque province métallogénique appartient à un milieu structuralement défini et la nature de chaque province peut être prédictible dans une certaine mesure si l'architecture tectonique est connue. Ainsi, très tôt la prédictibilité en métallogénie est évoquée et associée à la tectonique affectant une région définie. Au fur et à mesure du temps cette idée a grandi et s'est étendue en intégrant d'autres facteurs définissant les provinces métallogéniques et leur genèse. Les auteurs (Lindgren, 1933 ; Blondel, 1937 ; Petrascheck, 1965) complètent les principes phares de de Launay et aboutissent à l'idée de l'existence de périodes métallogéniques dans l'histoire de la Terre et à une relation directe entre l'ordre de grandeur d'influence d'un système géodynamique et les dimensions d'un gisement.

Un autre angle de réflexion voit le jour dans cette période d'explosion des concepts métallogéniques. En constatant la récurrence de provinces métallogéniques de géométrie semblable et associées aux mêmes groupes d'éléments chimiques (Pb et Zn ; Fe et Mn ; Se, V, U et Mo ; Ba, F, U, Pb et Zn ; Pb, Zn et Fe ;...), il a été proposé que la métallogénie était une conséquence de la différenciation de réservoirs géochimiques aboutissant à une « hétérogénéité de la distribution des éléments chimiques dans l'écorce terrestre » (Bubenicek, 1966). La métallogénie moderne se dessine ainsi dans cette deuxième moitié du XXème siècle qui, progressivement, montre qu'en associant les propriétés géochimiques d'un élément à un ensemble de phénomènes géologiques à plusieurs échelles, il est possible de comprendre et prédire leur formation. Et il ne fait aujourd'hui plus aucun doute que la distribution des systèmes métallogéniques évolue au cours de l'histoire de la Terre (Meyer, 1988 ; Barley et Groves, 1992 ; Roy, 1997, 2006 ; Cuney, 2010).

Pour prédire la mise en place des gîtes métallifères, la métallogénie établit des modèles basés sur un schéma, valable pour tout système métallogénique, qui dissèque les processus en quatre étapes fondamentales : 1/extraction des métaux à la source ; 2/ transport des métaux ; 3/ piégeage et dépôt de la minéralisation métallifère ; 4/préservation de la minéralisation. Les vecteurs principaux permettant de passer d'une étape à une autre sont les fluides aqueux, magmatiques voire gazeux. Tous les paramètres ayant une influence directe ou indirecte sur la circulation de fluides qui impacteraient la minéralisation du gîte métallifère définissent les phénomènes géologiques minéralisateurs. La figure I.1 illustre certains modèles de dépôts métallifères. Deux points importants ressortent de ce schéma :

- Les systèmes métallogéniques sont définis selon les éléments qui sont impliqués (ex : fer), la géométrie du gisement (ex : litée/banded) et/ou le modèle génétique dont ils sont issus (ex : volcanogénique).
- Chaque système est replacé dans un contexte géodynamique qui lui est propre.



L'aboutissement de la métallogénie est de démontrer l'importance de la géodynamique dans la mise en place des minéralisations. Ce sont, en effet, ces phénomènes qui contrôlent l'évolution de la croûte terrestre. Toutefois leur influence réelle sur les différentes formations métallifères ainsi que l'existence de types de mécanisme géodynamique (extensif, compressif, ...) favorisant tel ou tel modèle métallogénique reste sujet à débat (Bradley et Leach, 2003 ; Groves et Bierlin, 2007 ; Dill et al., 2013).

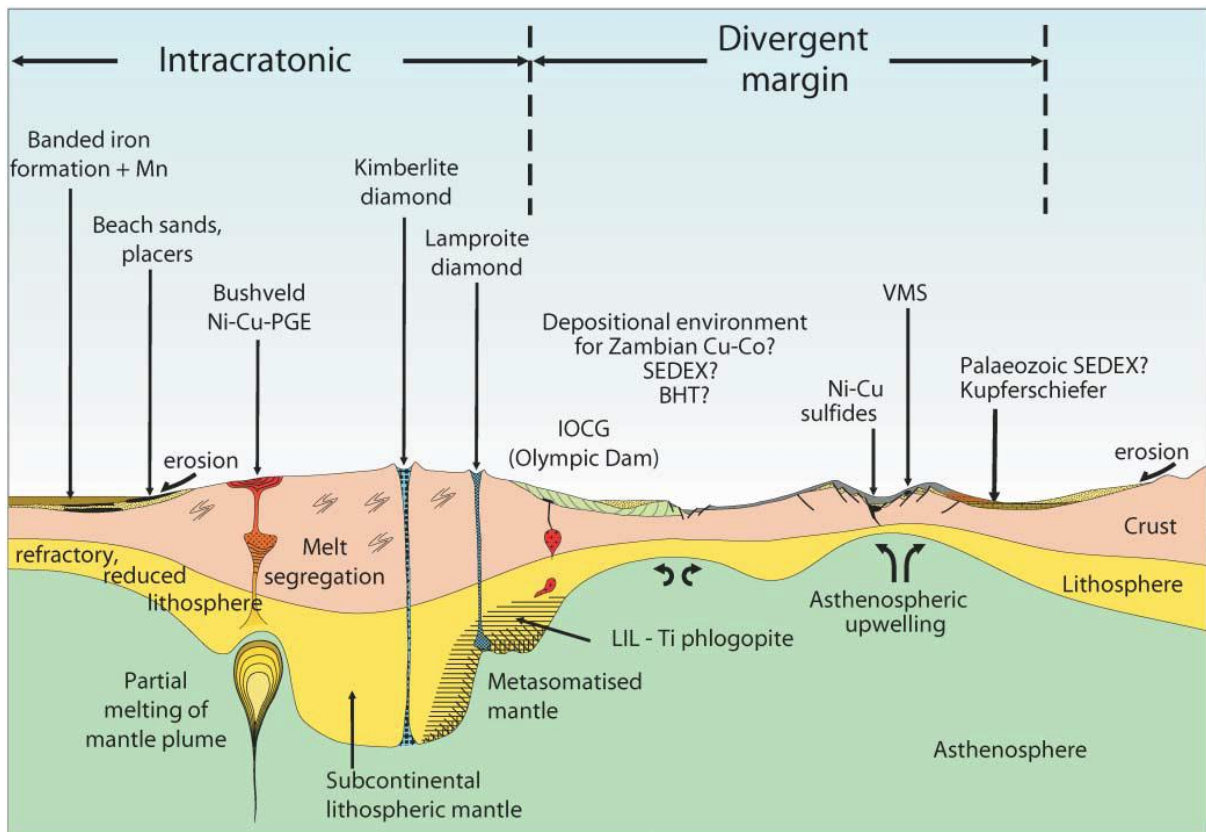


Figure I.1: schéma indiquant les principaux dépôts métallifères dans la croûte continentale (en rose) et ceux formés dans une marge passive continentale et océanique (d'après Groves et Bierlin, 2007). IOCG = Iron Oxide Copper Gold deposit ; SEDEX = Sedimentary Exhalative deposit ; VMS = Volcanogenic Massive Sulfide deposit

## **I.B : GEODYNAMIQUE ET METALLOGENIE DES ENVIRONNEMENTS SEDIMENTAIRES**

De nombreuses ressources minérales se concentrent dans les bassins, piégées dans les formations sédimentaires. Deux types de minéralisation dans les bassins se mettent en place : les minéralisations syn-sédimentaires et les minéralisations diagénétiques (ou post-sédimentaires).

Les minéralisations syn-sédimentaires se définissent par la précipitation du minerai dans les conditions de mise en place des sédiments qui l'entourent. Ce type de minéralisation est donc associé à l'évolution des environnements de dépôt. La source des métaux peut être in situ, liée à l'environnement de dépôt, nécessitant généralement la mise en place de conditions environnementales de surface extrêmes (c'est le cas par exemple pour la mise en place des niveaux évaporitiques). Dans d'autre cas, la source a une origine externe qui, lorsqu'elle rencontre l'environnement de dépôt trouve les conditions nécessaires à la précipitation des métaux. Généralement ce type de minéralisation se trouve sous forme de niveaux « stratiformes » (= minéralisations syn-sédimentaires qui suivent la stratification des dépôts).

Les minéralisations diagénétiques se mettent en place lors de la méso- ou télogénèse du bassin. Les modèles métallogéniques diagénétiques font intervenir soit les fluides connés (piégés lors du dépôt sédimentaire), soit des fluides provenant d'une source étrangère au système (= allochtones), soit la rencontre des deux. Les fluides allochtones circulent à travers les sédiments perméables et les fractures en se chargeant en métaux qui seront précipités lorsque les fluides rencontreront une formation où les conditions physico-chimiques et minéralogiques le permettent. Les minéralisations diagénétiques peuvent prendre des formes très diverses et souvent s'accumulent en suivant une formation sédimentaire. Ces dernières minéralisations sont dites « stratabound ». Ce terme est purement géométrique et contrairement à stratiforme, il n'a aucune implication génétique. Ainsi, une minéralisation stratiforme est nécessairement stratabound, la réciproque étant fautive (Canavan, 1979).

Dans le cas des minéralisations diagénétiques, la géodynamique joue essentiellement un rôle de moteur des fluides allochtones. Le moteur à l'origine de la mise en circulation d'un fluide va contrôler la vitesse de circulation des fluides mais également le volume de fluide libéré et donc le volume minéralisé (si la source ou l'agent piégeant le minerai ne sont pas des paramètres limitants). Les échelles de vitesse des fluides sont très variables. Les fluides les plus rapides sont ceux liés aux systèmes hydrothermaux actifs et les fluides gravitaires ( $1000$  à  $1 \text{ m.an}^{-1}$ ), tandis que les fluides de compaction sont en général bien plus lents ( $10^{-2}$  à  $10^{-6} \text{ m.an}^{-1}$ ). Malgré ces forts contrastes, la détermination de la vitesse des fluides et du moteur à l'origine de la mise en place d'une minéralisation sont très difficiles à identifier. Les principaux outils permettant d'approcher les questions cinétiques en métallogénie sont les modèles thermochimiques et cinétiques, malheureusement pas toujours bien adaptés aux conditions extrêmes et multi-variables associés à la mise en place des gisements. Il est également possible de réaliser des datations sur des phases métallifères, cependant peu de méthodes de datations sont suffisamment précises pour entrer dans les détails non pas d'une étape mais d'une durée de minéralisation. Par exemple, les minéralisations de type Mississippi Valley Type, pourtant très étudiées, font l'objet de nombreux débats. Certains auteurs soutenant qu'un système orogénique est favorable à leur mise en place (Leach et El Rowan, 1986 ; Bradley et Leach, 2003) tandis que la circulation des fluides en système de rifting est proposée pour d'autres (Muecher et al., 2005 ; Dill et al., 2013).

Dans le cas des minéralisations syn-sédimentaires, l'intervention de la géodynamique est double : soit elle agit directement sur la circulation de fluides allochtones qui rencontrent le milieu

sédimentaire, soit elle agit indirectement par le biais du contrôle sur l'architecture des bassins et les conditions environnementales (eustatisme, climat, ... ; figure I.2). Cet aspect est souvent mis en évidence pour les minéralisations de métaux très sensibles à l'évolution des conditions redox de surface, comme U, Fe et Mn. L'étude des minéralisations en U, Fe et Mn sont particulièrement intéressantes car la sensibilité de ces métaux aux conditions de surface permet d'affirmer ou de prendre conscience d'épisodes de transitions de l'histoire de la Terre (Roy, 1997 et 2006 ; Varentsov, 2002 ; Cuney, 2010), telle que l'oxygénation de l'atmosphère ou les grands recouvrements glaciaires des océans. Ainsi les systèmes métallogéniques sont des témoins, voire des archives, illustrant la brutalité ou la progression des phénomènes géodynamiques.

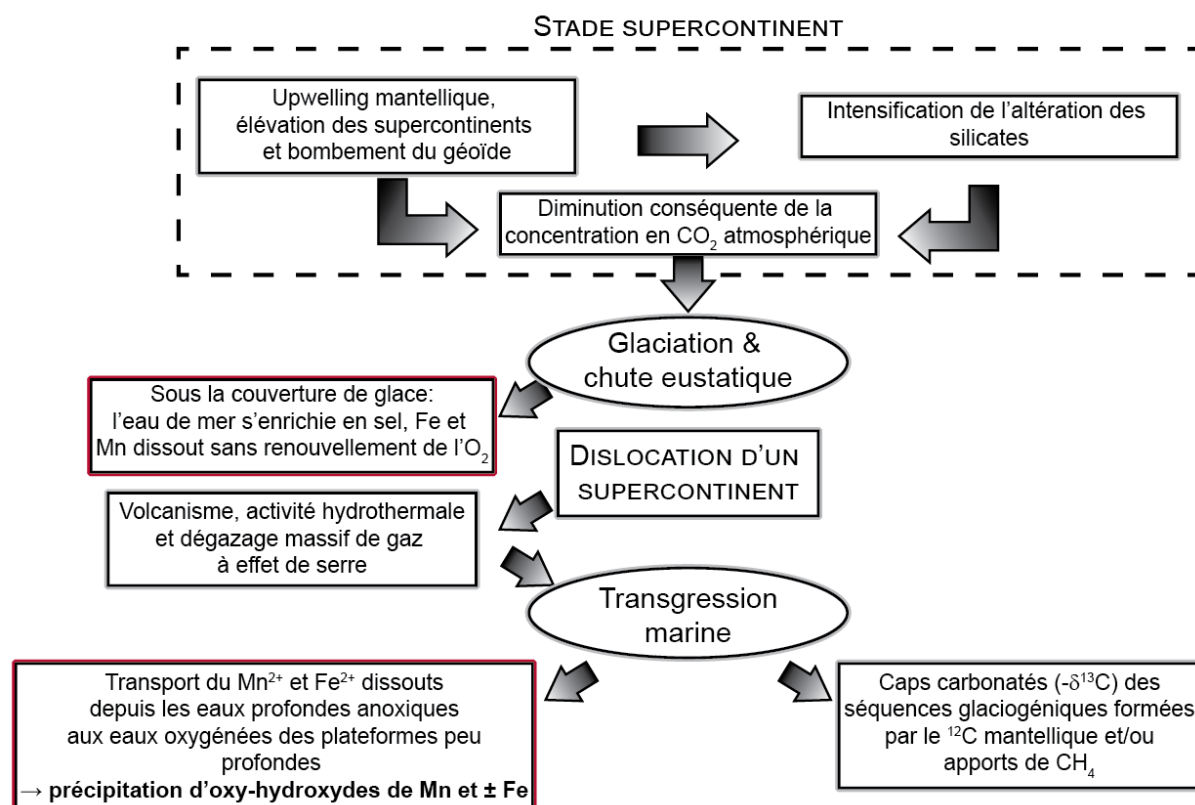


Figure I.2 : Schéma des interactions entre géodynamique, climat et les minéralisations de Mn (d'après Roy, 2006)

Dans ce travail, nous abordons cette thématique à travers l'étude des liens potentiels entre les épisodes de formation de la chaîne intracontinentale de l'Atlas au Maroc et la mise en place du gisement de manganèse de Bouarfa, localisé dans les séries mésozoïques inversées du Haut Atlas.

## I.C : LES MINERALISATIONS METALLIFERES DE L'ATLAS MAROCAIN

De nombreux gisements métallifères sont géométriquement associés à l'Atlas marocain. Des minéralisations de Pb-Zn, Mn et Cu sont situés dans les dépôts mésozoïques de la chaîne inversée ou dans les séries d'avant-pays (ex : bassin de Ouarzazate). Des études ont été effectuées dans ces gisements et montrent qu'il existe d'étroites relations entre les différentes étapes de formation de l'Atlas marocain et la formation/évolution de ces gisements (Salahane et al., 1978 ; Rajlich et al., 1983 ; Choulet et al., 2014 ; Verhaert, 2015 ; Deckonink et al., 2016). En effet, l'Atlas est une chaîne issue de l'inversion cénozoïque de bassins liés au rifting triasique avorté depuis la fin du Jurassique

moyen. Cette zone permet d'aborder donc deux contextes géodynamiques opposés, une histoire extensive au Mésozoïque et une histoire compressive au Cénozoïque. La plupart des gisements situés dans les bassins est marquée par cette double histoire avec une mise en place d'un stock initial au mésozoïque puis une remobilisation lors de l'inversion cénozoïque qui expose les minéralisations à l'altération (Salahane et al., 1978 ; Choulet et al., 2014 ; Verhaert, 2015).

La minéralisation de manganèse de Bouarfa se situe à l'extrême est de l'Atlas marocain, au nord de la ville de Bouarfa, dans une zone de la chaîne atlasique dont l'histoire est encore assez mal contrainte aujourd'hui. Etant donnée l'étroite relation entre le Mn et les séries liasiques de plateforme, les premières études sur la minéralisation de Bouarfa (Pouit et Jouravsky, 1965) indiquent que le Mn serait syn-sédimentaire, associé à une transgression au début du Lias. Toutefois les autres dépôts liasiques de plateforme de la région de Bouarfa ne présentent aucun enrichissement en Mn. Or on pourrait attendre de la part d'un événement transgressif minéralisateur une distribution plus étalée de la minéralisation de Mn (Frakes et Bolton, 1992 ; Fan et Yang, 1999 ; Varenstov, 2002), ce qui n'est pas le cas ici.

A Bouarfa se localise également la déformation principale de cette zone de l'Atlas marocain oriental. Nous tenterons à travers ce travail d'établir s'il existe un lien entre ces deux particularités du domaine de Bouarfa et donc d'identifier les relations entre la mise en place de la minéralisation de manganèse de Bouarfa et l'histoire géodynamique de l'Atlas marocain oriental. Pour ce faire, nous étudierons en parallèle l'évolution structurale, les mouvements verticaux de la chaîne atlasique à Bouarfa, ainsi que les étapes de mise en place de la minéralisation de manganèse de Bouarfa.

Le cadre structural est défini à travers une étude de terrain couplée d'une approche thermochronologique basse température. Cette dernière a l'avantage de nous renseigner sur l'âge des épisodes marquants l'évolution verticale (géodynamique) du domaine atlasique mais également de donner une approche sur leur durée.

La mise en place de la minéralisation de Bouarfa sera étudiée à travers une étude minéralogique détaillée du gisement qui nous permettra d'identifier les principales étapes de formation. Afin de caractériser les fluides à l'origine de la minéralisation, nous nous appuyerons sur des analyses géochimiques élémentaires et isotopiques. Enfin, nous replacerons le modèle métallogénique établi dans l'histoire géodynamique de l'Atlas marocain via une datation par thermochronologie basse température directement réalisée sur les phases métallifères.



---

## Chapitre II :

# Contexte géologique

*Géologie du Haut Atlas de Bouarfa et  
métallogénie du manganèse*

---



## **II.A : CONTEXTE GEOLOGIQUE DU MAROC ORIENTAL**

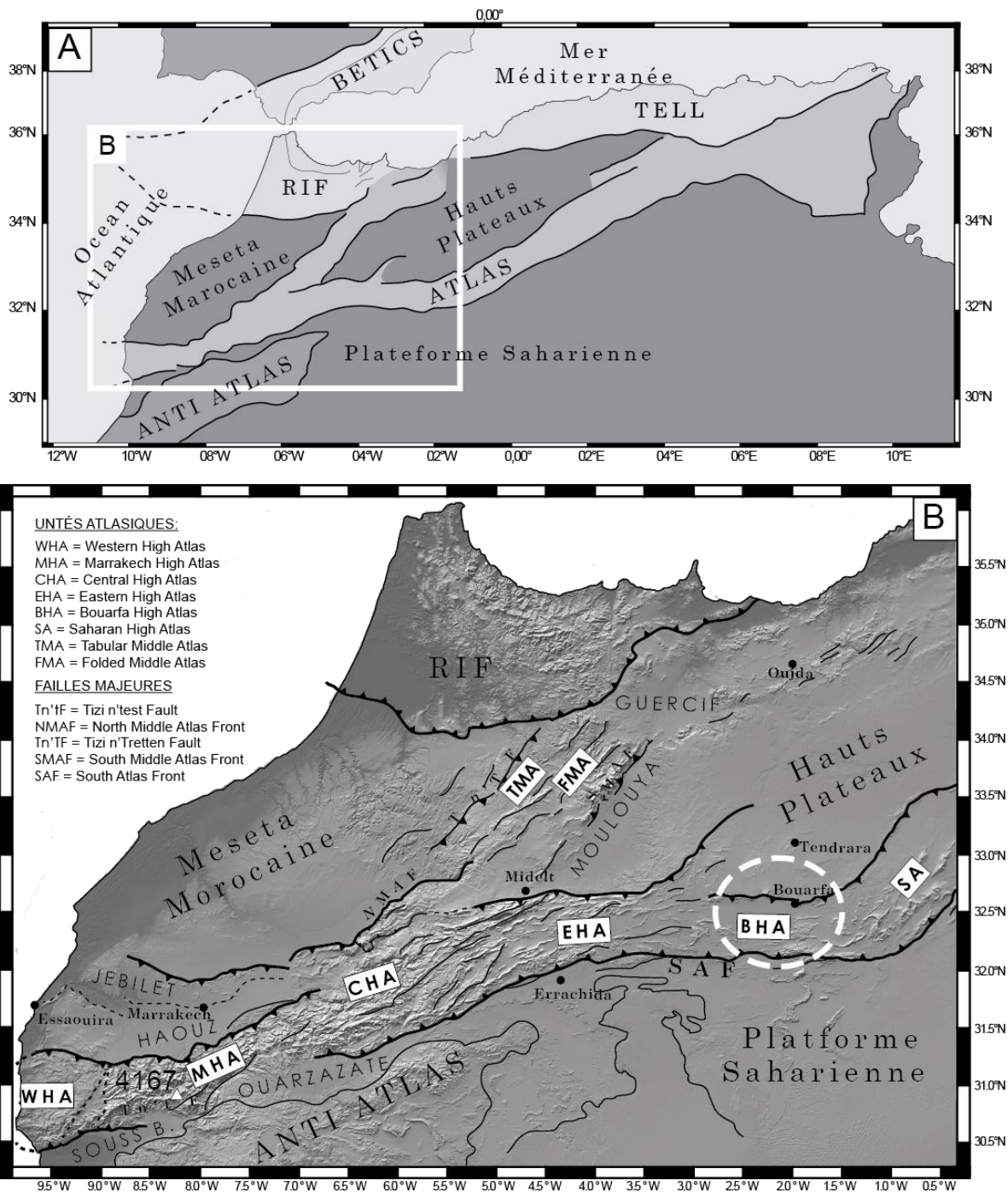
### **A.1) Définition et caractérisation de l'Atlas marocain actuel : une chaîne très hétérogène**

L'Atlas est une chaîne de montagne intraplaque étroite qui s'étend d'ouest en est sur tout le Maghreb (figure II.1A). Dans sa partie marocaine, la chaîne est segmentée en deux axes (Fig. II.1B). L'un est orienté NE-SW et forme le Moyen Atlas, le second N°70 et forme le Haut Atlas. C'est dans le Haut Atlas, à l'ouest, que se situe le Jbel Toubkal, point culminant de l'Atlas (4165 m ; Fig. II.1B). Les reliefs du Haut Atlas diminuent progressivement vers l'est jusqu'à près de 1000 m d'altitude, pour ensuite remonter dans l'Atlas Saharien, en Algérie. Le Moyen Atlas et le Haut Atlas sont bordés par des accidents majeurs (Fig.II.1B) où se focalise le raccourcissement atlasique de manière hétérogène (Frizon de Lamotte et al., 2000 ; 2008). De part et d'autre de ces unités se trouvent des domaines faiblement déformés : à l'est et à l'ouest du Moyen Atlas se situent respectivement les Hauts Plateaux et la Méseta marocaine (Fig. II.1) ; au sud, l'accident sud atlasique (South Atlasic Front ; SAF) sépare le système atlasique de bassins peu déformés, de l'Anti Atlas et de la plateforme saharienne (Fig. II.1).

Les reliefs qui définissent les deux segments atlasiques sont composés de séries mésozoïques (triasiques à jurassiques) inversées, intercalées de quelques intrusions magmatiques. La structure actuelle de l'Atlas est, en effet, issue de l'inversion de bassins mésozoïques au cours du Cénozoïque, sous l'impulsion de la convergence des plaques africaine et européenne (Choubert et Faure-Muret, 1962 ; Mattauer et al., 1977 ; Frizon de Lamotte et al., 2000). Le socle, repris lors de l'inversion, affleure sous forme de séries métamorphisées et/ou sous forme de massifs granitiques dans de rares zones : dans le Haut Atlas de Marrakech ; dans la vallée d'Oujda-Taourirt ; dans le domaine de Midelt ; dans la plaine du Tamlelt. Dans ce dernier, seules des séries sédimentaires métamorphisées du Paléozoïque inférieur sont observables (Houari et Hoepffner, 2003). Cette étendue de socle appartient au domaine du Haut Atlas de Bouarfa (« Bouarfa High Atlas » ; BHA). C'est dans ce domaine, situé entre le Haut Atlas et l'Atlas Saharien, que ce déroule notre étude (Fig. II.1B).

Les caractéristiques du BHA ne peuvent être traitées sans aborder dans un premier temps l'histoire de la mise en place de l'Atlas marocain, dont dépend sa segmentation et l'hétérogénéité de ses reliefs.





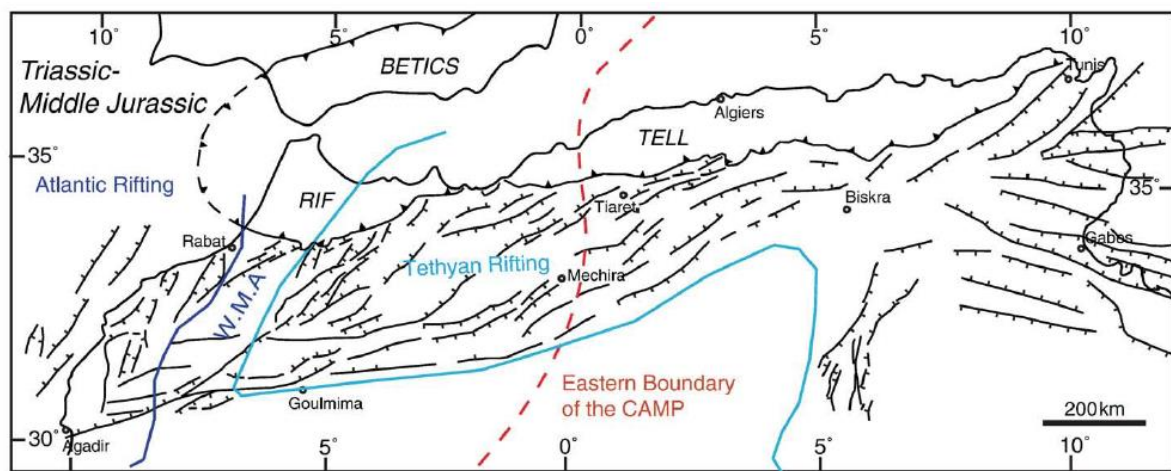
**Figure II.1 : Localisation des unités atlasiques A : Schéma structural des chaînes du Maghreb illustrant les embranchements de l'Atlas ; B : Carte topographique du Maroc septentrional indiquant les principales unités et accidents de l'Atlas marocain ainsi que la localisation de la zone d'étude (en pointillés)**

## A.2) Du rifting aux grandes unités atlasiques

La mise en place des bassins mésozoïques est contrôlée par des accidents activés lors de l'ouverture des deux océans qui affectent la région : à l'ouest l'Atlantique et à l'est-nord-est la Téthys (figure II.2). Ce rifting est actif pendant deux phases principales dont les impacts diffèrent selon les domaines. Le rifting du domaine atlantique se produit principalement au Trias (Le Roy et al., 1997 ;

Hafid, 2000 ; El Harfi et al., 2006) alors que dans le domaine téthysien, le rifting triasique, dont les effets sont très hétérogènes sur l'ensemble du domaine, précède la seconde phase qui s'étend du Jurassique inférieur jusqu'au Jurassique moyen (Favre et Stamfli, 1992 ; El Kochri et Chorowicz, 1996 ; Zizi, 2002 ; El Arabi et al., 2006 ; Frizon de Lamotte et al., 2008). Le domaine atlasique est le produit de l'inversion des principaux bassins se mettant en place lors de ces deux ouvertures.

L'inversion cénozoïque du domaine atlantique donnera le Haut Atlas Occidental (Western High Atlas ; WHA ; Fig. II.1B) et les Jebilet. Quant au domaine téthysien, il donnera les autres unités, c'est à dire le Moyen Atlas, le Haut Atlas Central, le Haut Atlas Oriental et l'Atlas Saharien (Fig. II.1B). Les deux domaines étaient grossièrement séparés lors des phases de rifting par une zone peu subsidente mais immergée, la West Moroccan Arch (Fig. II.2 ; Frizon de Lamotte et al., 2008 ; Ghorbal et al., 2008 ; Saddiqi et al., 2009) dont le domaine du Haut Atlas de Marrakech (Marrakech High Atlas ; MHA ; Fig. II.1B) au Moyen Atlas tabulaire (« Tabular Middle Atlas » ; TMA ; Fig. II.1B) est un témoin. C'est donc l'ouverture du domaine téthysien qui nous intéressera ici.



**Figure II.2: Carte structurale du Maghreb présentant les principaux accidents triasico-liasiques des domaines d'ouverture atlantique et téthysien (d'après Frizon de Lamotte et al., 2000 et 2009); CAMP = Central Atlantic Magmatic Province (≈200 Ma)**

#### i. Développement des bassins téthysiens

Le premier épisode de rifting a eu lieu du Permien supérieur au Rhétien et se poursuit par les dépôts de la plateforme carbonatée du Sinémurien. Il se développe principalement par réactivation de failles hercyniennes en formant des grabens et héli-grabens se remplissant de dépôts détritiques dans le Moyen Atlas et le Haut Atlas Central, et de dépôts évaporitiques dans le domaine de l'Atlas Saharien (figure II.3 ; Zizi, 1996 ; Bracène et al., 2003 ; El Harfi, 2006 ; Frizon de Lamotte et al., 2008). Dans le domaine du Haut Atlas Oriental et du Pays des Horst (région d'Oujda), l'épaisseur des dépôts triasiques laisse entendre que cet épisode s'y exprime très peu (Fig. II.3). Les dépôts du Permo-Trias forment des niveaux détritiques d'une centaine de mètres (Warme, 1988 ; Oujidi et Elmi, 2000 ; Oujidi et al., 2006). Des coulées basaltiques et doléritiques associées à la province magmatique de l'Atlantique central, d'âge triasico-liasique (CAMP ; Fig. II.2) accompagnent cet épisode.

Le second épisode de rifting qui débute au cours du Jurassique inférieur et s'étend jusqu'au début du Jurassique moyen, affecte l'ensemble du domaine téthysien de manière plus homogène (Frizon de Lamotte et al., 2008). Dans la plupart des bassins téthysiens il est bien plus conséquent que la première phase notamment dans le Haut Atlas Oriental et au nord du Moyen Atlas (Zizi, 2002 ; Fig.

II.3). Au Moyen atlas, le basculement de blocs au Toarcien (El Hammichi et al., 2002) entraîne la mise en place d'une importante subsidence tectonique. Celle-ci est également importante dans le domaine du Haut Atlas Oriental (Warme, 1988) et dans le domaine des Ksour (Yelle-Chaouche et al., 2001) où se développent au cœur des grabens des bassins séparés par des hauts fonds (Du Dresnay, 1971 ; Salahane, 1978 ; Yelle-Chaouche et al., 2001). L'ouverture des bassins du Haut Atlas Central et Oriental au Jurassique est uniforme et contrôlée par un ensemble de failles normales obliques et E-W de transfert. L'ouverture se fait selon un système de « pull-apart » selon Laville (1985) ou en régime extensif pur selon Warme (1988) à transtensif WNW-ESE d'après (El Kochri et Chorowicz, 1996 ; Benammi et El Kochri, 1998).

La sédimentation lors du second épisode de rifting est caractérisée par d'épaisses séries carbonatées du Toarcien au Bajocien (Fig. II.3). Une régression suivie d'une transgression majeure sont enregistrées au début du Toarcien et s'accompagne d'un confinement des eaux profondes (Sebane et al., 2007 ; Reolid et al., 2012). Des dépôts marno-calcaires du Jurassique moyen attestent de la poursuite du régime de sédimentation marin et permet de mettre en évidence la poursuite de l'ouverture dans les sillons atlasiques (Favre et Stampfli, 1992 ; Bracène et Frizon de Lamotte, 2002 ; Zizi, 2002). Les Haut Plateaux sont eux-mêmes immergés et se met en place la « dalle dolomitique du Jurassique moyen des Hauts Plateaux » (figure II.4 ; Frizon de Lamotte et al., 2008, 2009).

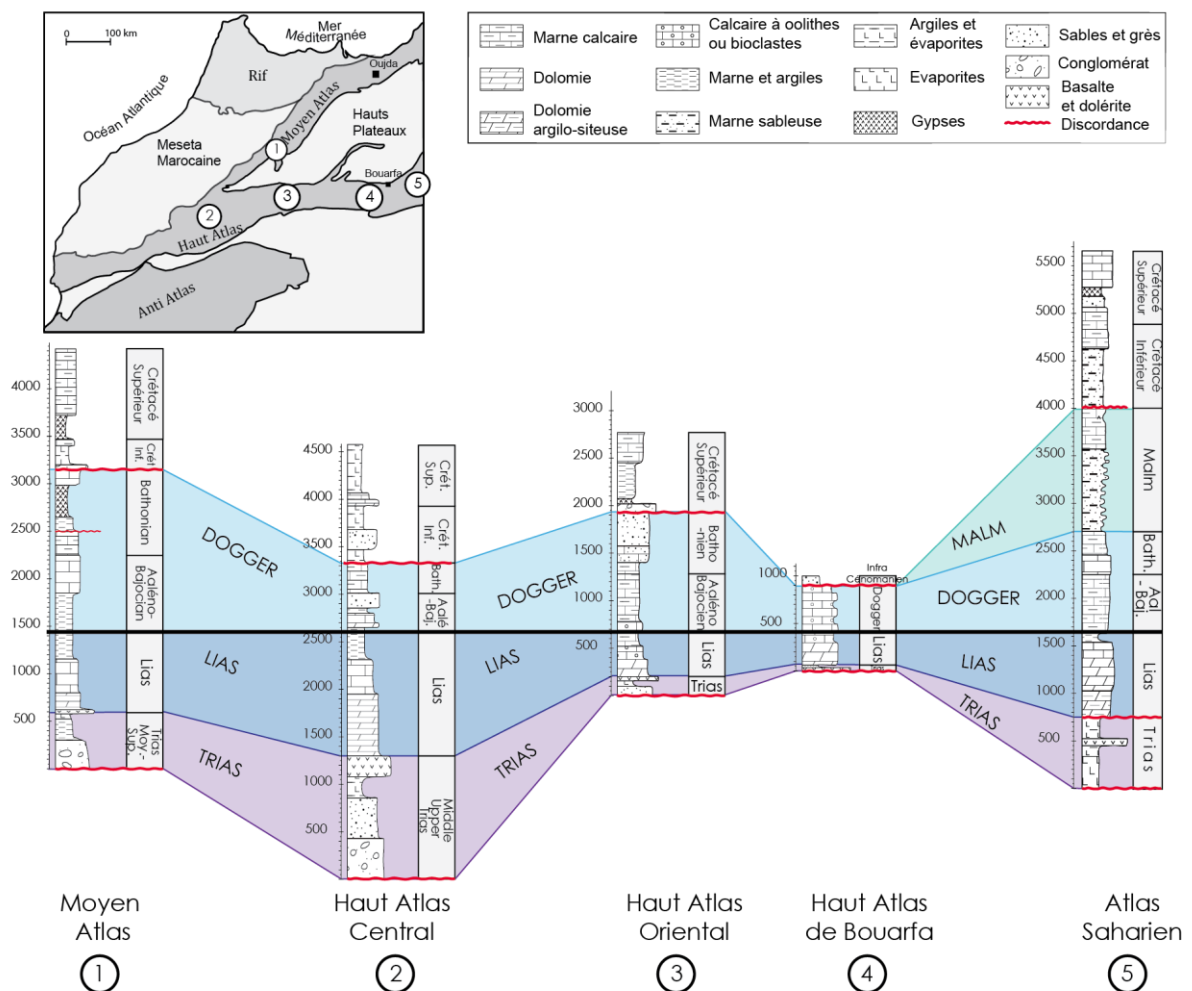


Figure II.3 : Logs synthétiques des principaux domaines du Maroc oriental. Les logs 1, 2, 3 et 5 sont issus d'une synthèse bibliographique (Zizi, 1996 ; Frizon de Lamotte et al., 2000 ; Bracène et al., 2003 ; El Harfi et al., 2006 ; Ouarhache et al., 2012)

La phase de rifting s'achève au cours du Jurassique moyen (Bathonien) et se manifeste par l'arrêt de la sédimentation marine qui passe alors à un régime fluvial. Celui-ci s'accompagne de la mise en place de « couches rouges » correspondant à un retrait de la Téthys (Fig. II.3, II.4 ; Choubert et Faure-Muret, 1962). Une activité magmatique du Jurassique moyen à supérieur entraînerait un soulèvement/bombement pouvant être associé au retrait général des eaux (Fig. II.3 ; Barbero et al., 2007 ; Frizon de Lamotte et al., 2009 ; Saddiqi et al., 2009).

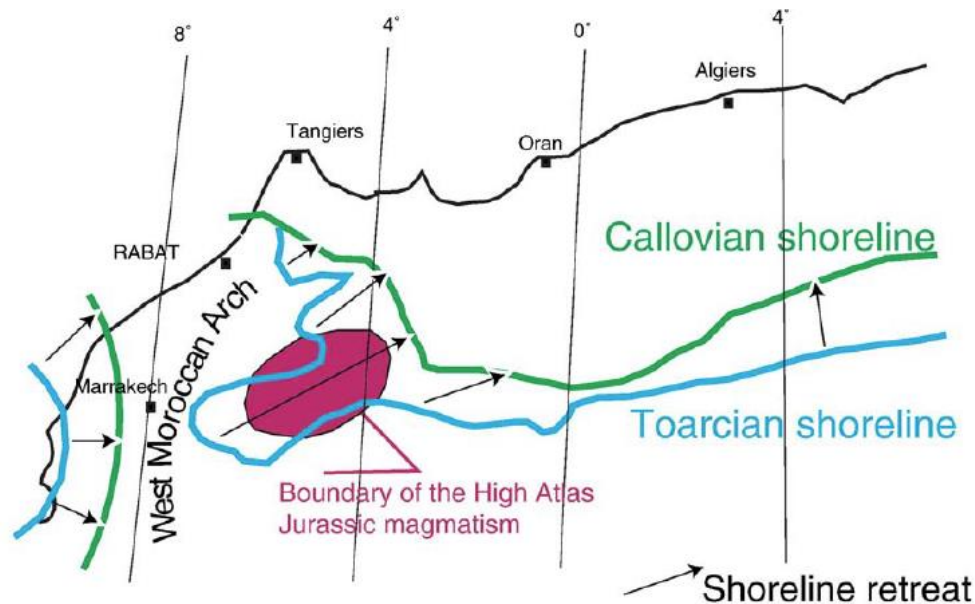


Figure II.4: Carte du déplacement de la ligne de cote de la fin du Jurassique inférieur à la fin du Jurassique moyen (Frizon de Lamotte, 2009).

La sédimentation continentale se poursuit jusqu'au Crétacé inférieur puis l'évènement transgressif du Crétacé supérieur entraîne à nouveau une immersion du domaine téthysien et atlantique marocain imposant ainsi une légère subsidence (Frizon de Lamotte et al., 2008 ; Ghorbal et al., 2008 ; Saddiqi et al., 2009). Au Cénomano-Turonien, de nouveaux dépôts calcaires se mettent alors en place en discordance sur le Jurassique (Fig. II.3). Ces dépôts forment un repère remarquable sur l'ensemble du domaine.

## ii. Inversion des bassins atlasiques téthysiens et style de la déformation

Le début de la remontée de la plaque africaine vers l'Europe au Crétacé inférieur n'entraîne aucune déformation majeure. Les premiers indices de déformation sont observés au Crétacé supérieur (Sénonien) sans réelle modification de la topographie (Frizon de Lamotte et al., 2000, 2008). La formation des reliefs atlasiques débute lors d'un épisode Eocène supérieur et n'est effective qu'au cours d'un épisode de déformation au Plio-Quaternaire (Laville et Piqué, 1992 ; Saint Bézar et al., 1998 ; Frizon de Lamotte et al., 2000, 2008). Le comportement de la déformation entre ces deux épisodes est encore mal contraint dans le temps par manque de repères stratigraphiques. Certains auteurs estiment que la déformation est continue depuis l'Oligo-Miocène (Beauchamp et al., 1999 ; Benammi et al., 2001). Toutefois, un épisode intermédiaire de déformation, qui a été mis en évidence récemment dans l'avant-pays méridional du Haut Atlas de Marrakech par Leprêtre et al. (2015) atteste d'un épisode de surrection au Miocène inférieur à moyen. Celle-ci entraîne la mise en place de nappes

gravitaires et de plis au front de ces nappes. Ces structures sont recouvertes, en discordance, par des dépôts du Miocène supérieur mettant ainsi en lumière une potentielle période de calme tectonique.

Une anomalie lithosphérique thermique initiée à partir du Miocène provoque un soulèvement conséquent du domaine atlasique marocain et principalement du Haut Atlas de Marrakech et Central et Moyen Atlas (Zeyen et al., 2005 ; Urchulutegui et al., 2006 ; Missenard et al., 2006, 2008 ; Babault et al., 2008). Ce phénomène permet d'expliquer la topographie de l'Atlas marocain qui apparaît trop importante pour l'épaisseur crustale qui la soutient.

Le taux de déformation dans la chaîne est de 10 à 20% dans le Haut Atlas de Marrakech (quelques kilomètres ; Missenard et al., 2007) à 35% dans le Haut Atlas Central où il est le plus fort (30 à 35 km pour Beauchamp et al., 1999 et 10 à 20 km pour Benammi et al., 2001). Dans l'Atlas Saharien, le raccourcissement est de 13 km (Bracène et Frizon de Lamotte, 2002). Dans le Moyen Atlas le raccourcissement a été estimé par Gomez et al. (1998) à près de 5 km, principalement accommodé dans le Moyen Atlas plissé et contrôlé par l'accident sud moyen atlasique, une paléo faille normale contrôlant la mise en place de l'hémi-graben du Moyen Atlas.

Le raccourcissement de la chaîne atlasique est contrôlé par l'inversion des structures héritées de l'épisode de rifting téthysien et par le comportement rhéologique du socle. Cet héritage entraîne l'hétérogénéité du mode et du taux de raccourcissement (Hafid et al., 2006 ; Saint Bézard et al., 1998 ; Frizon de Lamotte et al., 2000, 2008 ; Missenard et al., 2007 ; figure II.5). L'essentiel de l'accommodation se fait au niveau des structures frontières : l'accident nord atlasique (« North Atlasic Front » = NAF) et l'accident sud atlasique (« South Atlasic Front » = SAF).

Le NAF est une structure discontinue sur l'ensemble de l'Atlas marocain (Fig. II.5). Alors qu'il est orienté E-W dans le domaine atlantique, il se divise en deux embranchements et tourne en NE-SW au niveau du Moyen Atlas et reste E-W au niveau du Haut Atlas Central. Un schéma similaire s'observe à la transition entre le Haut Atlas Oriental et le Haut Atlas de Bouarfa (Fig. II.5B et II.6) puis entre le Haut Atlas de Bouarfa et l'Atlas Saharien (Fig. II.5B). Le SAF en revanche semble être plus uniforme et se suit du WHA jusqu'à Tunis dans l'Atlas tunisien.

Le style de la déformation correspond principalement à une tectonique de socle (thick-skinned) dans le Haut Atlas Marocain et de couverture (thin-skinned) dans l'Atlas Saharien au dessus des épais dépôts évaporitiques triasico-liasiques (Bracène et al., 1998 ; Frizon de Lamotte et al., 2000 ; Teixell et al., 2003).

La déformation du Haut Atlas marocain a principalement été définie au niveau du SAF et des tronçons plissés d'avant-pays (Saint Bézard et al., 1998 ; Frizon de Lamotte et al., 2000 ; Teixell et al., 2003 ; Missenard et al., 2007). Un découplage du socle paléozoïque ductile et du socle précambrien cassant induit les principales évolutions du style de la déformation (Fig. II.5).

Notons qu'entre le Haut Atlas Central et le Haut Atlas Oriental s'opère une modification :

- de l'orientation de la chaîne (ENE-WSW pour le Haut Atlas Central et E-W dans le Haut Atlas Oriental)
- de l'importance des reliefs : ils sont plus exprimés dans le Haut Atlas Central que dans le Haut Atlas Oriental. Le cœur du Haut Atlas Central est davantage soulevé et déformé entraînant une déformation du socle sous jacent (Teixell et al., 2003)
- du style de déformation et du taux de raccourcissement : ils apparaissent très variables, notamment au niveau des fronts (Fig. II.5) où le découplage de la couverture et du socle est possible pour le CHA (Teixell et al., 2003) et pas pour le EHA (Saint Bézard et al., 1998).

La distinction du Haut Atlas de Bouarfa s'inscrit dans une logique similaire.

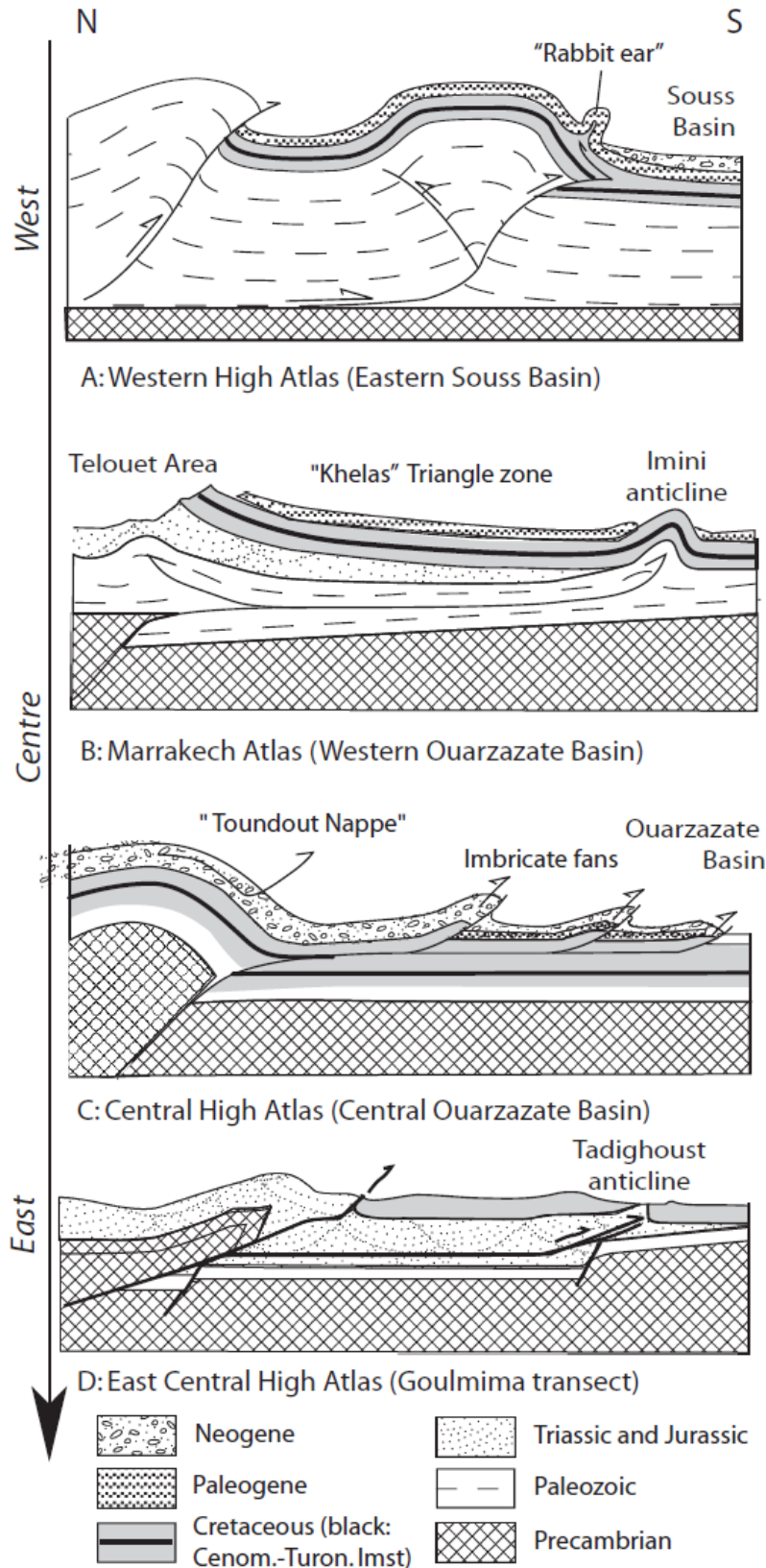


Figure II.5 : Evolution des styles de déformation le long du Front Sud Atlasique : A = le Haut Atlas Occidental (Western High Atlas) ; B = Haut Atlas de Marrakech ; C = Haut Atlas Central ; D = Haut Atlas Central/Oriental (Saint Bezar et al., 1998 ; Missenard et al., 2007 ; Frizon de Lamotte et al., 2008)

### **A.3) Le Haut Atlas de Bouarfa**

Le Haut Atlas de Bouarfa se distingue du Haut Atlas Oriental par l'évolution des reliefs et géométries de la déformation dans la chaîne.

Le cœur du Haut Atlas de Bouarfa est caractérisé par la présence d'une vaste plaine, la plaine du Tamlelt, qui constitue un affleurement ( $\approx 2000 \text{ km}^2$ ) de socle du Paléozoïque inférieur (figure II.6). Orienté E-W comme le Haut Atlas Oriental, le Haut Atlas de Bouarfa est le domaine où s'initie, au niveau du NAF, près de Bouarfa, le changement d'orientation de la chaîne atlasique pour suivre la direction NE-SW de l'Atlas Saharien. Mais ce qui distingue le plus le Haut Atlas de Bouarfa du reste de la chaîne est sa topographie (figure II.7). En suivant la topographie du EHA, la diminution des reliefs en direction de Bouarfa est frappante. Ainsi, bien que ce domaine soit bordé par les accidents majeurs, le NAF et le SAF, qui délimitent la chaîne atlasique, le Haut Atlas de Bouarfa présente la plus faible topographie du système du Haut Atlas (altitude moyenne approximative à 1450 m). Le point culminant du Haut Atlas de Bouarfa est le Jbel Bouarfa (1830 m) situé sur le front nord au-dessus de la ville de Bouarfa. La plaine du Tamlelt est le domaine le plus bas à une altitude moyenne de 1050 m. Aucun relief majeur, en dehors de ceux qui se concentrent sur les fronts ne vient perturber cette pénéplaine. Seuls quelques plateaux liasiques localisés dominent la plaine du cœur de la chaîne (Fig. II.6, II.7). Ces plateaux peuvent atteindre 1600 m d'altitude. L'altitude moyenne de la plaine du Tamlelt est inférieure à celle des Hauts Plateaux (1250 m).

La couverture mésozoïque est très peu développée dans le Haut Atlas de Bouarfa et n'est déformée que sur les fronts et principalement sur le front Nord (Fig. II.6, II.7). Sur ce point, le Haut Atlas de Bouarfa se rapproche du Haut Atlas Oriental où les hauts reliefs sont également localisés sur le front Nord (Fig. II.7). L'épaisseur des dépôts enregistrée à l'actuel, en particulier celle du Trias, est particulièrement faible comparée au reste de l'Atlas (Fig. II.3)

Ce domaine de l'Atlas a été peu étudié. Le socle paléozoïque a néanmoins été décrit par Houari et Hoepffner (2003) qui mettent en évidence une dichotomie majeure à l'hercynien entre le Nord du Haut Atlas de Bouarfa qui comprend aujourd'hui le front Nord, le cœur du Tamlelt et le Tamlelt au Sud de Mengoub (figure II.6 et II.8). Le cœur du Tamlelt était une zone de décrochement dextre comprise dans la zone atlasique de cisaillement paléozoïque (figure II.9 ; APTZ ; Piqué et Michard, 1989 ; Michard et al., 2008). Cette zone marque la séparation entre le domaine de la Méséta varisque au Nord (comprenant le Nord du Haut Atlas de Bouarfa, Fig. II.8 et II.9) et le craton saharien au Sud (comprenant le Sud du Haut Atlas de Bouarfa).

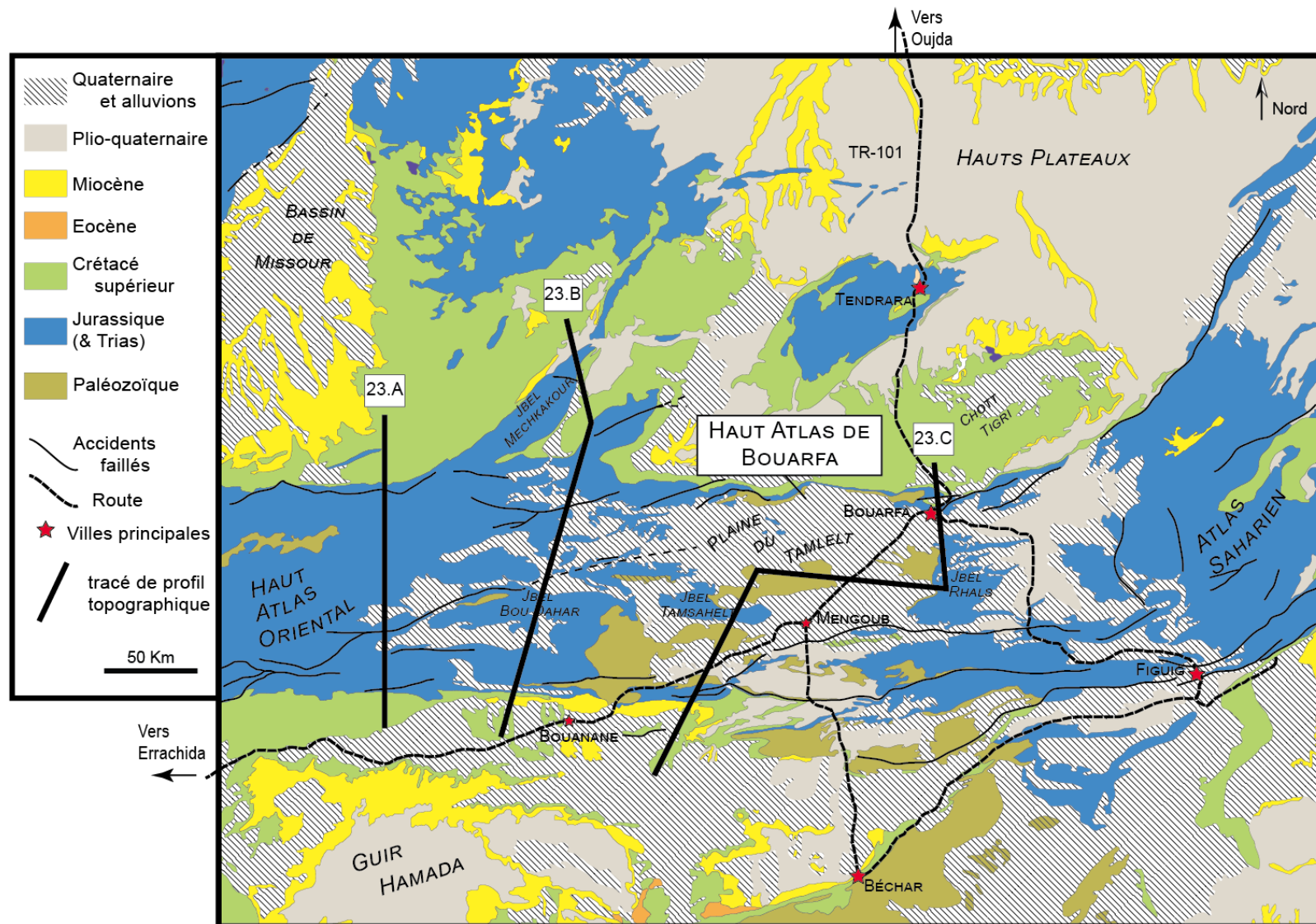


Figure II.6 : Carte géologique simplifiée présentant le Haut Atlas de Bouarfa compris entre le Haut Atlas Oriental à l'ouest et l'Atlas Saharien à l'est (d'après la carte au 1/1000000).



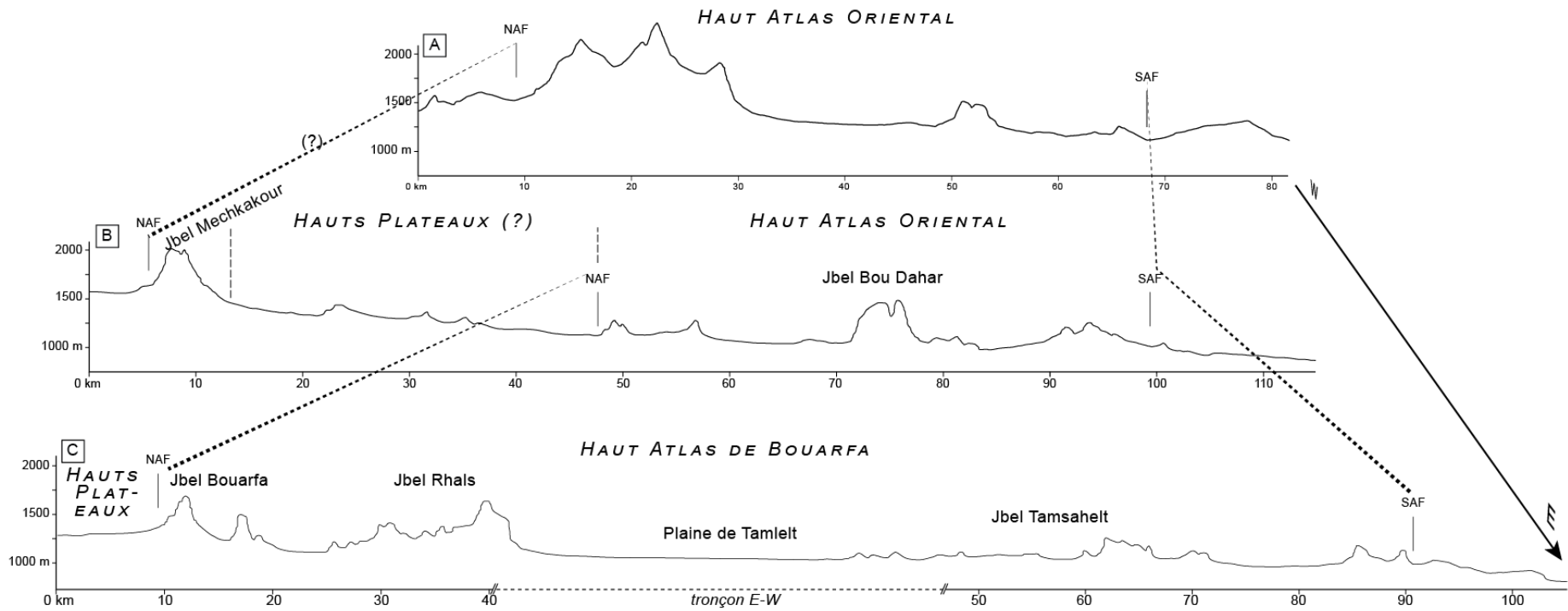


Figure II.7 : Evolution W-E des profils topographiques N-S du Haut Atlas Oriental et de Bouarfa. Les principales évolutions s'observent au niveau des reliefs septentrionaux et du cœur de la chaîne.

Au cours du mésozoïque cette distinction aboutit à la mise en place d'un remplissage très contrasté sur le domaine (figure II.10 ; Du Dresnay, 1971 ; Salahane, 1978). L'histoire du remplissage sédimentaire dans le domaine de la plaine du Tamlelt se distingue du domaine atlasique du Haut Atlas et Saharien (Choubert et Faure-Muret, 1962 ; Du Dresnay, 1971). Elle débute au Permo-Trias avec la mise en place de dépôts détritiques arkosiques qui recouvrent une grande partie du Maroc oriental, de la plaine du Tamlelt au pays des horsts d'Oujda et qui sont liés à la pénéplation du massif hercynien. Au Lias (Pliensbachien), l'architecture du domaine commence à se différencier suite à l'importante transgression du Lias moyen à supérieur. Celle-ci est contrôlée par les arrivés marines depuis les fosses rifaines au Nord et se caractérise par la mise en place de niveaux dolomitiques (Choubert et Faure-Muret, 1962). La zone de cisaillement interne sépare deux domaines fortement subsidents au Lias dont l'un, très étroit au Nord, suit la zone de jonction entre l'APTZ et la Meseta (Fig. II.10). Du Dresnay (1971) décrit dans ces fosses, principalement à l'Est de Bouarfa et du Jbel Rhals, près de 1000 m de dépôts liasiques. Au Nord se met alors en place une plateforme épicontinentale où se trouve l'île de Bouarfa et dont l'arrêt de la sédimentation s'observe au tout début du Toarcien. Au Jurassique moyen la sédimentation reprend et se dépose dans les domaines peu subsidents la « dalle calcaro-dolomitique des Hauts Plateaux » d'une épaisseur moyenne de 250 m (Du Dresnay, 1971) tandis que dans les sillons subsidents se déposent près de 1450 à 1900 m de séries marines aaléno-bathonniennes. Le Haut Atlas de Bouarfa est donc considéré comme un domaine de haut fond entre les sillons atlasiques plus subsidents.

La période cénozoïque associée à la phase atlasique est très peu étudiée à Bouarfa. Une phase de soulèvement au Quaternaire est reconnue et associée à la formation de nombreux effondrements (Du Dresnay, 1965). Les quelques observations de la région ont proposé que le domaine de Bouarfa était affecté par un décrochement dextre et chevauchant à vergence Nord lors de la phase compressive atlasique (Michard et Raddi, 2011).

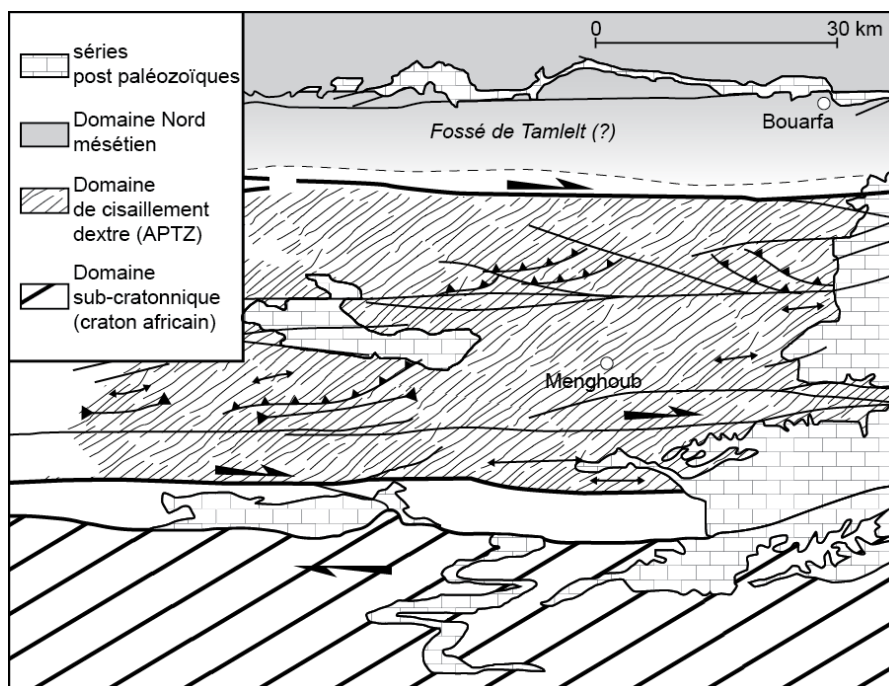
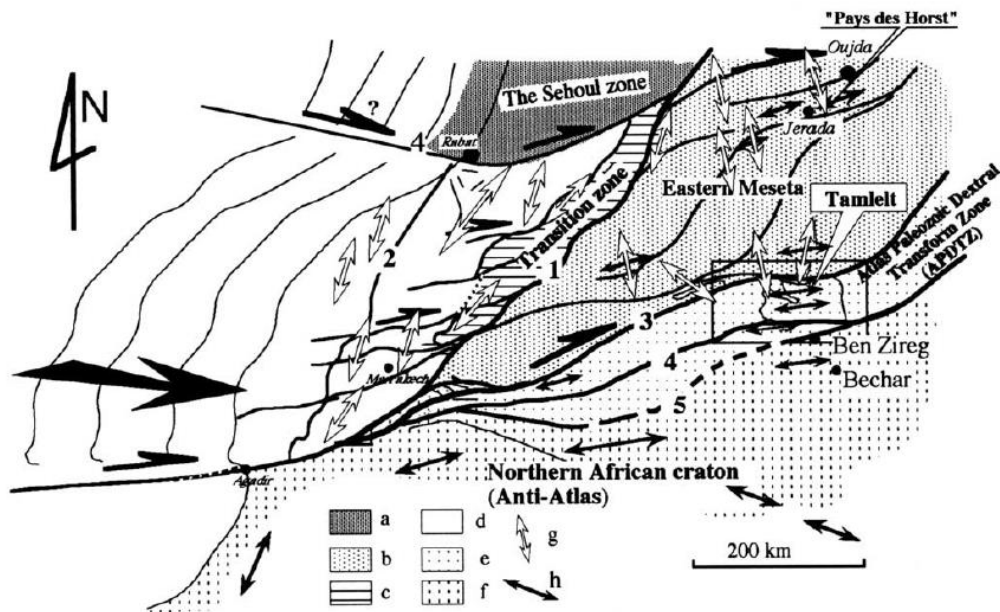
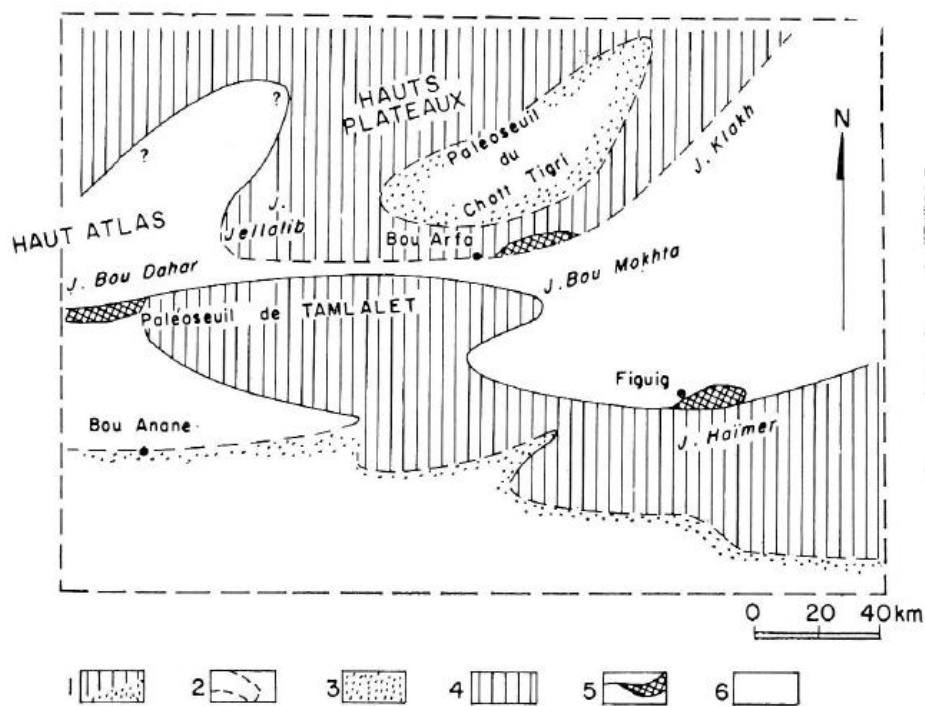


Figure II.8 : Principales unités structurales et accidents actifs à l'hercynien (d'après Houari et Hoepffner, 2003)



**Figure II.9 :** Modèle structural de l'évolution de la chaîne hercynienne durant le Carbonifère supérieur au Maroc d'après Houari et Hoepffner, 2003. 1 = ceinture orogénique Est-Marocaine (d'après Laville et Piqué, 1991); 2 = Zone cisailée dextre ouest-mésétienne (d'après Laville et Piqué, 1991); 3, 4 et 5 = Zone transformante paléozoïque de l'Atlas (d'après Piqué et Michard, 1989); (a) = le domaine de Sehouf composé des roches paléozoïques déplacées le long de (2) au cours du Paléozoïque; (b) = Méséta Orientale, paléo Hauts Plateaux, où les séquences turbiditiques du Paléozoïque moyen ont été déformées au Dévonien terminal; (c) = domaine de transition où le métamorphisme a été daté à Azrou à 320 Ma; (d) = Nord du Maroc central déformé au Carbonifère moyen; (e) = zone de décrochement dextre paléozoïque de l'Atlas (APT) modérément déformée au Carbonifère supérieur – Permien Inférieur; (f) = L'Anti Atlas forme la zone périphérique du craton nord africain, déformée à l'orogénèse panafricaine, moyennement plissée lors de l'orogénèse varisque; (g) = domaine plissé du Dévonien supérieur westphalien; (h) = chaîne plissée du Carbonifère supérieur – Permien inférieur.



**Figure II.10 =** Schéma paléogéographique du Lias moyen dans le Haut Atlas de Bouarfa et les Hauts Plateaux: 1,2 = terres émergées ou hauts fonds; 3 = faciès de bordure des sillons atlasiques; 4 = faciès de plateforme épicontinentale; 5 = récifs; 6 = faciès plus profonds (Du Dresnay, 1971; Salahane, 1978)

## II.B : METALLOGENIE DU MANGANESE

### B.1) Le manganèse : caractéristiques, abondance et géochimie de surface

Le manganèse ( $^{55}\text{Mn}$  :  $[\text{Ar}]^{18} 3d^5 4s^2$ ) est un élément d'abondance mineur dans la croûte terrestre, de 0,06 à 0,17 pds% (Taylor et McLennan, 1995), soit le 3<sup>ème</sup> plus abondant métal de transition derrière le titane et le fer avec lequel il présente de nombreuses affinités. A ce titre, dans la classification géochimique des éléments, il se classe parmi les éléments sidérophiles. Le manganèse possède d'étonnantes propriétés géochimiques qu'il doit notamment à la diversité de ses états de valence. En effet, dans la nature, le Mn se trouve sous ses valences 2+, 3+ et 4+ ce qui ne représente même pas la moitié des états que peut prendre cet élément (-3 à +7). Ces caractéristiques l'amènent à se retrouver sous de nombreuses formes, minérales et aqueuses, dans une grande diversité d'environnements et en permanence remobilisé au gré des processus géologiques. Des évolutions climatiques à l'oxygénation des océans, le manganèse est l'un des témoins les plus fiables des événements marquant l'évolution de la surface de la Terre et ceux à toutes les échelles de temps.

Le  $\text{Mn}^{2+}$  est l'espèce dominante du manganèse sur Terre. De par son rayon ionique (0,82 Å, Shannon et Prewitt, 1969 ; Li, 2000 ; figure II.11) proche de celui d'éléments plus abondants comme Ca et Mg et surtout Fe (Fig. II.11), il peut se trouver, par substitution, en concentration mineure dans de nombreux minéraux tels que la calcite, dolomite ou encore les silicates ferromagnésiens (exemple : biotite 0,1 à 0,5% de Mn). Or, ces minéraux sont les phases dominantes de nombreux milieux géologiques expliquant ainsi que le manganèse soit un élément quasi incontournable dans tous les environnements géologiques. Le tableau II.1 indique les teneurs moyennes de manganèse dans différents réservoirs.

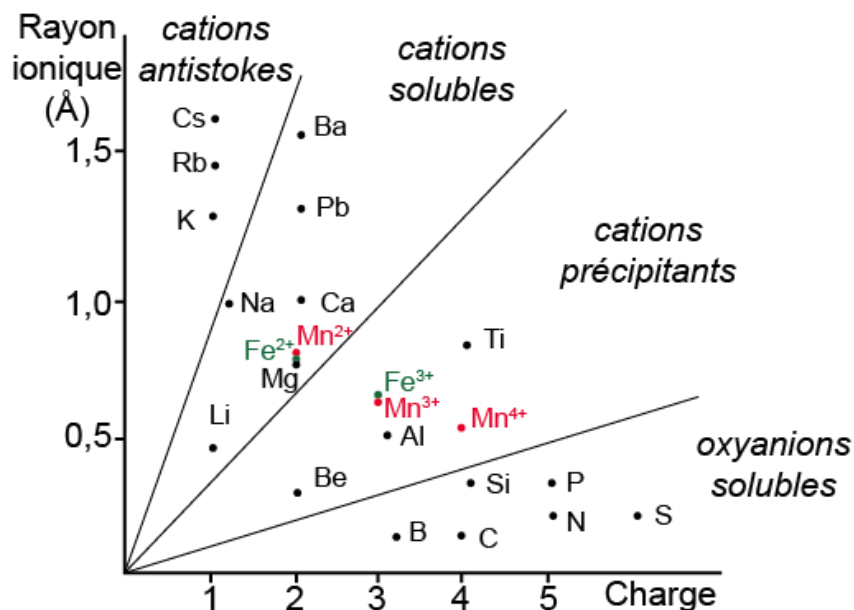


Figure II.11: Distribution des éléments en fonction de leur valence et de leur rayon ionique (Diagramme de Goldschmidt)

Tableau II.1 : Distribution du Mn et du Fe à travers différents environnements géologiques. (1 = McDonough et Sun, 1995 ; 2 = Taylor et McLennan, 1995 ; 3 = Li, 2000 dans Maynard, 2014 ; 4 = Peacor, 1972 ; 5 = Gromet et al., 1984 ; 6 = Taylor et McLennan, 1985)

Réservoirs et lithologies (ref.)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Mn/Fe
Chondrite Carbonatée (1)	1920	181000	0,011
Croute supérieure archéenne (2)	1400	62200	0,023
Manteau Supérieur (3)	1000	64000	0,016
Croute océanique (3)	1300	81000	0,016
Croute continentale inférieure (2)	1700	82400	0,021
Croute continentale supérieure (2)	600	35000	0,017
Basalte (3)	1550	83000	0,019
Andésite d'arc insulaire (3)	1100	58000	0,019
Granodiorite (4)	542	20132	0,027
Granite (3)	390	21100	0,018
Sable (3)	850	35000	0,024
NASC (5)	981	39600	0,025
PAAS (6)	852	96500	0,009
Greywackes (4)	690	40588	0,017
Calcaire	420	9500	0,044
Sédiment océanique (3)	2700	36000	0,075
Bauxite (4)	1000	125000	0,008
Eaux de rivière (3)	0,0082	0,04	0,205
Eaux de mer (3)	0,000072	0,00025	0,288

Le rapport Fe/Mn est relativement stable dans les roches magmatiques et augmente dans les environnements de surface, notamment dans les milieux aqueux dont le milieu marin qui est un acteur important de la chimie du manganèse. La différenciation du Fe et du Mn se fait principalement au cours de l'oxydation/précipitation du Fe et du Mn et non par altération supergène sélective d'une roche mère (Krauskopf, 1957). Dans les environnements sédimentaires les propriétés géochimiques du Fe et du Mn se distinguent du point de vue cinétique (oxydation du Mn plus lente que celle du Fe) et thermodynamique (solubilités différentes ; Krauskopf, 1957 ; Hem, 1972). En effet, dans les environnements réducteurs, la solubilité du Mn est sensible à la concentration en  $\text{CO}_3^{2-}$  (formation de rhodochrosite ; figure II.12) tandis que celle du Fe est plus sensible à la présence de sulfures (formation de pyrite ; Fig. II.12 ; Hem, 1972 ; Maynard, 2014). Dans les environnements oxydants, le Mn est bien plus soluble que le Fe (Fig. II.12). Du point de vue cinétique, l'oxydation du Fe est plus importante que celle du Mn qui nécessite souvent d'être catalysée (Davies et Morgan, 1989 ; Morgan, 2005) via des précurseurs où le Mn peut s'adsorber, ou via des bactéries (Mandernack et al., 1995 ; Brouwers et al., 2000 ; Morgan, 2005). Ceci résulte en un transport plus important du manganèse dans les environnements supergènes, après les processus d'altération. Ainsi, les rivières se chargent en Mn dissout ou sous forme de particules (figure II.13). En arrivant au littoral, peu de Mn est piégé par les sédiments et le Mn des eaux continentales est exporté vers le milieu pélagique (Fig. II.13 ; Sundby et Silverberg, 1981). Ainsi, les eaux océaniques sont riches en Mn (72% sous formes  $\text{Mn}^{2+}_{\text{aq}}$  ou  $\text{MnCl}^+$  ; Créar et Barnes, 1974) soit près de 0,2 à 3 nmol.kg<sup>-1</sup> sous forme dissoute (Glasby, 2006). Le Mn marin provient des apports terrigènes (Fig. II.13 ; environ  $2,75 \cdot 10^{12}$  g.an<sup>-1</sup> de Mn

apporté au sédiment des fonds marins ; Bender et al., 1977) mais aussi des sources hydrothermales des fond marins et de l'altération des planchers océaniques ferromagnésiens (Campbell et al., 1988 ; Glasby, 2006). En raison de l'abondance d'agents se complexant avec le Mn et des hautes températures (>100°C), la solubilité du Mn est renforcée (celle du Fe un peu moins ; Crézar et al., 1985 ; Gammons et Seward, 1996). Ces circulations hydrothermales peuvent ainsi se déplacer sur des milliers de km, transportant le Mn en favorisant une distinction du Fe et Mn. Le milieu marin est un des principaux agents de séparation du Fe et du Mn mais aussi par rapport aux autres éléments (Borchert, 1970 ; Maynard, 2014). Par exemple le Fe précipite sous forme de silicates (chamosite) tandis que le Mn précipitera principalement sous forme d'oxydes en association avec de la silice (jaspe).

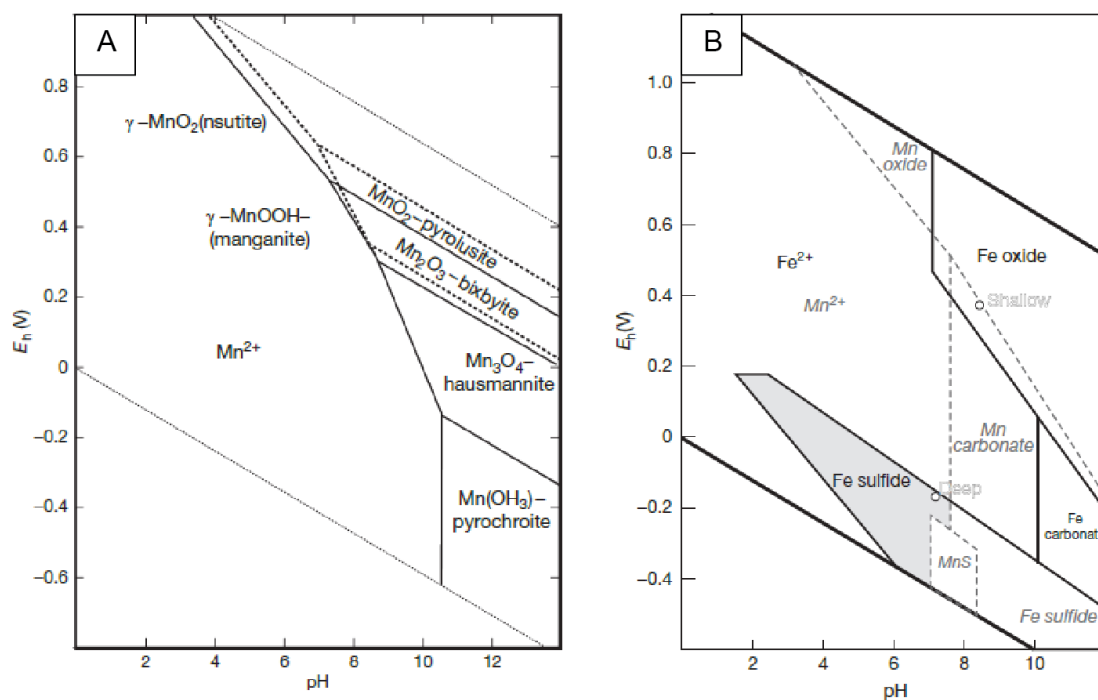


Figure II.12: Diagrammes Eh-pH A = domaines de stabilité des phases solides et dissoutes de Mn à 25°C et 1 atm (système Mn-H<sub>2</sub>O); B = Au système (A) ont été ajoutés S (2,000 mg/l SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), CO<sub>2</sub> (2,000 mg/l HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et Fe (Hem, 1972 ; Force et Maynard, 1991)

Dans le milieu pélagique, le Mn s'accumule par précipitation biogéochimique. Il forme des nodules d'oxyde de Mn de quelques décimètres autour de précurseurs d'oxy-hydroxydes de fer (Crézar et Barnes, 1974) qui se déposent sur le plancher océanique. Des encroûtements de Fe-Mn sont également observables, en association avec des niveaux alumino-argileux (Boström et Peterson, 1969 ; Glasby, 1988). Ce phénomène s'observe plus intensément depuis la fin du Miocène et serait lié aux changements de circulation des océans et l'oxygénation des eaux polaires profondes (Glasby, 1988 et 2006). Les encroûtements de Fe-Mn des fonds marins croissent à faible vitesse 1-10 mm/Ma (Koschinsky et Hein, 2003). Leur formation est contrôlée par la fluctuation des périodes glaciaires et interglaciaires (Roy, 2006).

Les précipitations d'oxy-hydroxydes de manganèse dans les eaux océaniques et marines peu profondes ont un impact majeur sur la chimie des éléments en traces des eaux. L'un des effets les plus marquants est l'accumulation de Ce<sup>4+</sup> à la surface de ces oxy-hydroxydes entraînant ainsi une importante anomalie négative en Ce dans les eaux (Dubinin, 2004).

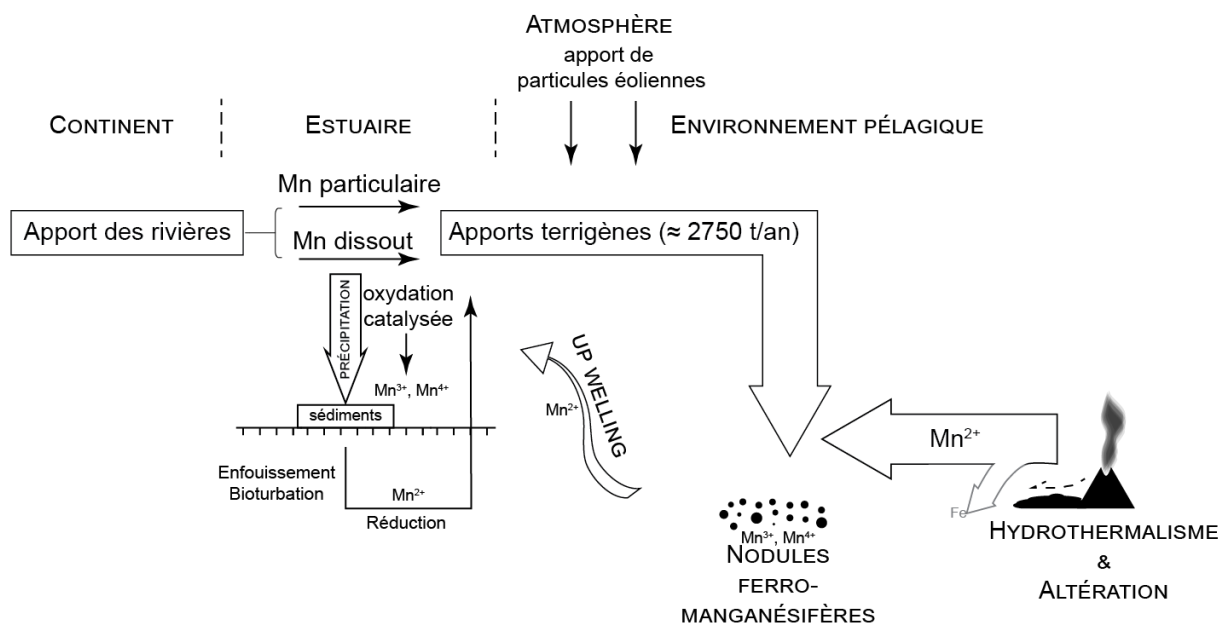


Figure II.13 : Modèle schématique du cycle du Mn (Bender et al., 1977 ; Sundby et al., 1981)

La multiplicité des facteurs de contrôle de la solubilité du Mn (état de valence, conditions Eh-pH, phases ligantes en solution, température des fluides) fait que le Mn peut précipiter dans de nombreux environnements (alcalin-oxydant ; alcalin-réducteur ; à température de surface ou températures > 100°C). Il en résulte une minéralogie du manganèse très variée.

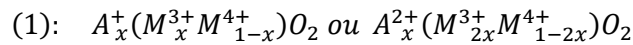
## B.2) Minéralogie du manganèse, minerais et intérêts économiques

NB : nous utiliserons le terme oxy-hydroxyde lorsque nous voudrions parler du groupe comportant sans distinction l'ensemble des phases d'oxydes ( $-O^{2-}$ ), d'hydroxydes ( $-OH$ ) et d'oxyhydroxydes ( $-O^{2-}OH$ ).

Les phases les plus riches en Mn sont les oxy-hydroxydes qui peuvent se former principalement à partir de la précipitation de Mn trivalent ou tétravalent. De par sa configuration électronique, le Mn tétravalent ( $3d^3$ ) présente un unique état de spin et forme toujours un complexe octaédrique avec les ions oxygènes avec lesquels il se complexe. Le Mn trivalent ( $3d^4$ ) a également tendance à former ce type de structure bien que celle-ci soit plus allongée par extension des liaisons axiales  $z^2$  provoquée par l'instabilité haut spin de l'électron supplémentaire (effet Jahn Teller ; figure. II.14 ; Kohler et al., 1997). Dans les oxydes, il est également possible de trouver du manganèse sous sa forme bivalente ( $3d^5$ ), ce dernier pouvant autant posséder une configuration en octaèdre qu'en tétraèdre. L'unité de base des oxydes de manganèse est donc l'octaèdre (Fig.II.14). Dans les oxydes, les octaèdres sont soit reliés par leurs arêtes uniquement, formant ainsi des **oxydes de manganèse en feuillets**(figure II.15) soit par leurs arêtes et sommets et forment des **oxydes de manganèse en tunnels**. Ces deux groupes sont les plus foisonnants en termes d'architecture cristalline. Les oxydes comportant dans leur structure des sites occupés par du manganèse trivalent et des sites à manganèse bivalent forment les oxydes à **structure en spinel**(à ne pas confondre avec le spinel  $\lambda$ - $MnO_2$ ).

Les oxydes de manganèse présentent souvent des déficits de charge associés à la substitution de  $Mn^{4+}$  par des ions tri- ou plus rarement bivalents (Zwicker et al., 1962 ; Pasero, 2005 ; Manceau et al., 2012). Pour compenser ce déficit, les oxydes de manganèse incorporent

fréquemment des cations dans leur structure. Pour les oxydes en tunnels, ces cations, sont de gros cations ou des molécules d'eau et se situent au cœur des tunnels (Post, 1999 ; Post et al., 2003). La structure générale des oxydes de manganèse en tunnels est alors :



Avec  $A = Na^+, K^+, Rb^+, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}$  ;  $M^{3+} = Mn, Fe, V, Cr, Al$  et  $M^{4+} = Mn$  (Pasero, 2005)

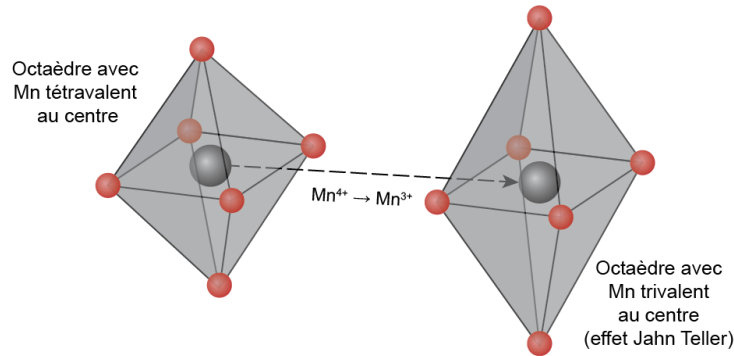


Figure II.14 : Unité structurale à la base des oxy-hydroxydes de manganèse : l'octaèdre  $[MnO_6]^{8-9-}$

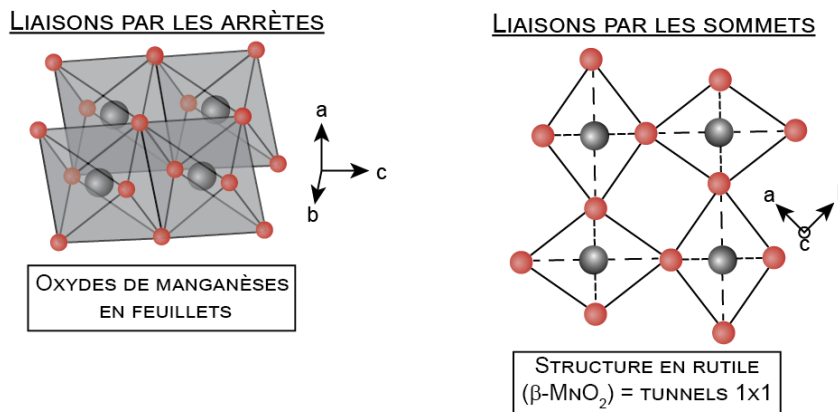


Figure II.15 : Liaisons à la base de l'architecture des oxydes de manganèse

i. Oxydes de manganèse en feuillets (phyllomanganates)

Ce groupe d'oxyde de Mn est très peu observé à Bouarfa, nous en ferons donc une description très succincte. Ils sont souvent formés par transformation ou en association de phyllo-silicates ou oxyhydroxydes d'aluminium (Ostwald, 1992). Le plus souvent ils se trouvent dans les environnements d'altération supergène (Cornell et Giovanoli, 1981 ; Post et Veblen, 1990 ; Michailidis et al., 1997) ou dans les nodules de manganèse des fonds marins en association avec todorokite et vernadite (Burns et Burns, 1977 ; Manceau et al., 2014). Les oxydes de manganèse en feuillets les plus fréquents dans le monde sont la birnessite ( $\delta\text{-MnO}_2$  ; figure II.16) et la lithiophorite (Fig. II.16). Cette dernière a la particularité d'être riche en Li.

La chalcophanite (Fig. II.16) est également un oxyde en feuillets fréquemment rencontré dans les domaines d'altération. Cet oxyde est hydraté et présente une structure complexe riche en



gros cations interfoliés. Elle est souvent décrite comme une phase hydratée zincifère (Ostwald, 1992 ; Post,1999) mais peut également comporter à la place de Zn, des teneurs importantes en Mg et/ou Ni (Ostwald et England, 1989). Elle se forme principalement en association de kaolinite et/ou en altération de phases manganésifères préexistantes. La chalcophanite zincifère est par ailleurs souvent le produit d'altération d'hausmannite zincifère (Ostwald, 1984 ; 1992).

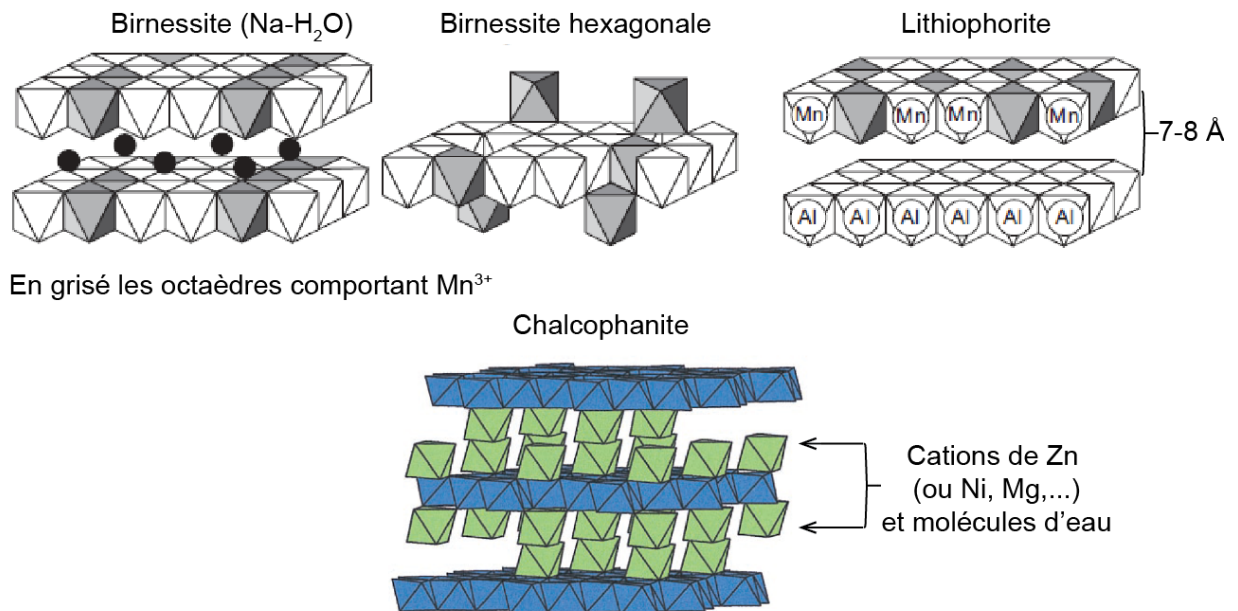


Figure II.16 = structure des principaux phyllosilicates (en haut :Manceau et al., 2012 ; en bas :Post, 1999)

ii. Oxydes de manganèse en tunnels (tectomanganates)

Il s'agit du groupe d'oxydes de manganèse le plus souvent observé à Bouarfa. Les tunnels se développent le long de l'axe c de l'oxyde. Suivant l'axe a et l'axe b se développent des rangées d'octaèdres reliés entre eux par leurs arrêtes.

-Tunnels 1x1 :

La pyrolusite ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) est un (di)oxyde de manganèse très stable et d'une grande homogénéité chimique. C'est un type d'oxyde de manganèse en tunnels particulier puisqu'il ne comprend que des octaèdres reliés entre eux par leurs sommets (Fig. II.15). La pyrolusite possède ainsi une structure quadratique proche du rutile (P4/mnm). Cette structure ne lui permet pas d'incorporer de trop gros cations dans les tunnels.

La pyrolusite s'observe dans des environnements variés (supergène, systèmes « hydrothermaux de basse température » ; Post, 1999). Elle est souvent sous forme de fines baguettes prismatiques qui sont issues de la transformation d'une phase manganésifère préexistante (figure II.17).

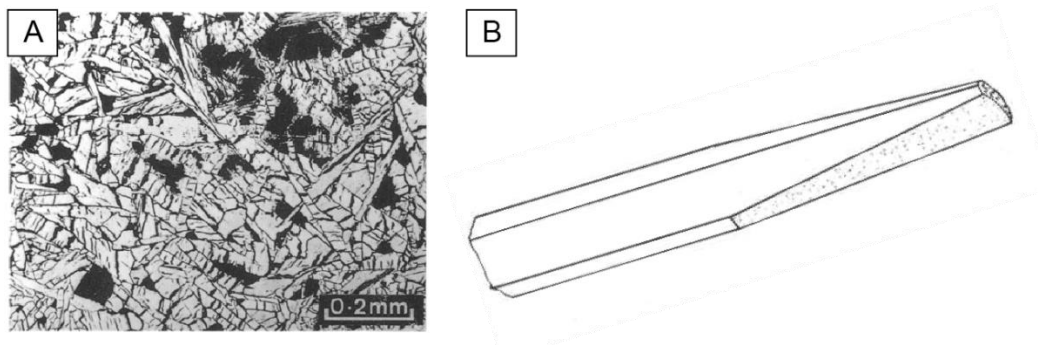


Figure II.17: A = Pyrolusite polycristalline observée au microscope en lumière réfléchie (Pilbara Manganese Group, Australie ; Ostwald, 1993); B = Pyrolusite en pseudomorphose de manganite, Lake Valley (Nouveau Mexique ; Fleischer et al., 1962)

-Tunnels 1x2 :

La ramsdellite ( $R\text{-MnO}_2$ ; figure II.18 ; Byström, 1949) est un minéral orthorhombique caractérisé par la présence d'octaèdres  $[\text{MnO}_6]^{8-}$  reliés par leurs arrêtes seulement selon les axes b et c. Contrairement à la pyrolusite, ce minéral comporte assez souvent des cations tels que Na, Ca ou Zn, dans sa structure en tunnels (Fleischer et al., 1962 ; Post, 1999). Cette phase est assez peu observée car elle s'altère assez souvent en pyrolusite. Elle-même précipite le plus souvent en altération de groutite ( $\alpha\text{-MnOOH}$ ) ce qui lui prodigue généralement une importante distorsion associée à l'effet Jahn-Teller (Kohler et al., 1997).

La ramsdellite est d'autant plus rare que souvent sa structure cristalline très hétérogène présente des défauts cristallins correspondant à des intercalations de « niveau de pyrolusite » (figure II.19). Ces intercalations sont nommées des « défauts de Wolff » (de Wolff, 1959). Une autre appellation minérale correspond à cette structure hétérogène notée  $\gamma\text{-MnO}_2 = \text{nsutite}$ . La proportion de défaut peut être variable (29 à 75% ; Julien et al., 2002). Cette phase est produite par l'altération de carbonates riches en Mn (Zwicker et al., 1962).

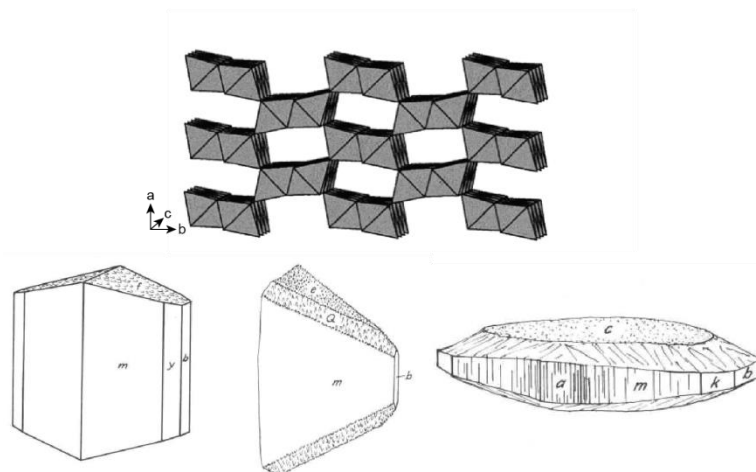
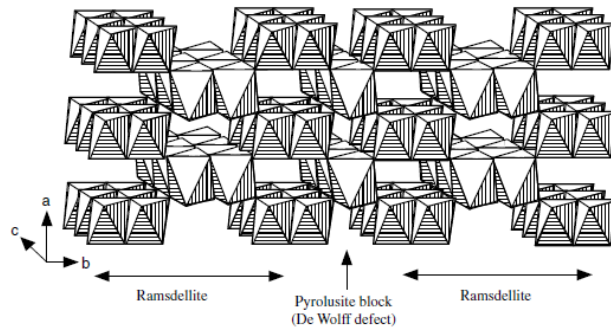


Figure II.18: Structure cristalline schématique de la ramsdellite (Post, 1999) et habitus de ramsdellite issue de transformation de groutite (b = (010) ; m = (110) ; y = (120) ; Fleischer et al., 1962)



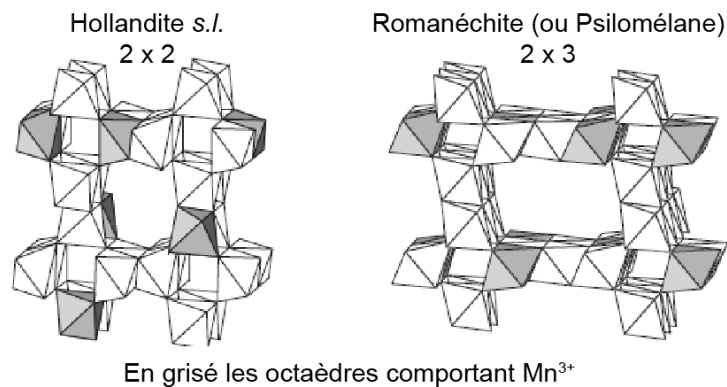
**Figure II.19 :** Représentation schématique de la structure cristalline de la nsutite possédant une intercalation de pyrolusite (= 1 défaut de Wolff) ; Julien et al, (2002)

-Tunnels 2x2 :

Cette structure, correspondant au polymorphe monoclinique  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>. Elle définit un ensemble de minéraux regroupés sous le nom d'hollandite s.l. (figure II.20). Dans ces phases, la présence d'octaèdres à Mn trivalent induit systématiquement la présence de gros cations dans les tunnels (Post, et al., 1982, 2003). Selon la formule (1), si A correspond à K<sup>+</sup> alors les tunnels correspondent à la cryptomélane, en revanche si A = Na<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup> ou Ba<sup>2+</sup> alors on obtient la structure de la manjiroite, coronadite et de l'hollandite s.s. respectivement.

-Tunnels 2x3 :

La structure 2 x 3 correspond à la romanéchite, anciennement psilomélane (Fig. II.20). Cette dernière nomination ne correspond plus aujourd'hui qu'à une structure à la cristallinité mal définie (Pasero, 2005). La romanéchite est un minéral monoclinique. Elle comporte dans ses tunnels des cations de barium et des molécules d'eau bien agencées, associées aux bordures des tunnels. Cette phase est le plus souvent en association d'hollandite, sous forme botryoïdale, dans des domaines fortement oxydés.



**Figure II.20 :** Structure des tunnels 2x2 et 2x3 (Manceau et al., 2012)

-Tunnels 3x3

Turner et Buseck (1981) permettent la distinction de la todorokite ((Na,Ca,K,Ba,Sr)<sub>0,3-0,7</sub>(Mn<sup>4+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Mg, Al)<sub>6</sub>O<sub>12</sub>.3,2-4,5H<sub>2</sub>O) comme appartenant aux oxydes à structure en tunnels à proprement parlé (figure II.21) la distinguant ainsi de la birnessite et buserite et vernadite (buserite et vernadite sont des phases structurellement très hétérogènes), ces phases se retrouvant souvent imbriquées dans le même environnement (les nodules marins de

manganèse ; Burns et al., 1983 ; Post, 1999). Cette structure cristalline (système monoclinique) peut accueillir de nombreux cations dans sa structure en tunnels. En compensation de la charge des nombreux cations piégés dans sa structure, le Mn de la todorokite est très souvent substitué par du  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  (Post et Bish, 1988).

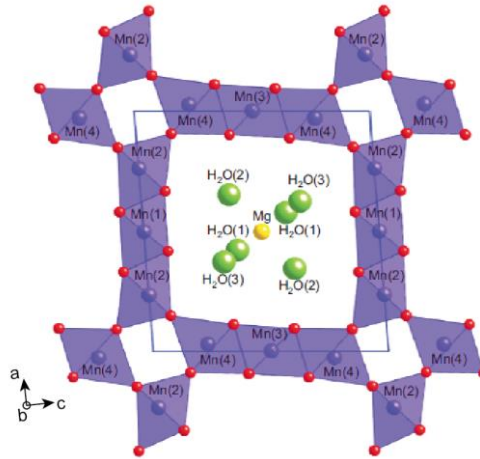


Figure II.21 : structure cristalline de la todorokite (Post et al., 2003)

### iii. Oxyhydroxydes de manganèse

Les oxyhydroxydes de manganèse ( $\text{MnOOH}$ ) sont des phases importantes car elles sont le principal produit de l'oxydation de  $\text{Mn}^{2+}$  dissout dans les milieux aqueux (marin) à  $\text{pH} \approx 8$  par la relation :  $4\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{O}_{2(\text{aq})} + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{MnOOH}_{(\text{s})} + 8\text{H}^+$  (Morgan, 2005). Toutefois ce produit peu stable est vite transformé en  $\gamma\text{-MnOOH}$  plus stable ou  $\gamma\text{-MnO}_2$  (Grill, 1982 ; Gramm-Osipov, 1997). La structure  $\gamma\text{-MnOOH}$  correspond à la manganite, le plus abondant des oxyhydroxydes de manganèse. Sa structure est voisine de celle de la pyrolusite mais les octaèdres sont uniquement composés de Mn trivalent et la moitié des oxygènes qui y sont liés est remplacée par des groupements hydroxyles (figure II.22 ; Post, 1999).

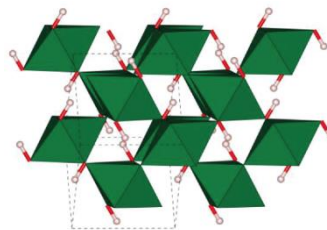


Figure II.22 : structure cristalline de la manganite avec en vert les octaèdres et en rouge et blanc les groupements hydroxyles (Kohler et al., 1997)

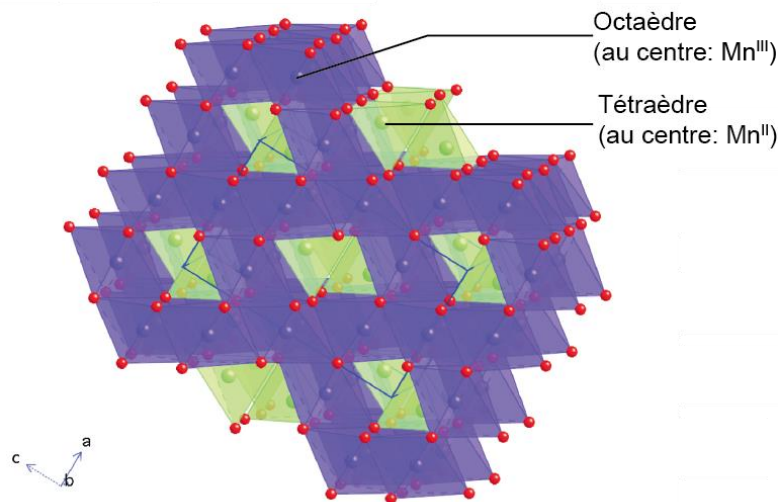
La manganite précipite dans de nombreux environnements. Ses origines diverses induisent une grande variété de textures et de couleurs. Elle peut se trouver sous forme de baguettes aciculaires, notamment en remplissage de structures filoniennes, ou plus microcristallines à pulvérulente en association avec des séries sédimentaires carbonatées (Hewett, 1972). La manganite apparaît plus abondante dans des minéralisations hypogènes, hydrothermales (Hewett, 1972 ; Post, 1999).

Le plus souvent la manganite s'altère en pyrolusite soit par modification des conditions d'oxydation soit par augmentation de la température (Fleischer et al., 1962 ; Yamada et al., 1986 ; Kohler et al., 1997). La température de transformation en laboratoire est atteinte entre 250°C et 350°C en fonction de la taille de la particule de manganite (nanoparticule à macroparticule ; Folch et al., 2005). Des irrégularités dans la structure de la pyrolusite sont souvent observables suite à cette transformation telle que la présence de microporosité ou la distorsion selon l'axe b, en raison de la présence de  $Mn^{3+}$  rémanent (Das Gupta, 1965 ; Champness, 1971). L'augmentation continue de la température entraîne la transformation de la pyrolusite en  $Mn_2O_3$  puis en hausmannite ( $Mn_3O_4$ ) vers 825°C (Das Gupta, 1965).

#### iv. L'hausmannite

L'hausmannite est un oxyde de manganèse possédant une structure chimique semblable à celle d'un spinel ( $Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4$ ), le cœur des sites octaédriques étant occupé par du Mn trivalent. La structure cristalline subit donc la distorsion relative à l'effet Jahn Teller allongeant ainsi la structure selon l'axe c (figure 23 ; Jarosch, 1987). L'hausmannite est un minéral de type spinel à réseau quadratique.

L'hausmannite est très souvent décrite dans les environnements hypogènes et hydrothermaux. Thermodynamiquement, elle peut précipiter dans la colonne d'eau, en milieu océanique (150-600 m ;  $T = 20$  à  $25^\circ C$ ) en faisant suite à un oxyhydroxyde précoce mais instable (Gramm-Osipov, 1997).



**Figure II.23 :** Structure cristalline de l'hausmannite, ici issue de la transformation d'une todorokite déshydratée à près de 550°C (Post et al., 2003)

#### v. Silicates de manganèse

Il existe très peu de silicates de manganèse notables. Outre la téphroïte ( $Mn_2SiO_4$ ) et la spessartine ( $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$ ) le nésosilicate le plus riche en Mn est la braunite ( $Mn^{2+}Mn^{3+}_6SiO_{12}$ ). Cette phase minérale quadratique se rencontre dans les systèmes hydrothermaux ou diagenétiques profonds (Hewett, 1972 ; Ostwald et Bolton, 1990).

## vi. Minéraux de manganèse : des minéraux utiles

Les minéraux de Mn et en particulier les oxydes, ont des intérêts économiques et environnementaux importants émanant de leurs propriétés cristallographiques.

L'intérêt de l'Homme pour les oxydes de manganèse (pyrolusite) remonte à la préhistoire quand leur utilisation se restreignait à la décoration, maquillage et catalyseur de la combustion du bois (Heyes, 2016). A notre époque, l'utilisation du manganèse est moins populaire mais n'en demeure pas moins importante. En 2013, la Commission européenne classe le Mn parmi les matériaux critiques les plus importants du point de vue économique (figure II.24).

Les oxydes de manganèse sont toujours utilisés en cosmétique ou décoration et dans les batteries de lithium comme catalyseurs et électrodes (Armstrong et Bruce, 1996 ; Julien et al., 2004). Cette dernière application est à l'origine des nombreuses études qui ont été réalisées sur les propriétés cristallographiques de ces phases. Ces dernières mettent également en évidence les étonnantes capacités de sorption des oxydes de manganèse rendant ces derniers favorables au piégeage de polluant, issus de l'activité anthropique tel que l'As trivalent (Sparks, 2005 ; Decrée et al., 2010 ; Plumlee et Morman, 2011). Le manganèse lui-même est utilisé en sidérurgie dans de nombreux alliages et pour modifier les propriétés physico-chimiques des métaux. Le manganèse est également un oligoélément à ce titre.

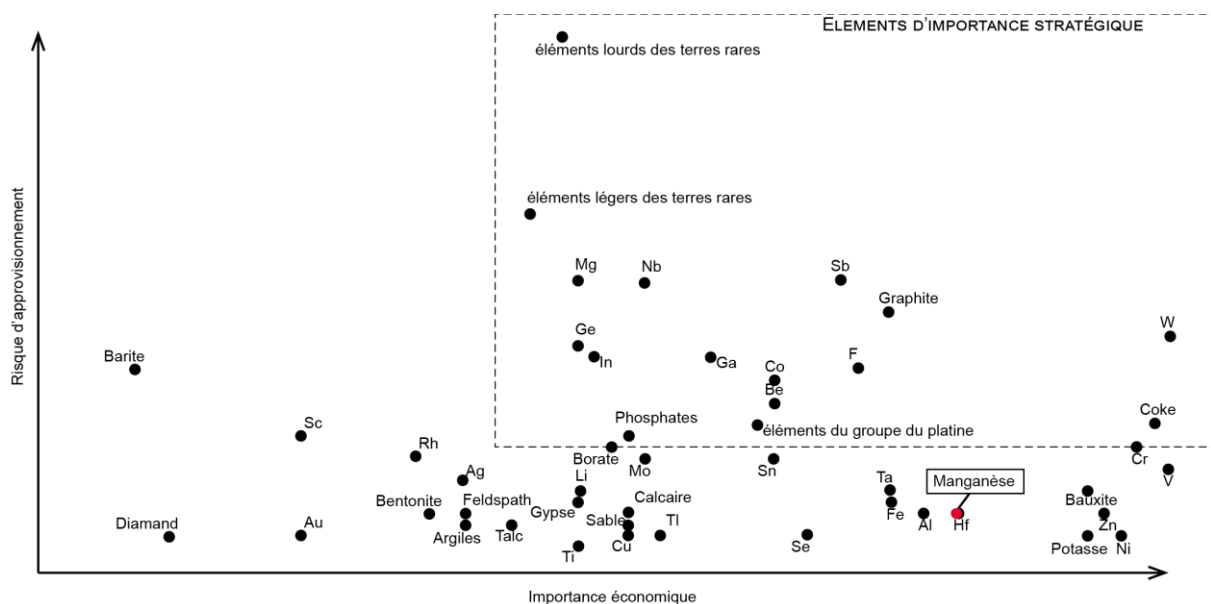


Figure II.24: Classification européenne des matières premières critiques en 2013 ([http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical/index_en.htm))

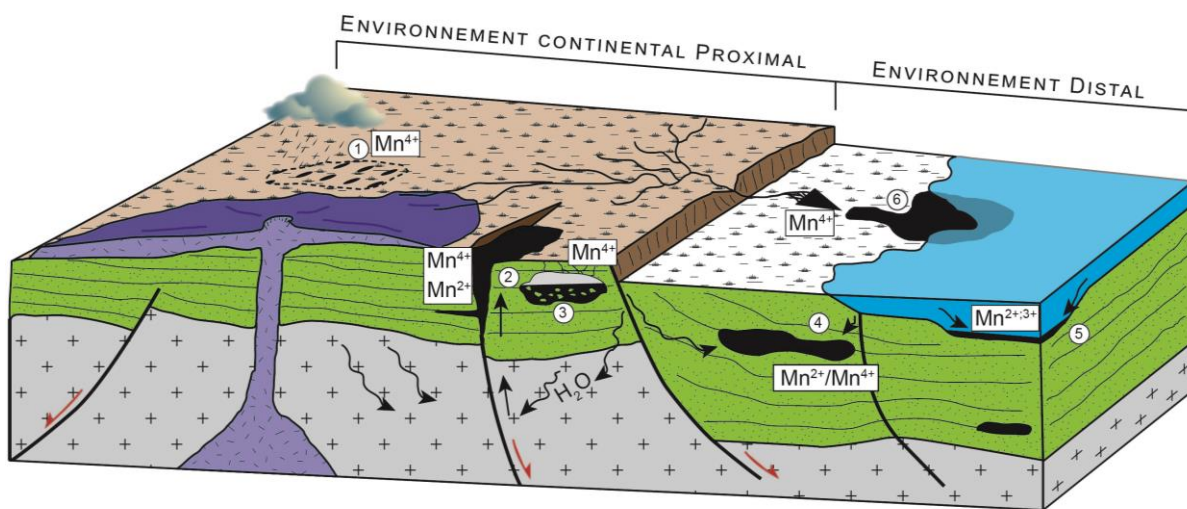
### B.3) Géologie du manganèse :

Sur Terre, il y a presque autant de gisements de manganèse et de contextes géologiques que de modèles différents. Les processus responsables de leur mise en place sont variés tout comme le type d'environnement où le manganèse précipite. La souplesse et la sensibilité de la chimie du Mn aux conditions d'Eh-pH et aux ligands en solution permet la mise en place de minéralisation de Mn aussi bien dans des conditions oxydantes que réductrices, en contexte magmatique ou en milieu sédimentaire de surface et diagenétique, sur les fonds marins ou sur les

plateformes peu profondes (figure II.25). Ainsi, au large panel minéralogique fait écho des associations minéralogiques diverses qui ne permettent pas toujours de caractériser un modèle de minéralisation.

De nombreux auteurs traitent de la classification des gisements de manganèse (Roy, 1988, 1997, 2006 ; Hewett, 1972 ; Nicholson, 1992; Dill, 2013). Certains mettent l'accent sur l'environnement de dépôt et les associations minéralogiques (Hewett, 1972) ; sur les processus et fluides à l'origine des dépôts en établissant des caractéristiques géochimiques discriminantes (Nicholson, 1992) ; sur la période géologique de mise en place en prenant en compte l'évolution des conditions environnementales de surface et géodynamiques globales de la Terre comme causes de premier ordre pour expliquer la multiplicité des gisements de Mn (Roy, 1997, 2006).

Nous présenterons ici les principaux critères de distinction des gisements.



**Figure II.25** : Schéma illustrant différents environnements métallogéniques de manganèse et différents types de source du Mn inspiré de Crespo et Lunar 1997 : Mn<sup>4+</sup> = minéralisation d'oxy-hydroxydes de manganèse ; Mn<sup>2+</sup> = Minéralisation de manganèse 1 = minéralisation supergène issue de l'altération météorique de roches ferromagnésiennes ; 2 = Minéralisation stratabound associée à des failles qui permettent la remontée de fluides hydrothermaux volcanogéniques et/ou d'origine marine. Notons l'évolution verticale de la valence des phases manganésifères ; 3 = minéralisation de manganèse en système karstique ; 4 = Minéralisation stratabound de Mn issue de la circulation diagenétique de fluides marins et/ou de fluides hydrothermaux ; 5 = minéralisation en domaine marin associé à la stratification des eaux et/ou dégradation de la matière organique ; 6 = minéralisation en domaine de plateforme peu profonde

i. Processus globaux et environnements de dépôt manganésifères :

Le premier point à noter est que le Mn précipite tout aussi aisément qu'il est mobilisé. Ainsi une minéralisation de Mn est susceptible d'être remobilisée après dépôt. Cette première minéralisation se nomme la **minéralisation primaire**. La concentration du Mn dans la minéralisation primaire est alors le résultat d'une pré-accumulation du Mn dans les fluides sous forme dissoute (Mn<sup>2+</sup><sub>aq</sub>, MnCl<sup>+</sup>, Mn(HCO<sub>3</sub>)<sup>+</sup> ; Mn(OH)<sub>2</sub>). La précipitation du Mn de ces fluides se fait en général sous l'action de changements redox, d'augmentation de l'alcalinité ou de processus microbiens.

La remobilisation de la minéralisation primaire se fait via des fluides supergènes acides (Ostwald, 1993 ; Ruffet et al., 1996 ; Michailidis, 1997 ; Roy, 2006), lors de la diagenèse

d'enfouissement (Ostwald et Bolton, 1990 ; Von Plehwe-Leisen et Klemm, 1995) ou par des fluides hydrothermaux (Chetty et Gutzmer, 2012). Les fluides d'altération vont par la suite pouvoir reprécipiter le Mn pour former la **minéralisation secondaire**. Celle-ci précipite soit à proximité de la minéralisation primaire soit sur une longue distance pouvant alors entraîner une nouvelle séparation du Mn et du Fe (Ostwald, 1993). La minéralisation secondaire peut également se former sans remise en solution du Mn, par exemple via des processus métamorphiques (Von Plehwe-Leisen et Klemm, 1995 ; Mücke, 2005). Une minéralisation secondaire peut elle-même être reprise.

Chacune de ces minéralisations peut avoir une origine sédimentaire et/ou « hydrothermale » (volcanogénique ou diagenétique), être syn- ou post sédimentaire et peut se mettre en place en environnement marin ou continental, supergène et/ou hypogène.

Les modèles métallogéniques du Mn se déroulent très souvent en deux ou plusieurs étapes permettant la mise en place d'une minéralisation primaire puis secondaire. Les fluides à l'origine de la minéralisation primaire sont le plus souvent réducteurs et s'enrichissent en  $Mn^{2+}$ . L'oxydation du milieu est le plus souvent responsable de la précipitation du Mn.

- ii. Les grandes provinces manganésifères : principaux modèles et facteurs de contrôle des minéralisations :

Les grands volumes de minéralisation formant les gisements les plus conséquents sont généralement mis en place en milieu marin, les fluides marins permettant une importante accumulation du Mn. La mise en place de minéralisations en Mn (à l'échelle d'un gîte métallifère) est possible lorsque les concentrations en Mn dissout dans l'eau de mer sont au moins 200 fois supérieures à celles de la croûte (Force et Cannon, 1988). C'est sur les domaines de plateforme que vient le plus souvent précipiter le Mn piégé. L'accumulation et le piégeage du Mn se font soit :

- Lors des cycles transgressifs-régressifs (Frakes et Bolton, 1984 ; Varentsov, 2002). Le Mn dissout s'accumule lors des épisodes transgressifs puis précipite par abaissement du front d'oxygénation avec la régression des eaux et l'arrivée d'eaux continentales (Frakes et Bolton, 1992 ; Urban et al., 1992);

- diminution du renouvellement de l'oxygène dissout dans les eaux recouvertes de glacier puis oxygénation brutale après la fonte des glaciers ;

- par circulation d'eaux profondes anoxiques riches en nutriments via upwelling, dans les eaux de surface (Force et Cannon, 1988 ; Calvert et Pedersen, 1996).

Dans les eaux actuelles, l'oxygénation concerne les 200 à 500 premiers mètres de la colonne d'eau (Force et Cannon, 1988).

Des modèles de référence correspondant à ce type de minéralisation comme celui du Groote Eylandt (Australie) établi par Frakes et Bolton en 1984 ou de la minéralisation ferro-manganésifère d'Urucum au Brésil où les apports terrigènes en Fe et Mn sont conséquents (Urban et al., 1992). Ce type de minéralisation met également en évidence l'importance du contrôle climatique.

Notons également les minéralisations manganésifères de la province du Shaanxi et du Hunan en Chine (Fan et Yang, 1999). Là, le Mn se trouve sous forme d'oxydes et oxyhydroxydes de manganèse (manganite et parfois hausmannite) qui par diagenèse se transforment en carbonates manganésifères en se couplant à la matière organique (Okita et Shanks, 1992). Les minéralisations de Chine sont dominées par la présence de carbonates manganésifères telles que



la rhodochrosite et la kutnahorite (Fan et Yang, 1999). Ces minéralisations sont également de bons exemples de la contribution de sources hydrothermales dans l'enrichissement en Mn (Du et al., 2013). Dans les minéralisations d'Europe (ex :Urkut, Hongie) un mode de minéralisation similaire se fait par accumulation de Mn hydrothermal dans les eaux anoxiques du Toarcien dans les bassins en rifting. A Urukut, la signature en  $\delta^{13}\text{C}$  des carbonates indique que lors de la diagenèse précoce, l'oxydation de la matière organique et l'action microbienne permettent la mise en place de carbonates manganésifères (Polgári et al., 1991, 2012). Ces minéralisations sont généralement associées à des niveaux de « black-shales», or la mise en place de « black shales » ne nécessite pas que les eaux soient initialement anoxiques. Ainsi, c'est la dégradation de la matière organique qui constitue ces niveaux à « black shale », qui permet la consommation de l'oxygène et ainsi la mise en place de minéralisations manganésifères sédimentaires (Calvert et Pedersen, 1993, 1996).

Ces modèles mettent en avant un piégeage et minéralisation chimique du Mn en milieu marin peu profond en relation avec la stratification et l'évolution des conditions environnementales marines. Celles-ci peuvent provoquer la mise en place de minéralisations manganésifères à très grande échelle (ex : minéralisations de « black-shales » d'Europe). Toutefois d'autres types de minéralisation et de modèle existent. Ceux-ci peuvent faire intervenir de larges remaniements par altération supergène d'une minéralisation primaire ou de roches magmatiques en climat tropical (ex : Gabon-Moanda, altération d'une minéralisation primaire de Mn-carbonate ; Tamra (Nefza)-Tunisie ; minéralisations secondaires supergènes du Groote Eylandt-Australia ; Fig. II.25.1 ; Roy, 1997 ; Decrée et al., 2010). La nature du climat est importante puisqu'elle conditionne le degré de séparation du Fe et du Mn (d'un point de vue spatial, minéralogique et/ou chimique). Les minéralisations supergènes de type karstique (Fig II.25.3) sont également importantes et permettent la mise en place de minerais de bonne qualité souvent repris par diagenèse (Von Plehwe-Leisen et Klemm, 1995). D'autre types de gisement de manganèse font intervenir la circulation de fluides (hydrothermaux ou diagenétiques ; Fig. II.25.2, II.25.4) via des failles actives en système extensif (Dill et al., 2013) ou compressif (Sinisi et al., 2012). Les fluides, suffisamment réducteurs et/ou acides au contact de milieux oxygénés ou de formations carbonatées (qui permettent le tamponnage du pH des fluides) vont précipiter des phases manganésifères (Chan et al., 2000 ; Sinisi et al., 2012 ; Dill et al., 2013 ; Jones et al., 2013). La source du manganèse est très variée (exhalative, altération de roches détritiques, marine-diagenétique, déstabilisation des formations carbonatées...).

### iii. Caractérisation géochimique des minéralisations.

La caractérisation géochimique des minéralisations de manganèse est un outil très souvent utilisé pour identifier la source primaire du Mn et l'origine des fluides minéralisateurs. Ces caractérisations se basent sur la signature en éléments majeurs et en traces. Nicholson écrit en 1992 un guide qui rappelle l'ensemble de ces critères. Ces caractérisations se font sur roche totale.

L'utilisation des éléments majeurs, principalement Si – Al – Na – Mg – P (- Ba) propose une distinction entre une origine volcanogénique ou sédimentaire des fluides minéralisateurs et de préciser l'environnement où a précipité le manganèse (marin, marin peu profond, fluviatile, et en domaine continental) (figure II.26). Elle permet également d'estimer l'importance des apports terrigènes. Le rapport Mn/Fe, qui définit le niveau de différenciation du Fe et du Mn, permet

aussi de grossièrement estimer la provenance du Mn. Conventionnellement un Mn/Fe élevé (>10) est attribué aux minéralisations affectées par des processus hydrothermaux (Hewett, 1966 ; Nicholson, 1992 ; Maynard, 2014). En ajoutant à ces critères les caractérisations géochimiques en éléments en traces la caractérisation s'affine (figure II.27). Ainsi il est parfois possible de distinguer des sources de nature différente ou des remobilisations faisant intervenir des nouveaux fluides par rapport au système à l'origine de la minéralisation primaire (Nicholson, 1992 ; Jones et al., 2013 ; Baioumy et al., 2013).

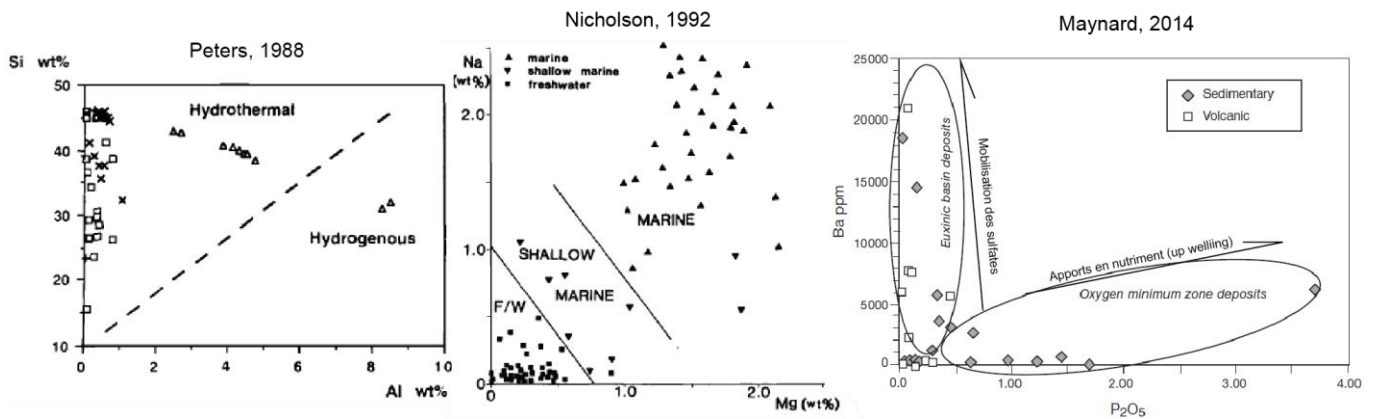


Figure II.26 : Exemples de caractérisations géochimiques des minéralisations de Mn par les éléments majeurs.

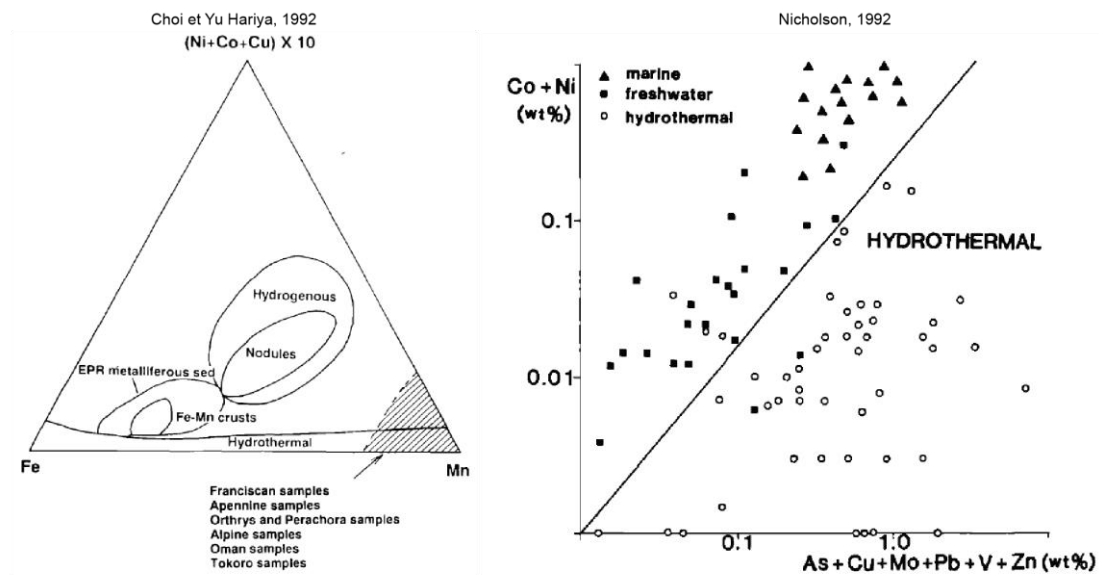


Figure II.27 : Exemples de caractérisations géochimiques des minéralisations de manganèse via les éléments en traces

A ces caractérisations élémentaires, il est possible d'ajouter l'étude des spidergrammes des Eléments des Terres Rares (ETR). Ces éléments, très sensibles à l'évolution des conditions redox ( $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$  ;  $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ ) et à la composition des fluides, sont de bons indicateurs des évolutions chimiques associées à la mise en place et à l'évolution de la minéralisation. Les minéralisations

d'origine supergène (soumis aux conditions atmosphériques et/ou marines) auront tendance à montrer des forts enrichissements en ETR (par rapport aux références de roches superficielles : NASC, PASS, croûte continentale) tandis que les minéralisations d'origines hydrothermales et/ou diagénétiques seront appauvries en ETR (Cornell et Schütte, 1995). Les anomalies en Ce sont de très bons indicateurs de l'évolution des fluides. En effet, les oxy-hydroxydes de Mn (et oxy-hydroxydes de fer) présentent une surface propice à l'adsorption de cations comme  $Ce^{4+}$ , favorisant l'oxydation de ce dernier et la formation de cérianite (Koschinsky et Hein, 2003 ; Dubinin, 2004 ; Loges et al., 2012).

#### B.4) Présentation de la région métallifère de Bouarfa

La minéralisation de Bouarfa se situe dans le Haut Atlas de Bouarfa (à l'est du Haut Atlas Oriental). Cette région est connue pour ses gisements métallifères exploités au début des années 1920 jusqu'à la fin des années 60. La région comprend d'ouest en est (figure II.28) un gisement de Sb et Pb-Zn au niveau du Jbel Haouanit (Sharp, 1981 ; Verhaert, 2015); le gisement de Mn à Bouarfa ; le gisement de Cu-Fe de Jbel Klakh (Salahane, 1978 ; Verhaert, 2015). D'autres indices de minéralisation, principalement en Pb et Sb, se situent le long des reliefs formant une frontière naturelle avec les Hauts Plateaux. La plupart de ces minéralisations est localisée dans les séries dolomitiques du Jurassique. Seul le manganèse de Bouarfa est localisé dans les séries du Sinémurien. Les autres minéralisations sont localisées dans les niveaux dolomitiques de l'Aaléno-Bajocien et quelques minéralisations sont également localisées dans les schistes paléozoïques (Salahane, 1978). Les minéralisations du Jbel Haouanit et du Jbel Klakh sont toutes deux constituées d'une minéralisation primaire dont l'altération a permis la mise en place d'une minéralisation secondaire supergène. L'âge Pb/Pb des minéralisations primaires de Pb-Zn Sb et Cu est estimé entre 230 et 180 Ma (Rajlich et al., 1983) tandis que les minéralisations secondaires seraient dues à une remobilisation de la minéralisation primaire au Tertiaire via la mise en circulation de fluides par le biais des fractures mises en place lors de l'orogénèse et s'enrichissant en profondeur en  $H_2S$  et  $SO_4^{2-}$  (Rajlich et al., 1983 ; Verhaert, 2015).

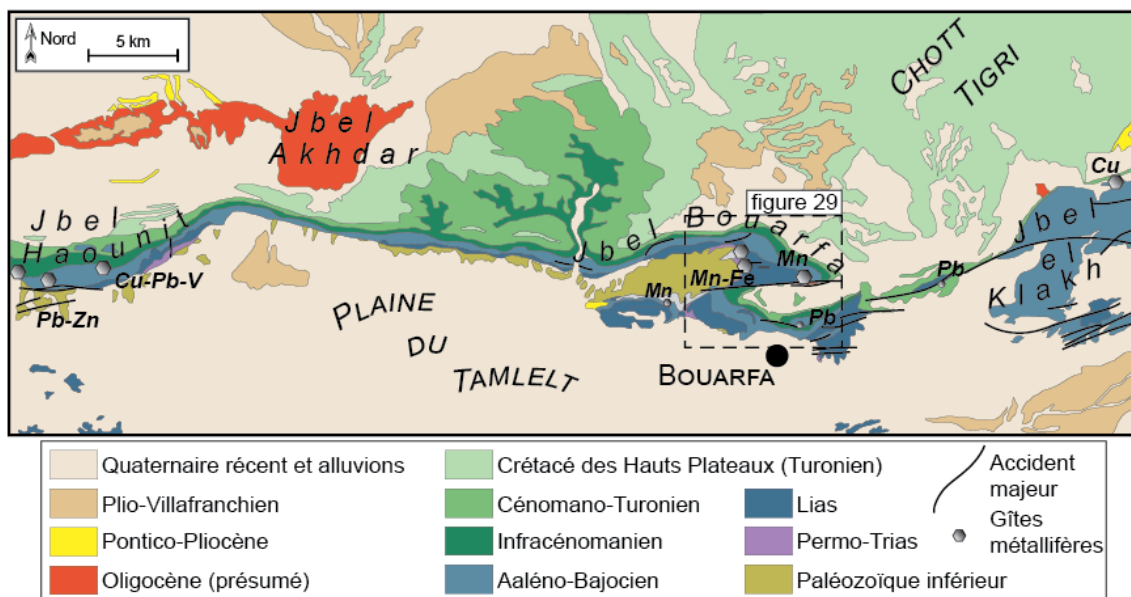


Figure II.28 : Carte géologique du front Nord du Haut Atlas de Bouarfa, modifiée d'après la carte au 1:200 000 de Chefchaouani et al. (1963)

La minéralisation est décrite dans deux principaux domaines, Aïn Béida et Hamaraouet (figure II.29). Aïn Béida a été le domaine le plus exploité de Bouarfa : près de 2,03 Mt de Mn ont été produites entre 1923 et 1967 (Michard et Raddi, 2011). Seules les descriptions macroscopiques par Pouit et Jouravsky (1965) du gisement sont reportées dans la littérature. Celles-ci nous offrent un aperçu de la minéralisation que malheureusement nous n'avons pas pu retrouver une fois sur place.

La minéralisation à Hamaraouet serait de type « substitution » dans les niveaux de dolomie chocolat et en relation étroite avec la tectonique. Pouit et Jouravsky (1965) y décrivent la présence d'hausmannite (dont certains morceaux seraient présents en filon dans les sables du Pliensbachien), de polianite (ancien nom pour ce qui se rapprocherait aujourd'hui le plus de la pyrolusite ou nsutite), de pyrolusite en aiguille et de manganite. De nombreuses minéralisations en Fe sont également observables. La polianite est recouverte d'une couche de goethite où des inclusions de polianite sont décrites. Ainsi à Hamaraouet, le Fe est minéralogiquement séparé du Mn. Contrairement à Aïn Béida où seules des phases d'oxy-hydroxydes de Mn sont décrites mais dans lesquelles les analyses géochimiques révèlent la présence de fer à hauteur de quelques pourcents (17% Fe). A Aïn Béida, Pouit et Jouravsky (1965) reconnaissent le niveau minéralisé de Sinémurien d'Aïn Béida comme étant un analogue local de la barre de Hamaraouet et indiquent que la minéralisation est à l'interface entre ce banc et des niveaux calcaréo-argileux sus-jacents. La minéralisation s'étend sur près de 200 mètres de large mais en canaux orientés 45°N et suivant l'interface sédimentaire (figure II.30A et B). Une couche « argilo-hématique » (= hématite micro cristalline) se trouve également à la base des canaux et entre ces derniers. Les canaux sont composés de minerais de manganèse (Fig. II.30B). Dans les joints à argile et hématite, ainsi que dans les canaux se trouvent des blocs de calcaire érodé. Le mur calcaire qui abrite la minéralisation est composé de fragments calcaires finement cristallisés rougeâtres enrobés de calcite blanche. Il semblerait que ces clastes soient équivalents au faciès dolomitique très recristallisé de Hamaraouet. Malheureusement nous n'avons pas pu observer ni les joints d'hématite microcristalline (qui pour les mineurs étaient un repère pour suivre la minéralisation) ni ces calcaires. La minéralisation manganésifère (manganite-polianite-hausmannite-rhodochrosite) est associée à de la baryte ( $\pm$  hématite et goethite).

N'ayant pas observé les mêmes structures, nous confronterons ces observations à celles que nous avons effectuées sur le terrain dans le chapitre V.

Sur leurs observations, Pouit et Jouravsky (1965) proposent une pré-concentration syn-sédimentaire du Mn en milieu réducteur sous forme de carbonates et d'oxydes stratiformes se développant sur quelques kilomètres, l'origine du Mn restant à identifier. De plus, ces auteurs indiquent qu'une étude minéralogique précise reste à être réalisée pour identifier les relations entre les différentes minéralisations.

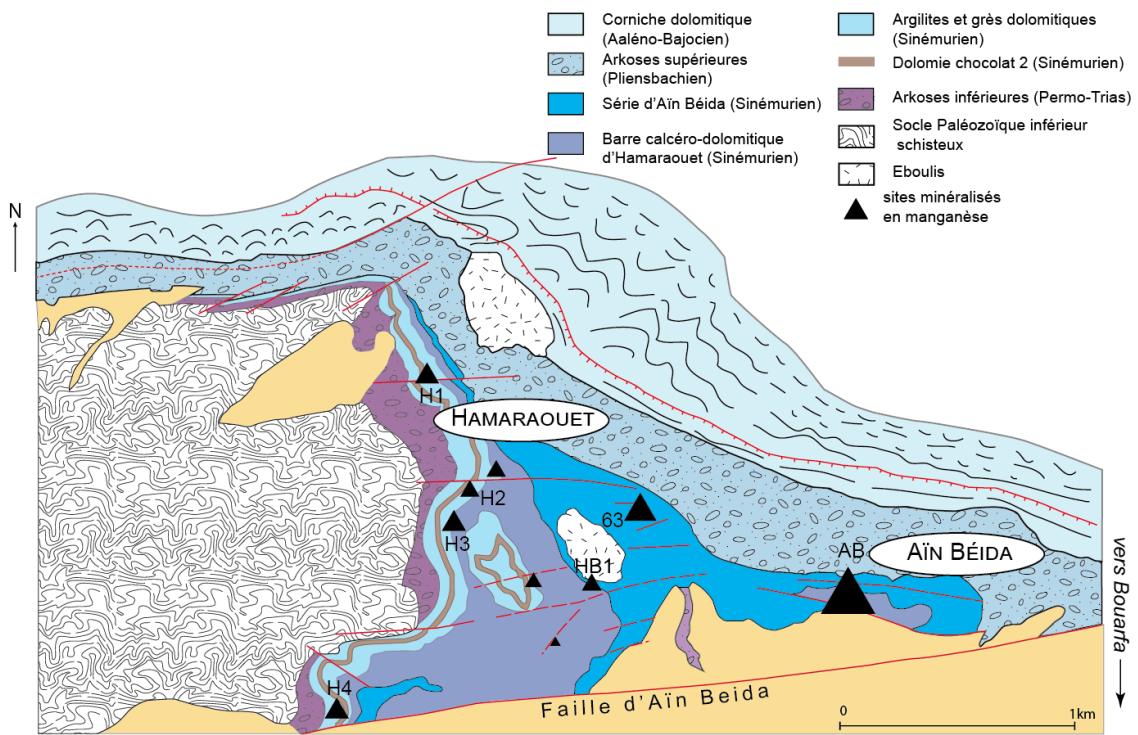
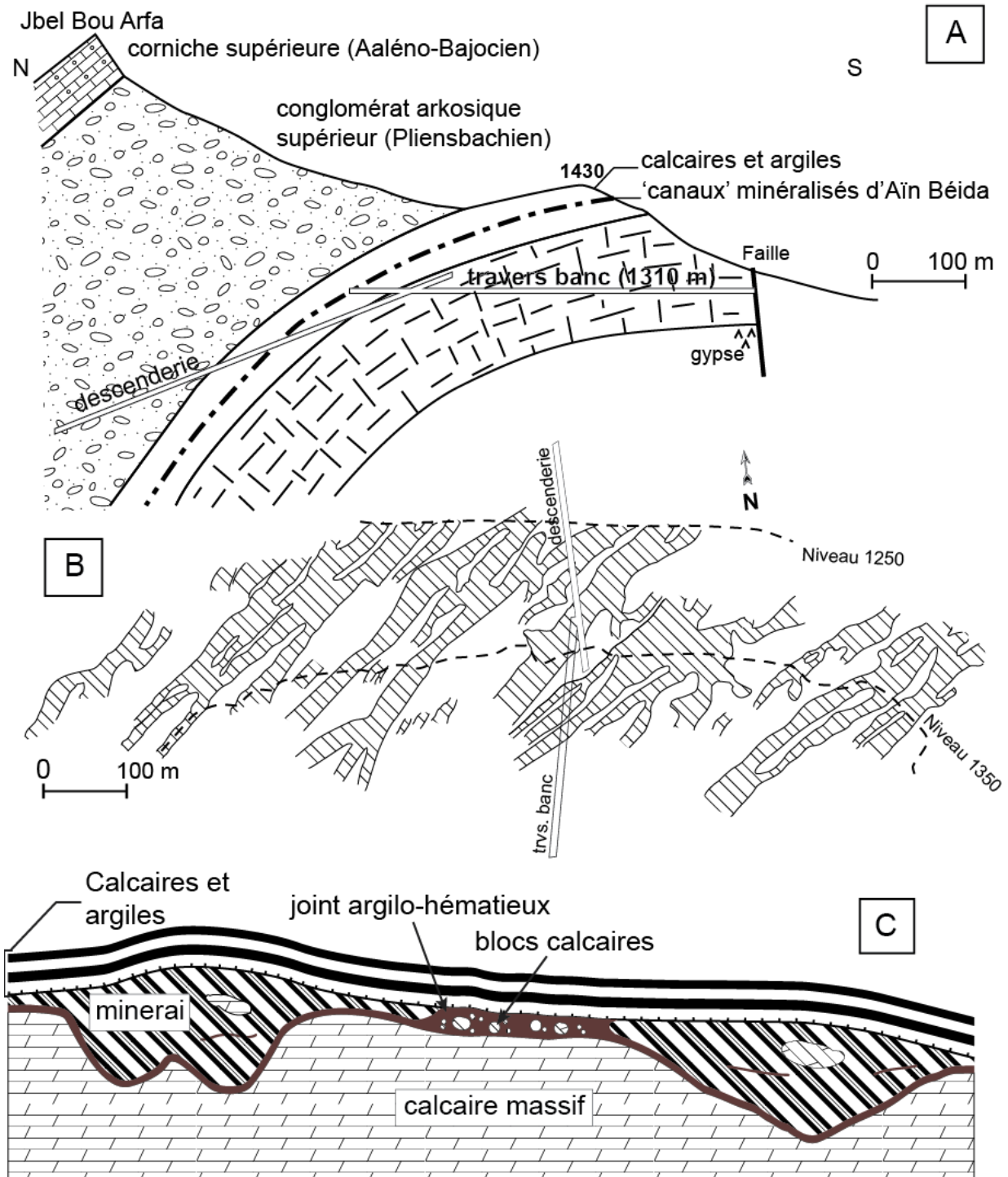


Figure II.29 : Schéma structural du domaine de Bouarfa et localisation des minéralisations de Mn (Pouit et Jouravsky, 1965)



**Figure II.30 :** Géométrie du gisement d'Aïn Béida. A = Coupe schématique de la minéralisation d'Aïn Béida d'après Pouit et Jouravsky (1965) illustrant bien que la minéralisation est géométriquement liée au Sinémurien calcaire ; B = Vue schématique des canaux minéralisés en projection verticale ; C = Coupe transversale des canaux minéralisés. D'après Pouit et Jouravsky (1965)



---

# Chapitre III :

## Matériel et Méthodes

*Analyses pétrographiques,  
minéralogiques, géochimiques &  
thermochronologiques*

---





### **III.A. METHODES D'ANALYSE STANDARD EN PETROGRAPHIE ET MINERALOGIE**

#### **A.1) Microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB-EDS)**

Les observations sur lames minces polies (près de 70 lames minces de près de 50 échantillons, ont été observées ; liste des principaux échantillons étudiés en annexe I), en microscopie optique à lumière transmise et réfléchi, sont utilisées pour différencier les phases minéralogiques et pour établir les relations texturales entre les minéraux en vue d'établir une paragenèse minérale. Les lames minces ont été préparées au laboratoire GEOPS et polies à l'alumine. Leur épaisseur est  $> 30\mu\text{m}$ .

Les observations des phases minérales sont précisées avec l'utilisation du microscope électronique à balayage (MEB). Seule une préparation en amont est nécessaire consistant à métalliser la surface de l'objet étudié pour faciliter la conduction du faisceau d'électrons sur sa surface. La métallisation des objets étudiés a été réalisée au carbone. Les observations ont été réalisées à la fois sur lames minces mais aussi sur fractions de roche.

Le MEB utilise un faisceau très fin d'électrons, produit par le chauffage sous vide d'un filament de tungstène, qui balaye point par point la surface de l'échantillon excitant ainsi les atomes composant ce dernier par déstabilisation des couches électroniques internes. Ces éléments émettent alors des rayonnements corpusculaires. Deux types d'émissions sont détectées par le MEB : les émissions d'électrons secondaires de basse énergie qui offrent une image de la topographie de l'échantillon ; les émissions d'électrons rétrodiffusés (Backscattered Electrons ; BSE) de plus haute énergie (jusqu'à 30 keV) qui offrent une image contrastée de l'échantillon selon le numéro atomique des éléments majeurs constituant les phases minérales.

En plus de la morphologie, les observations au MEB apportent une information semi-quantitative sur la composition chimique. Le MEB Philips XL30 du laboratoire GEOPS recueille ces informations par un détecteur RX SDE (Synergie4 PGT) au germanium qui convertit en signal électrique, l'énergie émise par les photons X arrivant sur un semi-conducteur, et provenant des phases minérales analysées.

Les conditions d'analyses sont les suivantes : une tension de 15 à 25 kV, un courant de 1,5 nA et temps d'acquisition des spectres de 100s. Le seuil de détection moyen est de l'ordre du millier de ppm.

#### **A.2) Microscopie sur platine à cathodoluminescence**

Le microscope de cathodoluminescence est un outil séduisant et simple d'utilisation qui permet de mettre en évidence de faibles variations de la composition chimique des échantillons et ainsi les épisodes de croissance cristalline d'une phase minérale. En effet, lors de sa croissance, le cristal va intégrer différemment certains éléments en concentration mineure et en trace. Cela dépend de la chimie du fluide à l'origine, des conditions thermochimiques environnantes et de la vitesse de croissance des différents plans cristallins (Machel, 1985 ; Reeder et al., 1990). Cette observation permet de raffiner la paragenèse et de renforcer les interprétations sur les environnements de minéralisation (Machel, 2000).

Le principe se base sur l'observation des émissions d'un rayonnement de cathodoluminescence. Ce rayonnement est principalement émis dans la gamme de longueur d'onde du visible par les éléments en traces et mineurs semi-conducteurs. Ces éléments sont appelés les « activateurs » (Gies, 1975). Leur « activation » est produite grâce à leur bombardement via un faisceau d'électrons produit par un tube cathodique. L'énergie cinétique des électrons incidents est suffisante pour déstabiliser la couche de valence des activateurs. En revenant à un état d'équilibre, les activateurs émettent des photons de longueur d'onde visible et

caractéristique de l'activateur. Une dizaine de ppm d'activateur peut suffire à émettre un rayonnement de luminescence. Une autre famille d'éléments appelés les « sensibilisateurs » (Gies, 1975) entraîne une déviation de la gamme de longueur d'onde du rayonnement émis par les activateurs. Quelques ppm d'un sensibilisateur suffisent à rendre leur présence remarquable en cathodoluminescence. La dernière famille est celle des « inhibiteurs » (Gies, 1975) dont la présence atténue les effets des activateurs et sensibilisateurs jusqu'à « éteindre » le rayonnement si leur concentration le permet. Une très grande concentration d'un activateur, qui devient alors un composant majeur de la structure cristalline du minéral (de quelques % à plusieurs dizaines de %), peut entraîner un effet d'« auto-inhibition » (« self-quenching » ; Polgári et al., 2007). L'origine de cet effet est liée à une excitation de l'élément devenue difficile par ses liaisons avec ses proches voisins. Cela nous permet de mettre en évidence les autres paramètres contrôlant l'émission du rayonnement de cathodoluminescence. La concentration certes est fondamentale, mais la valence et le degré de coordination de l'élément dans le minéral affectent non seulement sa capacité à émettre, inhiber ou sensibiliser la luminescence mais également jouent sur l'énergie i.e. la longueur d'onde du rayonnement qu'il pourrait émettre, et donc la couleur observée. Pour cette raison, il est délicat, à l'œil nu, de faire le parallèle entre couleur en cathodoluminescence et chimie d'une phase minérale.

Les principales phases susceptibles d'émettre un rayonnement de cathodoluminescence observable dans cette étude (nécessitant parfois un temps d'exposition photographique de quelques secondes) sont les quartzs, feldspaths (orthose), zircon, apatite et surtout carbonates. C'est cette dernière famille qui nous aura tout particulièrement intéressées. Voici donc les éléments contrôlant la luminescence dans les carbonates (calcite et dolomite) (Machel, 1985, 2000) :

- Activateurs :  $Mn^{2+}$  ;  $Pb^{2+}$  ; plusieurs éléments des terres rares (ETR) et surtout  $Eu^{3+}$  et  $Tb^{3+}$  ;  $Cu^{2+}$  ;  $Zn^{2+}$  ;  $Ag^+$  ;  $Bi^+$
- Sensibilisateurs :  $Pb^{2+}$  ;  $Ce^{2+;3+}$  ; autres ETR
- Inhibiteurs :  $Fe^{2+}$  ;  $Ni^{2+}$  ;  $Co^{2+}$

Les observations sont effectuées au laboratoire GEOPS à Orsay avec une platine *CATHODYNE* montée sur un microscope *Olympus BX41*. Les paramètres d'observation sont en tension de 10 à 15 keV et une intensité de 250 à 400 mA. Le temps d'exposition moyen est de l'ordre de 800 msec pour la dolomite et parfois plusieurs secondes pour la calcite.

### A.3) Diffraction des rayons X (DRX)

#### i. Principe de la DRX et objectifs de la méthode :

Les (mono)cristaux sont des solides dont la structure est géométriquement organisée selon des lois de symétrie propres au cristal assurant la répétition périodique et continue de l'unité structurale de base : la maille élémentaire. A partir de cette maille, qui est répétée pour former les cristaux observés, il est possible de comprendre l'ensemble de l'organisation du cristal tel que les plans réticulaires (hkl) qui relient les noeuds composant le cristal. Ces plans sont séparés par une distance qui est de l'ordre de la longueur d'onde des RX. Ces caractéristiques des cristaux leur permettent ainsi de diffracter les rayons X. La loi de Bragg associe la distance réticulaire (d) qui sépare les plans d'une même famille (hkl) d'un réseau cristallin, et l'angle incident de diffraction ( $\theta$ ) entre le plan et le rayon. Il y a interférence constructive pour tous les éléments d'une famille de plan si la relation suivante est vérifiée :

$$\text{Relation de Bragg : } \lambda = n2d_{hkl}\sin\theta$$

avec  $\lambda$  = longueur d'onde des rayons X émis (Å) ; n = un module de proportionnalité  $\in \mathbb{Z}$ , par convention n = 1 ;  $d_{hkl}$  en Å ;  $\theta$  en radian.

La DRX permet d'obtenir un « négatif » du réseau cristallin de la ou des phase(s) analysée(s). Le résultat se présente sous forme d'un signal (diffractogramme, présenté en cps = intensité des rayons X diffractés détectés,  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ , vs angle de diffraction  $2\theta$  en °). L'analyse du diffractogramme permet d'identifier les familles de plans réticulaires (hkl) disposant d'au moins un pic de diffraction.

Les analyses au DRX ont été effectuées via le diffractomètre PANalytical X'Pert PRO à détecteur X'Celerator, muni d'une anticathode au cuivre délivrant une émission de  $\text{Cu } K\alpha_1$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) au laboratoire GEOPS. Toutes les analyses ont été réalisées sur poudres désorientées. Les échantillons ont été réduits au préalable en poudre via un mortier à agate.

La diffraction des rayons X a été utilisée dans deux buts principaux :

- L'identification minéralogique sur roche totale et phases isolées :

Pour les analyses en roche totale sur poudre désorientée, il est possible d'attribuer à chaque pic de diffraction un ou plusieurs cristaux (minéraux) lorsque les autres pics prédits par les bases de données de référence sont présents dans la gamme d'angle analysée.

Les phases minérales suffisamment grosses pour être isolées, dioxydes de manganèse (pyrolusite, nsutite), goethite et hématite ont fait l'objet d'une caractérisation plus précise dans le but de distinguer les évolutions cristallographiques. Pour ce qui est des dioxydes de manganèse, des tests de chauffe à  $1600^\circ\text{C}$  (méthode de Zwicker et al., 1962) ont également été effectués dans le but d'identifier les éventuelles hétérogénéités cristallines de ces phases liées à la présence de  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ , afin d'obtenir des informations précieuses sur l'origine de leur formation.

- Caractérisation cristallographique de la goethite massive d'Hamaraouet et hématite et détermination semi-quantitative de la taille moyenne des cristallites :

Pour obtenir la taille moyenne des cristallites, nous avons utilisé une technique de premier ordre consistant à étudier l'élargissement des pics de diffraction. En effet la loi de Bragg prévoit la position en  $2\theta$  correspondant à la distance inter-réticulaire d'une même famille de plans (hkl) pour un monocristal. Or le matériel analysé d'origine naturel n'est généralement pas composé d'une structure cristalline d'un seul tenant. Il est composé d'une multitude de cristallites chacune se rapprochant de la structure monocristalline décrite par Bragg. Ces cristallites ont des formes variées et présentent des tailles de l'ordre du nanomètre à la centaine de microns. Il existe plusieurs méthodes pour les observer directement (MET, MEB-SE HD,...). Sur un diffractogramme, il est possible de les observer indirectement car ils sont responsables de la déviation  $\Delta\theta_L$  des pics de diffraction par rapport à la valeur  $2\theta$  prévue par la loi de Bragg. La formule de Scherrer permet de quantifier l'élargissement relié à la taille des cristallites pour une direction orthogonale à (hkl) (Scherrer, 1918 ; Langford et Wilson, 1977):

$$\Delta 2\theta_L = \frac{K \times \lambda}{T_{hkl} \cos(\theta)}$$

où  $\Delta 2\theta_L$  = largeur intégrale du pic considéré (= Aire du pic / intensité max ; radian) ; K = facteur empirique sans dimension dépendant de la forme de cristallite considérée (ici sphérique :  $K = 0,89$  ; Langford et Wilson, 1977) ;  $T_{hkl}$  = taille de cristallite selon un profil perpendiculaire aux plans hkl. Ce dernier point permet de contrôler la forme 3D moyenne des cristallites et de définir si l'élargissement est isotrope ou anisotrope (dépendant ou indépendant de l'orientation hkl).

Il n'est pas rare d'observer au sein d'un macrocristal des tailles et formes variées de cristallites, notamment dans les oxy-hydroxydes de fer (Cornell et Schwertmann, 2003 ; Pailhé et al., 2008 ; Farley et Flowers, 2012). Or, la formule de Scherrer ne permet pas d'avoir un regard sur l'homogénéité des tailles de cristallite. Elle donne donc une première approximation de la taille moyenne des cristallites.

L'élargissement des pics de diffraction par rapport à la valeur de Bragg n'est pas uniquement dû à la taille des cristallites (Williamson et Hall, 1953 ; Stokes et Wilson, 1944 ; Cheary et Coelho, 1992 ; Morin, 1994):

- Soit  $\Delta\theta_{ins}$  (l'élargissement instrumental) dû à l'interception avec l'angle d'incidence et l'instrumentation (jeu de fentes) du DRX. Cet élargissement augmente avec la valeur de l'angle d'incidence et s'accompagne d'une asymétrie du signal. L'élargissement peut facilement se soustraire à la largeur intégrale totale d'un pic. La formule de Cagliotti (1958) revue par Louër et Langford (1988) permet de prévoir l'élargissement instrumental pour toute valeur de  $\theta$ :

$$\Delta 2\theta_{ins} = A\sqrt{FWHM^2} = A\sqrt{(U\tan(\theta))^2 + V\tan(\theta) + W}$$

avec  $\Delta 2\theta_{ins}$  = largeur intégrale induite par l'instrument ; A = facteur de conversion de largeur à mi-hauteur vers la largeur intégrale pour une fonction pseudo-Voigt de  $\eta = 0,6$  ( $\eta$  moyen mesuré dans cette étude, ici A = 1,330) ; FWHM = largeur à mi-hauteur des pics ; U, V et W = paramètres de largeur instrumentale à calibrer. Ainsi, par l'utilisation d'un standard cristallographiquement homogène et continu (monocristal, LaB<sub>6</sub> ou pastille de silicium) il est possible d'estimer la largeur instrumentale des pics qui sera soustraite à la largeur intégrale mesurée.

- Soit  $\Delta\theta_\varepsilon$  (l'élargissement de déformation) dû à la présence de déformations locales du réseau cristallin qui entraîne une variation  $\Delta d$  de la distance réticulaire (Wilson, 1949 ; Morin, 1994). Par modélisation des pics de diffraction selon une fonction pseudo-Voigt, il est possible d'observer si un effet de microdéformation influence la largeur des pics (Howard et Preston, 1989 ; Morin, 1994). Pour ce faire, nous nous appuyons sur le  $\eta$  des pics modélisés qui indique si la fonction pseudo Voigt est dominée par une composante Lorentzienne ( $\eta > 0,5$ ) ou une composante Gaussienne ( $\eta < 0,5$ ). Alors que  $\Delta\theta_\varepsilon$  est responsable de la composante Lorentzienne du pic,  $\Delta\theta_\varepsilon$  est lié à la composante Gaussienne du pic (Keijsers et al., 1982).

D'autres méthodes peuvent être utilisées (méthode Rietveld, méthode graphique de Williamson et Hall, 1953) pour appréhender la taille des cristallites mais ne l'ont pas été dans cette étude.

La taille des cristallites nous permet de calculer une température de fermeture du thermochronomètre (U-Th)/He (fermeture de la diffusion de l'He) dans les oxy-hydroxydes de fer via la formule de Dodson (1973). Nous supposons pour cela que la taille réelle des cristallites n'est pas trop dispersée par rapport à la valeur obtenue.

## ii. Paramètres d'analyse pour l'identification minéralogique :

Pour chaque analyse, les paramètres d'acquisition sont : tension d'accélération de 45 kV ; intensité 40 mA ; pas de scan à 0,0084°(2 $\theta$ ) avec 200 sec d'analyse par pas; utilisation d'un filtre en Ni de 0,02 mm sur le récepteur ; Sollers de 0,02 radian ; masque 15 mm pour les pyrolusites et 10 mm pour les échantillons multiphasés; fente d'anti-diffusion ½ pour les pyrolusites et

fentes de divergence automatiques à 10 mm pour les analyses multiphasées; la gamme d'angle analysée est variable entre  $4^{\circ}$ - $110^{\circ}(2\theta)$ . Les atomes de Fe et Mn soumis à un rayonnement d'énergie voisin de 8 keV (ce qui est le cas d'un rayonnement  $K\alpha_1$  d'une source au Cu ;  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) peuvent émettre un rayonnement de fluorescence en réponse à l'excitation. Les échantillons comportant des concentrations en Fe et/ou en Mn trop importantes (arbitrairement au-delà de 10%) ont été analysés avec des « réglages fer » qui correspondent à l'ajout d'un monochromateur placé au niveau du détecteur pour limiter l'effet de la fluorescence.

Les diffractogrammes obtenus ont été interprétés en utilisant X'Pert HighScore (version 3.0e) et la base de données de référence COD (Gražulis et al., 2009) ainsi que la base de données de Ruff, afin de dégrossir la minéralogie des poudres analysées. Pour l'étude précise des phases minéralogiques (paramètres de pic), après avoir supprimé les pics dus aux émissions  $K\alpha_2$  sur X'Pert HighScore 3.0e, et après suppression de la ligne de base sur le logiciel de CrystalSleuth, les diffractogrammes ont été analysés, pic par pic sur le logiciel de traitement de courbes fityk0.8.0. Ce logiciel a permis la modélisation des pics selon une fonction PseudoVoigt. La modélisation correspondant au meilleur ajustement des pics a été sélectionnée.

iii. Paramètres d'analyse pour l'étude cristallographique de la goethite massive et hématite :

Les oxy-hydroxydes de fer et le standard de silicium (Hubbard, 1983) utilisé pour calibrer la largeur instrumentale ( $\Delta 2\theta_{ins}$ ) ont été analysés dans les mêmes conditions, avec les « réglages fer » : tension d'accélération de 45 kV ; intensité 40 mA ; utilisation d'un filtre en Ni de 0,02 mm sur le récepteur ; Sollers de 0,02 radian ; masque de 10 mm ; fente d'anti-diffusion  $\frac{1}{2}$ .

Comme pour les diffractogrammes précédents, les pics associés aux émissions  $K\alpha_2$  ont été supprimés sur X'Pert HighScore 3.0e et la ligne de base sur le logiciel CrystalSleuth. En revanche, le traitement pic par pic des diffractogrammes sur fityk0.8.0 diffère légèrement. Plusieurs modélisations de pic ont été réalisées en faisant varier les paramètres de la fonction pseudoVoigt. Le principal paramètre variant est le facteur de proportionnalité ( $\eta = \text{« shape »}$ ) qui, soit est fixé à 0,5, soit a été modifié pour correspondre à la forme du pic analysé. Il s'est avéré que la taille des cristallites était peu modifiée en faisant varier ce paramètre (figure III.1). Les tailles moyennes de cristallite utilisées sont donc celles calculées pour un facteur de proportionnalité fixé, considérant ainsi une prise en compte maximale de la variation de la largeur des pics. Les modélisations avec un  $h$  non fixé nous offrent cependant un regard sur la composante dominante des pics (Lorentzienne ou Gaussienne) et donc sur les causes de l'élargissement des pics.

Les paramètres U, V et W calculés par interpolation (figure III.2) sont respectivement 0,028, -0.007 et 0.004.

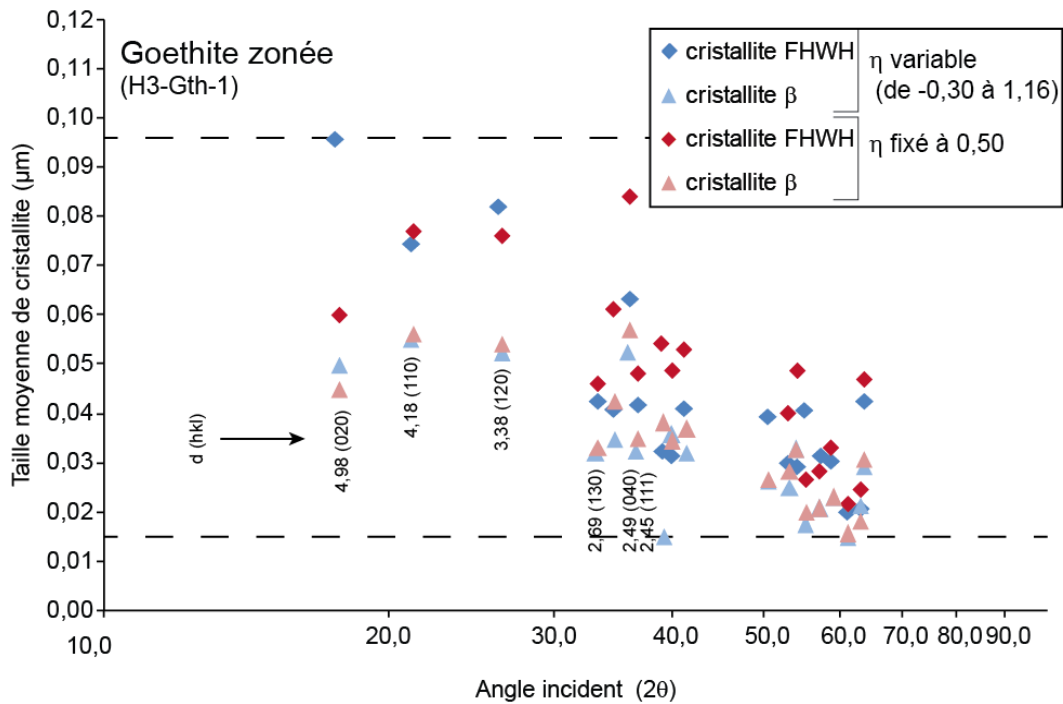


Figure III.1: calcul de la taille moyenne de cristallite dans une goethite d'Hamaraouet (\*cf : chapitre VI.B) ; cristallite FWHH = taille calculée à partir de la modélisation de la largeur à mi-hauteur; cristallite  $\beta$  = taille calculée à partir de la modélisation de la largeur intégrale. Les tailles de cristallite décroissent pour de valeurs de d plus petites. La différence des tailles de cristallite calculées est très influencée par le choix de la largeur à mi-hauteur ou la largeur intégrale.

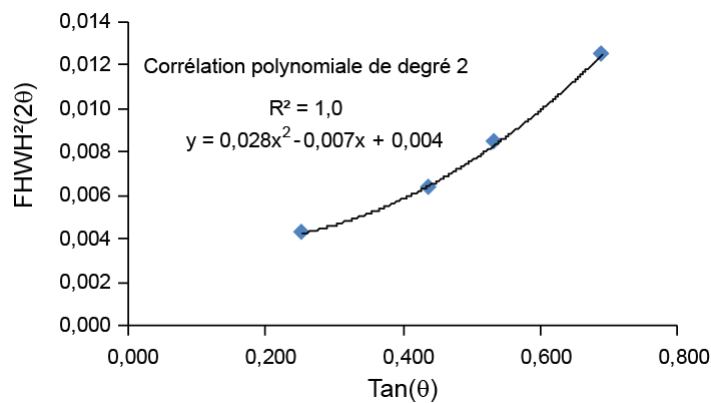


Figure III.2: Calibration des paramètres de la largeur instrumentale à partir des caractéristiques des pics de diffraction d'une pastille de silicium standard.

#### A.4) Spectroscopie Raman

La méthode de spectroscopie Raman est une technique vibrationnelle qui se base sur le principe de diffusion inélastique (le rayonnement incident et rayonnement diffusé ont une énergie différente) d'une source de rayonnement électromagnétique monochromatique excitatrice. La plupart des informations sur le fonctionnement de la méthode de spectroscopie Raman nous vient de Mc Millan et Hofmeister(1988).

En interagissant avec la matière moléculaire, la lumière rencontre un corps polarisé défini par la structure du nuage électronique de ses atomes. Ce nuage électronique est déformé par vibration pouvant ainsi entraîner une variation de la polarisation de la molécule et un échange d'énergie avec le rayonnement incident. Quant la molécule retourne à son état de stabilité, le rayonnement diffusé résultant a une longueur d'onde différente du rayonnement incident. Cela se traduit par une différence d'énergie  $\Delta E$ . Si  $\Delta E < 0$  on parle de diffusion anti-Stokes, le cas échéant, il s'agit d'une diffusion Stokes. L'effet Raman ainsi défini décrit uniquement ce décalage de longueur d'onde. Il est dépendant de la polarisabilité des liaisons composant la molécule concernée, c'est-à-dire de la faculté des électrons à se déplacer, déformant ainsi le nuage. Les modes de vibration (élongation, désaxée, ...) d'une liaison peuvent varier selon l'environnement structural du matériel étudié (ex : symétrie du réseau cristallin).

Ainsi le résultat des analyses Raman se présente sous la forme d'un spectre dont chaque bande correspond à un type de vibration de liaison moléculaire. Toutes les liaisons (et par extension les molécules) ne produisent donc pas d'effet Raman. L'effet Raman est indépendant de l'énergie de la source excitatrice.

Les caractéristiques Raman des oxy-hydroxydes de manganèse ont beaucoup été étudiées durant les années 1990-2010. Ces phases ont une activité Raman relativement faible qui nécessite l'emploi d'un rayonnement monochromatique un temps d'acquisition long (environ 30 sec) sur 100 à 1000  $\text{cm}^{-1}$  (Julien et al., 2004 ; Gao et al., 2009). Le signal Raman issu de l'excitation des structures d'oxy-hydroxydes de Mn est essentiellement dû aux vibrations inélastiques des liaisons Mn-O au sein de l'octaèdre  $[\text{MnO}_6]$  et Mn-O-Mn. Les bandes de vibration caractéristiques des principales phases d'oxy-hydroxydes de manganèse mesurables par spectrométrie Raman sont présentées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1 : Caractérisation Raman des oxy-hydroxydes de Mn**

Structures et phases	Bande de vibration Raman ( $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ) (Julien et al., 2002, 2004)									
	v1	v2	v2	v3	v4	v5	v6	v7	v8	
$\beta\text{-MnO}_2$	-	319	377	486	538	-	-	665	750	
R- $\text{MnO}_2$	275	-	387	490	522	575	630	648	742	
$\gamma\text{-MnO}_2^*$	264	337	379	491	520	572	631	670	738	
$\gamma\text{-MnO}_2^{**}$	271	-	398	500	522	578	-	654	757	
$\alpha\text{-MnO}_2$	Hollandite	259	-	410	507	-	586	628	-	-
	Coronadite	-	332	388	495	-	585	626	-	-
	Romanechite	284	-	372	515	-	578	-	643	721
	Todorokite	263	-	358	-	-	590	-	641	-
	Birnessite	296	303	-	506	-	575	-	656	730
	Hausmannite	-	310	357	485	-	579	-	653	-
	MnOOH	213	253	352	384	528	552	615	648	-

\* = 29% d'intercroissance de pyrolusite (defaut de Wolf)

\*\* = 61% d'intercroissance de pyrolusite (defaut de Wolf)

La micro-spectrométrie Raman a été réalisée dans le but d'effectuer une caractérisation minéralogique précise. En la couplant aux analyses DRX, elle apporte une information supplémentaire sur la relation entre habitus et minéralogie notamment de la pyrolusite.

Les analyses ont été réalisées sur lames polies. Les spectres ont été obtenus via le micro-spectromètre Raman (Horiba Jobin Yvon) du laboratoire GCGE de l'Université de Lille 1 (France). Le laser utilisé est un laser à l'Ar<sup>+</sup> avec une longueur d'onde de 532 nm. La largeur du spot du laser et de l'ordre de 1 à 2  $\mu\text{m}$ . Afin de tester la réaction des phases à la puissance du



laser, chaque phase a été analysée avec différentes puissances de laser. La puissance varie selon le filtre employé. La puissance maximale du laser est de 92 mW et celle-ci peut passer à 9,2 mW (filtre D1) ou 0,92 mW (filtre D2).

Les spectres Raman sont traités via le logiciel CrystalSleuth pour l'identification des phases minérales, avec la base de donnée Ruff comme support. Les paramètres des pics (principalement centre des pics) ont été obtenus par modélisation pseudoVoigt sur le logiciel fityk0.8.0.

### **III.B. ANALYSES GEOCHIMIQUES DES ELEMENTS MAJEURS ET TRACES & ANALYSES DES ISOTOPES STABLES**

#### **B.1) Analyses quantitatives des concentrations en éléments majeurs et mineurs sur les phases minérales à la microsonde électronique**

La microsonde électronique est un outil d'analyse géochimique ponctuelle des éléments traces et mineurs d'une phase minérale. Contrairement au MEB-EDS qui fournit une analyse semi-quantitative, la microsonde de Castaing permet d'obtenir des analyses quantitatives de grande précision (du % à la centaine de ppm). Ces analyses se basent sur la mesure de la longueur d'onde du rayonnement X émis par l'échantillon après bombardement par un faisceau d'électrons. C'est via un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS) que la mesure peut être effectuée. Une microsonde comporte plusieurs WDS, chacun étant adapté à la mesure des longueurs d'onde d'éléments spécifiques.

Afin de réaliser une caractérisation minéralogique et géochimique notamment en vue d'une préparation à des analyses au LA-ICP-MS, des analyses quantitatives sur les principales phases minérales présentes à Bouarfa ont été réalisées par microsonde électronique. Ainsi, 210 analyses ont été réalisées sur des carbonates (calcite, dolomite et Mn-calcite) ; 217 analyses ont été réalisées sur des oxy-hydroxydes de manganèse (pyrolusite, hausmannite, cryptomélane, hollandite, chalcophanite) ; 105 analyses sur oxy-hydroxydes de fer (goethite, hématite). Ces analyses ont été réalisées à la microsonde électronique CAMECA SX-Five à l'université UPMC, au service Comparis. Cette microsonde est équipée d'une source LaB6, de 5 spectromètres à longueurs d'ondes (WDS ; 3 basse pression + 2 haute pression) pour les analyses quantitatives, et d'un spectromètre EDS Brüker. La tension du faisceau d'électrons est de l'ordre de 15 kV et son diamètre de 2µm. Le courant du faisceau ainsi que les spectromètres et étalons utilisés pour chaque élément sont présentés dans le tableau III.2.

Toutes les analyses ont été traitées sur Excel afin de supprimer les mesures inférieures ou égales à la somme des écarts types ( $\sigma$ ) et de la limite de détection (L.D.). Les analyses sont traitées en poids d'oxydes. Les valeurs de  $\sigma$  et L.D. pour chaque élément pour les différentes analyses sont présentées en annexe I.1, ainsi que les programmes utilisés lors de chacune de ces analyses.

## **B.2) Analyses des éléments majeurs et en traces sur roches totales**

Près de 25 échantillons ont été préalablement broyés au broyeur à bille d'agate, puis envoyés au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux de Vandoeuvre-les-Nancy pour une étude géochimique. Certains échantillons (minéralisés) présentant d'importantes hétérogénéités de couleur et de minéralogie ont été séparés pour l'analyse chimique.

Les analyses spectrométriques des éléments majeurs (13 éléments : Si, Al, Fe total, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, Ti, et Perte au Feu) sont réalisées à partir d'un spectromètre d'Emission à Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES jobin-Yvon JY 70 Type II). Le dosage des éléments traces (As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Hf, In, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Se, Sb, Sn, Ta, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr) et éléments des terres rares (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) est réalisé par Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif (ICP-MS Perkin Elmer ELAN 5000).

Les échantillons ont été chauffés à 1000°C (perte au feu), puis ont subi une fusion au tétraborate de lithium (four tunnel automatique), suivie d'une mise en solution acide (banc de mise en solution robotisé). Les analyses sont réalisées ensuite directement par ICP-AES soit, après dilution, à l'ICP-MS. Des standards sont utilisés pour réaliser l'étalonnage. Les standards ont subi le même traitement que les échantillons. Les limites de détermination et les incertitudes sont présentées en Annexe I.2.

## **B.3) Analyses quantitatives des concentrations en éléments en traces sur les phases minérales au LA-ICP-MS.**

La méthode de quantification des éléments en traces via l'ablation laser (LA) combinée à un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) permet de réaliser des analyses ponctuelles localisées sur une phase minérale suffisamment large et épaisse, supportée par un plot ou une lame mince. Cet avantage de précision amène cependant un ensemble de complications principalement liées à l'ablation du laser (effets de matrice, fractionnement des éléments lors de l'ablation sur les parois, volume d'ablation difficile à estimer, pollution par les phases avoisinantes et/ou sous-jacentes) qui nécessite un traitement rigoureux des données.

Les analyses ont été effectuées à l'université de Nantes grâce à un système d'ablation ArF excimer Photon Machine Analyte G2 produisant une longueur d'onde de 193 nm, couplé à un ICP-MS quadripolaire Varian 800-MS. Les analyses ont été réalisées sur des lames minces épaisses ( $\geq 30 \mu\text{m}$ ).

Par le biais de cette méthode, nous avons pu analyser les concentrations absolues et relatives dans les phases de carbonates, d'oxy-hydroxydes de manganèse (pyrolusite et hausmannite) ainsi que dans les phases d'oxy-hydroxydes de fer (hématite et goethite). A chacune de ces familles minérales, une séquence d'analyse spécifique est attribuée.

Afin de calibrer l'instrument, des mesures sur le géostandard NIST SRM 612 (National Institute of Standards and Technology) ont été effectuées. Pour tester la justesse et fidélité des analyses, un géostandard supplémentaire a été analysé : BCR2G (un verre silicaté naturel à la composition connue ; Jochum et al., 2009, 2011). Ces géostandards ont été analysés au début, au milieu et à la fin de chacune des séquences d'analyse.

Tableau III.2 : Condition d'analyses à la microsonde électronique Sx-Five.

Nom	Phases minérales	Eléments majeurs	Eléments mineurs	Courant (nA)	Echantillons	temps d'intégration (s)	Dates d'utilisation	Standards
Programme carbonates	Dolomite	<b>Mg</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Ca</b> (K $\alpha$ ; PET; Sp2); <b>Mn</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3+4); <b>Fe</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3); <b>Sr</b> (L $\alpha$ ; LPET; Sp5)	<b>Ba</b> (L $\alpha$ ; LLIF; Sp4+3); <b>Zn</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp4+3); <b>Ce</b> (L $\alpha$ ; LPET; Sp2+5); <b>Pb</b> (M $\alpha$ ; LPET; Sp2+5)	majeurs : 50 mineurs : 150	Dol-C2-2a	10 par élément par spectro	27/05/2015 17/06/2015	Na albr
	Mn-Dolomite				H1-Min1			Mg phn9; ol11
	Calcite				H2-Br-Dol			Al; K ortr
					H2-Dol-Min			
					H2-Cal Brèche_Min H4-Cal HB1-Min1 HB1-Dol			Si; Ca phn9
Programme 1.1	Hausmannite	<b>Mg</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Al</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>K</b> (K $\alpha$ ; LPET; Sp5); <b>Ca</b> (K $\alpha$ ; LPET; Sp5); <b>Mn</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3); <b>Zn</b> (L $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Sr</b> (L $\alpha$ ; LPET; Sp5); <b>Ba</b> (L $\alpha$ ; LLIF; Sp3)	<b>Na</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Si</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Fe</b> (K $\beta$ ; LLIF; Sp3+2); <b>Co</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3+2); <b>Ni</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3+2); <b>Cu</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3+2); <b>As</b> (L $\beta$ ; LTAP; Sp1); <b>Pb</b> (M $\beta$ ; PET; Sp5+4)	majeurs : 10 mineurs : 300	HAMB0	10 par élément par spectro	22/10/2014	P apat
	Pyrolusite				H1-Min2			Ti mnti
	Hollandites							
Programme 1.3 <i>Sr et Zn en mineurs</i>	Hausmannite	<b>Mg</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Al</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>K</b> (K $\alpha$ ; LPET; Sp5); <b>Ca</b> (K $\alpha$ ; LPET; Sp5); <b>Mn</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3); <b>Ba</b> (L $\alpha$ ; LLIF; Sp3)	<b>Na</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Si</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Fe</b> (K $\beta$ ; LLIF; Sp3+2); <b>Co</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3+2); <b>Ni</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3+2); <b>Cu</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3+2); <b>As</b> (L $\beta$ ; LTAP; Sp1); <b>Pb</b> (M $\beta$ ; LPET; Sp5+4); <b>Zn</b> (L $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Sr</b> (L $\alpha$ ; LPET; Sp5)	majeurs : 10 mineurs : 300	H1-Min2	10 par élément par spectro	22/10/2014 04/11/2014 13/11/2014	V vana
	Pyrolusite				H2-Min			
	Hollandites				H2-Dol-Min			Mn mnti
	Cryptomélane				Brèche-Min			
Programme 2.1 <i>Ba, K, Sr et Zn en mineurs</i>	Hausmannite	<b>Mg</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Al</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Ca</b> (K $\alpha$ ; LPET; Sp5); <b>Mn</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3);	<b>Na</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Si</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Fe</b> (K $\beta$ ; LLIF; Sp3+2); <b>Co</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3+2); <b>Ni</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3+2); <b>Cu</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3+2); <b>As</b> (L $\beta$ ; LTAP; Sp1); <b>Pb</b> (M $\beta$ ; LPET; Sp5+4); <b>Zn</b> (L $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Sr</b> (L $\alpha$ ; LPET; Sp5); <b>Ba</b> (L $\alpha$ ; LLIF; Sp3+2); <b>K</b> (K $\alpha$ ; LPET; Sp5)	majeurs : 10 mineurs : 300	H1-Min2	10 par élément par spectro	04/11/2014 13/11/2014	Fe fe2o3
	Pyrolusite				H2-Min			
					H2-Dol-Min			Co co
Programme 2.2 <i>analyse de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans les pyrolusites</i>	Pyrolusite	<b>Mg</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Al</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Ca</b> (K $\alpha$ ; LPET; Sp5); <b>Mn</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3);	<b>Na</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Si</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Fe</b> (K $\beta$ ; LLIF; Sp3+2); <b>Co</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3+2); <b>Ni</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3+2); <b>Cu</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3+2); <b>P</b> (K $\alpha$ ; LPET; Sp5+4); <b>As</b> (L $\beta$ ; LTAP; Sp1); <b>Pb</b> (M $\beta$ ; LPET; Sp5+4); <b>Zn</b> (L $\alpha$ ; LPET; Sp5); <b>Ba</b> (L $\alpha$ ; LLIF; Sp3+2); <b>K</b> (K $\alpha$ ; LPET; Sp5)	majeurs : 50 mineurs : 250	H1-Min1	10 par élément par spectro	18/06/2015	Ni nio
					H2-Dol-Min			Cu cu
					Brèche-Min 63-01			Zn zns
Programme OxFe1	Hématite	<b>Fe</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3)	<b>Mg</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Al</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Si</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Sr</b> (L $\alpha$ ; LPET; Sp2+4+5); <b>Pb</b> (M $\alpha$ ; LPET; Sp2+5+4); <b>Ce</b> (L $\alpha$ ; LPET; Sp2+5); <b>Ca</b> (K $\alpha$ ; PET; Sp2); <b>Ti</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3); <b>Mn</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3); <b>Co</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3); <b>Zn</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3); <b>K</b> (K $\alpha$ ; LPET; Sp4+5); <b>Cu</b> (L $\alpha$ ; LTAP; Sp1)	majeurs : 40 mineurs : 300	H1-MinFe2	majeurs: 10; mineurs : 30 par élément par spectro	13/11/2014	As asga
	Goethite				H1-MinFe3			Sr SrSi
					H3-Gth1			
Programme OxFe2	Hématite	<b>Fe</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3)	<b>Mg</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Al</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Si</b> (K $\alpha$ ; LTAP; Sp1); <b>Sr</b> (L $\alpha$ ; LPET; Sp2+4+5); <b>Pb</b> (M $\alpha$ ; LPET; Sp2+5+4); <b>P</b> (K $\alpha$ ; LPET; Sp2+4+5); <b>Ca</b> (K $\alpha$ ; PET; Sp2); <b>Ti</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3); <b>Mn</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3); <b>Zn</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3); <b>Cu</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3); <b>As</b> (L $\beta$ ; LTAP; Sp1); <b>V</b> (K $\alpha$ ; LLIF; Sp3)	majeurs : 50 mineurs : 250	H1-Min1	majeurs: 10; mineurs : 30 par élément par spectro	18/06/2015	Ba baso
	Goethite				H1-MinFe2			Pb pbs
					H3-Gth2 H3-Gth3 Brèche-Min 63-Hém			Ce mona; ree3

- i. Conditions d'analyse de la séquence de mesure des éléments en traces dans les carbonates.

Les analyses des phases de dolomite et calcite ont été effectuées avec un faisceau laser dont le diamètre de spot ( $\emptyset$ ) était de 110  $\mu\text{m}$ , la fréquence d'ablation de 10 Hz et un flux d'énergie délivrée de 2,72  $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$  (30% de la puissance maximale du système laser) et 15 kV en tension. Un géostandard supplémentaire a été analysé durant cette séquence : MACS3 (Carbonate de référence certifié ; Strnad et al., 2009 ; GeoRem : <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>). Le fait d'analyser un standard semblable à la phase étudiée permet d'avoir un regard plus critique sur les effets de matrice sur les concentrations mesurées.

La séquence a permis la mesure des teneurs en  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{71}\text{Ga}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{135}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{172}\text{Yb}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ . Les contaminations possibles via le couplage d'un isotope avec  $^{16}\text{O}$  ou  $^{40}\text{Ar}$  sont  $^{26}\text{Mg}+^{40}\text{Ar} = ^{66}\text{Zn}$  (abondance relative  $^{26}\text{Mg} = 11,01\%$ ),  $^{55}\text{Mn} + ^{16}\text{O} = ^{71}\text{Ga}$  (concernant principalement les dolomites riches en Mn) et  $^{48}\text{Ca} + ^{40}\text{Ar} = ^{88}\text{Sr}$  (abondance relative  $^{48}\text{Ca} = 0,19\%$ ). Sur certaines analyses, des isotopes ont présenté des spectres caractérisant un léger fractionnement (effet de matrice), tel que Si, Al, V, Mn, et Co.

- ii. Conditions d'analyse de la séquence de mesure des éléments en traces dans les oxy-hydroxydes de fer

Les analyses des phases de goethite et d'hématite ont été effectuées avec un faisceau laser de diamètre = 50 ou 110  $\mu\text{m}$  (selon la taille de la phase), la fréquence d'ablation de 10 Hz et un flux d'énergie délivrée de 6,35  $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$  (70%) et 15 kV en tension.

La séquence a permis la mesure des teneurs en  $^9\text{Be}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{71}\text{Ga}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{135}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{172}\text{Yb}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  et  $^{238}\text{U}$ . Les contaminations possibles via le couplage d'un isotope avec  $^{16}\text{O}$  ou  $^{40}\text{Ar}$  sont  $^{55}\text{Fe}+^{16}\text{O} = ^{71}\text{Ga}$ ,  $^{55}\text{Fe} + ^{40}\text{Ar} = ^{95}\text{Mo}$  (abondance relative  $^{55}\text{Fe} = 5,85\%$ ) et  $^{56}\text{Fe} + ^{16}\text{O} = ^{72}\text{Ge}$  (abondance relative  $^{56}\text{Fe} = 91,75\%$ ). L'ensemble des analyses sur les phases d'oxy-hydroxydes de fer ont donné des résultats satisfaisants, l'allure des spectres étant stable, exceptée sur certaines analyses, le plus souvent pour les éléments lourds des terres rares, Zr et Nb. As et Ge montrent un léger fractionnement.

- iii. Conditions d'analyse de la séquence de mesure des éléments en traces dans les oxydes de manganèse

Les analyses des phases d'oxydes de manganèse ont été effectuées avec un faisceau laser de diamètre = 50 ou 110  $\mu\text{m}$  (selon la taille de la phase), la fréquence d'ablation de 10 Hz et un flux d'énergie délivrée de 6,35  $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$  (70%) et 15 kV en tension.

La séquence a permis la mesure des teneurs en  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{71}\text{Ga}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{135}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{172}\text{Yb}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  et  $^{238}\text{U}$ . Les contaminations possibles via le couplage d'un isotope avec  $^{16}\text{O}$  ou  $^{40}\text{Ar}$  sont  $^{55}\text{Mn}+^{16}\text{O} = ^{71}\text{Ga}$ ,  $^{55}\text{Mn} + ^{40}\text{Ar} = ^{95}\text{Mo}$  (abondance relative  $^{55}\text{Mn} = 100,00\%$ ) et  $^{135-137}\text{Ba} + ^{16}\text{O} =$

<sup>151-153</sup>Eu (certaines phases de pyrolusite pouvant contenir des teneurs en Ba de l'ordre du millier de ppm). Les spectres obtenus ont des allures très variables, souvent assez instables du fait de la faiblesse du signal, notamment pour les ETR, Sr, Al, Th et Nb. Les domaines d'intégration sont choisis de manière à obtenir le signal le plus stable possible.

- iv. Du signal mesuré à la teneur en élément en traces : calculs théoriques et traitement du signal.

Les résultats bruts sont sous forme d'un signal en coups par seconde en fonction de la durée de l'analyse pour chaque élément de chaque analyse (figure III.3). Le traitement des signaux est effectué sur le logiciel Glitter 4.4.2 (Van Achterberg et al., 2001). Afin de passer du signal à la teneur en éléments traces, le logiciel suit un calcul faisant intervenir deux calibrations : (1) calibration via le standard « externe » (std) NIST 612 dont les teneurs en éléments traces sont connues pour chacun des éléments analysés (Jochum et al., 2009, 2011 ; georem.mpch-mainz.gwd.de), et (2) calibration via le standard « interne » (SI) qui est la concentration connue en un élément contenu dans l'analyse  $n$ . La seconde calibration est caractéristique des analyses en spectrométrie de masse. Elle permet de se soustraire de variations instrumentales perturbant la relation de proportionnalité entre le nombre de coups qu'un signal enregistre pour un isotope et la concentration en ce même isotope dans l'échantillon. Ainsi la relation suivie par le logiciel Glitter pour donner la concentration de l'élément  $j$  selon son isotope  $i$  pour l'analyse  $n$  donnée est :

$$\text{concentration en élément } j : C_j = \frac{\text{cps}_{nji}/\text{abce}_i}{R_{nj}}$$

où cps = taux moyen de coups soustrait du bruit de fond (cps) ; abce <sub>$i$</sub>  = abondance naturelle de l'isotope  $i$  ; R <sub>$nj$</sub>  = rendement/coefficient de réponse de l'élément  $j$  dans l'analyse  $n$  (relation entre le nombre de coups du signal pour  $j$  et la teneur de  $j$  selon le produit de la double calibration ; cps.s<sup>-1</sup>.ppm<sup>-1</sup>) soit :

$$R_{nj} = R_{nSI} \times \text{Int}\left(\frac{R_{nj}^{std}}{R_{nSI}^{std}}\right)$$

où R <sub>$nSI$</sub>  = rendement/coefficient de réponse du standard « interne » dans l'analyse  $n$  (relation entre le signal mesuré pour le SI sur l'analyse  $n$  et la concentration connue en SI sur la phase analysée; cps.ppm<sup>-1</sup>) et  $\text{Int}\left(\frac{R_{nj}^{std}}{R_{nSI}^{std}}\right)$  = le rapport du rendement de l'élément  $j$  dans l'analyse  $n$  et du rendement du SI dans l'analyse  $n$  selon une interpolation (linéaire par défaut) via le standard « externe » (soit en prenant pour référence les teneurs en  $j$  et SI de std).

Un des intérêts de ces équations est qu'elles montrent que le choix du SI modifie uniquement la teneur absolue en un élément donné et que la valeur absolue de cette teneur est proportionnelle à la teneur en SI (interpolation linéaire). De plus, les rapports de concentration entre deux éléments  $j_1$  et  $j_2$  d'une même analyse, sont constants vis-à-vis du SI. Ceci est important car certains oxydes analysés sont composés à plus de 95% d'un élément unique (Mn ou Fe). Il est donc délicat de choisir un bon SI dans ces oxydes qui ne sature pas pendant l'analyse par LA-ICP-MS. Souvent la teneur du SI dans la phase analysée est inférieure à 1%. Nous ne sommes donc pas très précis sur la valeur de notre SI. Nous appuierons donc de préférence nos interprétations sur les évolutions relatives entre éléments.

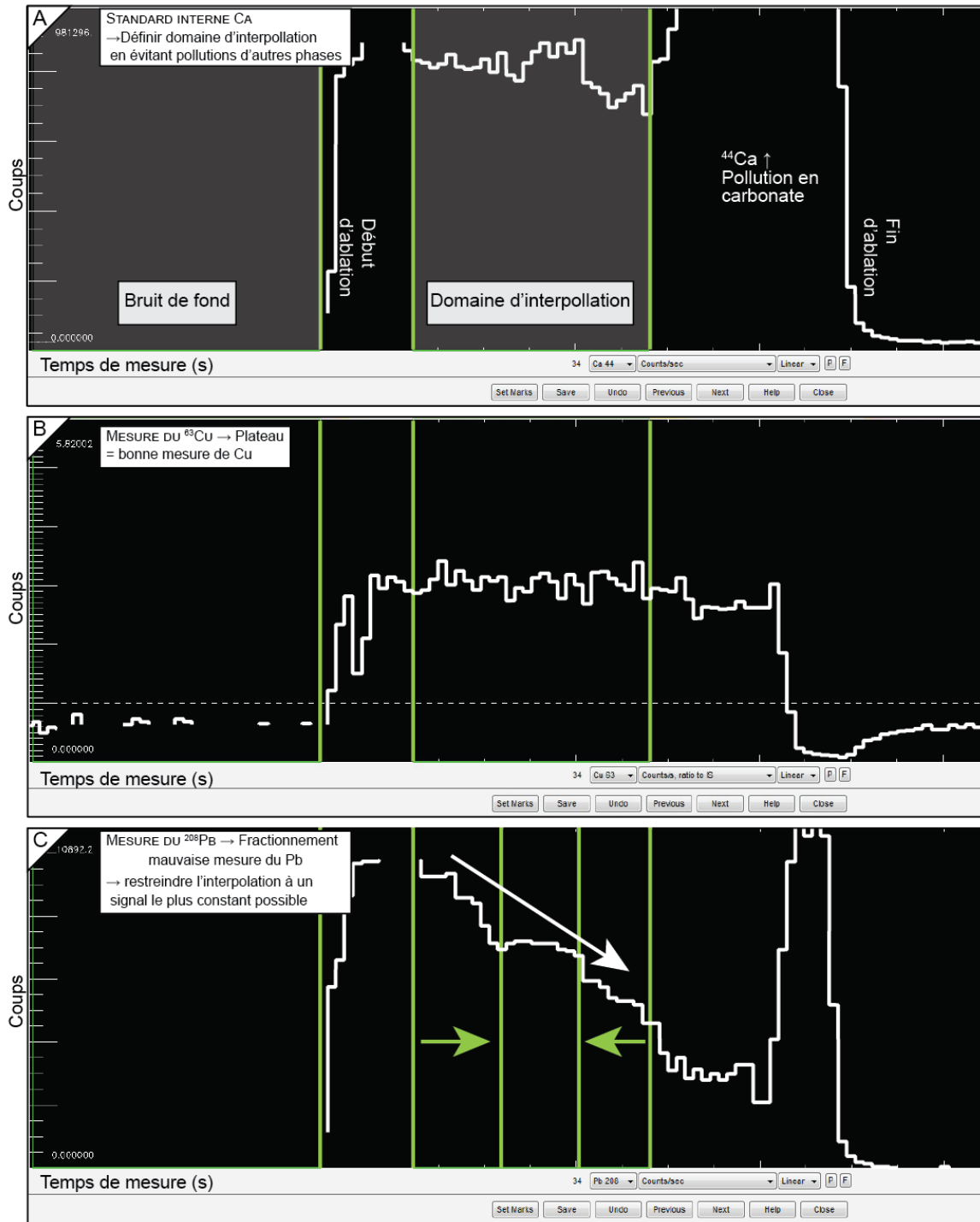


Figure III.3 : Présentation de trois signaux, chacun correspondant à la mesure d'un isotope sur une analyse (Pyrolusite ; HB-Min2-02) et traitement du signal : A = signal du  $^{44}\text{Ca}$  mesuré, bonne identification du début et de la fin de l'ablation ; une pollution en carbonate est détectée par l'augmentation brutale de Ca ; B = signal constant du Cu par rapport à Si, aucune correction à apporter ; C = signal irrégulier du  $^{208}\text{Pb}$  montrant un fractionnement important sur le temps d'ablation de la pyrolusite, une correction du signal est interpolée (Rq : l'effet sur le résultat total est très faible dans l'absolu).

Ce qui va influencer à la fois la teneur absolue d'un élément d'une analyse et le rapport des concentrations dans cette même analyse est le domaine d'intégration (gamme de temps) sélectionné pour l'interpolation des teneurs. Cette étape de traitement s'effectue directement sur le logiciel et a l'avantage de permettre d'éviter les pollutions associées à certaines phases (Fig. III.3A) ainsi que le contrôle du fractionnement des isotopes analysés (Fig. III.3B et C).

La justesse et la fidélité (reproductibilité) des analyses ont été estimées pour chaque séquence d'analyses (figure III.4 à 9). Globalement l'erreur sur les mesures (Fig. III.5, III.7 et III.9) varie entre 0,2 et 10% mais les résultats pour certains éléments comme Be, Fe, Mg, Ni, Ge et As sont plus dispersés. La justesse des mesures (Fig. III.4, III.6 et III.8) est en général très bonne, vu que le rapport valeur mesurée/ valeur certifiée est en moyenne à  $1,0 \pm 0,2$ . Si, Fe et Zn sortent de la moyenne et sont surestimés, autant dans BCR-2G que dans MASC-3 (sauf pour Si qui est seulement surestimé dans MASC-3 ;  $Si_{MASC-3}$  certifié = 730 ppm, mesuré =  $2799 \pm 102$  ppm). A l'inverse Ni, Cu, Ge et As sont sous-estimés. Dans l'ensemble, il n'y a pas de différence entre les analyses à  $\varnothing = 50 \mu\text{m}$  et  $\varnothing = 110 \mu\text{m}$ .

v. Présentation des données et valeurs de référence.

Les résultats géochimiques obtenus doivent être comparés à des compositions de référence adaptées au contexte géologique. Etant donné que cette étude concerne des processus de surface, les compositions de référence de la croûte continentale supérieure (UCC), du North American Shale Composite (NASC) et du Post Archean Australian Shale (PAAS) (Haskin, 1966 ; Gromet et al., 1984 ; Taylor & McLennan, 1985 et 1995 ; McLennan, 2001) ont été considérées comme plus adaptées. Chacune de ces références représente une composition globale du socle (UCC) et des environnements sédimentaires très différenciés marins (PAAS et NASC) proche de celle de la Terre différenciée (« felsique ») actuelle, c'est-à-dire Post Archéen. L'UCC est principalement formée dans des contextes de subduction lents. Les compositions de trois géostandards de référence sont très similaires (figure III.10) étant donné que les sédiments des shales considérés sont principalement constitués de particules silicoclastiques issues de l'altération de l'UCC. Ceci s'observe notamment sur les ETR où la signature n'est pas affectée par les processus sédimentaires (Taylor & McLennan, 1995). Cette croûte continentale est représentative d'un granitoïde de zone de subduction donc plutôt calco-alkalin. Les descriptions de Du Dresnay (1965) sur la région de Bouarfa indiquent un remplissage sédimentaire de Bouarfa très influencé par des apports détritiques issus du démantèlement d'un relief varisque et du socle de micaschiste du paléozoïque inférieur. Nous avons nous-même analysé ce socle et des blocs de granitoïdes présents dans les arkoses grossières du Pliensbachien. Compte-tenu de ces descriptions, du matériel analysé et du faible niveau de différenciation sédimentaire apparent, nous avons considéré que l'UCC serait notre géostandard de référence pour discuter des résultats.

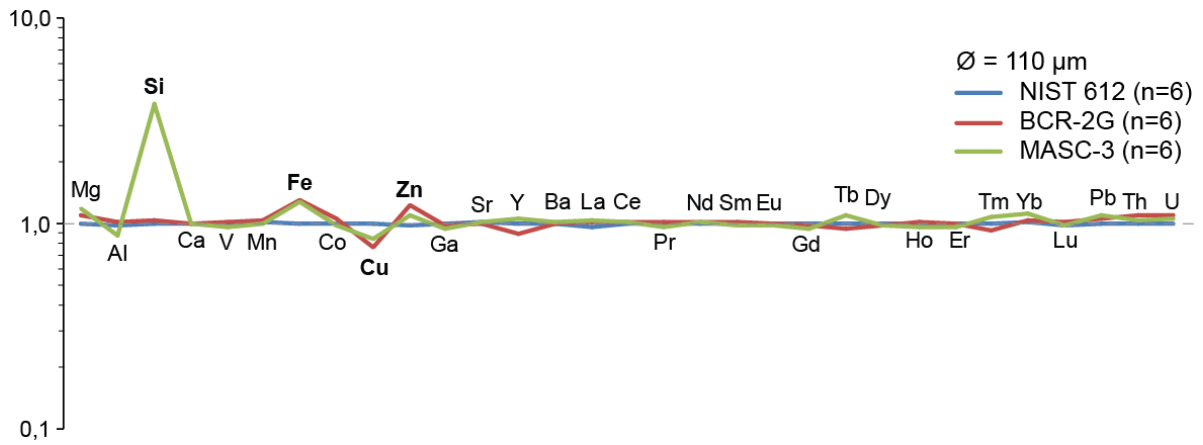


Figure III.4 : Justesse des analyses sur la séquence Carbonates

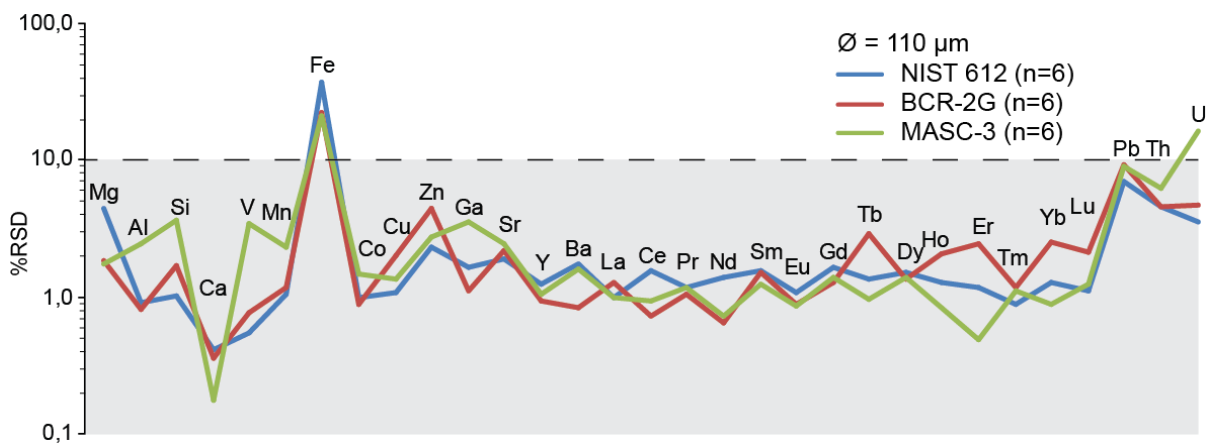


Figure III.5 : Reproductibilité des analyses sur la séquence Carbonates (la bande colorée comporte les analyses fiables)

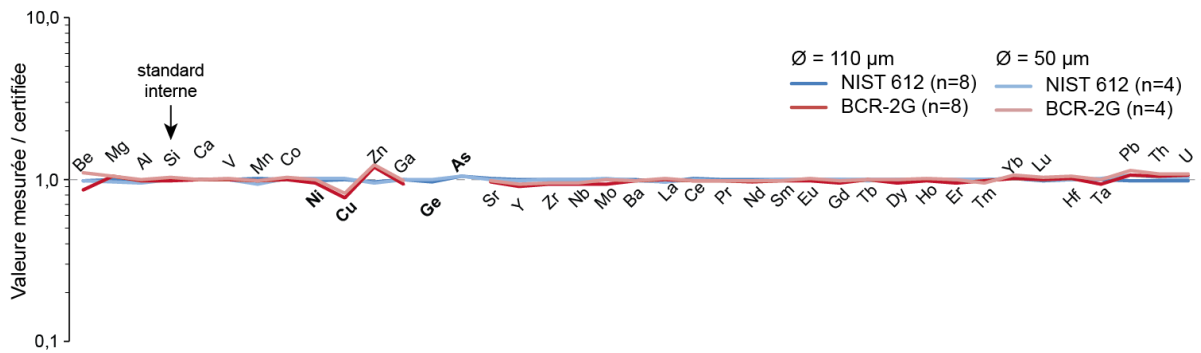
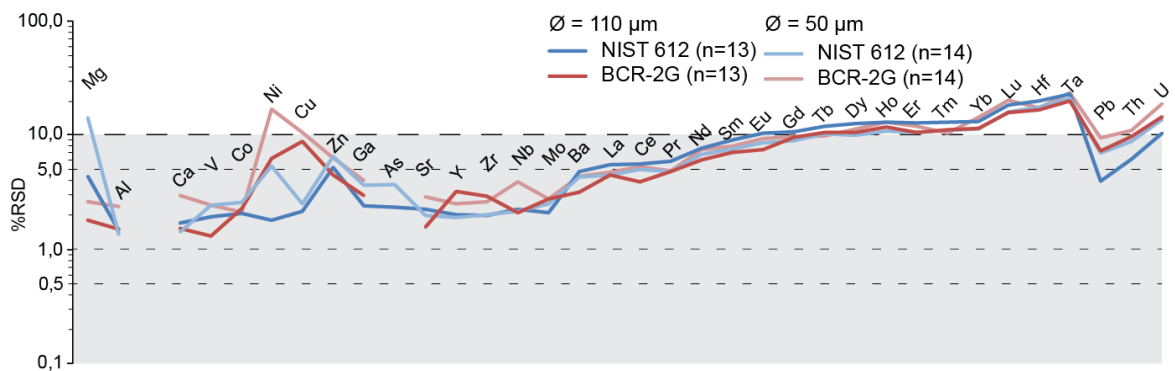
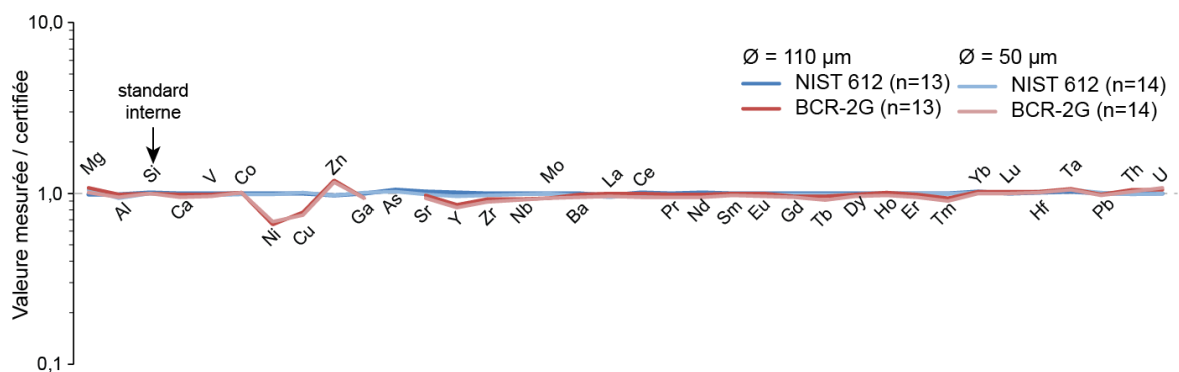
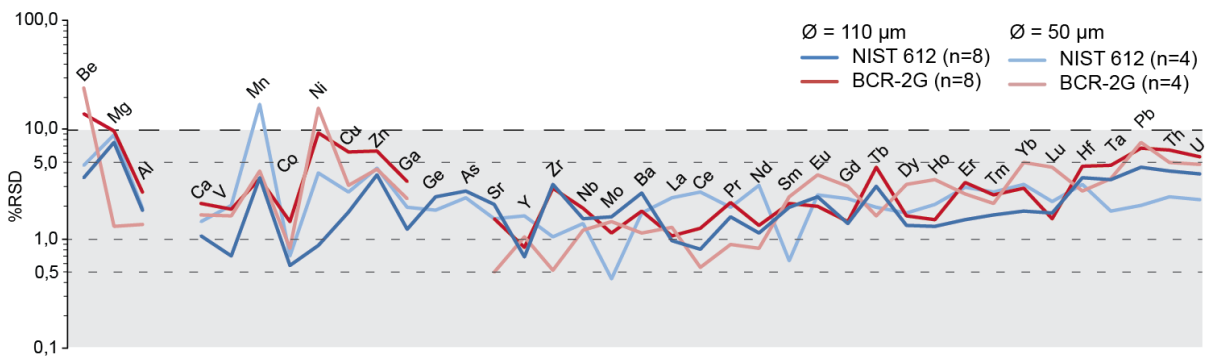


Figure III.6 : Justesse des mesures sur la séquence Oxy-hydroxydes de fer





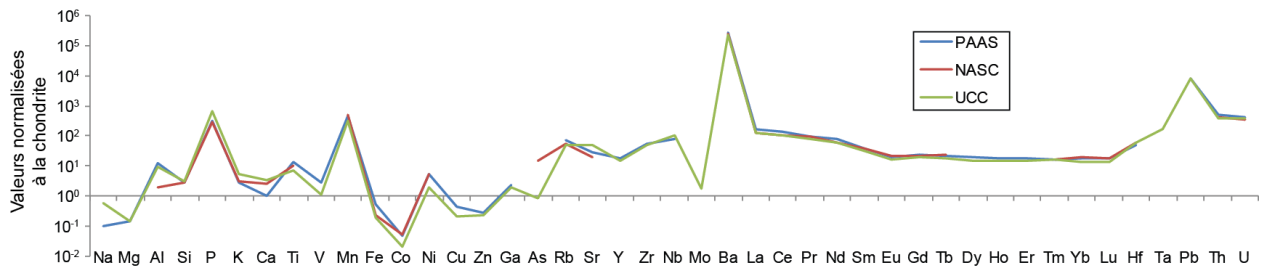


Figure III.10: Comparaison des 3 géostandards PAAS, NASC et UCC normalisés à la chondrite carbonatée (CI ; McDonough & Sun, 1995)

#### B.4) Analyses des isotopes stables $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$

Les analyses des isotopes stables de l'oxygène et du carbone ont été réalisées dans l'optique de retracer l'évolution des paléofluides. Les phases de dolomite et de calcite analysées ont été prélevées sous forme de poudre par l'intermédiaire de micro-forage après avoir été identifiées par cathodoluminescence.

Les analyses ont été réalisées au laboratoire de Leibniz (Radiometric Dating and Stable Isotope Research) à l'Université de Kiel (Allemagne). Les poudres carbonatées sont attaquées par acide phosphorique (100%, 75°C). Pour les analyses sur carbonates, un prototype de Kiel 1 est couplé à une ligne de spectromètre de masse Thermo Finnigan MAT 251. Les valeurs sont ramenées à la notation standard ( $\delta$ -‰) en utilisant comme standard de référence pour  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{13}\text{C}$  la valeur du V-PDB (Vienna Pee Dee Belemnite). La reproductibilité des mesures est testée en laboratoire. L'erreur est de  $\pm 0,02\text{‰}$  ( $1\sigma$ ) et  $\pm 0,01\text{‰}$  ( $1\sigma$ ) pour  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{13}\text{C}$  respectivement.

### III.C. ANALYSE THERMOCHRONOLOGIQUE BASSES TEMPERATURES (TBT)

#### C.1) Principe de la méthode et thermochronomètres

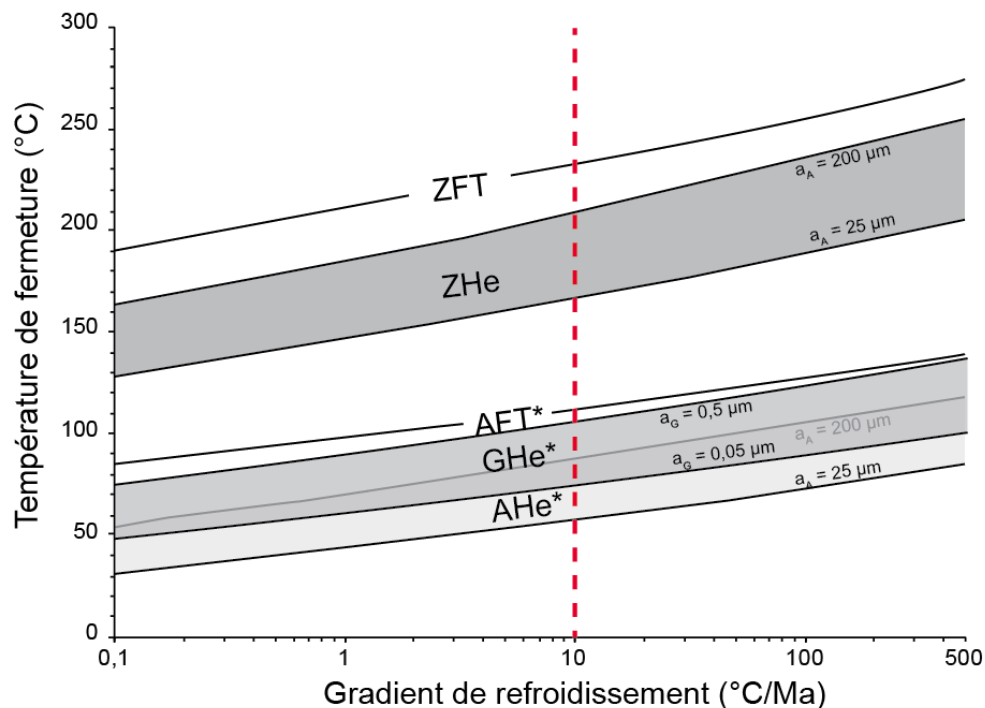
Les thermochronomètres sont des couples radiogéniques « père-fils » dont la proportion dans un système donné (exemple : apatite) évolue principalement au cours du temps par radioactivité (production d'un isotope fils par décroissance d'un isotope père) et conditions thermiques (conservation/perte du fils dans le système). Dans le cas des thermochronomètres de basses températures (TBT) utilisés pour l'étude des évolutions thermiques de la croûte terrestre, les températures considérées sont relativement basses (60-300°C). Les thermochronomètres enregistrent donc une durée (âge thermochronologique) durant laquelle ont été produits et conservés les éléments fils dans le réseau cristallin du minéral étudié. Cette durée correspond grossièrement au temps nécessaire au système pour atteindre sa température actuelle depuis qu'il est passé au-delà d'une isotherme correspondant à la température de fermeture ( $T_F^\circ$ ) du système thermochronométrique. Cette température est un seuil statistique au niveau duquel 50% du fils a quitté le système par diffusion. Nous verrons plus loin que la bonne interprétation de cet âge nécessite de prendre en compte de nombreux paramètres. Le plus souvent la TBT est utilisée dans le but de quantifier les mouvements verticaux et estimer l'âge et la durée des périodes d'exhumation ou d'enfouissement.

Chaque thermochronomètre possède une  $T_F^\circ$  pour un système donné (figure III.11). Dodson établit en 1973 l'équation permettant de déterminer la température de fermeture de tous

les thermochronomètres, contrôlée par la diffusion d'Arrhénius dans n'importe quel système minéral et pour un taux de refroidissement donné  $\tau$  (par convention  $\tau = 10^\circ\text{C}/\text{Ma}$ ) :

$$\text{température de fermeture: } T_F^\circ = \frac{E_a}{R \ln(A\tau \frac{D_0}{a^2})}$$

avec  $E_a$  = énergie d'activation ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ;  $R$  = constante des gaz parfaits ;  $D_0$  = coefficient de diffusion à l'origine ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) ;  $a$  = domaine de diffusion ou taille de cristallite ( $\mu\text{m}$ ) ;  $A$  = constante de diffusion (dépendant de la géométrie du cristal considéré, ici nous considérerons toujours une géométrie sphérique). Ainsi, les caractéristiques cristallographiques telles que la taille du domaine de diffusion (grains ou cristallites) ainsi que le taux de variation thermique (présenté ici par taux de refroidissement thermique) influe plus ou moins sur  $T_F^\circ$ . La définition de  $T_F^\circ$  est importante car elle marque la différence entre le géochronomètre, dont  $T_F^\circ$  est supérieure à la température de cristallisation du système considéré ( $T_{Cr}^\circ$ ), et le thermochronomètre dont  $T_F^\circ \leq T_{Cr}^\circ$ .



**Figure III.11 : Valeur de la température de fermeture des thermochronomètres (U-Th)/He et traces de fission pour les systèmes zircon, apatite et goethite, en fonction du gradient de refroidissement et des tailles de cristallite (ou domaine de diffusion). ZFT/He = Zircon Traces de Fission / (U-Th)/He ; AFT/He = Apatite Traces de Fission / (U-Th)/He ; GHe = Goethite (U-Th)/He. La ligne en pointillés rouges représente les valeurs de  $T_F^\circ$  pour le taux de refroidissement utilisé par convention ( $10^\circ\text{C}/\text{Ma}$ ). Modifié d'après Reiners et al. 2005, les valeurs de  $T_F^\circ$  pour GHe sont calculées d'après la formule de Dodson (1973)**

Les différents TBT ne sont pas sensibles de la même manière à un même paramètre (exemple : température) (Fig. III.11). Il convient donc de présenter les différents TBT et leurs propriétés afin de comprendre, au delà du contrôle de la  $T_F^\circ$ , les informations délivrées par chacun d'eux. Dans cette étude deux thermochronomètres, traces de fission (= FT ; « fission tracks ») et (U-Th-Sm)/He (= He) sont utilisés sur un même système, l'apatite (= A). Ceci nous permet de balayer une gamme de température de 50 à 110°C (Fig. III.11 ; Reiners et al., 2005). Des analyses (U-Th-Sm/He) sur goethite ont également été effectuées. Contrairement aux analyses AFT et AHe qui sont très développées depuis les années 1990-2000 et dont les

caractéristiques continuent aujourd'hui à s'affiner (Reiners et al., 2005b), les paramètres contrôlant la rétention de l'He dans la goéthite (=G) et l'hématite (=H) font encore l'objet nombreuses études fondamentales pour l'interprétation des âges GHe et HHe (Wernicke & Lippolt, 1993 ; Shuster et al., 2005 ; Farley & Flowers, 2012 ; travaux en cours de l'équipe de C. Gautheron).

## C.2) Traces de fission sur apatite (AFT)

La méthode des traces de fission a pour père les isotopes pouvant fissionner spontanément dans la nature, contenus en traces dans l'apatite ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$ ). L'isotope pris en compte est l' $^{238}\text{U}$  dont l'activité est bien supérieure à celle des autres isotopes concernés, les rendant négligeables. La désintégration par fission provoque une libération d'énergie cinétique suffisante pour produire des dommages dans le réseau cristallin de l'apatite. Ces dommages, formant des discontinuités rectilignes finies, s'organisant aléatoirement, sont appelés des traces de fission (Fleischer et al., 1975). Elles sont dites « spontanées » quand elles sont d'origine naturelle. La température va avoir pour effet de diminuer la longueur des traces de fission jusqu'à la disparition totale de celles-ci. Ce phénomène s'appelle la « cicatrisation ». Trois domaines thermiques sont définis : (1) domaine où la température est supérieure à la température de fermeture/cicatrisation (110-125°C), où toutes les traces sont cicatrisées ou ne sont pas enregistrées ; (2) domaine de cicatrisation partielle (entre 60 et 110°C ; Green et al., 1989) où les traces de fission commencent à se refermer, ce qui se traduit principalement par une diminution de leur longueur (Wagner et Reimer, 1972 ; Fleischer et al., 1975 ; Green et al., 1989) ; (3) domaine de températures inférieures à celles de (2) où les traces de fission se forment à leur longueur maximale (environ  $16,3 \pm 0,9 \mu\text{m}$  ; Gleadow et al., 1986) sans cicatriser. Ainsi la méthode AFT nous renseigne sur l'évolution du chemin temps-température (entre 20 et 120°C, à l'échelle de plusieurs Ma) emprunté par l'échantillon depuis son dernier passage de  $T_F^\circ$  à aujourd'hui, via l'âge AFT calculé et la distribution des longueurs de trace.

### i. Calcul de l'âge AFT

Le calcul d'un âge traces de fission se fait sur la base de l'équation de désintégration radioactive  $N_t^{fils} = N_t^{père} \times (e^{\lambda t} - 1)$  où  $N_t^{fils}$  = le nombre de fils après un temps t (= âge) de désintégration,  $N_t^{père}$  = nombre de pères encore présents et  $\lambda$  la constante de désintégration radioactive du père.

Pour connaître le nombre actuel d'éléments fils, soit le nombre de traces de fission spontanées ( $N_s$ ), celles-ci sont comptées à l'aide d'un microscope à grille de comptage de dimension connue. Pour ce faire, les apatites (une centaine), préalablement triées ( $60 \mu\text{m} < \text{taille des apatites} < 400 \mu\text{m}$ ) et placées dans un plot en résine, sont tronquées selon une coupe la plus longitudinale possible laissant alors apparaître une surface polie sur laquelle sera effectuée une révélation des traces à l'acide nitrique (Price et Walker, 1962). C'est donc un  $N_s$  par unité de surface ( $N_g$ , déterminée à partir de la grille de comptage), soit une densité de traces ( $\rho_s$ ) qui est mesurée. Notons que seules les traces spontanées recoupant la surface d'une apatite tronquée sont comptées. Les autres traces qui sont révélées par l'acide guidé par les traces tronquées sont appelées les traces spontanées « confinées ». Elles interviennent plus tard pour la distribution de la longueur des traces.

Pour connaître le nombre d'éléments père ( $^{238}\text{U}$ ) actuel, nous suivons la méthode du détecteur externe (Gleadow, 1981 ; Hurford, 1990). La teneur en U est obtenue en irradiant l'échantillon par des neutrons lents ( $< 0,2 \text{ MeV}$ ) en même temps qu'un verre standard (CN5 dans notre étude, appelé aussi dosimètre) de concentration en U connue. L'irradiation provoque la fission de  $^{235}\text{U}$ . Les traces de fission ainsi créées sont nommées traces « induites » ; elles seront révélées via des feuillets de mica (muscovite) préalablement montées sur les apatites tronquées et attaquées. Il est alors possible de compter sur la surface du mica le nombre de traces induites (Ni) sur une unité de surface (Ng) donnant ainsi la densité de traces induites ( $\rho_i$ ). Le facteur  $I = 7,2527$  qui fait référence au rapport constant naturel de  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ , est alors intégré à l'équation.

En tenant compte du fait que  $\lambda^{238}\text{U}$  comprend à la fois, la constante de désintégration radioactive  $\alpha$  ( $\lambda_\alpha$ ) et la constante de fission ( $\lambda_f$ ) qui est beaucoup plus petite, il est possible de calculer l'âge AFT d'une apatite :

$$t_{apt} = \frac{1}{\lambda_\alpha} \times \ln\left(\frac{\lambda_\alpha \rho_s}{\lambda_f \rho_i} \times I\sigma\phi G + 1\right)$$

L'âge global d'un échantillon (âge AFT à proprement parlé) correspond à l'âge central d'un ensemble de datations effectuées sur une vingtaine de cristaux d'apatite situés sur le même plot en résine. Pour chacune de ces apatites, la mesure de  $\rho_s$  et  $\rho_i$  par comptage constitue l'essentiel du travail d'un thermochronologue AFT.

Notons que l'équation d'âge d'une apatite prend en compte les corrections associées à l'irradiation qui sont  $\sigma$  = la section de capture neutronique ( $\text{cm}^{-2}$ ) et  $\phi$  = la fluence neutronique (nbre de neutrons/ $\text{cm}^2$ ). Le facteur  $G$  est une correction géométrique entre le mica et l'apatite sachant que seules les traces spontanées dont l'orientation et la profondeur dans l'apatite permettent de recouper la surface polie de celle-ci, pourront traverser le mica (= 0,5 ; Gleadow et Lovering, 1977). Afin d'approcher  $\sigma$  et  $\phi$ , la mesure des densités de traces dans des échantillons standards d'âge connu et dans les verres standards est réalisée (Hurford et Green, 1982). La relation  $\phi = B \times \rho_d$  permet de connaître la fluence neutronique,  $\rho_d$  étant la densité de traces dans le verre. Toutefois,  $B$ , une constante liée au verre standard (rapport neutrons/traces induites), est un terme difficile à déterminer. La calibration  $\zeta$  (Hurford et Green, 1982) permet de s'affranchir de la mesure de  $B$ ,  $\phi$ ,  $\sigma$  et  $\lambda_f$  qui n'est connue qu'à  $\pm 15\%$ . Les standards d'apatite communément utilisés sont l'apatite de Durango ( $31,4 \pm 0,7 \text{ Ma}$  ; Naeser et Fleischer, 1975) et Fish Canyon ( $27,7 \pm 0,7 \text{ Ma}$  ; Hurford et Hammerschmidt, 1985 ; Kunk et al., 1985). L'équation de calcul d'âge AFT devient alors :

$$t_{apt} = \frac{1}{\lambda_\alpha} \times \ln\left(\lambda_\alpha \frac{\rho_s}{\rho_i} \times \rho_d \zeta G + 1\right) \text{ où } \zeta = \frac{QI\sigma B}{\lambda_f} \text{ avec } Q = \text{facteur d'observation.}$$

La densité  $\rho_d$  dépend des conditions de l'irradiation. Le facteur  $\zeta$  est déterminé à partir de plusieurs irradiations, 5 irradiations comportant chacune 1 à 2 standards différents étant la norme. Tout analyste doit donc se calibrer et appliquer à chacun des âges AFT qu'il calcule son propre facteur de calibration (tableau III.3).

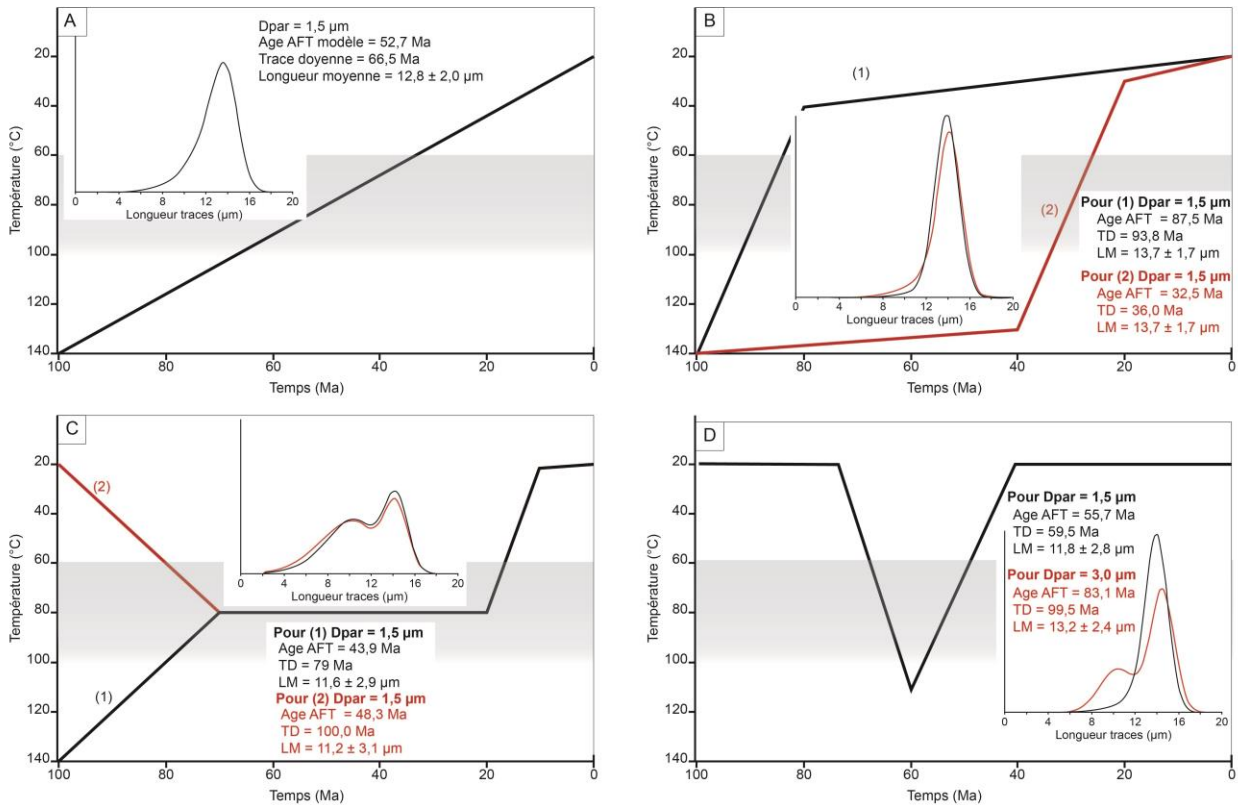
Tableau III.3 : Calcul du facteur zêta réalisé dans ce travail, selon Hurford et Green (1983) et pondération du zêta moyen (Green, 1985) ; DUR = Durango ; FCT = Fish Canyon Tuff

Irradiation Standard		Zêta ( $\zeta$ )	Erreur ( $\sigma$ )
JOC3	DUR	394	30
JOC3	FCT	360	27
JOC5	DUR	401	28
JOC5	FCT	443	42
JOC6	FCT	449	31
OR09	DUR	428	27
OR09	FCT	409	33
OR10	DUR	347	18
OR10	FCT	313	20
<b><math>\zeta</math> moyen</b>		<b>377</b>	<b>16</b>

ii. Mesure des longueurs de traces confinées et diamètre des trous d'attaque.

La longueur initiale des traces de fission diminue de manière irréversible si l'apatite est soumise à des températures supérieures à 60°C (Green et al., 1989). Cet effet de cicatrisation n'est pas instantané. La vitesse de cicatrisation des traces est fonction de nombreux paramètres dont la température et également la chimie de l'apatite. Il a en effet été montré que la substitution de Ca (Carpéna, 1998), la teneur en F, Cl, OH (Green et al., 1985) ou encore en éléments des terres rares (Crowley et al., 1991 ; Bergman & Corrigan, 1996 ; Barbarand & Pagel, 2001) joue un rôle sur la vitesse de cicatrisation. La direction de la trace dans le réseaux de l'apatite est également un facteur de contrôle de cette cinétique (Laslett et al., 1987, Carlson et al., 1999 ; Barbarand et al., 2003a). Grâce aux modèles existants, qui prennent en compte les paramètres agissant sur la cinétique de cicatrisation des traces de fission, il est possible de retrouver le chemin temps-température d'un échantillon depuis l'apparition de la trace comptable la plus vieille jusqu'à aujourd'hui (Ketcham et al., 2007, figure III.12). Pour modéliser ce chemin, le modèle de Ketcham et al.,(2007) s'appuie sur l'inversion des données de :

- l'histogramme des longueurs obtenu par mesure de la longueur d'au moins 100 traces confinées, c'est-à-dire qui ne recoupent pas la surface de l'apatite tronquée (= trace sans trou d'attaque associé aux extrémités). La longueur des traces est mesurée via l'observation microscopique, le pointage sur une tablette et la conversion des échelles à l'aide d'un logiciel. Le système analytique utilisé ici est l'observation avec un microscope Leica DMLM, une tablette Wacom et le logiciel FTStage.
- L'angle que fait la trace confinée par rapport à l'axe d'allongement du cristal (axe c). Pour déterminer l'axe c, lorsque le cristal n'a pas une morphologie caractéristique, nous nous basons sur l'orientation des trous causés par l'attaque acide. Si ces derniers sont tous parallèles entre eux, nous considérons la direction des trous d'attaques, qui ont une forme oblongue, parallèle à l'axe c.
- la chimie de l'apatite peut-être prise en compte par le diamètre des trous d'attaque (= Dpar) car il est un indicateur indirect de la teneur en Cl et F, des éléments responsables des variations de solubilité des apatites (Burtner et al., 1994, Carlson et al., 1999 ; Barbarand et al., 2003b). Comme pour les longueurs, le diamètre des trous d'attaque est mesuré via l'observation au microscope optique couplé à une table à digitaliser.



**Figure III.12 : Modélisations sur HeFTy (Ketcham, 2005) et présentation de l'influence de différent chemin temps – température sur la distribution des longueurs et âge AFT. A = refroidissement continu et uniforme relativement lent, la distribution des longueurs s'étale légèrement vers les traces les plus courtes ; B = deux chemins de refroidissement continu constitué d'un même épisode de refroidissement brutal plus ou moins récent ce qui a pour effet de modifier l'âge AFT et légèrement la distribution des longueurs, plus l'histoire à basse température est longue plus la distribution se resserre, tandis que la longueur moyenne est identique ; C = deux histoires 'anciennes' différentes mais une histoire 'récente' commune amenant à un jeu de données similaire illustrant l'influence de la durée de résidence dans la zone de cicatrisation partielle qui se traduit par un étalage important de la distribution des longueurs évoluant vers une distribution bimodale; D = pour un même chemin, deux valeurs de Dpar différentes ce qui a pour effet de changer l'âge AFT et la distribution des longueurs, le Dpar plus élevé se comportant comme si  $T_F^\circ$  était plus élevée conservant ainsi les traces plus anciennes et l'empreinte d'une histoire en deux épisodes ; la bande grisée représente le domaine de cicatrisation partielle (ZCP).**

### C.3) (U-Th-Sm)/He

La méthode (U-Th-Sm)/He a pour père les isotopes produisant des particules  $\alpha$  (= noyau  $d^4\text{He}$ ) par désintégration radioactive, c'est-à-dire, dans l'apatite, les isotopes  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  et  $^{147}\text{Sm}$ .  $L^4\text{He}$  correspond donc au fils.  $L^4\text{He}$  s'accumule dans le cristal mais peut également s'en extraire, lors de l'éjection de particules  $\alpha$ . Cette particule possède une énergie cinétique importante et fait un trajet de 5 à 30  $\mu\text{m}$  dans l'apatite (Farley et al., 1996 ; Ketcham et al., 2011) avant de s'arrêter. Ainsi on peut avoir une perte d'He par éjection significative pour les petits grains (lorsque la taille du cristal est dans le même ordre de grandeur de la distance d'éjection ce qui est typiquement le cas de l'apatite et du zircon) ou encore par diffusion dans le réseau au cours du temps. La perte d' $^4\text{He}$  du système est dépendante de l'histoire thermique de l'échantillon.

La production de l'isotope fils suit une loi de décroissance radioactive de la quantité d'isotopes pères:

$${}^4\text{He} = 8 \cdot {}^{238}\text{U}(e^{\lambda_{238}t} - 1) + 7 \cdot {}^{235}\text{U}(e^{\lambda_{235}t} - 1) + 6 \cdot {}^{232}\text{Th}(e^{\lambda_{232}t} - 1) + 1 \cdot {}^{147}\text{Sm}(e^{\lambda_{147}t} - 1)$$

où  $\lambda$  est la constante de désintégration  $\alpha$  pour l'isotope correspondant et 8 ; 7 ; 6 ; 1 correspondent aux nombres de particules  $\alpha$  totales produites tout au long de la chaîne de désintégration de chaque isotope correspondant.

i. Mesure et calcul de l'âge (U-Th-Sm)/He sur apatite (AHe)

Pour déterminer l'âge AHe, il faut par conséquent obtenir la quantité d' ${}^4\text{He}$  et d'isotopes père dans l'apatite étudiée. Avant cela un tri minutieux des grains d'apatite est effectué. Il est important de supprimer les grains trop petits ( $< 80 \mu\text{m}$ ) où l'effet de l'éjection  $\alpha$  serait trop conséquent, et sélectionner les apatites ne comportant aucune inclusion minérale riche en U, Th ou Sm (zircon par exemple). Les grains d'apatite conformant à cette sélection ont ensuite suivi deux protocoles d'analyse grains par grains:

- Mesure de la quantité d' ${}^4\text{He}$  : elle se fait par le dégazage de l'apatite sur une ligne d'extraction de gaz sous vide. Un laser chauffe et dégaze l'apatite dont le gaz est purifié et mélangé à un « spike » d' ${}^3\text{He}$  avant d'être introduit au spectromètre de masse quadripolaire qui mesure le rapport  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ . Ces analyses sont réalisées au laboratoire GEOPS de l'Université Paris Sud XI.
- Mesure des concentrations en U, Th et Sm par ICP-QMS au laboratoire LSCE à Gif sur Yvette après mise en solution des grains d'apatite par attaque acide.

Pour un échantillon, un strict minimum de 3 grains d'apatite analysés est souhaité pour pouvoir ensuite tenir compte de la dispersion des âges.

Des apatites standards d'âge AHe connu suivent les mêmes protocoles afin de calibrer et estimer l'erreur analytique. Ces standards sont des grains d'apatite de Durango ( $31 \pm 1 \text{ Ma}$  ; McDowell et al., 2005), Limberg Tuff ( $16,8 \pm 1 \text{ Ma}$  ; Kraml et al., 2006) et FOR3, un standard interne dont l'âge AHe corrigé de l'éjection est de  $113 \pm 12 \text{ Ma}$ .

Toutefois une autre donnée demande d'être intégrée à ce calcul d'âge. En effet ce dernier ne prend pas en compte la perte par éjection de l' ${}^4\text{He}$  sur les bordures du cristal d'origine. La perte par éjection a été quantifiée par Farley et al. (1996). Le facteur d'éjection  $F_T$ , représentant un volume géométrique fictif où l' ${}^4\text{He}$  reste dans le cristal, permet de corriger l'âge calculé avec la formule brute : âge corrigé = âge initial/ $F_T$ . Le facteur  $F_T$  prend en compte la forme en 3D réelle du grain (Gautheron et al., 2006 ; Herman et al., 2007 ; Ketcham et al., 2011) ainsi que les zonations en U et Th liées à la croissance du cristal (Gautheron et al., 2012). Pour estimer le  $F_T$  de chaque grain d'apatite analysé, il faut prendre les dimensions de l'apatite mesurée à la loupe binoculaire. Il est également important de noter la forme générale des grains et la présence ou non de cassures, clivages, car ces paramètres ne sont pas pris en compte dans la correction  $F_T$  et peuvent ainsi expliquer une certaine dispersion d'âge AHe (Brown et al., 2013).



## ii. L'(U-Th)/He sur oxy-hydroxydes de fer

Les oxy-hydroxydes de fer authigènes de Bouarfa ont été analysés dans le but de dater l'épisode de minéralisation. La relation entre ces oxy-hydroxydes de fer et le manganèse permettra de dire que ceux-ci sont issus d'une séquence de minéralisation commune (figure III.13 ; voir V.3).

L'équation du calcul d'âge est la même que pour l'apatite en revanche la méthode de tri de la goethite et d'extraction des données diffère de celle précédemment décrite :

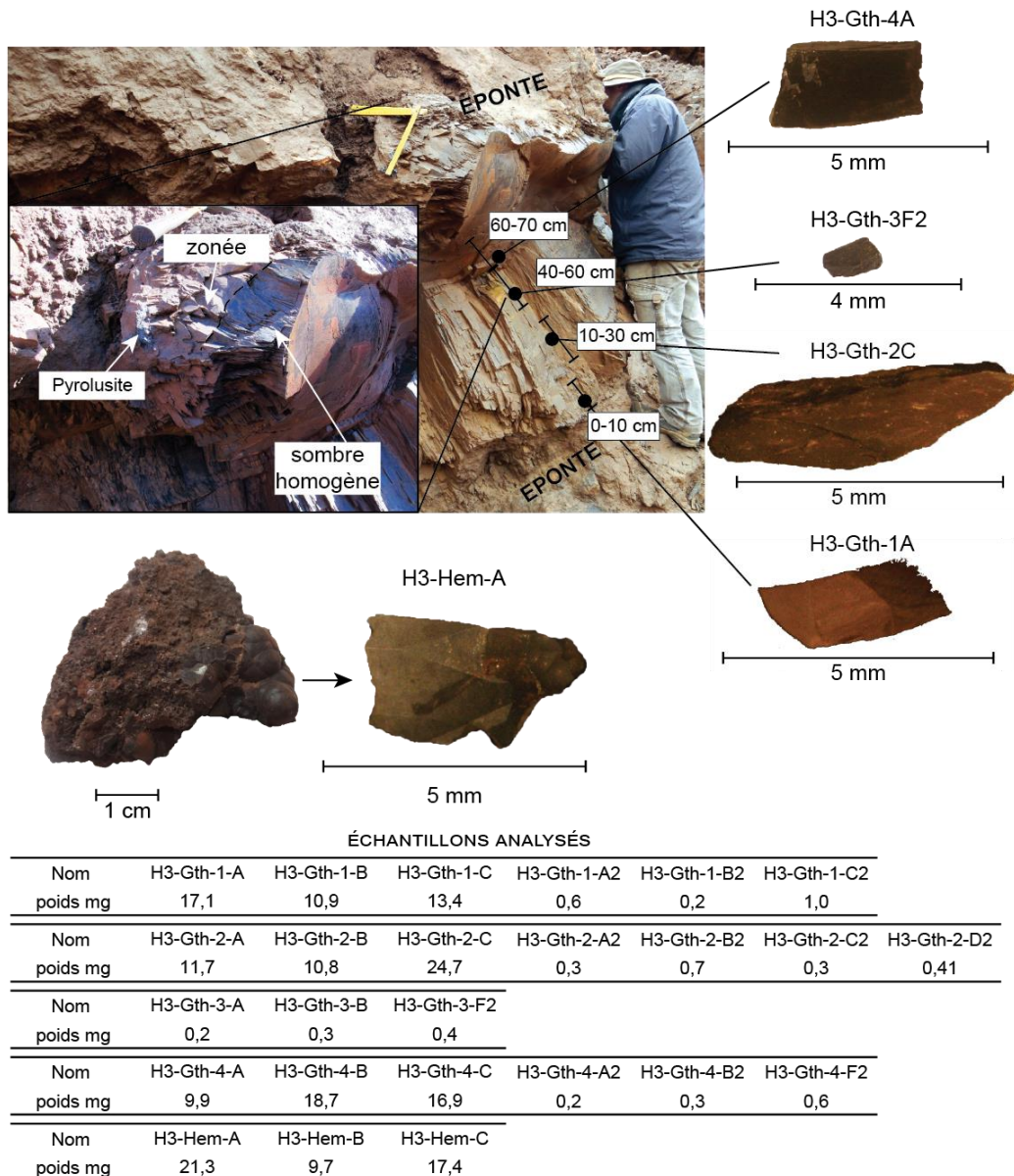
- Le tri des oxy-hydroxydes de fer est bien plus simple que celui des apatites. En effet goethite et hématite qui sont ici des minéraux authigènes et d'une dimension dépassant le centimètre nous ne rencontrons pas le problème lié à l'éjection en bordure par conséquent la forme et le volume des échantillons semblent être secondaire. En revanche pour ce qui est de la goethite massive (échantillon H3-Gth-1 à 4), nous avons distingué les échantillons selon leur apparence et leur position dans le filon (figure III.13). Cette dernière étant rapportée de la position notée le jour de l'échantillonnage réalisé verticalement approximativement tous les 20 cm (il a été délicat d'être plus précis en raison du débit en grandes échardes de la goethite). Nous avons également fait varier le poids des échantillons pour nous assurer de l'absence d'effet lié à la dimension des oxy-hydroxydes de fer. Ce poids est mesuré à l'aide d'une balance et permet également de traiter les données ICP-QMS.
- Comme pour l'apatite, il faut utiliser des standards lors de l'analyse de la quantité d'<sup>4</sup>He contenue dans les oxy-hydroxydes de fer et des teneurs en U, Th et Sm à l'ICP-QMS. Ne disposant d'aucun standard de goethite ou d'hématite nous avons eu recours à l'apatite de Durango comme standard (McDowell et al., 2005).

Les études antérieures sur la datation (U-Th)/He sur oxy-hydroxydes de fer ont montré que les âges obtenus, souvent très dispersés, ne représentent pas nécessairement l'âge réel de cristallisation ou tout simplement induisent des étapes de cristallisation diachrone (Wernicke et Lippolt, 1993, 1994). Les méthodes d'interprétation de la dispersion des âges sont le calcul d'âge isochrone (Wernicke et Lippolt, 1993) qui ne prend pas en compte la diffusion de l'Hélium au sein des oxy-hydroxydes de fer. Or des études récentes mettent en évidence que les oxy-hydroxydes perdent de l'<sup>4</sup>He (radiogénique) par diffusion même à la surface (Shuster et al., 2005). La diffusion de l'He dépend alors de nombreux paramètres dont la température et la cristallographie des oxy-hydroxydes. Dans cette étude nous nous intéresserons tout particulièrement à ce dernier paramètre.

## iii. La diffusion de l'hélium

La diffusion de l'hélium est à l'(U-Th-Sm)/He ce que la cicatrisation des traces est aux traces de fission. Par ce mécanisme l'hélium va naturellement s'échapper du minéral. La diffusion de l'hélium suit la loi d'Arrhénius. La cinétique de diffusion est donc dépendante de : la température, qui a plus ou moins d'influence selon que la gamme thermique considérée ; la taille des cristallites, qui détermine le domaine de diffusion ; l'histoire thermique ; les dommages cristallins (dommages  $\alpha$ , traces de fission, microporosités).

Pour des températures suffisamment basses, la diffusion est suffisamment négligeable pour considérer qu'il n'y a pas de fuite d'hélium par diffusion, ce qui pour une apatite type correspond à des températures inférieures à 40°C (Farley, 2000 ; Gautheron et al., 2009). Pour des températures plus importantes, le cristal est considéré comme non rétentif ; le système est « ouvert » ; 10 à 90 % de l'hélium s'échappe. La gamme de température considérée se définit comme le domaine de rétention partiel. Il est dépendant de l'histoire de refroidissement comme nous le montre l'équation de Dodson (1973), qui permet le calcul de la température de fermeture ( $T_F^\circ$ ) présentée plus haut. Le tableau III.4 indique les valeurs utilisées pour le calcul de  $T_F^\circ$  de chaque minéral.



**Figure III.13: Présentation des échantillons d'oxy-hydroxydes de fer analysés en (U-Th)/He et de leur échantillonnage. La distinction entre domaine zoné et domaine plus homogène de la goéthite massive (H3-Gth) s'accompagne d'un assombrissement de la goéthite de l'éponte vers le centre du filon.**

**Tableau III.4 : Paramètres permettant de déterminer la température de fermeture de (U-Th-Sm)/He via l'équation de Dodson (1973) (Shuster et al. 2005 ; Shuster & Farley, 2009 ; Farley et al., 2015)**

	Ea	D <sub>0</sub>	a	A	t
	$\text{kJ.mol}^{-1}$	$\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$	$\mu\text{m}$		$^{\circ}\text{C.Ma}^{-1}$
Apatite	121 à 165	7,1 à 44,0	60*	55	10
Goethite	163	4,9	voir	55	10
Hématite	157	0,9	VI.B3**	55	10

\* domaine de diffusion ramené à la taille du grain

\*\* domaine de diffusion ramené à la taille de la cristallite (calculée via Scherrer 1918)

Le dernier paramètre pris en compte pour déterminer la cinétique de diffusion, la présence de dommages, est lié à l'accumulation de défauts provoqués par la libération d'énergie cinétique du recul  $\alpha$  pendant la désintégration radioactive (Shuster et al. 2006). Ce paramètre est donc lié à l'activité radioactive et donc l'eU. Ces défauts dans les réseaux agissent comme des pièges qui retiennent l'He augmentant ainsi l'énergie nécessaire pour la diffusion des noyaux d'hélium. Ces dommages sont également sensibles aux conditions thermiques qui vont entraîner la cicatrization des défauts avec l'augmentation de la température (Weber et al., 1997 ; Farley, 2000).

Les deux modèles de diffusion disponibles sont ceux de Flowers et al.(2009) et Gautheron et al. (2009). Ils prennent en compte ces derniers paramètres pour modéliser l'histoire thermique des grains d'apatite. Ils intègrent tous deux le modèle d'accumulation des dommages de Shuster et al., (2006) ainsi que le modèle de cicatrization des traces selon Ketcham et al., (2007) appliqué à la cicatrization des dommages. En revanche, alors que pour Flowers et al. (2009) le modèle est restreint à une dimension celui de Gautheron et al. (2009) prend en compte les 3 dimensions et les deux modèles ne suivent pas la même loi de corrélation entre la production/cicatrization de dommages et le nombre de dommages. Pour autant, les deux modèles permettent de mettre en évidence que  $T_F^{\circ}$  évolue au cours du temps sous l'influence de l'histoire thermique et de eU (Lepretre et al., 2015). La compréhension de ces deux modèles est notamment importante dans la modélisation des histoires thermiques.

#### **C.4) Traitement des résultats et modélisation des histoires thermiques**

##### **i. Modélisation des histoires thermiques et combinaison d'AFT et AHe**

La modélisation des chemins temps-températures des différents échantillons est réalisée en intégrant toutes les informations TBT et informations de terrain relatives à un échantillon (aucune modélisation multi-échantillon n'a été réalisée) à l'aide du logiciel de modélisation QTQt (Gallagher, 2012). Le logiciel inverse les données pour produire un ensemble de chemin temps-température qui s'accordent le mieux avec les données. Les chemins proposés sont limités par l'algorithme de « Markov Chain Monte Carlo » (Gallagher, 2012 ; Vermeesch & Tian, 2014). Ainsi les contraintes temps-température permettent d'induire de nouveaux chemins potentiels. Ce logiciel utilise le modèle de cicatrization des traces de fission Ketcham et al. (2007) et laisse la liberté de choisir entre le modèle d'accumulation/cicatrization des dommages radiatifs de Flowers et al. (2009) et celui de Gautheron et al. (2009). Ce logiciel permet d'avoir un regard sur la reproduction des données prédites pour le chemin temps-température modélisé, offrant ainsi un regard critique sur la fiabilité du modèle.

Notons que le modèle final n'aboutit pas sur un chemin temps-température unique. Les résultats sont présentés sous forme de diagramme temps-température regroupant un ensemble de points (pixels) dont la variation de teinte indique une probabilité de passage.

## ii. Modélisation des âges GHe

Les données de taille moyenne de cristallites obtenues via l'exploitation des diffractogrammes par la formule de Scherrer (1918) ont été intégrées aux logiciels HeFty (Ketcham, 2005) qui permet de recalculer un âge GHe, ainsi qu'un profil de diffusion, selon un chemin temps-température proposé par l'utilisateur. Cette méthode directe (dite « forward ») permet donc d'appliquer aux échantillons les chemins temps-température proposés par TBT sur apatite pour tenter d'expliquer la dispersion des âges GHe. Pour réaliser ces modèles, il faut introduire dans le logiciel, en plus des tailles de cristallites, des valeurs de coefficient de diffusion et d'énergie d'activation propres aux oxy-hydroxydes étudiés. Compte tenu de la taille de la goethite en elle-même l'éjection est considérée nulle. Ainsi, contrairement à l'apatite, le seul paramètre pris en compte pour la diffusion de l'hélium dans la goethite est la diffusion selon la loi d'Arrhénius. Shuster et al. (2005) montrent que les caractéristiques cristallographiques très différentes d'une goethite à l'autre (déformation du réseau local ou majeur, taille de cristallite) rendent difficiles la prévision du comportement général des goethites vis-à-vis de la rétention de l'hélium. Toutefois même en surface la goethite n'est pas rétentive à 100% pour l'hélium (90% d'hélium radiogénique retenu pour une goethite à forte rétention de 47,5 Ma). Une correction via des expériences de diffusion  $^4\text{He}/^3\text{He}$  peut s'avérer utile pour corriger l'âge GHe (Shuster & Farley, 2004 ; Shuster et al., 2005) et également avoir une autre approche de l'homogénéité ou non des domaines de rétention de l'He.



---

# Chapitre IV :

## Contexte structural et évolution verticale de l'Atlas marocain oriental

*Etude structurale et thermochronologique  
du Haut Atlas de Bouarfa*



## **IV.A. CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DU HAUT ATLAS DE BOUARFA ET CONTEXTE GEODYNAMIQUE GLOBAL DU MAROC ORIENTAL**

### **A.1) Introduction**

Le domaine Atlasique marocain a fait l'objet de nombreuses études depuis la deuxième moitié du XX<sup>ème</sup> siècle avec les travaux phares de Mattauer et al. (1977) qui exposent l'importance des structures héritées de l'histoire hercynienne et téthysienne lors de la formation des Atlas. Les auteurs s'accordent à dire que la chaîne de l'Atlas présente de nombreuses hétérogénéités du point de vue topographique et des mécanismes de déformation issus en partie de la diversité de son héritage (Mattauer et al., 1977 ; Frizon de Lamotte et al., 2000, 2008). Dans cette partie, nous allons étudier les caractéristiques du Haut Atlas de Bouarfa (Bouarfa High Atlas ; BHA ; figure 1) afin de comprendre les mécanismes qui en sont à l'origine. Ces caractéristiques (déjà énoncées dans le chapitre II) sont :

- La disparition dans le BHA de la déformation de la couverture et des grands anticlinaux qui caractérisent la chaîne du Haut Atlas Orientale (Saint Bezar et al., 1998) et de l'Atlas Saharien (Bracène et Frizon de Lamotte, 2002) pour laisser place à une étendue de socle paléozoïque sur près de 2000 km<sup>2</sup> à 1050 m d'altitude en moyenne (figure IV.1).
- La diminution de la topographie du Haut Atlas vers le BHA. Les reliefs du BHA sont très contrastés avec au Nord des structures fortement plissées-faillées d'altitude moyenne de 1450 m et atteignant près de 1830 m de haut (Jbel Bouarfa) et à l'intérieur de la chaîne des reliefs tabulaires pouvant atteindre 1600 m d'altitude, surplombant la plaine du Tamlelt (Fig. II.7)

Au Nord du BHA, au delà du front nord atlasique, se trouve un domaine peu déformé, le domaine des Hauts Plateaux. Contrairement à la plaine du Tamlelt, les Hauts Plateaux possèdent une importante couverture sédimentaire ne laissant apparaître aucun affleurement de socle. Sur le Sud du BHA, la déformation est très peu marquée. La transition entre la plateforme saharienne et le BHA est alors assez diffuse, celle-ci étant délimitée par un ensemble d'accidents qui s'expriment peu dans le relief (Fig. IV.1A et B).

Cette partie tend à identifier les structures atlasiques majeures, principalement sur le front nord atlasique (NAF) plus accessible, mais aussi sur le front sud atlasique (SAF) bien que celui-ci soit trop proche de la frontière algéro-marocaine pour permettre une observation directe, dans le BHA.



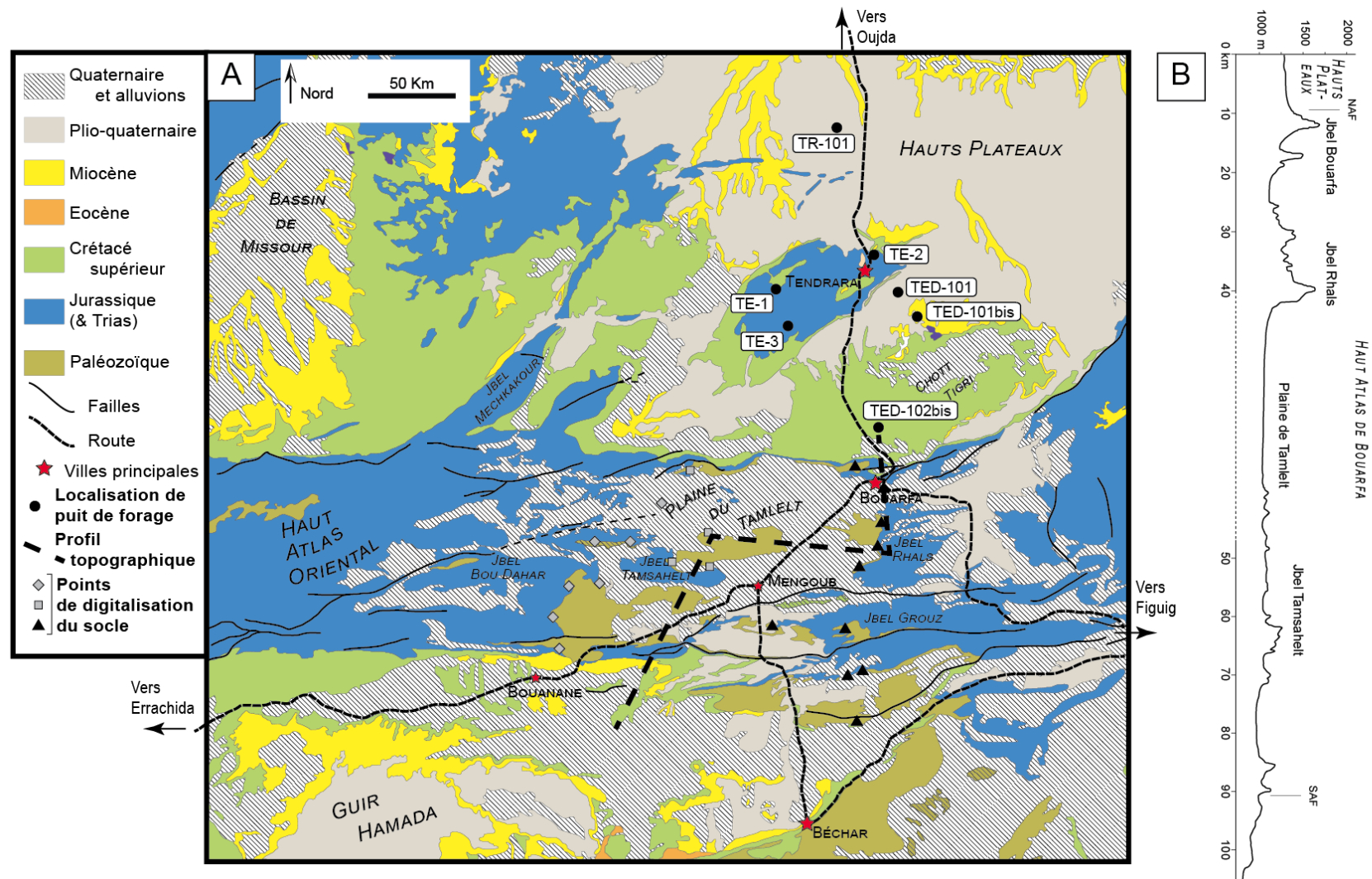


Figure IV.1: Haut Atlas de Bouarfa (Bouarfa High Atlas ; BHA) : A = Carte géologique simplifiée du Maroc Oriental présentant la localisation des logs de forages étudiés et les transects de digitalisation de l'interface socle/couverture ; B = profil topographique du BHA.

## A.2) Le Haut Atlas de Bouarfa : études des données géologiques de terrain.

- i. La déformation sur le « front Nord atlasique » du Haut Atlas de Bouarfa: style et quantification

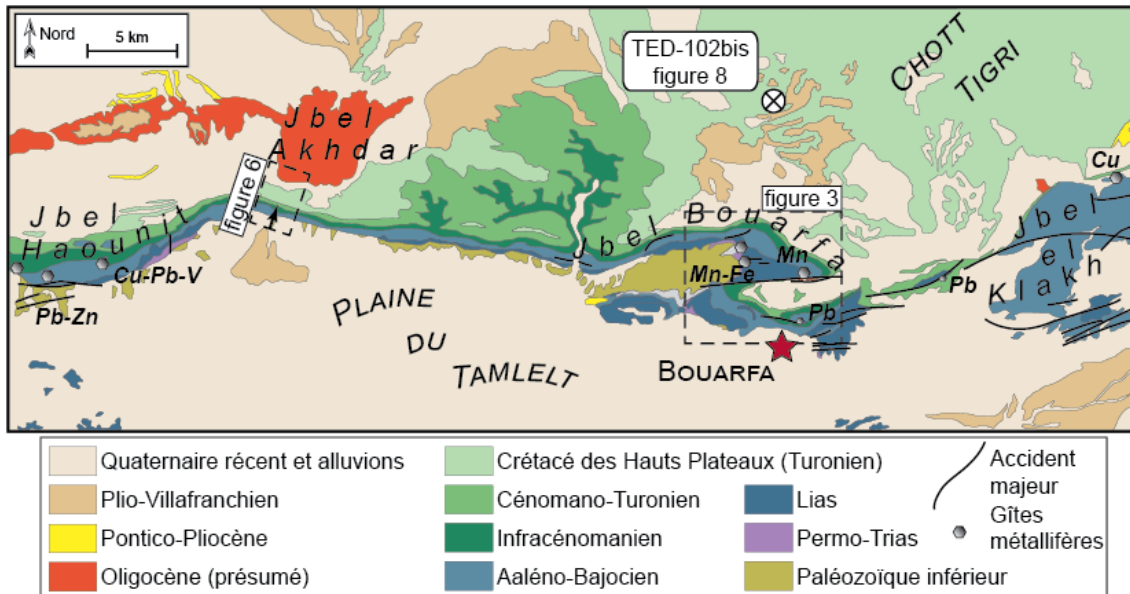


Figure IV.2 : Carte géologique du front Nord du Haut Atlas de Bouarfa modifiée d'après la carte au 1:200 000 de Chefchaoui et al. (1963)

Le front Nord du Haut Atlas de Bouarfa s'étend d'ouest en est sur près de 50 km (figure IV.2) jusqu'à la terminaison du Jbel el Klakh à l'Est où le NAF tourne sur la direction NE-SW de l'Atlas Saharien (Fig. IV.1 et IV.2). Sur le NAF, les séries mésozoïques (principalement jurassiques) sont renversées formant ainsi les reliefs, et séparent les domaines peu déformés de la plaine du Tamlelt et des Haut Plateaux. Le NAF se concentre donc sur ce domaine étroit dont la linéarité est interrompue dans le secteur de la ville de Bouarfa. En effet à Bouarfa se trouvent deux reliefs W-E (figure IV.2 et IV.3), le Jbel Bouarfa au Nord et la succession Kif el Hamar - Jbel Bou Mokhta au Sud. C'est dans cette zone particulière où le front se dédouble sur le Jbel Bouarfa et le Jbel Bou Mokhta (Fig. IV.3) que nous étudierons les mécanismes de la déformation. Cette zone est traversée par la faille d'Aïn Béida qui démarque la limite entre la structure plissée du Jbel Bouarfa et celle du Kif el Hamar - Jbel Bou Mokhta (Fig. IV.3). Au Nord de la faille d'Aïn Béida, le Jbel Bouarfa, armé par une épaisse série calcaréo-dolomitique aaléno-bajocienne, représente le flanc nord d'une terminaison anticlinale d'axe est-ouest. Ce versant a un pendage à regard nord dont l'inclinaison varie latéralement de 20-30° à 90°. Le cœur de l'anticlinal du Jbel Bouarfa est mis à l'affleurement dans le domaine d'Hamaraouet (Fig. IV.3) où apparaît une boutonnière de socle paléozoïque culminant jusqu'à 1490 m d'altitude. Les séries observées au cœur de l'anticlinal sont peu déformées et ont un pendage moyen N110° 30°NE. Elles se verticalisent brutalement vers le Nord. Au Sud de la faille d'Aïn Béida, le Kif el Hamar forme un synclinal fortement déjeté vers le sud (Fig. IV.3). Il se poursuit à l'est et passe progressivement à l'anticlinal asymétrique déjeté, faillé, du Jbel Bou Mokhta qui se situe structuralement au Sud du synclinal. La transition entre le Kif el Hamar et le Jbel Bou Mokhta est également marquée par une succession d'accidents E-W qui dédoublent les séries.

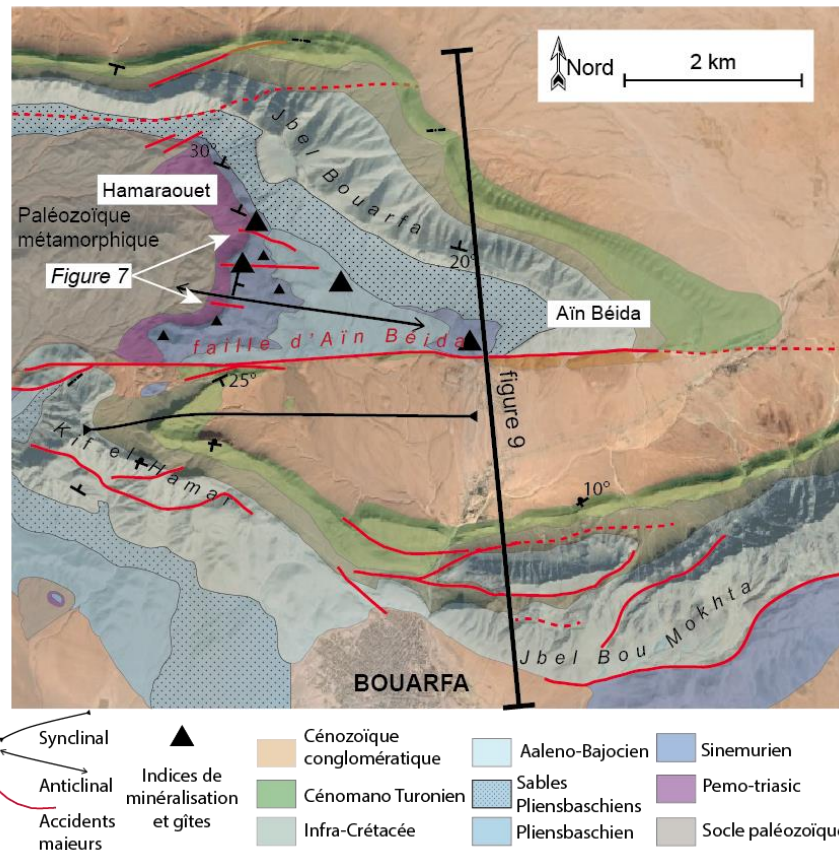


Figure IV.3 : Schéma sur un fond de photos Google Earth illustrant les principaux dépôts et structures observées et la topographie dans la région de Bouarfa, au Nord du BHA

Plusieurs observations ont été réalisées sur les accidents contrôlant la géométrie des reliefs du Jbel Bouarfa et Jbel Bou Mokhta :

- Le contact, au sud d'Hamaraouet, du Sinémurien pseudo tabulaire et du Cénomaniens renversé du Kif el Hamar nous amène à considérer la présence d'un accident inverse à vergence nord amenant les bancs dolomitiques du Sinémurien, épais d'une dizaine de mètres, au niveau du Cénomaniens calcaire qui surplombe une épaisse série détritique rougeâtre à lentilles gypseuses d'infra-cénomaniens.
- Le relief du Jbel Bou Mokhta est formé non seulement par le synclinal déjeté qui s'exprime au Nord du Jbel (figure IV.4), mais également par des redoublements des séries (Fig. IV.3, IV.4). Sur le versant sud du Jbel, les séries reprennent une succession normale et le socle paléozoïque réapparaît sous le Lias (Sinémurien) (Fig. IV.4A). Entre les séries inversées qui se suivent jusqu'au sommet, et les séries normales au sud se dresse une série verticalisée d'infra-cénomaniens au sens large, c'est-à-dire post Aaléno-Bajocien. Le faciès déformé et cassé des séries les rend difficilement identifiables et Du Dresnay (1965) les présente également sous cette dénomination. Ces séries, très verticalisées sont prises entre deux accidents au sud desquels réapparaît l'Aaléno-Bajocien qui se situe anormalement en crochons sur ces séries infra cénomaniennes. Ces éléments nous amènent à considérer que la partie la plus externe du versant sud est remontée sur le Jbel Bou Mokhta. Ce chevauchement entraîne la formation de crochons.

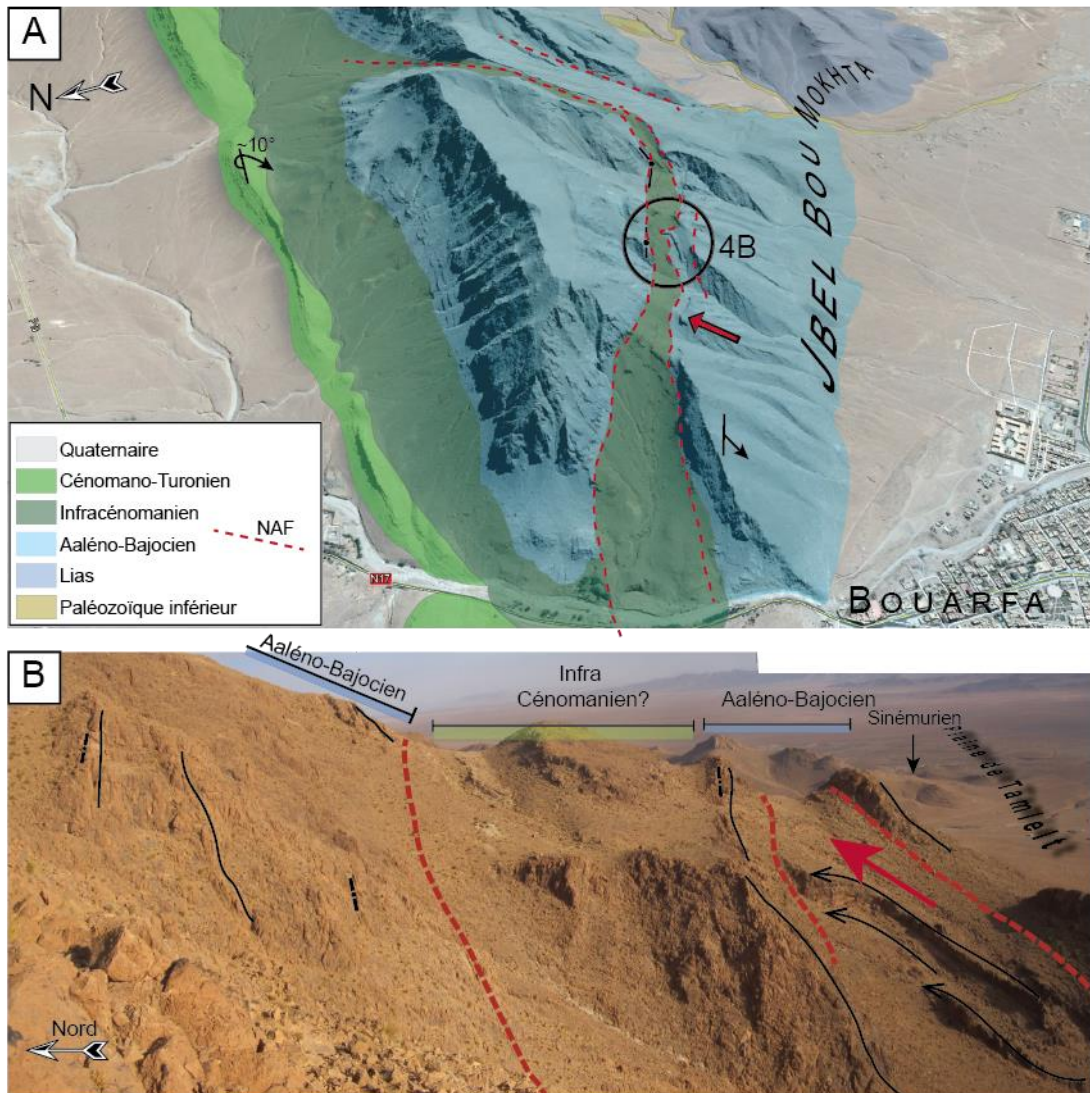
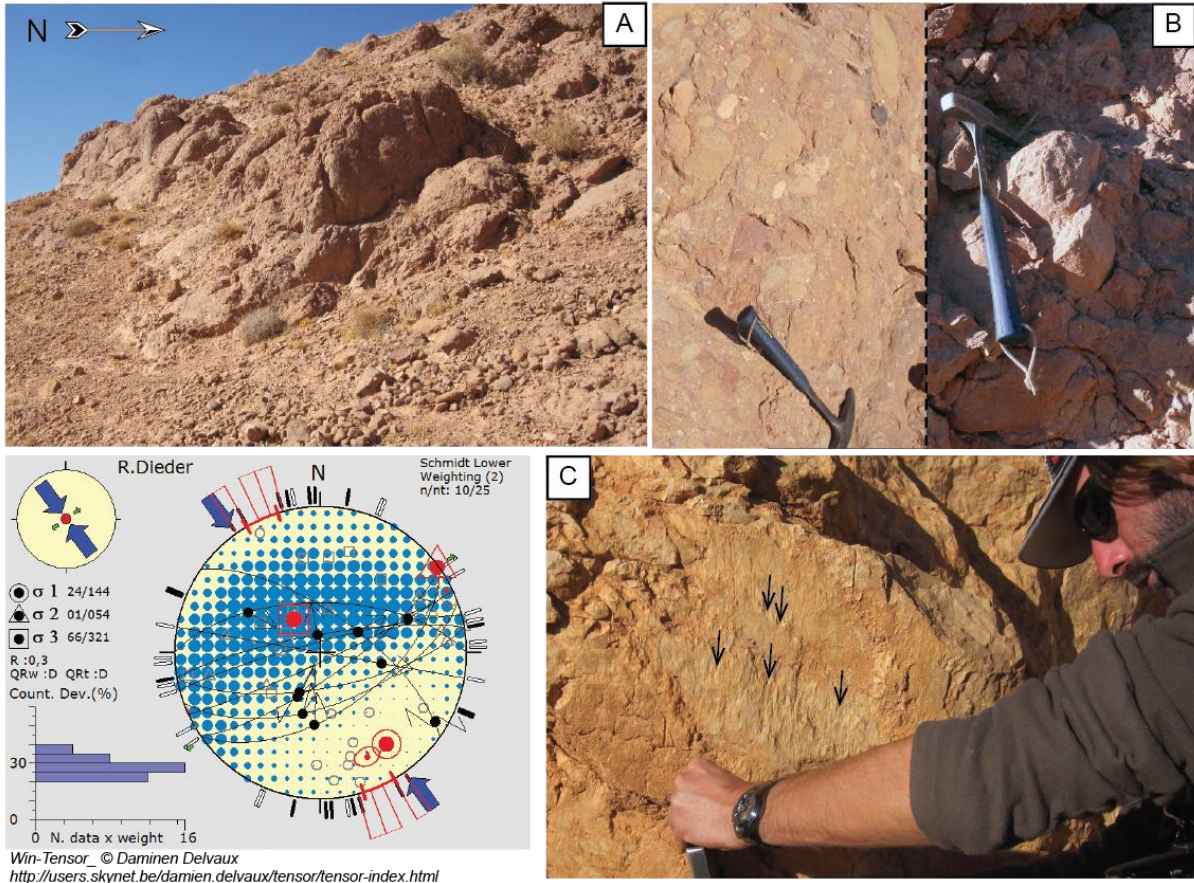


Figure IV.4: A : Projection Google Earth du Jbel Bou Mokhta illustrant l'inversion des séries et le dédoublement sur le versant Sud ; B = Versant sud de l'anticlinal de Jbel Bou Mokhta. Les séries, très déformées forment des lentilles et crochons illustrant un régime compressif.

- Nous avons pu observer des lentilles conglomératiques déformées en discordance sur le Sinémurien, qui longent la faille d'Aïn Béida dans le secteur du même nom (figure IV.3 et IV.5). L'âge stratigraphique de ces lentilles est mal défini mais la carte de Du Dresnay (1965) les attribue au Cénozoïque, présumé Oligocène. Les clastes sont des galets arrondis de nature variable mais principalement carbonatés (Fig. IV.5B). Leur taille est décimétrique à pluri-décimétrique. Les lentilles sont marquées par des plans de faille dépassant rarement le mètre mais qui recoupent l'ensemble matrice+galets. Ces plans sont marqués de stries (Fig. IV.5C) dont la mesure permet d'établir un tenseur de contrainte (10 mesures inversées) correspondant à un régime compressif NW-SE (Fig. IV.5).



**Figure IV.5 : Observations des lentilles de conglomérat cénozoïque ; A = lentilles conglomératiques renversées fortement déformées ; B = photos illustrant le caractère polygénique des clastes décimétriques arrondis pris dans le conglomérat (gauche) et la fracturation qui les affecte (droite) ; C = miroir de faille recoupant l'ensemble d'une lentille sur lequel figurent des stries à pitch 90° sur un miroir de faille sub-vertical. Les mesures de pendage et pitch réalisées sur un ensemble de plan des conglomérats ont permis d'établir le tenseur de contrainte figurant ci-contre.**

La présence de ces lentilles cénozoïques et les clastes qui les composent sont les témoins de reliefs carbonatés formés avant ou pendant le dépôt de ces roches. Il y a très peu de témoins du Cénozoïque dans le domaine de Bouarfa et dans le BHA en général. Toutefois, près du NAF, à l'ouest de Bouarfa, le Jbel Akhdar forme un relief tabulaire de près de 500 m de haut, reposant sur les séries du Crétacé supérieur qui contraste fortement avec la morphologie des Hauts-Plateaux (figure IV.2 et IV.6). Cette butte originale, composée de conglomérats (Du Dresnay, 1966 ; Salahane, 1978), témoigne de la présence de paléo-reliefs soumis à une forte érosion. Cela démontre également une subsidence du domaine des Hauts Plateaux, pendant ou après la formation des reliefs et permettant l'accumulation des séries (Salahane, 1978).

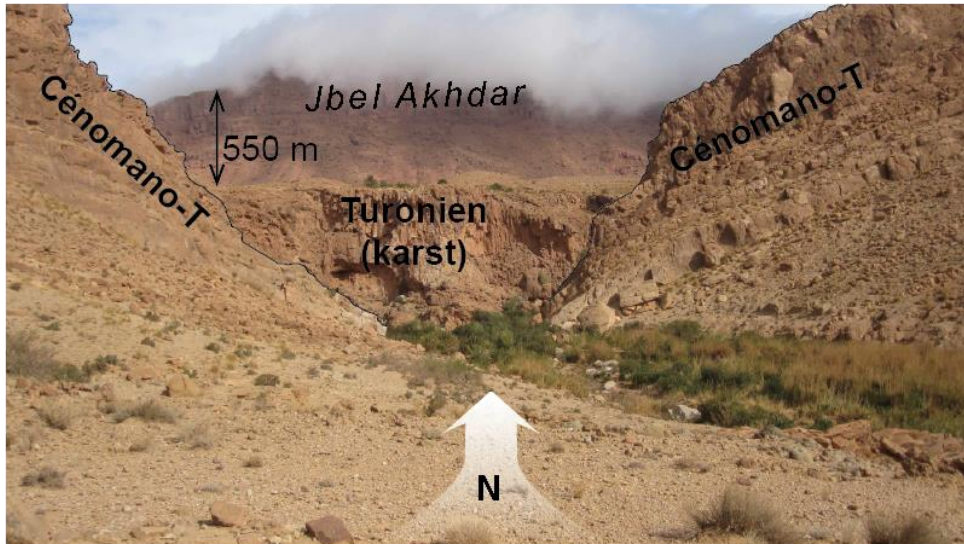


Figure IV.6 : Photo orientée vers le Nord du NAF illustrant la formation du Jbel Akhdar dominant les Hauts Plateaux et les séries du Cénomano-Turonien (localisée sur la figure IV.2).

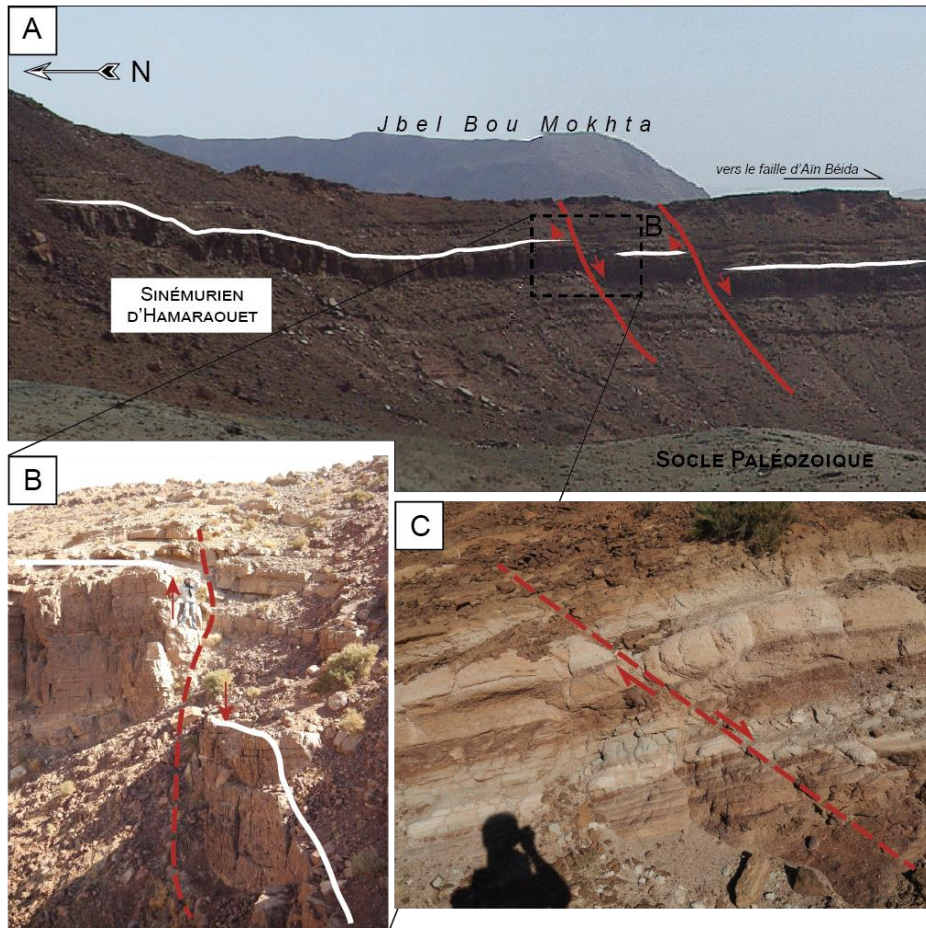


Figure IV.7 : Exemples de failles normales métriques à décimétriques dans les séries du Sinémurien d'Hamaraouet. Sur les photos le N est à gauche. A : Photo prise au Nord d'Hamaraouet dans les niveaux gréseux du Sinémurien ; B : Photo prise au Sud d'Hamaraouet dans les séries dolomitiques du Sinémurien ; C = Photo prise plus à Hamaraouet dans les sables du Sinémurien ; localisation des clichés sur la figure IV.3.

Les observations menées dans la région de Bouarfa nous ont permis de constater, en plus des structures de compression, la présence d'accidents témoignant de l'existence d'un régime extensif. En effet de nombreuses failles normales d'échelle métrique à pluri-métrique ont été observées dans la région de Bouarfa et plus particulièrement au cœur de l'anticlinal d'Hamaraouet (figure IV.7). Ces failles normales qui recoupent les séries du Sinémurien sont à vergence sud. Il est difficile de suivre ces failles dans les niveaux supérieurs étant donné la présence de niveaux détritiques épais sans marqueurs de stratification bien définis. Les séries du Trias et du Lias inférieur présentent une évolution N-S de leur épaisseur : la série s'épaissit vers le sud, pouvant atteindre près de 400 m d'épaisseur tandis qu'elle disparaît au nord de la boutonnière paléozoïque d'Hamaraouet (Fig. IV.3). Du Dresnay (1965) souligne ce point et attribue cette variation à une conséquence paléogéographique. La confrontation de nos données avec les données de sub surface de la région des Hauts Plateaux, permet de discuter la paléogéographie et l'évolution du système à l'échelle régionale (figure IV.8). Nous pouvons constater que non seulement la couverture jurassique des Hauts Plateaux est bien moins importante que celle observée globalement sur le front nord de Bouarfa, mais en plus le Trias y est absent. Toutes ces données convergent pour montrer qu'une phase extensive a affecté la région de Bouarfa permettant ainsi une subsidence tectonique du BHA probablement initiée au Lias. Cette subsidence serait ainsi contrôlée par des accidents à vergence Sud. Il est toutefois difficile d'estimer l'amplitude de cette subsidence compte tenu de la discordance entre le Jurassique et l'Infracénomien.

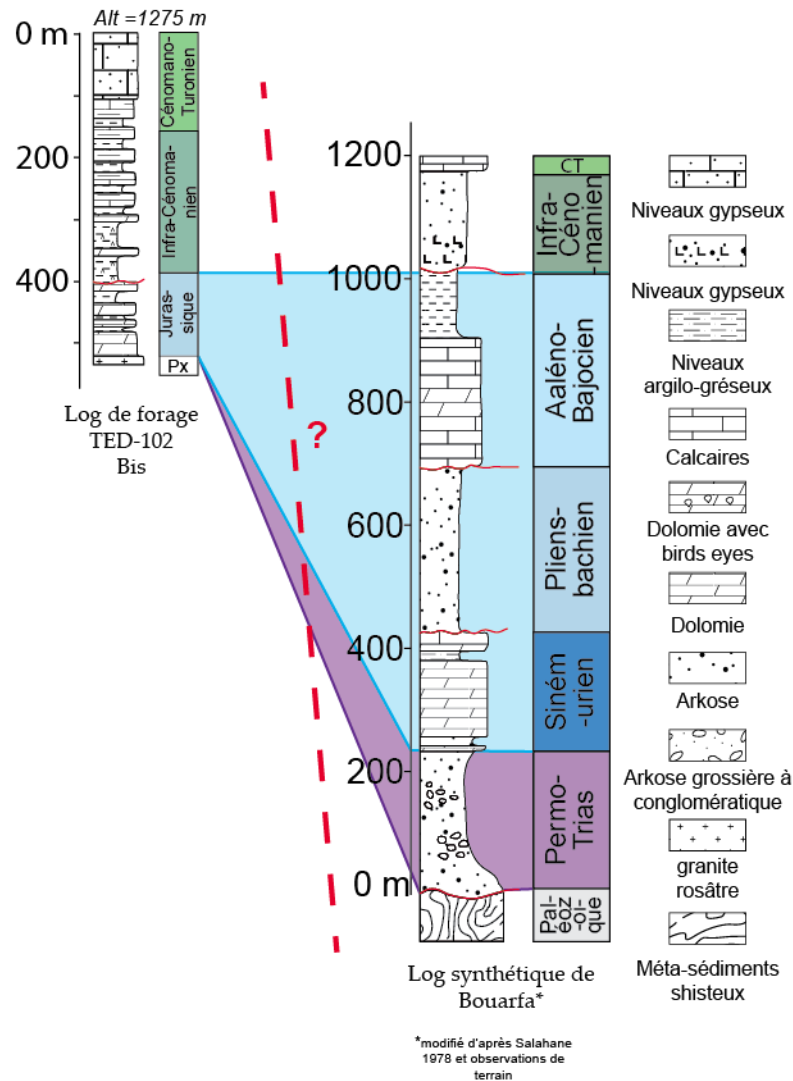


Figure IV.8 : Log de Tendara (forage TED-102bis, localisation figure IV.1) à gauche et log synthétique de Bouarfa (modifié d'après Salahane, 1978 et observations de terrain) à droite.

L'héritage tectonique ainsi mis en évidence a certainement joué un rôle majeur dans la localisation de la déformation lors des épisodes tectoniques ultérieurs. Ce type de contrôle a été souvent proposé pour expliquer la déformation localisée dans divers domaines du système atlasique (Gomez et al., 1998 ; Saint Bezar et al., 1998, Frizon de Lamotte et al., 2000). Nous pourrions alors envisager un système de relai de failles normales qui expliquerait que le relief du Jbel Bouarfa disparaît vers l'ouest laissant place aux reliefs du Jbel Bou Mokhta.

L'ensemble de ces informations et interprétations nous permet de proposer un scénario d'inversion en trois étapes qui seraient responsables de la formation des reliefs de Bouarfa (figure IV.9). Ces étapes sont :

- Mise en place au Jurassique de failles normales synsédimentaires en relais.
- Inversion tectonique responsable de la formation de reliefs érodés au cours du Cénozoïque (Oligocène ?)
- Episode de déformation tardif associée à un régime de contrainte principale NNW-SSE responsable de la déformation des lentilles conglomératiques.



Il se dégage donc une chronologie en trois épisodes : l'un extensif, principalement exprimé au Lias, et les deux autres, cénozoïques, compressifs. On retrouve donc ici une chronologie très proche de ce qui est connu dans le reste des Atlas (Frizon de Lamotte et al., 2000), même si le calage stratigraphique de l'âge des phases d'inversion est complexe dans le BHA du fait de l'absence de dépôts associés.

Sur la coupe N-S réalisée dans la région de Bouarfa (Fig. IV.9B), nous insisterons sur le fait que les accidents normaux ne sont pas directement inversés. La déformation s'effectue alors le long d'accidents inverses qui se localisent au niveau des accidents normaux qu'ils recoupent. Alors que le pli du Jbel Bouarfa au Nord est bien équilibré, la déformation au niveau du Jbel Bou Mokhta ne l'est pas. Même si la coupe présentée figure 9 n'est pas totalement équilibrée en raison de la complexité de la structure du Jbel Mokhta, elle permet d'estimer qualitativement le raccourcissement. Au niveau du toit du socle, celui-ci est très faible puisqu'il avoisine les 3 km. Le respect des épaisseurs et des géométries amène à considérer un fort soulèvement du socle lié à la formation de l'anticlinal du Jbel Bouarfa. Les séries du Crétacé et de l'infra Crétacé sont supposées isopaques et scellent les failles normales. Le rejet vertical maximal enregistré est de l'ordre de 500 m le long de la faille d'Aïn Béida.

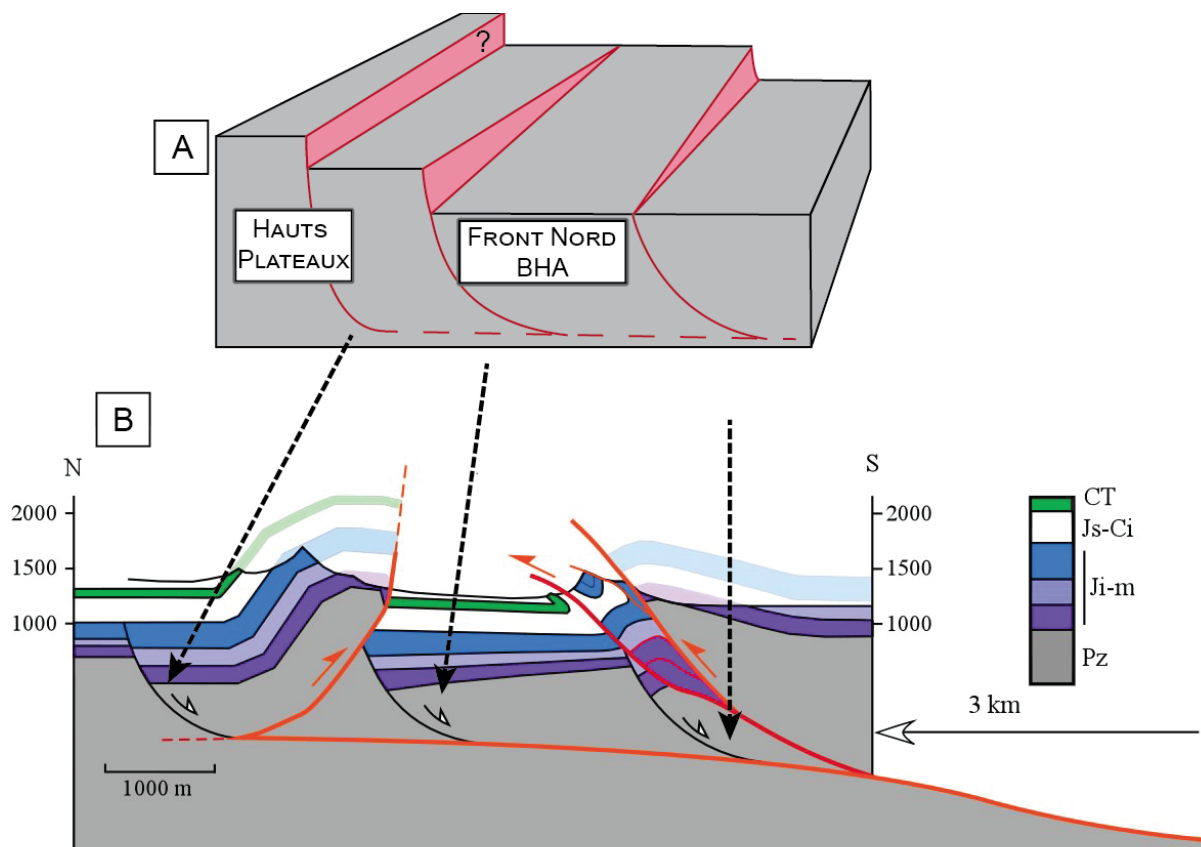


Figure IV.9 : A : Schéma d'interprétation de l'héritage structural du domaine de Bouarfa, cette situation devant correspondre au Lias (Pliensbachien ?) ; B = coupe géologique interprétative du front nord atlasique de Bouarfa (localisation Fig. IV.3) et estimation de l'ampleur du raccourcissement.

ii. Le cœur du Haut Atlas de Bouarfa et le front sud de la chaîne.

La plaine du Tamlelt est un trait géomorphologique majeur du BHA. L'altitude moyenne de cette plaine principalement constituée de schistes verts cambro-ordoviciens est de 1050 m. Les plus hauts reliefs du socle situés au sud peuvent atteindre 1420 m et les reliefs du Lias peuvent atteindre 1700 m d'altitude (Jbel Rhals). Ces altitudes sont du même ordre que celles mesurées dans le sud du Haut Atlas Oriental, ce dernier étant quasi-entièrement recouvert de dépôts mésozoïques (Fig. IV.1).

Il est ainsi remarquable de noter que dans le BHA, la « chaîne » de l'Atlas est à une altitude plus faible que son avant pays nord, puisque les Hauts Plateaux sont à une altitude moyenne de 1200 m. Il n'y a donc, dans ce domaine, plus véritablement de chaîne au sens morphologique du terme.

La couverture mésozoïque du Tamlelt, discordante sur le socle (figure IV.10A), s'étend du Permo-Trias (arkoses et coulées basaltiques) au Sinémurien. L'ensemble forme des structures tabulaires de 150 à 300 m de haut (Fig. 1 et 10A), soit une épaisseur comparable à celle mesurée sur le front Nord (Fig. IV.8). Nous avons digitalisé l'altitude du contact socle/couverture mésozoïque selon trois transects N-S (figure IV.10B ; localisation Fig. 1). Le premier transect se situe à l'est du BHA et passe par le Jbel Rhals et plus au sud le Jbel Grouz (Fig. IV.1 et IV.10) ; le deuxième transect passe au cœur de la chaîne du BHA et le troisième à l'ouest en passant par le Jbel Tasmahelt (Fig. IV.1 et IV.10B). Cette digitalisation indique que l'altitude du contact socle couverture dans le domaine du BHA varie de 960 à 1550 m avec une altitude moyenne à  $1215 \pm 96$  m à l'ouest,  $1214 \pm 60$  m au centre et  $1236 \pm 170$  m à l'est. L'altitude du contact est donc régulière. Quelques légers bombements locaux reflètent un plissement de faible intensité des séries (entre  $32,20^\circ\text{N}$  et  $32,23^\circ\text{N}$ ). Le profil oriental présente une altitude du contact globalement plus élevée ainsi que des irrégularités à petite échelle. En effet près du front sud-atlasique (SAF) et du NAF, les altitudes augmentent brusquement à l'échelle du BHA de près de 360 m au Sud (Jbel Grouz ;  $32,15^\circ\text{N}$ ) et de 260 m au Nord (Jbel Bouarfa).

Au delà du SAF, l'altitude du contact diminue progressivement restant entre 900 et 1000 m, soit proche des valeurs les plus au sud du profil oriental dans la chaîne. Au delà du NAF, le seul point illustrant l'altitude socle/couverture mésozoïque est issu des données du forage TED-102bis (Fig. IV.1 et IV.10B). Celui-ci montre l'altitude du socle la plus faible soit 750 m.

Une comparaison a été réalisée avec d'autres profils du contact socle/couverture du Haut Atlas (figure IV.11) : profil du Haut Atlas Occidental (Choubert et Faure-Muret, 1962) profil du Haut Atlas Central, au niveau d'Imichil (Poisson et al., 1998), profil du Haut Atlas Oriental de Midelt-Errachidia (Teixell et al., 2003) et de Bouanane (carte géologique 1/200000, 1976). Ces profils sont distants respectivement de 500, 400, 350 et 100 km de Bouarfa. Il apparaît que ces profils présentent des variations de 2500 à 7700 m (différence d'altitude des extremums) et que le contact s'enfonce profondément au sein de la chaîne. Le BHA apparaît donc très différent. Seul le profil de Bou Anane (le plus proche de Bouarfa, à une vingtaine de kilomètres du profil occidental) montre un comportement similaire à Bouarfa i.e. l'altitude du contact est globalement plus élevée que n'importe où ailleurs.

L'altitude égale du contact socle/couverture à travers le Haut Atlas de Bouarfa, reflète l'absence d'accidents majeurs et le jeu de failles de socle notamment dans la plaine du Tamlelt. Pour ce qui est du Nord, le forage TED 102bis indique que le socle

des Hauts Plateaux semble soit être enfoui sous une pile sédimentaire plus épaisse, soit avoir été moins exhumé. La comparaison de l'enregistrement sédimentaire (Fig. IV.8) est en faveur de la seconde hypothèse. Les données thermochronologiques permettront de contraindre ces évolutions dans le temps.

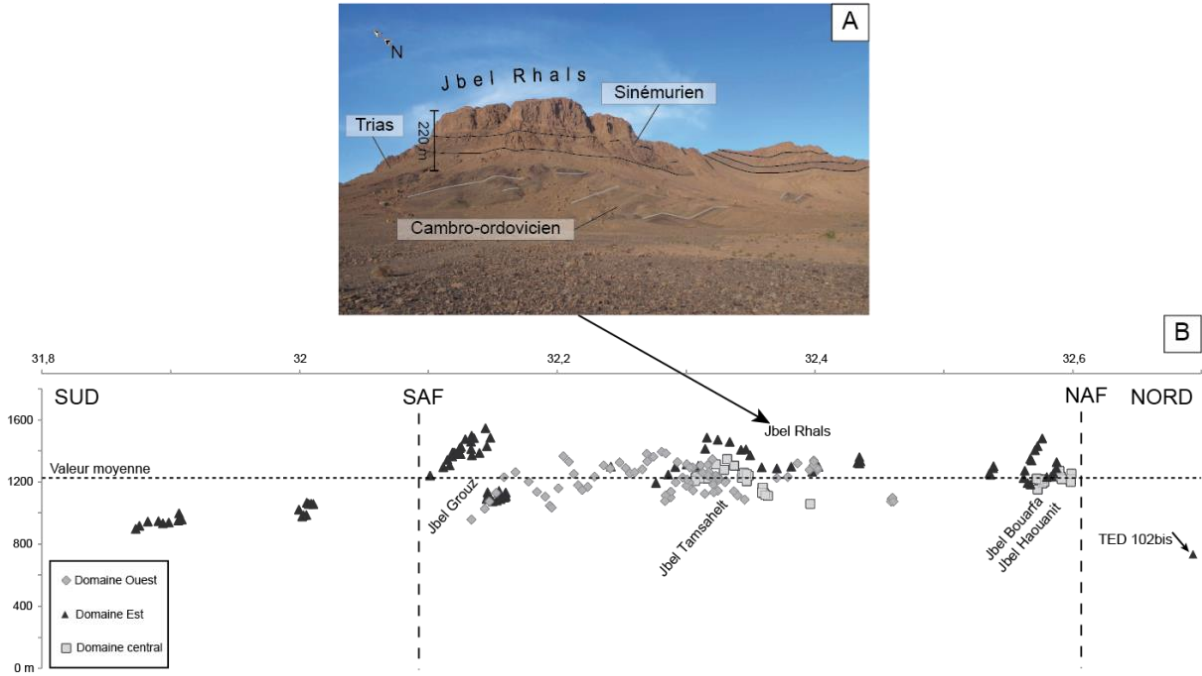


Figure IV.10 : A : Cliché orienté vers l'Est du Jbel Rhals. B : Altitude de l'interface socle/couverture mésozoïque dans de plaine de Tamlelt (Haut Atlas de Bouarfa, localisation Fig. IV.1).

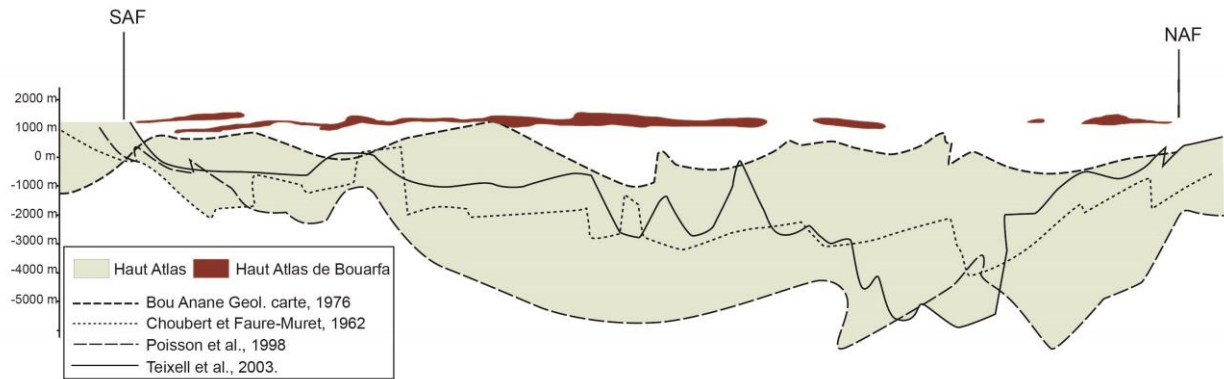


Figure IV.11 : Altitude de l'interface socle/couverture le long de différents transects dans le Haut Atlas. Les profils de Bou Anane, Choubert et Faure-Muret (1962), Poisson et al. (1998) et Teixell et al. (2003) sont réalisés à partir des coupes géologiques. Les profils ont été ajustés horizontalement sur les positions du SAF et du NAF.

### A.3) Comportement du socle dans les Hauts Plateaux et dans le Haut Atlas de Bouarfa.

Les Hauts plateaux sont considérés comme un large domaine stable en avant du Haut Atlas oriental, dont ils sont séparés par le NAF. Sa topographie croît du nord au sud en passant de ~950 m à ~1200 m entre le bassin de Jerada et Tendirara. Le point culminant de Tendirara est à environ 1680 m, puis l'altitude diminue jusqu'à 1200 m en se rapprochant du Haut Atlas (figure IV.12). Le domaine du « dôme de Tendirara » se définit comme étant cette zone topographiquement haute (>1300 m), d'orientation NE-SW et où affleure le Mésozoïque. Le Chott Tigri correspond grossièrement au domaine entre le « dôme de Tendirara » et le BHA.

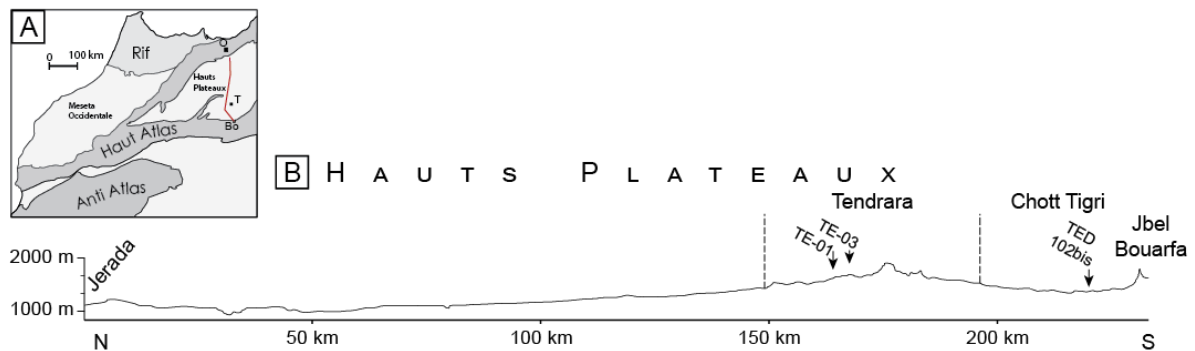


Figure IV.12 : A = Localisation du profil topographique des Hauts Plateaux (en rouge) sur un schéma structural du Maroc atlasique, O = Oujda, T = Tendirara et Bo = Bouarfa ; B = Profil topographique N-S du domaine des Hauts Plateaux.

La couverture mésozoïque est visible dans de rares domaines tels qu'à Tendirara où elle apparaît tabulaire. La corrélation de forages de reconnaissance (figure IV.13 ; localisation Fig. IV.1) nous permet d'appréhender la structure en profondeur des Hauts Plateaux.

Trois forages, situés autour du dôme de Tendirara, indiquent une couverture sédimentaire mésozoïque actuellement très réduite (TED-102bis, TED-101 et TR-101) :

- Le Trias : évaporitique dans TR-101, et basaltique dans TED-101 ou absent dans le forage TED-102, où le Jurassique repose directement sur le socle granitique. Le Trias est donc restreint dans cette partie des Haut Plateaux (entre Tendirara et le Haut Atlas).
- Le Jurassique : principalement composé de marno-calcaires dolomitiques, il constitue la « dalle dolomitique » des Hauts Plateaux (Frizon de Lamotte et al., 2008). Son épaisseur dans les forages varie entre 120 m et 350 m. Notons que dans le forage TR-101, qui s'arrête dans le Trias évaporitique, le Lias est distingué du Dogger. Le Lias a donc une épaisseur de 280 m. L'épaisseur de ces séries et notamment du Lias, est comparable à celle déterminée dans le BHA.
- Le Crétacé : présent dans les forages TED-101 et TED-102 en discordance sur le Jurassique, il est principalement marno-sableux et évaporitique. Son épaisseur varie de 400 à 480 m.

Trois autres forages sont situés dans le domaine de Tendirara et se distinguent des forages précédents par une couverture mésozoïque très développée (TE-01, TE-02 et TE-03) :

- Le Trias : évaporitique dans tous les forages avec un passage de dolérite en base de série (autre indice pour supposer que le Trias est mince à inexistant en ce qui concerne TED-101). Les forages atteignant tous le Paléozoïque schisteux, il est possible d'évaluer l'épaisseur du Trias comprise entre 1535 m (TE-02) et 1770 m (TE-01).
- Le Jurassique : en continuité avec le Trias, il est principalement constitué de calcaire et marne souvent dolomitique avec des passages gypseux. Dans ces forages, le Lias inférieur et supérieur se distinguent. L'Aaléno-Bajocien est également clairement identifié. Le Lias inférieur a une épaisseur comprise entre 125 m (TE-02) et 170 m (TE-01 et 03). Au dessus le Lias supérieur a une épaisseur de 565 m (TE-02) à 710 m (TE-03). Il est possible ainsi d'observer une épaisseur totale du Lias plus importante au SW de Tendirara. Quand à l'Aaléno-Bajocien, l'épaisseur réelle de sédiments déposés est plus difficile à évaluer étant donné qu'il se situe soit en surface soit en discordance sous le Crétacé. Toutefois son épaisseur maximale est de 510 m (TE-01 et 03).

Les épaisseurs enregistrées dans les forages de Tendirara, indiquent un épaissement significatif que nous pouvons attribuer à la présence d'un accident majeur en bordure du domaine de Tendirara. Cet accident aurait un jeu normal au cours du Trias et du Lias. Cet accident a par ailleurs été mis en évidence par Taki (2012) qui borde le dôme de Tendirara par des accidents NE-SW de part et autres du dôme. L'accident le plus prononcé, marquant une vraie distinction brutale avec les épaisseurs du reste des Hauts Plateaux est situé sur la bordure SE. Le relief formé par le dôme de Tendirara peut alors s'expliquer par la présence de cet accident dont le rôle, lors des épisodes d'inversion atlasique, est faible dans l'accommodation du raccourcissement (Taki, 2012). Si cet accident est parallèle au dôme de Tendirara, elle serait donc plus ou moins dans l'alignement du prolongement NE-SW du Haut Atlas Oriental (Jbel Mechkakour ; Fig. IV.1) et aurait, comme Jbel Mechkakour (qui culmine à plus de 2000 m d'altitude) une direction N60° (direction du Moyen Atlas) et oblique à l'accident Nord Atlasique tel qu'il est défini.

Cette zone subsidente au Trias-Lias est difficilement prolongeable au delà de Tendirara du fait de l'absence de données atteignant la base du Trias. En revanche Oujidi et Elmi (2000) indiquent la présence d'une série évaporitique avec une intercalation de basalte sur près de 200 m, le tout atteignant plus de 450 m d'épaisseur. Au-delà se trouve les monts d'Oujda du Pays des Horst séparés de ce système par le haut paléozoïque de Jérada bordé par la failles de Tiouli à vergence sud (Oujidi et al., 2006). Ainsi, la subsidence triasique observable sur les trois forages du dôme de Tendirara est de moindre importance vers le Nord des Hauts Plateaux. Au Sud du couloir subsident de Tendirara le Trias ne réapparaît qu'au niveau de Bouarfa sous forme de dépôts détritiques d'à peine 200 m d'épaisseur reflétant ainsi ce que l'on peut observer dans le Haut Atlas Oriental (Choubert et Faure-Muret, 1962). Le domaine au sud du dôme de Tendirara, comportant le Chott Tigri, BHA et EHA, présente donc une subsidence apparente au Trias très faible.

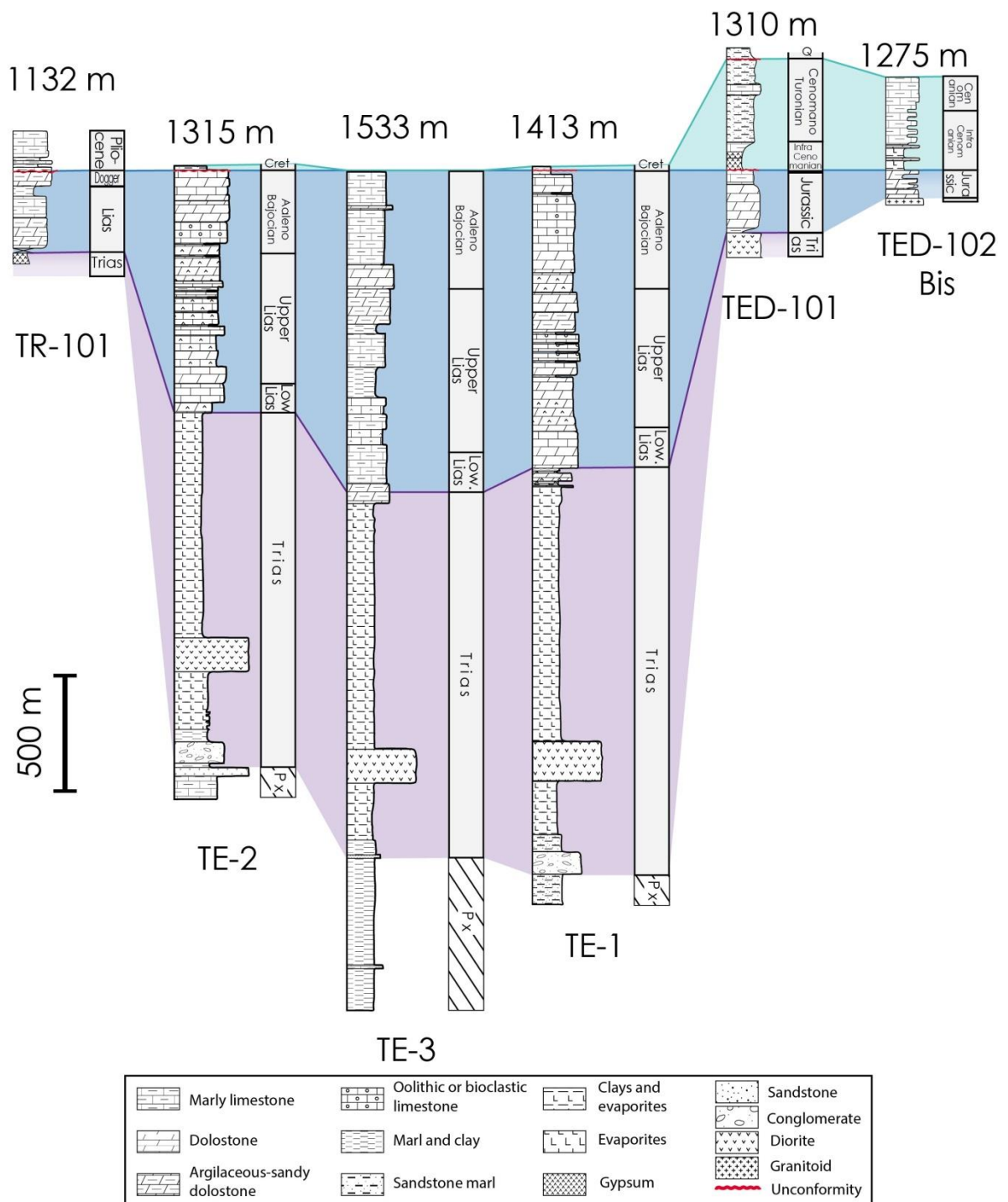


Figure IV.13 : Présentation des forages des Hauts Plateaux nivelés au toit du Jurassique. Les localisations de ces forages se situent figure 1 (modifié d'après Taki, 2012).

L'existence de domaines très subsidents dans le domaine des Hauts Plateaux au Trias est un point développé, ou seulement évoqué, par quelques auteurs (Salahane, 1978 ; Salvan, 1984 ; Oujidi et Elmi, 2000 ; Taki, 2012). Elle permet cependant de montrer l'hétérogénéité de ce domaine et de supposer un rôle majeur des accidents NE-SW éo-hercyniens (Piqué et Michard, 1989 ; Houari et Hoepffner, 2003) dans l'établissement des principaux fossés téthysien au Trias et Lias (figure IV.14). En revanche les accidents E-W qui définissaient la zone de décrochement dextre paléozoïque de l'Atlas (APDTZ ; Piqué et Michard, 1989 ; Michard et al., 2008) entre le bloc des « Meseta oranaises » et le craton Saharien, contrôlent une subsidence Trias-Lias très faible (Warme, 1988 ; Laville et Piqué, 1991). Nous mettons en évidence dans la région de Bouarfa (Nord du BHA) l'existence d'accidents normaux qui localisent la déformation atlasique formant la frontière entre les Hauts Plateaux et le BHA. Or à l'hercynien, aucune structure majeure n'est clairement définie dans ce domaine qui est rattaché à la méséta oranaise contrairement au Tamlelt qui est rattaché à l'APDTZ (voir chapitre II.A3.Fig. II.8 et II.9). L'héritage hercynien dans ce domaine n'est donc pas évident, d'autant que la région de Bouarfa se situe dans la continuité de l'accident NE-SW qui délimite le Nord du bassin de l'Atlas Saharien.

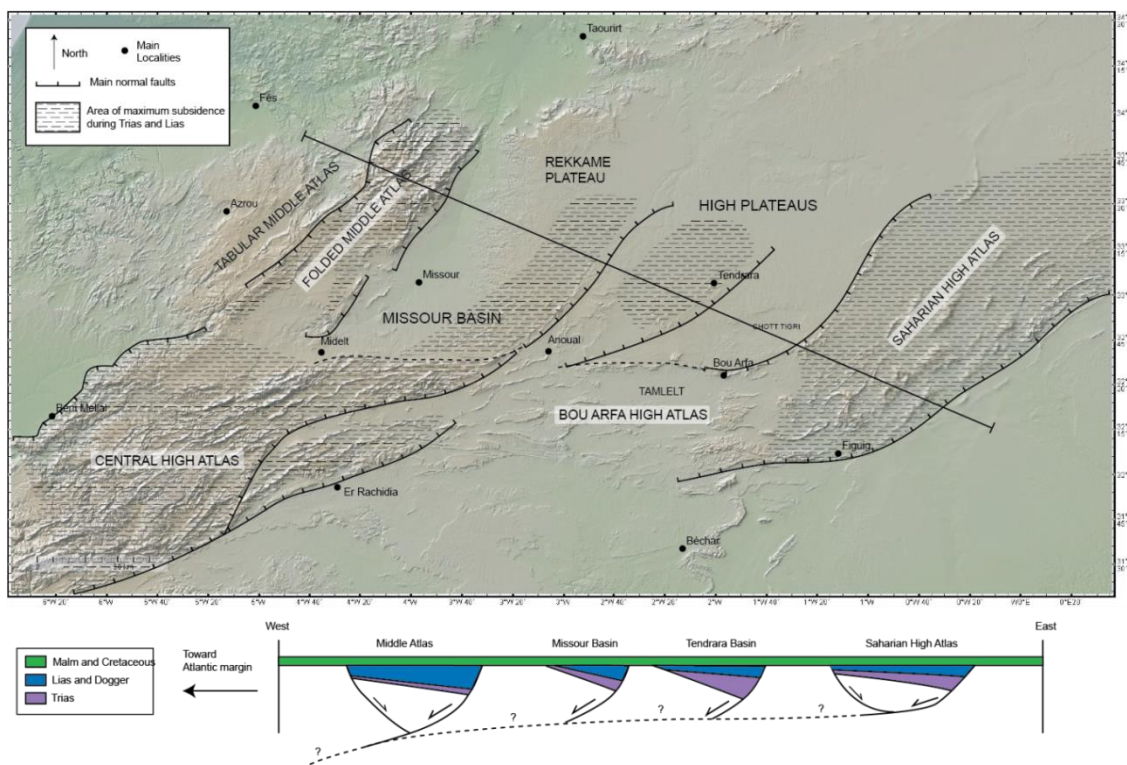


Figure IV.14 : Modèle de mise en place des principaux fossés subsidents au Trias.

Aujourd'hui le dôme de Tendrara forme de très faibles reliefs dans le paysage malgré qu'il s'agisse d'un fossé aussi développé au rifting téthysien que les bassins inversés atlasiques. Or, le domaine du BHA est défini comme étant dans la continuité de la chaîne du Haut Atlas malgré sa faible topographie moyenne, plus faible que les Hauts Plateaux (Fig.IV.1B). D'un point de vue structural, le BHA forme un large domaine de haut socle sans discontinuité majeure. L'absence d'accident crustal majeur post mésozoïque dans la chaîne et le faible raccourcissement estimé à 3km contraste fortement avec les structures atlasiques usuelles. Toutefois, le BHA est à 460 à 780 m plus haut que le socle du Chott Tigri (Fig. IV.10) et cela bien que qu'un accident normal triasico-liasique sépare les deux domaines. Cela suppose donc soit que l'inversion atlasique entraîne un soulèvement général du BHA soit que le domaine de Bouarfa, où a été observé des accidents normaux, est un bassin très étroit dans

la continuité du sillon subsident de l'Atlas Saharien, le reste du BHA étant resté un domaine haut durant l'histoire atlasique.

Ces observations mettent ainsi en lumière une évolution des mouvements verticaux hétérogènes dans l'Est marocain au cours de l'histoire atlasique. Nous tenterons de quantifier ces derniers par le biais d'analyses thermochronologiques basses températures (TBT) sur apatite dans le domaine de Chott Tigri et du front nord du BHA. Nous pourrions alors comprendre si le domaine de BHA a été oui ou non un point haut dans l'histoire atlasique comme le suggère la figure IV.14, et son comportement par rapport aux Hauts Plateaux peu subsidents.

## **IV.B. QUANTIFICATION DES MOUVEMENTS VERTICAUX DU FRONT NORD DU HAUT ATLAS DE BOUARFA PAR THERMOCHRONOLOGIE BASSE TEMPERATURE SUR APATITE.**

### **B.1) Introduction et présentation des échantillons.**

Comme nous l'avons présenté plus haut, le comportement atypique du socle paléozoïque du BHA, sans raccourcissement important, (à l'échelle d'une chaîne de montagne) de l'ordre de 3 à 4 km et concentré sur les fronts, nous amène à étudier de plus près les mouvements verticaux qui ont marqué cette région et le domaine voisin des Hauts Plateaux. L'âge, la durée et l'ampleur du soulèvement pourront être estimés.

Pour réaliser l'étude TBT, il est nécessaire de prélever du matériel contenant des apatites en quantité suffisante et possédant une taille supérieure à 80  $\mu\text{m}$  pour les analyses traces de fission et surtout (U-Th-Sm)/He. Le socle méta-sédimentaire de Bouarfa comporte des cristaux d'apatite très altérés et de trop petites tailles (<80  $\mu\text{m}$ ) pour permettre des analyses thermochronologiques. Les arkoses pliensbachiennes reposant en discordance sur les formations dolomitiques du Sinémurien à Hamaraouet font un matériel plus adéquat pour les analyses TBT d'autant qu'elles contiennent des blocs de granitoïdes de nature différente (figure IV.15 ; tableau IV.1). L'âge de cristallisation et la provenance de ces blocs granitiques sont indéterminés. Il est probable, comme le propose du Dresnay (1965), que ces blocs proviennent d'un massif granitique situé au nord, recouvert aujourd'hui par la couverture méso-cénozoïque des Hauts Plateaux. Trois échantillons issus de ces séries détritiques ont été étudiés. Les dépôts détritiques de l'infra-cénomaniens ont également été prélevés dans deux domaines différents. L'un au pied du Jbel Bouarfa mais qui n'a apporté aucune apatite utilisable. Le second en revanche, prélevé dans le prolongement occidental de l'anticlinal du Jbel Bouarfa, à l'est du Jbel Haouanite et au sud du Jbel Akdar, se présente sous forme de niveaux gréseux à rides de courants bien conservées et soulignées par des niveaux à minéraux lourds riches en zircons et apatites (Fig. IV.15 ; Tabl.IV.1). Celles-ci sont oblongues, très émoussées et à la surface mat.

Les Hauts Plateaux sont totalement dépourvus d'affleurement de socle. Les seuls matériaux accessibles aux analyses TBT sur apatite sont les cuttings d'un granitoïde provenant du forage TED-102bis qui traverse la couverture mésozoïque du Chott Tigri.



Tableau IV.1 : Présentation des échantillons de la région de Bouarfa analysés en TBT

Echantillons	Lithologie	Âge dépôt * : roche mère	Âge de cristallisation	Longitude	Latitude	Altitude (m) ** = sommet forage à 1275
B.Arfa_S	Arkoses	Pliensbachien	Hercynien	W 01°58'36,9"	N 32°34'54,3"	1558
B.arfa_γ1	Adamellite	Pliensbachien	Hercynien	W 01°58'37,2"	N 32°34'54,6"	1543
B.arfa_γ2	Leucogranitoïde péralumineux	Pliensbachien	Hercynien	W 01°58'37,2"	N 32°34'54,6"	1543
Aïn Sissa	Sables à niveaux lourds	Infra Cénomaniens	Hercynien	W 02°17'40,9"	N 32°36'57,7"	1190
TED 102b	Cuttings de granitoïde rosâtre	-*	Hercynien	W 01°58'16,8"	N 32°41'23,5"	721**

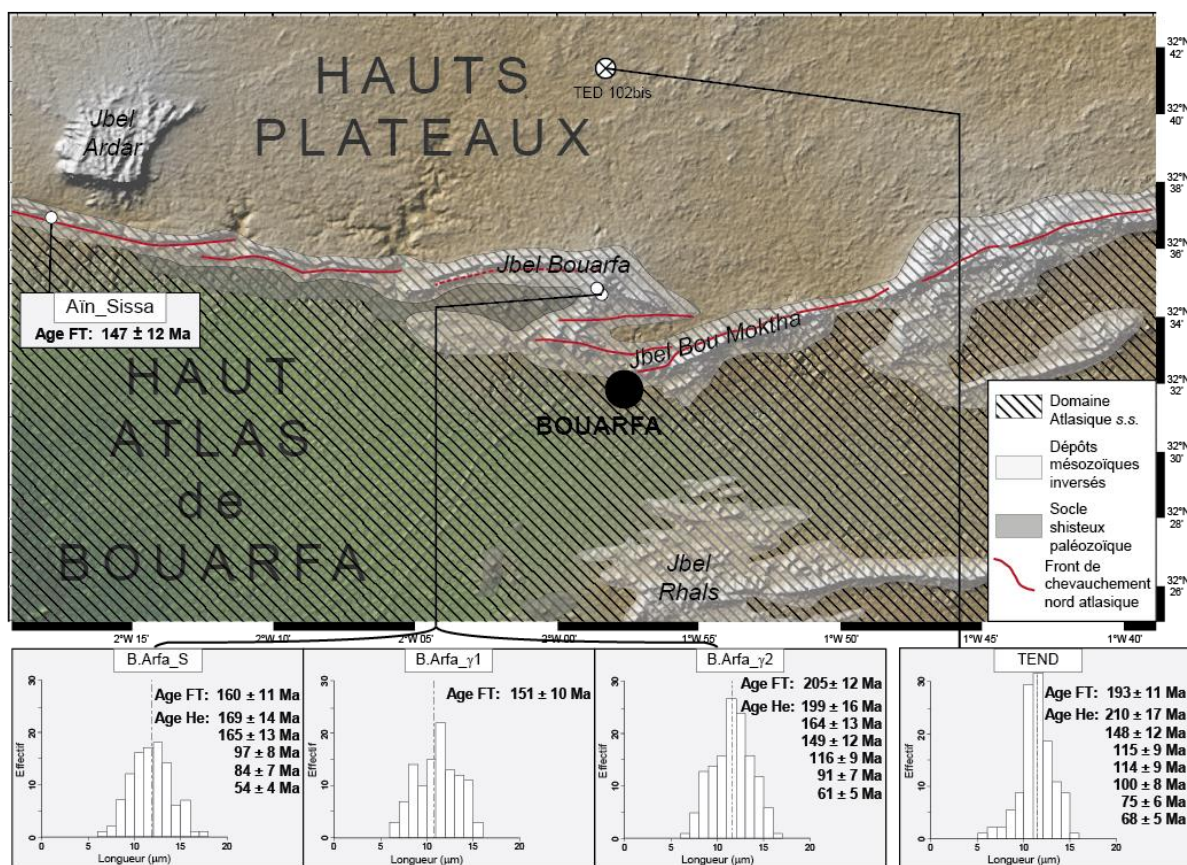


Figure IV.15 : Données TBT sur apatite localisées sur un fond topographique illustrant les contrastes topographique et la frontière naturelle entre les Hauts plateaux et le BHA.

## B.2) Description des données TBT sur apatite

Les âges traces de fission obtenus sur les sables et les granites de la région de Bouarfa (tableau IV.2 ; Fig. IV.15) sont compris entre  $147 \pm 12$  Ma (Aïn\_Sissa ; grès infra-cénomaniens) et  $205 \pm 12$  Ma (B.Arfa\_γ2 ; granitoïde situé dans les sables pliënsbachiens). Les âges traces de fission apparaissent du même ordre de grandeur que l'âge stratigraphique. Les âges d'Aïn\_Sissa et B.Arfa\_γ2 sont quant à eux légèrement plus vieux que la série qui les comprend. Les valeurs de Dpar, sensibles à la chimie de l'apatite, sont relativement identiques dans les échantillons B.Arfa et plus petites à Aïn Sissa. Le granite de Tendirra a un AFT à  $193 \pm 11$  Ma.

**Tableau IV.2 : Résultats de l'analyse traces de fission sur apatite de la région de Bouarfa et du Chott Tigri.**

Echantillons	n	Ns	Ni	Ng	$\rho_s$ moy	$\rho_i$ moy	$U_{moy}$ (ppm)	Ages centraux (Ma $\pm 1\sigma$ )	Chi <sup>2</sup>	P c <sup>2</sup> (%)	Dpar <sub>moy</sub>	Long <sub>moy</sub> ( $\mu\text{m} \pm 1\sigma$ )	N Long
B.Arfa_S	20	3227	2529	1625	2,0	1,6	28	160 $\pm$ 11	66,03	0,00	1,7 $\pm$ 0,2	11,8 $\pm$ 2,1	102
B.arfa_γ1	20	4115	3346	930	4,8	3,9	66	151 $\pm$ 10	96,86	0,00	1,7 $\pm$ 0,1	10,8 $\pm$ 2,3	110
B.arfa_γ2	21	3736	2225	1583	2,6	1,5	26	205 $\pm$ 12	37,37	1,06	1,8 $\pm$ 0,2	11,6 $\pm$ 2,1	135
Ain Sissa	10	619	523	433	2,1	1,8	22	147 $\pm$ 12	14,13	11,79	1,4 $\pm$ 0,2	-	-
TED_102b	20	1893	1192	1440	1,4	0,9	15	193 $\pm$ 11	13,75	79,80	1,4 $\pm$ 0,1	11,4 $\pm$ 1,7	109

Parmi les 4 échantillons du domaine atlasique, 3 d'entre eux ont permis d'obtenir un histogramme de distribution de longueurs de traces confinées horizontales (Tab. 2 ; Fig. IV.15). C'est également le cas de l'échantillon des Hauts Plateaux (Fig. IV.15). Les longueurs moyennes sont voisines pour les 4 échantillons analysés, allant de 10,8  $\mu\text{m}$  (B.Arfa\_γ1) à 11,8  $\mu\text{m}$  (B.Arfa\_S). La forme en cloche des histogrammes à Bouarfa (Fig. IV.15) diffère de celle, plus uniforme, du granite du forage TED 102bis où il y a moins de traces courtes (< 10  $\mu\text{m}$ ). Les formes de ces histogrammes laissent donc supposer une histoire assez complexe marquée par des variations thermiques plutôt lentes favorisant ainsi des distributions hétérogènes de traces.

**Tableau IV.3 : Résultats des analyses (U-Th-Sm)/He sur apatite de la région de Bouarfa et du Chott Tigri.**

Echantillons	R_Sph ( $\mu\text{m}$ )	Poids ( $\mu\text{g}$ )	FT	4He ncc/g	U (ppm)	Th (ppm)	Sm (ppm)	eU (ppm)	Th/U	Ages (Ma)	Ages corrigés (Ma)
B.Arfa_S-1	42	1,7	0,75	806646	64	102	399	89	1,58	73	<b>97 <math>\pm</math> 8</b>
B.Arfa_S-2	47	2,1	0,77	780519	41	39	128	50	0,97	127	<b>165 <math>\pm</math> 13</b>
B.Arfa_S-3	34	1,0	0,67	53796	8	20	9	12	2,57	36	<b>54 <math>\pm</math> 4</b>
B.Arfa_S-4	45	1,8	0,73	504812	26	33	67	33	1,30	123	<b>169 <math>\pm</math> 14</b>
B.Arfa_S-5	42	1,7	0,67	267138	34	22	23	40	0,65	56	<b>84 <math>\pm</math> 7</b>
B.arfa_γ2-1	56	4,0	0,83	2243309	111	7	4	112	0,06	165	<b>199 <math>\pm</math> 16</b>
B.arfa_γ2-2	42	1,7	0,72	387385	37	7	6	38	0,19	84	<b>116 <math>\pm</math> 9</b>
B.arfa_γ2-3	40	1,3	0,71	284078	34	11	6	36	0,32	65	<b>91 <math>\pm</math> 7</b>
B.arfa_γ2-4	34	0,9	0,67	1045430	76	13	9	79	0,17	110	<b>164 <math>\pm</math> 13</b>
B.arfa_γ2-5	48	2,9	0,79	558035	38	4	4	39	0,10	117	<b>149 <math>\pm</math> 12</b>
B.arfa_γ2-6	43	2,0	0,74	168165	30	4	2	31	0,13	45	<b>61 <math>\pm</math> 5</b>
TEND_1	40	1,5	0,68	273863	20	29	325	27	1,46	78	<b>115 <math>\pm</math> 9</b>
TEND_2	53	3,3	0,74	470050	25	38	240	34	1,52	109	<b>148 <math>\pm</math> 12</b>
TEND_3	53	2,9	0,73	864635	34	43	322	44	1,30	154	<b>210 <math>\pm</math> 17</b>
TEND_4	49	3,0	0,77	216905	15	17	217	19	1,15	87	<b>114 <math>\pm</math> 9</b>
TEND_5	71	8,7	0,80	102975	12	11	116	15	0,93	54	<b>68 <math>\pm</math> 5</b>
TEND_6	67	7,1	0,87	213400	21	18	155	26	0,85	65	<b>75 <math>\pm</math> 6</b>
TEND_7	73	7,6	0,84	372902	29	28	148	36	0,96	83	<b>100 <math>\pm</math> 8</b>

Les âges (U-Th-Sm)/He (AHe) corrigés de l'éjection, balaient une grande gamme d'âges, allant de 54  $\pm$  4 Ma à 210  $\pm$  17 Ma (soit plus élevé que les AFT), sur l'ensemble des échantillons (Tableau IV.2). A l'intérieur d'un seul échantillon, la forte dispersion des âges s'observe également. Les valeurs en eU indiquent une importante dispersion au sein des échantillons d'arkose (B.Arfa\_S : 12 à 89 ppm) mais aussi de granite (B.Arfa\_γ2 : 31 à 112 ppm). Celle-ci reflète une importante diversité des grains d'apatite. Cette dispersion est moins forte dans le granite de Tendrara (de 15 à 44 ppm). Pour la plupart des répliqués, les valeurs d'eU sont supérieures à 30 ppm et justifient l'utilisation du modèle de Gautheron et al. (2009). La dispersion des AHe est assez bien corrélée à la dispersion des valeurs en eU (figure IV.16). Une tendance du vieillissement des AHe pour les apatites à fort eU

est observable avec un âge palier apparent de 210 Ma. Cette tendance révèle, comme pour les longueurs, une histoire thermique complexe avec un passage relativement long dans la zone de rétention partielle de l'He dans l'apatite.

Ainsi, les données AFT et AHe présentent une large gamme de valeur d'âges qui est assimilable à une diversité chimique des populations d'apatite.

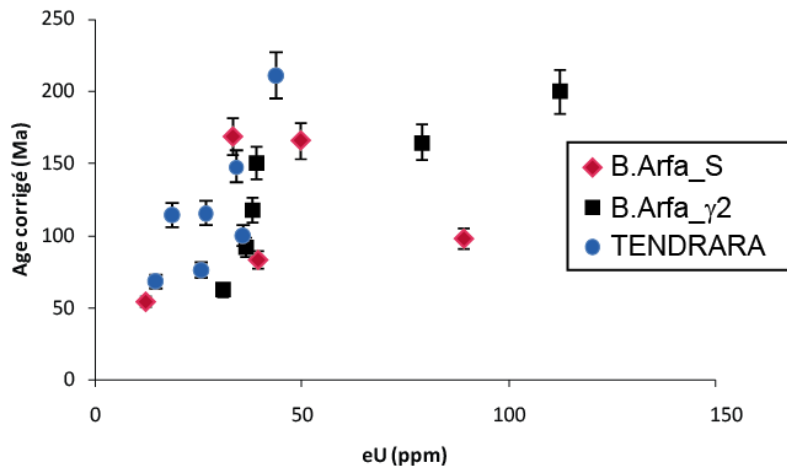


Figure IV.16 : Distribution des âges (U-Th-Sm)/He en fonction des teneurs eU.

### B.3) Inversion des données TBT sur apatite : modèles temps-température du Haut atlas de Bouarfa du Chott Tigri (Hauts plateaux)

Toutes les données TBT ont été inversées en utilisant le logiciel QTQt (Gallagher, 2012) qui utilise le modèle de cicatrisation des traces le plus récent (Ketcham et al., 2007) et les modèles de diffusion de l'He de Gautheron et al. (2009) et Flowers et al. (2009). La grande dispersion des eU et âges He impose de devoir tester ces deux modèles qui n'abordent pas de la même façon la relation entre la densité volumique de dommages radiatifs et la production/cicatrisation des dommages.

QTQt a été lancé au moins 500 000 fois afin d'obtenir les meilleurs statistiques (Gallagher, 2012). Dans le domaine des Hauts Plateaux (TED-102), nous avons utilisé le modèle de Gautheron et al. (2009) et celui de Flower et al. (2009). Les contraintes introduites pour l'échantillon TED-102 sont justifiées par les données suivantes :

- L'échantillon était prélevé à 524 m de profondeur (près de 35 °C) soit une température actuelle de  $25 \pm 15^\circ\text{C}$  a été choisie
- Le socle échantillonné est directement recouvert par une série jurassique dolomitique beige et gréseuse qui, par la description succincte disponible, laisse envisager qu'il s'agirait d'un équivalent des séries du Jurassique inférieur-moyen de Bouarfa. Notons que pour d'autres forages (TR-101, TED-101bis) des Hauts Plateaux peu subsidents, sont décrits des séries similaires mais datées du Lias. Donc à cette période les échantillons devaient être près de la surface  $\rightarrow 200 \pm 5\text{Ma}$  ;  $10 \pm 10^\circ\text{C}$  ;
- La série jurassique fait actuellement environ 135 m d'épaisseur et est recouverte par 300 m de dépôts infra-cénomaniens. L'âge de ces derniers étant imprécis nous nous baserons sur le Cénomaniens qui les recouvre. Ainsi au Crétacé supérieur, l'échantillon TEND devait être à des températures un peu plus chaudes que celles de surface soit  $\rightarrow 105 \pm 10\text{ Ma}$  ;  $40 \pm 20^\circ\text{C}$ .

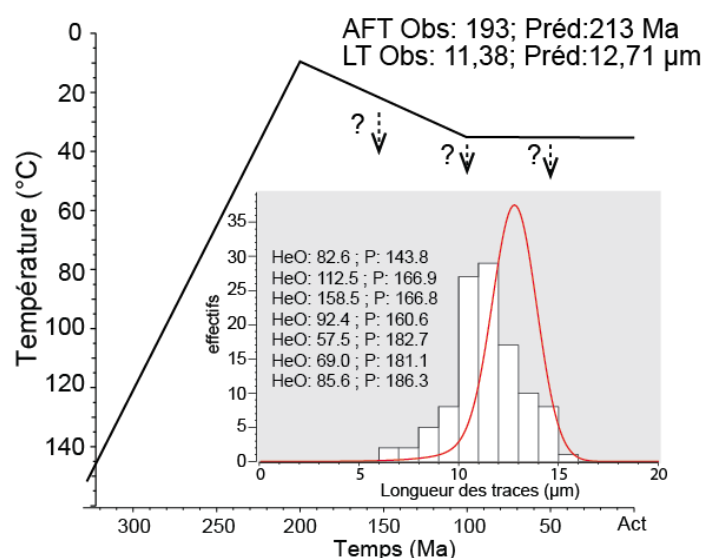
Nous préférons garder une gamme de température suffisamment large étant donné que nous n'avons pas d'information sur les conditions géothermiques de l'époque.

- Compte tenu du fait que le système de génération aléatoire de trajet temps température de MCMC (= méthodes de Monte-Carlo par chaînes de Markov) utilisé par QTQt tend à générer des parcours les plus simples possible il favorisera la création d'un chemin direct entre deux boîtes de contrainte (Gallagher et al., 2012). Pour inciter le logiciel à explorer d'autres possibilités nous créons une « contrainte » supplémentaire entre les deux contraintes mentionnées ci-dessus, suffisamment large en temps et température pour laisser de la souplesse au modèle →  $150 \pm 20$  Ma ;  $75 \pm 75^\circ\text{C}$

Pour les échantillons de Bouarfa nous avons utilisé uniquement le modèle de Gautheron et al., (2009) qui est plus adapté pour les échantillons à eU supérieur à 50 ppm ce qui est le cas ici. Les contraintes ont été choisies selon les critères suivants :

- Les échantillons sont situés dans une série détritique d'âge Pliensbachien ; par conséquent les échantillons se trouvaient à proximité de la surface à cette période →  $190 \pm 5$  Ma ;  $10 \pm 10^\circ\text{C}$  ;
- Les échantillons sont prélevés dans la partie inférieure d'une série arkosique aujourd'hui épaisse de près de 150 à 200 m. Ils sont actuellement recouverts par une pile calcaréo-marneuse de l'Aaléno-Bajocien de près de 300 m, elle-même recouverte, via un contact érosif, par des dépôts continentaux gypseux d'âge infracénomannien puis par la dalle calcaire du Cénomannien. Selon ce recouvrement, il est considéré qu'après l'infracénomannien les échantillons sont à des températures proches de  $35^\circ\text{C}$  (sans compter que les échantillons sont prélevés au pied du Pliensbachien). →  $95 \pm 5$  Ma ;  $35 \pm 15^\circ\text{C}$  ;
- Comme pour Tendrara, nous prenons en compte les caractéristiques du système de génération aléatoire de trajet temps-température de MTMC utilisé par QTQt pour créer une contrainte « instrumentale » suffisamment large en temps et température pour laisser de la souplesse au modèle →  $150 \pm 20$  Ma ;  $75 \pm 75^\circ\text{C}$

Afin de comprendre les histoires thermiques obtenues par QTQt, nous avons dans un premier temps modélisé en direct les données TBT sur apatite en considérant le chemin thermique le plus simple correspondant aux contraintes de terrain présentées ci-dessus. La figure IV.17 montre un exemple de chemin simple proposé pour l'échantillon TEND. Nous pouvons constater que les données prédites par le logiciel selon ce chemin ne reproduisent pas les données observées. La valeur moyenne des traces prédite est bien trop élevée ( $12,71 \mu\text{m}$ ), comme les âges AHe prédits ; l'âge AFT est trop vieux de près de 10% par rapport à la valeur mesurée. Par conséquent l'histoire thermique réelle de l'échantillon au regard des données TBT doit passer par des températures bien plus élevées que celles proposées par le chemin simple déterminé par les données observables. Il en va de même pour les autres échantillons.



**Figure IV.17: Modélisation directe de l'échantillon TEND et comparaison des données mesurées (Obs) et résultats calculés par la modélisation (Préd). La non reproduction des données mesurées indique que l'histoire thermique est plus complexe que supposée en utilisant les données de terrain.**

Les histoires thermiques obtenues par l'inversion des données, avec ajout progressif de chaque contrainte, ainsi que les âges et longueurs prédits sont présentés sur les figures IV.18 et IV.19 pour l'échantillon de TED 102bis et sur les figures IV.20 à IV.22 pour les échantillons prélevés dans le Pliensbachien de Bouarfa.

Les premières modélisations, ne comportant que la contrainte de mise à l'affleurement au Lias, montrent une différence entre les modèles de Bouarfa et des Hauts Plateaux. Les échantillons de Bouarfa sont marqués par un réchauffement plus prononcé et/ou plus long que ceux des Hauts Plateaux. Les autres modélisations, plus contraintes, indiquent deux étapes de réchauffement et de refroidissement entre le Trias et l'actuel. Les résultats montrent que les variations de l'intensité relative des deux augmentations de température sont indépendantes :

(1) Réchauffement au Jurassique moyen puis refroidissement jusqu'au Crétacé supérieur :

Cette étape est très discutable car dès lors que la contrainte du Cénomaniens est placée, l'intensité du réchauffement jurassique diffère selon les modèles. A Bouarfa, nous constatons que l'influence du réchauffement au Jurassique a peu d'influence sur la reproduction des données TBT et ce parce que la seconde étape de réchauffement est bien plus conséquente. L'observation des données AFT seules (Fig. IV.22) montrent que l'étape d'enfouissement jurassique est en accord avec celles-ci et a pour effet de diminuer l'importance du réchauffement prédit au Crétacé supérieur. La diminution de ce réchauffement tardif favorise la conservation de la longueur des traces. L'échantillon de Tendara permet de mettre en évidence la tendance du modèle de Flowers et al. (2009) à favoriser un réchauffement au Jurassique (Fig. IV.20) tandis que le modèle de Gautheron et al., (2009) impose un réchauffement important au Crétacé supérieur, le réchauffement rapide au Jurassique étant imposé par les données de longueur de traces. Les deux modèles cependant reproduisent bien les âges AHe les plus jeunes. A Bouarfa, malgré l'utilisation du modèle de Gautheron et al. (2009), un réchauffement au Jurassique, bien que modéré (modèle prédit ne dépassant pas 40°C et chemin à la plus forte probabilité de passage pouvant cependant aller de 45°C à 90°C ; Fig.IV.21 et IV.23) est cohérent avec les données.

Seul l'échantillon B.Arfa  $\gamma 2$  (Fig. IV.22) semble ne pas nécessiter de contrainte au Cénomanién pour que celui-ci se retrouve à la surface à cette période.

(2) Réchauffement au Crétacé supérieur et refroidissement au Cénozoïque jusqu'à l'actuel :

Réchauffement au Crétacé supérieur et refroidissement au Cénozoïque jusqu'à l'actuel. Cette étape est la plus caractéristique de la différence entre l'échantillon des Hauts Plateaux (TEND) et ceux de Bouarfa. Bien que le granite de TEND prélevé au fond du forage TED\_102bis soit stratigraphiquement plus bas que les échantillons de Bouarfa il présente un réchauffement au Crétacé supérieur moins marqué qu'à Bouarfa. Dans les Hauts Plateaux les modélisations proposent un réchauffement dépassant à peine 60°C alors qu'à Bouarfa le réchauffement Crétacé supérieur est systématiquement très important, atteignant en moyenne 80°C à la limite Crétacé-Tertiaire. Cette différence est d'autant plus étonnante que c'est dans le domaine des Hauts Plateaux que les épaisseurs de Crétacé supérieur sont les plus importantes à l'actuelle et sans compter les dépôts cénozoïques tels que le Jbel Akhdar. L'introduction de ce réchauffement permet au modèle de reproduire les âges AHe les plus jeunes. De plus la dispersion des âges AHe est bien respectée (Fig. IV.23) sauf pour certains âges élevés (123 et 127 Ma) mais avec un eU moyen (respectivement 33 et 50 ppm). En revanche du point de vue de la longueur des traces de fission, le réchauffement important au Crétacé supérieur a pour conséquence de reproduire des longueurs trop courtes. Cela s'observe à la fois sur la longueur moyenne et sur la forme de l'histogramme (Fig. IV.23). Toutefois ce réchauffement paraît peu probable.

En conclusion, du point de vue des données brutes, il y a très peu de différence entre le domaine de Bouarfa et de Chott Tigri. Seuls deux points divergent, la faible proportion de traces courtes (<12  $\mu\text{m}$ ) sur l'échantillon de TED 102bis et les données AHe plus vieilles à Bouarfa. Ce dernier point peut s'expliquer par les teneurs en eU plus fortes des échantillons de Bouarfa. Ces différences (âges AHe et forme des histogrammes des longueurs) semblent cependant jouer un rôle important sur la modélisation des histoires thermiques compte tenu que des modèles différents sont obtenus. Toutefois le modèle de B.Arfa  $\gamma 1$  où il n'y a pas d'âge He se rapproche d'avantage du modèle de TED 102bis illustrant ainsi la forte influence des différences des âges AHe sur la construction des modèles.

Quoiqu'il en soit, les deux domaines montrent un effet de subsidence qui s'initie au Jurassique. Celui-ci semble être relativement faible et ce surtout à Bouarfa d'après les modèles de B.Arfa S et  $\gamma 2$  où la subsidence proposée au Crétacé supérieur est trop fortement élevée compte tenu du contexte géologique. De plus cette différence va à l'encontre de ce que nous observons sur les logs stratigraphiques (Fig. IV.8).

Il est donc difficile avec les modèles actuels de discuter de l'évolution relative des deux domaines. Des contraintes supplémentaires seraient à ajouter à ces modèles. Celles-ci pourront être apportées par les résultats des analyses sur oxy-hydroxydes de fer.

TEND MODÉLISATIONS AVEC GAUTHERON ET AL. 2009

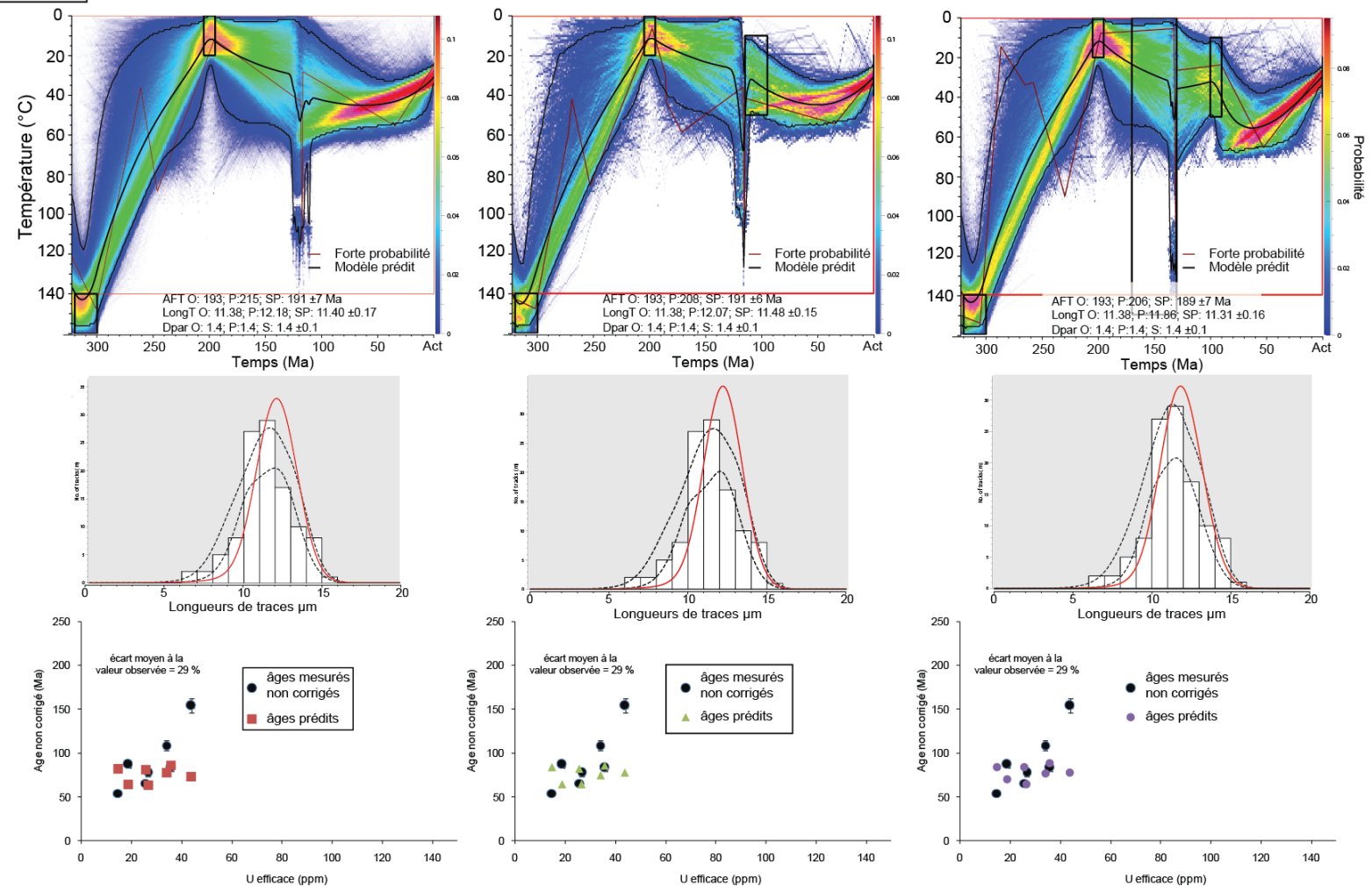


Figure IV.18 :Histoires thermiques proposées par l'inversion des données AFT et AHe de TEND sur QTQt utilisant le modèle de création/cicatrisation des défauts de Gautheron et al. (2009). Trois contraintes différentes sont proposées, en bas de chaque modèle la comparaison de l'histogramme des longueurs de traces mesurées et des courbes de distribution de traces prédites ; comparaison âges mesurés et âges prédits.

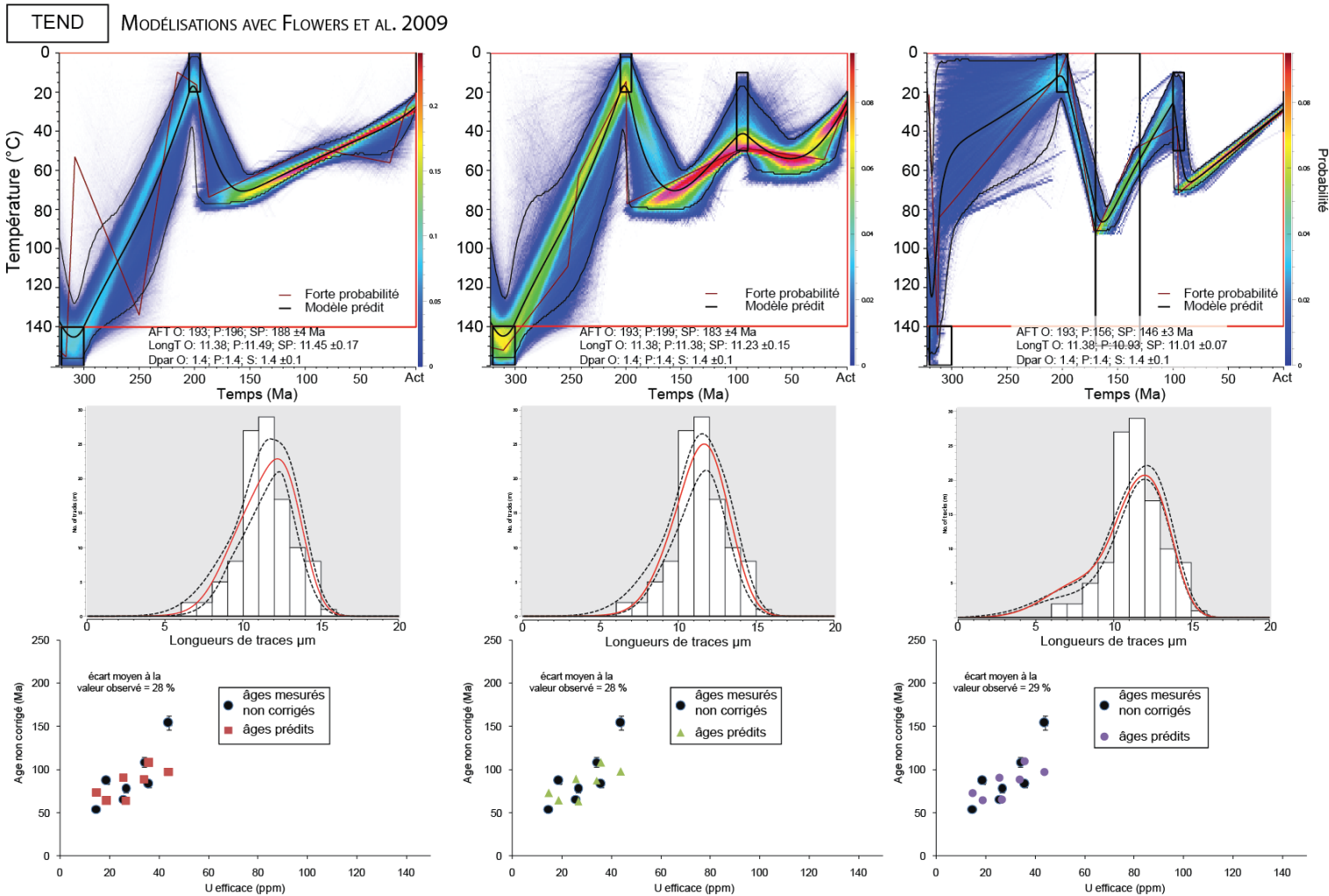


Figure IV.19 :Histories thermiques proposées par l'inversion des données AFT et AHe de TEND sur QTQt utilisant le modèle de création/cicatrisation des défauts de Flowers et al. (2009). Trois contraintes différentes sont proposées, en bas de chaque modèle la comparaison de l'histogramme des longueurs de trace mesurées et des courbes de distribution de traces prédites ; comparaison âges mesurés et âges prédits.



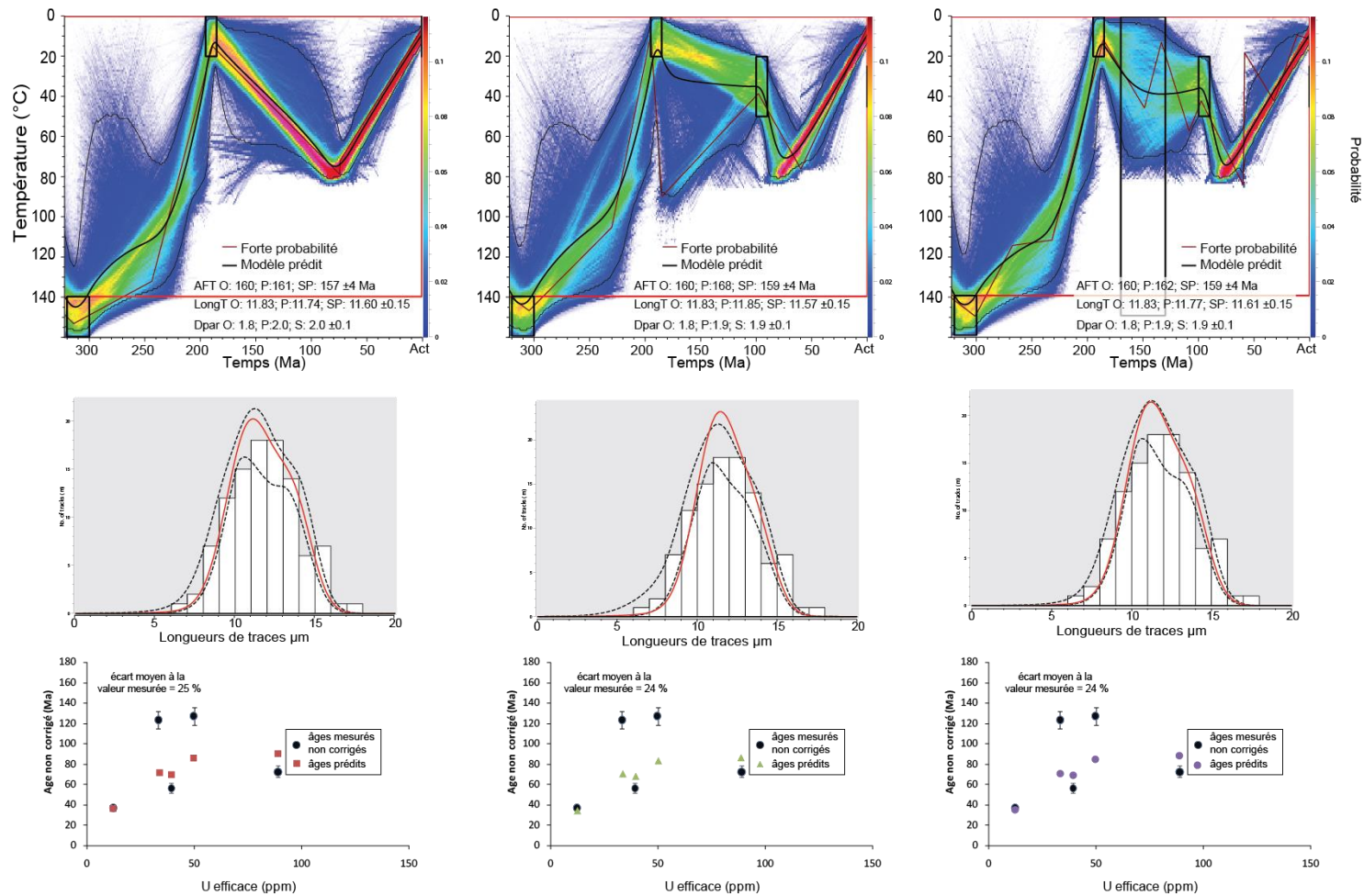


Figure IV.20: Histoires thermiques proposées par l'inversion des données AFT et AHe de B.Arfa-S sur QTQt utilisant le modèle de création/cicatrisation des défauts de Gautheron et al. (2009). Trois contraintes différentes sont proposées, en bas de chaque modèle la comparaison de l'histogramme des longueurs de trace mesurées et des courbes de distribution de traces prédites ; comparaison âges mesurés et âges prédits.

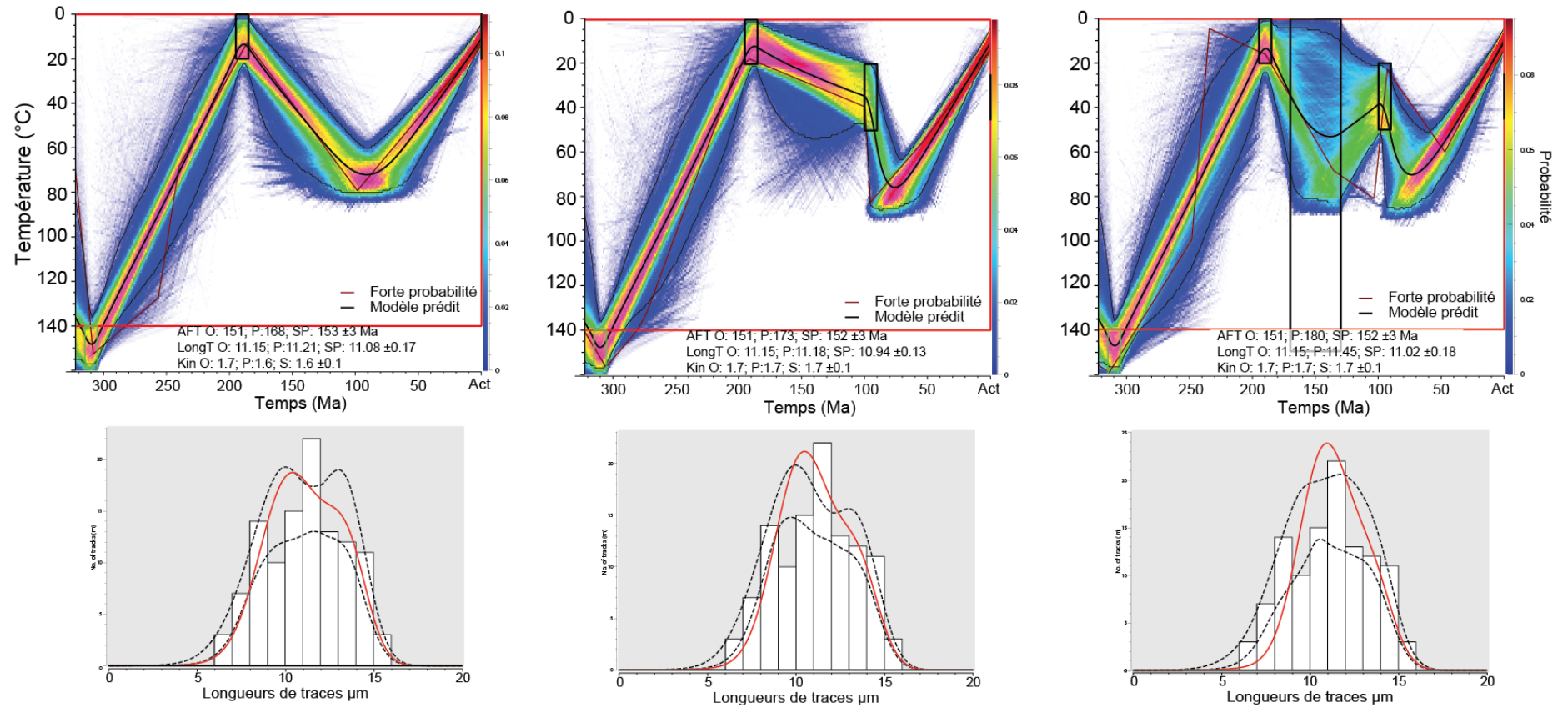


Figure IV.21 :Histoires thermiques proposées par l'inversion des données AFT de B.Arfa- $\gamma$ 1 sur QTQt. Trois contraintes différentes sont proposées, en bas de chaque modèle la comparaison de l'histogramme des longueurs de trace mesurées et des courbes de distribution de traces prédites.

B.Arfa-γ2 MODÉLISATIONS AVEC GAUTHERON ET AL. 2009

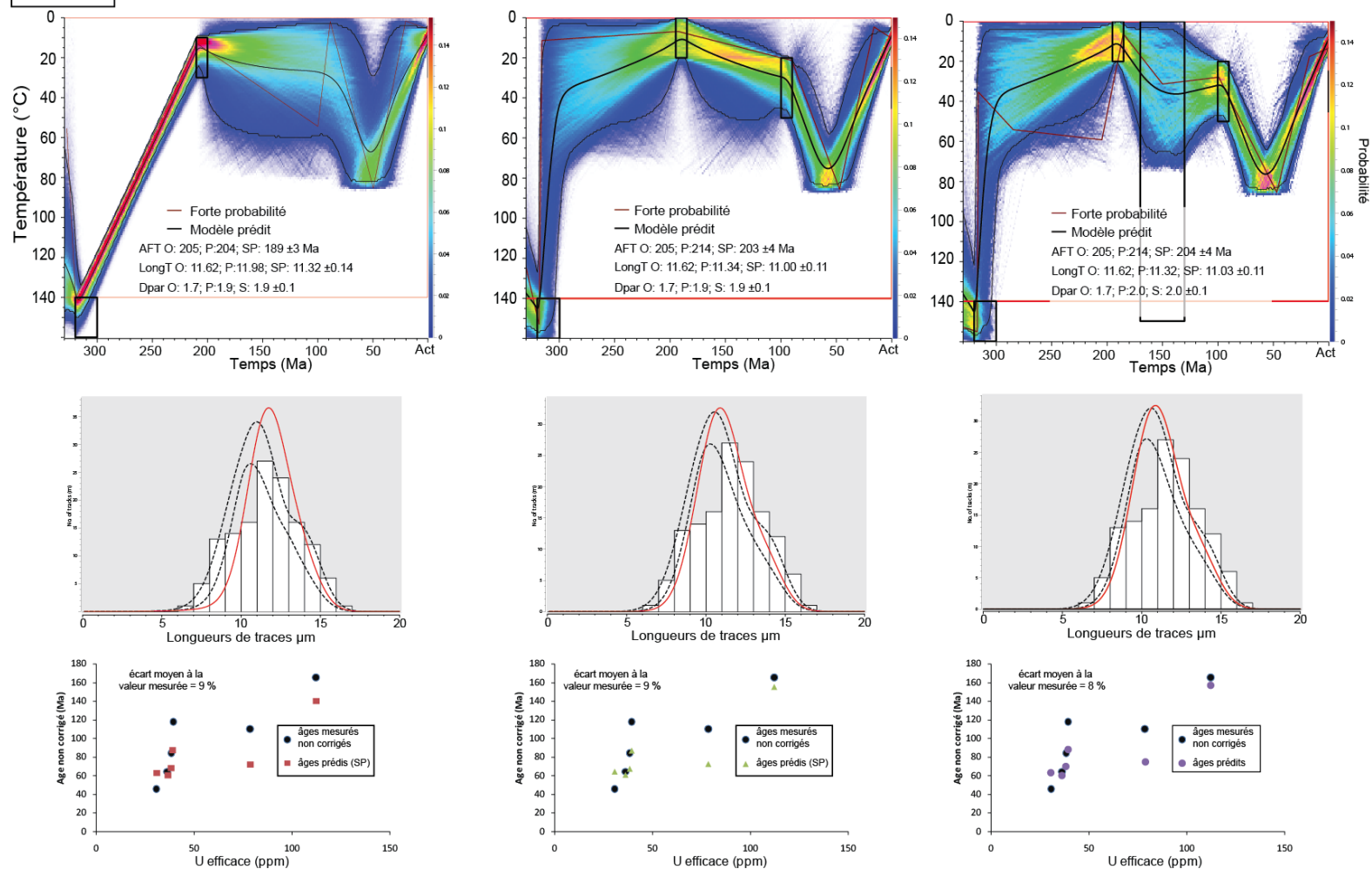


Figure IV.22 : Histoires thermiques proposées par l'inversion des données AFT et AHe de B.Arfa-γ2 sur QTQt utilisant le modèle de création/cicatrisation des défauts de Gautheron et al. (2009). Trois contraintes différentes sont proposées, en bas de chaque modèle la comparaison de l'histogramme des longueurs de trace mesurées et des courbes de distribution de traces prédites ; comparaison âges mesurés et âges prédits.

---

Chapitre V :

Les minéralisations de  
manganèse de  
Bouarfa  
(Haut Atlas, Maroc)

*Description sédimentologique et  
minéralogique*

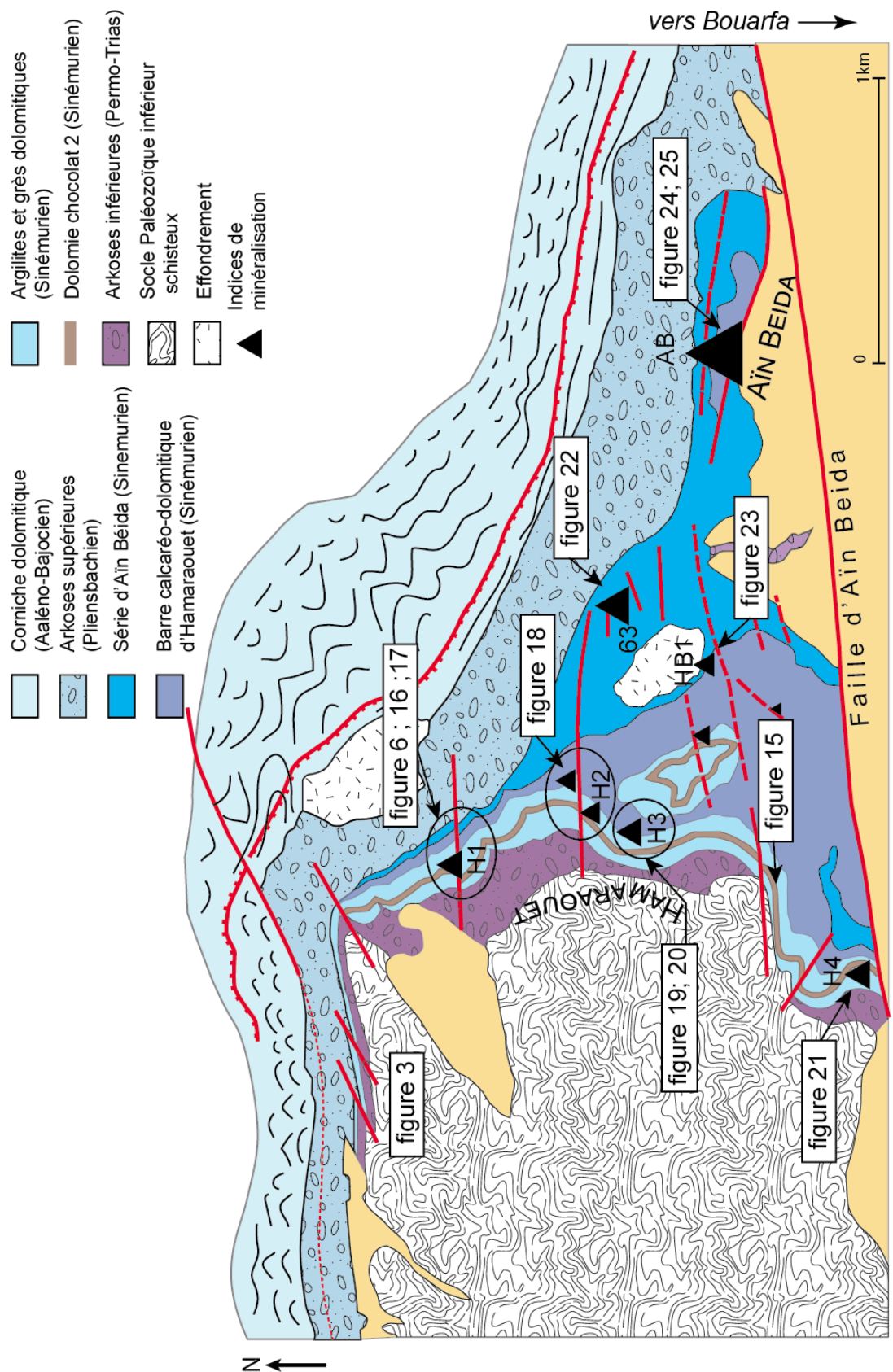
---



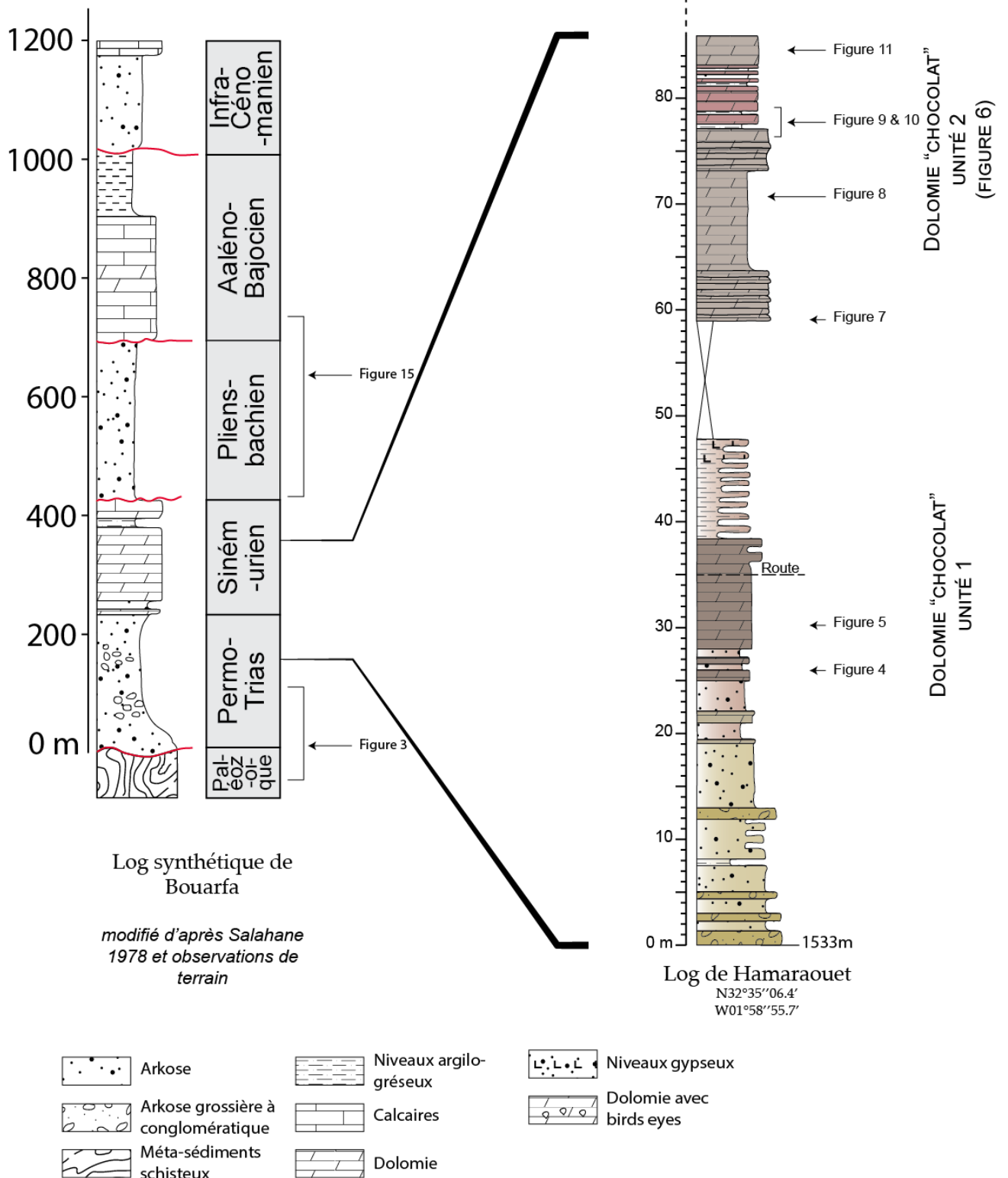
## **V.A : ETUDE PETROGRAPHIQUE ET MINERALOGIQUE DES FORMATIONS DOLOMITIQUES ACCUEILLANT LA MINERALISATION DE BOUARFA :**

### **A.1) Introduction : Plateforme épicontinentale de Bouarfa**

Dans un contexte d'ouverture liasique, le domaine de Bouarfa se situe sur une plateforme épicontinentale au sud de laquelle se développe une fosse subsidente (Du Dresnay, 1971). Le bassin de Bouarfa (figure V.1) enregistre un remplissage sédimentaire à dominance continentale depuis le Permo-Trias jusqu'au Crétacé (figure V.2). Des niveaux sableux-arkosiques en alternance avec des bancs dolomitiques se déposent sur la plateforme en discordance sur le Paléozoïque schisteux du lors du Permo-Trias puis du Sinémurien au Pliensbachien. La lithologie des niveaux dolomitiques évolue verticalement. Deux unités dolomitiques principales se distinguent toutes deux séparées par une série détritique intermédiaire. La couleur brun « chocolat » de leur patine leur donne le nom de dolomie « chocolat » 1 et 2. L'épaisseur des bancs dolomitiques au sein de ces unités est très variable (décimétriques à décamétrique) et ces unités disparaissent vers le nord-ouest d'Hamaraouet ne laissant plus que d'épaisses séries détritiques entre le socle paléozoïque et les formations de l'Aaléno-Bajocien. C'est dans ces unités de dolomie « chocolat » liasiques, et plus spécifiquement dans l'unité 2, que les minéralisations de manganèse sont accueillies. Il s'agit donc ici de caractériser ces séries hôtes là où la minéralisation ne semble pas les avoir affectés afin de déterminer l'histoire sédimentaire et/ou diagenétique de celle-ci. Cela nous permettra par la suite de discuter de leurs caractéristiques d'hôte. Il semble en effet important de voir si le modèle de mise en place de la dolomie est favorable à la minéralisation d'un gisement de manganèse et si cette dolomie possède un potentiel de source métallifère.



**Figure V.1:** Schéma structural du domaine de Bouarfa et localisation des domaines d'étude (H1 à 4 = minéralisations de la corniche d'Hamaraouet ;HB1 = indices mineurs de minéralisation entre Aïn Béïda et Hamaraouet ; 63 = galerie minéralisée n°63 ; AB = mine principale d'Aïn Béïda)



**Figure V.2:** Log général de la région du nord du Tamlelt (gauche) et log levé à Hamaraouet près de H1 (droite).



## **A.2) Description du log de référence de Hamaraouet**

### **i) Socle paléozoïque**

Le socle paléozoïque de Bouarfa (figure V.3A) se compose d'un micaschiste (Fig V.3B, C et D) à texture granulo-lépidoblastique, recoupé par des niveaux quartzitiques en filons associés à de la tourmaline (Fig 3V.C&D). Ce micaschiste est composé de niveaux foliés riches en chlorite et muscovite alternant avec des niveaux à quartz à extinction roulante (d'origine métamorphique) et feldspath. Des cristaux d'apatite de petites tailles (<50 µm) sont également présents dans les niveaux foliés. Nous pouvons également noter la présence de minéraux accessoires opaques. Pouit et Jouravsky (1965) soulignent que l'âge du socle est indéterminé mais assurément paléozoïque.

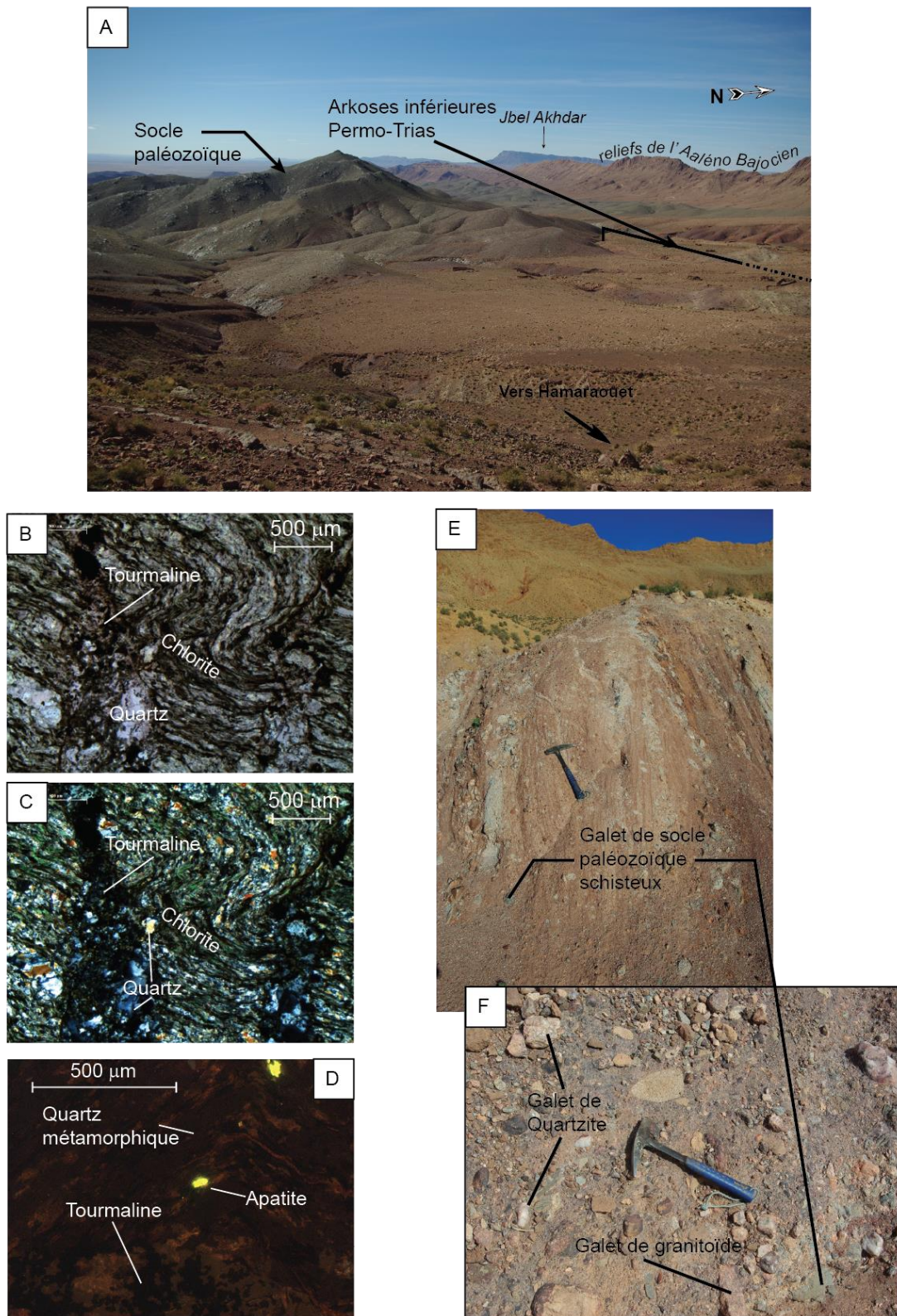
### **ii) Unité arkosique inférieure du Permo-Trias (description s'appuyant sur celle de Du Dresnay 1965 et Pouit et Jouravsky, 1965)**

La couverture sédimentaire débute avec des niveaux détritiques datés du Permo-Trias par analogie avec des dépôts de sable et conglomérat équivalents dans la région d'Oujda. Cette première unité détritique présente une alternance de niveaux rouges et gris-roses. Le contraste de teinte de ces deux niveaux traduit une lithologie différente. Les sables et conglomérats rouges sont riches en cristaux d'hématite détritique et sont constitués à 80% de galets anguleux schisteux, provenant du socle paléozoïque (Fig V.3C). Les sables et conglomérats gris sont plus polygéniques et comportent, en plus d'éléments du socle, une grande proportion de granitoïdes à muscovite. Dans ces niveaux, il est également possible d'observer près de l'unité de dolomie « chocolat » 1 des niveaux gypseux.

### **iii) Faciès du Sinémurien**

#### **iii.a. Dolomie « chocolat » 1**

L'unité de dolomie « chocolat »1 est composée de multiples bancs bien indurés métriques à pluri-métriques (Fig.V.2). Les bancs inférieurs, plus petits, sont composés d'une fraction détritique silteuse emballée dans une phase carbonatée polyphasée (figure V.4A&B). Des pellets sont également observables, ils sont composés d'une dolomie à cristaux micro-saccharoïdale (= micro-rhombôdre, d'une vingtaine de microns, Fig V.4B&C2). Les pellets sont entourés d'une première phase de calcite puis d'une phase de dolomite qui apparaît orangée en cathodoluminescence (CL) et pauvre en Mn et Fe par rapport aux autres phases dolomitiques (Fig. V.4B et V.4C) et enfin d'une phase de dolomite de blocage euhédrale, formant des rhombôdres pouvant faire près de 50 microns et ferro-manganésifère (Dol b ; Fig.V.4C et V.4D). La précipitation d'oxy-hydroxydes de fer associée à une phase tardive (Fig. V.4D) (altération supergène ?) de calcite est responsable de l'apparition de dendrites sur la roche.



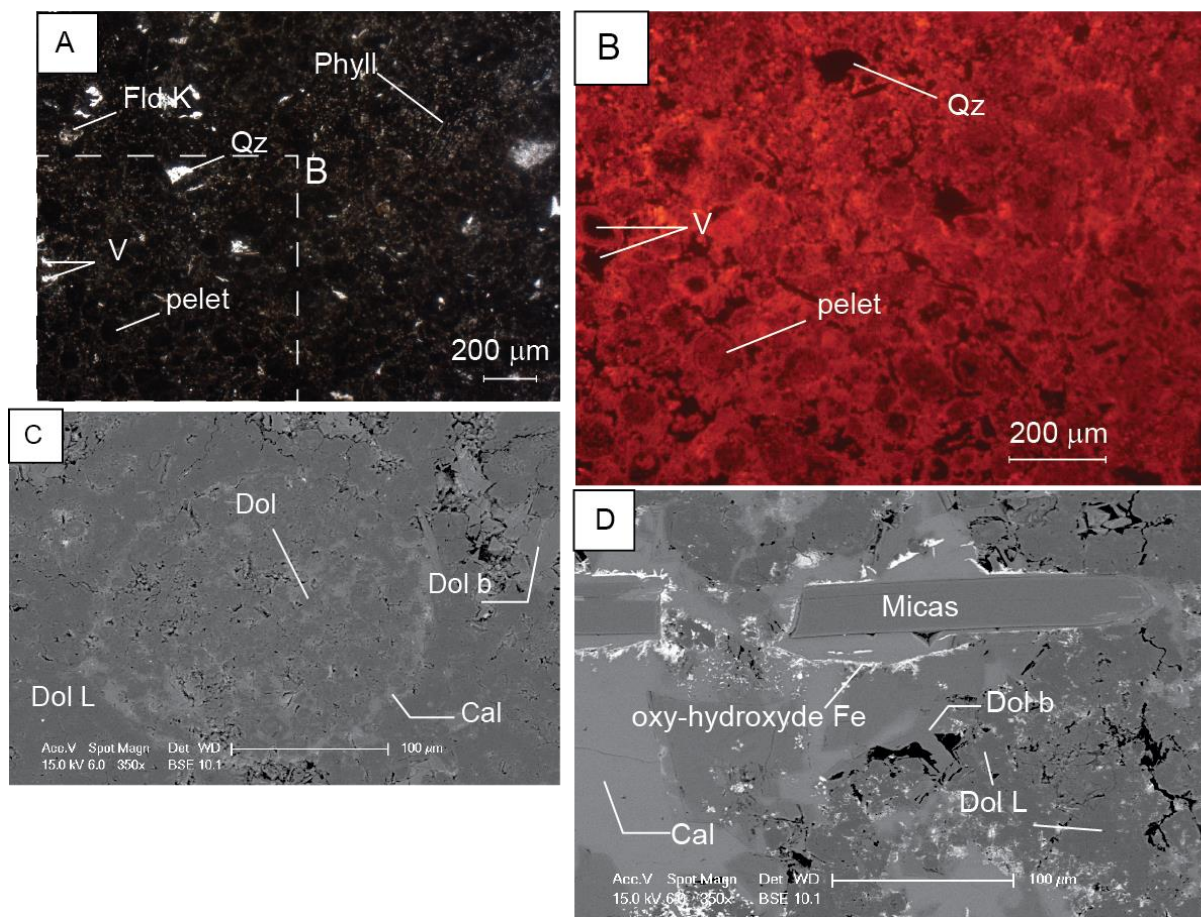
**Figure V.3 :** Présentation des faciès du socle paléozoïque et des arkoses inférieures du Permo-Trias. A= Panorama N-S présentant le relief paléozoïque à l'ouest d'Hamaraouet et les arkoses supérieures en discordance sur celui-ci ; B&C = observation microscopique en lumière naturelle polarisée non analysée (LPNA ; en haut) et analysée (LPA ; en bas) d'un échantillon (Socle H) du socle paléozoïque ; D=observation en cathodoluminescence (CL) du socle paléozoïque (échantillon : Socle H) ; E&F= observation de terrain des niveaux sablo-conglomératiques du Permo-Trias, sur la photo E se distinguent les alternances de niveaux sableux, bien lités, et conglomératiques gris-rose dont la photo F est un zoom mettant en évidence la forme sub-anguleuse et la variété lithologique des galets.

L'unité 1 comporte également des niveaux plus épais, macroscopiquement semblables à ceux décrits ci-dessus. Ils sont caractérisés par une patine bicolore avec des tâches sombres plus ou moins dendritiques (parties altérées) et d'autres plus blanchâtres pour la partie fraîche (Fig. V.5A). Ces teintes se retrouvent sur toute l'unité et permettent ainsi de facilement la caractériser. A l'échelle microscopique (Fig. V.5B&C), l'uniformité de la roche se traduit par l'homogénéité de la phase dolomitique qui la compose ainsi que par une fraction détritique nettement plus faible voire inexistante. La dolomite dominante est constituée de cristaux micro-saccharoïdaux (= micro-rhomboèdre, d'une vingtaine de microns ; Fig. V.5D) ; elle est semblable à celle qui compose les pellets sous-jacents (Fig. V.5B, C et D). Le passage aux dendrites se traduit par une altération de cette dolomite (Fig. V.5B). Cette dolomite présente une simple zonation avec un cœur riche en impuretés et une fine bordure plus homogène (Fig.V.5B, D et E). Une micro-porosité caractérise également cette dolomite.

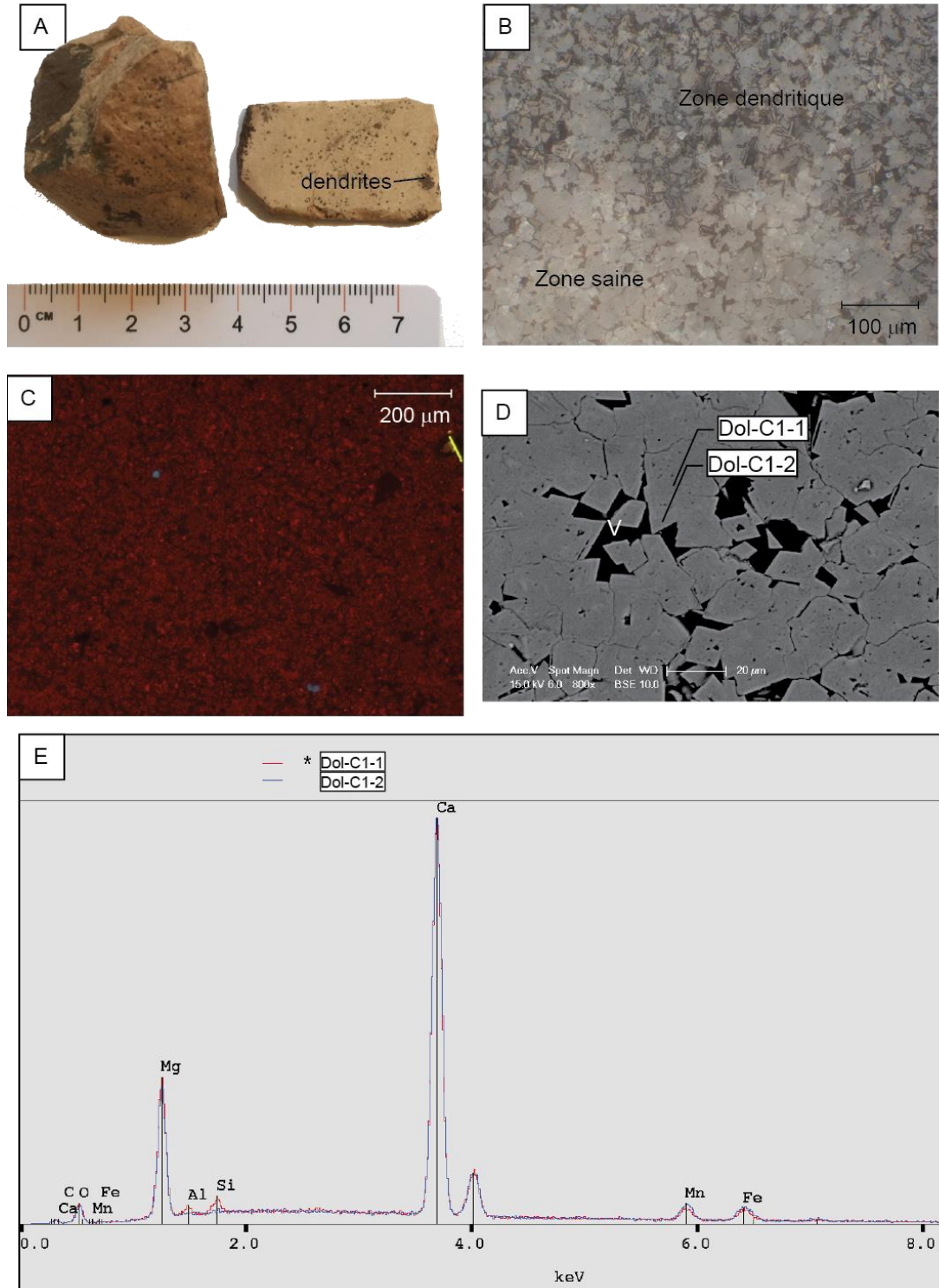
### iii.b. Unité de dolomie « chocolat » 2 (figure V.6):

- Niveaux de dolomie gréseuse (base de l'unité dolomie « chocolat » 2)

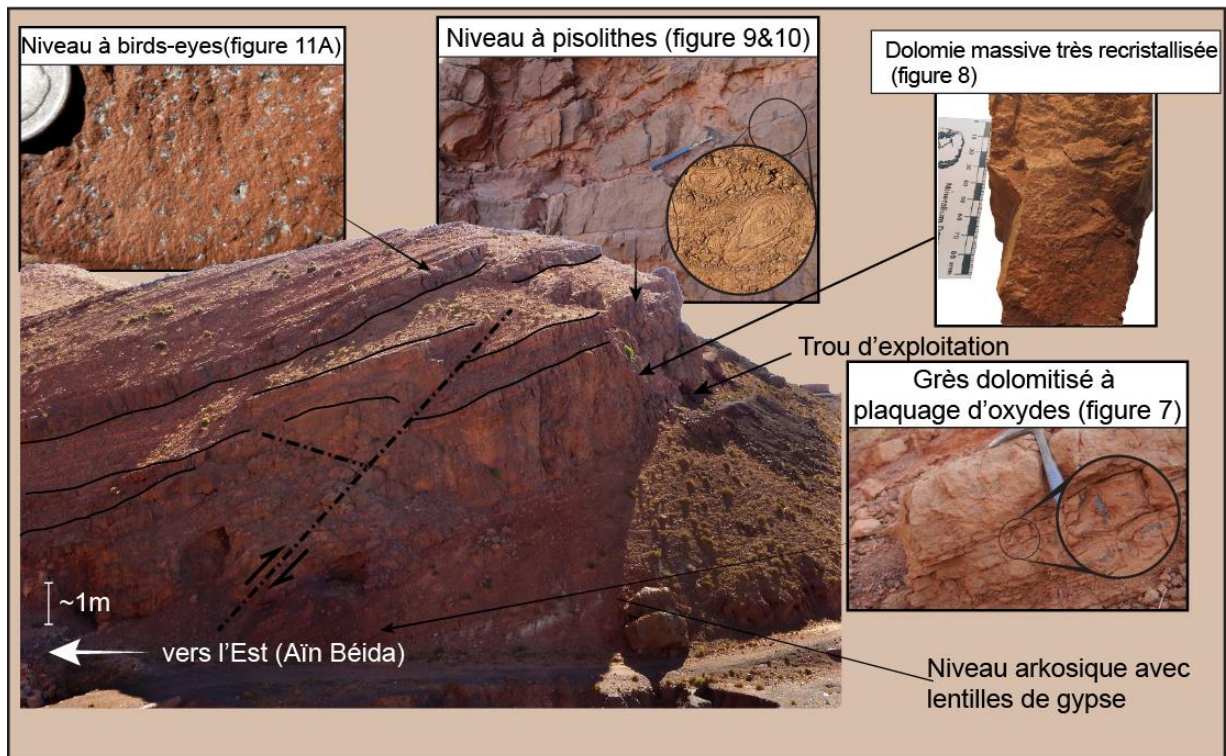
A la base de l'unité dolomitique 2 (Fig. V.6), se trouvent des niveaux riches en éléments détritiques silicoclastiques (figure V.7). La taille de ces éléments est variable, ils peuvent être très petits de l'ordre de quelques centaines de microns à une dizaine de microns. Ces deux fractions sont triées selon des niveaux millimétriques distincts. Sont observés majoritairement des quartz (dont certains à extinction roulante), des feldspaths potassiques, de nombreuses baguettes de muscovite, des oxydes (de Fe et Ti), des phyllosilicates ferromagnésiens et quelques apatites et zircons (Fig. V.7A, B et C). Certains éléments tels que les feldspaths potassiques ou oxydes de titane sont fortement altérés (Fig. V.7E). Ces éléments sont cimentés par une phase de dolomite microcristalline formant de petits rhomboèdres non zonés (Fig. V.7A, D et E). En lumière naturelle, cette dolomite a un aspect nuageux et en cathodoluminescence (CL) elle est très luminescente, rouge vif. Elle laisse entrevoir quelques « fantômes » d'éléments bioclastiques au cœur desquels précipite une dolomite plus grossière, limpide et dont la teinte CL est d'un rouge très terne (Fig. V.7D). Dans certains vides, une phase de dolomite bien automorphe forme de beaux rhomboèdres de près d'une centaine de microns (Fig. V.7F et G). Cette phase plutôt rare dans ces niveaux sera développée ultérieurement. Nous l'interprétons comme une phase dolomitique diagenétique succédant à un événement de dissolution sélective, laissant des vides secondaires.



**Figure V.4** :Dolomite composant les bancs pluri-métriques de l'unité 1 (BBL2): A = observation en LPNA ; la dolomite est microcristalline et sombre, de nombreux éléments apparaissent tels que des grains détritiques (quartz, feldspath) et pellets ; B : observation en CL de A, deux phases carbonatées apparaissent, aux teintes voisines, l'une est un peu plus orangée et forme une phase de liaison tandis que l'autre, rouge, compose les pellets ;C= image BSE d'un pellet obtenue au MEB montrant 4 phases de carbonate, Dol b = dolomite de blocage, Dol L = dolomite en liaison, Cal = calcite ; D = image MEB-BSE Dol b légèrement plus claire que Dol L est un peu plus riche en Mn, formation d'oxy-hydroxyde de Fe tardif associé à une dédolomitisation par la calcite terminale.



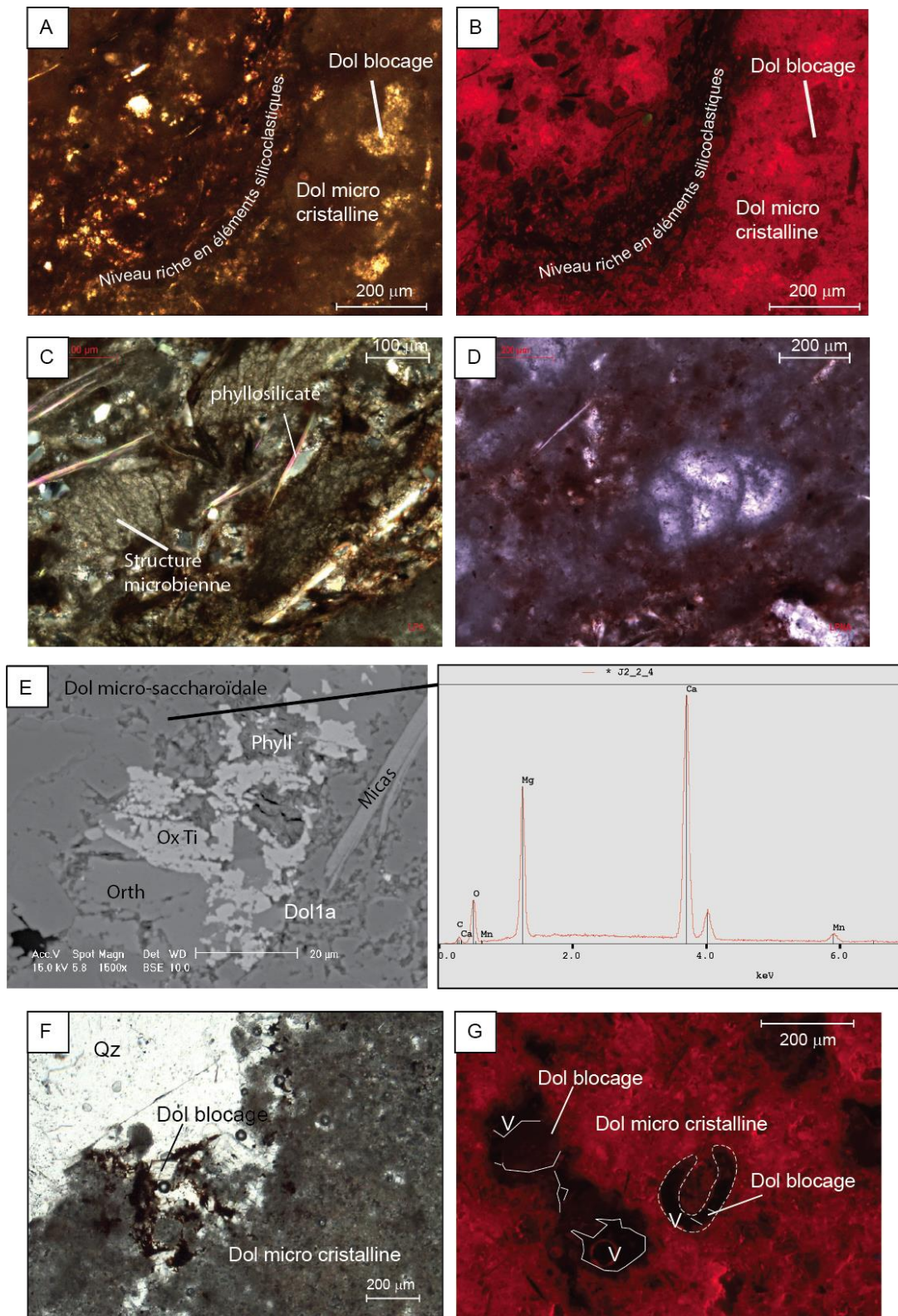
**Figure V.5 :** Dolomite composant les bancs métriques de l'unité 1 (Dol-c1): A = échantillon de dolomie (Dol-c1) présentant une partie altérée légèrement bicolore et une partie fraîche blanchâtre. B= observation en lumière réfléchiée polarisée analysée (RPA), la partie altérée où se distinguent des zonations dans la dolomite correspond à une zone dendritique; C: observation de CL, un feldspath potassique détritiqué apparaît sous la forme d'un petit point bleuté, entouré par la dolomite micro-saccharoïdale qui montre des teintes rouges ternes. D= image en électrons rétrodiffusés (BSE) obtenue au microscope électronique à balayage (MEB) sur laquelle les cristaux de dolomite montrent une zonation avec un cœur « alvéolé » riche en impuretés (Dol-c1-1) et une bordure externe plus euhédrale (Dol-c1-2), une microporosité est également visible (V=vide) ; E= spectres EDS du cœur riche en impuretés de la dolomite micro-saccharoïdale (rouge) et la bordure (bleu) plus pure et légèrement plus manganésifère.



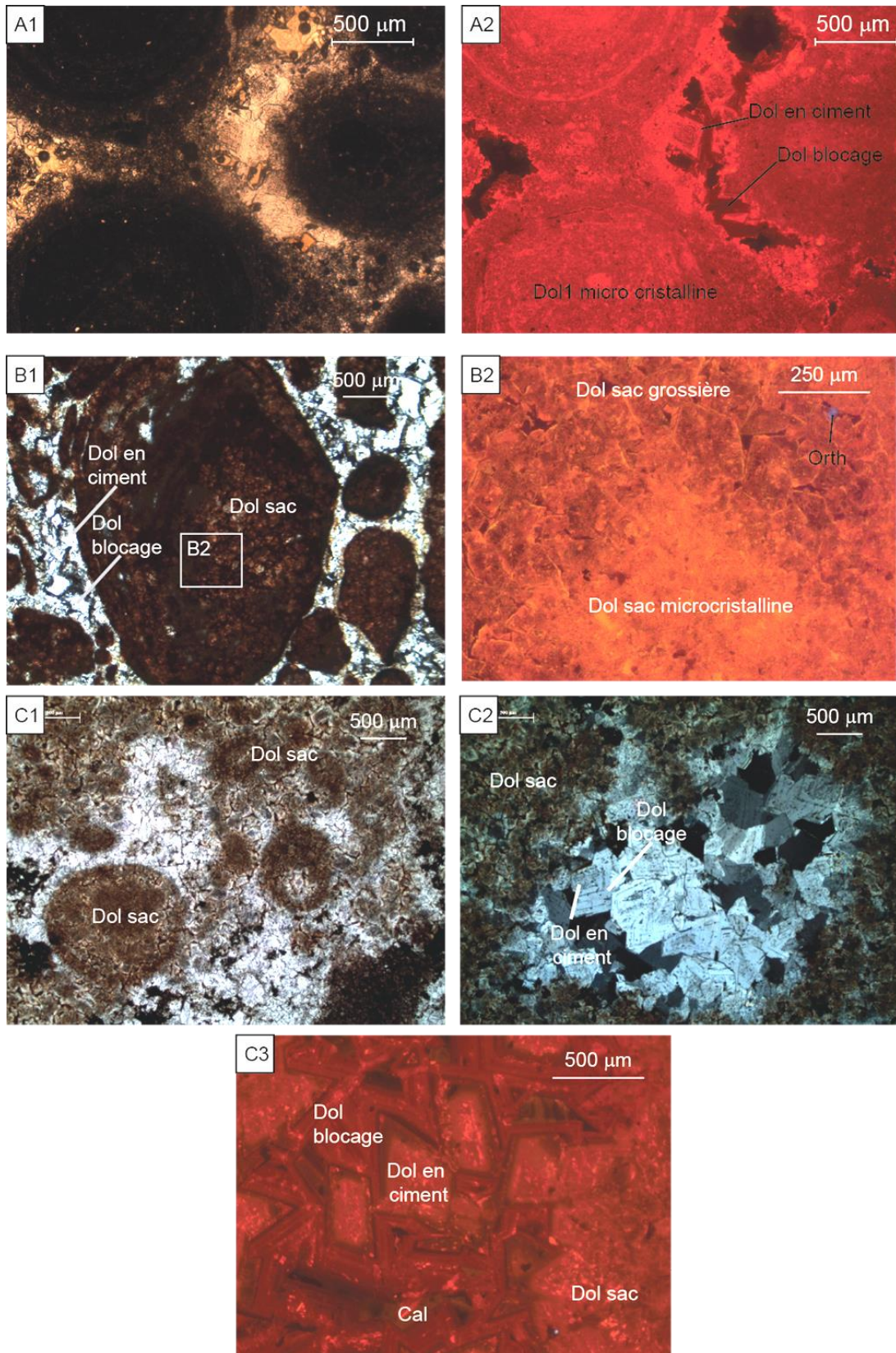
**Figure V.6:** Barres dolomitiques de l'unité de dolomie « chocolat » 2 et principaux macro-faciès. A la base, les sables arkosiques à lentilles gypseuses puis passage à des niveaux plus carbonatés. Les premières barres dolomitiques sont décimétriques et riches en éléments détritiques (voir figure V.7). Puis vient un niveau fortement recristallisé à Hamaraouet et correspondant à la barre massive pluri-métrique (voir figure V.8) Au dessus se trouvent des niveaux à oïdes passant parfois à des dimensions pisolithiques. Ces niveaux alternent avec des dépôts plus laminés (figure V.9).

- Niveau de dolomie massive

La dolomie massive de l'unité de dolomie « chocolat » 2 est caractérisée par son importante épaisseur. Au niveau du log établi (Fig. V.2), la barre fait près de 10 mètres de haut mais elle peut atteindre 30 mètres selon Du Dresnay (1965) (il est possible qu'il considère alors l'ensemble de l'unité 2). Des veines à remplissage dolomitique recoupent cette unité qui prend des teintes plus brun foncé près de ceux-ci. La patine sombre couleur « chocolat » cache la couleur beige légèrement orangée qui caractérise la dolomie de l'unité 2. La fraction détritique est très rare. Elle est représentée par des grains de petites tailles (silt) de quartz, d'orthose et de micas, le plus souvent anguleux ; les feldspaths et phyllosilicates sont très altérés. Les éléments carbonatés présents dans cette partie sont principalement des oolithes et oncolithes de près d'1 mm en moyenne cimentés par une dolomite drusique riche en impuretés (observation LPNA) avec des teintes vertes orangées et plus ou moins zonée (zonation de l'ordre du micron). A ces zonations de la dolomite en ciment sont parfois associées des bordures de calcite. Cette dolomite en ciment est toujours entourée d'une dolomite de blocage formant une plage limpide en LPNA et rouge terne en CL (Fig V.8A2), ou en surcroissance du ciment dolomitique, à texture euhédrale à faces planes, limpides en LPNA, à extinction nette et montrant des zonations passant du rouge lumineux au rouge terne (Fig V.8C2, V.8C3). L'association de ces trois phases carbonatées est très fréquente dans l'unité dolomitique 2 bien qu'elles ne s'expriment pas de la même façon en tous points de la série.



**Figure V.7:** Description des faciès gréseux à la base de l'unité 2 : A à E = échantillon (Grès H) de grès cimenté par de la dolomite (Dol1a) ; A = photo en lumière naturelle polarisée non analysée (LPNA) montrant la classification des éléments silicoclastiques à l'intérieur de la roche ; B = observation de A en CL indiquant la présence d'une phase carbonatée homogène fortement luminescente ; C = photo en lumière naturelle polarisée analysée (LPA) ; D = photo en LPNA montrant un fantôme de foraminifère avec dans les loges précipitation de dolomite grossière. E = Image BSE obtenue au MEB montrant le ciment dolomitique (analyse EDS à droite) et des éléments détritiques fortement altérés (Orth=orthose ; Ox Ti = oxyde de titane ; PhyllFeMg = phyllosilicate ferromagnésien). F et G = échantillon de dolomie gréseuse (Dol-C2-1) observé en LPNA (F) et CL (G) (V = vide)



**Figure V.8 :** Présentation des faciès composant la dolomie massive de l'unité « chocolat » 2 : A1&2 = échantillon provenant de la base de la dolomie massive (BBL6) observé en LPNA (A1) et CL (A2) ; B1&2 = échantillon provenant de la dolomie massive (figure V.6 ; Dol-C2-D2a) observé en LPNA (B1) et CL (B2) ; C1,2&3 = échantillon provenant de la partie supérieure de la dolomie massive (Dol-C2-D3) observé en LPNA (C1), LPA (C2) et CL (C3) ; Dol = dolomite ; sac = saccharoïde ; Orth = Orthose ; Cal = calcite



En effet, la figure V.8 permet de voir que, de la base de la dolomie massive au sommet, il y a des différences notables : par exemple, le passage d'une texture finemicro cristalline qui conserve la morphologie des éléments sédimentaires (Fig V.8A1&2), à une texture saccharoïde plus grossière formant des cristaux aux faces cristallines non planes d'une centaine de microns. Ces cristaux ont tendance à masquer les constituants initiaux (Fig. V.8B1&2 et V.8C1). Cet effacement s'intensifie progressivement et semble plus important dans certaines parties de la dolomie massive (Fig V.8B1 vs V.8C1). La dolomite drusique en ciment est également observable. Elle a des teintes verdâtres et présente toujours de fines zonations micrométriques. La porosité également n'est pas uniforme, elle tend à disparaître avec la dolomite drusique et de blocage ou est comblée par une phase de calcite jaune terne en CL (Fig V.8C3).

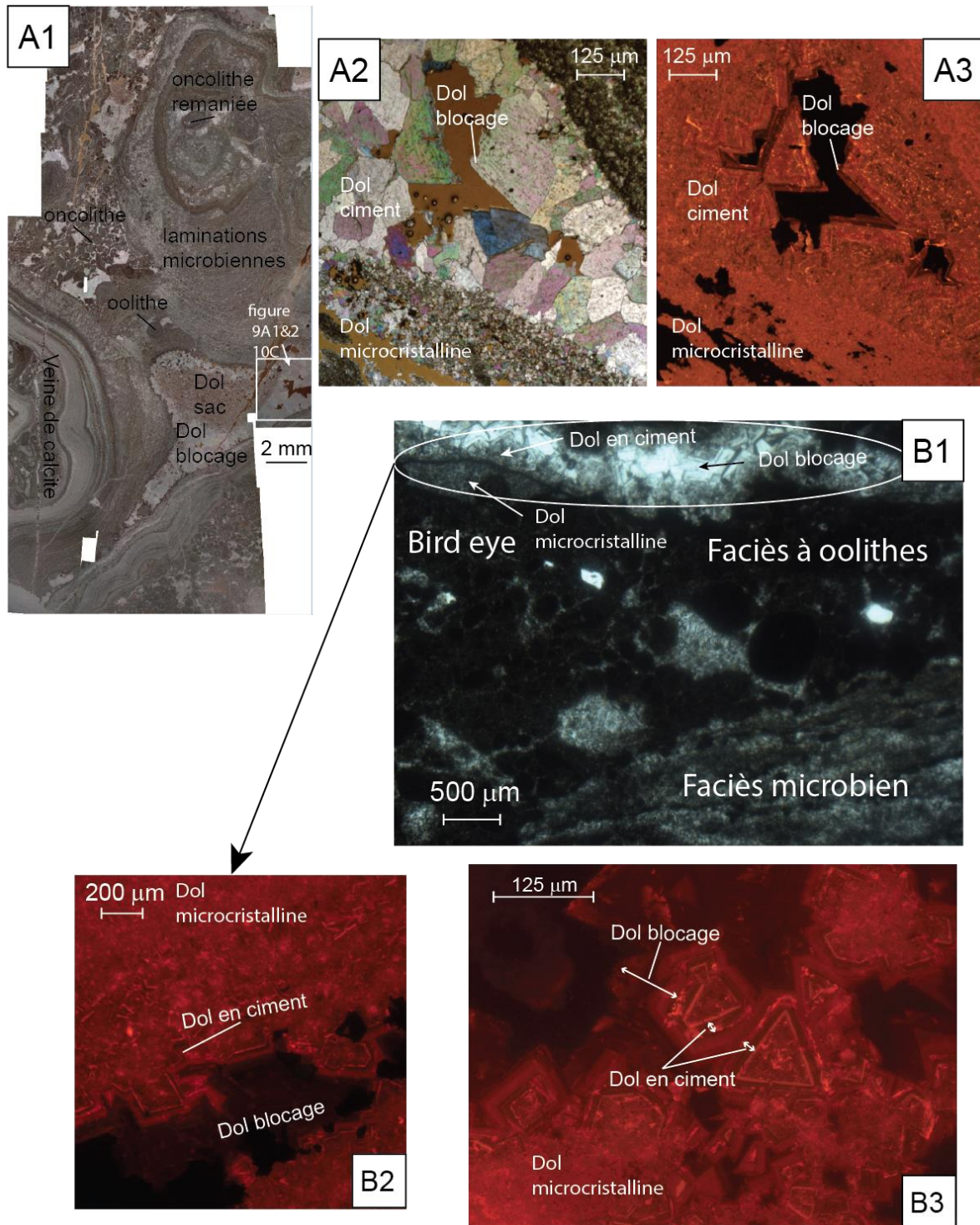
- Bancs à pisolithes à des alternances argilo-calcaire

Dans les bancs décimétriques à métriques au dessus de l'unité massive se trouvent les faciès à pisolithes (figure V.9A1, V.9A2). Ils ont une patine très sombre, brune, et dans la partie fraîche, il est possible de distinguer un large ciment dolomitique (Fig.V.9.A3). Ces niveaux sont parfois recoupés par des veines de calcite (figure V.10.A). La fraction détritique est rare dans ces niveaux. Lorsqu'elle est présente, c'est principalement sous forme de petits oxydes altérés (appauvris en Fe, Fig V.10.B) ou des K-phyllosilicates (Fig V.10.A), et sont souvent repris dans les oncolithes. Au dessus de ces bancs se trouve une alternance de niveaux dolomitiques à patine rosée et de lits décimétriques argilo-calcaires. Cette dolomie rosée est caractérisée par des tâches blanchâtres ainsi que de légères mouchetures et une fraction silteuse éparse. Le point commun de ces deux niveaux est l'apparition de laminations microbiennes (Fig. V.9.A1 et V.9.B1). Dans les pisolithes, les laminationsanisopaques, composées d'une dolomite microcristalline et pouvant atteindre une épaisseur d'1 cm, entourent des oolithes, oncolithes et pellets. Entre les pisolithes se développe un ciment qui est composé d'une dolomite grossière aux faces cristallines non plane (= non planaire) etsans zonation mais aux teintes CL hétérogènes. Les bordures des cristaux de cette phase, telle que l'extinction en LPA les met en évidence, ne correspondent pas avec celles qui se devinent en CL (et LPNA ; Fig. V.9A2 V.9A3). Cela suppose une recristallisation accompagnée par la précipitation de dolomite dans la porosité qui y prend une teinterouge terne et une forme en rhomboèdre, dans le prolongement des cristaux préexistants. Cette dernière phase de dolomite est bien zonée, passant de teinte CL éteintes à rouge terne (Fig. V.9A2,3 et Fig. V.10). Notons qu'elle est légèrement plus riche en Mn que la dolomite microcristalline (bien qu'elle soit plus terne en CL, Fig. V.9B2,3 et V.10C). La dolomite drusique en ciment déjà observée dans les niveaux sous-jacents à zonations vert-orangées n'est pas visible. En revanche, la dolomie à patine rosée présente bien en remplissage des « birds-eyes » un ciment dolomitique allant de la dolomite microcristalline à la teinte rouge-orangée très lumineuse en CL à la dolomite en ciment drusique qui présente de larges zonations. Autour de celle-ci, en ciment de blocage, altérant plus ou moins les zonations verte-orangées, se trouve la dolomite plus grossière, présentant ici des zonations rouges à rouges ternes en CL comblant presque entièrement la porosité.

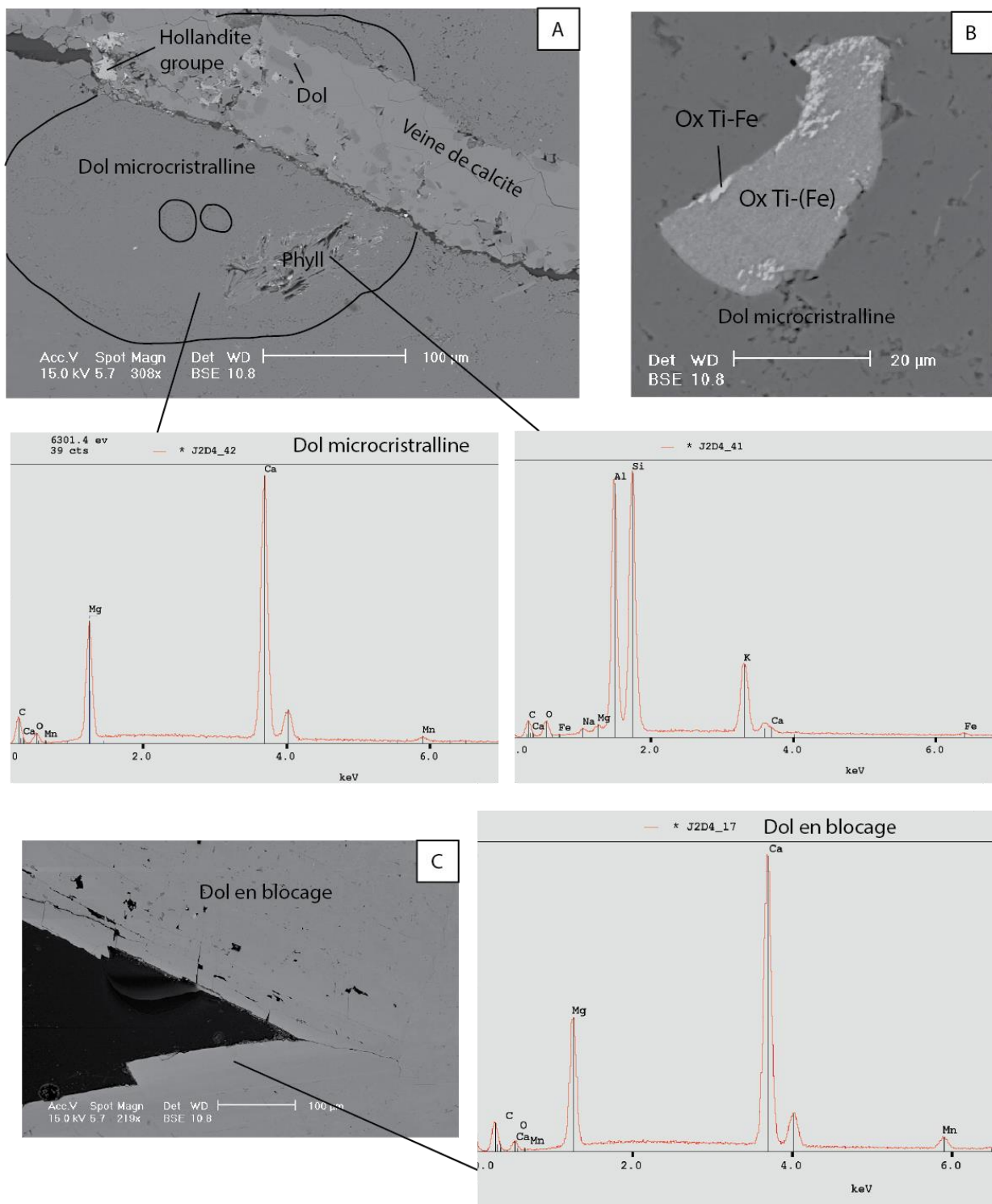
- Bancs du toit de l'unité 2 (équivalent au calcaire à mouchetures pour Du Dresnay 1965)

Les derniers bancs de l'unité 2 décrivent un passage d'un banc relativement massif de un à quelques mètres à une stratification de niveaux plus fins (Fig. V.6). Le niveau massif se compose principalement d'une dolomite microcristalline anhédrale qui laisse distinguer des fantômes de pellet (figure V.11A1). Un ciment dolomitique remplit les vides par des rhomboèdres riches en impuretés. Ce ciment est rouge vif (CL) laissant apparaître quelques zonations vert-orangées qui sont altérées. La porosité est comblée quasi-entièrement par une dolomite de blocage qui apparaît limpide, bien zonée à la base avec des couleurs rouges ternes puis plus sombres encore (Fig. V.11A2&3). Les bancs plus

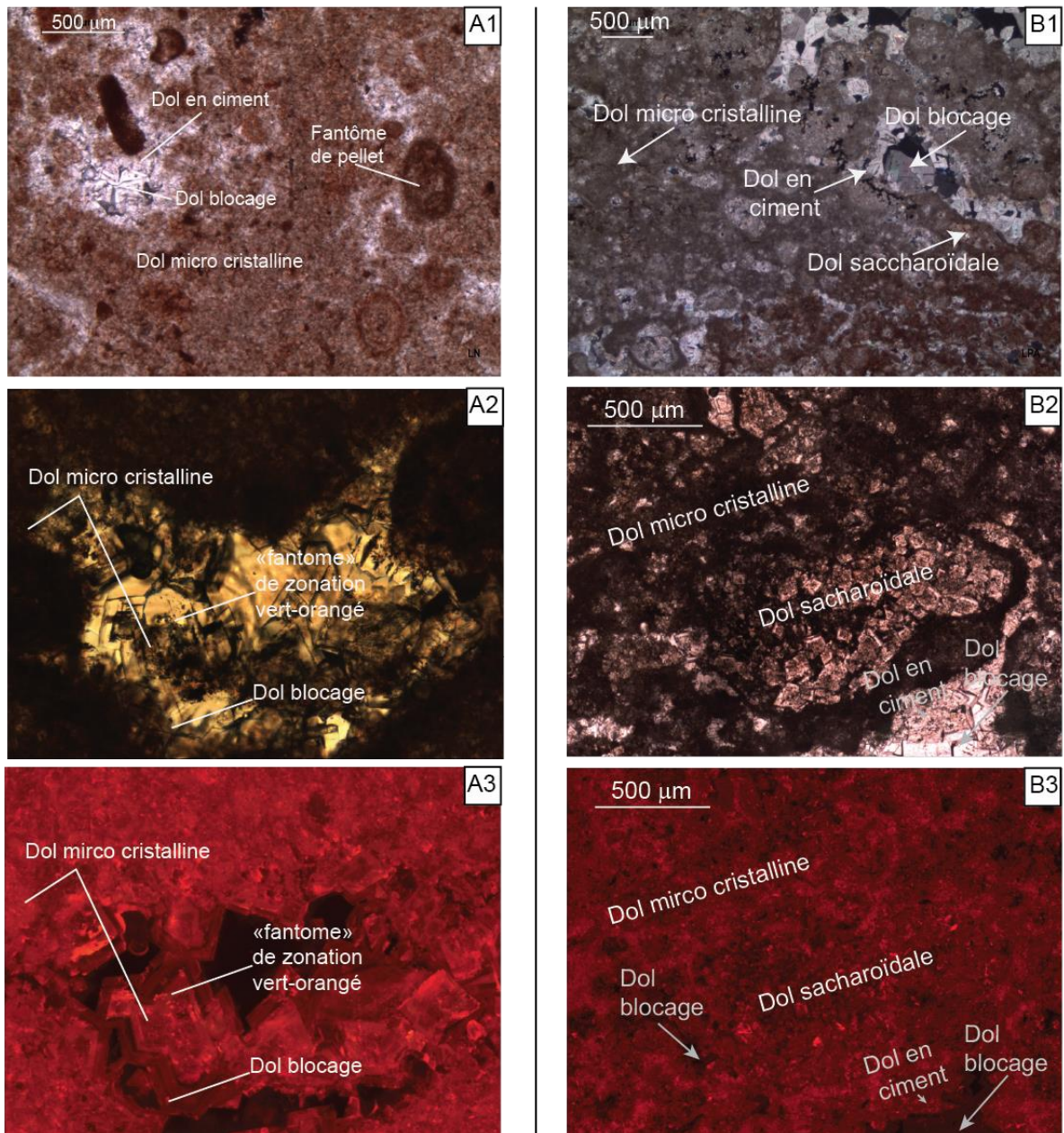
fins lités présentent également une dolomite microcristalline mais également une dolomite saccharoïdale, au cœur riche en impuretés et aux bordures légèrement plus claires, qui semble remplacer une porosité secondaire. Une dolomite drusique est également visible avec un cœur riche en impureté. La dolomite de blocage se distingue bien en CL car sa luminescence est bien plus lissée/uniforme.



**Figure V.9 :** Présentation des faciès composant la dolomie à pisolithes et structures microbiennes. A1 à 3 = échantillon (Dol-C2-2) provenant des niveaux pisolithiques à patine sombre. A1 = observation en LPNA ; A2 = observation en LPA ; A3 = observation CL (contrastes forcés et teintes rouge atténuées sur Photoshop) ; B1 à 3 = échantillon provenant de la dolomie à patine rosé ; B1 = photo en LPNA ; B2 et B3 = photo en CL



**Figure V.10 :** Images BSE des faciès à pisolithes obtenues au MEB. A = Image de l'intérieur d'une pisolithe recoupée par une veine de calcite; B = exemple de la fraction détritique très altérée (Ox Ti-Fe = oxyde de Fer-titane ; Ox Ti-(Fe) = oxyde de titane appauvrie en fer) ; C = Dolomite de blocage en comblement de la porosité.



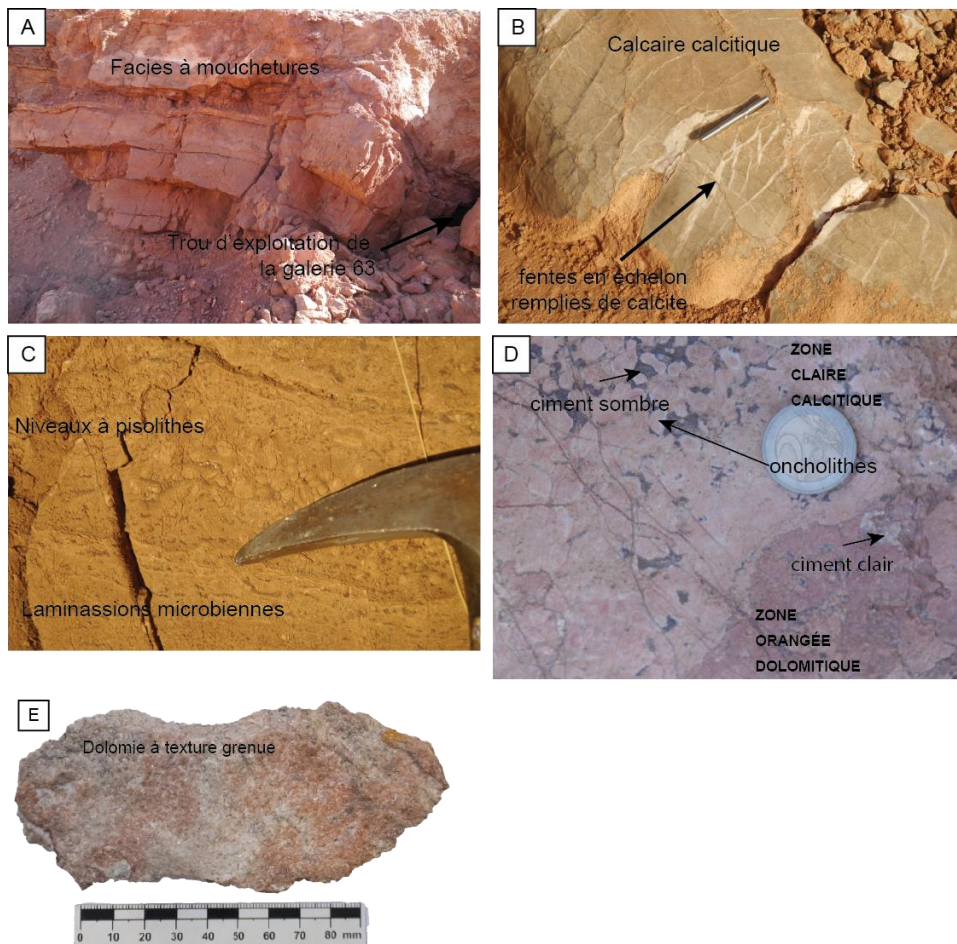
**Figure V.11** : Présentation des niveaux à birds-eyes (sommet du log d'Hamaraouet) : A1, 2 et 3 = niveau métrique à patine sombre (Dol-C2-D6) ; A1 = photo en LPNA où apparaît un effacement partiel des éléments sédimentaires ; A2 = photo en LPNA illustrant le passage d'une dolomite trouble à une dolomite en beaux rhomboèdres limpides ; A3 = photo en CL indiquant que la dolomite trouble présente des zonations mal définies tandis que la dolomite limpide est plus sombre mais mieux zonée ; B1, 2 et 3 = niveau lité décimétrique formant la fin de l'unité de dolomie « chocolat » 2 (Dol-C2-D7) ; B1 = photo en LPNA où ; B2 = photo en LPNA ; B3 = photo en CL

### iii.c. Sinémurien de la région entre Hamaraouet et Aïn Béida

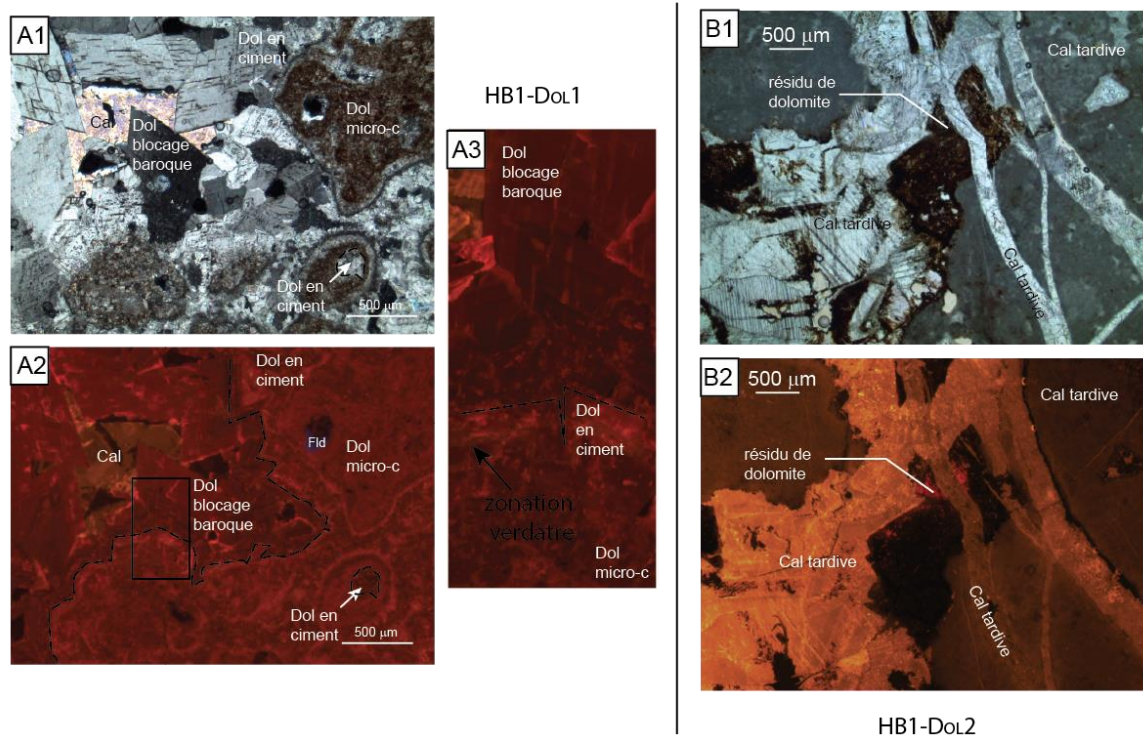
Dans le secteur situé entre la mine d'Aïn Béida et le domaine de Hamaraouet, au cœur de l'anticlinal de Bouarfa se trouvent des galeries d'exploitation secondaire dans les séries du Sinémurien comme par exemple la galerie 63 (Fig. V.I). Les faciès observés sont très semblables à ceux rencontrés à Hamaraouet près de H1. La galerie 63 plonge sous les bancs métriques massifs des faciès très recristallisés à « birds-eyes » de la partie supérieure de l'unité 2 (figure V.12.A). Au sommet de celle-

ci se trouvent des niveaux calcitiques à patine gris clair qui sont recoupés par des fractures montant pour certaines des tectoglyphes (jeu senestre défini, Fig. V.12B orientée E-W) ; ces fractures présentent un remplissage calcitique. Les faciès à pisolithes (Fig. V.12C) et à oncolithes sont également remarquables ; ce dernier montre cependant une patine plus claire bigarrée avec les teintes orangées-sombres habituellement associées à une partie beige claire (Fig. V.12D). En dessous de ces niveaux à pisolithes et oncolithiques se trouvent des faciès à cristaux grenus de dolomite (Fig. V.12E).

Les faciès oncolithiques dolomitiques (figure V.13A1, 2 et 3) sont composés des mêmes phases de dolomite observables à Hamaraouet, soit une dolomite microcristalline à luminescence vive rouge orangée (Fig. V.13A2) précédant une phase de dolomite en ciment riche en impuretés (Fig. V.13A1), avec des fantômes de zonations verdâtres (Fig. V.13A3), qui apparaît très clairement en remplissage de porosité secondaire (Fig. V.13A1). Cette dolomite en ciment forme le cœur d'une dolomite de blocage comblant quasi-totalement la porosité et aux teintes CL rouges ternes avec des zonations bien marquées (Fig. V.13A2,3). Notons que cette dolomite présente parfaitement ici les caractéristiques cristallines d'une dolomite baroque avec ses bords courbes (non-planaires) et son extinction roulante (Fig. V.13A1). Une phase de calcite vient en terminaison combler ce qui reste de porosité. Elle a des teintes CL verdâtres et est aussi luminescente que la dolomite baroque.



**Figure V.12 :** Faciès observés dans le secteur de la galerie 63. A = entrée de la galerie 63 dans les bancs des faciès à birds-eyes ; B = Au dessus de A, bancs calcaires à patine grise claire veinés de fentes de tension en échelon remplies de calcite (ces fentes sont également recoupées de joints stylolithiques) ; C= faciès pisolithiques et à laminations microbiennes ; D1 = faciès bigarré à oncolithes (voir figure V.13), la partie dolomitique (HB1-Dol 1) comportant un ciment claire et la partie beige claire calcitique (échantillon HB1-Dol 2) étant marquée d'un ciment sombre ; E = échantillon (HB1-Dol 3) prélevé dans une partie stratigraphiquement inférieure à C et D dans la région de la galerie 63, cette dolomite présente une texture grenue uniforme.



**Figure V.13 :** Observation microscopique des faciès oncolithiques bigarrés de HB1. A1,2&3 = échantillon HB1-Dol1 représentant la partie dolomitique ; A1= observation en LPA ; A2 = observation en CL, la flèche indique une porosité secondaire remplie de dolomite en ciment. La calcite se présente en remplissage de porosité et a une faible luminescence verdâtre (Cal = calcite ; Dol = dolomite ; Fld = feldspath alcalin) ; A3 = zoom de A2 sur la transition de la dolomite en ciment avec des zonations verdâtres fortement altérées à la dolomite baroque en blocage ; B1&2 = échantillon HB1-Dol2 représentant la partie calcitique, zone à ciment sombre ; B1 = observation en LPNA ; observation CL, une phase de calcite tardive dominante, apportée via des fractures, à luminescence jaune vif, remplace la dolomite préexistante.

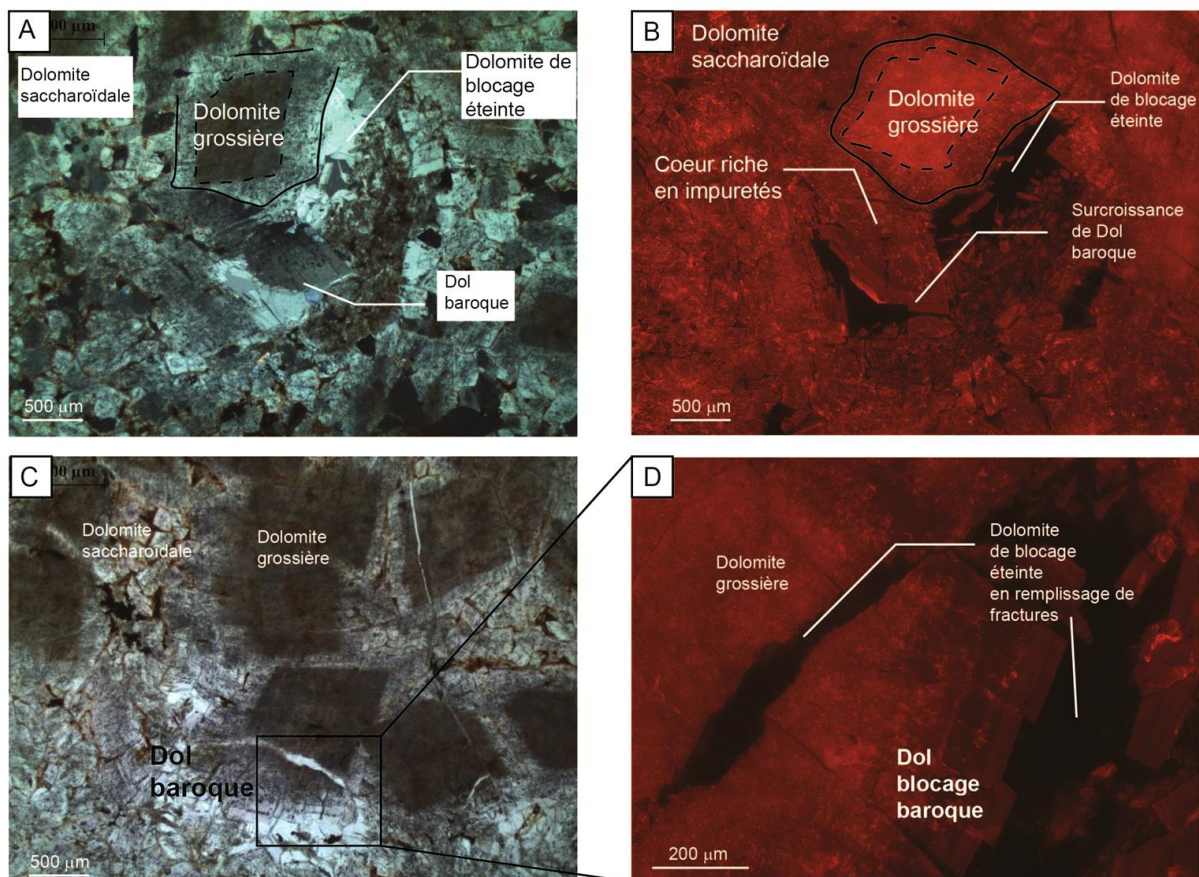
La partie claire des faciès oncolithiques d'HB1 est composée d'une phase de calcite dominante et qui vient en remplacement de dolomite préexistante comme en témoigne le ciment dolomitique altéré de la figure V.13B1&2. Les zones brunâtres laissées par l'altération de la dolomite en ciment et ou de blocage sont responsables de la teinte sombre que prennent les ciments. Cette calcite est caractérisée par sa teinte en CL jaune assez vive qui varie légèrement selon la texture du matériel remplacé. Elle n'est pas destructive mais en remplacement. Elle est notamment reconnaissable car elle est en remplissage de fractures.

Ainsi les faciès d'Ain Béida sont soumis à une dédolomitisation précédant ou contemporaine à une phase de calcite.

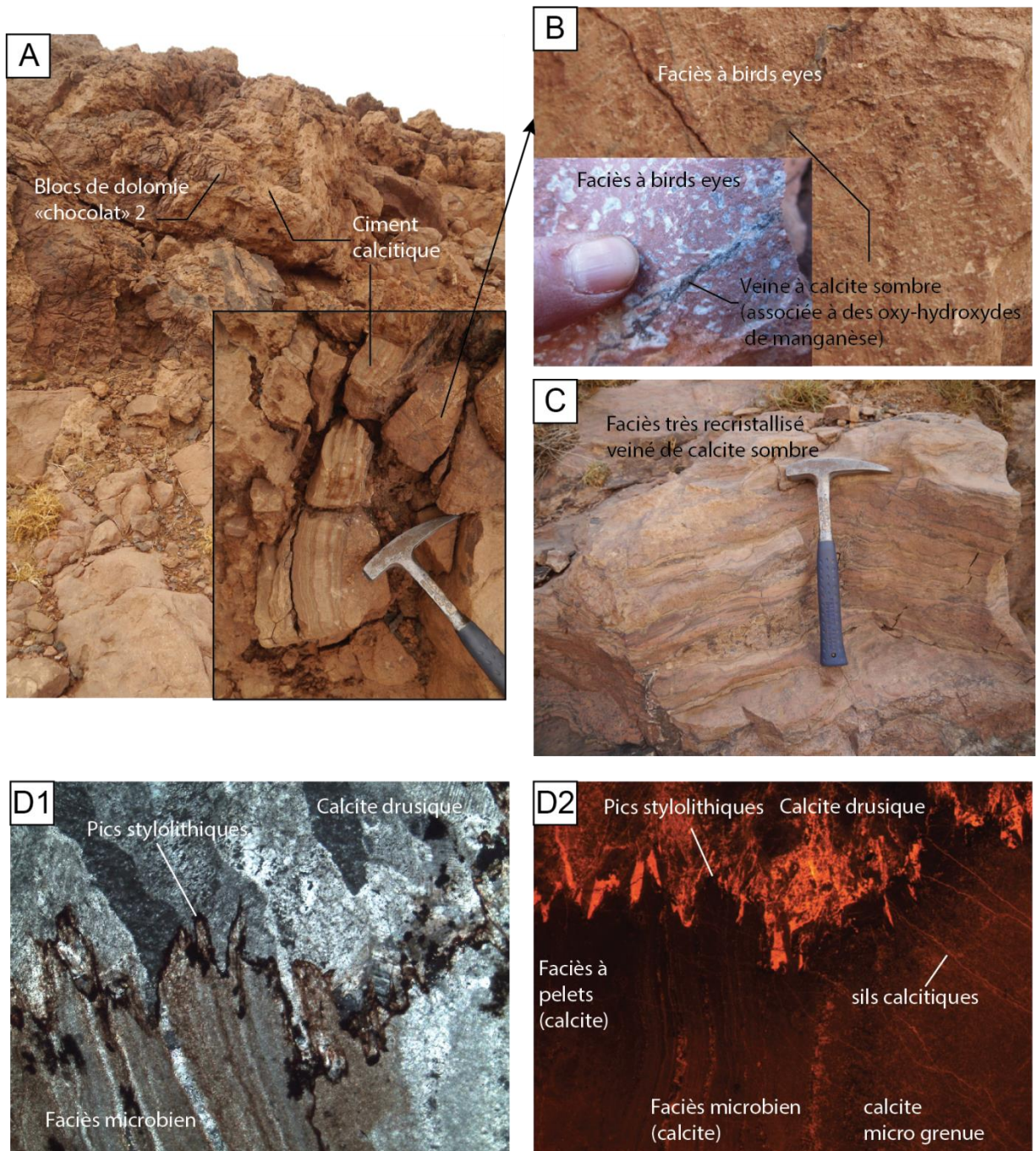
Les faciès dolomitiques à texture grenue d'HB1 (figure V.13, V.14) sont composés d'une **dolomite saccharoïdale** et d'une **dolomite grossière à rhomboédres millimétriques** composés d'un cœur trouble et de bordures légèrement plus claires mais riches en impuretés (Fig. V.14A). Cette dolomite grossière possède une CL rouge sans zonation distincte, très brillante au cœur du fait de ses nombreuses impuretés et cette intensité diminue vers les bordures incolores où elle est similaire à la CL de la dolomite saccharoïde avec laquelle elle se confond (figure V.14B). En surcroissance de cette dolomite grossière, la dolomite baroque se développe (Fig. V.14A, C) et montre toujours les mêmes

zonations aux variations de teintes rouges (Fig. V.14B,D). Une phase de dolomite limpide sub-euhédrale éteinte en CL comble la porosité. Elle est syn- ou post-fracturation vu qu'elle comble des fractures recoupant la dolomite grossière (Fig. V.14D).

Les faciès d'HB1 ressemblent donc à ceux observés à Hamaraouet. Ceux qui ont été décrits plus haut font partie de l'unité de dolomie « chocolat » 2. Les mêmes bancs épais à patine chocolat, à « birds-eyes » et très recristallisés, sont observables (Fig. V.12A analogue à Dol-C2-D6) ainsi que des faciès à pisolithes et oncolithes qui cependant présentent une dédolomitisation par pseudomorphose de calcite. Dans la partie non dédolomitisée, les mêmes phases dolomitiques que dans la dolomie massive de l'unité 2 sont observables. La particularité d'HB1 est la dolomie grenue. Toutefois la dolomite qui la compose présente des caractéristiques similaires à celle des faciès très recristallisés de la dolomie massive de Hamaraouet (dolomite saccharoïdale + dolomite en ciment taché drusique au cœur d'une dolomite de blocage bien zonée). Seul le cœur trouble des rhomboédres millimétriques à face cristalline non plane de la dolomite grossière est propre de HB1.



**Figure V.14 :** Faciès dolomitique grenu (HB1-Dol 3) d'HB1 ; A = photo prise en LPA montrant la présence de dolomite saccharoïdale et les rhomboédres millimétriques de la dolomite grossière et ses surcroissances à extinction roulante ; B = photo d'une observation CL montrant que la dolomite grossière ne présente aucune zonation, la dolomite baroque en surcroissance présente des zonations, la dolomite de blocage anhédrale est éteinte ; C = photo d'une observation en LPNA ; D = photo d'une observation en CL, les rhomboédres millimétriques et ses surcroissances zonées sont recoupées par des fractures remplies de la dolomite de blocage éteinte.



**Figure V.15 :** Observations faites vers le sud de la corniche d'Hamaraouet, en se rapprochant de l'accident d'Aïn Béida. A = importante bréchification entraînant la remobilisation de clastes de dolomie chocolat pris dans un ciment calcitique à concrétions rubanées ; B= Faciès à « birds-eyes » toujours présent et qui forme un repère dans la série. Il est veiné par une phase de calcite sombre. C = Faciès d'Hamaraouet très recristallisé, sous les niveaux à « birds-eyes », à surface polie, veinés de calcite sombre ; D1&2 = Faciès du Sud d'Hamaraouet (HAMSW13) montrant que ceux-ci sont affectés par de nombreuses transformations dont la présence de stylolithe, observée en LPA (D1) et CL (D2).



### iii.d. Sinémurien du sud d'Hamaraouet

La corniche de Hamaraouet se poursuit vers le sud jusqu'à l'accident majeur E-W d'Aïn Béida qui met en contact le Sinémurien avec le Cénomano-Turonien (Fig. V.1). Les deux unités sont toujours observables bien que très altérées par de la fissuration et recristallisation (figure V.15). Les faciès à « birds-eyes » sont recoupés par des filonnets remplis d'une calcite sombre (Fig. V.15B). La plupart des faciès est difficile à observer car ces faciès ont été fortement recristallisés. Ils sont composés principalement d'une phase de calcite (Fig. V.15C, V.15D1,2). Les photos CL montrent bien une recristallisation globale associée à une phase unique de calcite qui précipite et se propage via des fractures de taille variable.

### iii.e. Sinémurien de la mine d'Aïn Béida (Du Dresnay, 1965 ; Pouit et Jouravsky , 1965)

Les faciès du Sinémurien de la région d'Aïn Béida sont très semblables à ceux décrits à Hamaraouet. Les séries sont cependant plus épaisses, l'unité 2 atteignant plus de 30 mètres d'épaisseur.

### **iv. Unité arkosique supérieure du Pliensbachien (description complétée par la description de Du Dresnay, 1965):**

Au dessus du Sinémurien, des dépôts détritiques attribués au Pliensbachien d'une épaisseur de près de 200 à 300 m, s'étendent uniformément sur l'ensemble de la région de Bouarfa et se prolongent plus loin à l'ouest le long de l'affleurement de socle paléozoïque. Cette unité détritique est marquée par une alternance de laminations grises-rosées et blanches formant des rides de courant (figure V.16A). Les éléments de cette série sont de taille très variée, du galet au matériel plus silteux. Les galets polygéniques (Fig. V.16) sont principalement des galets de granite, pegmatite, aplite et micaschiste. Quelques rares éléments carbonatés sont observés.

Le passage de l'assise dolomitique du Sinémurien à l'unité arkosique du Pliensbachien se fait via une alternance de bancs calcaires et lentilles gréseuses (Fig. V.16).

### **v. Résumé de la série sédimentaire encadrant la minéralisation:**

La description de la pile sédimentaire du Lias de Bouarfa permet de voir quatre points importants :

- (1) Les faciès observés sont caractéristiques d'environnements peu profonds à continentaux. En effet, les dépôts arkosiques à rides ainsi que les pisolithes sont des indicateurs communs d'environnements agités néritiques. La présence de niveaux gypseux et « birds-eyes » est également en accord avec un environnement peu profond, lagunaire.
- (2) La dolomie des unités 1 et 2 sont morphologiquement et chimiquement distinctes comme le montre les analyses EDS. La dolomie de l'unité 1 est mangano-ferreuse tandis que les phases qui composent la dolomie de l'unité 2 sont soit pauvres en Mn et Fe (non détectables en EDS) soit seulement manganésifères.
- (3) Les phases dolomitiques qui composent l'unité 2 sont globalement présentes sur l'ensemble de l'unité et à travers l'ensemble du bassin. En revanche leur développement n'est pas uniforme. Voici une synthèse de ces phases :
  - Dol 1 = phase qui compose ou est associée à une disparition des facies initiaux. Elle est le plus souvent non limpide et micro-saccharoïde sauf dans les zones de dolomie massive où elle se présente sous forme de saccharoïdes bien développés (dolomite grossière). Ses teintes de CL sont rouge-orange vif. Il est difficile

d'estimer l'évolution de la porosité relative au développement de cette dolomite qui semble être le produit actuel de l'uniformisation dolomitique des faciès préexistants.

- Dol 2 = phase de dolomite qui se développe en ciment. Elle forme des rhomboédres bien développés d'une centaine de microns, planaires à sub-planaires. Cette dolomite est, en lumière transmise, riche en impureté. Les zonations en CL souvent oranges à verdâtres sont parfois effacées par la dolomite suivante.
- Dol 3 = phase de dolomite de blocage, elle est surtout définie par sa limpidité en LPNA, ses formes rhomboédrales non-planaires et ses zonations de CL. Ses zonations sont toujours marquées d'une base éteinte très fine suivie de bandes plus larges rouges ternes puis une zonation éteinte reprend. Parmi les trois phases observée dans l'unité deux, elle apparaît la plus uniforme sur l'ensemble du bassin et du log. Elle est associée à une forte diminution de la porosité (primaire et secondaire) de la dolomie. Elle présente par endroit toutes les caractéristiques de la dolomite baroque (extinction roulante). Elle semble être associée à une déstabilisation des phases préexistantes.

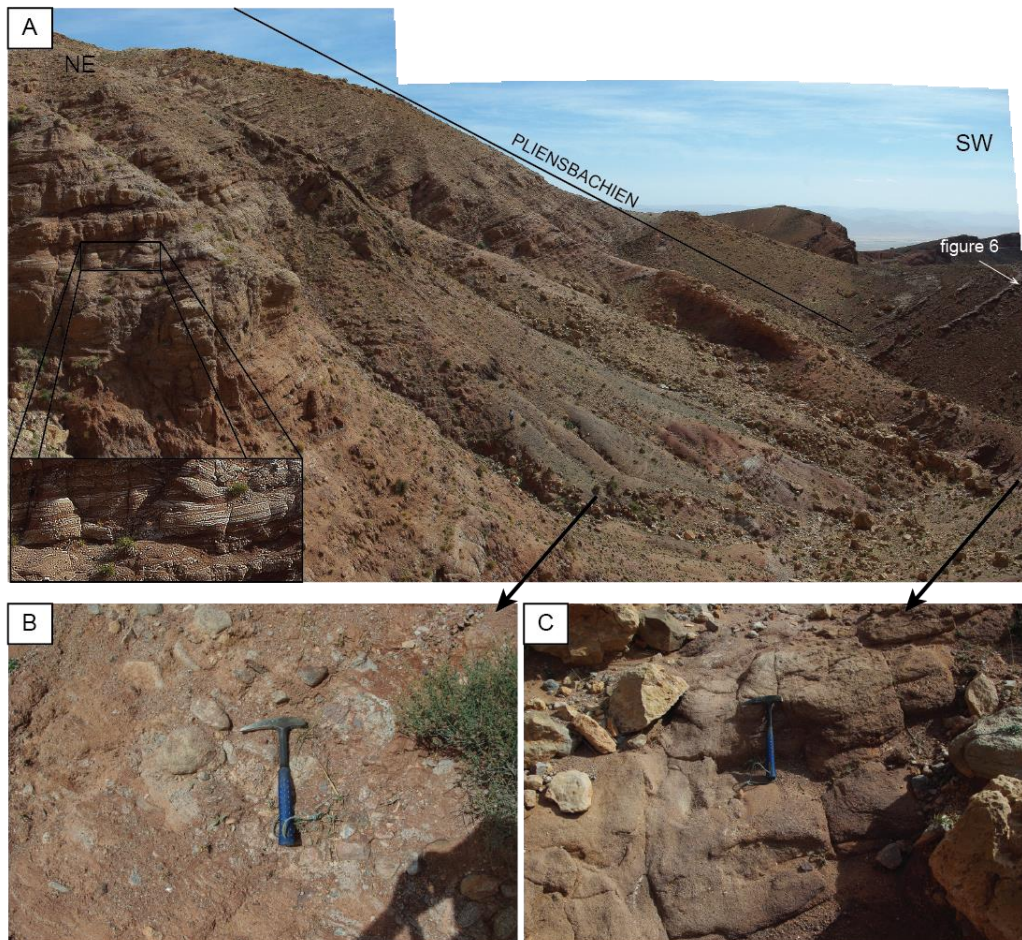
- (4) Globalement les faciès et les phases dolomitiques sont uniformes dans tout le bassin de Bouarfa bien que vers l'est et vers le sud un épaississement des séries est observable. Cela indique des processus dolomitiques régionaux bien que localement plus intenses comme le suggère la dolomite grossière de HB1 (Fig. V.13). De plus la dolomite masque par endroit la quasi-totalité des dépôts initiaux et la transition entre les bancs. Nous pouvons d'ores et déjà affirmer l'existence de plusieurs événements dolomitiques. L'origine de ces dolomitisations sera discutée plus loin grâce à l'apport des observations microscopiques en cathodoluminescence couplées aux données isotopiques et à la géochimie des traces et majeurs (Chapitre VI)

## **V.B : ETUDE DE LA MINERALISATION**

Le gisement de manganèse de Bouarfa est situé dans trois sites principaux : Aïn Béida (mine principale, à l'est), Hamada-Falet (à l'ouest, ayant fourni une faible production de minerai et qui ne sera pas étudié ici) et Hamaraouet (entre les deux, au cœur de l'anticlinal de Bouarfa ; Fig. V.1).

### **B.1) Description macroscopique de la minéralisation et géométrie du gisement**

La minéralisation de Bouarfa se localise dans les séries dolomitiques du Sinémurien, plus principalement dans l'unité de dolomie « chocolat » 2 (en 1965 Pouit et Jouravsky font mention de filons minéralisés dans la partie conglomératique supérieure mais que nous n'avons pas trouvé). La minéralisation d'Hamaraouet constitue l'objet principal de cette étude car c'est la partie la plus accessible de la minéralisation. L'ensemble des domaines étudiés sont localisés et nommés dans la figure V.1.



**Figure V.16 :** Observations de l'unité arkosique supérieure du Pliensbachien à Hamaraouet ; A = Panorama illustrant la puissance de la série plienschbachienne qui repose en discordance sur les bancs dolomitiques de la série sinémurienne d'Hamaraouet, un zoom sur les séries permet de faire ressortir les rides qui se dessinent par des liserés clairs dans les sables à granulométrie de sable grossier à fin ; B = blocs de granitoïdes dans la série arkosique supérieure (échantillons B.Arfa  $\gamma$ 1 et B.Arfa  $\gamma$ 2) ; C = lentilles gréseuses à la base de la série arkosique supérieure de Hamaraouet.

### i. La minéralisation d'Hamaraouet

Les minéralisations le long de la corniche d'Hamaraouet sont notées H1, H2, H3 et H4 (Fig. V.1). Le long de cette corniche, la minéralisation s'exprime sous deux aspects : remplissage filonien ou imprégnation dans la dolomie. Elle est toujours majoritairement composée d'oxydes de manganèse, d'oxy-hydroxydes de fer et de carbonates. De H1 à H4, la minéralisation diminue en volume observable.

A H1 (figure V.17), de nombreux trous d'exploitation sont marqués par des plaquages d'oxy-hydroxyde de fer imprégnant la dolomie massive (Fig. V.17A). La minéralisation en manganèse se présente sous forme d'**amas décimétriques**(Fig. V.17B ; H1-Min2)**de couleur gris-bleu assez claire, plus ou moins uniforme**, finement cristallisés, entourés d'une **couche rouge uniforme** principalement composée d'oxy-hydroxydes de fer xénomorphes et de carbonates (Fig. V.17B ; H1\_MinMnFe). Au toit de ces trous et en plaquage sur la dolomie, de nombreuses phases d'oxy-hydroxydes de fer sont observables. Leurs couleurs sont très variées, passant du jaune verdâtre au gris

sombre voire rougeâtre (Fig. V.17C). Ces phases sont plus automorphes, mieux développées, que les couches rouges, elles présentent un aspect rubané et mamelonné en surface. De nombreux filons recoupent l'ensemble de la minéralisation et sont remplis d'une dolomite laiteuse rosée (baroque) ainsi que d'une phase de calcite en rhomboédres limpides sombres (Fig. V.17C ; *H1\_MinFe5*) et de clastes d'oxy hydroxydes de fer. Ces filons altèrent la minéralisation, ce qui se traduit par un éclat plus mat et sombre de la minéralisation de manganèse.

A H2 (figure V.18) la minéralisation s'exprime peu. Elle se présente sous 2 aspects :

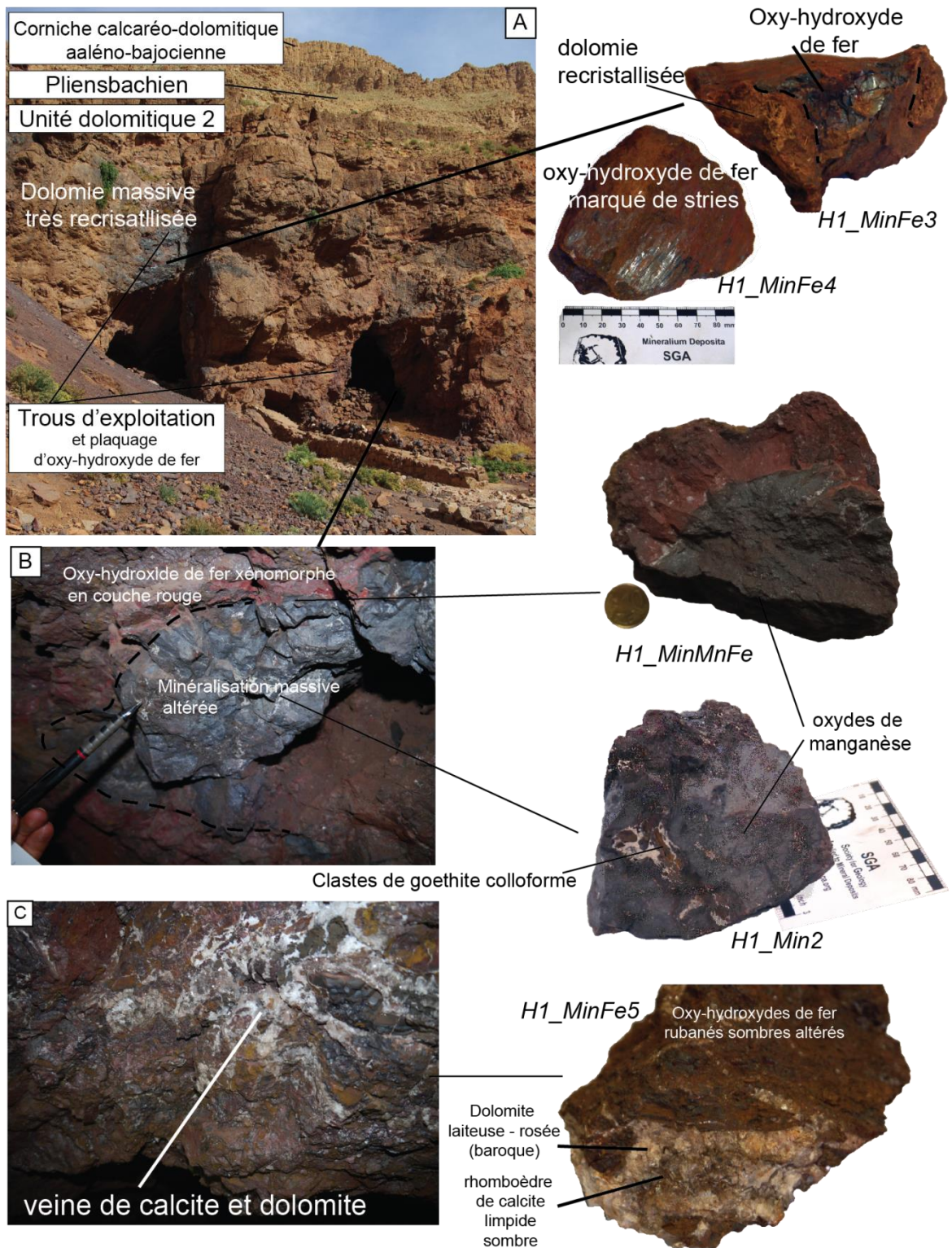
- En association avec une dolomie très recristallisée (Fig. V.18A ; *H2-Dol-Min*) dont les teintes sont plus foncées et plus rougeâtres que la dolomie saine (Fig. V.18B). Cette minéralisation est composée d'une **unique phase d'oxyde de manganèse en baguettes**. Celles-ci sont soit micrométriques plus ou moins désorientées, **imprégnant la dolomie** recristallisée, soit deviennent millimétriques et bien orientées en gerbe, à éclat métallique, dans les zones en **remplissage de filon** avec une phase de dolomite laiteuse, millimétrique, anhédrale, au cœur de ces filons centimétriques. La dolomie recristallisée est reprise dans une brèche à ciment calcitique où se trouvent également des galets de dolomie sans oxyde de manganèse mais recouvert d'une couche isopaque de rhomboédres millimétriques de dolomite laiteuse (Fig. V.18B ; *H2-Br-Dol*).

- En couche uniforme **microcristalline gris-bleu en imprégnation de dolomie** (Fig. V.18C ; *H2\_MinMn8*). Cette minéralisation forme des poches aux dimensions mal contraintes mais associées à un réseau de fractures minéralisées recoupant la dolomie. Elle est semblable aux amas de H1.

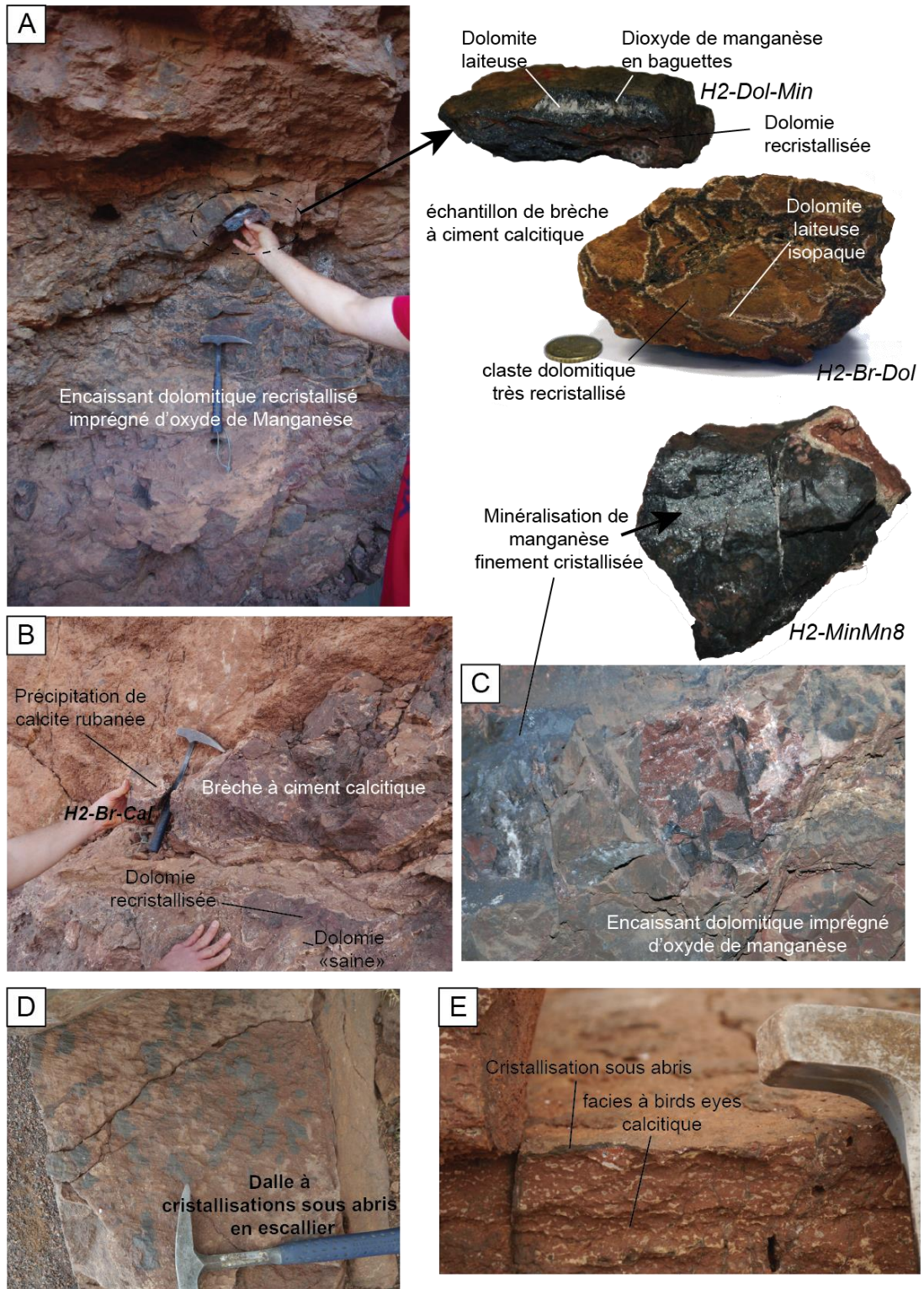
De façon plus anecdotique, des cristallisations sous abris sombres de calcite associées à des oxyhydroxydes de manganèse sont observables à H2. Elles sont liées à des microfissures recoupant les faciès à « birds-eyes » qui sont ici calcitiques (Fig. V.18D&E).

A H3 (figure V.19 et V.20) se trouvent des niveaux ayant subi une importante bréchification qui affecte l'unité de dolomie « chocolat » 2 et associée à des minéralisations de manganèse et de fer. La minéralisation de manganèse se présente sous forme de fines baguettes micro à millimétriques grises à éclat métallique. Elles sont distribuées en amas de gerbe sans direction préférentielle mais organisées en couches millimétriques qui se superposent pour former des mamelons (Fig. V.19A, B, C et Fig. V.20 : *HAMB2*, *HAMBHaldes*). Ces oxydes reposent directement soit recoupent et imprègnent la dolomie. Les mamelons d'oxydes de manganèse se situent à la base des oxyhydroxydes de fer qui conservent le moule de la forme mamelonnée. (Fig. V.19A, B, C, Fig.20*HAMB5*, *HAMBHaldes*). Ainsi à la base d'une large veine de goethite métrique qui fait la particularité de H3, les oxydes de manganèse sont présents sur presque toute sa longueur (Fig. V.19A, B, D, E).

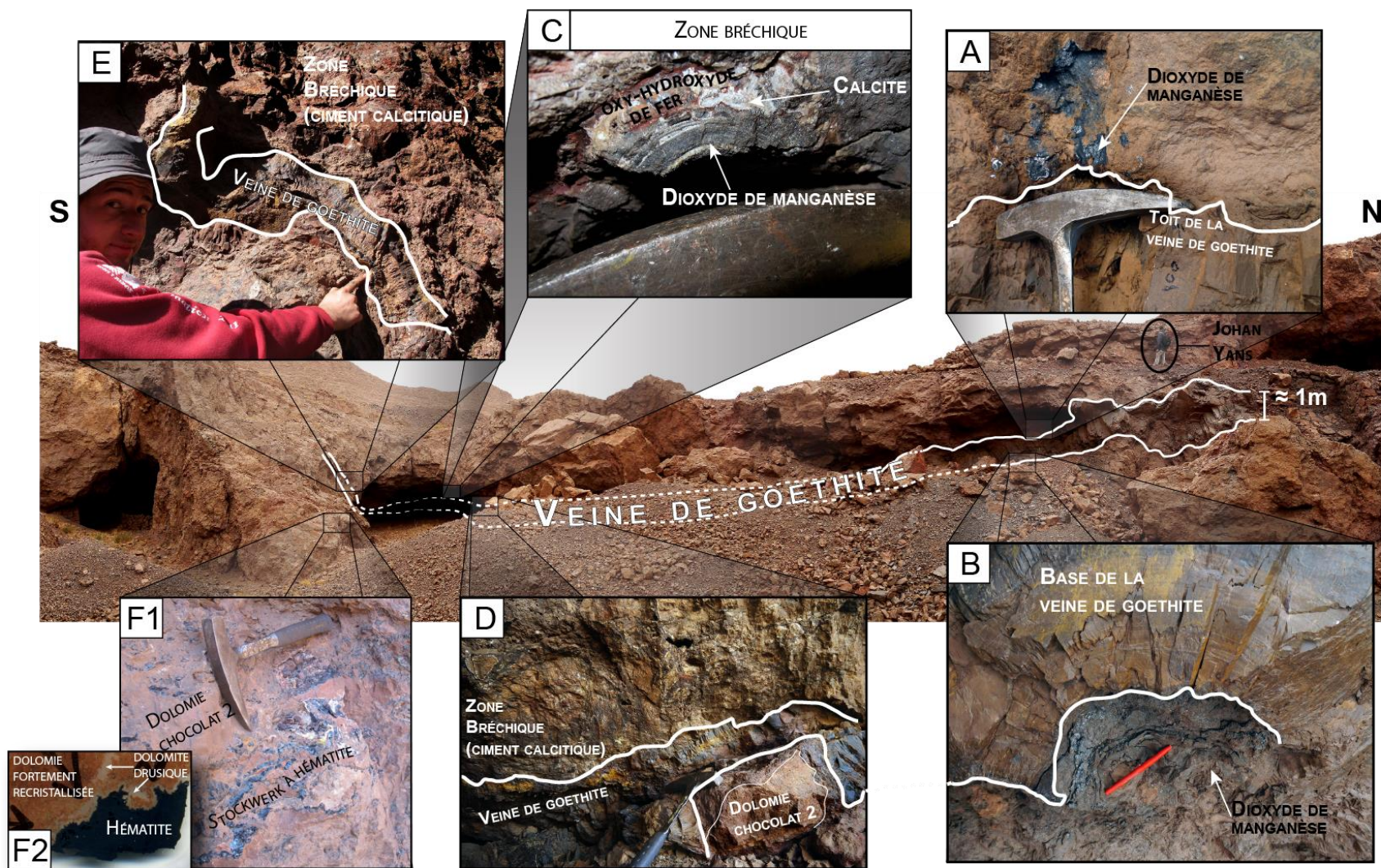
La veine de goethite de H3 est de dimension variable. Elle se développe depuis l'éponte jusqu'au centre de la veine en formant de part et d'autre de grandes demi sphères de près de 50 cm de rayon, dans les zones où elle est la plus développée (Fig. III.13, V.19B), à quelques décimètres ailleurs (Fig. V.19E). Cette goethite massive forme un ensemble continu mais dont les cristaux décimétriques se débitent en aiguilles à la cassure. De l'éponte au centre de la veine, la goethite montre une zonation de couleur. Souvent finement zonée avec des alternances jaune verdâtre à maronnasse à la base puis, en s'en éloignant, devient plus homogène mais sombre, noire chocolat. Aucune discontinuité de croissance n'apparaît dans le sens de développement de la goethite. Néanmoins de rares veinules de calcite recoupent de part en part la goethite. Dans certaines zones où elle est moins épaisse elle présente seulement une teinte noire (Fig. V.20 *HAMB5*).



**Figure V.17 :** Minéralisation de la corniche d'Hamaraouet (H1/4 ; nord, près du log d'Hamaraouet figure 2) : A = présentation générale des trous d'exploitation, la présence de minéralisation est annoncée par la présence de plaquages d'oxy-hydroxydes de fer botryoïdaux ou marqués de stries. B = Occurrence d'oxydes de manganèse en amas cryptocristallins de couleur uniforme bleutée, entourés d'une couche rouge uniforme et recoupée de dolomite laiteuse ; C = toit des trous d'exploration tapissé d'oxy-hydroxydes de fer botryoïdaux recoupés de phases de calcite et dolomite baroque.



**Figure V.18 :** Minéralisation de la corniche d'Hamaraouet (H2/4 ; nord, au sud du log d'Hamaraouet figure 2) : A = filon horizontale d'oxyde de manganèse associée à une dolomite grossière laiteuse ; B = domaine bréchifié sombre aux clastes dolomitiques bordés de dolomite et cimentés par une calcite anhydrale rubanée ; C = imprégnation de la dolomite par la minéralisation ; D = dalle à cristallisations sous abris noirs ; E = facies à birds eyes calcitique et recristallisation sous abris de calcite sombre.



**Figure V.19 :** Minéralisation de la corniche d'Hamaraouet (H3/4 ; la grande veine de goethite). A/B = toit/base de la veine de goethite et minéralisation en oxyde de manganèse en mamelons ; C = Zone bréchique minéralisée en manganèse ; formant de concrétions, et bordée d'une couche d'oxy-hydroxyde de fer ; D = Veine de goethite surplombée d'une formation bréchique ; E = Veine de goethite réduite, toujours associée à une brèche ; F = indices d'hématite botryoïdale en stockwerk.



Figure V.20 : Echantillons provenant de la minéralisation de la corniche d'Hamaraouet (H3/4)

Le long de l’affleurement, une brèche dolomitique présente les mêmes caractéristiques que celle observée à H2 (Fig. V.19D&E). Notons également la présence de stockwerk à travers la dolomie où sur le tapissage dolomitique (dolomite millimétrique laiteuse) se développe une phase d’hématite botryoïdale (Fig. V.19F1, 2).

Ainsi, presque tous les indices de minéralisation à H3 montrent **une séparation nette entre la sédimentation et la mise en place de la minéralisation.**

A H4 (figure V.21), juste au nord de la grande faille d’Aïn Béida (Fig. V.1), les indices de minéralisation sont rares. Ils se présentent sous la forme de petites bandes minéralisées en oxyde de manganèse microcristallin, associées à de la calcite qui compose une bonne partie de la lithologie de ce secteur.





Figure V.21 : Minéralisation de la corniche d'Hamaraouet (4/4, au Sud, près de la faille d'Aïn Béida)

## ii. Secteur entre Hamaraouet et Aïn Béida

Dans le secteur intermédiaire entre Hamaraouet et Aïn Béida se trouvent plusieurs occurrences de minéralisation dans la dolomie « chocolat » 2. Tout d'abord, la plus importante est celle qui nous a permis de mieux apprécier la géométrie de la minéralisation au sein du Sinémurien, rendue accessible par la galerie 63 (figure V.22). Celle-ci se présente sous la forme de **niveaux stratabound** plus ou moins continus le long de la galerie et sur plus de 2 m d'épaisseur. Elle est finement cristallisée formant des niveaux d'aspect gris-bleu homogènes, avec des passages millimétriques plus grossiers à baguettes automorphes (Fig. V.22A, 63-01). Ces niveaux sont encadrés par une dolomie très brune voire rougeâtre à « birds-eyes ». La minéralisation est recoupée par de nombreux filons centimétriques d'oxy-hydroxydes de fer et carbonates similaires aux stockwerk de H3. A l'interface de la minéralisation en manganèse et de ces filons, la minéralisation de manganèse prend une teinte plus sombre et matte qui laisse supposer qu'elle est altérée.

Outre ces minéralisations massives, ce secteur montre en surface des indices de minéralisation mineurs (figure V.23). Il s'agit d'imprégnations lenticulaires (Fig. V.23A) ou plus ou moins litées, stratiformes (Fig. V.23B), d'oxydes de manganèse dans la dolomie. Dans les minéralisations lenticulaires, le manganèse se présente sous forme d'oxydes en baguette à structure géodique entourés d'une phase carbonatée automorphe plus ou moins limpide. Des niveaux rouges millimétriques y sont également associés (Fig. V.22, *HB1-Min*).

## iii. Secteur des mines d'Aïn Béida (Pouit & Jouravsky, 1965)

Le secteur des mines d'Aïn Béida (AB ; figure V.24) a été peu observé du fait de la faible accessibilité des mines désaffectées. Toutefois ce site apporte d'importantes informations sur la minéralisation de manganèse.

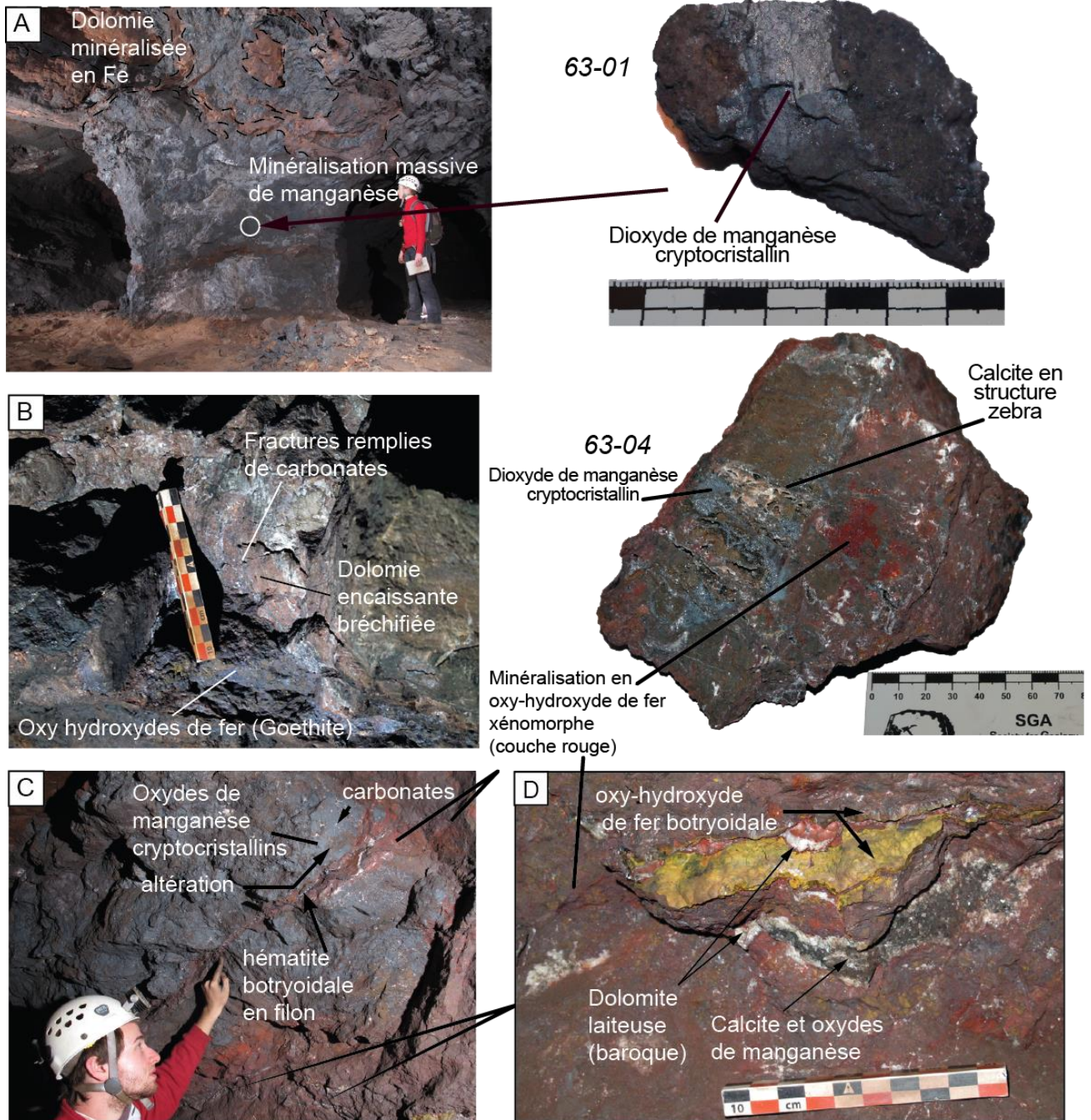
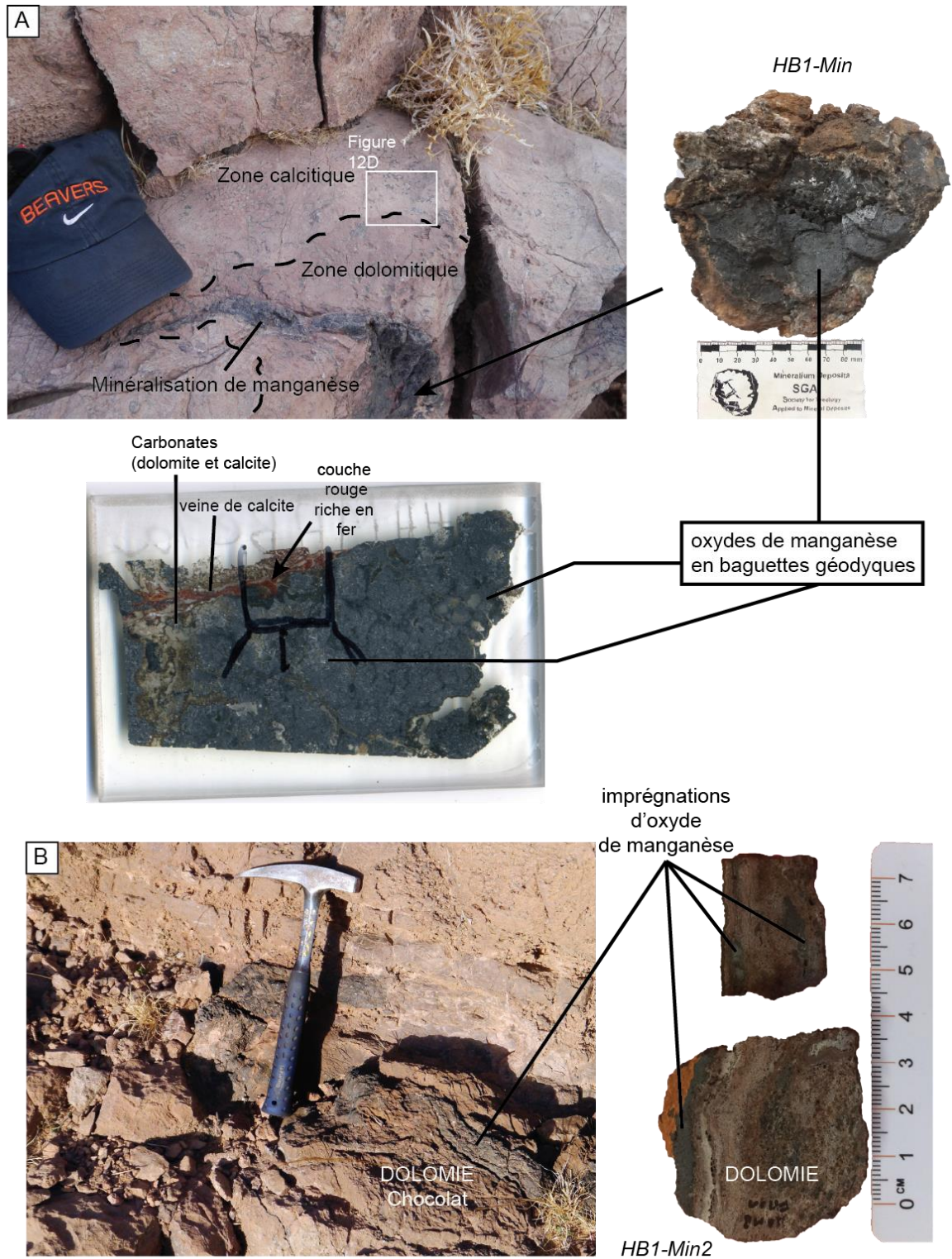
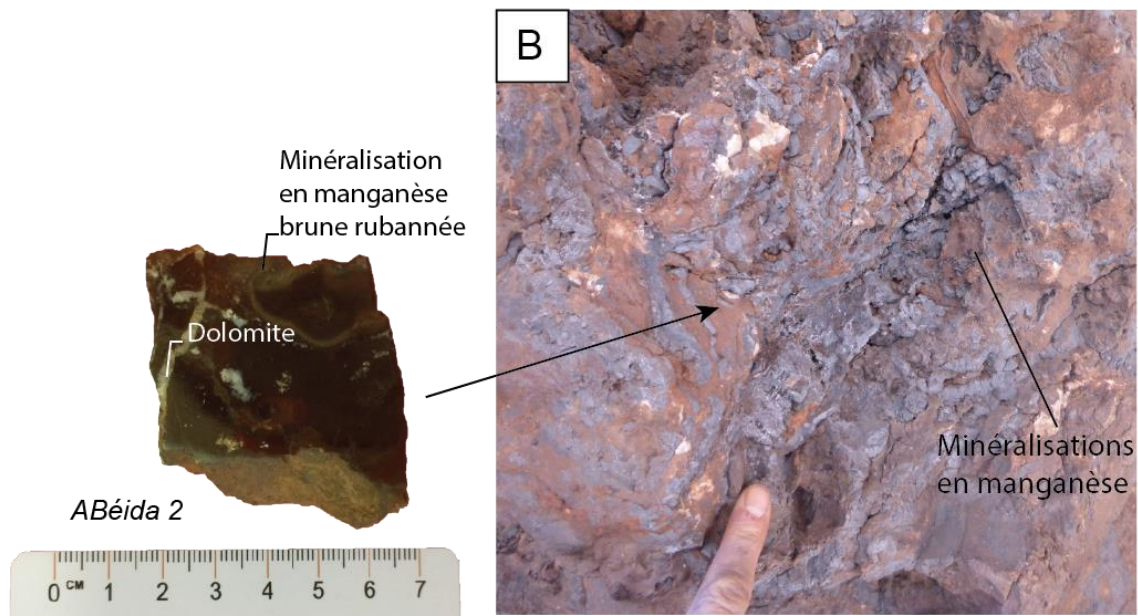
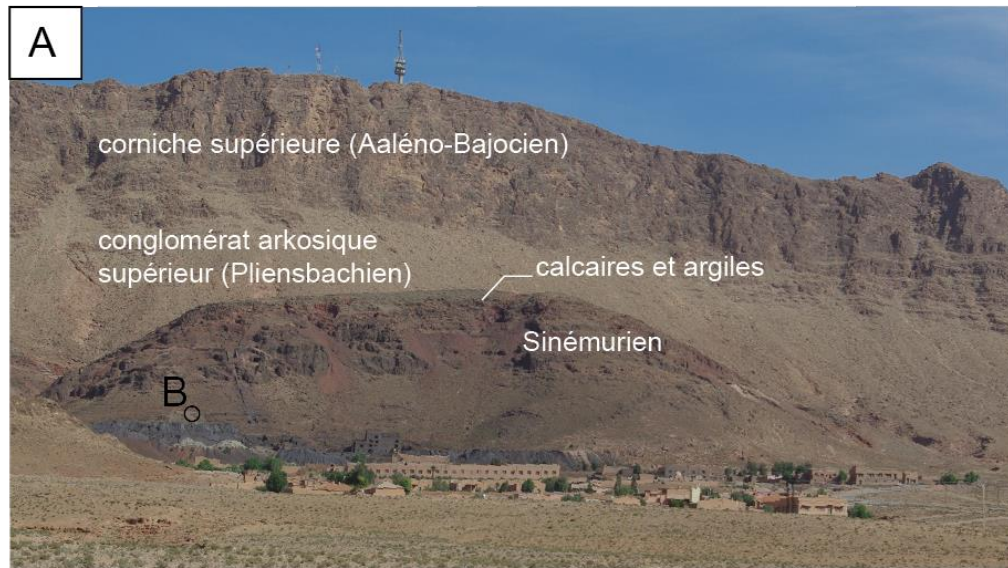


Figure V.22 : Minéralisation massive et en filon de Mn et Fe de la galerie 63 à Hamaraouet; A = minéralisation massive d'oxydes de manganèse (63-01) encaissée par la dolomie « chocolat » 2 dont les teintes parfois très marron-rouge suggèrent une légère imprégnation en oxy-hydroxydes de fer ; B= au toit, contact entre l'encaissant dolomitique veiné de carbonates et le corps minéralisé (oxy-hydroxyde de fer) ; C = veine d'oxy-hydroxyde de fer botryoidale et carbonates recoupant la minéralisation de manganèse et associés à des niveaux rouges uniformes ('couches rouges') ; D = dans la partie enrichie en oxy-hydroxydes de fer, des veines/poches tapissées de dolomite laiteuse et remplies d'une association de calcite et oxydes ; 63-04 = échantillon illustrant la perturbation de la minéralisation en oxyde de manganèse à structure en dentelle par une phase de calcite tardive.



**Figure V.23 =** Indices de minéralisation mineure dans le secteur d'HB1 ; A = minéralisation d'oxyde de manganèse lenticulaire dans la dolomie. La minéralisation qui imprègne la dolomie est principalement composée d'oxyde de manganèse en baguettes à structure géodique (HB1-Min) ; B = minéralisation en fins niveaux imprégnant la dolomie qui ici est très poreuse et présente un faciès plus proche de l'unité de dolomie « chocolat » 1.



**Figure V.24** : Présentation de la minéralisation d'Aïn Béida. A = panorama E-W de la mine d'Aïn Béida qui exploitait la minéralisation présente dans le Sinémurien carbonaté, bien plus puissant qu'à Hamaraouet ; B = minéralisation d'Aïn Béida présent à l'entrée de la mine, sans organisation précise à cette échelle la minéralisation se présente comme un dépôt rubané alternant brun avec grisâtre métallique et recoupée par une phase de dolomite.

Nous avons observé uniquement l'entrée de la mine où la minéralisation se compose de niveaux rubanés centimétriques bruns et grisâtres (Fig. V.24B, *Béida 2*). Les travaux de Pouit et Jouravsky (1965) permettent d'avoir un meilleur aperçu de la géométrie globale du gisement dans ce domaine (voir Chapitre II.B4). Ces auteurs décrivent la série sinémuriennes d'Aïn Béida comme étant un prolongement de la série d'Hamaraouet. Malheureusement nous n'avons pas pu observer directement les canaux minéralisés, ni les joints d'hématite microcristalline (qui pour les mineurs étaient un repère pour suivre la minéralisation) ni ces calcaires. Nos observations d'Aïn Béida ne s'étendent par conséquent pas plus loin que les échantillons prélevés à l'entrée des mines (*Béida 2*).

En résumé, l'observation de tous ces sites permet de mettre en évidence **quatre types distincts de minéralisation de Mn et Fe** à Bouarfa :

- Minéralisation massive en canaux d'Aïn Béida : la forme en canaux et les joints hématiteux qui les accompagnent font les principales caractéristiques de cette minéralisation.
- Minéralisation massive stratiforme ou en amas d'Hamaraouet (H1 + galerie 63) : cette minéralisation se définit par sa structure massive uniforme associée à des phases d'oxyhydroxyde de fer qui bordent la minéralisation et l'encaissant dolomitique. Il est fort possible que ces minéralisations soient similaires et le prolongement de celles observées à Aïn Béida. Les couches rouges de la minéralisation massive stratiforme ainsi observées seraient un équivalent des joints « argilo-hématiteux » décrits par Pouit et Jouravsky (1965). Cependant, compte tenu du manque d'observations de la géométrie globale des minéralisations stratiformes ou en amas de Hamaraouet nous discuterons de ce point ultérieurement en prenant en compte les résultats minéralogiques et géochimiques des deux sites.
- Minéralisation associée à des filons et brèches (H2, H3 et filon de la galerie 63) : de nombreux filons ont pu être observés qui recoupent à la fois les minéralisations massives et l'encaissant dolomitique. Des carbonates (dolomite et calcite) remplissent ces filons mais aussi des phases d'hématite botryoïdale, goethite, couches rouges et oxydes de manganèse en mamelon et en aiguille.
- Minéralisations mineures en imprégnation stratabound (H4 et HB1) : principalement composées d'oxydes de manganèse, ces minéralisations ont principalement été observées dans des domaines associés à la calcite tardive. Toutefois les minéralisations observées à HB1 et H4 sont très différentes par l'aspect des cristaux. La structure géodique de *HB-Min 1* (Fig. V.23) ne s'observe pas à H4. En revanche les imprégnations de *HB-Min 2* (Fig. V.23) sont semblables à cette dernière.

La partie suivante tend à étudier les minéralisations d'un point de vue minéralogique pour chacune de ces géométries. Il s'agira pour nous d'établir :

- Les relations entre les minéralisations et leur encaissant (en substitution de la dolomie ou en remplissage de porosité primaire ou secondaire)
- Etablir s'il existe des liens génétiques entre les 4 types de minéralisation identifiée
- Etablir la séquence paragenétique minérale de la minéralisation de Bouarfa

## **B.2) Description des phases minérales associées à la minéralisation**

Les phases minérales ont été observées au microscope optique en lumière naturelle polarisée transmise et réfléchie, en cathodoluminescence et au microscope électronique à balayage sur près d'une trentaine de lames minces. Les analyses DRX et micro-raman supportent les observations et affinent la minéralogie.

Pour chaque type de minéralisation, les phases minérales qui la composent sont décrites. Certaines de ces phases sont présentes dans différents types de minéralisation mais sous des habitus différents.

## i. Minéralisation massive en canaux d'Aïn Béida

La minéralisation d'Aïn Béida se décompose en deux familles minéralogiques principales : les carbonates, à teneur variable en manganèse, et les oxy-hydroxydes de manganèse. Ici les oxy-hydroxydes de fer sont anecdotiques.

### Les carbonates :

Rappelons que la partie de la minéralisation d'Aïn Béida que nous avons pu observer se compose de niveaux rubanés avec des bandes grises métalliques en alternance avec des bandes brunes représentées par l'échantillon *Béida 2*. Dans cet échantillon on retrouve une importante fraction carbonatée plus ou moins riche en manganèse.

- Carbonate de manganèse (figure V.25):

Aisément différentiable des autres minerais en lumière réfléchi du fait de son faible pouvoir réflecteur par rapport aux oxydes de manganèse opaques (Fig. V.25B), et des autres carbonates par sa richesse en Mn détectables au MEB EDS (Fig. V.25C), la phase de carbonate riche en manganèse caractérisée par sa couleur brun-rougeâtre (Fig. V.25A), semble imprégner la minéralisation **via des fractures** et **n'est pas en équilibre avec les autres phases** (Fig V.25D et figure V.28B). En cathodoluminescence, cette phase apparaît éteinte voir légèrement jaune mais toujours très faiblement luminescente par rapport à la dolomite (Fig. 25E). Les analyses DRX permettent de supposer qu'il s'agit de **rhodochrosite**( $MnCO_3$ ) du fait de la présence des pics à 2,84Å (100% \*d'après les références NBS 1957 sur rhodochrosite synthétique) ; 3,67Å (40%\*) 2,172Å (30%\*) 1,763Å (25%\*). Certains de ces pics sont légèrement décalés par rapport au diffractogramme de référence (Polgári et al., 2007) de près de  $\pm 0.05\text{Å}$ . De plus les analyses EDS montrent un enrichissement en Mg et Ca (Fig. V.25F). Néanmoins aucun autre carbonate de manganèse, tel que la kutnohorite, n'est identifié sur le diffractogramme.

- Dolomite grossière (Dol G) :

(N.B: Ici nous allons décrire une phase de dolomite mal identifiée d'un point de vue paragenétique mais qui est définie par une phase dolomitique en rhomboèdre grossier, de l'ordre de la centaine de microns minimum et qui présente une hétérogénéité chimique observable en image MEB-BSE et se traduit en CL par l'absence de zonation bien définie et même un certain désordre de teintes donnant un aspect turbides. En LPNA elle est systématiquement riche en impuretés).

Dans les fractures qui recoupent la minéralisation rubanée de manganèse se trouve une phase tardive de dolomite grossière formant des rhomboèdres millimétriques non-planaires. Du fait de sa structure zonée (cœur sombre éteint et bordures passant de rouge terne à rouge vif) déstabilisée observable en CL, cette dolomite est interprétée comme étant issue de la remobilisation d'une phase carbonatée antérieure. De plus en image MEB-BSE, il est clairement visible que ces phases sont hétérogènes. Le cœur de ces rhomboèdres est pauvre en manganèse tandis que la large bordure, rouge vif en CL, est nettement plus riche en Mn (figure V.26A). Cette dolomite apparaît souvent **déstabilisée par une phase d'oxy-hydroxyde de Fe lamellaire**. Cependant ce remplacement est clairement sélectif et s'effectue au contact entre la calcite et les zones les plus riches en Mn de la dolomite (rouge terne en CL, Fig. V.26C&D).

Notons que les diffractogrammes de *Béida 1* et *Béida 2* présentent un pic à 2,89 Å et à 2,90 Å (figure V.27 et V.30). Ces deux pics mettent en évidence au moins deux phases de dolomite distinctes par leur composition en %Ca (Jones et al., 2001).

- Calcite :

La calcite, assez peu présente, se développe également dans les fractures. Elle est reconnaissable en cathodoluminescence par sa forte luminescence (seulement légèrement plus faible que celle de la dolomite grossière, visible à 12keV 250 mA) jaune à jaune sombre qui s'explique par la présence de Mn, qui par ailleurs est détectable sur les spectres EDS. La calcite s'exprime sur le diffractogramme de *Béida 2* par un pic principal à 3,03Å (Fig. V.27 et V.30).

### Les oxy-hydroxydes

- Manganite ( $\gamma$ -MnOOH) :

Associée à la partie brunâtre riche en carbonate de manganèse, la manganite est un des minéraux principaux de la minéralisation d'Aïn Béida. Cette phase, grise, submétallique en lumière réfléchie polarisée non analysée (LRPNA ; Fig. V.25B) se développe en cristaux d'une taille allant de la dizaine à la centaine de microns. Les cristaux les mieux développés forment par endroit des amas lenticulaires. La forme des cristaux est plutôt quelconque même dans les domaines où ils sont les mieux développés. La manganite est très souvent associée à la dolomite manganésifères avec laquelle elle ne paraît pas en équilibre (Fig. V.28A). Elle est également déstabilisée par la phase de Carhodochrosite (Fig. V.28B).

Le manganite est reconnaissable sur le diffractogramme de *Beida 2*(Fig. V.27) par le pic à 3,40 Å (100%ref), 2,637 Å (35%ref), 2,414 Å (25%ref) et 1,760 Å (25%ref).

- Hausmannite (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) :

L'hausmannite est, comme le manganite, associée au domaine très carbonaté de la minéralisation d'Aïn Béida. Elle est très facilement différenciable de la manganite en microscopie à réflexion de grâce à sa teinte bleutée et en BSE étant plus concentrée en Mn que le manganite. Cette phase est plus rare que le manganite et se développe souvent sous forme de cristaux trapus d'une centaine de microns. Son habitus difficilement identifiable du fait d'une altération fréquente, correspond à une forme prismatique à sommets tronqués en développement centripète. L'hausmannite est particulièrement bien formée dans les zones où elle est entièrement entourée de manganite qui la préserve de l'altération. Ces deux phases sont en équilibre. Au DRX, la présence de l'hausmannite n'est pas évidente. Le pic principal de l'hausmannite à 2,49Å peut être masqué par le pic de la calcite (2,494Å ; 15%ref) ; cela vaut également pour d'autres pics de l'hausmannite tel que 2,040Å (20 %ref), 1,545Å (50 %ref) ou encore 3,09Å (35 %ref) qui peut-être occulté par la barite (3.10Å, 100%ref). De plus, le pic à 2,77Å un des pics important de l'hausmannite (75%ref) n'apparaît pas ici (seul un pic à 2,72Å est présent et très faible). Par conséquent si l'hausmannite est présente, c'est probablement de manière très locale et en faible proportion.

- Pyrolusite ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>):

La pyrolusite est une des phases manganésifères principales à Aïn Béida mais qui semble se développer en marge des carbonates de manganèse, manganite et hausmannite, pour former les niveaux grisâtres où elle est dominante. La pyrolusite est reconnaissable en lumière réfléchie polarisée non analysée (LRPNA) par son fort pouvoir réflecteur (plus fort que l'hausmannite et le manganite) et sa réflectance interne qui prend des teintes jaunâtres à gris bleutés (Fig. V.29A&B). Elle se présente sous différentes textures. Certains cristaux sont micrométriques, en petites baguettes désorientées et qui progressivement semblent évoluer vers des tailles plus importantes pour donner des cristaux

millimétriques (Fig. V.29C&D). Les cristaux millimétriques sont automorphes à sub-automorphes, trapus, sans orientation préférentielle et avec un aspect prismatique (voir section transversale Fig. V.29C). En LRPNA, ils peuvent prendre une teinte plus ou moins jaunis selon leur texture. En effet, les images BSE (Fig V.29E&F) montrent que les cristaux prismatiques de pyrolusite sont formés de feuillet tabulaires plus ou moins cohésifs. Une texture de pyrolusite plus homogène semble recouper ces textures trapues en feuillet. Notons également que la pyrolusite millimétrique prend une forme générale de rhomboèdre qui laisse penser qu'elle est en pseudomorphose d'une phase automorphe en forme de rhomboèdre, qui pourrait être de la dolomite.

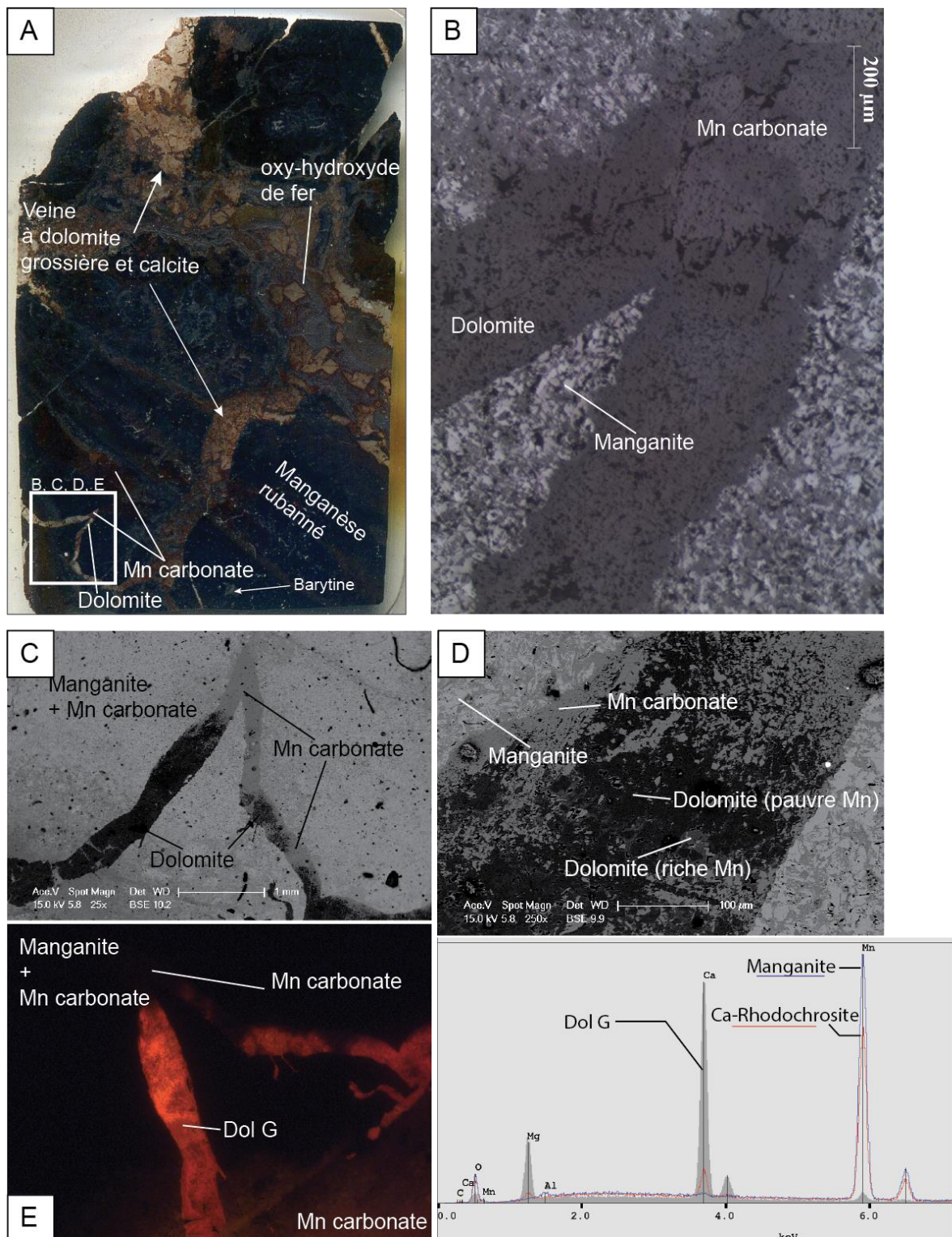
Malgré ces diverses textures, les analyses DRX effectuées sur *Béida 1* révèlent uniquement un seul état cristallin proche de la pyrolusite (figure V.30). Celle-ci présente un pic principal à 3,108Å bien défini selon une forme de pseudo-Voigt. Quelques pics à de plus grands angles sont plus élargis tels que les pics à 2,404Å, 2,201Å, 1,969Å, 1,622Å, 1,390Å, 1,314Å et 1,304Å. Parmi ces pics, notons que les pics à 2,201Å, 1,622Å et 1,390Å peuvent être affectés par la présence de carbonates. En comparant les diffractogrammes avant et après chauffe (Fig. V.30), très peu de différences sont notables. Seuls quelques pics semblent mieux définis (base des pics plus resserrée ainsi que la largeur à mi-hauteur) principalement aux grands angles (1,555Å ; 1,391Å ; 1,304Å ; 1,202Å) mais également pour le pic à 2,200Å. La phase de pyrolusite d'Aïn Béida est donc relativement homogène, comportant une proportion négligeable de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>et/ou encore de Mn<sup>2+</sup>(Zwicker et al.,1965 ; Yamada et al., 1986 ; Julien et al., 2002).

Les diffractogrammes indiquent également que ces niveaux grisâtres sont minéralogiquement plutôt homogènes. Ils présentent une faible quantité de calcite (pic à 3,03Å)et de deux phases de dolomites(2,90 et 2,89 Å), comme sur le diffractogramme de *Béida 2*.

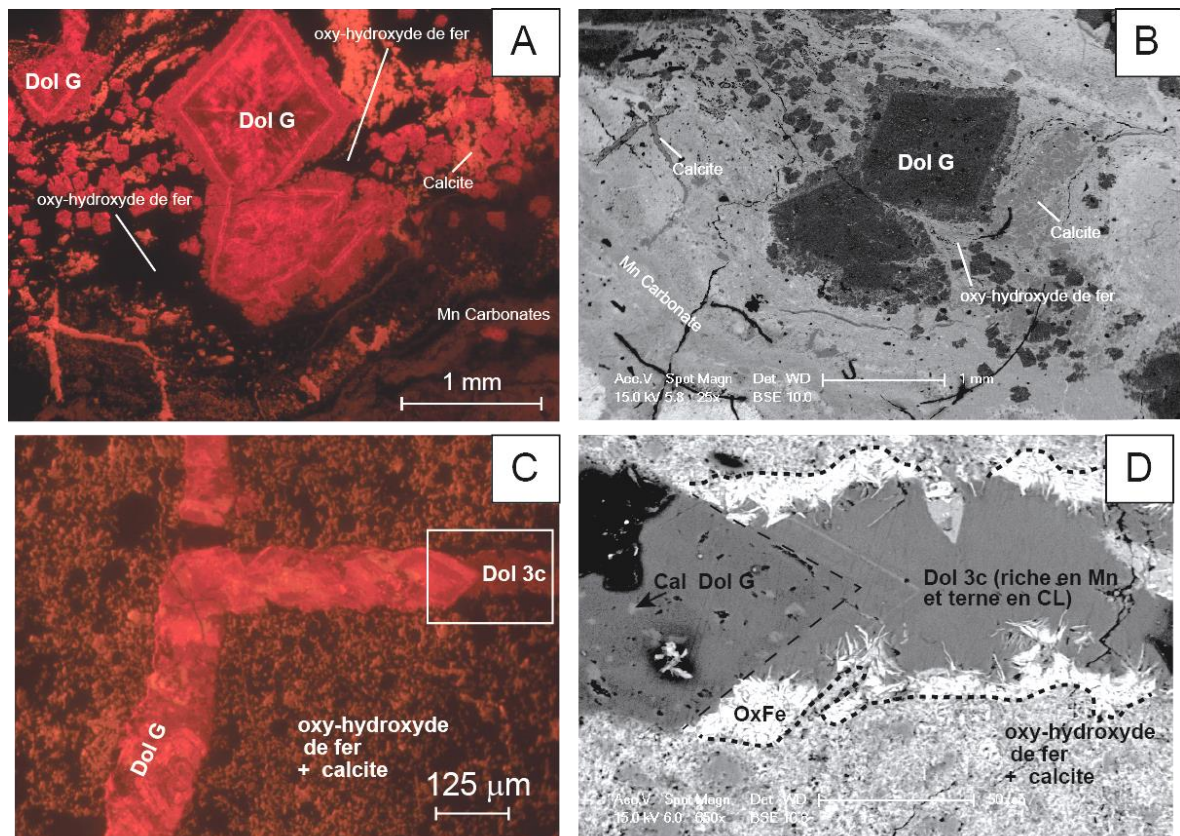
- Oxy-hydroxydes de fer :

Les oxy-hydroxydes de fer sont présents en concentration mineure dans le domaine d'Aïn Béida. Ils sont associés aux niveaux carbonatés de la minéralisation, où ils se trouvent en remplacement des zonations les plus externes de la dolomie grossière (Fig. 26) ou de la Dol 3 plus riche en Mn et où les oxy-hydroxydes de fer précipitent préférentiellement Fig. 26C&D) en fine lamelle (microspéculaire), en association avec la calcite. Ces phases ne sont pas pures, elles comportent en plus du Fe du Mn, Si, Al, Ca (Mg, Ti) en concentration variable (voir Chapitre VI pour plus de détails sur la chimie des oxy-hydroxydes de fer). Il est difficile d'identifier la minéralogie précise des oxy-hydroxydes observés mais les analyses DRX (Fig. 27) permettent d'identifier clairement une phase de goethite avec le pic à 4,18 Å. Certains pics de la goethite (comme les pics à 2,69 Å ou 1,600 Å) ont une intensité relative trop importante par rapport au pic principal de la goethite (4,18 Å). Cela est dû à la présence d'autres phases qui partagent des pics voisins avec ceux de la goethite (ex : dolomite à 2,67). Cependant l'intensité du pic à 2,69 Å ne peut s'expliquer que par la présence d'hématite (Cornell et Schwertmann, 2003). Les bordures rougeâtres cernant les cristaux de dolomite grossière abondent en ce sens (Fig. 25A).





**Figure V.25 :** Observation des phases minérales composant la minéralisation d'Aïn Béida ; A = scan de la lame mince de Béida 2 où apparaît clairement l'aspect rubané de la minéralisation de manganèse et les fractures minéralisées en carbonates qui la recoupe ; B = photo en lumière réfléchie polarisée non analysée (LRPNA) permettant de faire la distinction entre phases d'oxy-hydroxydes de manganèse et les carbonates associés aux fractures qui recoupent la minéralisation ; C = Image MEB-BSE montrant dans la même zone que B les mêmes phases en mettant en évidence l'hétérogénéité chimique entre les différents carbonates ainsi que le carbonates manganésifère (ou Ca-rhodochrosite) imprégnant la dolomite plus pauvre en Mn, sombre, 3 spectres de MEB-EDS permettent de mettre en évidence que cette distinction est due à des concentration variables en Mn ; D = Zoom de C explicitant la relation entre les phases carbonatées et indiquant également que la manganite est imprégnée par la phase de carbonates de Mn ; E = caractérisation des phases carbonatées en cathodoluminescence (Dol G = dolomite grossière, voir texte).



**Figure V.26 :** Description de la dolomite grossière composite (Dol G) et ses relations avec les oxyhydroxydes de fer ; A = Photo en CL montrant la Dol G, rouge vif et de petits rhomboïdes annexes, entourés d'une phase de calcite, jaune, en ciment et recoupant la minéralisation ; en haut à gauche de l'image est illustré la relation entre les filons de Dol G et les rhomboïdes millimétriques à bords non plans ; B = Image MEB-BSE de A illustrant l'hétérogénéité de Dol G et le fait que sa bordure est plus lourde (plus riche en Mn) ; C = photo en CL illustrant une Dol G en filon associée à un ensemble calcite + oxyhydroxyde de fer, mais aussi une terminaison terne de la Dol G qui rappelle les teintes ternes de la Dol3 ; D = image MEB-BSE d'un zoom de C où l'on distingue la Dol 3 riche en Mn, homogène contrairement à Dol G, la précipitation d'oxyhydroxyde de fer se fait en remplacement de cette Dol 3 spécifiquement (Dol G plus épargnée).

Autres minéraux :

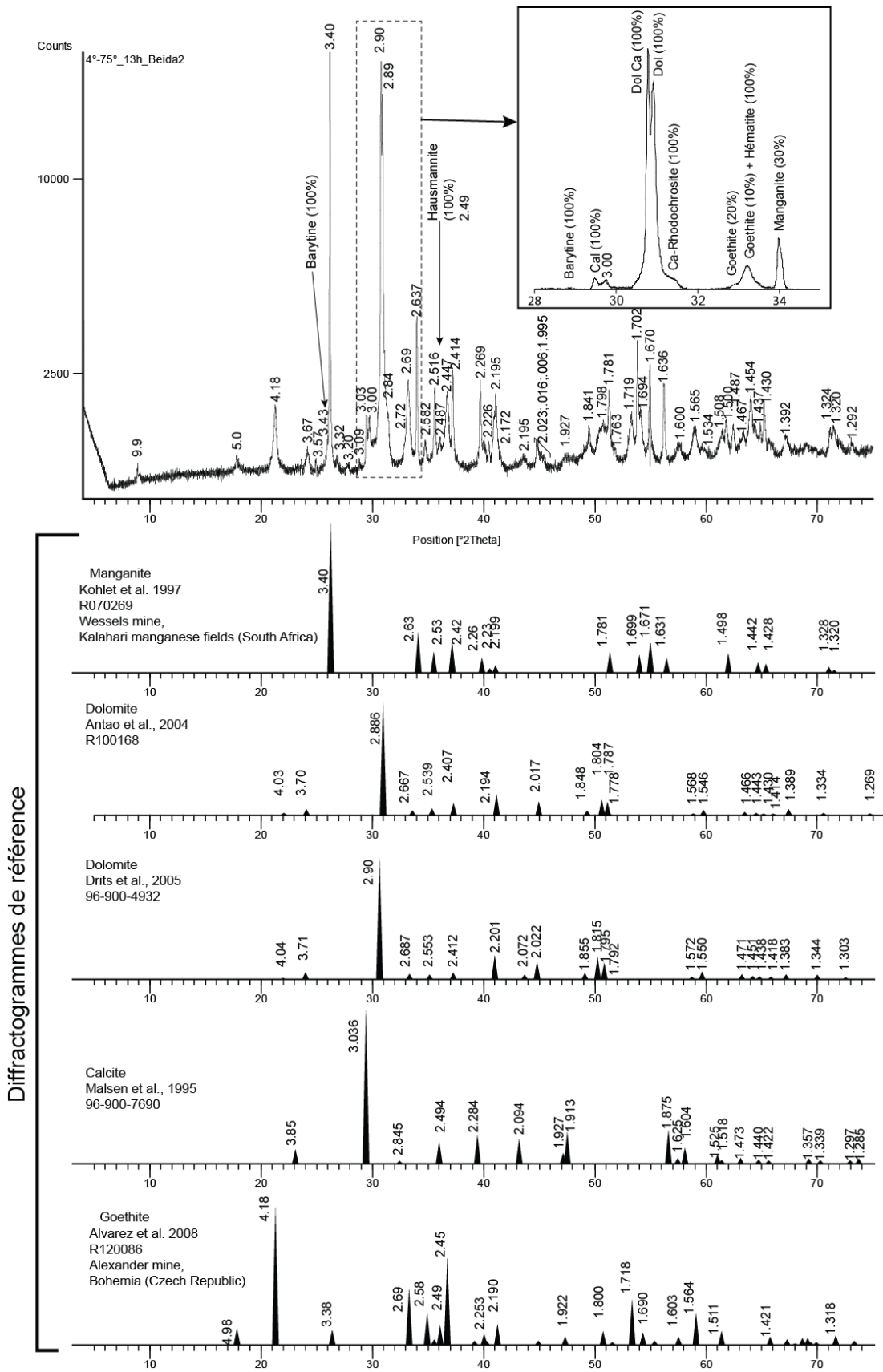
- Barite (Fig. V.28F) :

Rare et toujours associée et en équilibre avec la manganite, la barite forme de beaux cristaux automorphes en gerbe ou crête de coq millimétriques. Des débris de cristaux de barite sont observables dans des fractures remplies de carbonate de Mn. Ceci est un autre indice pour conclure que la phase de carbonate de Mn est postérieure aux phases manganite-hausmannite-barite.

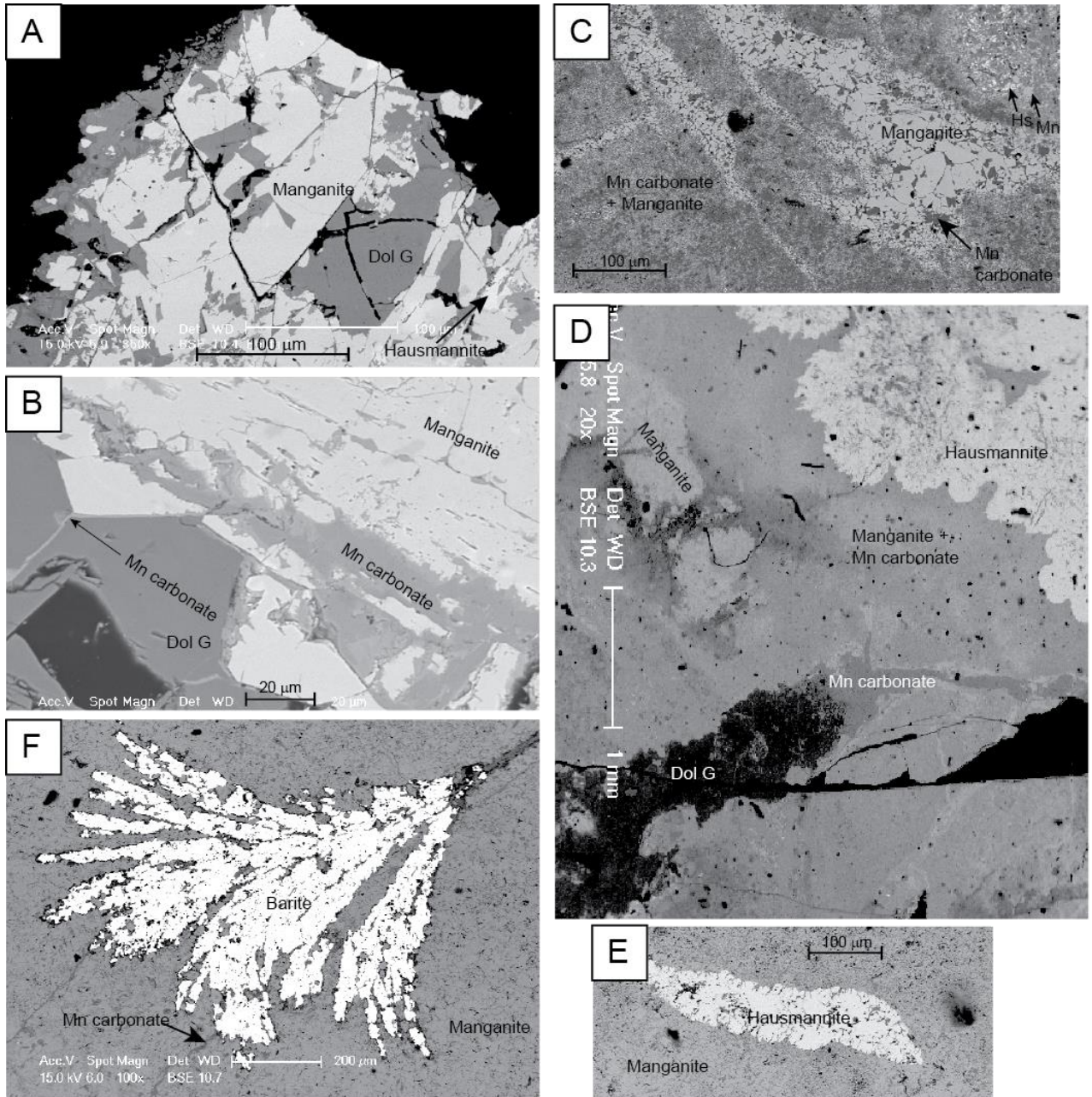
- Accessoires : zircons, phyllosilicates de type illite

Des cristaux isolés de zircon sont observables aussi bien dans les fractures remplies de carbonates que dans les zones imprégnées d'oxyhydroxydes de manganèse.

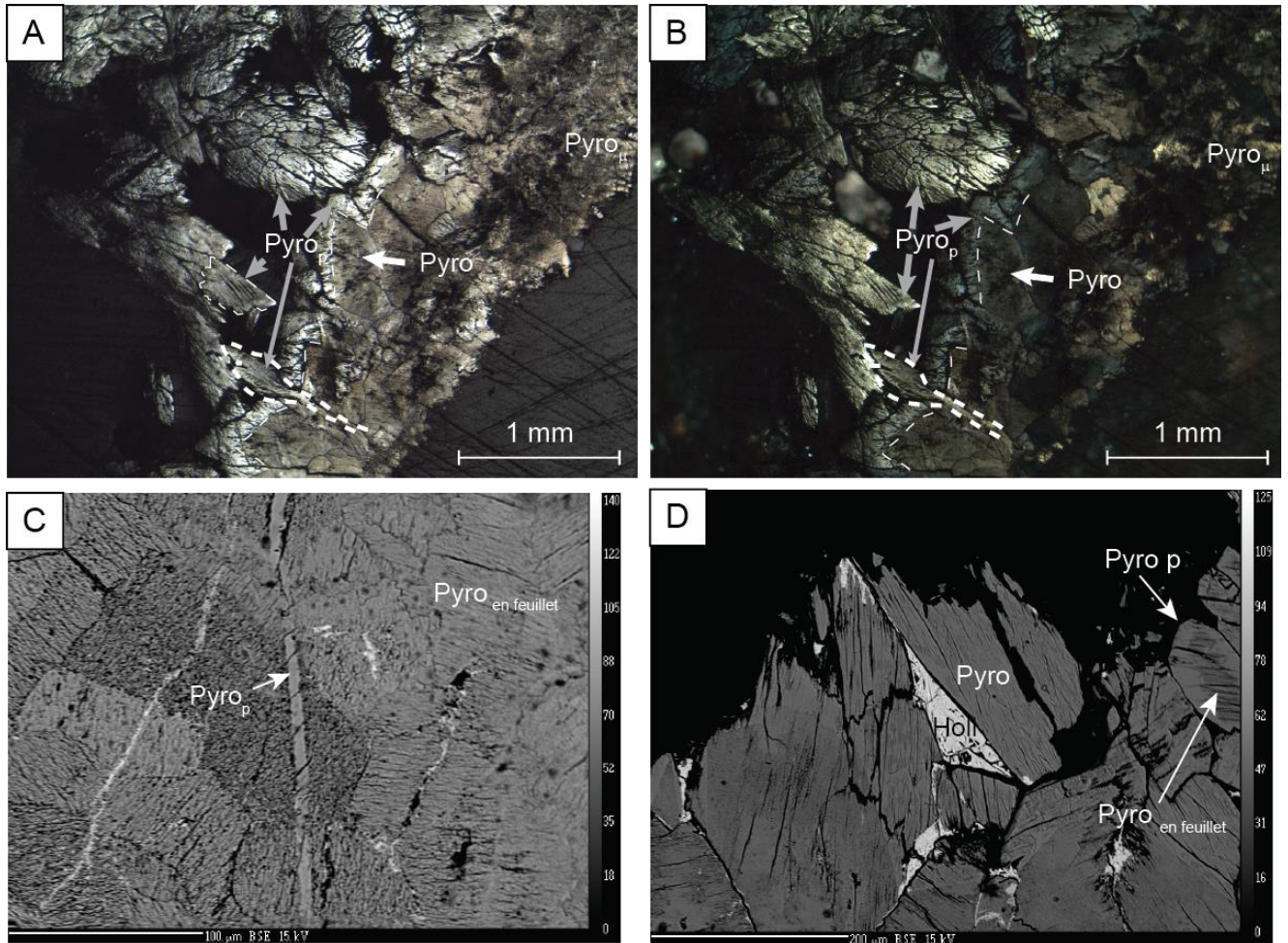
Une phase de phyllosilicate, qui d'après le diffractogramme serait de type TOT (plan (001) avec une distance réticulaire de 9,9 Å), est observable en association avec les oxyhydroxydes de fer, dans les domaines fracturés.



**Figure V.27 :** Diffractogramme de Béida 2 et diffractogrammes permettant l'identification des phases minérales principales. Un zoom en haut à droite sur les angles 28 à 35 2θ permet de montrer la distinction des deux phases de dolomite, le pic principal de la rhodochrosite ainsi que le large pic à 2,69Å attribuable à une conjugaison d'hématite et de goethite.



**Figure V.28 :** Images MEB-BSE des phases minérales rencontrées à la minéralisation d'Aïn Béida dans les zones riches en carbonates (*Béida 2*) et de leurs relations texturales. A = Manganite en déséquilibre avec la dolomite grossière (Dol G) ; B = Carbonate de manganèse (Ca-Rhodochrosite) recoupant Dol G et en altération de manganite ; C = taille variable des cristaux de manganite (Mn) et aspect lenticulaire, parfois en relation avec de l'Hausmannite (Hs) et en déséquilibre avec les carbonates de manganèse tardifs ; D = Images présentant les principales phases observables dans les parties riches en carbonates d'Aïn Béida ; E = Hausmannite saine protégée de l'altération par la manganite qui l'entoure ; F = Barite en crête de coq associée à une phase de manganite et une phase de carbonate de manganèse plus tardive.



**Figure V.29 :** Observation de la pyrolusite (Pyro) dans les niveaux grisâtres (*Béida 1*) ; Pyro p = pyrolusite en baguettes prismatiques ; Pyro  $\mu$  = pyrolusite microcristalline ; A et B = observation sur un plot en résine de *Béida 1* en lumière polarisée réfléchie (LRPNA, A) et polarisée analysée (LRPA, B), la flèche grise indique la pyrolusite bien automorphe en baguette blanche et à éclat métallique en lumière réfléchie, la flèche blanche indique une pyrolusite moins uniforme à réflexion jaunâtre, et à gauche de l'image une pyrolusite microcristalline en fine baguette. C = observation BSE où la pyrolusite en feuillets est recoupée par un filonnet de pyrolusite plus homogène ; F= image BSE : la pyrolusite prismatique trapue passant d'une structure à débit en feuillets à une texture plus cohésive, uniforme, ces textures sont suivies d'une phase xénomorphe d'hollandite en remplissage de porosité.

## ii. Minéralisation massive en amas d'Hamaraouet

L'observation de près de 5 échantillons prélevés à H1 (*H1\_Min 1 ; H1\_Min2*), H2 (*H2\_Min8*) et dans la galerie 63 (*63\_01 ; 63\_04 ; 63\_05*) ont permis de décrire la minéralogie des niveaux uniformes grisâtres riches en manganèse de la minéralisation massive d'Hamaraouet. Ces observations permettent de comparer ces trois sites assez éloignés.

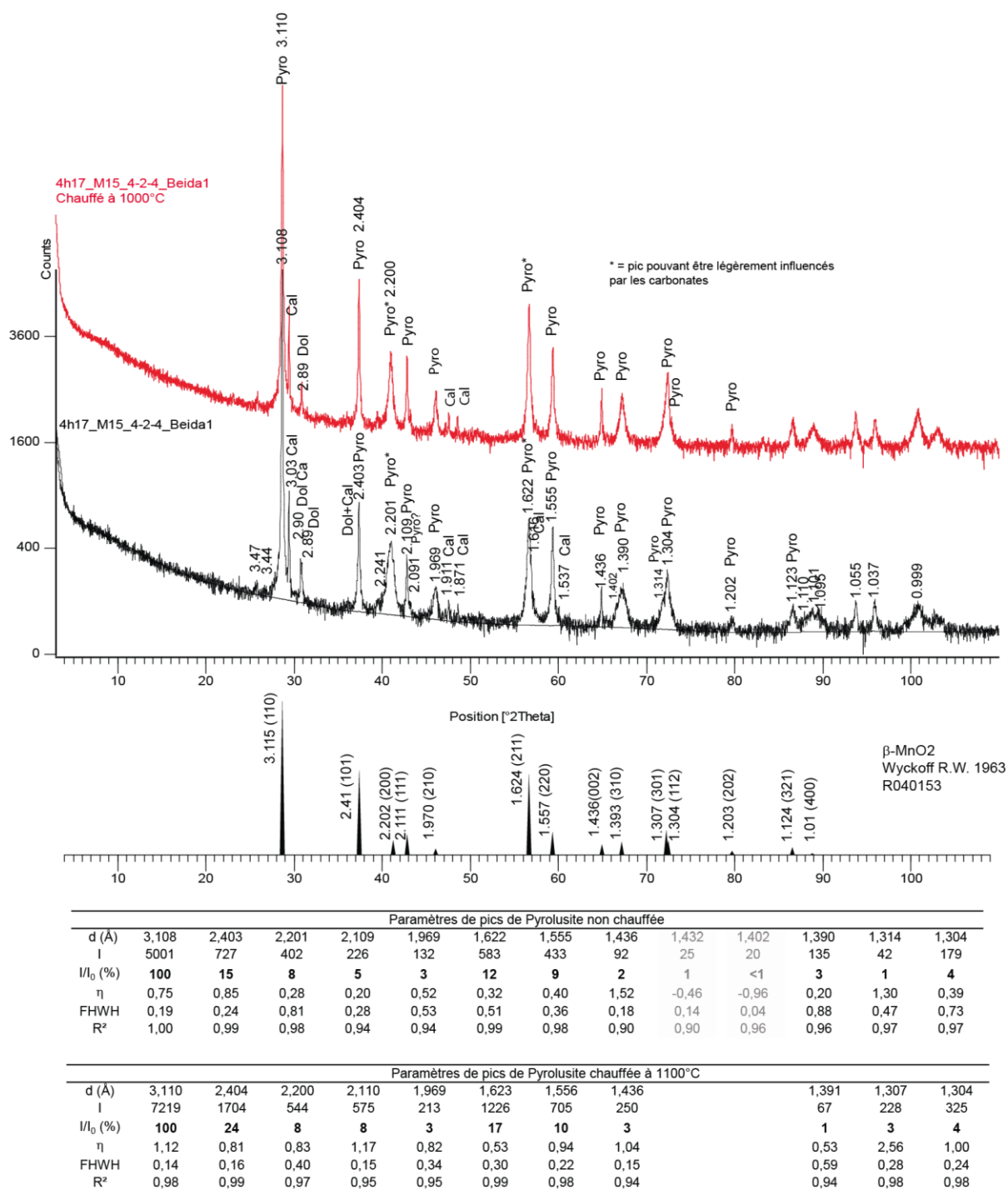


Figure V.30 : Diffractogramme de Béida 1 en noir et diffractogramme après un chauffage à 1000°C durant 16heures en rouge. En dessous exemple de diffractogramme de pyrolusite de référence.

Les observations macroscopiques ont montré que les oxy-hydroxydes de manganèse et de fer sont biens distincts. Alors que les oxy-hydroxydes de manganèse se concentrent dans les niveaux grisâtres, les oxy-hydroxydes de Fe sont présents sous la formede macro-cristaux à aspect rubané à spéculaire (Fig. V.17A, *CHI\_MinFe4*), de couches rouges macroscopiquement homogènes (Fig. V.17B ; *HI\_MinMnFe*) ou en imprégnation de la dolomie encaissante. Nous détaillerons donc séparément les oxy-hydroxydes de manganèse des couches grises et les oxy-hydroxydes de fer.

ii.a. Niveaux gris de la minéralisation massive d'Hamaraouet riche en manganèse:

Les observations montrent qu'il est possible de séparer ces minéralisations en deux sous ensembles : (1) un ensemble situé au cœur des niveaux, où les phases d'oxy-hydroxydes sont nombreuses et très imbriquées, aux textures souvent altérées, riches en carbonates et hausmannite comme le montrent les résultats DRX (figure V.33) ; (2) l'autre, en bordure des niveaux grisâtres, est dominé par de la pyrolusite apparaît seule au DRX (figure V.34) et qui s'exprime en diverses textures.

- Hausmannite :

Elle se présente sous forme de plages millimétriques autour de phases de dolomite et calcite qui lui sont postérieures (Fig.V.31A, B et C). Les plages d'hausmannite sont uniformes gris-souris en LRPNA et présentent parfois des clivages. Ces clivages sont délicats à interpréter car n'étant pas strictement orthogonaux et leur extinction étant inverse de celle de l'hausmannite, il est possible de considérer que ce sont des reliquats de phases de carbonate très clivées pseudomorphosées par l'hausmannite. La caractérisation de cette hausmannite ponctuelle est appuyée par des résultats de micro-raman (figure V.35) où les principales bandes de vibration de la structure en spinelle de l'hausmannite ( $658\text{ cm}^{-1}$  ;  $373\text{ cm}^{-1}$  ;  $318\text{ cm}^{-1}$  ;  $288\text{ cm}^{-1}$  ; Lutz et al., 1991 ; Julien et al., 2004) sont observables. Chimiquement, les analyses MEB-EDS montrent que cette hausmannite est relativement pure (la chimie de cette phase en traces et majeurs sera plus développée dans le chapitre VI).

En conclusion l'hausmannite de Hamaraouet diffère de celle d'Aïn Béida par l'absence de manganite à laquelle elle pourrait être associée. D'un point de vue textural, elles sont toutes les deux similaires.

- Pyrolusite (et/ou nsutite ( $\text{Mn}^{4+}_{1-x}\text{Mn}^{2+}_x\text{O}_2\text{OH}$ ) :

Comme à Aïn Béida, les textures de la pyrolusite sont très variables. Il est important de bien distinguer les différentes textures de pyrolusite pour pouvoir identifier d'éventuelles phases distinctes:

(1) pyrolusite sub-automorphe (en filonnets) = cette texture plus ou moins grossière, caractérisée par un fort pouvoir réflecteur et une teinte blanche en LRPNA, est observable dans les niveaux riches en hausmannite (Fig. V.31A&B). Elle postdate l'hausmannite qu'elle recoupe ou qui la borde. Cette phase est presque toujours associée à une phase de cryptomélane. Les spectres micro-Raman de ces textures (figure V.36) présentent les bandes de résonance de la pyrolusite telles qu'elles sont observées dans la littérature avec comme bandes principales celle autour de  $538\text{ cm}^{-1}$  et celle autour de  $665\text{ cm}^{-1}$ .

(2) pyrolusite fusiforme = texture de pyrolusite qui se développe dans les domaines où la pyrolusite est dominante, en formant des cristaux discontinus formant un ensemble en forme de fuseau centripète. Les fuseaux sont composés d'un ensemble de baguettes parallèles entre elles et disposées orthogonalement par rapport à l'allongement des fuseaux (visibles sur la coupe transversale Fig. V.32E). Des microfissures ou « clivages » sont perpendiculaires à la structure en fuseau. Elle est identifiée souvent à l'interface entre une phase de dolomite formant des plages très luminescentes, oranges riches en impuretés, et une phase de dolomite terne en CL zonée qui rappelle Dol 3. Le contact entre ces deux dolomites est clairement marqué par une déstabilisation (Fig. V.32C et D). Cette pyrolusite peut avoir une structure en dentelle recoupant des phases carbonatées qui rappelle en plus développée la structure de la pyrolusite sub-automorphe en filonnet. Notons également que cette texture de pyrolusite a un pouvoir réflecteur assez fort. Elle se rapproche de la pyrolusite (1). Les analyses au micro-Raman effectuées sur cette texture sont plutôt uniformes, proches de celles obtenues sur la texture en filonnet bien qu'une bande à  $624\text{ cm}^{-1}$  s'individualise (Fig. V.36).

(3) pyrolusite en aiguilles microcristallines : observées uniquement dans la galerie 63, à la base de pyrolusite fusiforme plus ou moins altérée se trouvent des aiguilles microcristallines de pyrolusite ne présentant aucune orientation particulière (Fig. V.32A).

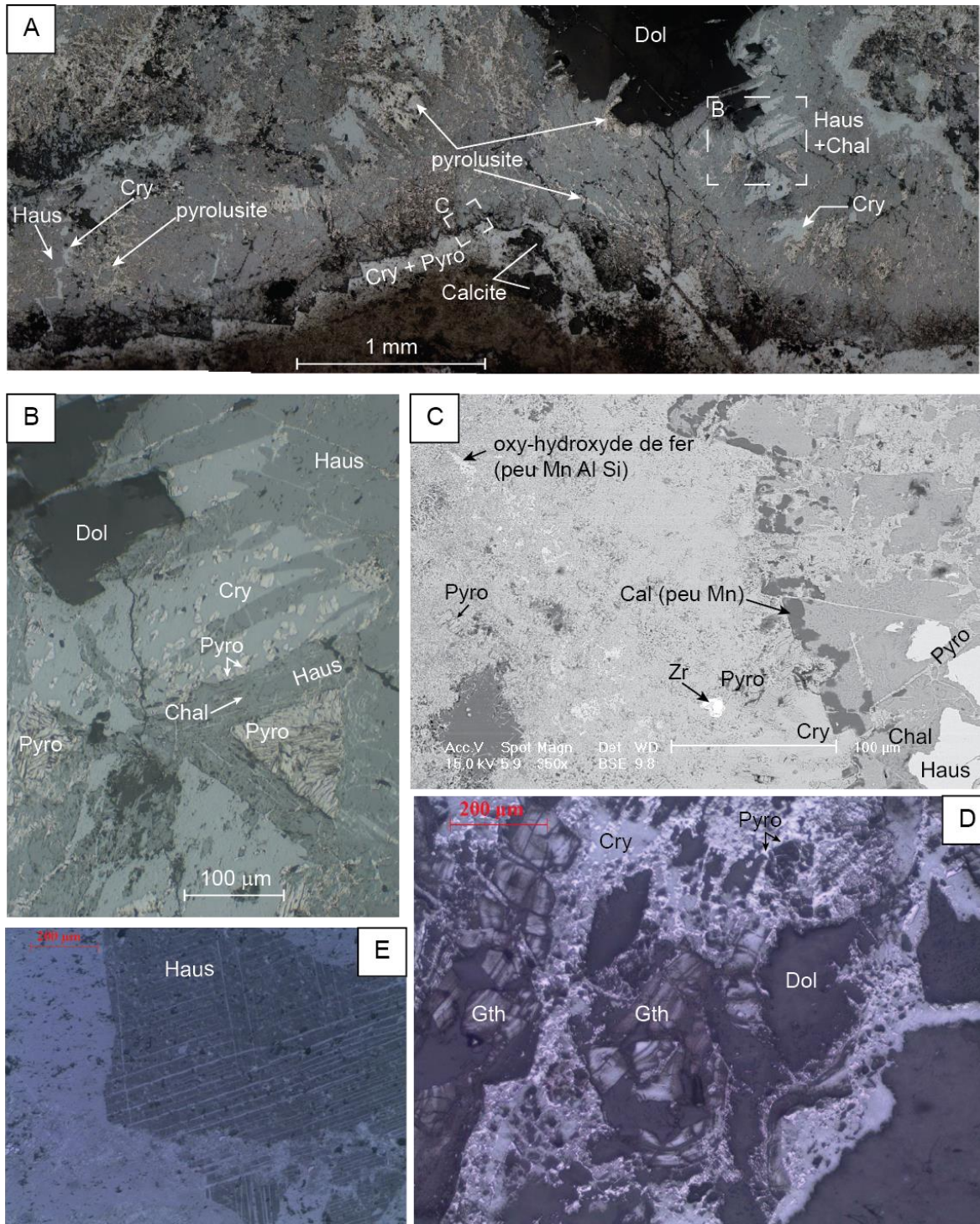
(4) pyrolusite en micro-feuillets (Fig. V.32B)= texture de pyrolusite qui se développe en formant des prismes d'une centaine de microns composés de feuillets d'épaisseur micrométrique parfaitement parallèles entre eux et dans le sens d'allongement des prismes. Cette pyrolusite se développe presque exclusivement dans des porosités sans marque de remplacement particulière. Les analyses de micro-Raman effectuées sur ce type de texture (Fig. V.36) présentent des spectres sensiblement différents de ceux précédemment décrits avec la bande principale autour de  $660\text{ cm}^{-1}$  légèrement décalée à des nombres d'onde plus bas (de près de  $10\text{ cm}^{-1}$ ) et souvent assez large à la base due à la présence d'une bande autour de  $630\text{ cm}^{-1}$ . De plus, le pic autour de  $530\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la structure en tunnel  $\beta\text{-MnO}_2$  de la pyrolusite est souvent asymétrique avec un élargissement à la base en raison d'une bande autour de  $550\text{ cm}^{-1}$ .

Les images BSE et spectres EDS montrent bien qu'il n'y a aucune différence chimique majeure entre ces textures de pyrolusite. Une légère présence d'Al est détectée au spectre EDS (notons que la présence de lithiophorite n'a jamais été observée, quelque soit la méthode utilisée). Les analyses DRX ne permettent pas non plus de distinguer différentes cristallinités de pyrolusite (Fig. V.33 et V.34). En effet un unique pic à  $3,11\text{ \AA}$  est quasi-parfaitement formé. Les pics à  $2,202\text{ \AA}$ ,  $1,623\text{ \AA}$ ,  $1,391\text{ \AA}$  et  $1,307\text{ \AA}$  restent toujours légèrement plus larges comme pour Aïn Béida (Fig. V.31 et V.34).

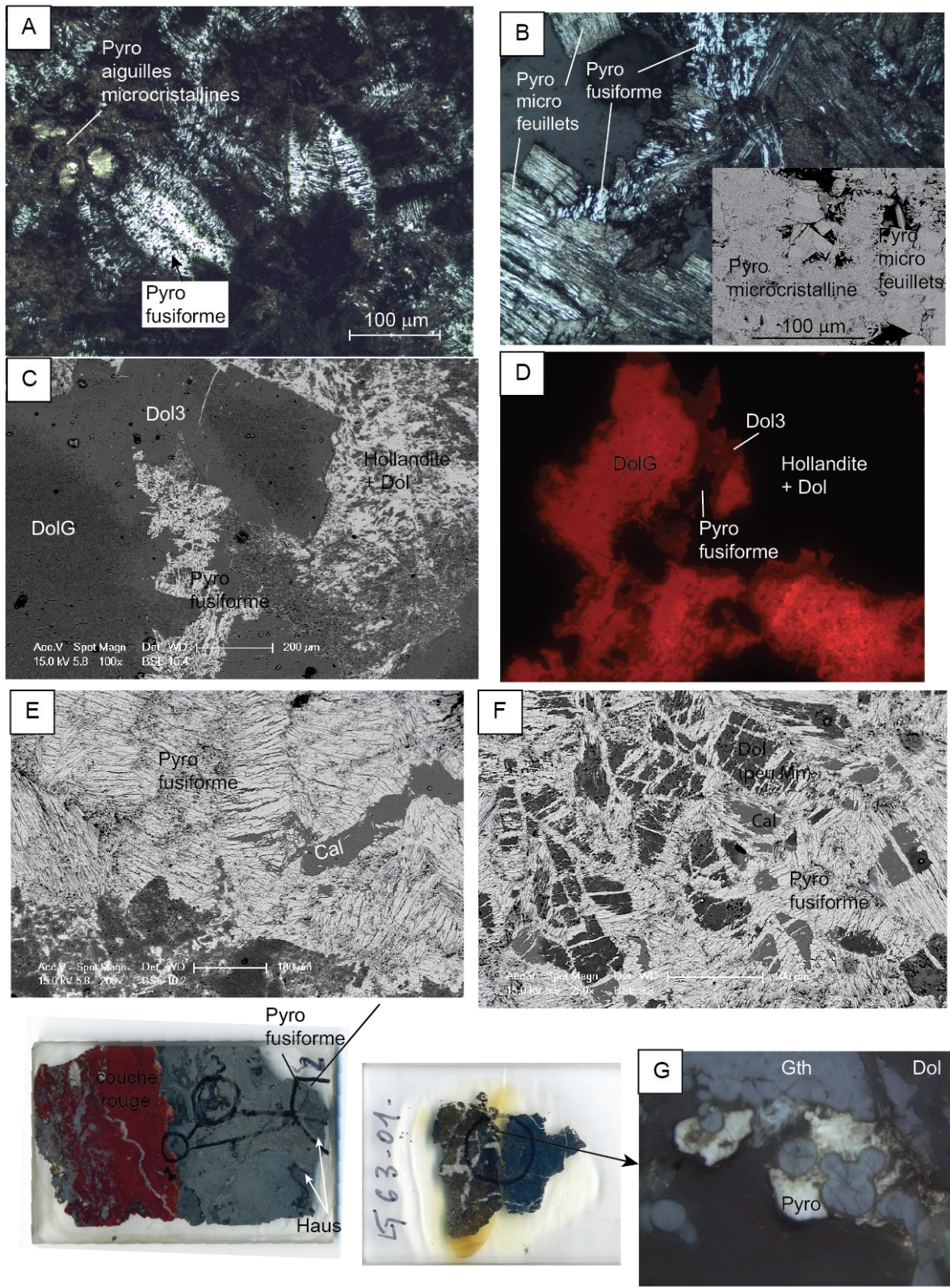
En revanche, les résultats des analyses au micro-Raman permettent de distinguer des irrégularités dans la structure de la pyrolusite qui présente des bandes pouvant être attribuées à celle d'une phase de ramsdellite. En effet, la ramsdellite présente des bandes de résonance autour de  $580\text{ cm}^{-1}$  et  $630\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques de la structure orthorhombique en tunnel 1:2 de la ramsdellite (Fig. V.36 ; Julien et al., 2002, 2004). Néanmoins aucun pic à  $4\text{ \AA}$  caractéristique de la ramsdellite (Fleischer et al., 1962) n'apparaît sur les diffractogrammes. En revanche contrairement à l'échantillon Béida, dont les deux diffractogrammes de pyrolusite sont semblables, le diffractogramme de l'échantillon 63-01 chauffé à  $1000^\circ\text{C}$  ne présente aucune différence notable avec celui non chauffé.

En conclusion, il au vu de ces résultats cristallographiques (DRX & micro-Raman) principalement et chimiques (MEB-EDS) ces oxydes étudiés se rapproche bien de la pyrolusite, soit  $\beta\text{-MnO}_2$ , toutefois la structure présente toutefois de rares déformations liées à un défaut dit « De Wolff » avec intégration de tunnels 1:2. Cela est principalement observable dans les textures en feuillets et pseudo fusiforme, les observations texturales montrant la relation entre structure fusiforme et en filonnet (qui elle présente un spectre Raman typique de la pyrolusite) (Fig. V.32F). De légères variations de structure cristalline entre  $\gamma\text{-MnO}_2$  et  $\beta\text{-MnO}_2$  sont donc envisageables. Notons que nos analyses micro-Raman étant effectuées sur des phases orientées (sur lame mince), il est possible, si les différentes textures correspondent à différentes orientations cristallines, que certaines textures soient liées à l'expression atténuée de certaine bandes, d'autant que le désordre structural engendré par un défaut « De Wolff » s'observe uniquement selon l'axe b du réseau (Zwicker et al., 1965 ; Julien et al., 2002).

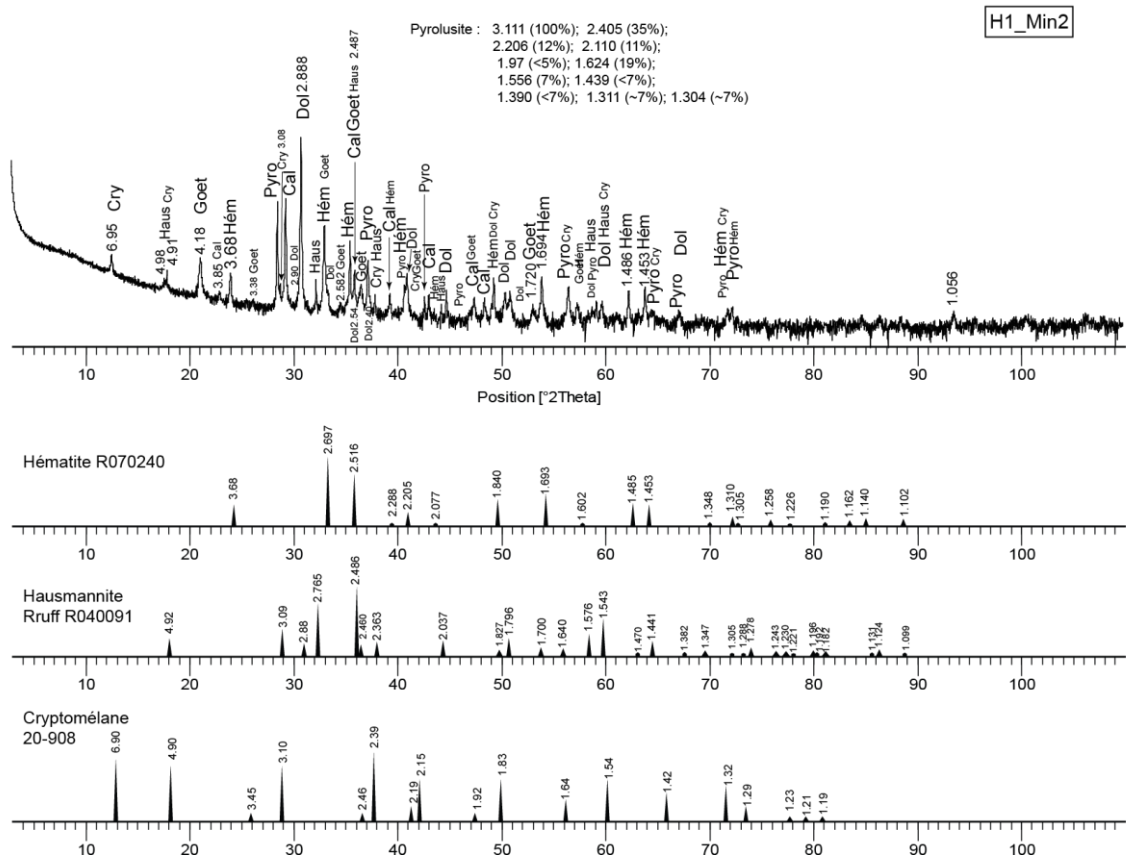




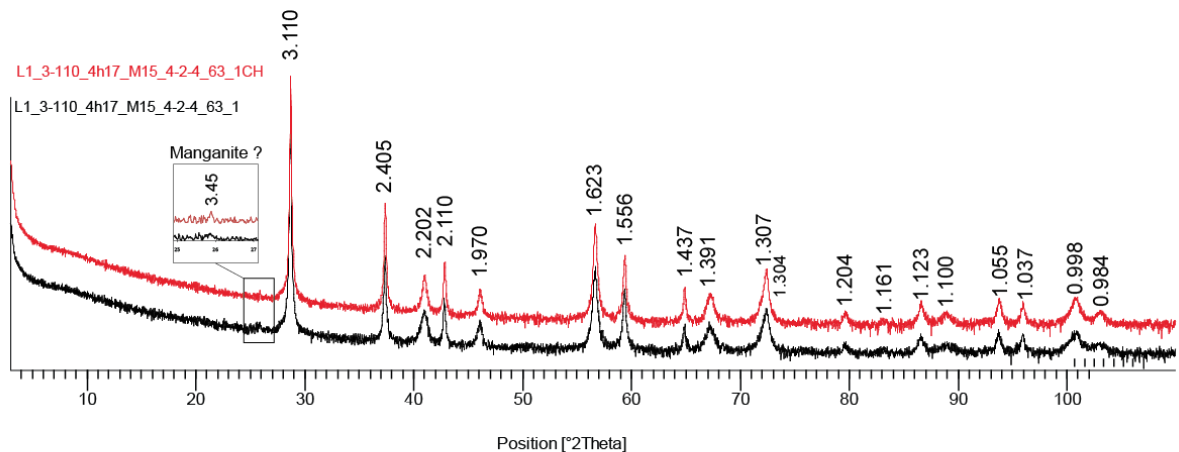
**Figure V.31 =** Phases d'oxy-hydroxydes de manganèse des minéralisations en amas d'Hamarauet dans les parties grisées strictement ; A,B et C = observation de *H1-Min2* (H1) ; A = observation en LRPNA d'une lame polie présentant les différentes phases d'oxy-hydroxydes de manganèse, celles-ci sont très imbriquées et leur localisation est morphologiquement liée aux carbonates préexistants ; B = zoom de A, la cryptomélane et la pyrolusite sont géométriquement associées tandis que l'hausmannite est associée géométriquement à la chalcophanite ; C = observation au MEB-BSE montrant que la chalcophanite très finement cristallisée précipite à la place de l'hausmannite uniforme en blanc sur l'image ; D et E = observations de *H2-Min8* (H2) ; D = photo en LRPNA présentant les couches de croissance d'une goéthite botryoïdale associée à de la pyrolusite et du cryptomélane qui semble se déposer après la goéthite, une phase de dolomite suit également la goéthite ; E = photo en LRPNA où il est possible d'observer sur l'hausmannite deux familles de clivages.



**Figure V.32** = Différentes textures de MnO<sub>2</sub> observées dans les minéralisations en amas de Hamaraouet. A et B = observations en LRPNA et BSE d'un échantillon de la galerie 63 (63-1) ; A = texture fusiforme et aiguilles à la base donnant un aspect en dentelle ; B : comparaison de pyrolusite à texture en micro-feuillets planaire donnant une réflexion plus faible du fait de ces aspérités, en association avec la pyrolusite à texture fusiforme ; C,E&F = images BSE d'un échantillon provenant des trous d'exploitation de Hamaraouet (H1-MinMnFe) où la partie grisée est dominée par des phases de MnO<sub>2</sub> et de carbonates associés à de l'hausmannite, on y observe principalement des cristaux fusiformes plus ou moins bien développés ; D = photo en CL présentant les phases carbonatées en association avec les cristaux fusiformes ; G = observation en LRPNA présentant une phase de pyrolusite entourant un micro-botryoïde de goethite dans la galerie 63.

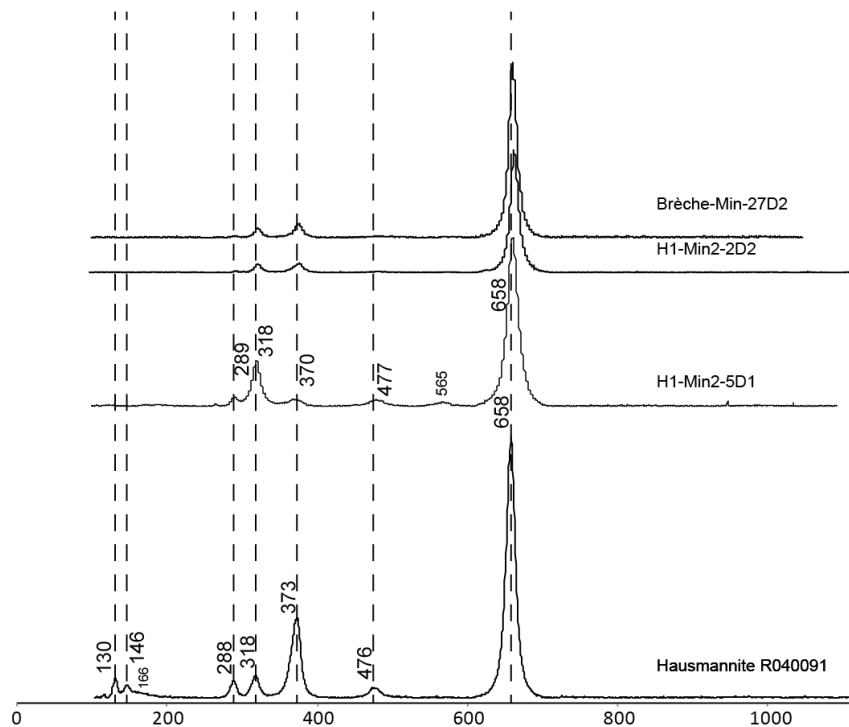


**Figure V.33 :** Diffractogramme de *H1\_Min2*, un échantillon d'un niveau gris à oxy-hydroxyde de manganèse provenant de la minéralisation massive de Hamarouet (H1). En dessous se trouvent certains diffractogrammes de référence pour des phases particulièrement bien visibles dans cet échantillon.



Paramètres de pics de Pyrolusite non chauffée (63-01)											
d (Å)	3,110	2,405	2,202	2,110	1,970	1,623	1,556	1,437	1,391	1,307	1,304
I	4265	748	155	235	101	565	358	93	85	65	138
I/I <sub>0</sub> (%)	100	18	4	6	2	13	8	2	2	2	3
η	0,95	0,89	0,32	0,43	1,02	0,43	0,70	1,15	0,45	0,47	0,76
FHWH	0,15	0,21	0,65	0,24	0,43	0,43	0,29	0,24	0,79	1,11	0,43
R <sup>2</sup>	1,00	0,99	0,99	0,99	0,87	0,99	0,98	0,82	0,88	0,97	0,97

**Figure V.34 :** Diffractogramme de *63-01*, un échantillon des niveaux gris à oxy-hydroxydes de manganèse provenant de la minéralisation stratiforme de la galerie 63. En dessous se trouvent les paramètres des pics de la pyrolusite.

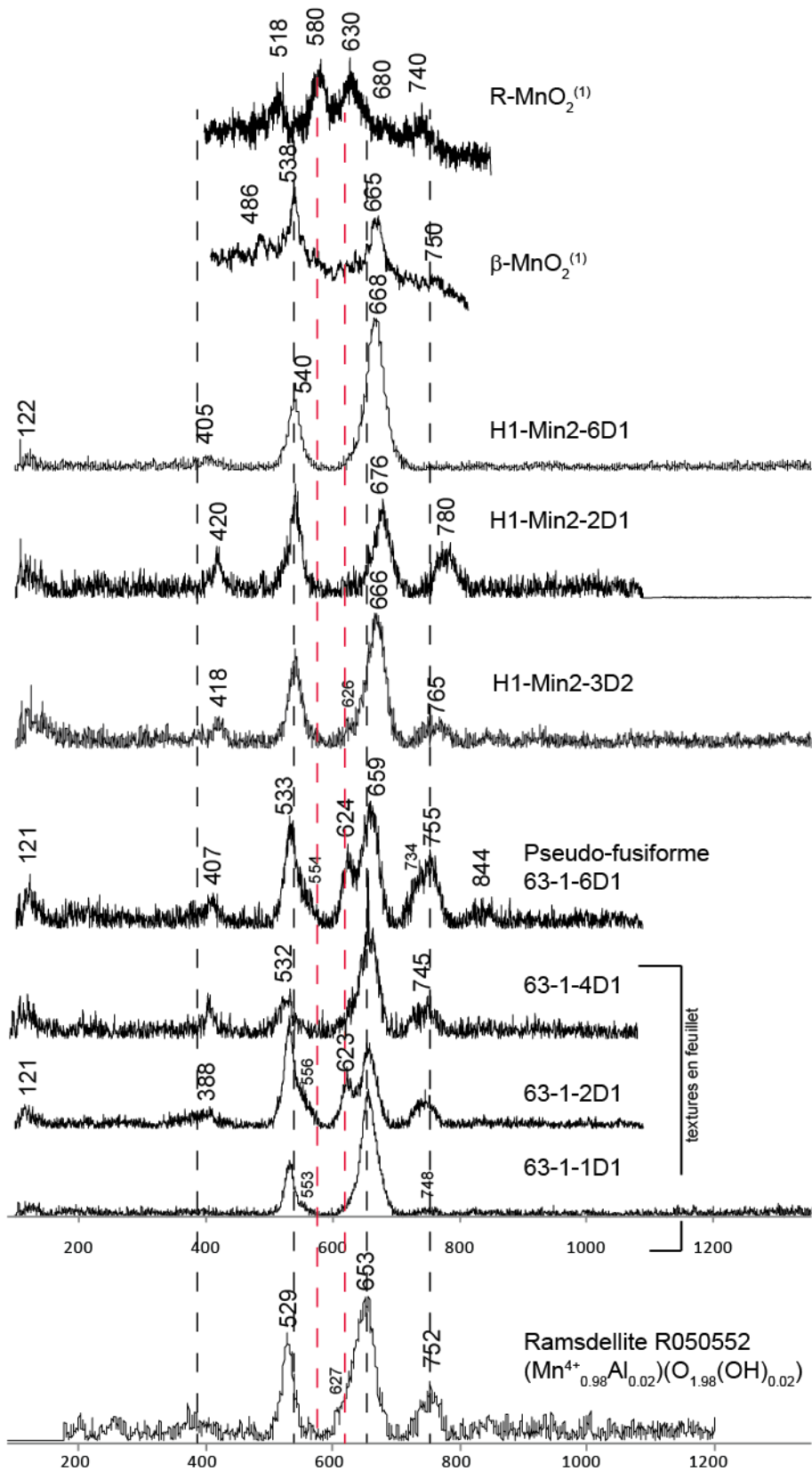


**Figure 35 :** Spectres Raman de l'hausmannite obtenus via un rayonnement à 532 nm de Hamaraouet comparés à un spectre d'hausmannite de référence provenant de la base de données de Ruff (R04091, Allemagne). La puissance du rayon monochromatique est atténuée au dixième (D1) ou au centième (D2) de sa puissance initiale (92 mW).

- Cryptomélane (ou minéral du groupe de la Hollandite = Hollandite *s.l.*):

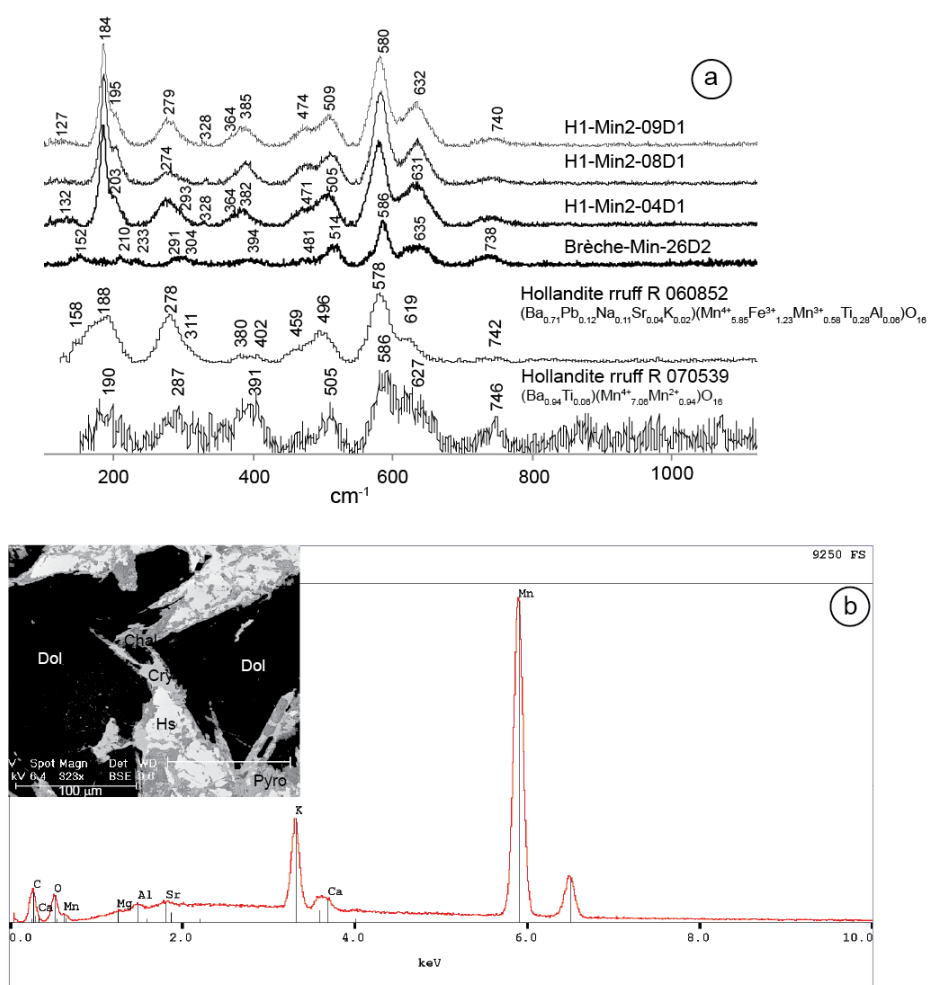
Une phase xénomorphe de cryptomélane a été identifiée dans les minéralisations de Hamaraouet. Celle-ci est reconnaissable en LRPNA par un pouvoir réflecteur légèrement plus fort que celui de l'hausmannite mais moins fort que celui de la pyrolusite. Elle a des teintes gris clair et une texture xénomorphe, se présentant comme des plages homogènes en association avec la pyrolusite en filonnets (Fig. V.31A,B,C et D). Les études cristallographiques sur roche totale (DRX ; Fig. V.33) indiquent la présence de pic à 6,95 Å, 4,98 Å et 3,08 Å, bien distincts des pics d'autres phases minérales, pouvant correspondre à la cryptomélane. Notons que la plupart des minéraux de la famille de la hollandite a des pics principaux de diffraction similaires. Sur les analyses ponctuelles via micro-Raman (figure V.37), des bandes de résonance à 586 cm<sup>-1</sup> et 635 cm<sup>-1</sup>, ainsi que la bande faible à 394 cm<sup>-1</sup>, observables en D2, sont caractéristiques de la hollandite *sensu stricto*. En revanche la bande à 514cm<sup>-1</sup> en D2 est plus caractéristique de la romanechite. Notons que celle-ci passe à 505 cm<sup>-1</sup> en D1 qui est une bande dominante caractéristique de la hollandite *s.s.* Cependant cela indique qu'un changement minéralogique s'opère si la puissance du faisceau augmente. La bande à 738cm<sup>-1</sup> qui ne se déplace pas beaucoup entre D2 et D1 est également caractéristique de phases telles que la romanechite ou birnessite et nsutite, soit des phases à structure ouverte. Cette bande est plus faible pour la hollandite *s.s.* (Julien et al., 2004). Du point de vue de la structure cristalline, cette phase correspond bien à un oxy-hydroxyde de manganèse en tunnel du groupe de la hollandite.

La chimie de cette phase estimée par les analyses MEB-EDS permet de mettre en évidence une importante concentration en K dans cette phase ainsi que la présence d'autres éléments tels que Ca, Al et Sr.



**Figure 36 :** Spectres Raman des différentes textures de pyrolusite/MnO<sub>2</sub> dans les minéralisations riches en hausmannite (*H1-Min2*) et minéralisations riches en MnO<sub>2</sub> (*63-01*) comparés à des spectres de la base de données Ruff (R05052) et (1) = Julien et al, 2002. Les traits en pointillés rouges sont localisés aux bandes de résonance caractéristiques de la ramsdellite (noter les symétries concernées).

L'apport des données cristallographiques et chimiques permettent donc de considérer qu'il s'agit d'une phase appartenant au groupe de la hollandite et plus particulièrement se rapprochant du pôle cryptomélane ( $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ ). L'association de la cryptomélane avec pyrolusite et l'irrégularité du spectre Raman avec une bande à  $635\text{ cm}^{-1}$  très faible et une bande autour de  $738\text{ cm}^{-1}$  permet de supposer que cette phase vient en remplacement de la pyrolusite. Comme vu précédemment, la pyrolusite elle-même possède une structure pouvant être hétérogène avec des intercalations de défauts de tunnel 1:2. Cette irrégularité faciliterait la transformation pyrolusite  $\Rightarrow$  cryptomélane (Beauvais et al., 1987 ; Ostwald, 1988). De plus rappelons que la majorité des pyrolusites sub-automorphes observées à Hamaraouet ne présente pas de défauts. Si cela peut être qu'un simple problème d'orientation, il peut également s'agir de phases plus résistantes à l'altération.



**Figure V.37 :** a) Spectres Raman de la cryptomélane dans les niveaux gris de Hamaraouet (H1, *H1-Min2*) et dans les niveaux bréchiqes associés à la grande veine de goethite (H3, *H3-Brèche-Min*), en dessous les références de la base de données Ruff ; b) Exemple de spectre obtenu lors d'une analyse MEB-EDS sur une phase de cryptomélane observée à Hamaraouet (image BSE de l'échantillon *H1-Min2* à l'endroit de l'analyse).

- Chalcophanite ((Zn, Fe, Mn<sup>2+</sup>)Mn<sup>4+</sup><sub>3</sub>O<sub>7</sub>·3(H<sub>2</sub>O)):

Une phase de chalcophanite en déséquilibre avec l'hausmannite est observable. Elle est caractérisée par un pouvoir réflecteur plus faible que celui de l'hausmannite et par les teintes sombres gris vert en LRPNA (Fig. V.31A et B). Elle est composée d'amas de micro-aiguilles plus ou moins en gerbes désorientées et se présente toujours en association avec l'hausmannite et également avec une phase de calcite (Fig V.31.E). La chimie de cette phase analysée au MEB-EDS présente en majorité du Mn et en faible proportion du Mg, Ca, K et Zn. Ces éléments sont en concentration assez variable. Les analyses au micro-Raman mettent en évidence que cette phase a en effet une structure proche de la chalcophanite (figure V.38) qui est caractérisée par les bandes de résonance à 665 cm<sup>-1</sup>, 570 cm<sup>-1</sup>, 512 cm<sup>-1</sup> et 484 cm<sup>-1</sup>. Pour bien identifier cette phase, seuls les spectres effectués avec un filtre (D2) diminuant la puissance du faisceau à 0,92 mW permettent d'observer ces bandes. A 9,2 mW, la structure est modifiée et les bandes obtenues se rapprochent de celle d'une todorokite. Notons que de nombreux spectres d'analyse en D2 montrent des bandes très larges et asymétriques (H1-MIN2-23D2 ; H1-MIN2-40D2 ; H1-MIN2-42D2 ; H1-MIN2-43D2) à l'endroit des bandes principales de la chalcophanite et todorokite. Ces deux phases minérales, qui font partie de familles d'hydroxyde de manganèse distinctes (la todorokite est un hydroxyde en tunnel tandis que la chalcophanite est un hydroxyde de feuillet) sont peut-être associées ou bien la chalcophanite suit une transformation minérale soit naturelle soit liée au faisceau d'analyse. Néanmoins, ce type de transformation d'un oxy-hydroxyde en feuillet vers un oxy-hydroxyde en tunnel est assez fréquente en milieu supergène (Ostwald, 1988, 1992). La « vernadite » est une pseudo-phase qui caractérise bien ce processus (d'une birnessite vers cryptomélané ; Giovanoli, 1980). C'est d'ailleurs uniquement en raison des spectres Raman bien définis de chalcophanite (H1-MIN2-18D2) et par la présence de Zn que nous ne caractériserons pas cette phase en « vernadite ».

Au DRX, la présence de chalcophanite est moins évidente car elle est difficilement isolable du fait des nombreux pics qu'elle a en commun avec les phases du groupe de la hollandite (tout comme la vernadite).

- Dolomite :

Trois phases de dolomite s'observent dans ces niveaux. Elles sont particulièrement intéressantes car elles sont d'excellent repères paragenétiques, tout comme la calcite.

Dol 3 = cette phase présente les mêmes caractéristiques que celle observée dans la roche hôte.

Elle forme des rhomboédres grossiers de plusieurs centaines de microns. Les teintes qu'elle prend en CL sont rouges ternes avec quelques zonations éteintes (Fig. V.32C&D). Il est possible de l'observer en relation avec la Dol 2 aux zonations verdâtres qui rappellent (figure V.39A). Elle forme donc des cristaux grossiers de dolomite qui rappellent également ceux observés à Aïn Béida. Cette dolomite est fortement altérée, tout comme Dol 2, par une phase plus tardive. Dol 3 est également antérieure à une phase de pyrolusite (Fig. V.32 et V.40E) ;

Dol G = cette phase vient en altération des rhomboédres grossiers zonés de Dol2 et Dol 3 (même si cela est moins évident ; figure V.39A et V.39B). Dol G est légèrement plus terne en LPNA et ne présente aucune zonation, elle est uniforme bien que par endroit elle conserve, de façon hétérogène, les zonations de Dol2 (Fig. V.39A) ;

Dol m-r = cette phase est plus rare et se dépose toujours en une bande isopaque composée de cristaux en micro-rhomboèdre (ce qui est inhabituelle pour une dolomite). Elle est totalement éteinte en CL et est suivie par une phase de calcite terminale éteinte en CL (Fig V.39D).

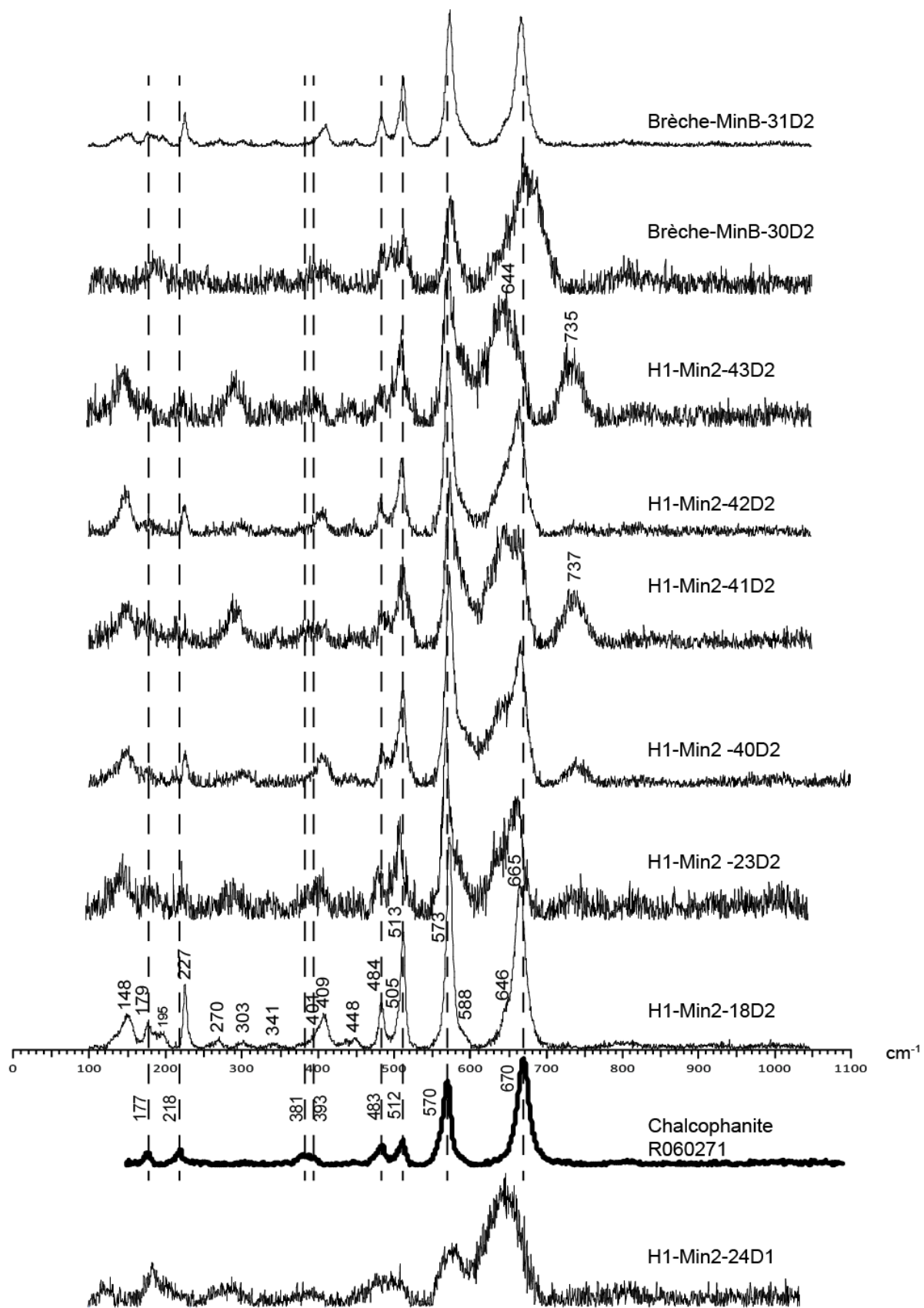


Figure V.38 : Spectre Raman des analyses de la chalcophanite de Hamaraouet.



- Calcite :

Deux phases de calcite sont observables :

Calcite en veine = phase de calcite qui recoupe l'ensemble de la minéralisation. Elle se présente en cristaux zonés en CL de niveaux jaunes et sombres ou en plage jaune en CL comme dans les faciès calcitiques de HB1-Dol2 (Fig. V.13B2) ;

Calcite éteinte = elle se présente sous forme de plages uniformes sans teinte visible en CL. Elle suit Dol2 (Fig. V.39D).

- Oxy-hydroxydes de fer botryoïdaux:

Les oxy-hydroxydes de fer sont rares dans ces niveaux grisâtres. Ils se trouvent le plus souvent au sein des niveaux riches en hausmannite, où ils sont indissociables macroscopiquement des autres phases, ou bordés par les niveaux à pyrolusite dont ils sont aisément dissociables. Ils sont toujours botryoïdaux et recoupés par des phases carbonatées (dolomite et calcite). Ils sont également recoupés par de la pyrolusite, parfois associée à de la cryptomélane, qui borde les botryoïdes (Fig. V.31D et V.32G).

Les phases d'oxy-hydroxydes de fer sont reconnaissables sur le diffractogramme de la figure V.33 où goethite et hématite sont identifiables.

Ces oxy-hydroxydes de fer sont bien plus développés dans les niveaux autour de ces niveaux gris et recoupant ces derniers. Les observations nous ont montré que trois types de minéralisation en oxy-hydroxyde de fer sont alors observables :

Oxy-hydroxydes de fer botryoïdaux massifs ;

Couches rouges uniformes macroscopiquement bordant les niveaux à oxyde de manganèse ;

Veines d'hématite botryoïdale recoupant la formation (Fig. V.22C)

L'observation de près de 6 échantillons prélevés à H1 (*H1-MinFe1* ; *H1-MinFe2* ; *H1-MinFe3* ; *H1-MinFe4* ; *H1-MinMnFe*), et dans la galerie 63 (*63\_04*) ont permis de décrire la minéralogie des niveaux riches minéralisés en fer qui se présentent soit sous forme de d'oxy-hydroxydes bien formés botryoïdaux soit sous forme de couches uniformes argilo-hématiteux rouges.

#### ii.b. Couches rouges et veines d'hématite tardives (figure V.22C et V.39)

Les couches rouges présentent une minéralogie simple composée de phases de dolomite, calcite et hématite mais les textures sont extrêmement complexes.

Ici nous retrouvons la Dol 3 qui est zonée largement (Fig. V.39A&B) et présente parfois les bordures courbes d'une dolomite baroque. Elle forme de beaux rhomboèdres mais une altération la suit et elle perd ses teintes au profit de la dolomite tardive Dol 4 qui précipite également dans les vides formant une phase homogène sans zonation (Fig. V.39A&B). Cette déstabilisation forme les rhomboèdres grossiers et riches en impureté. Cette transformation est antérieure à la précipitation d'une phase d'hématite en cristaux micrométriques en fin feuillet que nous appellerons hématite en micro-feuillets en référence aux joints argilo-hématiteux que décrivent Pouit et Jouravsky (1965) à Aïn Béida. Les analyses DRX permettent en effet de montrer que ces couches rouges sont bien composées d'hématite mais c'est en majorité une phase de dolomite qui les compose. Les images BSE

confirment que cette hématite se présente en remplacement partiel de ces phases carbonatées précoces et ainsi rappelle les observations d'Aïn Béida.

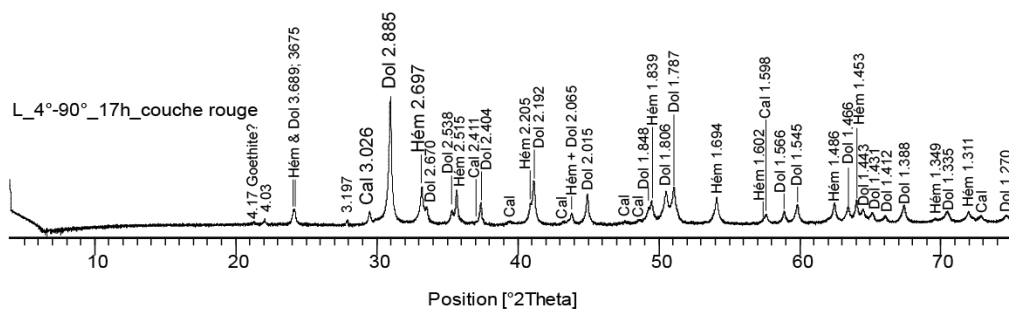
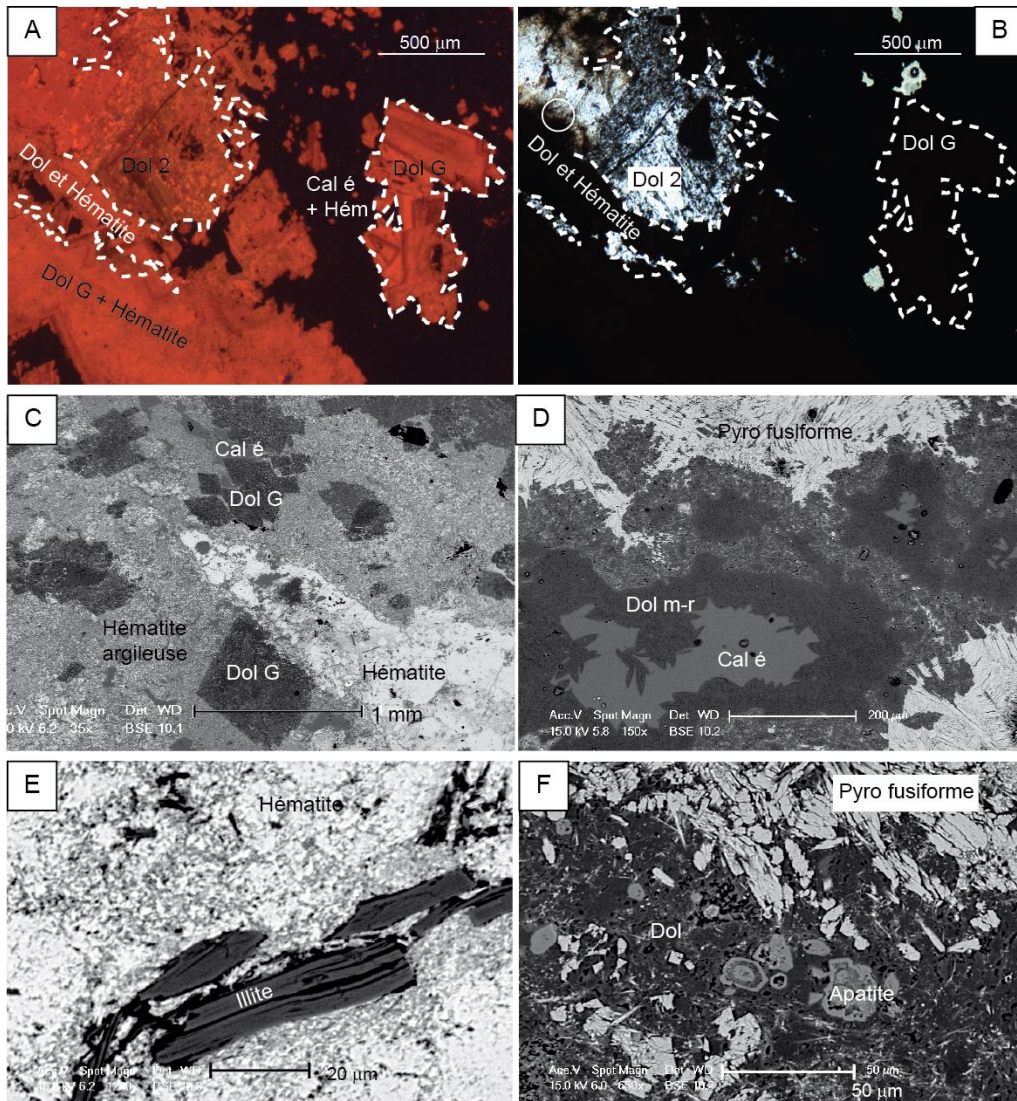
Une nouvelle phase de dolomite est observable, peu développée, en petits rhomboèdres étroits en ogive (micro-dolomite baroque ?) bien zonés et à croissance géodique, drusique, postérieure à la pyrolusite prismatique. Elle est suivie par une calcite qui, comme elle, est éteinte en CL.

Notons également la présence de minéraux accessoires tels que l'illite (phyllosilicates aluminosilicatés riches en K d'après les analyses MEB-EDS; Fig. V.39E) ; l'apatite (figure V.39F)

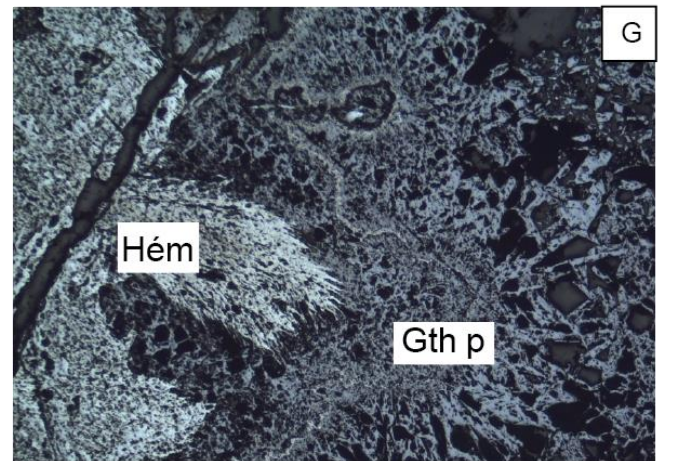
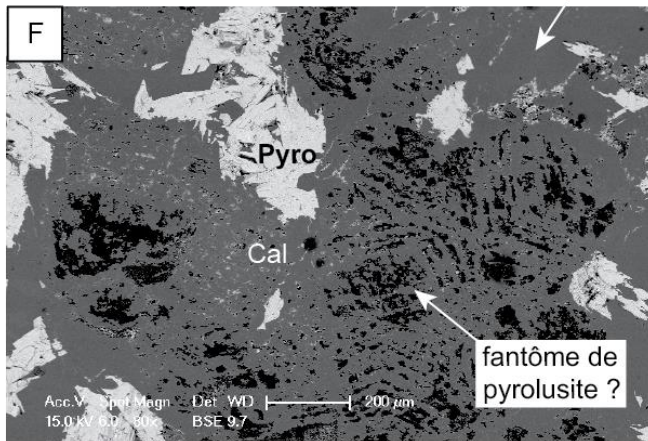
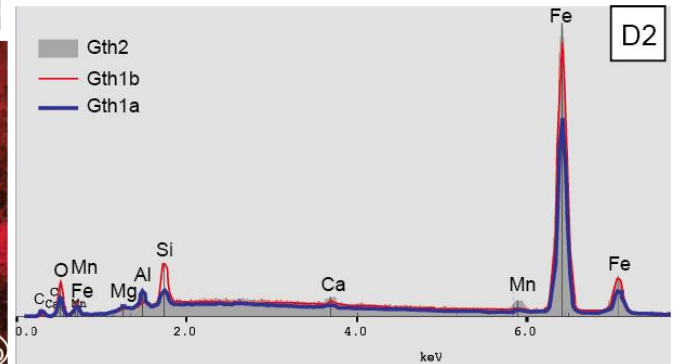
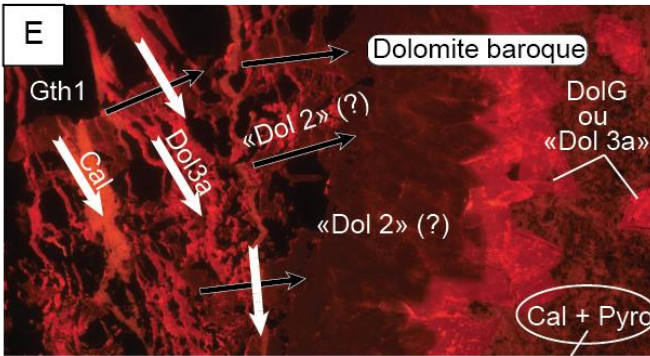
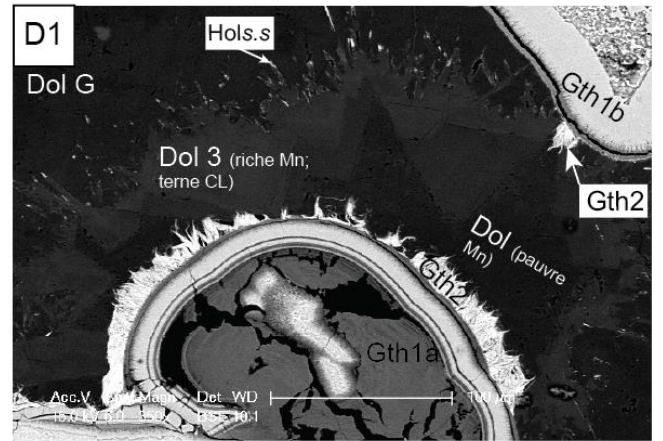
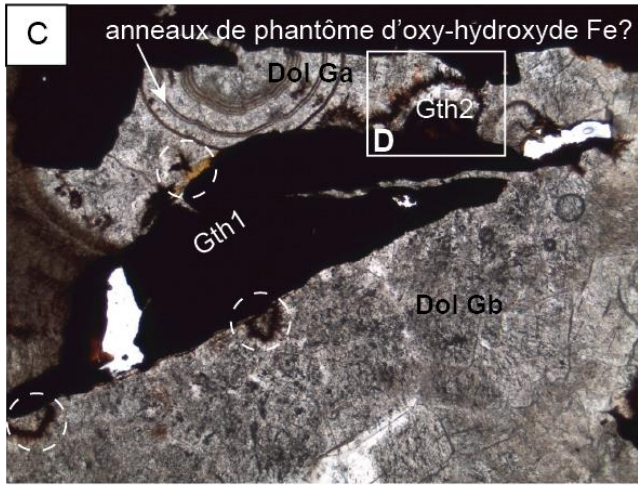
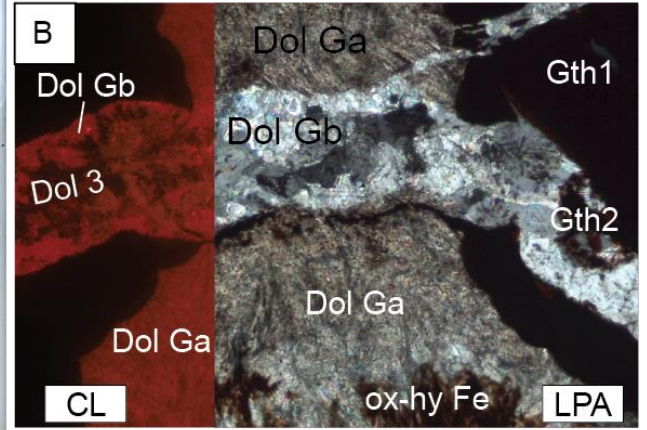
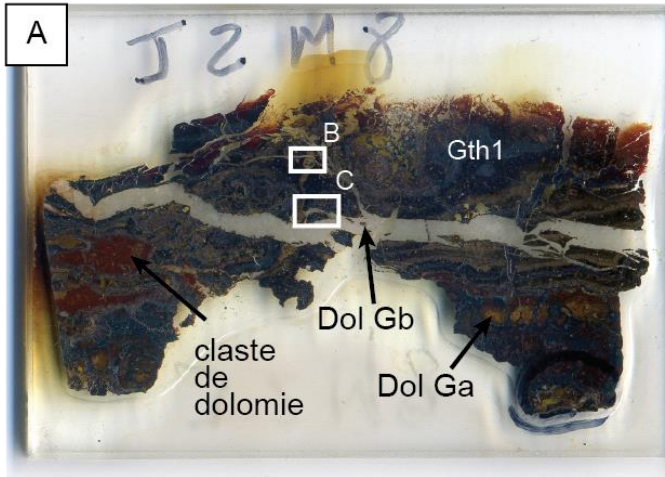
#### ii.c. Zone à oxy-hydroxydes de fer massifs de H1 (figure V.40)

Dans les niveaux minéralisés de H1, de grands niveaux d'oxy-hydroxydes, macroscopiquement chaotiques, présentent des caractéristiques microscopiques texturales diverses et dont les relations avec la dolomite offrent des informations essentielles pour établir la paragenèse minérale.

- Deux phases de dolomite grossière se distinguent ici. Les deux sont caractérisées par un aspect trouble en lumière naturelle et une teinte CL très orangée. L'une, Dol Ga, est plus microcristalline et forme des plages riches en impuretés. Elle est associée à des micro oxy-hydroxydes de fer en étoile qui lui donnent localement une teinte jaune. Des structures de fantômes de phase colloformes sont également observables dans cette phase. Dol Ga recoupe certaines couches colloformes d'oxy-hydroxydes de fer (Fig. V.40B, C) mais semble associée à la mise en place de certaines couches plus tardives (Gth 1b). La seconde phase de dolomite grossière, Dol Gb est plus en accord avec la dol G observée jusqu'à maintenant puisqu'elle présente une structure en rhomboèdres grossiers. Dol Gb se retrouve notamment dans certaines fractures recoupant toute la formation (Fig. V.40A). Ces fractures sont le lieu de précipitation de phases dolomitiques grossières, plus ou moins baroques présentant parfois des belles zonations en CL. Ces fractures et la dolomite qui l'accompagne sont postérieures aux phases d'oxy-hydroxydes colloformes. Cela est également visible dans la galerie 63 où la colloforme est fracturée par deux épisodes distincts qui viennent précipiter en deux étapes un assemblage de dolomite baroque (Fig. V.40E ; Dol2, flèches noires et Dol3a, flèches blanches).
- Une goethite et hématite colloformes, composées d'une succession de couches isopaques homogènes uniformes parfois recoupées par des fractures remplies de dolomite grossière. Ces couches semblent se mettre en place suivant divers épisodes. Ils entourent la dolomie encaissante parfois bordée d'une dolomite grossière (Fig. V.40A). La couche la plus tardive observée se développe par altération d'une phase de dolomite bien précise comme l'indique l'image MEB-BSE de la figure V.40D1. Cette couche se distingue des autres également par sa texture fibreuse. Elle est postérieure au dernier épisode de fracturation enregistré. Les analyses MEB-EDS mettent en évidence une importante distinction chimique entre ces phases (Fig. V.40D2). En effet, non seulement elles ne sont pas pures mais elles enregistrent des teneurs variables en Al, Si, Ca et Mn. Cependant il s'agit toujours des mêmes éléments. Notons que la goethite est antérieure à la pyrolusite, (Fig. V.40E et F).
- Des oxy-hydroxydes de fer en gerbe (hématite) et baguette prismatique (goethite) sont également observables. Leurs relations avec les autres phases ici sont difficilement identifiables. La chimie de ces phases est similaire de celles précédemment décrites.



**Figure V.39 :** Minéralogie des couches rouges (échantillon HAMOXMn) ; A = Photo en CL (teintes diminuées sur Photoshop pour faire ressortir les teintes mineures) montrant la déstabilisation de la dolomite 2 (Dol 2) bien zonée par la dolomite G (Dol G) qui précipite également dans les vides, cette déstabilisation s'accompagne de la précipitation d'hématite en micro-feuillets, des rhomboédres de dolomite grossière (Dol G) pouvant être zonée mais à teinte rouge orangée résultant des transformations dolomitiques ; B = photo en LPNA de A indiquant bien la distinction texturale entre Dol 3, limpide, et Dol G plus tachetée, avec des cristaux d'hématite associés rendant certaines dolomites (Dol G) opaques ; C = Image BSE indiquant la précipitation d'hématite en micro-feuillets en remplacement de Dol G et dans les zones associées à de la calcite éteinte en CL (Cal é) ; D = image BSE d'un vide rempli d'une dolomite en micro-rhombéoédres zonés, éteinte en CL (Dol 5) et de la Cal é, autour la pyrolusite fusiforme semblant altérée ; L\_4°-90°\_17h\_couche rouge = Diffractogramme d'une poudre de couches rouges présentant deux minéraux principaux, la dolomite et de l'hématite ; E = image BSE d'une illite dans les couches rouges ; F = image BSE de cristaux d'apatite dans la dolomite.



**Figure V.40** :Oxy-hydroxydes de fer massif de la minéralisation d'Hamaraouet ; A = scan de la lame mince J2M8 indiquant la présence de goethite (Gth, entourant des clastes de dolomie et recoupée par des filons dolomitiques ; B = photo CL, à gauche, et en LPA à droite, montrant deux types de filons, l'un (Dol Gb) en association avec une génération de goethite (Gth 1b) l'autre (Dol Gb), la recoupant, en association avec une seconde génération de goethite (Gth 2) et composées de nombreuses phases dolomitiques en rhomboèdres visibles en CL ; C = photo LPNA indiquant la dualité des textures d'une dolomite riche en impuretés venant déstabiliser une dolomite précoce en rhomboèdres et la destabilisation/précipitation de goethite liées aux phases dolomitiques ; D1 = image MEB-BSE indiquant la déstabilisation d'une dolomite en rhomboèdres (Dol 3c ; rouge terne en CL) par une dolomite riche en impuretés, à l'intersection de petits cristaux d'hollandite précipitent et une phase de goethite filandreuse précipitant sélectivement dans la zone à Dol 3c et qui suit une goethite colloforme (Gth1a&b) ; D2 = analyse MEB-EDS des goethites indiquant bien une homogénéité des éléments présent mais une variation relative des concentrations; E = photo CL (échantillon 63\_04) d'une goethite colloforme recoupée par des veines de dolomite et calcite dont les orientations sont indiquées par des flèches, la calcite altérant la pyrolusite qui borde les rhomboèdres grossiers eux-mêmes se déposent après la goethite ; la notation « » indiquent des phases altérées dont on n'observe plus les zonations; F = Image MEB-BSE illustrant la relation entre la pyrolusite et la calcite tardive; G = photo LRPNA des phases d'oxy-hydroxydes de fer composant l'échantillon H1-MinFe4 (figure V.17) à texture en aiguilles en gerbe (hématite Hém 1) à baguettes monocliniques (Gth p).

### iii. Brèches et fractures

La minéralisation bréchique concerne les observations effectuées à H3, près de la grande veine de goethite ainsi que celles réalisées à H2. Dans ce domaine se trouvent trois types d'échantillon : les brèches non minéralisées ; les échantillons associés à la grande veine de goethite (minéralisation ferrifères) ; les brèches manganésifères.

La plupart des phases rencontrées dans ces minéralisations est très semblable à celles déjà observées dans les minéralisations décrites plus haut. Voilà pourquoi nous décrirons ici davantage les relations complexes qui lient les phases minérales entre elles.

#### iii.a. Brèches non minéralisées :

Les brèches ne présentant pas de phases minéralisées mettent en évidence les phases dolomitiques associées à la bréchification.

Ces brèches sont principalement composées de clastes de la dolomie hôte. Les faciès, très recristallisés, sont difficilement identifiables mais il s'agirait probablement de la dolomie massive et de la dolomie chocolat 2. La bordure dolomitique isopaque laiteuse qui recouvre ces clastes est composée d'une dolomite baroque composite (figure V.41A). En effet, à la base, nous reconnaissons la Dol G, trouble et sans zonation, suivie de la Dol 3, baroque et aux zonations orangées-rouges à ternes. Cependant cette couche isopaque est remaniée par la calcite tardive éteinte en CL. Ainsi, au moins deux événements de fracturation/karstification sont à l'origine de la formation actuelle. Ces phases carbonatées sont également présentes dans les niveaux minéralisés en Fe qui bordent la pyrolusite en mamelon (Fig V.41C ;D ;E ;F).

#### iii.b. Minéralisations associées à la grande veine de goethite de H3 (à la base ; Fig. V.19 C ; Fig. V.20 HAMBHalde ; H3-Min1 ;H3-Min2):

Dans ces niveaux bréchifiés, la Dol 2, définie par des zonations verdâtres visibles en CL, présente bien ici les caractéristiques d'une dolomite baroque. La Dol G affecte principalement la base de la Dol 2. En revanche la relation entre Dol 3 et Dol G et Dol 2 est claire puisque la Dol 3 recoupe ces deux phases via des fractures (Fig. V.41C ; Dol 3a) et donc leur est postérieure. En plus de ces trois phases dolomitiques se trouve la dolomite en micro-rhomboides non-planaires (Dol m-r ; Fig. V.39D et E). Cette dernière phase de dolomite est en altération de la dolomite baroque (Fig. V.41C) et antérieure à la calcite éteinte à laquelle elle est associée dans les fractures (Fig. V.41D).

La phase minéralisée qui compose ce niveau est principalement une goethite composée d'amas de prisme microcristallin (Fig. V.41C ;D et E ; Gth p). Cette goethite est postérieure à la dolomite baroque Dol 2 et 3. Cela se traduit par des baguettes de goethite recoupant les zonations de Dol 2 (Fig. V.41C ; flèche) et également par le fait que les fractures comblées par Dol 3a ne recoupent pas la goethite. De plus, la présence de fines bordures dessinant des rhomboèdres courbés laisse supposer que cette goethite précipite en remplacement des phases de dolomite baroque (Fig. V.41E). De petits cristaux de goethite semblent également être associés à la dolomite en micro-rhomboèdres (Fig. V.41E). Ainsi cette goethite est antérieure ou co-génétique de la dernière phase de dolomite et antérieure à la calcite éteinte. La goethite botryoïdale localisée dans les minéralisations en amas est clairement recoupée par les fractures où précipite la dolomite baroque (Dol G et Dol 3a). Elle est donc précoce par rapport à la goethite prismatique. Ceci reflète un second épisode de minéralisation d'oxyhydroxydes de fer. Une phase d'hématite botryoïdale en placage d'une bande isopaque de dolomite baroque atteste de la même façon la présence d'un second événement minéralisateur en oxyhydroxydes de fer (Fig. V.41F). Il s'agit d'une phase d'hématite botryoïdale distribuée en stockwerk à H3. Cette hématite présente cependant une cristallographie particulière comme le montre son diffractogramme (figure V.43). Sur ce dernier, on peut observer que le pic principal n'est pas celui à 2,69Å (qui ici est décalé à 2,70Å) comme traditionnellement, mais celui à 2,52Å. De plus le pic à 2,70Å est bien plus large que celui à 2,52Å. Ce type de paramètres est caractéristique d'une hématite originaire de la transformation d'une goethite initiale par déshydratation (Wolska & Schwertmann, 1989a&b ; Pomies et al., 1998).

L'une des caractéristiques de ces brèches minéralisées sont les mamelons manganésifères qui se trouvent inmanquablement à la base de la grande veine de goethite (dont le débit en baguette lors de cassure laisse supposer qu'elle est l'expression métrique de la goethite micro-prismatique) et qui donc la précède paragénetiquement (Fig. V.19A&B). Cette phase est présentée sur la figure V.42 où il est possible de l'observer en contact de la dolomie hôte.

L'encaissant dolomitique est recoupé par une veine dolomitique (Fig. V.42A&B) formant des rhomboèdres grossiers et imprégnant la dolomie (Fig. V.42B). Cette imprégnation se fait par le remplacement de la Dol 2, peu développée, par la Dol G orange en (Fig. V.42C). Aucune autre phase dolomitique n'est observable. En revanche notons une forte porosité, probablement secondaire. Cette porosité est partiellement comblée par la pyrolusite (Fig. V.42B&D) et par une phase de calcite sombre jaune en CL (Fig. V.42B ;C et D). La pyrolusite possède une texture en feuillet rappelant celle observée dans les minéralisations en amas de Hamaraouet de la galerie 63. Elle se présente sous forme de cristaux micrométriques désorientés évoluant progressivement vers des formes en baguettes millimétriques à développement aciculaire. Cette pyrolusite présente les mêmes caractéristiques cristallographiques que celle observée à Hamaraouet.

Les rhomboèdres de dolomite sont entourés inmanquablement par une association de phyllosilicates et phosphates de calcium (semblables à Fig. V.39F). Ces mêmes bordures entourent certaines zones où la pyrolusite est bien développée (Fig. V.42E). La texture de la pyrolusite passe de microcristalline à de larges baguettes.

### iii.c. Brèche à minéralisation manganésifère (Fig. V.20 ; H3-Brèche-Min):

Ces brèches minéralisées comportent des clastes de dolomie fortement recristallisée (aucun faciès de dolomie massive de l'unité de dolomie chocolat 2). Ces clastes sont reconnaissables par leur couleur naturelle orangée, la présence d'une dolomite microcristalline comportant quelques éléments détritiques, ainsi que par la présence de birds-eyes. Ces clastes sont entourés d'une bande dolomitique millimétrique (figure V.45A) plutôt blanchâtre à limpide, présentant des rhomboèdres d'une centaine de microns, riches en impuretés, et dont les teintes de CL orangé-rouge ternes, parfois bien zonés, la

rapproche de la description de la Dol 3. De plus, elle présente des niveaux relativement riches en Mn (sombres en CL). Cependant l'hétérogénéité chimique détectée au MEB la rapproche d'une Dol G. Nous retrouvons ainsi la succession de la brèche non minéralisée. La Dol G a cependant dans ces niveaux bréchiques des textures très variées, de microcristalline à baroque et présente toujours des teintes rouge-orangés (Fig.V.45B&D). Toutefois, elle est toujours riche en impuretés, blanchâtre plus ou moins opaque en lumière naturelle ou bien limpide. Ceci la distingue de la dolomite qui compose les clastes dolomitiques.

Les bandes dolomitiques, ainsi que les clastes, sont recoupés par une phase de calcite éteinte en CL et parfois accompagnée de la dolomite éteinte en CL qui forme des micro-rhombèdres ou des rhombèdres plus grands (une centaine de microns), par pseudo-morphose de la Dol G.

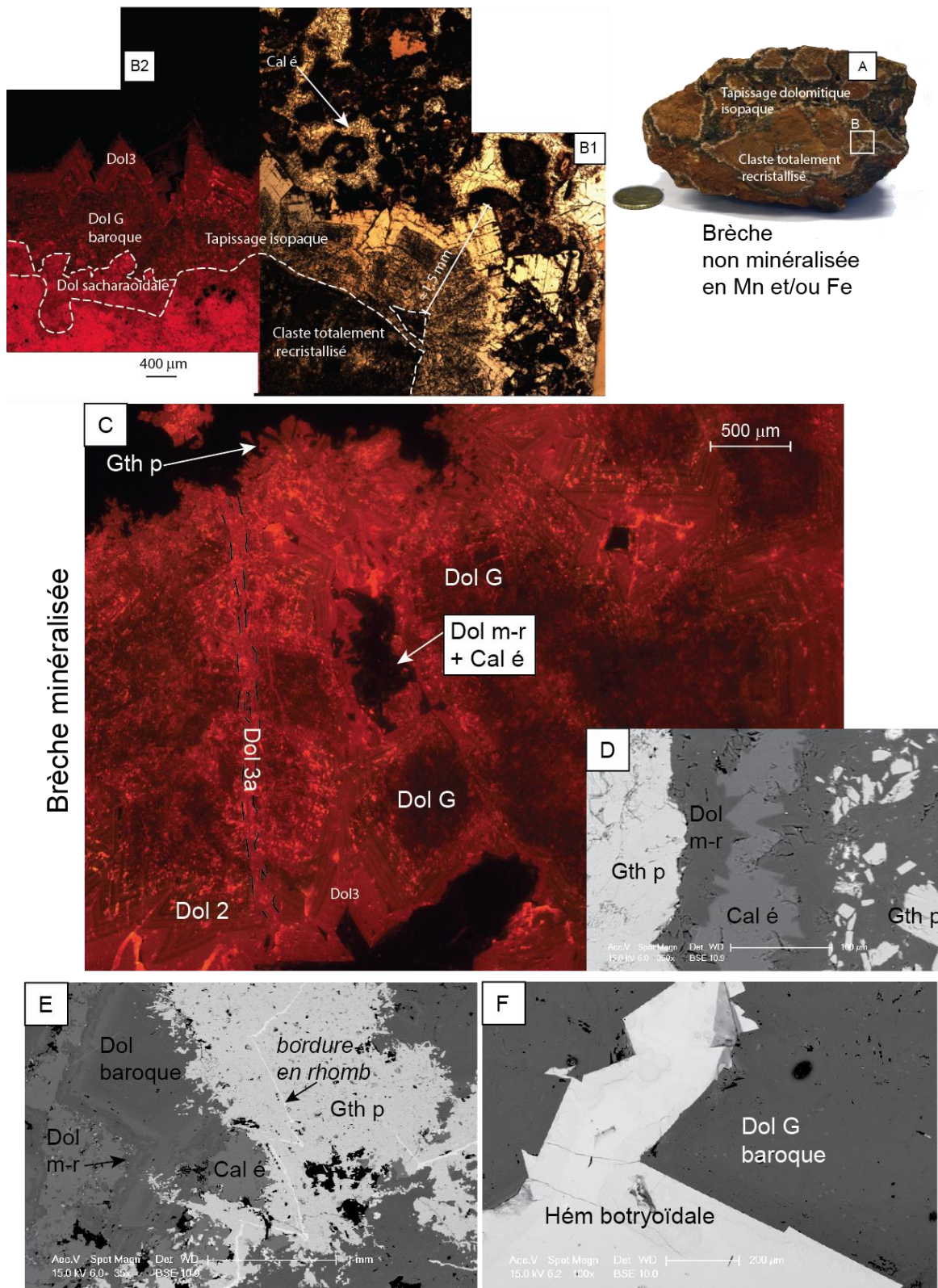
Les phases minéralisées rencontrées dans ces niveaux sont nombreuses et ont toutes pu être identifiées sur le diffractogramme (figure V.44).

La barite, qui est une phase relativement abondante dans ces niveaux est présente sous forme de gerbes millimétriques. Elle est cependant fortement altérée dans certaines zones où l'on ne retrouve plus que des fantômes comblés de carbonate tel que Cal é (Fig. V.45C) ou Dol G + Dol m-r Fig. V.45D et E). Ainsi un phénomène de dissolution de la barite peut être identifié. La porosité ainsi créée est ensuite comblée par une phase de dolomite en rhombèdre qui donnera Dol G baroque elle-même destabilisée par les phases carbonatées suivantes, soit Dol m-r et Cal é.

L'hausmannite se présente en grandes plages millimétriques juxtant la barite altérée ou séparée d'elle par une Dol Ga microcristalline (Fig. V.45A, C et F). En raison de cette association, l'hausmannite et la pyrolusite sont probablement postérieures à la barite mais potentiellement antérieures à Dol Ga. Elle se présente également en résidu, remplacé par une DolGb laissant ainsi des fantômes de sa forme initiale aux bordures desquelles précipite une phase de pyrolusite (Fig V.45E). Notons que l'hausmannite, tout comme dans les minéralisations en amas d'Hamaraouet, possède parfois des clivages, caractéristiques de l'hausmannite dite égratignée (Picot et Johan, 1982). Comme à Hamaraouet, cette hausmannite se distingue de celle d'Aïn Béida uniquement par l'absence d'association avec la manganite.

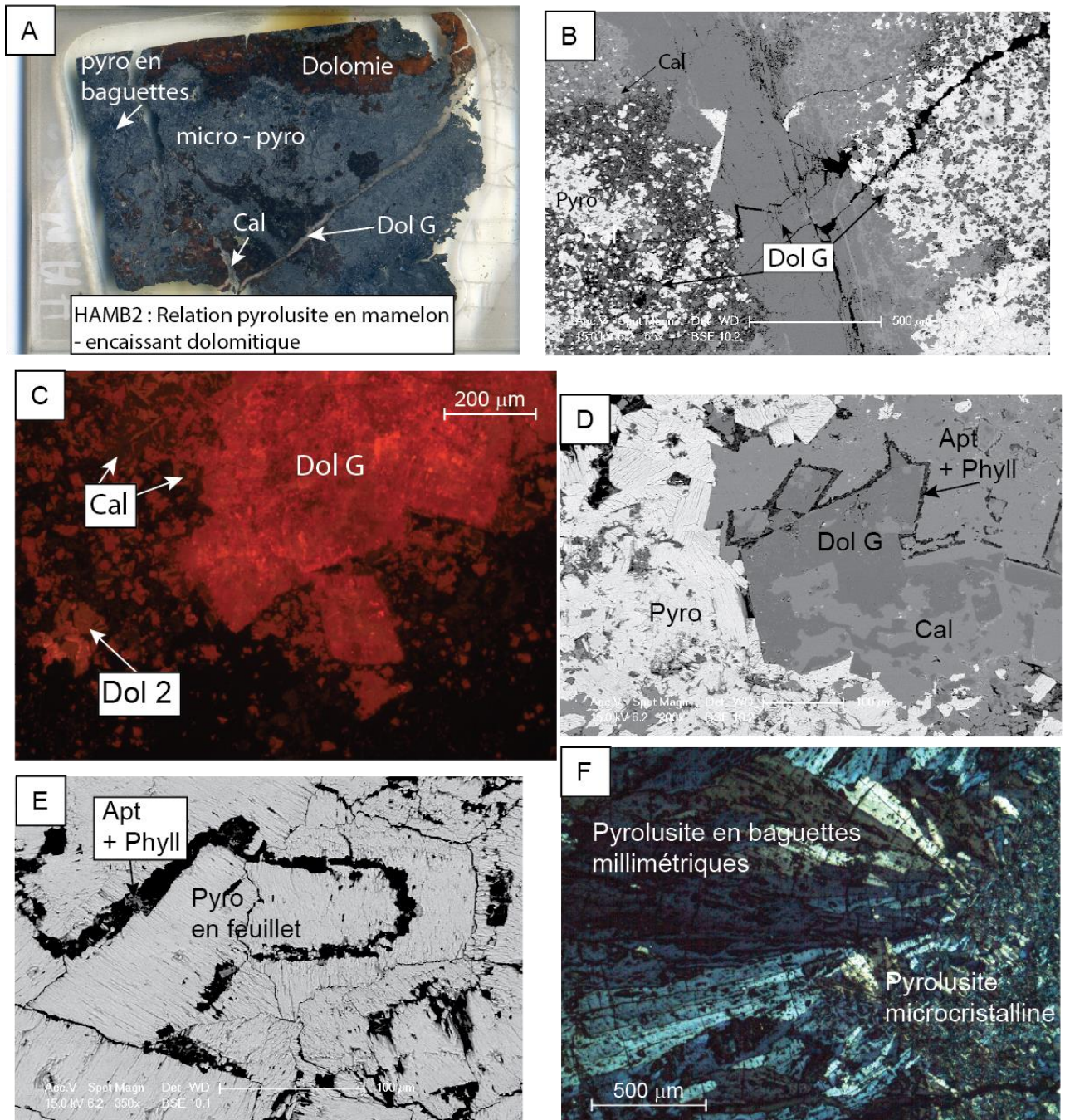
Des phases d'oxy-hydroxydes de fer sont également présentes, principalement de l'hématite, qui entoure les plages d'hausmannite (Fig. V.45F). Comme les autres phases d'oxy-hydroxydes de fer observés dans cette étude, elle comporte en plus du Fe, de faibles teneurs en Si, Al, Ca et Mn.

Il y a également des oxy-hydroxydes de manganèse tels que la chalcophanite (Fig. V.46C) et des phases du groupe de la hollandite riche en Ba (Fig. V.46D). La chalcophanite se retrouve le plus souvent associée à une altération de l'hausmannite (Fig. V.46A&B) comme dans les minéralisations massives d'Hamaraouet. Les phases du groupe de la hollandite en revanche sont plus associées à la pyrolusite (Fig. V.46B). Contrairement aux phases du groupe de la hollandite présentes dans les minéralisations en amas de Hamaraouet (H1 et H2) que nous avons attribuées à de la cryptomélané en raison de leur richesse en K, les phases dans ces brèches sont surtout riches en Ba. Cela peut également expliquer les différences au niveau des spectres Raman mis en évidence sur la figure V.37.

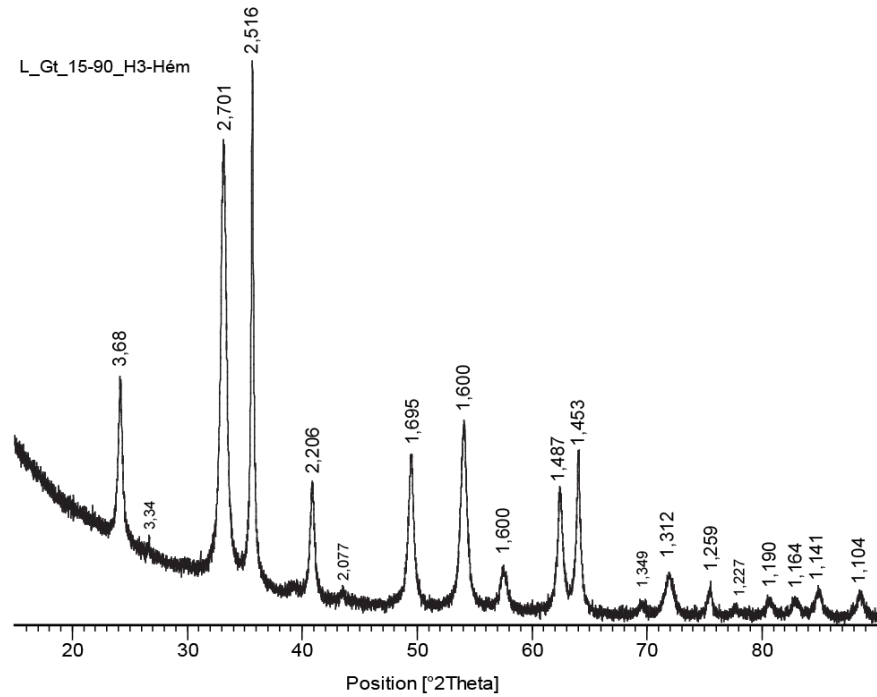


**Figure V.41 :** Minéralogie de brèches non minéralisées (A, B1 et B2) et minéralisées (C, D, E et F) ; A, B1 et B2 = observation d'un échantillon (H2-Br-Dol) de brèche non minéralisée observée à H2. A = observation macroscopique de l'échantillon H2-Br-Dol, mettant en évidence les clastes anguleux de dolomie très recristallisée, bordés d'une dolomite laiteuse isopaque parfois discontinue en raison du ciment sombre qui la recoupe. B = photo LPNA (B1) et CL (B2) montrant le passage de la dolomite, composée d'une phase de dolomite saccharoïdale, à la bande laiteuse, principalement composée de dolomite baroque, et entourée par le ciment calcitique éteint en CL; C, D, E et F = observations en CL (C) et MEB-BSE (D, E et F) d'échantillons (HAMBHaldes et HAMB1) minéralisés principalement en Fe.





**Figure V.42 :** Pyrolusite en mamelon à la base de la goethite massive (H3) et sa relation avec l'encaissant dolomitique ; A = Scan de la lame mince de l'échantillon HAMB2 ; B = Image MEB-BSE montrant la pyrolusite en imprégnation de la dolomite, laissant toutefois la zone assez poreuse, et moulant la dolomite grossière (Dol G) en remplissage de fracture ; C = photo en CL montrant l'altération de la Dol2, en rhomboédres jaune-verdâtre à bordures sub-planes, par la Dol G orangée et très trouble, une phase de calcite terne en CL ; D = image MEB-BSE indiquant la pyrolusite sub-prismatique entourant la Dol G elle-même altérée par la calcite, les rhomboédres sont entourés d'un tapissage de phyllosilicates et d'apatites ; E = phase de pyrolusite à texture en feuillets , entourée par une phase d'apatites + phyllosilicates ; F = photo en LRP montrant deux texture de pyrolusite, l'une en micro-baguettes désorientées et l'autre en baguettes prismatiques millimétriques, aciculaires.



Paramètres de pics de l'hématite en filon (H3-Hém)								
d (Å)	3,680	2,701	2,516	2,206	1,695	1,600	1,487	1,453
I	1901	5373	6248	1374	2252	455	1395	1858
I/I <sub>0</sub> (%)	35	100	116	26	42	8	26	35
η	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
FHWH	0,38	0,41	0,24	0,41	0,44	0,61	0,32	0,29
R <sup>2</sup>	0,95	0,94	0,99	0,93	0,96	0,84	0,92	0,92

Figure V.43 : Diffractogramme de l'hématite botryoïdale en stockwerk (sur poudre).

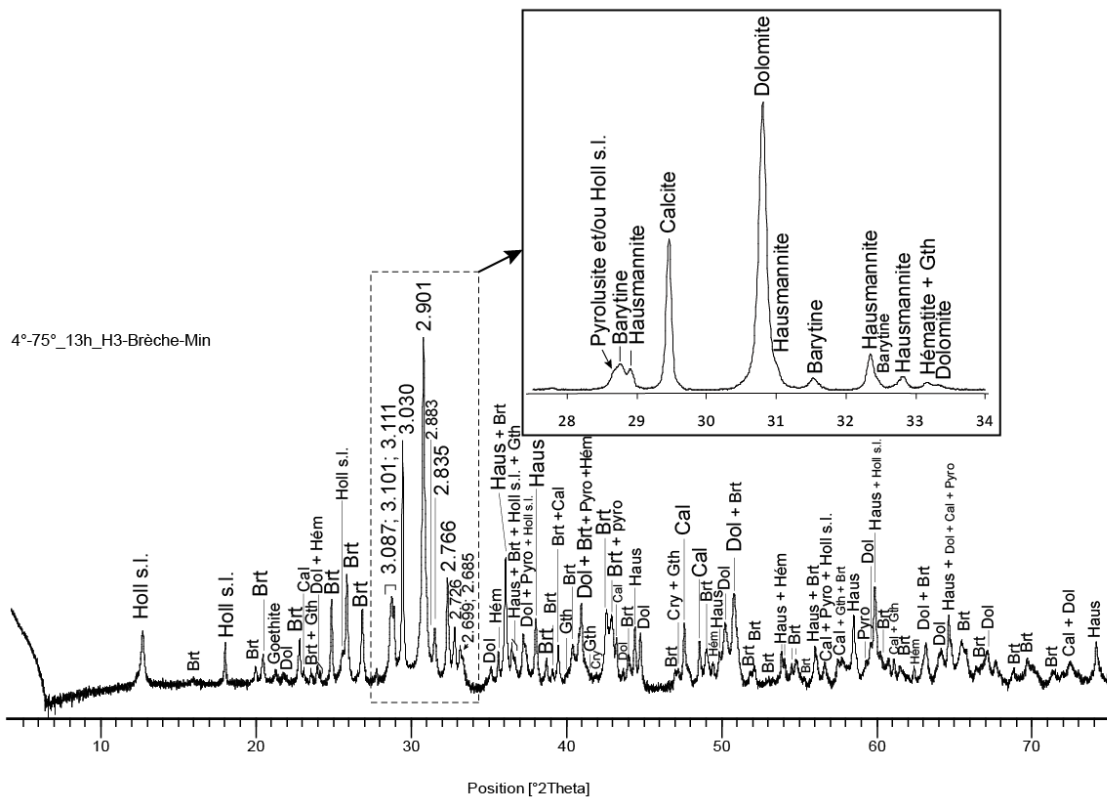
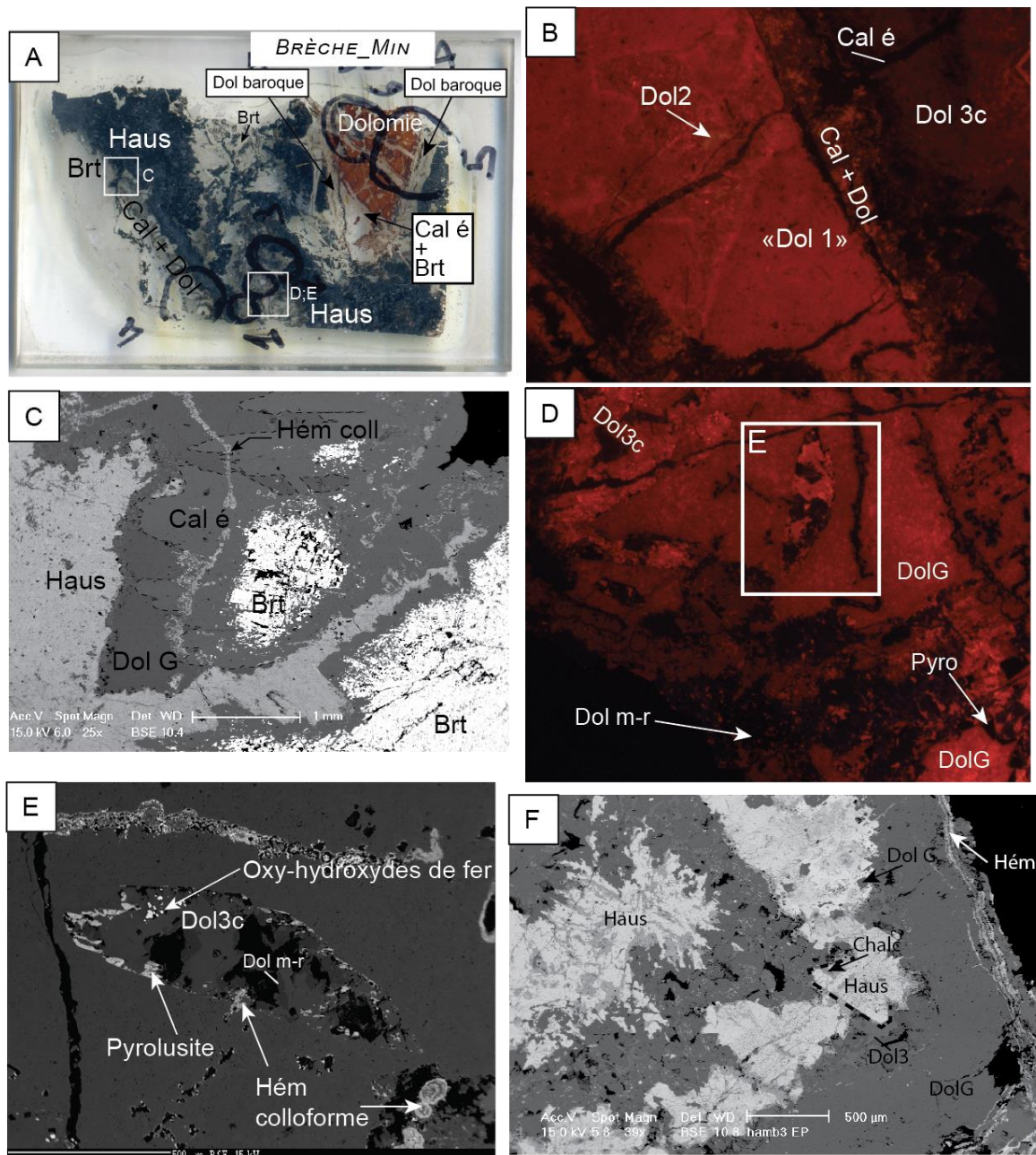
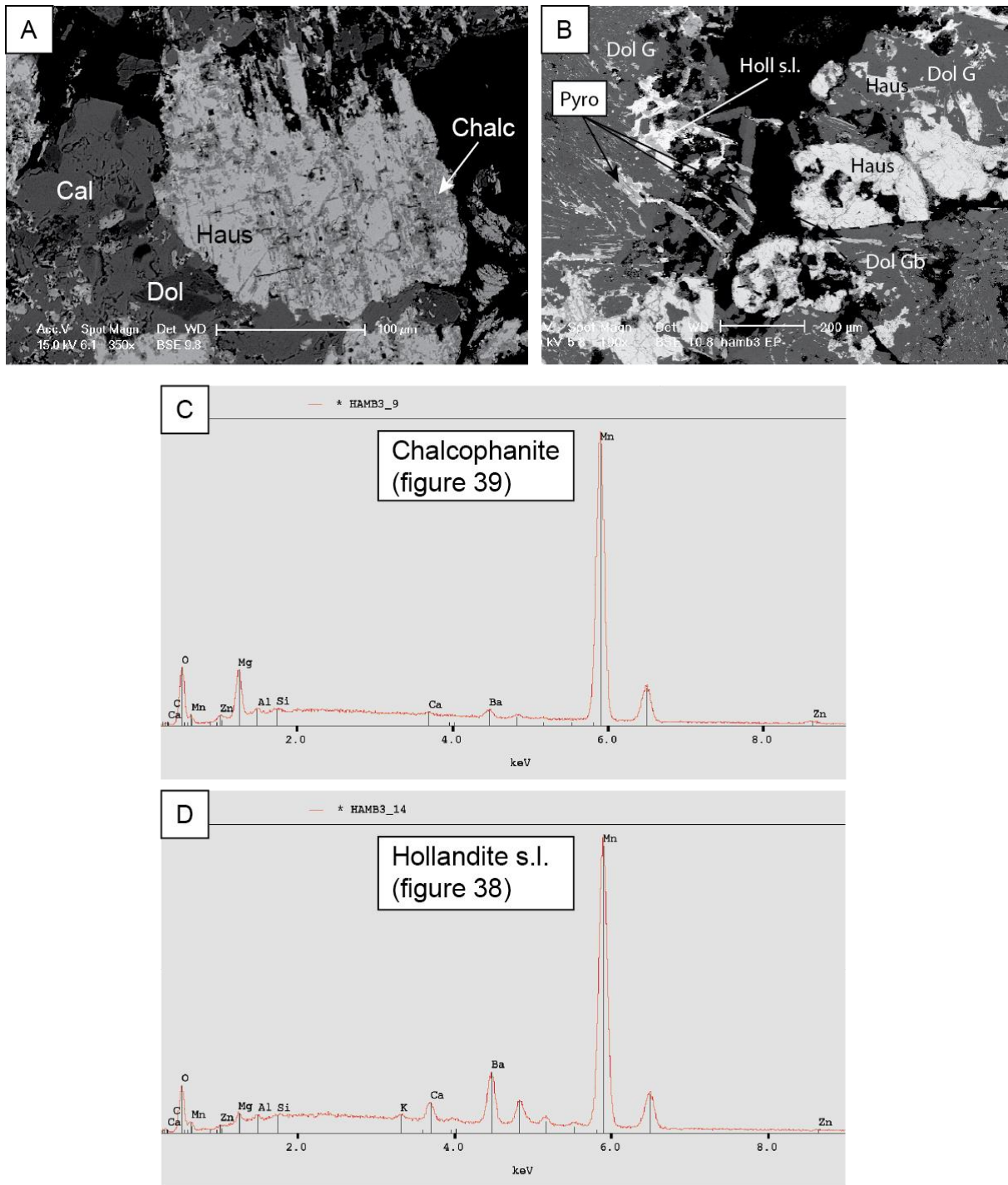


Figure V.44 : Diffractogramme de la minéralisation bréchiqie minéralisée en manganèse (Brèche\_Min).



**Figure V.45 =** Minéralogie des minéralisations bréchiées minéralisées en manganèse ; A = scan d'une lame mince de l'échantillon *Brèche\_Min* illustrant le fait que la minéralisation se développe autour d'un claste de la dolomite chocolat 2 (aspect orangé et mouchetures) lui-même bordé par une dolomite laiteuse isopaque ; B = photo CL illustrant la discontinuité entre le claste dolomitique et la dolomite tardive qui l'entoure qui, bien que terne en CL n'est pas nécessairement riche en Mn, dans le claste se trouve une phase de dolomite à zonation jaune-verdâtre rappelant Dol 2 ; C = Image MEB-BSE sur laquelle il est possible d'observer de grandes plages de barite altérée par la phase de calcite éteinte (Cal é), une phase de dolomite microcristalline borde cette assemblage, ainsi qu'une large plage d'hausmannite qui semble mouler la barite ; D = photo en CL illustrant la diversité dolomitique de l'échantillon, ici nous distinguons la Dol G, le plus souvent microcristalline mais laiteuse claire en LPNA, contrairement à Dol 1, de Dol G b qui forme des cristaux grossiers plus ou moins zonés à extinction roulante (baroque), cette DolGb est altérée par une phase de dolomite éteinte qui rappelle Dol m-r, à l'interface entre DolGb et Dol G se trouve des phases d'oxydes de manganèse, en bas à droite, pyrolusite ; E = image BSE illustrant la précipitation de DolGb dans ce qui semblerait être une porosité secondaire laissée par l'altération d'une phase d'hausmannite précoce ; une phase de pyrolusite est observable à l'interface entre ces deux dolomites ; F = image MEB-BSE où apparaît une succession hématite (vérifiée au Raman) ; Dol G et Dol 3, il est difficile dans ce domaine bréchié de définir la relation entre la dolomite et les phases minéralisées, d'autant que l'hausmannite automorphe est altérée par les carbonates voisins.



**Figure V.46** = Présentation des phases de manganèse secondaires dans les minéralisations bréchiques ; A = image MEB-BSE où figure l'altération de l'hausmannite et son remplacement partiel par une phase de chalcophanite dont un spectre EDS est présenté en C ; B = Image MEB-BSE d'une association hausmannite, dolomite tardive grossière (Dol Gb et/ou Dol 3) et, associée à la pyrolusite, en blanc très claire, se trouve une phase d'hollandite ; en D se trouve un spectre EDS d'Hollandite s.l. observé dans la minéralisation bréchique.

#### iv. Minéralisation en indices éparses

Un certain nombre de domaines (H2, H4, HB1 ; Fig.1) présente des minéralisations en dioxyde de manganèse (pyrolusite) isolées des autres phases d'oxy-hydroxyde de manganèse, et de fer (parfois associées à de l'hématite en micro-feuillet). Souvent dans des fractures, ces minéralisations imprègnent la dolomie encaissante (figure V.47A). Ces fractures sont accompagnées d'une phase de dolomite (Dol 3c) caractérisée par des rhomboèdres zonés, ternes en CL.

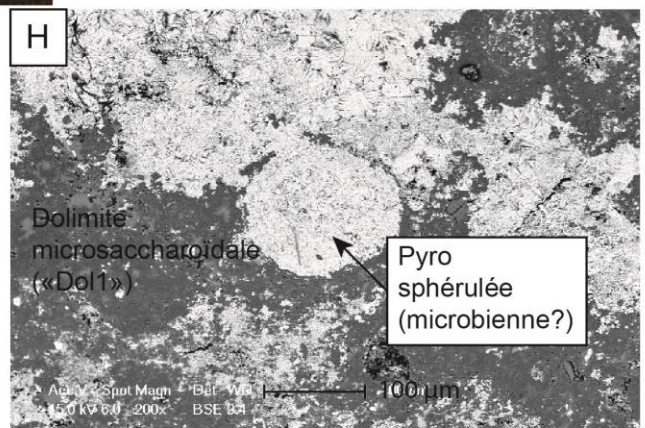
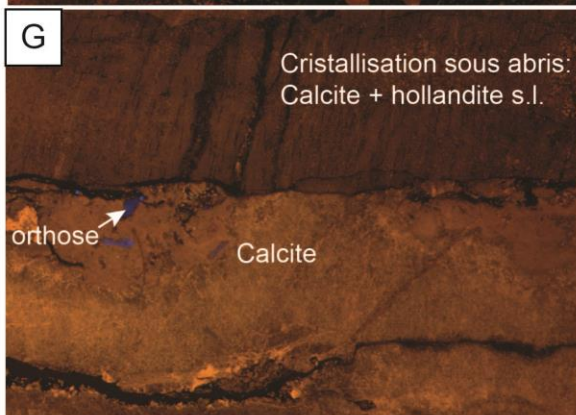
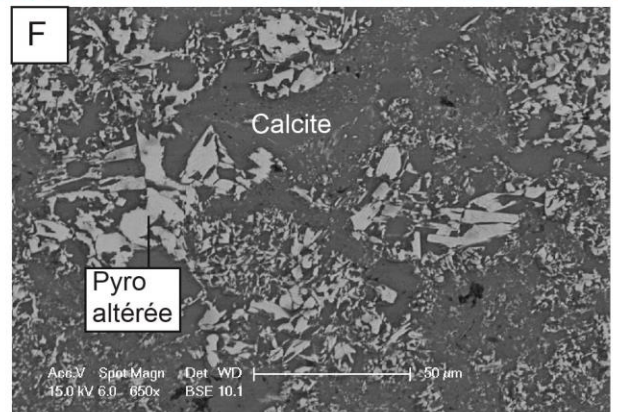
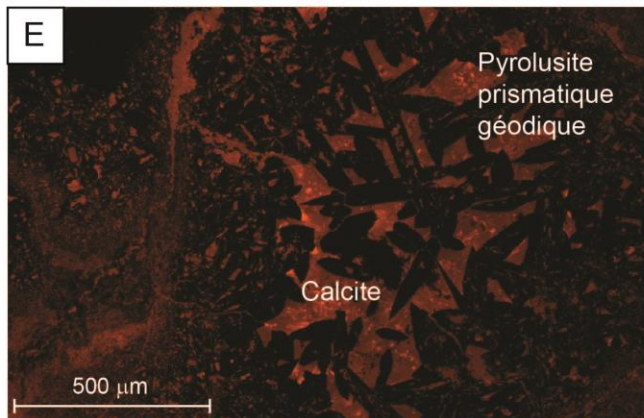
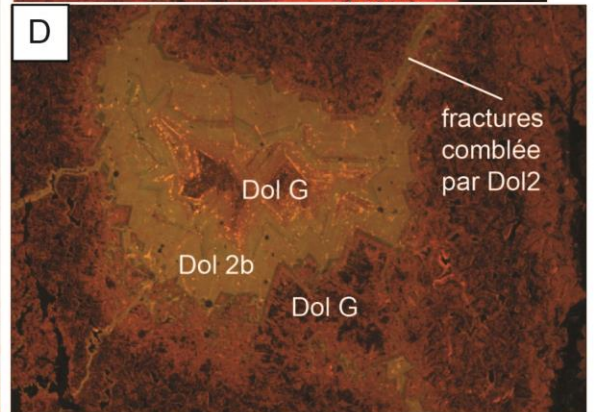
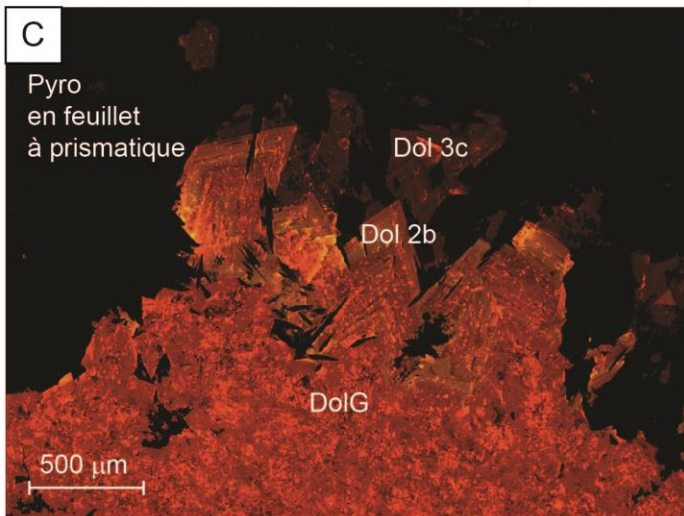
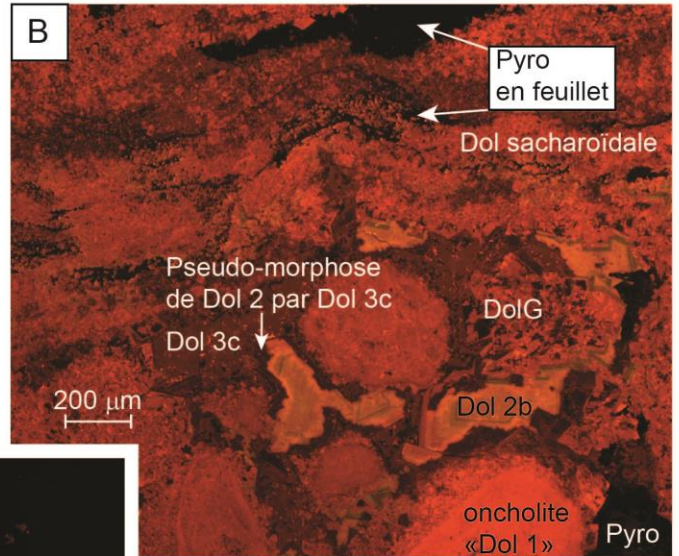
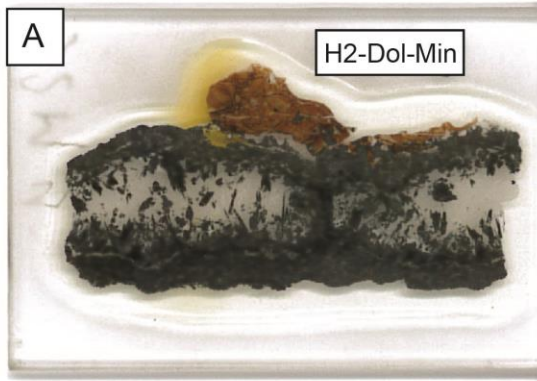
Dans la dolomie encaissante de nombreuses textures dolomitiques sont observables en plus de celles correspondant à l'imprégnation de Dol 3. La dolomite apparaît sous forme de micro-saccharoïdes, qui composent les éléments sédimentaires, tels que les oncolithes, dont la structure est effacée. Apparaît également une dolomite en saccharoïde autour des oncolithes. Le passage d'une texture à une autre est flou, d'autant qu'il n'y a aucune différence de couleur ou d'intensité en CL. Une autre texture, affectant les cristaux dolomitiques les plus grossiers est caractérisée par une forte hétérogénéité en CL. Très présent à la base de la Dol 2, en ciment entre les éléments sédimentaires, elle affecte également certaines zonations de la Dol 2. Cette dolomite en altération à également une teinte orangée en CL. Cette dolomite orange est donc considérée comme une Dol G qui est donc issue d'un remplacement de phases carbonatées préexistantes. Ses textures sont très variées, de microsaccharoïdale à saccharoïdale car elle conserve la texture de la phase qu'elle remplace. Ce type de modification minéralogique est très fréquent dans les phases dolomitiques diagenétiques.

La Dol 2 qui se trouve en ciment dans la dolomie déjà légèrement destabilisée par Dol G, également altérée par la Dol 3. Cette Dol 3 très corrosive est notée Dol 3b. Elle remplace Dol 2 (à cette interface se développent des aiguilles micrométriques d'oxy-hydroxydes de manganèse) par pseudomorphose et a une teinte terne en CL due à sa richesse en Mn. Une dolomite de blocage (Dol 3c), parfois montrant des zonations mais souvent en plage uniforme, est identique à la dolomite qui se trouve au cœur de la veine recoupant la dolomie très recristallisée.

La pyrolusite, qui précipite là où se trouve une Dol 3b altérant Dol2, semble être liée au processus de déstabilisation de Dol2 par Dol 3 (Fig. V.47C). Cette pyrolusite montrant de belles baguettes prismatiques recoupe bien Dol 2b mais très rarement Dol G saccharoïdale qu'elle moule (Fig. V.47b et C).

Dol 2 se trouve également en remplissage de fractures ce qui permet de supposer qu'elle est également associée à de processus post-sédimentaires (Fig V.47D). Nous distinguerons cette dolomite, (Dol 2b), à zonations verdâtres grossières, associée à de la fracturation (comme dans le domaine bréchiq ue de Hamaraouet) de la Dol 2a qui est en remplissage de « birds-eyes » ou en ciment moins développé que Dol 2b. C'est probablement cette phase Dol 2a qui est la plus soumise à l'altération via Dol G comme il a été possible de l'observer à l'interface entre la minéralisation en mamelons de la pyrolusite et la dolomie (*H3-Min2*).

Près de Hambéida se trouvent également des minéralisations où se trouve exclusivement de la pyrolusite, présentant toujours les mêmes caractéristiques, avec de belles formes en baguette, ici en développement géodique. Dans ce domaine, la calcite arrive par l'intermédiaire des fractures (Fig V.47E et F). Cette calcite, jaune en CL, remplace la dolomite qui initialement accompagnait vraisemblablement la pyrolusite. De plus, elle entraîne l'altération de la pyrolusite (Fig. V.47G). Cette calcite s'observe également dans des recristallisations sous abris où elle est associée à des phases d'hollandite qui se développent en dendrite dans les clivages de la calcite.



**Figure V.47 :** Observations des échantillons montrant de légers indices de minéralisation ; A, B, C et D proviennent de la même zone (H2) ; A = scan d'une lame mince de l'échantillon *H2-Dol-Min* où le développement filonien de la minéralisation est observable ; B, C et D = photo en CL ; B indique les phases observables dans l'encaissant dolomitique recristallisé ; C montre bien l'enchaînement des principales phases dolomitiques et la pyrolusite à l'interface entre Dol 3c et Dol 2 ; D montre le caractère filonien de Dol2 ; E, F et G sont des observations de la partie calcitique de HB1 ; E = Photo en CL montrant la calcite jaune qui imprègne tout l'échantillon et la pyrolusite en baguettes prismatiques géodiques ; F = image MEB-BSE où la calcite est en altération de la pyrolusite ; G = image en CL d'un échantillon à H2 où l'on peut observer une recristallisation sous abris associée à des oxy-hydroxydes de Mn ; la calcite jaune imprègne et recristallise toute la roche encaissante ; H = image MEB-BSE d'une phase de pyrolusite en sphérule, dans un indice de minéralisation en imprégnation de dolomie à HB1 (*HB1-Min2*).

## **V.C : PARAGENESE DE LA MINERALISATION EN MN DE BOUARFA: EVOLUTION MINERALOGIQUE DEPUIS LA DOLOMITISATION SEDIMENTAIRE A L'EVOLUTION DE LA MINERALISATION.**

### **C.1) La minéralisation de manganèse de Bouarfa et son encaissant**

La compilation des observations de terrain et de laboratoire permettent de proposer une évolution de la minéralisation. Les principales phases minérales observées pour chaque site sont résumées dans le tableau 1. De rares phases minérales font la spécificité de certains domaines, comme la manganite et la Ca-rhodochrosite d'Aïn Béida. Le domaine minéralisé d'Aïn Béida comporte aussi très peu de phases ferrifères. A part ces deux points il y a très peu de différence entre les sites minéralisés (tableau V.1).

Ces observations indiquent qu'un événement minéralisateur s'est produit à l'échelle régionale et est commun aux différents sites. Cependant, l'absence d'oxy-hydroxyde de fer massif à Aïn Béida (seule l'hématite en micro-feuillets est décrite) et l'importance de leur présence à Hamaraouet suggère soit qu'un événement minéralisateur plus localisé a eu lieu soit qu'il y a une évolution spatiale de la minéralisation qui peut être due à l'évolution de la chimie des fluides minéralisateurs entre Hamaraouet et Aïn Béida au cours de la formation du gisement. Plusieurs épisodes minéralisateurs semblent être à l'origine du gisement actuel et des témoins de chacun sont observables dans tous les types de minéralisations. Les oxy-hydroxydes de fer et la dolomite sont des marqueurs fiables de ces événements. L'un d'entre eux est clairement lié à un ou plusieurs épisodes de fracturation souvent associé(s) à un remplissage de dolomite baroque. Or la dolomite baroque est une phase qui se met en place dans des conditions particulières de sursaturation des fluides par rapport à la dolomite (Searl, 1989). Ces conditions peuvent être atteintes à des températures relativement hautes (minimum 60°C à 80°C ; Radke & Mathis, 1980) où la dolomite ne s'observe que sous cette forme baroque (Machel, 2004). Les analyses isotopiques en éléments stables peuvent permettre de trancher sur ce point (Searl et Fallick, 1990).

Le tableau 1 indique également que de nombreuses phases observées dans la dolomie chocolat 2 sont présentes, bien que parfois plus développées, dans les échantillons minéralisés. Certaines de ces phases sont par ailleurs clairement postérieures ou associées à la minéralisation (ex : Dol G ; Dol 3b et Dol 3c). Ainsi, la minéralisation, qui s'est logée dans l'unité de dolomie chocolat 2, a probablement affecté les phases carbonatées initiales de cette unité et ceci même dans les zones où nous avons considéré que nous prélevions uniquement l'encaissant. Notre échantillonnage dans la dolomie encaissante était alors peut-être trop près de la minéralisation pour pouvoir bien étudier les propriétés de l'hôte sain. Seule l'unité de dolomie chocolat 1 comporte des phases dolomitiques qui diffèrent de celles accompagnant la minéralisation par la présence permanente de Fe (et Mn) détectable en EDS.

**Tableau V.1 : Table des phases minérales présentes dans chaque site composant le domaine minéralisé en Mn de Bouarfa.**

PHASES AUTHIGÈNES	FORMATIONS							
	Dolomie chocolat 1	Dolomie chocolat 2	Brèches non métallifères	Minéralisations d'Ain Béida	Minéralisations massives d'Hamaraouet	Fractures et Minéralisations bréchiques	Indices mineurs de minéralisation	
Dolomite ferro-manganésifère	x						x	
Dolomite microcristalline ou saccharoïdale (Dol 1)		x	x			x	x	
Dolomite à zonation verdâtre sub-baroque (Dol 2a)		x	x				r	
Oxy-hydroxydes de fer colloformes (Gth1)					x	?	?	
Dolomite à zonation verdâtre baroque dans fractures (Dol 2b)		x	x			x	x	
Barytine				x		x		
Hausmannite				x	x	x		
Manganite				x				
Dolomite fibreuse luminescente associée aux couches rouge (Dol Ga)					x	x		
Dolomite grossière (Dol Gb)		x	x	x	x	x	x	
Dolomite baroque orangée en fracture (Dol 3a)		x	x	x	x	x	x	
Dolomite riche en Mn en remplacement de Dol2b (Dol 3b)		x	x					
Ca-Rhodochrosite				x		r		
Pyrolusite en feuillets				x	x	x	x	
Dolomite baroque rouge-orangée zonée (Dol 3c)		x	x		x	x	x	
Pyrolusite trapue en baguettes				x	x	x	x	
Hématite argileuse				x	x		x	
Oxy-hydroxydes de fer en baguettes					x	x		
Grande veine de goéthite						x		
Hématite botryoïdale tardive					x	x		
Calcite jaune CL		x	x	x	x	x	x	
Chalcophanite					x	x		
Cryptomélane					x	x		
Hollandite groupe			x		x	x	x	
Dolomite en micro-rhombôidre					x	x		
Calcite éteinte			x		x	x		
Hématite colloforme			x					
apatite	x			x	x	x	x	
phyllosilicates	x			x	x	x	x	

Ordre pseudo-paragénétique

Minéralisations de Mn  
 Minéralisations de Fe

? = identification incertaine

## C.2) Scénario paragénétique et caractérisation des événements minéralisateurs

Le scénario paragénétique est illustré sur la figure V.48 où la succession des différentes phases minérales est présentée. Ce scénario est expliqué ci-dessous :

### i. Sédimentation lagunaire

Les séries sédimentaires de la région d'Hamaraouet sont composées d'une succession de bancs arkosiques et de niveaux de dolomie plus ou moins épais. La présence de passages gypseux dans les sables, le passage de faciès oolithiques à oncolithiques et les textures de dolomite microcristalline (Dol 1a) sont caractéristiques d'un environnement de plateforme peu profonde, lagunaire, propice à la formation d'une dolomie pénécotemporaine à la sédimentation (Land, 1985 ; Jones & Renault 1994 ; Machel, 2004 ; Arenas-Abad et al., 2010). La présence de pisolithes dont les laminations restent apparentes pouvant atteindre des tailles centimétriques (Fig. V.6 et V.9A1) indique une possible activité bactérienne (Jones & Renault 1994 ; Folk & Chafetz, 2000). De plus les birds-eyes qui forment les nombreuses mouchetures carbonatées sont typiques de ce type d'environnement où la formation d'évaporite est vite remplacée par la mise en place de dolomite (Machel, 2004). Certaines phases de dolomite (Dol 2a) formant de beaux rhomboédres en ciment de plusieurs dizaines de microns marquent un événement dolomitique diagenétique plus tardif mais dont les caractéristiques texturales ne suffisent pas à établir s'il s'agit d'une diagenèse précoce ou du début de mésogénèse.

Aucun faciès observé ne comporte d'oxy-hydroxydes de manganèse et/ou de fer oncolithiques/pisolithiques et aucun niveau à black shales n'a été observé. Les oxy-hydroxydes en ciments sont rares et sont localisés aux interfaces entre dolomie et fissures (Fig. V.42). Or, dans les minéralisations manganésifères d'environnement marin peu profond, il est commun d'observer ces formations (Force et Canon, 1988 ; Frakes & Bolton, 1992 ; Ostwald, 1992 ; Fan et al., 1999a,b ; Liu



et Xue, 1999 ; Du et al., 2013). De plus, nous n'avons observé aucune phase de carbonate de manganèse d'origine sédimentaire. En revanche la dolomite composant les facies dolomitiques actuels de l'unité dolomitique 1 et 2 présente un enrichissement en Mn (fortement luminescente en CL avec des teintes orangées, observations MEB-EDS) et également en Fe dans le cas de l'unité de dolomie chocolat 1 (Fig. V.5). Ces observations témoignent d'un probable enrichissement en Mn inhérent à l'environnement de sédimentation lagunaire. Nous avons pu également observer qu'un événement de dolomitisation de grande échelle (de Hamaraouet à Aïn Béida) affecte la série de dolomie chocolat 2. Cet événement qui se caractérise par la mise en place de phases de dolomite grossière formant de beaux rhomboédres parfois baroques semble effacer partiellement les faciès sédimentaires initiaux. L'effacement partiel est par ailleurs indicateur que les facies initiaux étaient bien dolomitisés (Machel, 2004). L'existence de pisolithes comportant initialement des recouvrements d'oxy-hydroxydes de Fe et ou Mn ayant été altérés par la dolomitisation tardive n'est donc pas exclu. Ces enrichissements éogénétiques sont d'autant plus fréquents dans les environnements lagunaires (Jones & Renault 1994 ; Giresse et al., 1998).

## ii. Minéralisation primaire

Une première phase de minéralisation se met en place, composée d'oxy-hydroxydes de fer, principalement goethite, colloforme-rubannée qui entoure la dolomie hôte sans nécessairement l'imprégner. Il en est de même pour les phases de barite, hausmannite et manganite qui sont clairement associées entre elles. En revanche la relation avec la goethite est moins évidente. La relation entre cette première minéralisation et la dolomie hôte est assez mal définie mais l'observation macroscopique et microscopique à H3 montre que ces phases semblent se développer autour de clastes de dolomie encaissante. Cependant ces arguments sont à prendre avec précaution car les zones en question sont fortement affectées par des phases plus tardives qui semblent particulièrement altérer la manganite qui n'apparaît pas à Hamaraouet. Pouit et Jouravsky (1965) décrivent également la présence de blocs de calcaires dolomitiques dans les canaux minéralisés d'Aïn Béida.

Les phases minérales principales composant cette minéralisation primaire sont la manganite, l'hausmannite et la barite. Ces phases sont indicatrices d'une précipitation dans un environnement alcalin faiblement oxydant à réducteur. D'un point de vue thermodynamique la manganite suivie de l'hausmannite sont stables dans la colonne d'eau, de 150 m à 600 m (Grill, 1982 ; Gramm-ospov, 1997). Cependant une telle bathymétrie n'est pas cohérente avec l'environnement sédimentaire des dépôts sinémuriens de Bouarfa. Dans les contextes métallogéniques, manganite hausmannite et barite sont le plus souvent associées à des modèles impliquant l'intervention de fluides minéralisateurs diagenétiques d'origine hydrothermale volcanogénique ou à une circulation de fluides en profondeur (Hewett, 1972 ; Roy, 1988 ; Nicholson, 1990 ; Gutzmer & Beukes, 1996 ; Dill, 2013). Certains cas en revanche font mention de précipitation de manganite en milieu marin anoxique peu profond, influencée par des apports de fluides hydrothermaux, sous forme d'ooïdes ou dans des marnes, associée à de la rhodochrosite (Hewett, 1972 ; Fan et al., 1999a ; Roy, 2006). La Ca-rhodochrosite observée à Aïn Béida présente des relations texturales avec la manganite et autres phases ; ceci semble indiquer que la Ca-rhodochrosite est tardive et donc n'est pas un précurseur de la minéralisation en oxyde. De plus elle est observable de rares fois à Hamaraouet en association avec des zonations de Dol 3 riche en Mn.

Il est donc possible d'après la littérature que cette minéralisation primaire se soit mise en place assez tôt dans l'histoire diagenétique du bassin de Bouarfa voire soit pénécemporaine de la sédimentation, moyennant l'intervention d'une activité hydrothermale et/ou microbienne aidant la précipitation et stabilisation du Mn dissous (Ostwald, 1990 ; Mandernack et al., 1995 ; Brouwers et

al., 2000). Bien qu'une oxydation catalysée par l'activité bactérienne entrainerait également la mise en place de pyrolusite en structure microbiennes (Ostwald, 1990). Or une des difficultés rencontrées ici est de pouvoir déterminer avec certitude l'existence d'une pyrolusite primaire. La présence de pyrolusite « microbienne » qui pourrait donc en être un témoin n'a pas été identifiée de manière significative. Seules de rares occurrences de pyrolusite en indice mineur laissent supposer l'existence de textures microbiennes (Fig. V.47H).

D'après Pouit et Jouravsky (1965) la minéralisation en canaux d'Aïn Béida contient des clastes de dolomie ce qui indique également qu'elle n'est pas directement associée à la mise en place de la série sinémurienne encaissante (Chapitre II.B.4 : Fig. II.20C).

Rappelons que cette minéralisation est principalement bien conservée à Aïn Béida (sous forme de canaux dont l'origine reste à discuter), et en revanche à Hamaraouet elle semble très altérée et n'affecte pas toute la colonne sédimentaire puisqu'elle n'apparaît ni dans le paysage ni sur le log sédimentaire de référence (Fig. V.2).

Cette minéralisation est recoupée et altérée par des phases de dolomite baroque qui marquent le début d'une seconde étape de minéralisation bien plus développée à Hamaraouet.

### iii. Minéralisation tardive de fractures

Un second épisode de minéralisation, plus évident à identifier du fait de sa relation avec un épisode de fissuration et de dolomitisation diagénétique tardive, est à l'origine de la mise en place d'un volume conséquent de dolomite baroque, pyrolusite, hématite en micro-feuillets, goëthite en baguettes et massive, ainsi que d'hématite botryoïdale. La première phase qui est associée à cette fracturation est la dolomite grossière non-planaire à baroque. Les caractéristiques de cathodoluminescence témoignent d'une teneur en manganèse relativement élevée. Cette épisode dolomitique est clairement responsable d'une déstabilisation de l'encaissant et surtout de la minéralisation primaire et tout particulièrement la barite (Fig. V.45), la goëthite colloforme (Fig. V.40C) et en moindre importance l'hausmannite. Notons que dans le domaine où cet épisode dolomitique a été le plus observé, la manganite est absente.

La pyrolusite est postérieure ou cogénétique à la mise en place d'une phase de dolomite baroque, précipitant en remplissage de porosité primaire ou secondaire de fractures, comme le reste des phases métallifères associées à cet épisode. Cependant deux types de précipitation de la pyrolusite sont reconnus : (1) cristaux sub-automorphes recoupant la minéralisation primaire riche en hausmannite (voir observations à H1), (2) baguettes prismatiques se développant en bordure de rhomboèdres de dolomite grossière à baroque (Dol 2b, Dol 3a&b, Dol G). Cette pyrolusite (2) est clairement liée à un apport filonien ou à une déstabilisation de dolomite diagénétique préexistante (Dol2). Il en résulte les formations mamelonnées et la pyrolusite fusiforme de la minéralisation en amas ainsi que la pyrolusite en prismes trapus d'Aïn Béida. Une seconde phase présente des textures différentes en micro-feuillets parallèles. Cette texture laisse souvent penser qu'elle est issue d'un remplacement d'une phase antérieure de dolomite. De plus des micros phases de pyrolusite sont observables à l'interface entre la Dol3b ou Dol3c et les phases antérieures (Dol 2b). Il est difficile de savoir avec certitude si ces deux textures sont des phases cogénétiques, pénécontemporaines ou bien distinctes. Le même problème se pose pour Dol 3c et la pyrolusite bien que Dol 3c semble bien postérieure.

D'un point de vue cristallographique, cette pyrolusite ne présente que quelques défauts de structure (défaut De Wolff) et d'après les analyses DRX est quasi entièrement composée de Mn tétravalent. Les défauts cristallins de Wolff peuvent être symptomatiques du fait que cette pyrolusite précipite en remplacement de phases carbonatées voire, comme cela se produit souvent, de manganite

(Champness, 1971 ; Yamada et al., 1986, von Plehwe-Leisen & Klemm, 1995 ; Michailidis, 1997). L'absence de manganite à Hamaraouet peut être due cet éventuel remplacement ce qui entrainerait une perte de volume de 17%. Les différences de texture de la pyrolusite peuvent alors s'expliquer par des environnements de précipitation différents, les uns précipitant en remplacement de la manganite ou de carbonates les autres en précipitation directe dans les ouvertures des fractures.

A la suite de cette pyrolusite qui borde et imprègne la dolomie hôte, se forment les couches rouges qui résultent de la précipitation d'hématite en micro-feuillet aux dépens d'une phase dolomitique grossière dédolomitisée. Ces couches rouges bordent les minéralisations de manganèse. A la suite de ces couches rouges à hématite en micro-feuillet se développe une phase de goethite en baguettes qui peut prendre des dimensions métriques et il en résulte la grande veine de goethite de H3. Une hématite botryoidale tardive est également associée à cet épisode qui apparait clairement postérieur à la mise en place de dolomite tardive (Fig. V.19F2 et V.41F). Les caractéristiques cristallographiques de cette hématite la présente toutefois comme une phase issue de la déshydratation d'une phase de goethite antérieure (Wolska & Schwertmann, 1989a ; voir chapitre VI.B).

La présence de phases d'oxy-hydroxydes de fer postérieures à une phase de pyrolusite n'est pas fréquente dans les modèles de minéralisation de manganèse, sauf certains BIF protérozoïques (exemple des Kalahari, Transvaal supergroup ; Gutzmer & Beukes, 1996) où ce phénomène fait suite à des modifications d'arrivée de fluides dans le système. Ceci s'explique en général car le Fe étant moins soluble que le Mn et au potentiel d'oxydoréduction plus faible aura tendance à précipiter en premier dans les environnements oxydants (Krauskopf, 1956 ; Hem, 1972 ; Chan et al., 2000). D'après Krauskopf (1956) si un fluide comporte les deux éléments, Fe et Mn, pour aucun environnement sédimentaire les processus inorganiques ne permettent la précipitation du manganèse avant celle du fer à moins que le rapport Mn/Fe ne soit très élevé.

Les phases de dolomite associées à cet épisode sont nombreuses et présentent des marques de déstabilisation tardive. La phase très particulière Dol G est le principal marqueur de cette déstabilisation des phases de dolomite. La phase Dol 3b, riche en manganèse et qui est clairement en altération de la Dol 2b marque aussi un épisode de déstabilisation dolomitique important. Elles sont également marqueurs de l'existence de plusieurs arrivées de fluides via des fractures. Ces successions dolomitiques ce sont clairement associées à la mise en place de la pyrolusite et de l'hématite en micro-feuillet, qui est similaire à ce qui est observable dans les cas de dédolomitisation.

Notons que ces phases métallifères qui souvent se développent en bordure de dolomites baroques plus anciennes, ne se succèdent pas de façon systématique. Des variations minéralogiques spatiales s'observent, résultant de la présence d'hématite botryoidale au contact du tapissage de dolomite baroque à l'instar de la pyrolusite en baguette. Par endroit, comme à H2, il est possible de trouver une absence de minéralisation dans les brèches. L'hypothèse est qu'à chaque phase correspond un épisode de fracturation distinct.

Cette séquence de minéralisation se termine avec la précipitation d'une phase de dolomite en micro-rhombôdre à bordure sub-plane et d'une phase de calcite éteinte en CL. Ces phases altèrent une bonne partie des phases préexistantes.

La période de temps qui sépare les deux types de minéralisation (primaire et de fracture) est très difficile à estimer. Elle se distingue dans un premier temps minéralogiquement (bien que de rares cas d'association entre pyrolusite et hausmannite sont observables) et géométriquement mais rien ne permet de certifier qu'elles sont issues d'évènements minéralisateurs radicalement différents. Ce qui est en revanche clairement défini est que le gisement de Bouarfa se met en place via une succession d'arrivées de fluides minéralisateurs.

L'une des questions qu'il convient de soulever est la relation de la minéralisation avec la dolomie encaissante. Il y a une importante fracturation et bréchification qui sont liées à cette

minéralisation. La plupart des cas de pseudomorphose par les phases métallifères fait principalement référence au remplacement de phases dolomitiques en rhomboédres grossiers, baroques, donc tardives. Or la minéralisation de Bouarfa n'a pas seulement un aspect filonien, elle imprègne bien la dolomie et même dans certains cas suit la stratification (d'après Pouit et Jouravsky, 1965). C'est pourquoi nous proposons que la minéralisation fasse suite ou s'accompagne d'une étape de dissolution/bréchification/karstification de la dolomie encaissante, libérant ainsi une importante porosité secondaire qui est dans un premier temps comblée par les phases de dolomites tardives. Il est également intéressant de constater que la minéralisation n'imprègne pas les formations arkosiques. Cela est en accord avec l'idée que la dolomie est un piège pour la minéralisation. Cependant Pouit et Jouravsky (1965) font mention de filons minéralisés en hausmannite affectant l'unité arkosique supérieure.

#### iv. Altération de la minéralisation

Une phase de calcite tardive, associée à un épisode de fracturation vient altérer une grande partie de la formation sinémurienne de la région de Bouarfa. Elle affecte la dolomie de la zone entre Aïn Béida et Hamaraouet (HB1) jusqu'à la pointe Sud de la région d'Hamaraouet. A cette calcite sont associées des phases d'oxy-hydroxydes de manganèse tel que la cryptomélane et hollandite s.s. ainsi que de la chalcophanite. En effet ces phases sont observables en moindre proportion dans la région de Bouarfa. Elles attestent d'une altération tardive, supergène du gisement associée à un événement de fracturation qui permet la circulation de fluides entraînant une dédolomitisation ainsi qu'une altération météorique du gisement. Ces phases d'oxy-hydroxyde de manganèse se développent en épigénie de la pyrolusite et de l'hausmannite. L'altération supergène de pyrolusite en hollandite s.l. secondaire est fréquemment observée (Beauvais et al., 1987 ; Ostwald, 1992).

### **C.3) Les questions qui restent en suspens et les attentes de la géochimie et datation**

Cette approche minéralogique de la minéralisation de Bouarfa permet de mettre en évidence l'histoire multiphasées de ce gisement. Son histoire est influencée par une succession d'évènements réducteurs, basiques, de diagenèse tardive et par l'intervention de fluides allochtones et de fracturation. Mais de nombreuses questions restent sans réponses notamment concernant la place précise de ces évènements dans l'histoire diagenétique du bassin mésozoïque de Bouarfa et l'importance de la séparation entre les deux épisodes de minéralisation. En effet la minéralisation primaire semble être associée à une histoire précoce. A l'inverse, la minéralisation secondaire étant liée à une importante histoire de fracturation pourrait appartenir à une histoire tardive étant donné que la région de Bouarfa est affectée par des épisodes de soulèvement cénozoïques.

Ainsi les études à venir devront nous permettre de voir s'il y a une distinction géochimique entre ces deux types de minéralisation et si la signature de différents fluides minéralisateurs est identifiable. Ce qui permettrait dans un second temps de caractériser les fluides minéralisateurs et leur(s) origine(s).

Afin de mieux comprendre l'évolution des nombreuses phases de dolomite, qui permettent souvent de fournir des repères paragenétiques, nous étudierons également plus en détail la géochimie de ces dolomites afin d'établir un modèle de dolomitisation *s.l.*

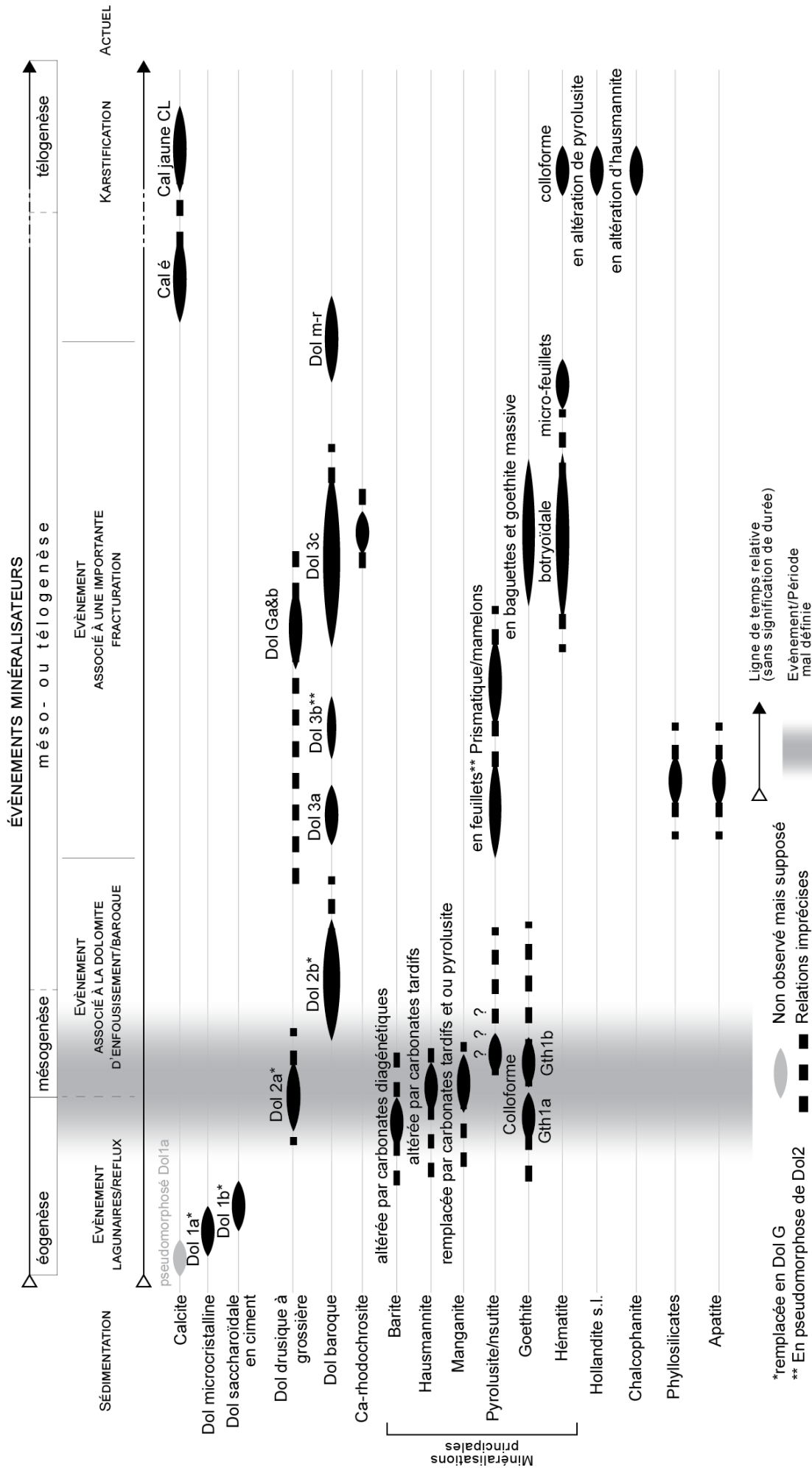


Figure 48 : Séquence paragenétique de la minéralisation de manganèse de Bouarfa

---

# Chapitre VI :

## Apports de la géochimie des éléments majeurs, traces et des isotopes stables dans l'établissement du modèle de mise en place du gisement de Bouarfa

*Caractérisations des fluides  
minéralisateurs et datation de la  
minéralisation*

---



## **VIA : CARACTERISATION GEOCHIMIQUE DE LA MINERALISATION DE BOUARFA**

### **A.1) Introduction :**

L'étude minéralogique du gisement de Bouarfa a montré que les trois types de minéralisation, amas d'Hamaraouet, brèches minéralisées et canaux minéralisés d'Aïn Béida, sont différenciables principalement (1) par la dominance de phases primitives d'oxyde de manganèse à Aïn Béida, telles que manganite et hausmannite mais dont l'origine reste discutable, tandis que (2) les phases tardives de pyrolusite et la présence plus importante d'oxy-hydroxydes de fer caractérisent le site d'Hamaraouet et semblent associées à des cycles de dédolomitisation/dolomitisation. Afin de déterminer les relations entre ces deux domaines (Hamaraouet et Aïn Béida) des analyses géochimiques ont été effectuées sur roches totales et directement sur les phases minérales majeures (pyrolusite, hausmannite, oxy-hydroxydes de fer et dolomites). Ces analyses permettent de caractériser géochimiquement les minéralisations primitives à tardives et ainsi apporter des éléments quant à la nature et l'évolution des fluides impliqués dans la mise en place de la minéralisation. Afin de comprendre les relations entre le gisement et son encaissant, des analyses géochimiques sur roches totales ont été réalisées sur l'encaissant dolomitique, les sables et le socle encadrant la minéralisation. Le tableau VI.1 présente tous les échantillons analysés et leurs caractéristiques minéralogiques. Parmi les échantillons de l'encaissant, nous distinguons le socle de micaschiste (1) des échantillons silicatés de type détritique (2, 3 et 4). L'encaissant carbonaté Sinémurien est représenté par 5 échantillons : (a) un échantillon, situé sous l'unité dolomitique 2, comportant une fraction silico-clastique importante cimentée par une phase de dolomite (5) ; (b) trois échantillons proviennent de l'unité de dolomie chocolat 2 sur le site d'Hamaraouet (6, 7 et 8) et (3) un échantillon représentatif des faciès dolomitiques d'Aïn Béida. Les échantillons minéralisés se distinguent selon leur minéralogie. Les échantillons 11 à 14 sont constitués de dolomite tardive, principalement Dol 3 et Dol G, tandis que les échantillons 15 à 21 sont principalement composés d'oxy-hydroxydes de manganèse. Les échantillons 22 à 25 comportent une fraction d'oxy-hydroxyde de fer importante. La localisation précise des échantillons est indiquée sur la carte de la figure VI.1.

### **A.2) Caractérisation géochimique en roche totale des domaines minéralisés de Bouarfa**

#### **i. Caractérisation des roches encaissantes : socle et séries détritiques proches et barres dolomitiques**

Les analyses géochimiques sur roche totale ont été réalisées au SARM. La méthode d'analyse est explicitée dans le chapitre III.B.3. Les résultats de ces analyses sont présentés de manière détaillée en annexe III. Les résultats principaux sont illustrés dans ce chapitre sous forme de spidergrammes présentant les concentrations des éléments traces et majeurs selon leur affinité géochimiques et normalisées à la croûte continentale supérieure (UCC) de Taylor et McLennan (1995).



Echantillons encadrant la minéralisation										
N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Echantillon	Socle H	B.A.rfa-y1	B.A.rfa-y2	Ark S	Grès H	Dol-C2-1	Dol-C2-2	Dol-C2-3	HB1-Dol	Cal-Ech
Descriptif	Socle schisteux	Bloc de granitoïde dans l'unité arkosique supérieure	Bloc de granitoïde dans l'unité arkosique supérieure	Unité arkosique supérieure	Grès à ciment dolomitique	Base de la dolomie chocolat 2	Dolomie chocolat 2 massive	Partie supérieure de la dolomie chocolat 2	Dolomie non minéralisée d'Ain Bèida	Calcite en cristallisation sous abri
Age	Paléozoïque Inf	Hercynien (?)	Hercynien (?)	Pliensbachien	Sinémurien	Sinémurien	Sinémurien	Sinémurien	Sinémurien	Sinémurien (Hôte)
Minéralogie	Quartz Feldspath Chlorite Zircon Apatite Muscovite Dolomite	Quartz Feldspath Biotite Muscovite Apatite Zircon Oxydes Fe-Ti	Quartz Feldspath Biotite Muscovite Apatite Zircon Oxydes Fe-Ti	Quartz Feldspath Biotite Calcite Apatite Zircon Oxydes Fe-Ti	Dolomite Feldspath Biotite Calcite Apatite Zircon Oxydes Fe-Ti	Dolomite Quartz Feldspath Oxydes Fe-Ti	Dolomite Quartz Feldspath Oxydes Fe-Ti	Dolomites Quartz Feldspath Oxydes Fe-Ti	Dolomite Quartz Feldspath Calcite	Calcite

Echantillons minéralisés en Mn et Fe															
N°	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Echantillon	HB1-Min	H2-Br-Dol	H2-Dol-Min	H2-Min	AB-1	AB-2	63-01	63-05	H1-Min1	H1-Min2	H1-Min3	H1-MinFe1	H1-MinFe2	H3-Hem	H3-Gth
Descriptif	Minéralisation dans la dolomie en dédolomitisation	Bèche non minéralisée	Minéralisation en filon et dolomie 2 à oolithes	Minéralisation en filon	Minéralisation d'Ain Bèida (couche grise)	Minéralisation d'Ain Bèida (couche brune)	Minéralisation en amas de la galerie 63	Minéralisation en amas de la galerie 63	Minéralisation d'Hamararouet	Minéralisation en amas d'Hamararouet	Minéralisation en amas d'Hamararouet	Minéralisation en amas d'Hamararouet	Minéralisation en amas d'Hamararouet	Veine d'hématite d'Hamararouet (H3)	Veine de goéthite d'Hamararouet (H3)
Age	Sinémurien (Hôte)	Sinémurien (Hôte)	Sinémurien (Hôte)	Sinémurien (Hôte)	Sinémurien (Hôte)	Sinémurien (Hôte)	Sinémurien (Hôte)	Sinémurien (Hôte)	Sinémurien (Hôte)	Sinémurien (Hôte)	Sinémurien (Hôte)	Sinémurien (Hôte)	Sinémurien (Hôte)	Sinémurien (Hôte)	Sinémurien (Hôte)
Minéralogie	Pyrolusite (prismes) Calcite Dolomite	Dolomite baroque Clastes dolomies Calcite	Pyrolusite (prismes) Dolomites tardives Dolomites	Pyrolusite (prismes) Dolomites tardives	Pyrolusite (prismes) Hollandite	Pyrolusite (prismes + crypto-cristalline) Rhodochrosite Calcite Barytine Hématite en microfossils	Pyrolusite (prismes + crypto-cristalline) Manganite	Pyrolusite (prismes + crypto-cristalline) Hausmannite	Pyrolusite (prismes + crypto-cristalline) Hausmannite Dolomites tardives Goéthite botryoidale Chalcophanite Cryptomélane Calcite	Pyrolusite (prismes + crypto-cristalline) Hausmannite Dolomites tardives Goéthite botryoidale Chalcophanite Cryptomélane Calcite	Pyrolusite (prismes + crypto-cristalline) Hausmannite Dolomites tardives Goéthite botryoidale Chalcophanite Cryptomélane Calcite	Pyrolusite (prismes + crypto-cristalline) Hausmannite Dolomites tardives Goéthite botryoidale Chalcophanite Cryptomélane Calcite	Goéthite botryoidales Hématite Hématite en spéculaire mic rofeuillelet Dolomites tardives	Hématite botryoidale	Goéthite massive

Tableau VI.1 : Description des échantillons analysés en roche totale indiquant l'âge des formations ou de leur encaissant (hôte). Le résumé minéralogique indique en gras les phases dominantes.

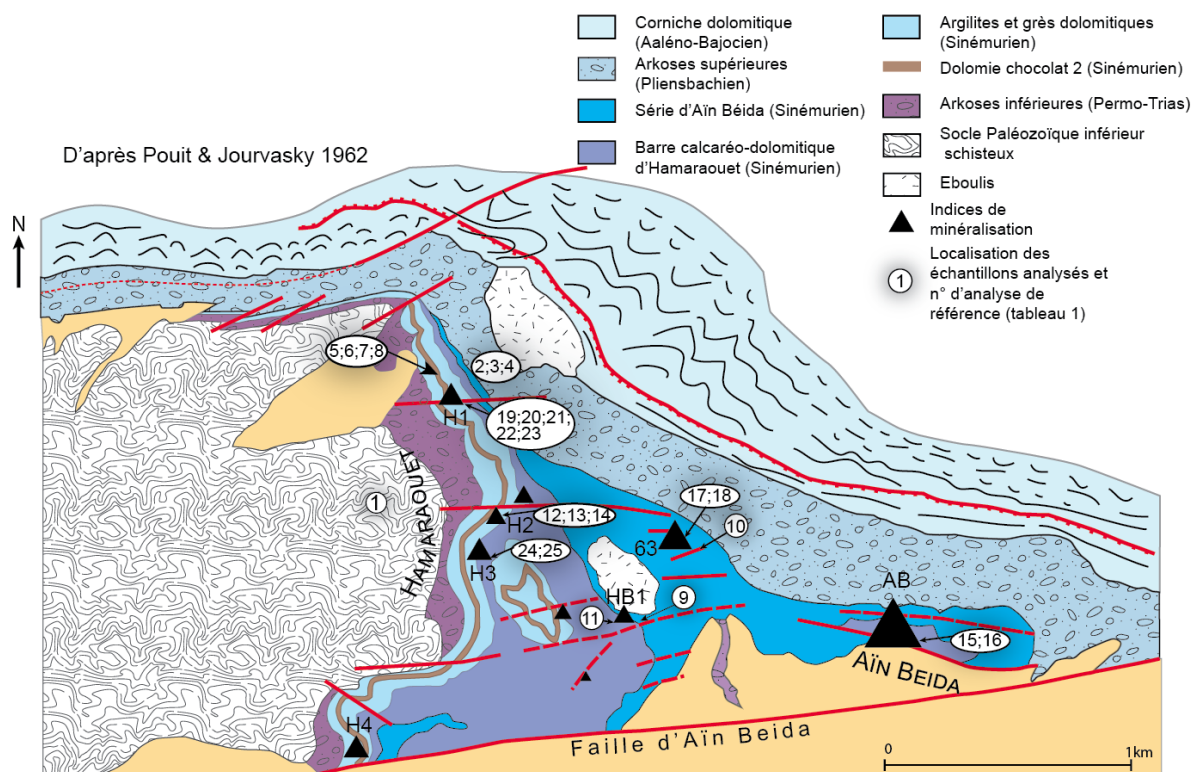


Figure VI.1 : Carte géologique schématique du district minier de Bouarfa (d'après Pouit et Jourvasky, 1962) avec la localisation des échantillons analysés en roche totale indexés selon leur numéro d'analyse (voir tableau VI.1).

Le socle du Paléozoïque inférieur mica-schisteux de Bouarfa montre des teneurs en éléments immobiles proches de celles de la croûte continentale supérieure (UCC) avec un appauvrissement marqué en Cr (figure VI.2). Il est appauvri pour la plupart des éléments mobiles, Mg et particulièrement Ca et Sr. Ce socle de Bouarfa présente un important enrichissement en As ( $13 \pm 1$  ppm), Co ( $52 \pm 2$  ppm) et U ( $11 \pm 1$  ppm), correspondant à 5 voire 10 fois l'UCC. Le socle est relativement pauvre en Mn et Fe (Mn :  $155 \pm 1,6$  ppm ; Fe :  $2,34 \pm 0,02$  pds%) ce qui n'est pas très étonnant compte tenu de sa minéralogie (pas d'observation d'oxydes de Fe/Mn/Ti).

Les roches de l'unité arkosique supérieure possèdent une signature géochimique bien différente du socle et d'un échantillon à l'autre (Fig. VI.2). De manière générale, ces roches sont appauvries en éléments immobiles et lithophiles. Les teneurs en Mn et Fe sont également très faibles dans les clastes de granitoïdes de l'arkose supérieure (Mn :  $89 \pm 8$  ppm ; Fe :  $0,22 \pm 0,02$  pds%). L'arkose dans son ensemble en revanche comprend des teneurs en Fe ( $0,89 \pm 0,01$  pds%) et surtout en Mn ( $743 \pm 37$  ppm) plus importante, bien que la teneur en Mn de cette dernière reste standard selon l'UCC. Les échantillons de sable arkosique se distinguent donc du socle de Hamaraouet par l'« anomalie positive » en Mn par rapport aux autres éléments sidérophiles, alors que le socle présente une « anomalie négative » en Mn.

Les sables ont des teneurs en éléments chalcophiles (principalement Zn, Cu et parfois As et Pb) très faibles par rapport à l'UCC (Fig. VI.2).

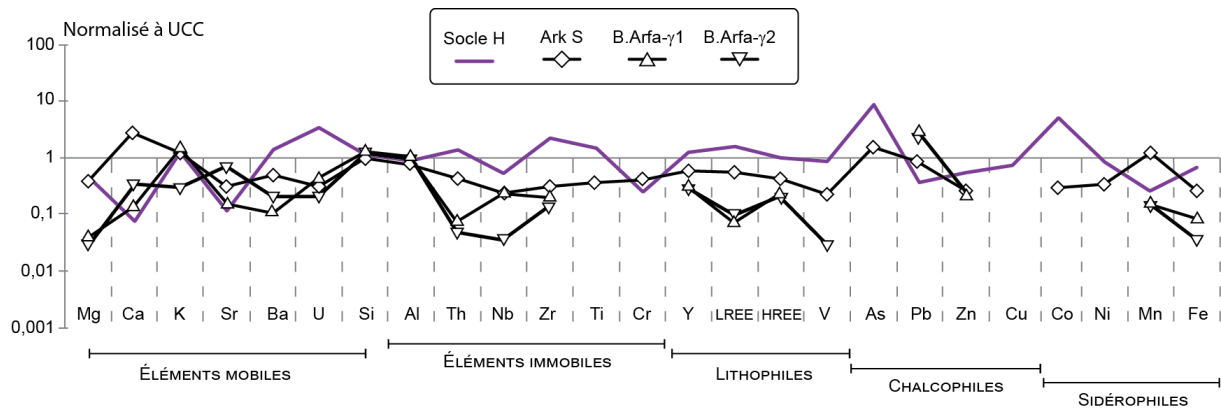
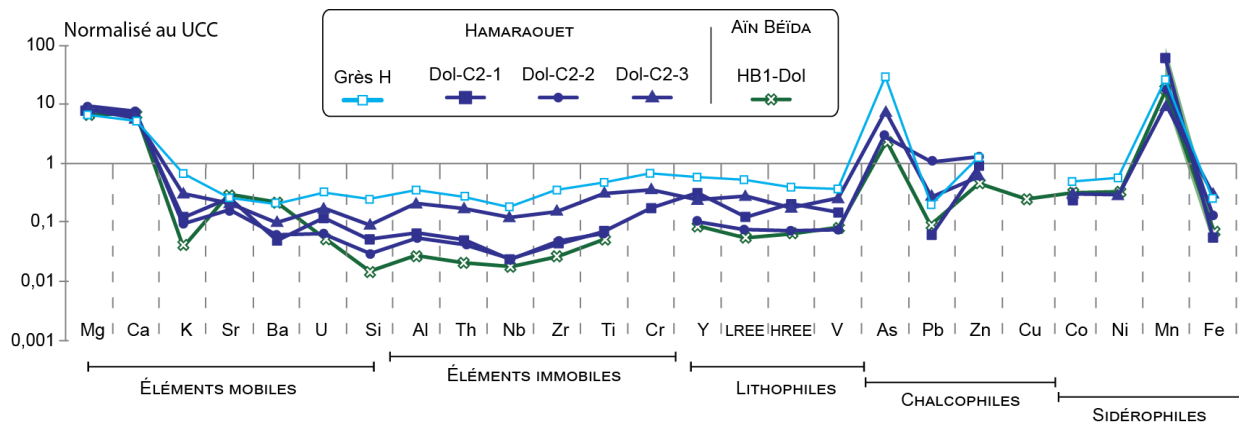


Figure VI.2: Spidergrammes normalisés à la croûte continentale supérieure des roches détritiques et du socle encadrant la minéralisation.

Les roches dolomitiques du Sinémurien présentent des signatures géochimiques homogènes (figure VI.3). Les spidergrammes ont des allures très similaires, les principales différences étant liées à des teneurs absolues variables. Pour les éléments mobiles, les échantillons montrent un appauvrissement en K faible (Grès H) à près du dixième de l'UCC (HB1-Dol). Un appauvrissement variable en Ba est également notable. Les valeurs en Sr sont relativement similaires ; Sr moyen =  $83 \pm 13$  ppm, la valeur la plus faible étant celle de Dol-C2-2 ( $60 \pm 1$  ppm). Tous les éléments immobiles et lithophiles ont des comportements semblables (Fig. VI.3). L'échantillon le plus riche en éléments immobiles et lithophiles (Grès H) est celui qui présente la fraction détritique la plus importante. Cet échantillon est également le plus riche en K. A l'inverse, HB1-Dol présente globalement les teneurs les plus faibles en éléments lithophiles et immobiles et également en K. Concernant les éléments chalcophiles, tous les échantillons semblent montrer un enrichissement en As, en suivant la même tendance que celle des éléments immobiles et du K. En revanche les échantillons présentent un comportement vis-à-vis du Pb qui apparaît indépendant de leur composante détritique. En effet l'échantillon le plus riche en Pb est Dol-C2-2 ( $21 \pm 1$  ppm) et le plus pauvre est Dol-C2-1 ( $1,2 \pm 0,1$  ppm). Seul HB1-Dol a une teneur en Cu ( $6 \pm 1,5$  ppm) supérieure à la limite de détection (5 ppm). Concernant les éléments sidérophiles, tous les échantillons ont des teneurs en Mn très élevées, à plus de 10 fois l'UCC tandis que les teneurs en Fe sont relativement faibles. Les teneurs en Mn varient entre  $0,57 \pm 0,01$ wt% (Dol-C2-3 = toit de la dolomie chocolat 2) et  $3,65 \pm 0,01$ wt% (Dol-C2-C1 = base de la dolomie chocolat 2) ; les teneurs en Fe, du même ordre, varient entre  $0,20 \pm 0,04$ wt% (Dol-C2-1) et  $1,12 \pm 0,01$ wt% (Dol-C2-3). Ainsi l'échantillon le plus faible en Mn est aussi le plus riche en Fe et vice versa. Les concentrations en Co et Ni des échantillons les moins riches en éléments détritiques sont similaires à celles des sables arkosiques (Ark S).

Les valeurs en  $\text{Na}_2\text{O}$  non représentées sur les spidergrammes, sont également importantes pour caractériser des carbonates. Ces valeurs sont bien corrélées avec celles des oxydes tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En revanche, elles sont parfaitement anti corrélées aux teneurs en CaO (figure VI.4). Ainsi la matrice de Pearson (Fig. VI.4) illustre bien la part due à la fraction détritique composant ces dolomies, représentée par les teneurs en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ . Il est intéressant de souligner la corrélation en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et ces éléments ( $0,68 < r < 0,89$ ) ainsi que l'anti-corrélation avec CaO ( $r = -0,75$ ). De plus, la concentration en MnO est anti-corrélée à  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $r = -0,55$ ) et ne présente aucune affinité statistique avec les autres éléments. Un comportement similaire est observable pour MgO qui n'est pas du tout corrélé avec CaO ( $r = 0,004$ ) malgré la nature dolomitique de ces roches. Ceci est principalement dû à la présence de HB1-Dol (dont la teneur en CaO est la plus

élevée à  $36,2 \pm 0,4\%$ ) et est lié à la dédolomitisation associée à la précipitation de calcite tardive qui affecte les séries sinémuriennes, notamment proche de HB1 (Chapitre V).



**Figure VI.3: Spidergrammes normalisés à la croûte continentale supérieure dans les carbonates hôtes.**

Pour les éléments des terres rares (ETR), à l'exception du socle micaschisteux, tous les échantillons sont appauvris en ETR par rapport à l'UCC. La signature en éléments des terres rares des roches encaissantes présente deux types de spidergrammes (figure VI.5).

(1) Certains sont plats ( $La^*/Gd^* \sim 1$ ), cela concerne principalement le socle ( $La^*/Gd^* = 1,0$ ) qui présente les teneurs les plus élevées en ETR, ainsi que Dol-C2-3 ( $La^*/Gd^* = 1,0$ ). Le grès à ciment dolomitique ainsi que les sables arkosiques supérieurs présentent également des spectres relativement plats ( $La^*/Gd^* = 0,8$ ) bien que dans les sables arkosiques une légère anomalie négative en Ce ( $Ce/Ce^*_{Ark S} = 0,8$ ) et une anomalie positive en Eu bien marquée ( $Eu/Eu^*_{Ark S} = 1,5$ ) sont observables. Cette anomalie en Eu se retrouve dans la plupart des échantillons silicatés ( $Eu/Eu^*_{B.Arf-a-g_2} = 3,46$ ). Cela est probablement dû à la présence de phases telles que des feldspaths.

(2) Les autres spidergrammes sont caractérisés par un appauvrissement en ETR légers et/ou enrichissement en METR ( $0,2 < La^*/Gd^* < 0,6$ ). Les carbonates présentent une anomalie négative très faible en Ce.

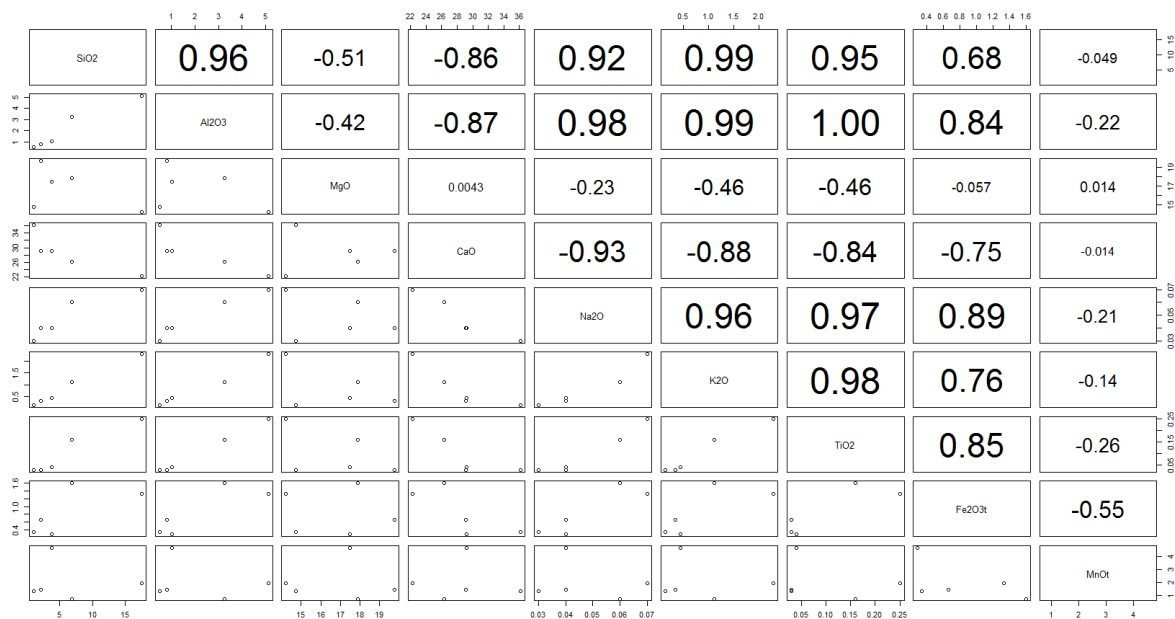


Figure VI.4 :Matrice de Pearson calculée sur les éléments « majeurs » des carbonates encaissants.

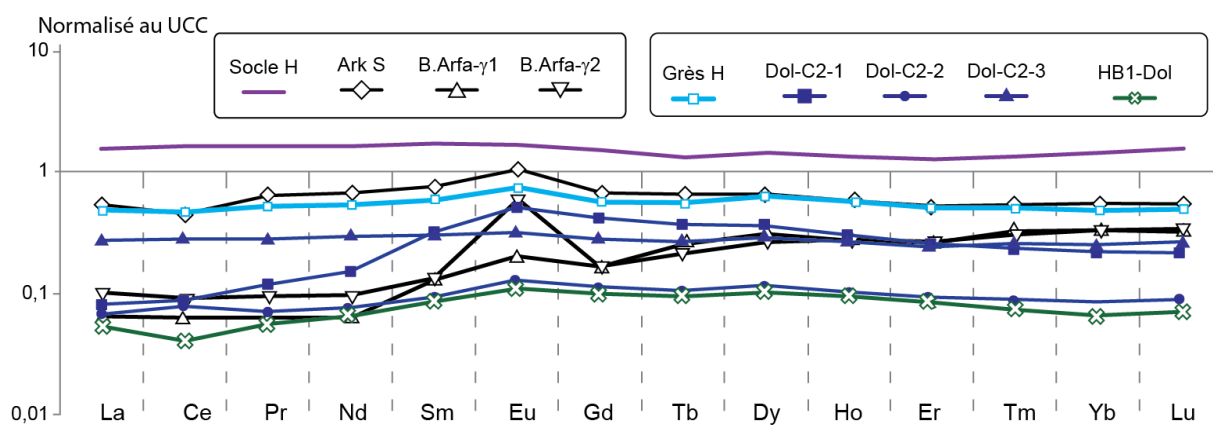


Figure VI.5 : Spidergrammes des teneurs en éléments des terres rares normalisées à l'UCC dans les roches encaissantes du gisement.

Pour conclure, l'encaissant silicaté et l'hôte dolomitique de la minéralisation ont en commun des teneurs pauvres en éléments traces lithophiles, chalcophiles et sidérophiles. L'encaissant dolomitique possède toutefois des teneurs majeures en Mn (0,76 à 4,71% MnOt). Dans chacun des échantillons, un fractionnement entre Fe et Mn par rapport à l'UCC est observable. Un enrichissement marqué en As s'observe également sur chacun de ces échantillons. La signature en ETR est variable mais un fractionnement net est marqué par un appauvrissement en éléments des terres rares légères. Enfin, il convient de souligner que la signature géochimique des carbonates subit une forte influence du matériel terrigène, à l'exception des teneurs en Mn, Ba, Sr et Pb (Fig. VI.3 et VI.4).

## ii. Caractérisation des minéralisations de pyrolusite associées à la dolomite tardive en fracture ou brèche (Dol G et Dol 3)

La signature géochimique des dolomies encaissantes permet de caractériser les zones minéralisées où la dolomite tardive associée à la minéralisation est très présente. Les spidergrammes montrent ainsi la signature de ces carbonates tardifs et des oxydes de manganèses (pyrolusite) associés (figure VI.6). Il apparaît clairement que, sauf à de rares exceptions (Ba, Cu, V), la signature géochimique des carbonates tardifs, situés dans des remplissages de fracture ou dans des brèches, est similaire à celle de l'encaissant dolomitique.

Les deux échantillons présentant une dominante de pyrolusite ont en commun leur teneurs plus faibles en éléments lithophiles/immobiles, un enrichissement en Cu ( $103 \pm 5$  ppm dans HB1-Min ;  $164 \pm 8$  ppm dans H2-Min) et une séparation toujours plus importante entre Fe et Mn ( $Mn/Fe_{HB1-Min} = 133$ ;  $Mn/Fe_{H2-Min} = 1211$ ). Les deux échantillons sont également un peu plus riches en Sr que les échantillons riches en carbonates ( $Sr = 164 \pm 8$  ppm dans HB1-Min ;  $Sr = 416 \pm 21$  ppm dans H2-Min). La principale distinction entre ces deux échantillons riches en pyrolusite se fait sur une teneur en Ba plus importante dans HB1-Min ( $Ba = 511 \pm 26$  ppm) que pour H2-Min ( $Ba = 9 \pm 1$  ppm).

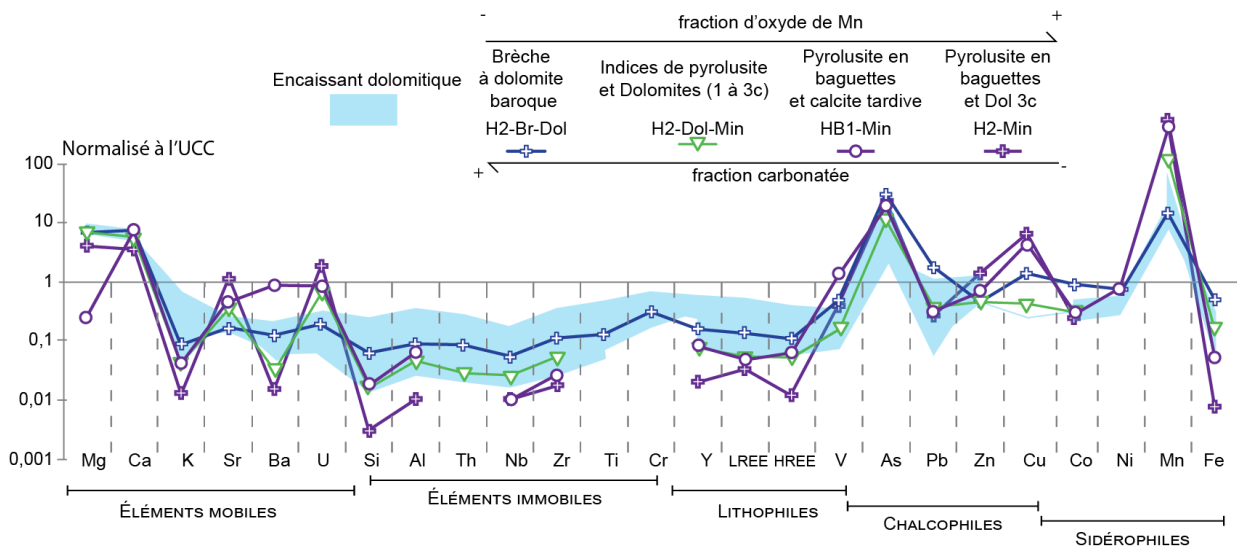


Figure VI.6 : Spidergrammes des minéralisations mineures en pyrolusite associées à de la dolomite tardive de fractures

Tous les spidergrammes des ETR de ces échantillons (figure VI.7) possèdent un appauvrissement plus ou moins marqué en ETR légers ( $0.4 < La^*/Gd^* < 0.8$ ), et ceci est vrai tout particulièrement dans le cas des échantillons associés à de la pyrolusite. H2-Br-Dol a une signature en ETR très proche de celle des dolomies encaissantes. Une anomalie positive en Ce est également observable dans les échantillons possédant de la pyrolusite.

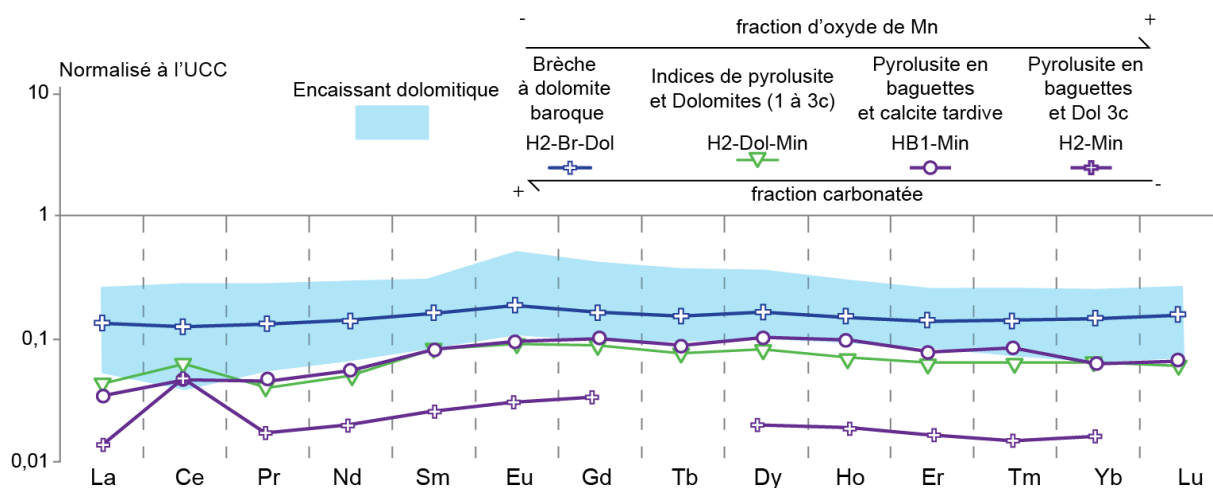


Figure VI.7 : Spidergrammes des éléments des terres rares dans les minéralisations mineures en pyrolusite associées à de la dolomite tardive de fractures

### iii. Caractérisation des minéralisations de manganèse en amas de Hamaraouet et d'Aïn Béida.

La caractérisation géochimique des éléments majeurs et en traces des deux principaux domaines minéralisés en oxy-hydroxydes de manganèse a été réalisée (figure VI.8). Bien que leurs caractéristiques géométriques et minéralogiques soient distinctes, les domaines minéralisés en oxydes de manganèse de Bouarfa sont, du point de vue de leur signature géochimique, très proches.

Les minéralisations d'Aïn Béida et d'Hamaraouet (figure VI.8) ont en commun une anomalie en As plus ou moins prononcée, des teneurs en éléments chalcophiles plus importantes que dans tous les autres échantillons et des teneurs très faibles en éléments lithophiles/immobiles. Certains éléments, tels que Ba, As, Zn et Fe, présentent des variations importantes. La minéralisation d'Aïn Béida semble se distinguer par sa richesse en Ba, en As et un rapport Mn/Fe globalement faible mais variant de 1,3 (AB-2) à 66,9 (AB-1 ; tableau VI.2). Toutefois, la présence de phases d'oxy-hydroxydes de fer dans cet échantillon influence ce rapport (même remarque pour H1-Min2 et H1-Min3). Pour AB-1, le rapport Mn/Fe est bien faible comparé aux autres échantillons composés principalement de pyrolusite ( $Mn/Fe_{63-05} = 129,6$  ;  $Mn/Fe_{63-01} = 476,2$  ;  $Mn/Fe_{H1-Min1} = 378,0$ ). Les échantillons se distinguant le plus parmi les minéralisations en Mn sont les échantillons altérés, c'est-à-dire comportant des phases tardives en épigénie telles que cryptomélane, hollandite s.s. et chalcophanite. Ces échantillons sont en effet nettement enrichis en Zn (1446 à 2136 ppm) et Sr (1316 à 2350 ppm) et dans une moindre mesure en Pb et K. La figure 9 met bien en évidence que ces échantillons présentent des enrichissements supérieurs à la tendance des minéralisations « saines ».

Tableau VI.3: rapport Mn/Fe des minéralisations en Mn de Bouarfa

HB1-Min	H2-Br-Dol	H2-Dol-Min	H2-Min	AB-1	AB-2	63-01	63-05	H1-Min1	H1-Min2	H1-Min3
133,0	0,5	11,3	1211,4	66,9	1,3	476,2	129,6	378,0	5,7	4,0

Tous les spidergrammes des ETR (figure VI.10) montrent des concentrations en ETR faibles et un appauvrissement en ETR légers (qui est moins marqué pour AB-2 :  $La^*/Gd^* = 0,7$ ). AB-2 a un comportement distinct puisqu'il ne présente aucune anomalie ( $Ce/Ce^* = 1,0$ ). Une anomalie négative en Eu (malgré les fortes teneurs en Ba) est observable sur l'ensemble des échantillons minéralisés plus

frais. Les échantillons altérés montrent bien un appauvrissement en ETR légers mais également un enrichissement en ETR moyens et l'absence d'anomalies positives en Ce. La signature en ETR des échantillons riches en pyrolusite présents dans les minéralisations en amas d'Hamaraouet ou à Ain Béida est légèrement différente de celle des échantillons riches en pyrolusite associés aux fractures de Hamaraouet car ils ne possèdent pas d'anomalie positive en Ce bien marquée.

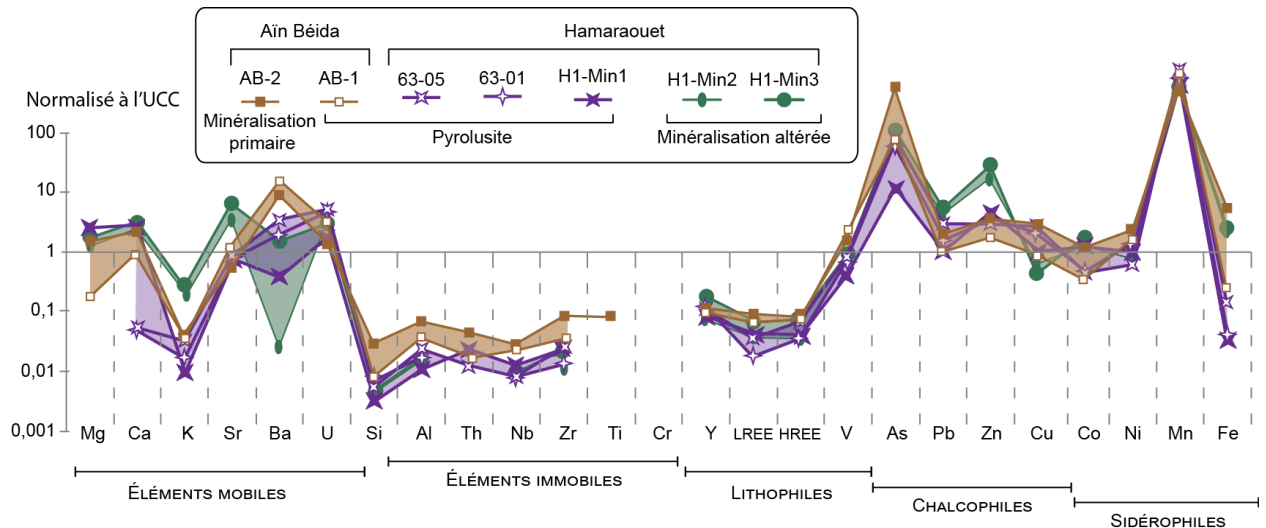


Figure VI.8 : Spidergrammes normalisés à la croûte continentale supérieure des minéralisations de Mn primitives d'Ain Béida et d'Hamaraouet.

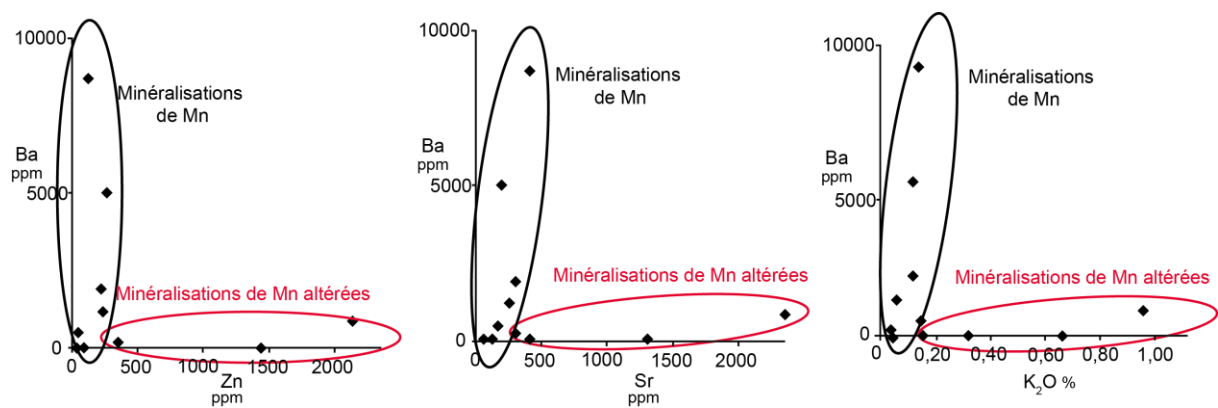


Figure VI.9 : Enrichissement en Zn, Sr et K caractérisant les minéralisations altérées



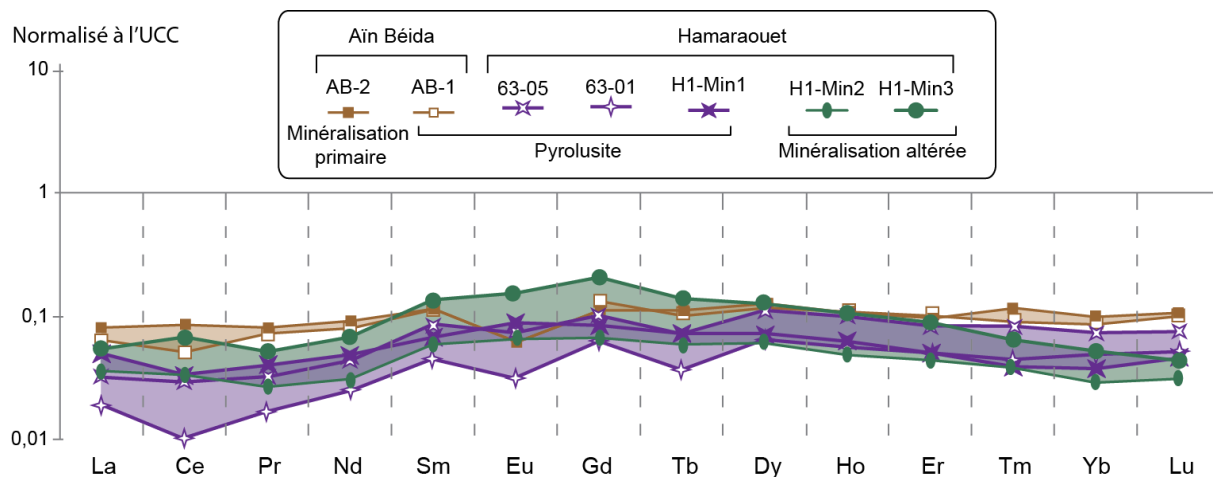


Figure VI.10 : Spidergrammes des ETR normalisés à la croûte continentale supérieure des minéralisations de Mn d'Aïn Béida et d'Hamaraouet.

Les oxy-hydroxydes de fer montrent des teneurs plutôt faibles en éléments mobiles (à l'exception de U), en élément immobiles et lithophiles (figure VI.11). Concernant ces éléments, les principales différences avec les minéralisations de Mn sont les faibles teneurs en Sr ( $58 \text{ à } 18 \pm 2 \text{ ppm}$ ) et en Ba ( $65 \text{ à } 15 \pm 3 \text{ ppm}$  dans les échantillons quasi-purs d'oxy-hydroxydes de Fe) et en revanche les teneurs en Si plus élevées que dans les oxydes de manganèse (Si = 1,75 à 1,27 % dans les échantillons quasi-purs d'oxy-hydroxydes de Fe). Les oxy-hydroxydes de fer présentent également un enrichissement important en éléments en traces. La phase pure d'hématite botryoïdale des stockwerks de H3 est la plus enrichie avec des teneurs en V à  $590 \pm 3 \text{ ppm}$ , As à  $2471 \pm 3 \text{ ppm}$ , Pb à  $505 \pm 3 \text{ ppm}$  et aussi en Mo à  $236 \pm 3 \text{ ppm}$  (et Sb à  $19 \pm 1 \text{ ppm}$ ). Aucun autre échantillon ne présente de tels enrichissements bien que les éléments concernés restent toujours les mêmes dans les échantillons minéralisés, à l'exception de Zn et Cu qui sont relativement pauvres dans les phases d'oxy-hydroxydes de fer (Zn :  $76 \text{ à } 16 \pm 4 \text{ ppm}$  ; Cu :  $22 \text{ à } 14 \pm \text{ ppm}$  dans les échantillons purs d'oxy-hydroxydes de fer). La goethite massive (H3-Gth) possède un ordre de grandeur supérieur d'enrichissement en ces éléments, similaire aux oxy-hydroxydes de Mn. Les oxy-hydroxydes de Fe et plus particulièrement la goethite massive ont la particularité d'avoir un enrichissement en Be (H3-Hem :  $33 \pm 2 \text{ ppm}$  ; H3-Gth :  $114 \pm 3 \text{ ppm}$ ).

Les oxy-hydroxydes de fer possèdent des teneurs en Mn relativement élevées, y compris lorsqu'il s'agit de phases pures (H3-Hem :  $0,26 \pm 0,01 \%$  ; H3-Gth :  $0,15 \pm 0,01 \%$ ).

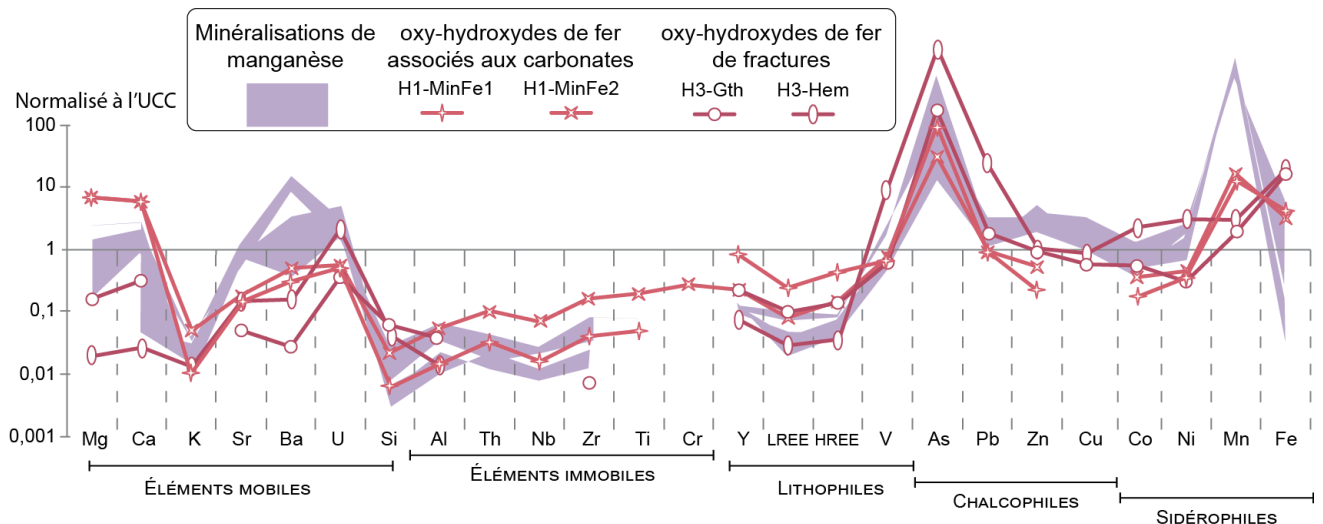


Figure VI.11 : Spidergrammes normalisés à l'UCC des minéralisations en oxy-hydroxydes de fer

Les spidergrammes des ETR des quatre échantillons minéralisés en Fe possèdent des signatures similaires avec un enrichissement de plus en plus marqué en ETR moyens. Cet enrichissement est particulièrement important dans l'échantillon à hématite en micro-feuillet associé à la déstabilisation de dolomite (H1-MinFe1 :  $La^*/Gd^* = 0,1$ ). Cet échantillon est également le plus riche en ETR et le seul à présenter une anomalie positive en Ce. Par rapport aux minéralisations en Mn, les spidergrammes des minéralisations en Fe présentent un enrichissement en ETR moyens tandis que les minéralisations en Mn sont caractérisées par un appauvrissement en LÉETR.

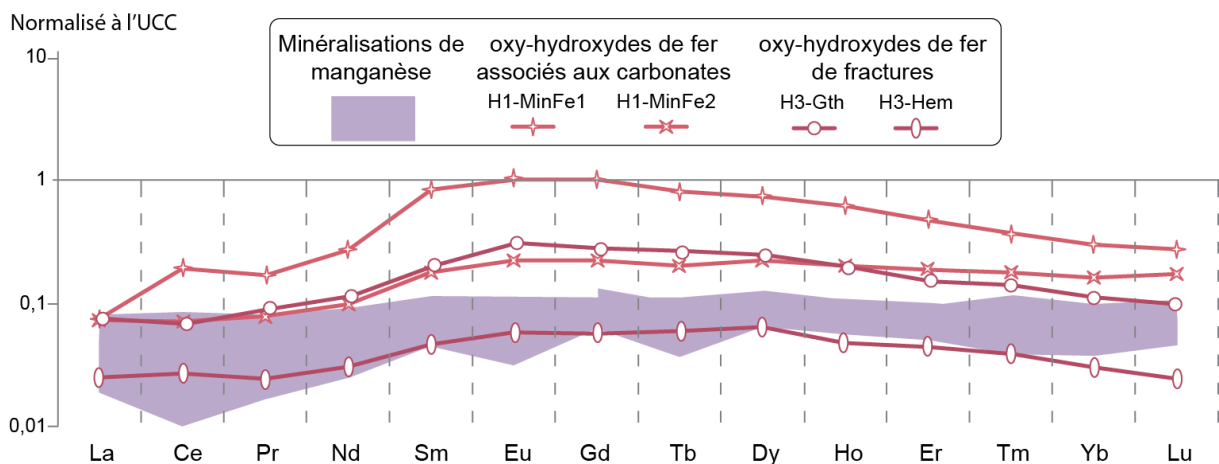


Figure VI.12: Spidergrammes des ETR normalisés à l'UCC des minéralisations en oxy-hydroxydes de fer

Ces spidergrammes mettent en évidence que la minéralisation en manganèse est principalement identifiable suite aux enrichissements en Mn et Fe mais que les enrichissements en éléments traces sont très faibles ou très indépendants de la minéralogie. Une anomalie en As semble se dessiner assez fréquemment mais celle-ci se retrouve également dans de nombreux échantillons de l'encastant, notamment du socle de micaschiste. Par conséquent, ces faibles enrichissements rendent difficiles l'utilisation de la signature des éléments traces associés à la minéralisation en elle-même. De plus, il n'y a aucune distinction évidente en éléments traces entre la minéralisation d'Aïn Béida et Hamaraouet. Une analyse en composante principale (ACP) a donc été réalisée sur l'ensemble des échantillons (25 individus) en prenant pour variables les éléments traces (As, Ba, Be, Co, Cr, Cs, Cu,

Hf, Mo, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, U, V, Y, Zn, Zr, L  ETR et LoETR = 21 variables) afin de distinguer les   lments contrôlés par les individus de la minéralisation. Les résultats sont présentés sur la figure VI.13, la figure VI.13A présentant les résultats regroupant tous les individus. Il apparaît que deux d'entre eux influencent tout particulièrement la distribution des variables suivant les facteurs F1 et F2 qui expriment à eux deux 60 % de la variance totale de l'échantillonnage. Ces deux individus sont l'hématite botryoïdale des stockwerk de H3 et le socle d'Hamaraouet. En retirant ces deux échantillons (donc en réduisant à 23 le nombre des individus), une nouvelle distribution des variables est obtenue (figure VI.13B). Il y a très peu de différences avec la première ACP (figure VI.13A) ; en revanche la variance des variables est moins bien exprimée par F1 et F2 (55 %). Dans les deux cas, il est possible de distinguer deux pôles, chacun étant mieux défini dans la seconde ACP. Le premier p  le regroupe les   lments Cr, Cs, Hf, Rb, Th, Y, Zr, L  ETR et LoETR, et correspond à la fraction détritique-silicoclastique, tandis que le second p  le regroupe les   lments As, Ba, (Be,) Co, (Cu,) Mo, Ni, Pb, Sr, U, V et Zn et correspond aux échantillons minéralisés. Les échantillons carbonatés sont mal définis dans cette analyse en raison de leur faible concentration en   lments traces. En revanche, ces échantillons sont fortement influencés par les minéraux détritiques qu'ils contiennent. Ceux-ci peuvent donc jouer particulièrement sur la signature en ETR qui serait davantage caractéristique des minéraux détritiques que des processus aboutissant à la mise en place de ces carbonates. En revanche, les   lments associés à la minéralisation sont bien mis en évidence. Le tableau VI.3 montre que les   lments contrôlant ce pôle sont As, Mo, Ni, Pb et V.

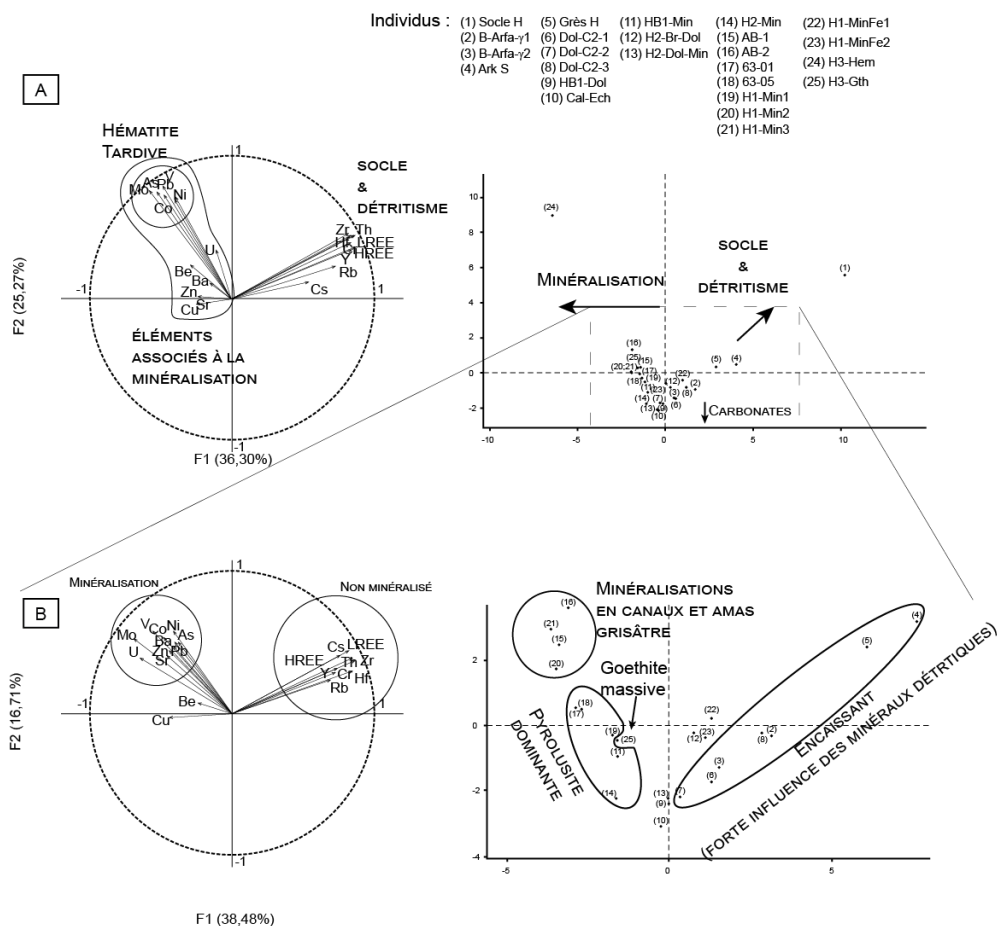


Figure VI.13 = ACPs réduites centrées sur les   lments traces dans tous les échantillons (A) et sans les deux échantillons les plus distincts (Socle-H et H3-H  m ; B). A gauche se trouve la projection des variables dans le plan factoriel F1-F2 et à droite la projection des individus dans le même plan.

Tableau VI.3: Matrice factorielle sur 23 échantillons, les valeurs en gras correspondant aux variables influençant le plus le facteur 2 qui, par extrapolation, discrimine la minéralisation

	F1	F2
<b>As</b>	-0,32	<b>0,86</b>
Ba	-0,15	0,24
Be	-0,22	0,25
Cr	0,54	-0,14
Co	0,55	0,69
Cs	0,59	-0,09
Cu	-0,27	0,10
Hf	0,93	0,25
<b>Mo</b>	-0,38	<b>0,88</b>
<b>Ni</b>	-0,23	<b>0,82</b>
<b>Pb</b>	-0,32	<b>0,83</b>
Rb	0,78	0,02
Sr	-0,24	0,07
Th	0,95	0,25
U	-0,02	0,48
<b>V</b>	-0,29	<b>0,90</b>
Y	0,90	0,14
Zn	-0,22	0,11
Zr	0,91	0,29
LREE	0,95	0,24
HREE	0,96	0,15

#### iv. Caractérisation des fluide(s) et évènement(s) minéralisateur(s).

Les analyses précédentes ont permis d'identifier les éléments associés à la minéralisation et également de montrer que la minéralisation est principalement enrichie en Mn, Fe et, dans une moindre mesure, en V, Mo, As, Pb, Ni, Co, U, Be, Ba, Zn, Cu, Sr. Malgré ces faibles concentrations, l'intégration de ces données de géochimie sur roche totale aux diagrammes de caractérisation de Nicholson (1992) permet d'identifier le type de fluide associé à la minéralisation (figure VI.14). Tous les échantillons minéralisés d'Aïn Béida sont situés dans la zone d'enrichissement en éléments d'origine « hydrothermale » (H2-Br-Dol qui ne comporte aucune phase d'oxy-hydroxyde de Mn mais des phases de dolomite baroque se trouvent juste à la limite de cette catégorie).

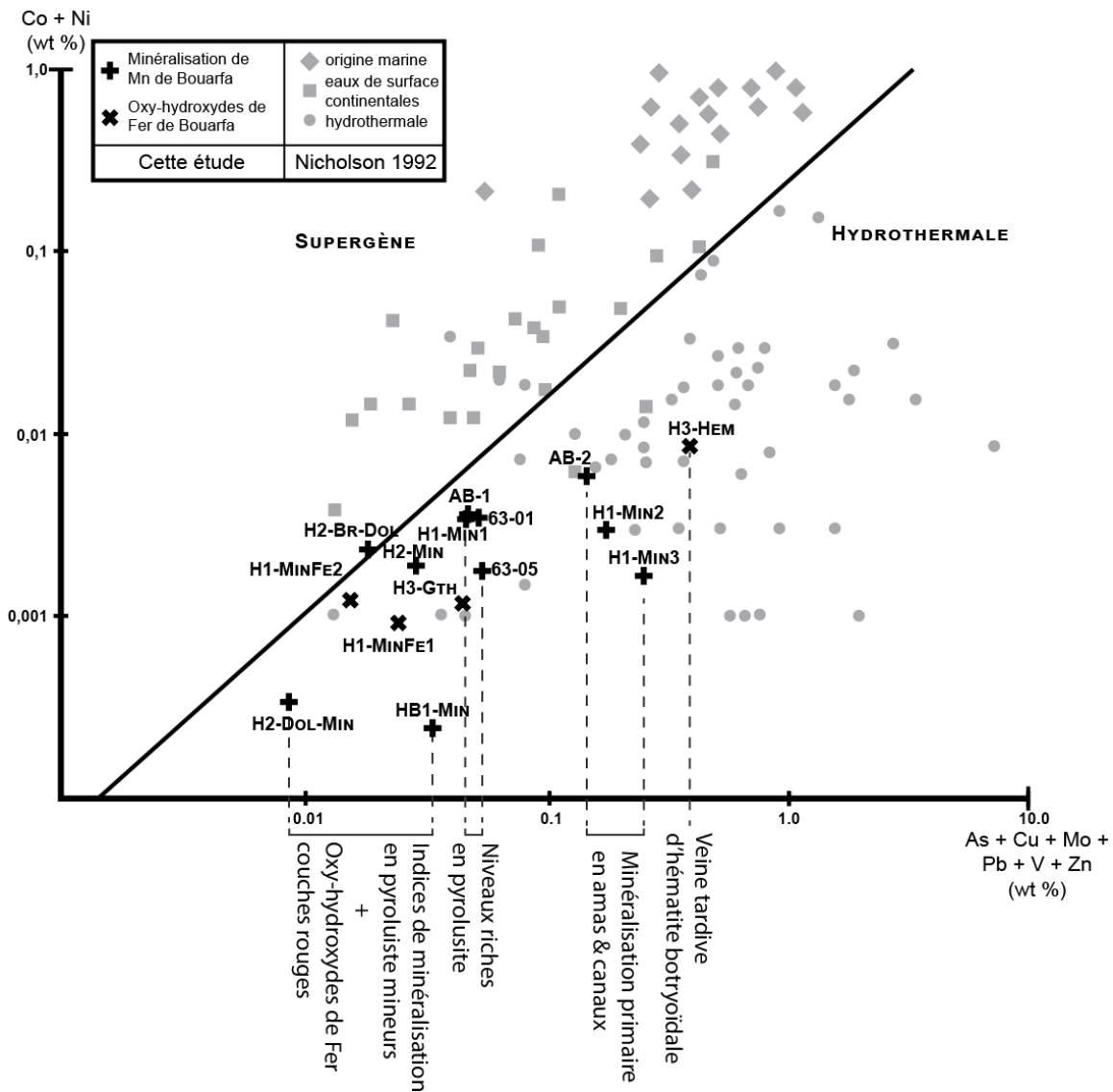


Figure VI.14 : Diagramme de Nicholson (1992) permettant une caractérisation géochimique des minéralisations.

Un autre marqueur de la nature « hydrothermale » de cette minéralisation est l'importante séparation chimique de Fe et Mn dans les oxy-hydroxydes de Mn. Les échantillons minéralisés ont en majorité des rapports Mn/Fe > 10 (Tableau VI.3). Seuls AB-2, H1-Min2 et H1-Min3 ont un rapport Mn/Fe < 10. Ceci peut-être du à la présence d'oxy-hydroxydes de fer dans le cas de H1-Min2 et H1-Min3 qui pourrait expliquer également la forme de leur spidergramme des ETR. La présence en oxy-hydroxyde de fer de AB-2 semble quand à elle plus discrète.

Le diagramme Pb/Zn (figure VI.15 ; Nicholson, 1992) permet de distinguer les minéralisations de Mn « hydrothermales » qui auraient une origine primaire de celles qui seraient issues de la remobilisation d'une minéralisation préexistante de Pb-Zn (=minéralisation de manganèse de type « dubhite »). Sachant qu'au voisinage de la minéralisation de Bouarfa il est possible de rencontrer des minéralisations de Pb (Jbel Moktha, Jbel Haounit ;Salahane, 1978 ; Rajlich, 1983 ; Verhaert, 2015) cette hypothèse d'une remobilisation est à tester. La figure VI.15 montre cependant que la

minéralisation de Bouarfa est trop pauvre en Pb et Zn pour pouvoir être considérée comme issue de la remobilisation d'un stock métallifère de Pb-Zn préexistant.

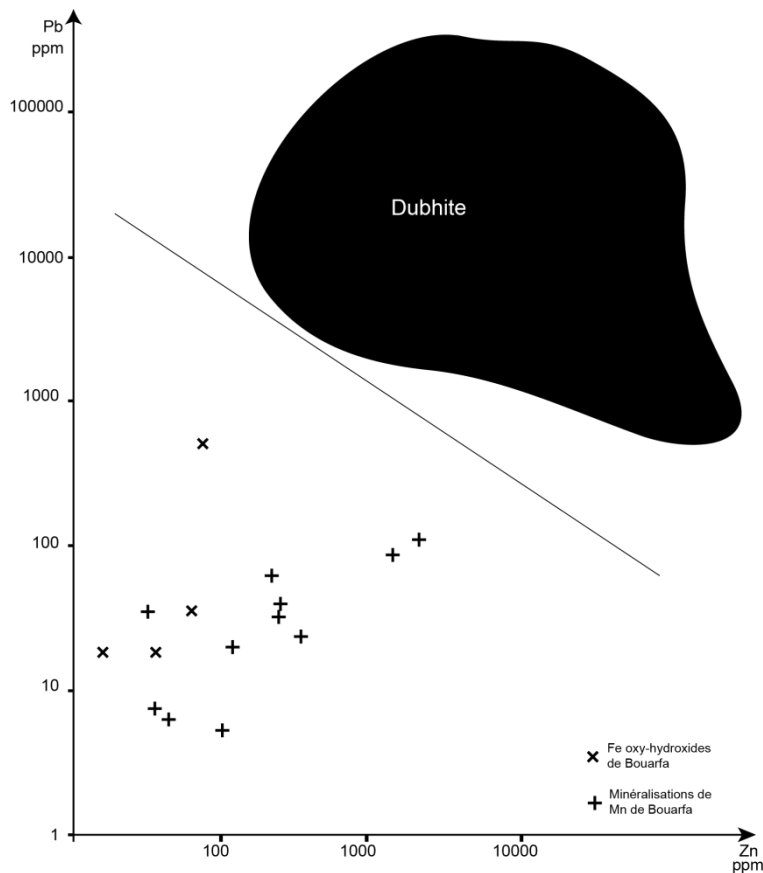


Figure VI.15 : Distinction des minéralisations de Mn remobilisant une minéralisation primaire de Pb-Zn (Dubhite) et des minéralisations de manganèse d'autres origines

## v. Principaux résultats

La géochimie en roche totale a ainsi permis de mettre en évidence trois points essentiels:

- L'encaissant dolomitique est fortement enrichi en Mn ce qui doit correspondre sans doute à une phase perturbée par l'arrivée de fluides riches en Mn. Il présente une signature géochimique fortement influencée par la fraction détritique qu'il contient. Il convient de comprendre ainsi si cet enrichissement est lié à une histoire relative à l'environnement sédimentaire ou à une évolution diagenétique associée, ou non, à la minéralisation en oxy-hydroxydes de Mn. Les observations minéralogiques ont déjà montré que dans la dolomie hôte se trouvaient des phases tardives de dolomite assez semblables à celles observées dans les fractures liées à la minéralisation. Il s'agira d'étendre le modèle de mise en place de ces carbonates et de comprendre l'origine de leur enrichissement en Mn.
- Il n'existe pas de différence majeure entre les minéralisations en Mn. Elles ont toute une signature hydrothermale liée à un enrichissement en V, Mo, As, Pb, Ni, Co, U, Be, Ba, Zn, Cu, Sr. Toutefois ces enrichissements sont dépendants de la minéralogie, les oxy-hydroxydes de Fe étant les phases les plus enrichies éléments en traces. De plus K, Sr et

Zn sont particulièrement enrichis dans des échantillons présentant des marques d'altération tardive. Cela suggère l'intervention de fluides (supergènes) après la mise en place de la minéralisation et une remobilisation chimique de K, Zn, Sr et Ba.

- Il n'y a pas d'enrichissement conséquent en éléments de terres rares suite à la minéralisation. Néanmoins, il est possible pour les échantillons les plus purs du point de vue des phases minéralisées de distinguer les signatures propres en ETR. Les phases d'oxy-hydroxydes de fer de fractures présentent un net enrichissement en ETR moyens et les phases de pyrolusite sont caractérisées par un appauvrissement en ETR légers. Toutefois des irrégularités sont notables, comme la pyrolusite des fractures qui présente des spidergrammes avec une anomalie positive en Ce contrairement à la pyrolusite des minéralisations en amas d'Hamaraouet et en canaux d'Ain Béida.

### **A.3) Géochimie des carbonates : caractérisation géochimique des phases carbonatées ; vers un modèle de dolomitisation**

#### **i. Avant propos : minéralogie des carbonates de Bouarfa**

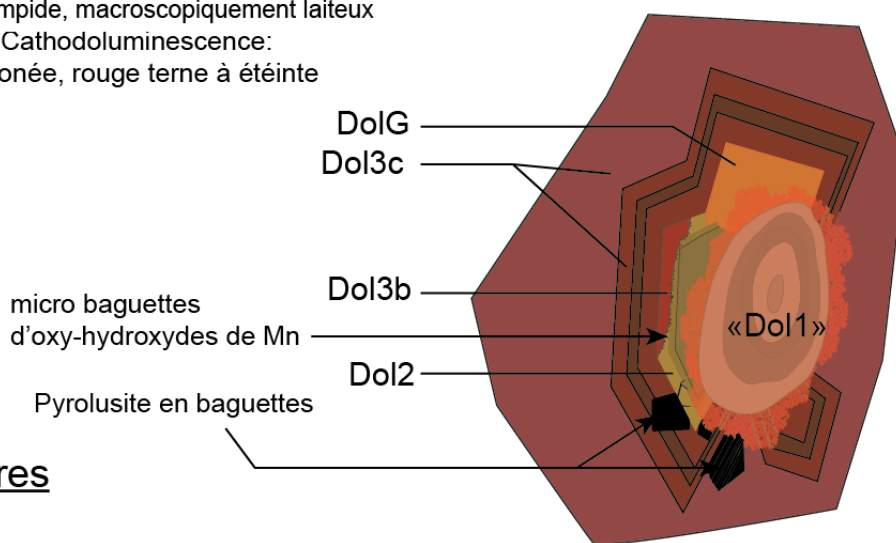
Il existe à Bouarfa un grand nombre de phases carbonatées identifiées. Celles-ci sont décrites principalement selon leurs textures et couleur en cathodoluminescence. Ces phases sont résumées sur la figure VI.16. La phase Dol 1 est proche d'une phase de dolomite initiale, issue d'un environnement sédimentaire favorable à la dolomitisation. Une phase de dolomite plus tardive, Dol 2 est également observable dans la dolomite hôte en tant que ciment automorphe entre les éléments sédimentaires (oolithes, oncolithe,...) mais aussi associée à des fractures. Cette dolomite a une taille très variable, est très zonée et caractérisée par des teintes verdâtres. Elle possède des aspects texturaux qui permettent de l'identifier comme une phase diagenétique sans pour autant préciser s'il s'agit de phénomène précoce suivant par exemple un modèle de dolomitisation en reflux ou un phénomène plus tardif lié à l'enfouissement des séries ou l'intervention de fluides extérieurs. Cet événement est toutefois assez important car il marque un processus de dolomitisation à l'échelle de tout le domaine de Bouarfa et anté-minéralisation. Cette dolomite est assez difficile à analyser car elle est souvent altérée par l'intervention d'une phase à texture de remplacement partiellement destructif qui est la Dol G. Vient ensuite la Dol 3 qui a une texture additive formant de beaux rhomboèdres baroques, zonés (figure VI.16). Il est également important de bien caractériser ces deux événements car ils suivent une phase d'altération de la minéralisation primaire (principalement barite) et sont directement reliés à la mise en place de la minéralisation de pyrolusite.

Deux phases de calcite sont identifiées, principalement à partir de leurs couleurs en cathodoluminescence et de leur texture. La première phase possède des teintes jaunes en cathodoluminescence, apparaît en scalénoèdre zonée lorsqu'elle est en remplissage de fractures et a une texture de remplacement semi-destructif lorsqu'elle précipite en remplacement de phases dolomitiques préexistantes. La seconde phase de calcite est éteinte en cathodoluminescence. Elle est souvent en cristaux sparitiques à anhétraux (en ménisque) et se trouve en remplissage tardif de fractures et ou brèches. Elle est postérieure à un événement d'altération et souvent est associée à la phase de dolomite en micro-rhomboèdres à faces non planes.

## Dans la dolomie hôte

## Epigénies

Dol 1 Dolomite lagunaire précoce	-micro-cristalline -sombre	→ «Dol 1»	-micro-saccharoïdale à saccharoïdale -orange lumineuse +
Dol 2 Dolomite en ciment et birds eyes	- en rhombohèdre limpide planaire à sub-planaire (min~100µm) - Cathodoluminescence: zonée verdâtre à jaunasse	→ Dol G	-rhomboèdres riches en impureté -orange lumineuse à sombre sans zonation de croissance mais marques d'altération
Dol 3 Dolomite en ciment à dolomite de blocage	- rhombohèdre non planaire à baroque limpide, macroscopiquement laiteux - Cathodoluminescence: zonée, rouge terne à éteinte		



## Dans les fractures

Dol 2 Dolomite en tapissage	-en rhomboèdre limpide sub-planaire à baroque -Cathodoluminescence: zoné verdâtre à jaunasse	→ Dol G	-pas de texture bien définie, souvent altérant le coeur de Dol 2 -luminescence très sombre à orangée sans zonation de croissance mais marques d'altération
--------------------------------	--	---------	--

Dol 3 Dolomite en tapissage en remplissage de fractures secondaires	- rhomboèdre non planaire à baroque limpide, laiteux macroscopiquement - Cathodoluminescence: zonée, rouge terne à éteinte
Dol m-r et calcite tardive (2)	- micro-rhomboèdre de dolomite voir scalénohèdres zoné - Cathodoluminescence: phase éteinte (luminescence faiblement bleutée)

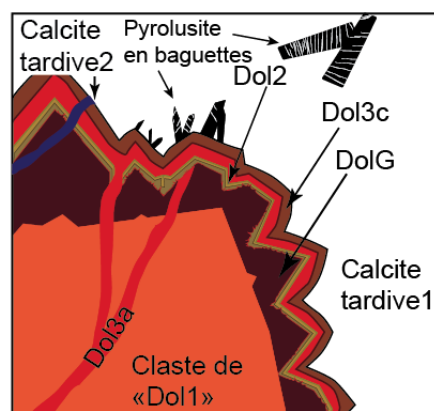


Figure VI.16: Schéma d'interprétation résumant l'évolution des phases de dolomite principales de Bouarfa



## ii. Analyses géochimiques en éléments majeurs et traces dans les phases carbonatées.

Toutes les phases de dolomite et calcite ont été analysées par microsonde électronique SX-Five (CAMECA) à la plateforme CAMPARIS de l'UPMC et une partie d'entre elles a été analysée au LA-ICP-MS à l'Université de Nantes (voir chapitre III). Les résultats de la microsonde électronique sont résumés sur les tableaux VI.4 et VI.5. L'ensemble des résultats obtenus par les analyses au LA-ICP-MS ainsi que la présentation des zones précises des analyses au LA-ICP-MS sont indiqués en annexe IV.

Le tableau VI.4 montre que les phases carbonatées principales de Bouarfa, « Dol1 », Dol 2, Dol G, Dol 3, comportent comme éléments majeurs Mg, Ca et Mn. Fe s'exprime parfois en concentration mineure (soit  $FeO_t < 0,05\%$  soit entre 0,07 et 1,11 %). Ces phases ont toutes en commun des teneurs élevées en MnO, allant de 0,09 % à 9,03%. 2 analyses réalisées dans les zonations de la Dol3c s'approchent chimiquement de la kutnohorite avec une teneur en MnO de  $21,25 \pm 1,20\%$ . En revanche la phase de dolomite la plus tardive Dol m-r montre les teneurs en MnO les plus faibles avec une moyenne à  $0,06 \pm 0,03\%$  MnO. La teneur en FeO est faible dans l'ensemble des échantillons et ne dépasse jamais  $1,11 \pm 0,04\%$  FeO. Les teneurs moyennes en FeO et même les teneurs les plus faibles en MnO ( $0,09 \pm 0,03\%$ ) sont élevées pour des dolomites sédimentaires, comme le montre la figure VI.17 qui illustre la position de ces teneurs en comparaison des compositions de dolomite de différentes origines issues de la littérature. Les données de la dolomite de Bouarfa correspondent à un champ où se situent des dolomites souvent d'origine « hydrothermale » et plus particulièrement associées à des minéralisations de Mn. Toutefois l'enrichissement en Mn observable à Bouarfa est particulièrement important. La figure VI.17 met également en évidence que le rapport FeO/MnO diminue essentiellement en raison de l'augmentation de MnO. De plus même la « Dol 1 » est dans un domaine riche en Fe et Mn. Les phases dolomitiques de Bouarfa présentent des teneurs en Sr et Zn non détectables en microsonde dont la limite de détection est respectivement de 0,06 % et 0,04 %. Les phases dolomitiques sont difficilement différenciables selon leurs teneurs en éléments majeurs (figure VI.18). Elles semblent toutes s'aligner sur une droite caractérisant une composition transitoire entre la dolomite idéale (purement  $CaMg(CO_3)_2$  avec 21,86 % MgO et 30,41% CaO) et une kutnohorite ( $Ca(Mn,Mg)(CO_3)_2$  avec 0,36 % MgO, 36,21% CaO et 22,44% MnO) (Fig. VI.18). Une légère distinction est relative aux teneurs en Mn. En effet, Dol m-r présente clairement des teneurs très faibles en Mn et un fort enrichissement en Ca. La Dol G et Dol 2 ont des teneurs variables en Mn mais semblent également présenter les teneurs les plus faibles en MnO et plus particulièrement DolG. « Dol 1 » présente également des teneurs en Mn très variées mais dont la gamme de variation est plus réduite que les deux phases précédentes (teneurs en MnO allant de 1,22% à 2,54%). La phase Dol 3 est celle qui se distingue le mieux. Elle possède les teneurs en Mn les plus élevées mais également la figure VI.19 montre que le Mn dans cette phase se substitue au Mg et Ca dans les zonations de cathodoluminescence les plus sombres. Dans les zonations les plus claires, les teneurs en MnO sont les plus faibles alors que les teneurs en FeO sont elles les plus importantes. Les autres phases (Dol G et « Dol 1 ») sont reconnaissables également par le fait que les teneurs en MnO ne sont corrélées ni aux teneurs en CaO ni aux teneurs en MgO. Une légère anti corrélation cependant est observable avec les teneurs en FeO ( $r^2 = 0,55$  ; Fig. VI.19). Un autre marqueur de distinction des phases de dolomite est leur enrichissement en Ca. En effet, les dolomites montrent presque toutes un excès en Ca (Fig. VI.18) ce qui se traduit également par un indice de stœchiométrie très élevé pour l'ensemble des dolomites. Ces dolomites semblent toujours légèrement plus proches de la stœchiométrie idéale (= 2) dans les fractures. Une autre distinction entre dolomite hôte et dolomite de fracture est la teneur en FeO

généralement plus élevée dans les dolomites précipitant en ciment dans l'encaissant (Tableau VI.4). Les phases les plus pauvres en Mn montrent un excès en Ca particulièrement bien marqué.

**Tableau VI.4 : Teneurs mesurées à la microsonde électronique en éléments majeurs des phases de dolomite composant la minéralisation de Bouarfa. Le facteur de stœchiométrie des dolomites est calculé à partir d'une base idéale à 6 oxygènes et la concentration en CO<sub>2</sub> est calculée par différence avec le totale. (Les teneurs en BaO et PbO ont également été mesurées mais toutes les analyses montrent des teneurs inférieures à la limite de détection : 0,03% pour les deux oxydes.)**

	n	Dol 1	Dol 2		Dol G		Dol 3a&c		Dol 3b	Dolr-m	Autre		σ instrument
		8	en ciment	en fracture	Dans hôte	fractures	Dans hôte	fractures	9	7	Kuth?	Moktha	
MgO	Max	23,9	24,0	22,1	23,4	23,3	23,2	23,1	21,3	25,0	8,9	21,9	0,4
	<b>Moy</b>	<b>20,4</b>	<b>22,1</b>	<b>21,4</b>	<b>21,9</b>	<b>20,9</b>	<b>21,6</b>	<b>20,8</b>	<b>18,7</b>	<b>21,9</b>	<b>8,1</b>	<b>21,8</b>	
	Min	14,8	20,1	20,4	19,9	19,1	19,8	16,2	16,4	20,0	7,3	21,7	
	σ	3,2	1,5	0,5	1,0	1,2	1,1	1,7	1,9	2,0	1,1	0,1	
CaO	Max	34,2	34,2	34,3	37,8	36,2	36,9	37,8	36,0	37,1	23,8	27,8	0,6
	<b>Moy</b>	<b>31,6</b>	<b>32,2</b>	<b>31,5</b>	<b>32,5</b>	<b>30,6</b>	<b>35,2</b>	<b>32,4</b>	<b>33,1</b>	<b>34,5</b>	<b>23,3</b>	<b>27,5</b>	
	Min	28,9	29,3	29,2	28,3	26,3	31,9	29,0	29,2	30,6	22,7	27,0	
	σ	1,7	2,0	1,7	3,1	2,6	1,8	2,3	2,4	2,7	0,8	0,4	
MnO	Max	2,54	3,15	2,66	3,15	2,67	3,98	9,03	8,22	0,11	22,11	0,09	0,03
	<b>Moy</b>	<b>1,58</b>	<b>1,67</b>	<b>1,50</b>	<b>1,24</b>	<b>0,72</b>	<b>2,58</b>	<b>4,35</b>	<b>6,78</b>	<b>0,06</b>	<b>21,25</b>	<b>0,08</b>	
	Min	1,22	0,47	0,37	0,18	0,09	2,07	1,21	5,61	< L.D.	20,40	0,07	
	σ	0,51	0,78	0,75	1,04	0,80	0,65	2,34	0,85	0,02	1,20	0,01	
FeO	Max	0,62	0,27	0,08	0,27	0,36	1,11	0,32	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,33	0,04
	<b>Moy</b>	<b>0,32</b>	<b>0,21</b>	< L.D.	<b>0,16</b>	<b>0,25</b>	<b>0,98</b>	<b>0,07</b>	< L.D.	< L.D.	< L.D.	<b>0,32</b>	
	Min	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,13	0,86	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,31	
	σ	0,21	0,08		0,10	0,08	0,08	0,09				0,01	
ZnO	Max	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,13	< L.D.	0,05	0,03
	<b>Moy</b>	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	<b>0,07</b>	< L.D.	<b>0,05</b>	
	Min	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,04	
	σ									0,05		0,01	
SrO	Max	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,08	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,10	0,07	< L.D.	0,05
	<b>Moy</b>	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	<b>0,05</b>	< L.D.	< L.D.	
	Min	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	
	σ									0,03	0,04		
Total	Max	59,50	61,36	56,14	61,36	63,51	62,73	63,74	63,80	58,00	52,78	49,92	
	<b>Moy</b>	<b>53,96</b>	<b>59,04</b>	<b>54,37</b>	<b>55,73</b>	<b>53,13</b>	<b>60,31</b>	<b>57,27</b>	<b>58,42</b>	<b>56,58</b>	<b>52,28</b>	<b>49,73</b>	
	Min	46,35	57,35	51,98	50,81	46,51	58,11	52,64	52,53	54,93	51,77	49,38	
	σ	4,46	1,67	1,43	3,43	3,59	1,51	2,47	4,15	1,03	0,71	0,30	
Fe/Mn (%)	/Max	24,5	8,6	3,1	8,6	13,3	28,0	3,6	< 1	< 1	< 0,5	358,1	
	<b>/Moy</b>	<b>20,5</b>	<b>12,3</b>		<b>12,8</b>	<b>35,0</b>	<b>38,2</b>	<b>1,6</b>	< 1	< 1	< 0,5	<b>392,4</b>	
	/Min	4,9	6,5				41,6	< 5	< 1	< 1	< 0,5	424,9	
Stœchiométr <sub>ib</sub>	Max	2,4	2,4	2,2	2,5	2,6	2,6	2,6	2,6	2,3	1,8	1,9	stch idéale cations = 2
	<b>Moy</b>	<b>2,1</b>	<b>2,2</b>	<b>2,1</b>	<b>2,2</b>	<b>2,0</b>	<b>2,4</b>	<b>2,2</b>	<b>2,3</b>	<b>2,2</b>	<b>1,8</b>	<b>1,9</b>	
	Min	1,6	1,9	2,0	1,9	1,7	2,3	1,9	2,0	2,2	1,7	1,9	
	σ	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	

Les phases de calcite tardive, se caractérisent au delà des différences texturales et de cathodoluminescence par des distinctions chimiques qui sont en accord avec les teintes de cathodoluminescence. En effet, la calcite « éteinte » est riche en FeO (Tableau VI.5) mais comporte des teneurs en MnO non détectables à la microsonde (limite de détection du MnO = 0,05%). A l'inverse, la calcite « jaune » présente des teneurs en MnO très élevées et très variables 0,30 à 4,08 ± 0,11% mais des teneurs en FeO non détectables (limite de détection du FeO = 0,05%). A part ces deux oxydes, les deux phases de calcite ont des teneurs assez semblables. Notons également que les teneurs en ZnO et SrO ne sont pas détectables dans ces deux phases (limites de détection respectives : 0,03 et 0,06 %).

Tableau VI.5 :Teneurs mesurées à la microsonde électronique en éléments majeurs des phases de calcite tardive. (Les teneurs en BaO et PbO on également été mesurées mais toute les analyses montrent des teneurs inférieures à la limite de détection : 0,03% pour les deux oxydes.)

%	n	Calcite			
		éteinte	zonations sombres	zonations claires	jaune homogène
<b>MgO</b>	Max	2,1	0,8	0,3	1,3
	<b>Moy</b>	<b>0,9</b>	<b>0,6</b>	<b>0,3</b>	<b>0,5</b>
	Min	0,1	0,3	0,2	0,2
	$\sigma$	0,6	0,2	0,1	0,3
<b>CaO</b>	Max	65,4	65,0	59,5	64,0
	<b>Moy</b>	<b>57,5</b>	<b>57,3</b>	<b>56,1</b>	<b>54,7</b>
	Min	51,2	50,9	54,0	47,3
	$\sigma$	4,5	4,0	1,8	3,7
<b>MnO</b>	Max		1,29	4,08	2,85
	<b>Moy</b>	< L.D.	<b>0,30</b>	<b>2,20</b>	<b>0,68</b>
	Min	< L.D.	< L.D.	0,11	< L.D.
	$\sigma$		0,41	1,48	0,75
<b>FeO</b>	Max	0,21			
	<b>Moy</b>	<b>0,16</b>	< L.D.	< L.D.	< L.D.
	Min	< L.D.			
	$\sigma$	0,04			
<b>ZnO</b>	Max				
	<b>Moy</b>	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
	Min	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
	$\sigma$				
<b>SrO</b>	Max				
	<b>Moy</b>	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
	Min	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
	$\sigma$				
<b>Total</b>	Max	66,23	65,84	63,85	64,73
	<b>Moy</b>	<b>58,45</b>	<b>58,12</b>	<b>58,63</b>	<b>55,81</b>
	Min	52,67	52,41	54,63	48,12
	$\sigma$	4,32	3,83	2,61	3,75

Les phases de dolomite ont des teneurs assez variables pour les différents éléments en traces mesurés. Les éléments les plus enrichis sont Sr (26,1 à 84,5 ppm), Zn (5,2 à 84,5 ppm), Co (0,4 à 35 ppm) Pb (0,03 à 8,88 ppm) et V (0,1 à 17,1 ppm). Toutefois certains éléments tels que Pb et V, sont associés dans « Dol 1 » aux éléments détritiques qui peuvent polluer les analyses (figure VI.21). Ce problème n'existe pas pour les phases les plus tardives (Dol G et Dol 3) qui forment des ciments authigènes (voir annexe IV). Ces phases présentent donc les teneurs en V les plus importantes à l'exception des zones de brèche associées aux minéraux de manganèse (Brèche-Min ; Fig. VI.20). Une grande variation des teneurs en éléments traces existe au sein d'une même phase, principalement pour les phases les plus tardives (Dol G et Dol 3, Fig. VI.21). Une variabilité interphase est observable par la même occasion. Les phases les plus tardives sont en général plus pauvres en éléments traces que « Dol 1 ». Certains éléments comme Zn, ou Co sont particulièrement représentatifs de ce phénomène et apparaissent plus pauvres dans les phases les plus tardives. Les concentrations en Fe sont très variables mais ceci peut correspondre à un problème analytique, le Fe étant un élément dont la mesure est peu fiable (voire chapitre III). Toutes les phases de dolomite présentent de faibles teneurs en Cu.

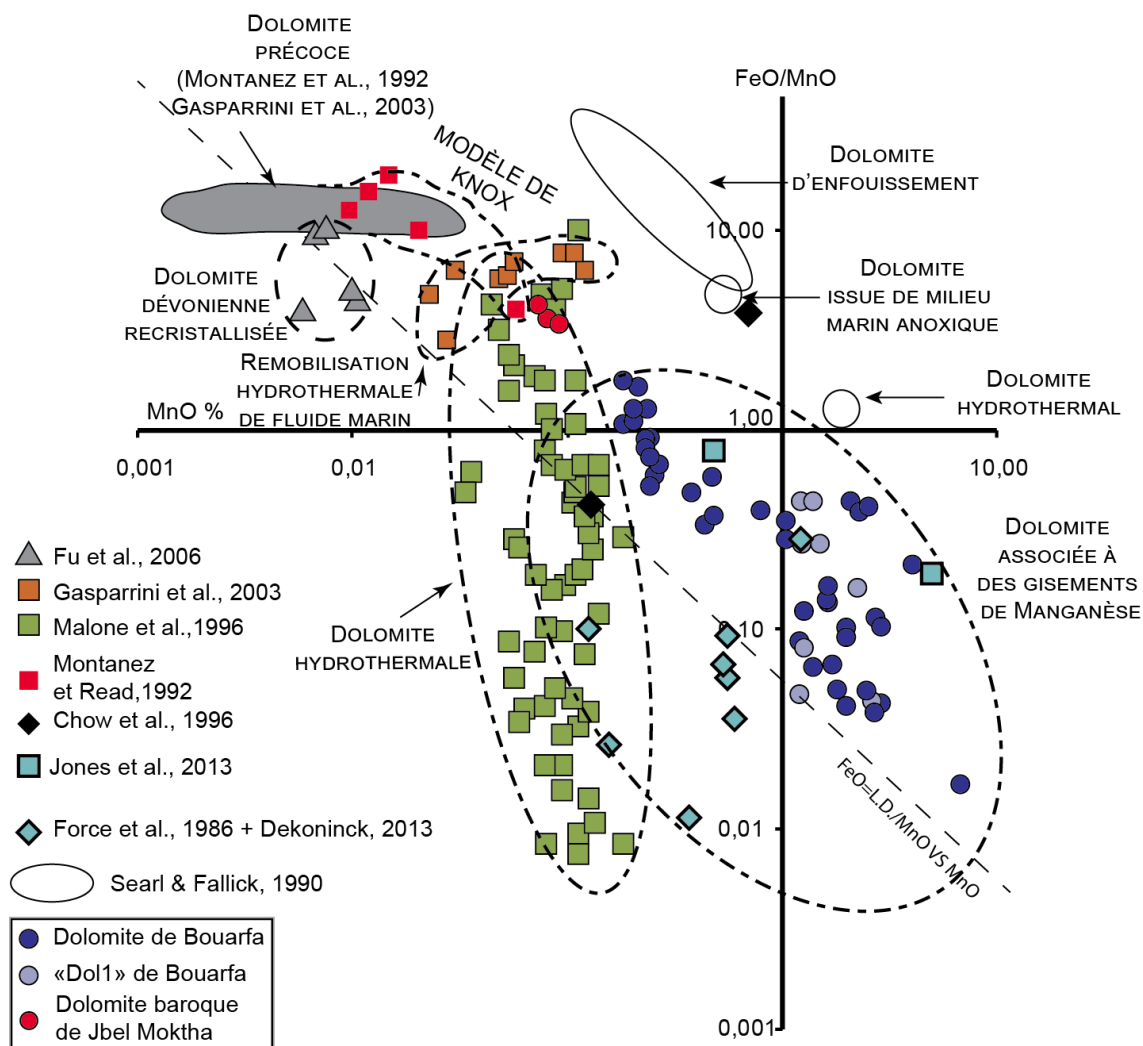


Figure VI.17: Distribution des teneurs en MnO et FeO de dolomites de contextes variés et notamment métallogéniques à partir de la bibliographie. Les valeurs avec des teneurs en FeO <L.D. n'apparaissent pas ici. La ligne en pointillé représente donc la limite inférieure des données que nous pouvons présenter dans cette figure. Le coefficient de corrélation sur l'ensemble des analyses de Bouarfa est calculé pour une loi de puissance.

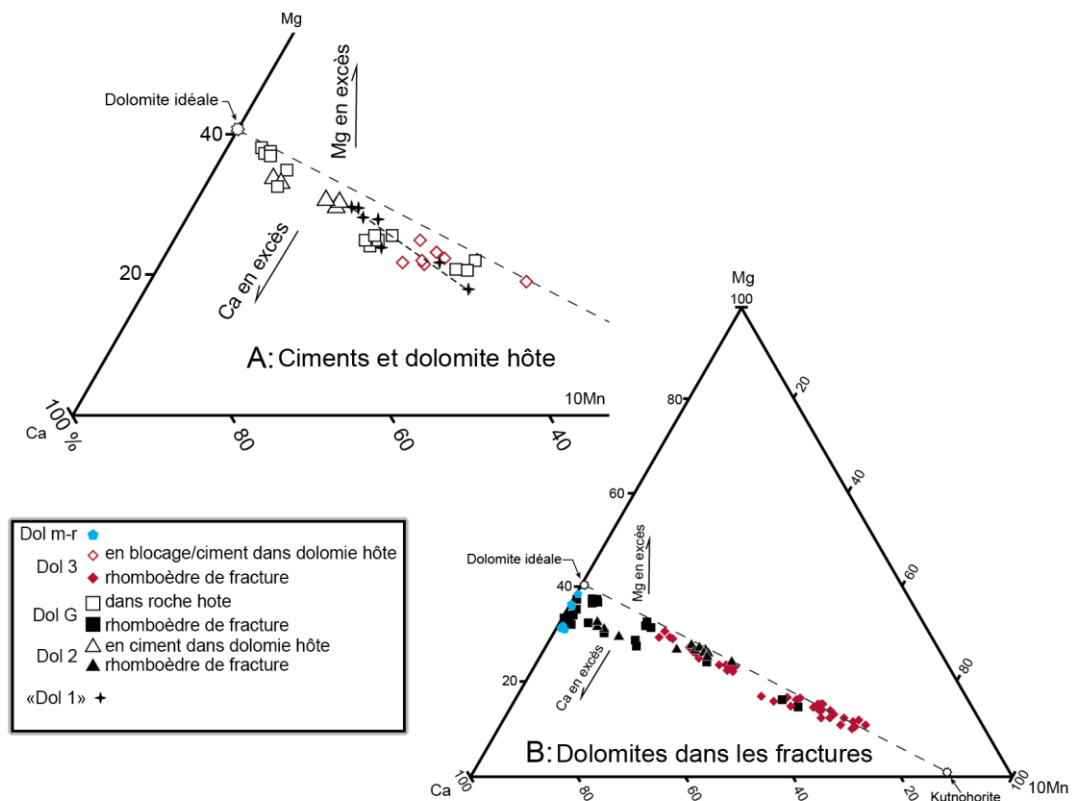


Figure VI.18 : Distribution des dolomites selon leurs teneurs en éléments majeurs Ca, Mg et Mn. A = dolomites présentes en ciment dans la dolomie hôte ou dolomite composant celle-ci ; B = dolomite dans les fractures

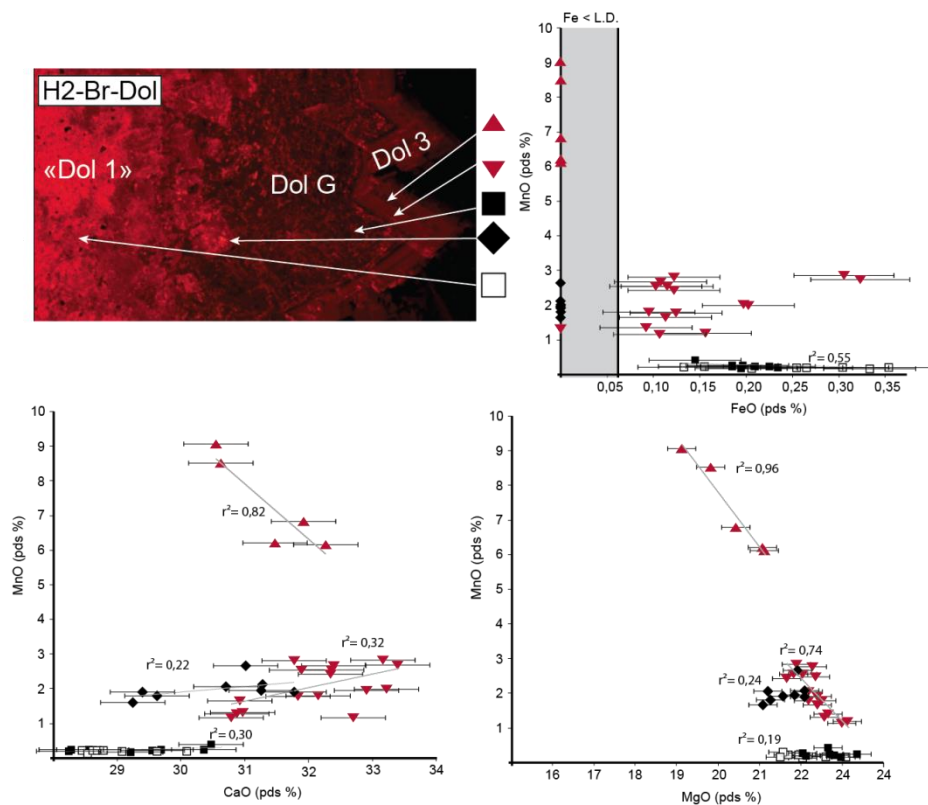


Figure VI.19: Evolution des teneurs en éléments majeurs dans la dolomite baroque de fracture (en haut à gauche image en cathodoluminescence de l'échantillon H2-Br-Dol)

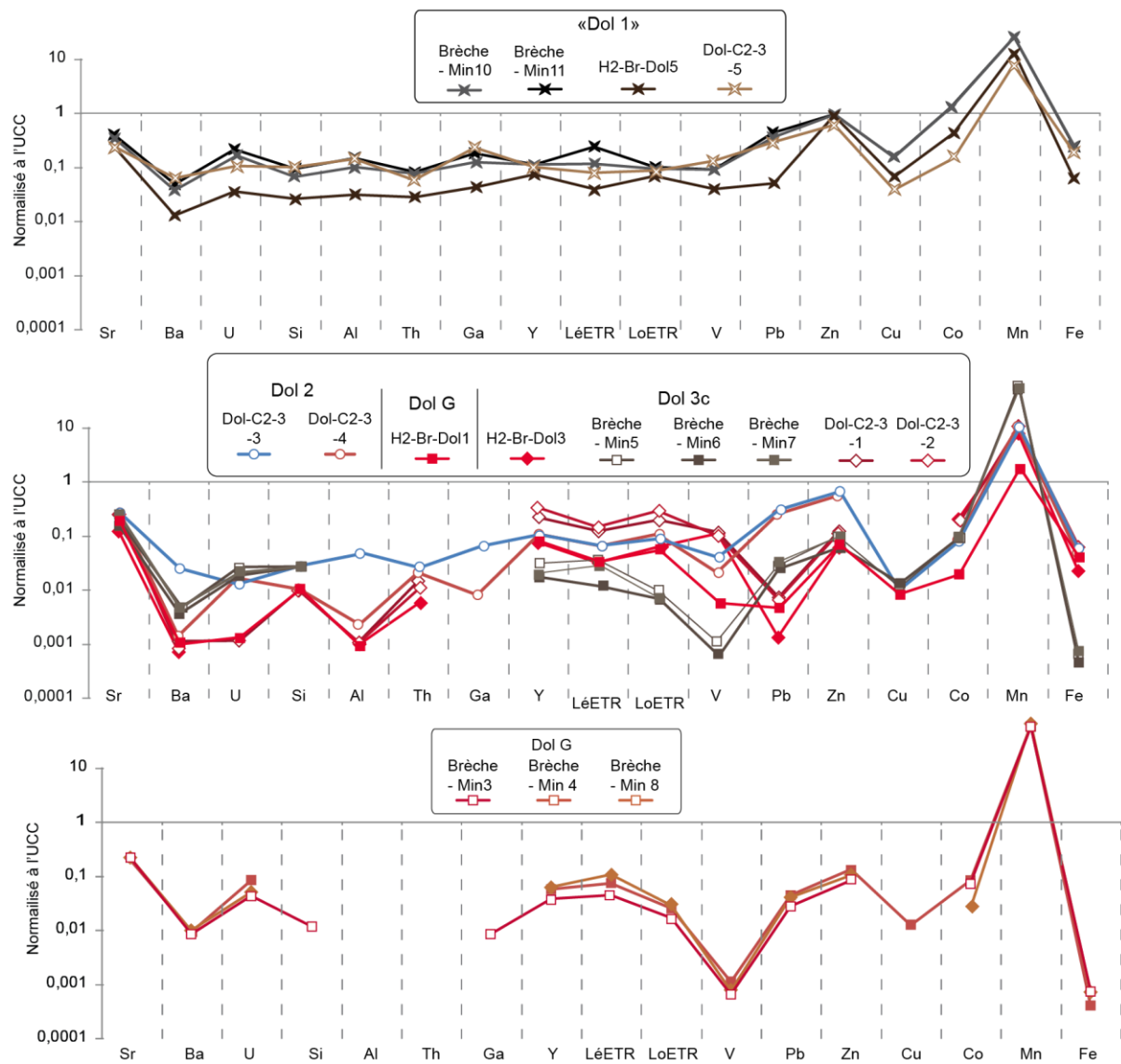


Figure VI.20 : Spidergrammes des teneurs en éléments traces, normalisées à l'UCC, des phases de dolomite analysées par LA-ICP-MS

	Al	Si	Ca	V	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Ga	Sr	Y	Ba	LREE	HREE	Pb	Th	U
Al	-	<b>1,0</b>	0,1	0,9	0,1	0,8	0,3	0,2	-0,3	<b>1,0</b>	0,5	0,8	0,9	0,6	0,1	0,9	0,8	0,5
Si	-	<0,1	0,9	<0,1	0,8	0,2	0,1	-0,4	<b>1,0</b>	0,4	0,8	<b>1,0</b>	0,6	<0,1	0,8	0,7	0,4	
Ca	-	-0,3	<b>1,0</b>	0,6	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>	0,8	-0,2	0,9	0,6	-0,2	0,7	0,8	0,6	0,7	0,9		
V	-	-0,3	0,6	-0,1	-0,2	-0,7	<b>1,0</b>	<0,1	0,6	<b>1,0</b>	0,2	-0,4	0,6	0,5	<0,1			
Mn	-	-	0,6	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>	0,9	-0,2	0,9	0,6	-0,2	0,7	0,8	0,6	0,7	0,9			
Fe	-	-	-	0,7	0,6	0,1	0,7	0,8	<b>1,0</b>	0,7	0,7	0,3	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>	0,8			
Co	-	-	-	-	<b>1,0</b>	0,8	<0,1	0,9	0,7	-0,1	0,8	0,8	0,7	0,8	0,9			
Cu	-	-	-	-	-	0,8	-0,1	0,9	0,7	-0,1	0,8	0,8	0,6	0,7	0,9			
Zn	-	-	-	-	-	-	-0,6	0,7	0,1	-0,6	0,5	0,9	0,2	0,2	0,7			
Ga	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,7	<b>1,0</b>	0,4	-0,2	0,7	0,6	0,2			
Sr	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	0,1	0,9	0,8	0,8	0,8	<b>1,0</b>			
Y	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	0,7	0,3	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>	0,8			
Ba	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	-0,3	0,7	0,6	0,1			
LREE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	0,8	0,8	0,9			
HREE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4	0,4	0,9			
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<b>1,0</b>	0,8			
Th	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8			
U	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			

éléments non liés à la fraction détritique

Figure VI.21: Matrice de Pearson des teneurs en traces dans la phase "Dol 1". Une bonne corrélation ( $r > 0,7$ ) des éléments avec Ca et une mauvaise corrélation ( $r < 0,6$ ) avec un élément caractéristique de la fraction détritique tel qu'Al, sont des indices de l'intégration de ces éléments au carbonate lui-même. Ceci se vérifie pour Mn, Co, Cu, Sr, LoETR et U.

Les teneurs en ETR des carbonates sont en général assez faibles avec un maximum de 42,9 ppm dans la « Dol 1 » (Brèche-Min11) et un minimum de 2,1 ppm dans la Dol 3 (Brèche-Min7). La signature en ETR de « Dol 1 » est assez bien définie (figure VI.22). Les échantillons Brèche-Min10 et Brèche-Min11 ont des teneurs en LéETR supérieures aux autres échantillons ce qui peut être dû à la plus forte concentration en polluants détritiques comme le montrent les teneurs en Al, Si, Th et Ga plus élevées dans ces deux échantillons. La forme des spidergrammes de « Dol 1 » est généralement assez plate avec un très léger enrichissement en ETR moyens (Fig. VI.22,  $La^*/Gd^* = 0,6$ ). Les phases plus tardives (Dol 2, Dol G et Dol 3) présentent des spidergrammes avec un appauvrissement en ETR légers/ou enrichissement en ETR moyens de plus en plus marqué (figure 23,  $La^*/Gd^*_{Dol 2} = 0,6$ ;  $La^*/Gd^*_{H2-Br-Dol1} = 0,3$ ;  $La^*/Gd^*_{Dol-C2-31\&2} = 0,2$ ;  $La^*/Gd^*_{H2-Br-Dol3} = 0,1$ ). En revanche le spidergramme de la dolomite de la minéralisation bréchique accompagnée d'oxydes de manganèse primaires est très différent des phases observées dans les autres échantillons. La Dol 3 observée dans cet échantillon est légèrement plus pauvre en ETR que dans les autres échantillons; de plus elle présente très clairement une anomalie positive en Ce qui se retrouve également dans la Dol G associée au même échantillon (figure VI.24) et qui présente des teneurs plus élevées en ETR que Dol 3. Les autres phases de carbonate ne présentent aucune anomalie en Ce.

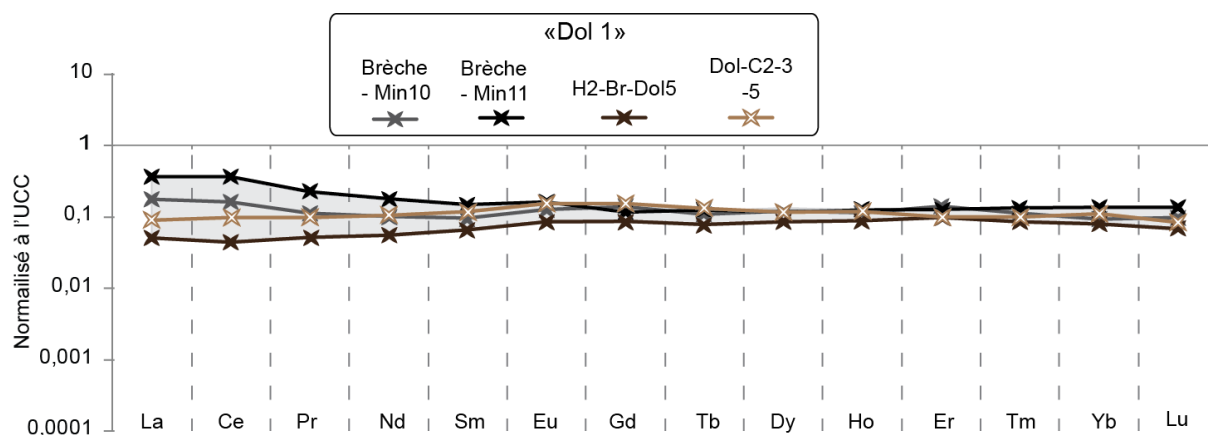


Figure VI.22 : Spidergrammes des teneurs en ETR normalisées à l'UCC dans la « Dol 1 », mesurées dans trois échantillons.

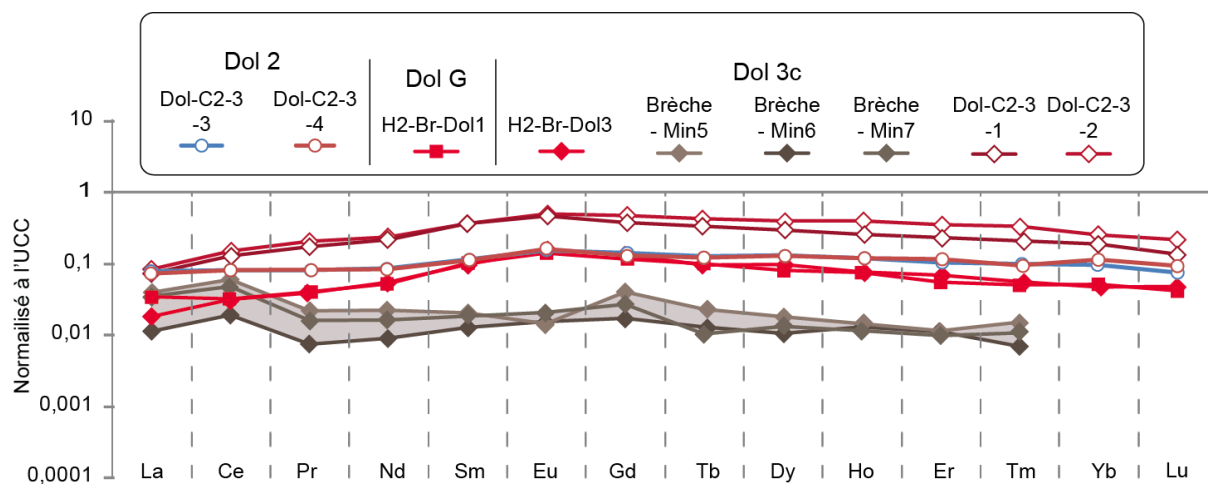


Figure VI.23 : Spidergrammes des teneurs en ETR normalisées à l'UCC dans les phases de dolomite tardives, Dol 2, Dol G et Dol 3, mesurées dans trois échantillons.

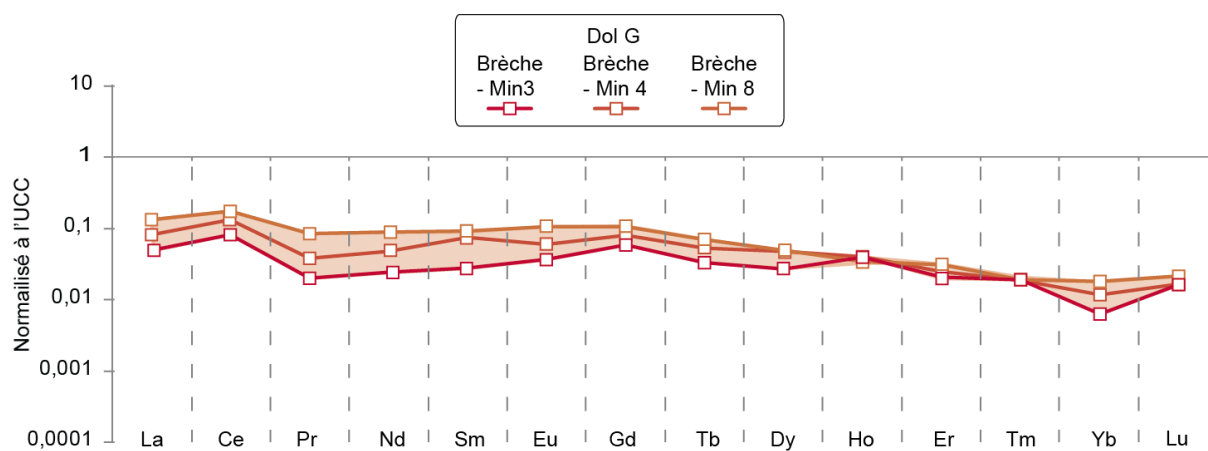


Figure VI.24 : Spidergrammes des teneurs en ETR normalisées à l'UCC dans la Dol G associée à la brèche minéralisée associée à des oxydes de Mn et oxy-hydroxydes de Fe.



### iii. Isotopes stables du carbone et de l'oxygène

Les valeurs en isotopes de l'oxygène et du carbone des phases carbonatées de Bouarfa présente une signature isotopique légère en  $\delta^{18}\text{O}$  et certaines phases ont une signature isotopique  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{13}\text{C}$  bien définies. La « Dol 1 » ( $\delta^{18}\text{O} = -2,7$  à  $-1,1\text{‰}$  ;  $\delta^{13}\text{C} = 0,1$  à  $2,2\text{‰}$ ) possède des valeurs en accord avec celles du domaine de signature de carbonates marins du Jurassique (figure VI.25, Veizer et al., 1999 ; Warren, 2000). Les autres données s'écartent progressivement de ce domaine vers un allègement en  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{13}\text{C}$ . La dolomite grossière Dol G, issue de l'altération de Dol 2, a un signal assez bien contraint par une faible variation du  $\delta^{13}\text{C}$  (Fig. VI.25). Il y a une légère différence entre la Dol G présente en fracture qui a une signature en  $\delta^{13}\text{C}$  globalement plus lourde ( $\delta^{13}\text{C}$  moy =  $1,3 \pm 0,4\text{‰}$ ) que la Dol G qui se trouve en ciment dans la dolomite hôte ( $\delta^{13}\text{C}$  moy =  $-0,2 \pm 0,1\text{‰}$ ). Le signal en  $\delta^{18}\text{O}$  de Dol G s'étale de  $-7,1\text{‰}$  à  $-3,0\text{‰}$ . Une analyse présente un  $\delta^{18}\text{O}$  à  $-9,1\text{‰}$  mais cette dernière est assurément polluée par la présence de pyrolusite associée à la déstabilisation de Dol 2. La signature isotopique de la Dol 3, est très large. Cette phase présente également les valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  les plus légères ( $\delta^{13}\text{C} = -7,3\text{‰}$  et  $\delta^{18}\text{O} = -13,2\text{‰}$ ) en ce qui concerne les dolomites. Il y a une distinction notable entre les valeurs isotopiques de Dol 3 en remplissage de fracture et Dol 3 en ciment dans la dolomite hôte où elle présente un  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{13}\text{C}$  plus lourd.

Les phases tardives de calcite de Bouarfa, globalement plus légères en  $\delta^{18}\text{O}$  que les dolomites, se distinguent entre elles par leur signature en  $\delta^{13}\text{C}$ . En effet la calcite jaune en cathodoluminescence, localisée dans les fractures recoupant l'encaissant dolomitique du Sinémurien et responsable d'une dédolomitisation d'importance régionale, a un  $\delta^{13}\text{C}$  moyen de  $-0,5 \pm 1,7\text{‰}$ . La calcite éteinte en cathodoluminescence associée à une altération de la minéralisation a un  $\delta^{13}\text{C}$  moyen de  $-7,4 \pm 1,1\text{‰}$  soit bien plus léger et légèrement plus circonscrit. Certaines analyses sur Dol G et Dol 3 ont des valeurs isotopiques qui entrent dans le champ de cette calcite éteinte. Ces analyses pourraient être influencées par la présence de calcite éteinte qui borde souvent Dol 3. Les données isotopiques de la calcite jaune tendent à se rapprocher du domaine de la Dol G.

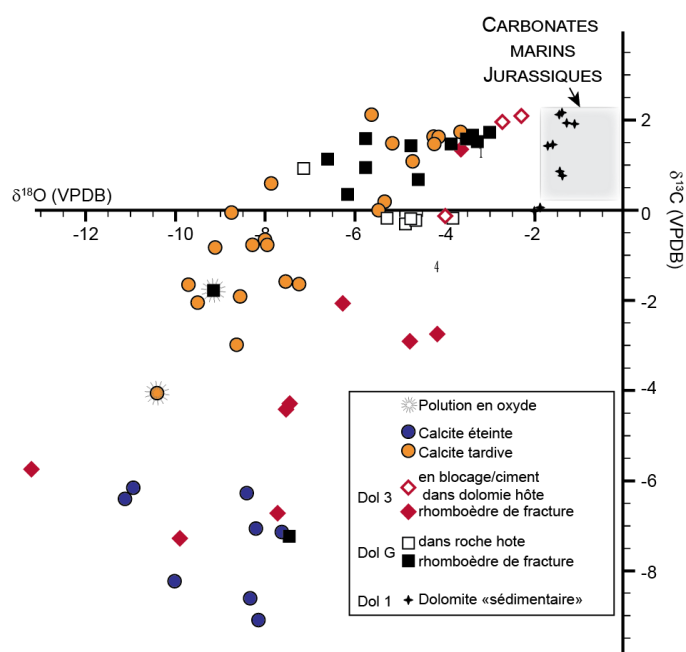


Figure VI.25 : Valeurs des isotopes stables de l'oxygène et du carbone des échantillons des carbonates de Bouarfa (dolomite précoce à dolomite tardive et calcite). L'encadré délimitant les valeurs isotopique des carbonates marins au Jurassique est établie à partir des données de Veizer et al., 1999.

#### iv. Résumé des résultats géochimiques des carbonates de Bouarfa

La géochimie des éléments majeurs et en traces de la dolomite montre donc :

- un fort enrichissement en Mn et un enrichissement peu important en Fe. Un tel enrichissement en Mn est caractéristique de carbonates précipitant en environnement réducteur.

- des teneurs en éléments en traces indiquant une faible différence entre toutes les phases de dolomite et une légère diminution des teneurs en éléments en traces (Sr, Zn, Co, LéETR) suivant la succession paragenétique de ces dolomites. Notamment la signature géochimique de la « Dol 1 » qui constitue aujourd'hui la majeure partie de la grande barre de dolomie chocolat 2 est très riche en Mn et Fe et comporte des teneurs en Sr pauvres comparées à des carbonates d'origine marine (>100 ppm Sr ; Brand & Veizer, 1980 ; Land, 1980) ainsi que des teneurs modérées en Zn.

- deux signatures en ETR sont observables. L'une d'elles, caractérisant les dolomites associées aux phases d'oxyde de manganèse, est marquée par une anomalie positive en Ce. Or, une anomalie en Ce est associée au changement d'état d'oxydation de cet élément qui passe de  $Ce^{3+}$  à  $Ce^{4+}$  en milieu oxydant et va alors s'adsorber sur des minéraux favorables tels que les oxydes de manganèse (Wood 1990 ; Bau et al., 1996). En revanche, des fluides plus réducteurs peuvent imprimer les anomalies en Ce de minéraux préexistants, enrichis en Ce (Möller et Bau, 1993 ; Dubinin, 2003). L'anomalie positive en Ce observée dans les phases associées aux phases métallifères suppose donc que ces phases de dolomite viennent en altération d'une phase préexistante comportant déjà cette anomalie. L'analyse des phases d'oxyde composant la minéralisation pourra nous éclairer sur ce point. Sur le second signal en ETR, l'appauvrissement en LéETR/ enrichissement en LoETR légers a déjà été observé et expliqué pour des solutions riches en bicarbonates et carbonates donc relativement alcalines (Fig. 21, 22 et 23, Bau, 1991) qui sont enrichies en  $Mn^{2+}$ , dont le rayon ionique plus faible que  $Ca^{2+}$  favorise d'autant plus l'intégration préférentielle des ETR lourdes (Morgan & Wandless, 1980).

- une signature en isotopes stables qui s'allège avec l'évolution paragenétique. L'allègement préférentiel en  $\delta^{18}O$  des phases de carbonates est un phénomène souvent observé dans les phénomènes de dolomitisation diagénétique et/ou associés à des processus hydrothermaux (Searl & Fallick, 1990 ; Gasparini et al., 2006, Hendry et al., 2015). Ces données couplées à des données de température pourront nous aider à comprendre l'origine des fluides et leur trajet.

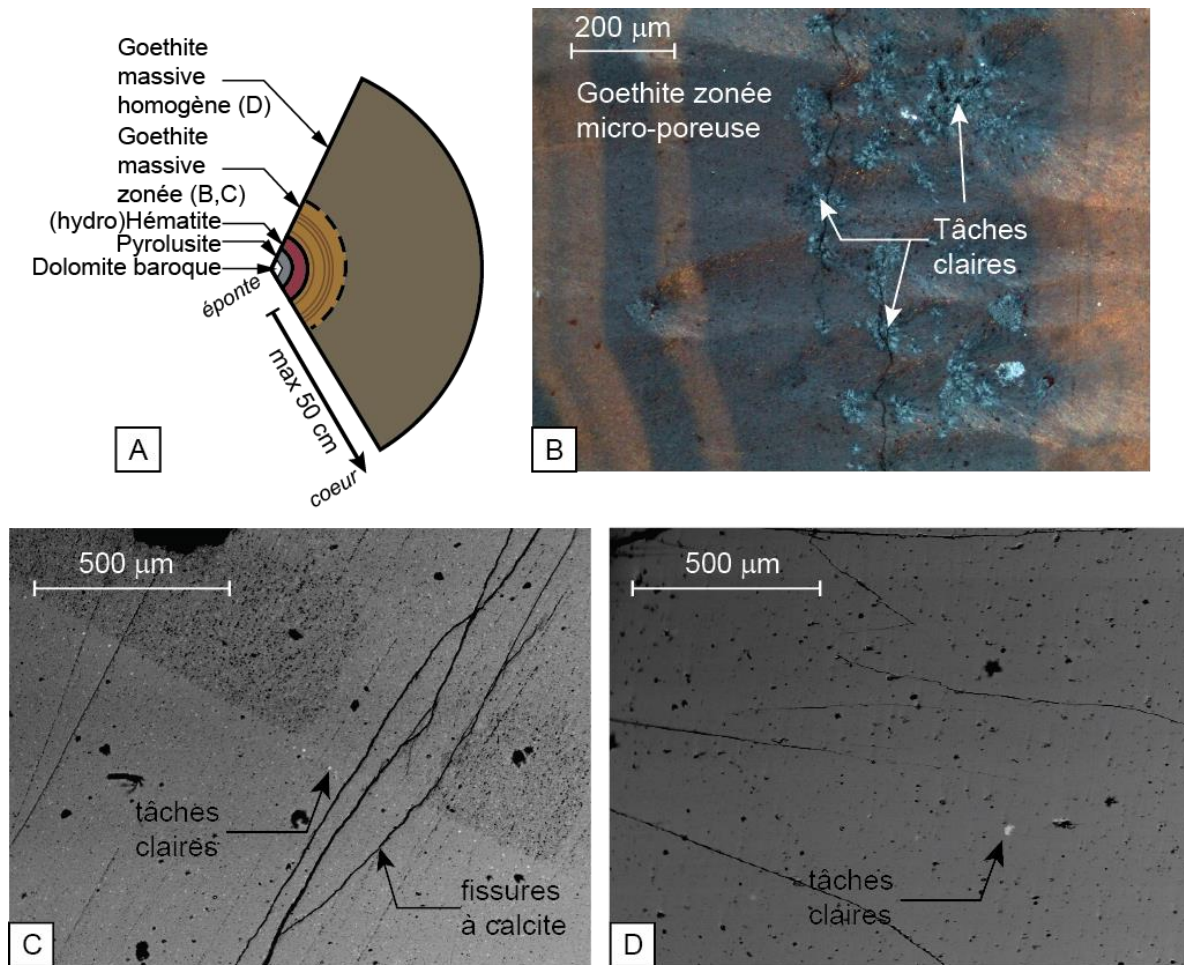
Toutes ces observations géochimiques couplées aux descriptions minéralogiques du chapitre V montrent donc qu'à l'heure actuelle nous observons une phase de dolomitisation dominante qui a effacé partiellement la signature d'une dolomite ou carbonate précurseur (anté « Dol 1 »). La signature isotopique de « Dol 1 » est probablement un des reliquats de cette dolomitisation antérieure. Nos données géochimiques reflètent donc un événement plus tardif. Les indices tels que la richesse en Mn de la dolomie indiquent déjà que celle-ci fait en effet partie du processus d'enrichissement en Mn.

#### A.4) Minéralogie et géochimie des éléments majeurs et traces des phases d'oxy-hydroxydes de fer

##### i. Avant propos : Résumé minéralogique

Les observations pétrographiques/minéralogiques ont mis en évidence plusieurs phases de minéralisation d'oxy-hydroxyde de fer que nous résumerons ici:

- Minéralisation de **goethite collomorphe primaire**, associée à la minéralisation primaire de manganèse. Cette première génération est clairement recoupée par les phases de dolomite tardive. Elle est constituée d'une succession de couches relativement isopaques et continues qui montrent une légère variation chimique d'après les images en BSE et analyses EDS. Certaines couches sont altérées par la dolomite tardive Dol G et Dol 3a.
- **Hématite en micro-feuillets** : cette phase tardive est clairement associée à de la dédolomitisation. Elle se présente sous la forme de micro-feuillets d'oxy-hydroxydes de fer qui précipitent en remplacement de dolomite grossière tardive. Ces cristaux sont trop fins pour pouvoir être analysés par ablation laser.
- Minéralisation secondaire de **goethite en baguettes aciculaires** ou **goethite massive** se débitant en aiguille et **hématite botryoïdale en filon** : Ces phases précipitent clairement après la mise en place de la dolomite tardive de fractures ainsi qu'après une précipitation de pyrolusite. L'hématite observée présente une cristallographie caractéristique d'une hématite issue de la transformation minéralogique d'une goethite. Elle se trouve soit seule en recouvrement de dolomite tardive tapissant l'éponte soit à la base de la goethite massive. La goethite massive quand à elle peut atteindre une épaisseur de 50 cm. La partie basale (10 premiers centimètres) présente une variation de couleurs passant d'orange à verdâtre sombre, l'ensemble formant des zonations circulaires d'épaisseur variable, allant de la centaine de microns à quelques millimètres (figure VI.26A&B). Cette partie de la goethite présente souvent des tâches blanchâtres plus claires en lumière réfléchie polarisée non analysée (LRPNA) et gris-bleu en lumière réfléchie polarisée analysée (LRPA). Progressivement la goethite passe à des couleurs plus sombres et plus homogènes où la fréquence des tâches claires diminue fortement. De plus il est possible d'observer que la goethite n'est pas parfaitement uniforme à l'échelle microscopique. Une porosité microscopique marque la goethite. Celle-ci évolue le long de la goethite (Fig. VI.26C&D) passant de très fine et très dense à la base à plus rare et mais plus large dans les parties sombres et homogènes.



**Figure VI.26 : Résumé de la minéralogie des phases tardives de fractures et plus précisément de la goéthite : A : schéma d'interprétation illustrant la succession minéralogique dans les fractures tardives d'Hamaraouet ; B : Photo en LRPA de la goéthite massive zonée (H3-Gth-6) où figurent les alternances de zonations sombres et claires ainsi que la structure fibroradiée de la goéthite. Des tâches claires apparaissent dans des zones où elles se concentrent et forment le cœur de nouvelles structures fibroradiées zonées. C : image BSE de la goéthite massive zonée (H3-Gth-6) présentant une variation de la porosité de la goéthite. Ici la porosité est très fréquente mais fine ; D = image BSE de la goéthite massive homogène (H3-Gth-7) où la présence de tâche claire est plus rare et l'aspect plus lisse de la goéthite dû à une porosité plus rare.**

## ii. Caractérisation géochimique en éléments majeurs des oxy-hydroxydes de fer

Les analyses géochimiques en éléments majeurs obtenues par microsonde électronique sur les oxy-hydroxydes de fer sont résumées dans le tableau 6 et présentées plus en détail dans les documents en annexe VI.3.

Les oxy-hydroxydes de fer de Bouarfa analysés ici proviennent tous du domaine d'Hamaraouet. Ces oxy-hydroxydes de fer présentent tous une concentration en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  totale relativement faible par rapport à leur nature minéralogique. La goéthite peut atteindre des teneurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $< 80$  % (minimum :  $78,4 \pm 0,5$  % dans les tâches claires de la goéthite massive homogène). La phase la plus concentrée en Fe est l'hématite spéculaire tardive (maximum  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  :  $99,8 \pm 2,3$  %). Les phases d'hématite tardive sont d'ailleurs les seules à présenter une stœchiométrie idéale (2 cations pour 3 oxygènes). Ces phases comportent également des concentrations importantes, bien que variables, en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ( $0,09 \pm 0,02\%$  dans la goéthite massive à  $6,38 \pm 0,09\%$  dans l'hématite spéculaire) et

SiO<sub>2</sub>(0,021 ± 0,002 % dans l'hématite spéculaire tardive à 3,566 ± 0,023 % dans la goethite massive homogène). Des teneurs mineures (<1%) sont également notables, principalement en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avec des teneurs inférieures à la limite de détection (0,013 %) dans la goethite primitive et hématite spéculaire tardive, jusqu'à 0,865 ± 0,003% dans la goethite massive homogène. Les concentrations en CaO et MgO sont également mineures. Le potassium n'a pas été analysé pour toutes les phases mais pour celles qui l'ont été, il présente des teneurs en traces allant de 0,010 ± 0,003 % dans les oxyhydroxydes de fer collomorphes à 0,373 ± 0,020 % dans la phase d'hématite tardive botryoidale. De la même manière, le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> présente des teneurs mineures de 0,013 ± 0,003% dans la goethite primitive à 0,141 ± 0,004% dans la goethite massive homogène.

**Tableau VI.6 : Le facteur de stœchiométrie est calculé sur une base de 3 oxygènes pour l'hématite et 2 oxygènes pour la goethite en prenant en compte H<sub>2</sub>O \*(H<sub>2</sub>O = 100%-total). Les teneurs en SrO, PbO, CoO et CuO sont toutes inférieures à la limite de détection. qui respectivement est de 0,01% ; 0,02% ; 0,01% ; 0,04%. n.a. = non analysé ; < L.D. = inférieur à la limite de détection ; σ = écart type des valeurs de concentration en oxyde ; \* = H<sub>2</sub>O n'a pas été mesuré mais calculé par différence du total et 100%. Le Mn est présenté sous sa forme trivalente soit la valence du Mn présente habituellement dans la structure des oxy-hydroxydes de fer (Scheinost et al., 2001).**

phase	Oxy-hydroxydes de fer primitifs			Oxy-hydroxydes de dédolomitisation		0 - 10 cm		15 - 35 cm		Hématite en filon
	Goethite Primitive	oxy-hydroxydes de fer collomorphes	Hématite Collomorphe	Oxy-hydroxydes de fer et dédolomitisation	Hématite spéculaire tardive	tâches claires	goethite alvéolée	tâches claires	goethite homogène	Hématite botryoidal
n	9	6	4	11	11	3	6	8	9	8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> t	88,5	93,5	91,8	91,6	96,1	82,1	82,2	79,1	79,7	92,5
1σ	5,3	2,2	2,2	1,1	2,6	0,5	1,1	0,7	0,5	0,8
L.D.	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
MgO	0,057	0,019	0,015	0,017	< L.D.	0,235	0,239	0,359	0,363	0,081
1σ	0,021	0,004	0,004	0,005	-	0,006	0,011	0,008	0,008	0,012
L.D.	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,009	0,008	0,009	0,009	0,008
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,190	0,079	0,062	0,143	0,058	0,521	0,847	0,702	0,752	0,536
1σ	0,135	0,003	0,003	0,034	0,016	0,078	0,505	0,031	0,064	0,157
L.D.	0,013	0,012	0,012	0,013	0,011	0,013	0,014	0,014	0,014	0,013
SiO <sub>2</sub>	0,49	0,20	0,15	0,39	0,11	2,46	2,77	3,49	3,51	1,71
1σ	0,47	0,01	0,01	0,11	0,06	0,04	0,25	0,05	0,04	0,14
L.D.	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
CaO	0,32	0,10	0,08	0,42	0,07	0,11	0,11	0,17	0,17	0,17
1σ	0,16	0,02	0,01	0,25	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,06
L.D.	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
TiO <sub>2</sub>	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,19	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
1σ	-	-	-	0,11	-	-	-	-	-	-
L.D.	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> t	1,69	2,30	1,77	1,46	1,53	0,11	0,10	0,09	0,09	0,16
1σ	0,59	0,10	0,05	0,24	1,23	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
L.D.	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,019	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,076	0,075	0,135	0,137	0,018
1σ	0,005	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
L.D.	0,008	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009
ZnO	0,07	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
1σ	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L.D.	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
K <sub>2</sub> O	0,026	0,015	0,021	0,060	0,017	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
1σ	0,020	0,003	0,004	0,051	0,003	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
L.D.	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,3
1σ	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-	-	-	-	0,1
L.D.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Total	91,3	96,0	93,8	94,3	97,7	85,6	86,3	84,1	84,7	95,6
1σ	5,1	1,5	1,1	0,9	1,6	0,5	0,9	0,7	0,4	0,9
H <sub>2</sub> O*	8,7	4,0	6,2	5,7	2,3	14,4	13,7	15,9	15,3	4,4
1σ	5,1	1,5	1,1	0,9	1,6	0,5	0,9	0,7	0,4	0,9
Stoëchiométrie	1,9	1,8	2,0	1,8	2,0	2,2	2,2	2,3	2,2	2,0

Les oxy-hydroxydes de fer peuvent être classés en deux catégories du point de vue géochimie des éléments majeurs. Les phases primaires et l'hématite spéculaire sont très riches en Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>t, cet

oxyde étant largement dominant par rapport aux autres qui en moyenne sont  $< 0,5 \%$  (figure 27). En revanche les autres phases d'oxy-hydroxydes de fer, comptant les phases en filon, sont riches en  $\text{SiO}_2$  (Fig. 27) et les teneurs en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et autres oxydes sont mineures. De plus les teneurs en  $\text{MgO}$  et surtout  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont plus importantes dans ces dernières phases (Fig. 27).

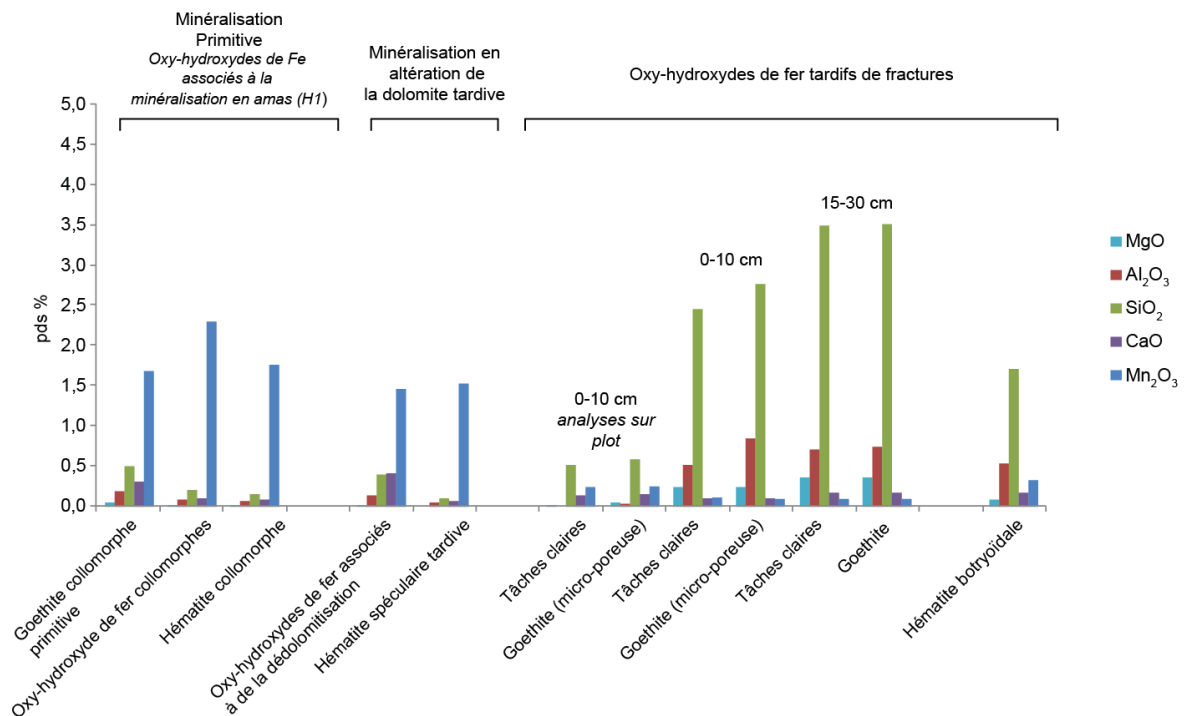


Figure VI.27 : Représentation des teneurs en éléments majeurs et mineurs dans les principales phases d'oxy-hydroxydes de fer identifiées par leur texture.

#### ii.a. Les oxy-hydroxydes de fer riches en Mn

Les éléments constitutifs de ces oxy-hydroxydes ne présentent que très peu de corrélation entre eux (figure VI.28). Aucun élément ne semble corrélé ou anti-corrélé avec  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En revanche  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  semblent corrélés entre eux ( $r = 0,88$ ). En regardant uniquement les échantillons dont les données possèdent des teneurs supérieures à la limite de détection pour chaque oxyde (ce qui supprime les données de l'hématite spéculaire et une bonne partie des données d'oxy-hydroxydes associés à de la dédolomitisation), aucune amélioration significative du coefficient de corrélation entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et les autres oxydes est observée (figure VI.29). En revanche les coefficients de corrélation entre  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CaO}$  sont nettement plus proches de 1 ( $r_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2} = 0,80$  ;  $r_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}} = 0,81$ ), indiquant une corrélation entre ces différents éléments. Le  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  à contrario, présente une anti-corrélation avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $r = -0,73$ ) et de manière bien moins significative avec  $\text{CaO}$  ( $r = -0,60$ ),  $\text{SiO}_2$  ( $r = -0,47$ ) et  $\text{MgO}$  ( $r = -0,46$ ).

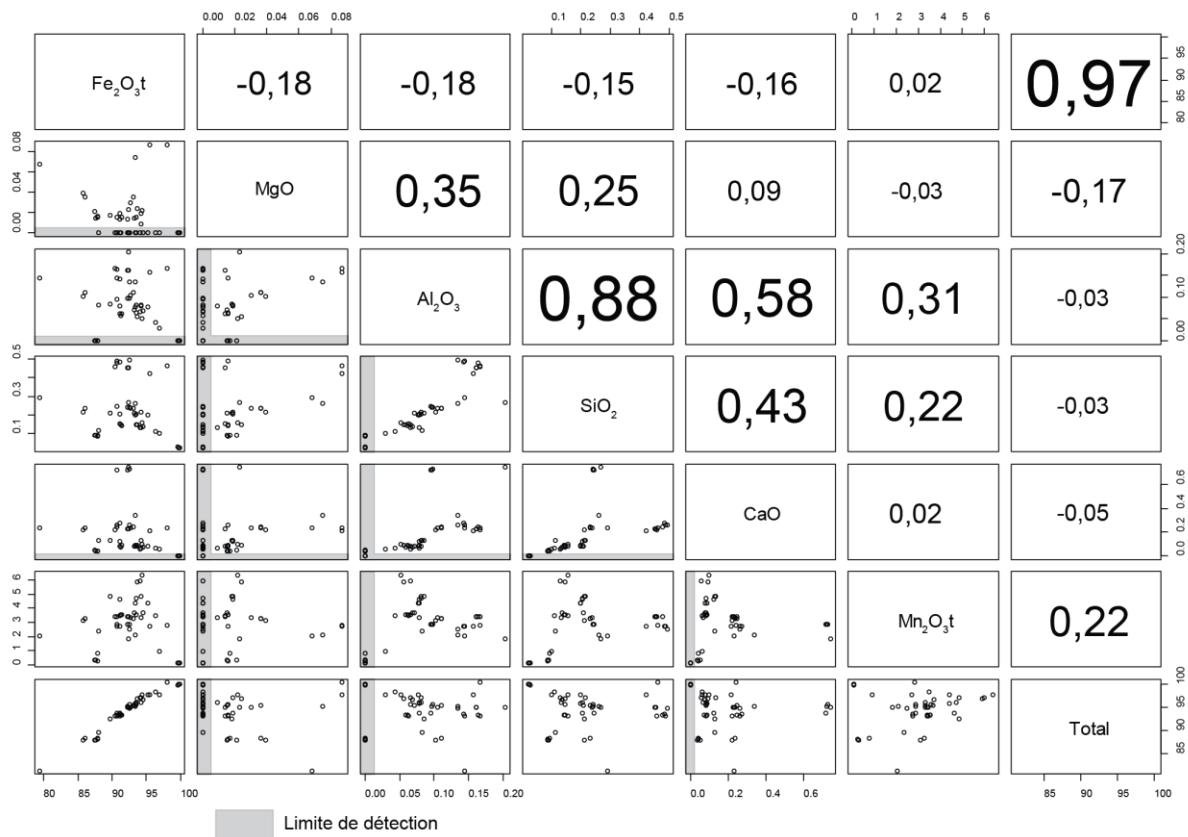


Figure VI.28 : Matrice de Pearson sur tous les oxy-hydroxydes de Fe riches en Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>t

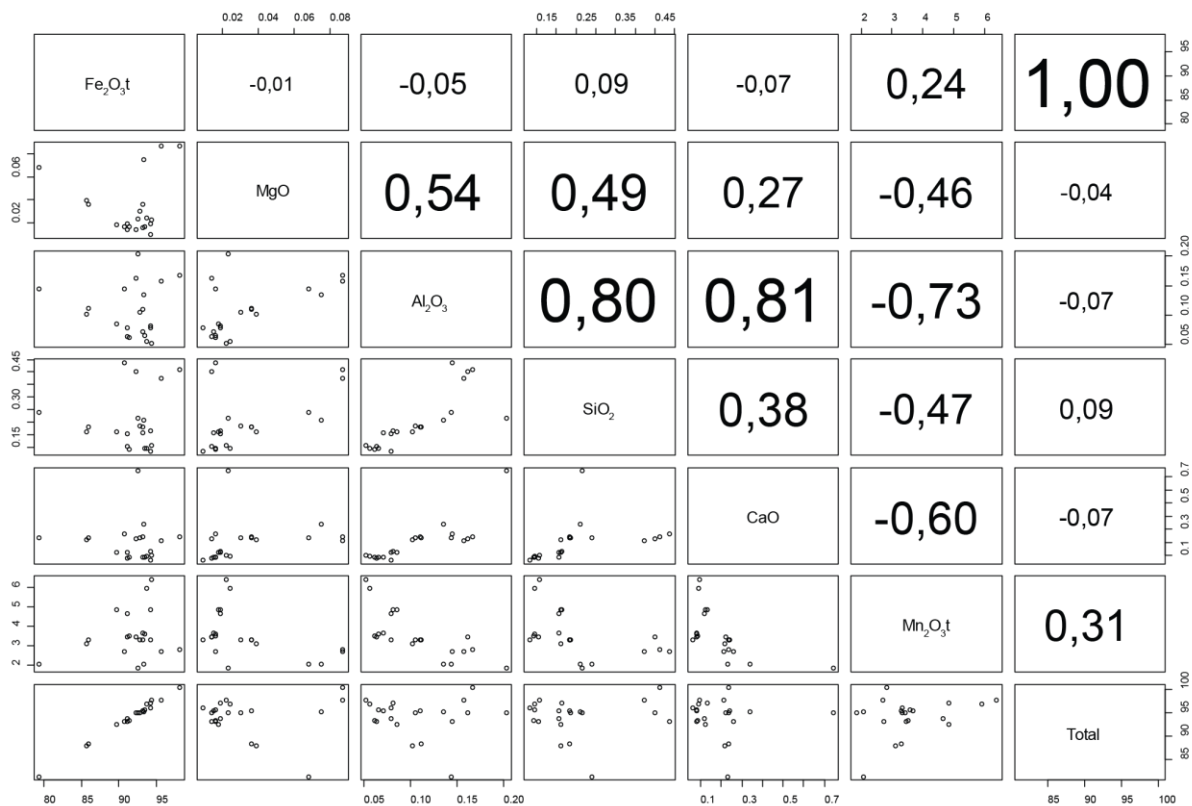


Figure VI.29: Matrice de Pearson sur les oxy-hydroxydes de fer riches en Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>t et aux teneurs en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> et CaO >L.D. (ce qui retire l'hématite spéculaire et une bonne partie des oxy-hydroxydes associés à de la dédolomitisation)

## ii.b. Les oxy-hydroxydes de fer riches en Si : minéralisation tardive de fracture.

Les relations entre les différents éléments composant les oxy-hydroxydes de fer riches en Si (minéralisations de fractures) sont représentées pour chaque phase dans les figures VI.30, VI.31 et VI.32 qui respectivement présentent la relation de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  par rapport aux autres oxydes.

Ces figures montrent toutes qu'il y a une dispersion importante des teneurs en éléments majeurs et mineurs entre les différentes phases. Certains éléments ont des variations importantes au sein d'une même phase comme par exemple  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. VI.30, VI.31 et 32 ; 2%RSD moyen = 36%),  $\text{SiO}_2$  (Fig. 32 ; 2%RSD moyen = 22%) et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Fig. 31 ; 2%RSD moyen = 21%). En général, la phase qui présente le plus de dispersion dans les teneurs est l'hématite botryoïdale (Fig. 30, 31 et 32) tandis que la phase de goethite massive homogène présente une faible variabilité des teneurs, en dehors de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui pour tous les échantillons a des concentrations très variées. Cela se traduit par un nuage de points très étroit pour la goethite homogène (Fig. 30, 31 et 32).

-  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Fig. VI.30): au sein de la goethite massive, une diminution des teneurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est observable avec l'éloignement à l'éponte. A cette diminution s'ajoute une augmentation plus ou moins linéaire des teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{CaO}$ . L'hématite a pour certains éléments un comportement bien différent de celui de la goethite. Par exemple l'hématite botryoïdale présente des teneurs en  $\text{CaO}$  qui sont bien anti-corrélées à la teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $r^2 = 0,7$ ). Les teneurs en  $\text{CaO}$  de la goethite (et plus particulièrement la goethite zonée) présentent également une bonne anticorrélation avec les teneurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Seules les teneurs en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  suivent l'augmentation des teneurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mais sans pour autant qu'il y ait une bonne corrélation entre l'évolution de ces deux oxydes.

Les évolutions observables sur l'ensemble des analyses réalisées sur la goethite massive ne s'observent pas nécessairement à l'échelle de la goethite massive zonée ou goethite massive homogène. Par exemple cela s'observe pour les teneurs en  $\text{SiO}_2$  qui semblent diminuer avec les teneurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sur l'ensemble des analyses effectuées sur la goethite, avec  $r^2 = 0,8$ , mais qui ne suit aucune loi de corrélation avec  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pour la goethite massive homogène où  $r^2 < 0,3$  pour la goethite zonée avec une tendance à augmenter avec les teneurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Cela se vérifie également pour  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Seules les teneurs en  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$  semblent suivre une loi uniforme de décroissance en fonction de la teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Notons également que les tâches claires (Fig. VI.26C et D) représentent donc une autre source d'hétérogénéité géochimique (surtout pour la goethite zonée) qui semble s'estomper au fur et à mesure de la distance à l'éponte (Fig. VI.30).

-  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Fig. VI.30 et VI.31): Comme pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , il faut regarder l'évolution des teneurs en oxydes en fonction de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  à plusieurs échelles. Toutes les teneurs en oxydes semblent diminuer avec l'augmentation des teneurs en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . A l'échelle de la goethite massive dans sa totalité, seuls  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{CaO}$  présentent des  $r^2$  très faibles. Les teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont très dispersées dans l'hématite botryoïdale. Les différentes zones de la goethite massive ne présentent pas de  $r^2$  suffisamment important pour établir une relation entre  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Bien que moins dispersées, les teneurs en  $\text{P}_2\text{O}_5$  ont un comportement similaire. Pour ce qui est de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{MgO}$  une anti-corrélation bien marquée entre ces oxydes et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  est observable dans l'hématite botryoïdale (respectivement  $r^2 = 0,7$  et  $r^2 = 0,9$ ). Les teneurs en  $\text{CaO}$  et les teneurs en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  dans l'hématite montrent une bonne corrélation ( $r^2 = 0,6$ ).



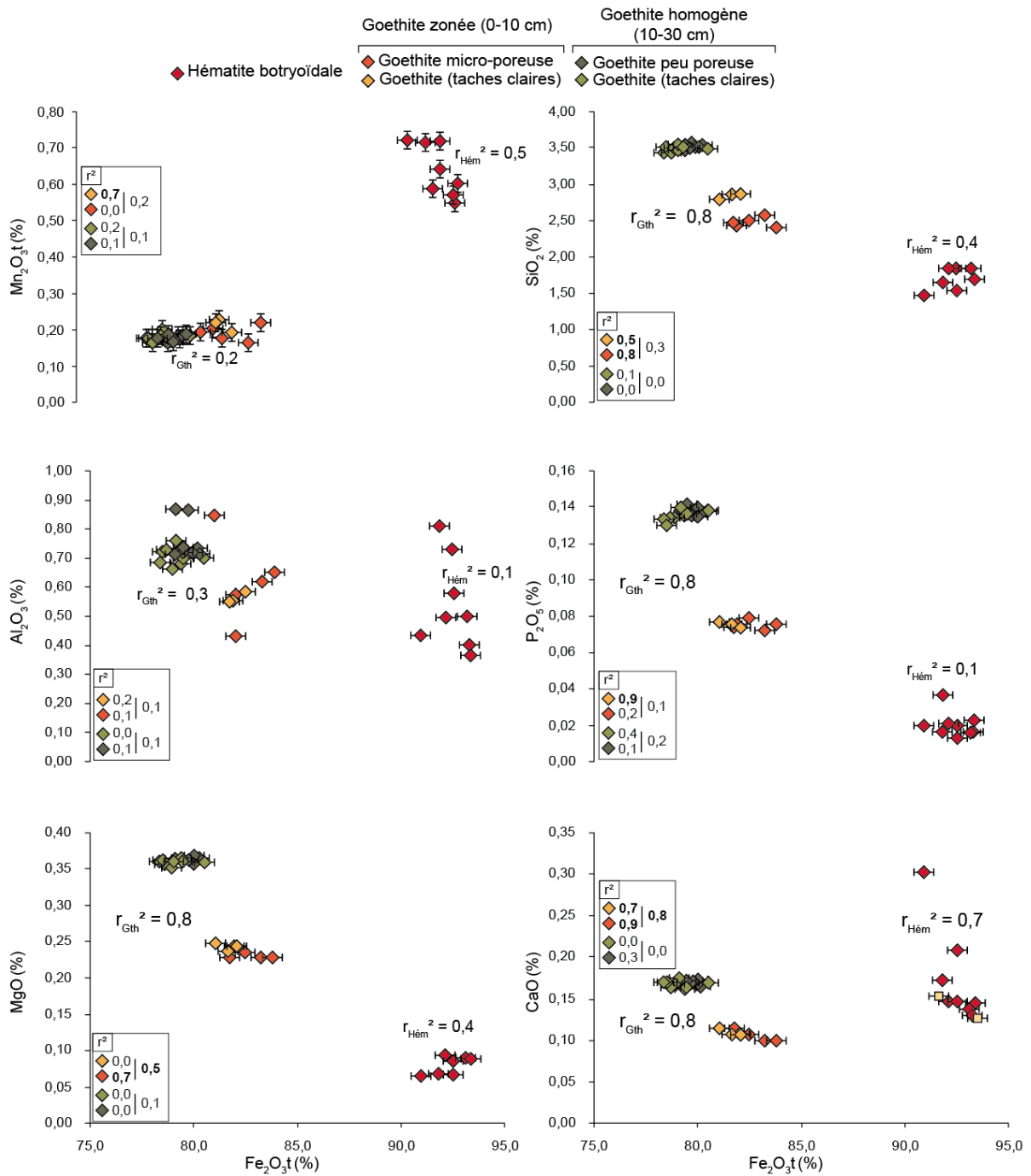


Figure VI.30 : Graphiques illustrant la dispersion et les relations entre les valeurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{t}$  et les autres oxydes. Les barres d'erreur représentent la déviation standard instrumentale. Elles n'apparaissent pas lorsque celle-ci est trop faible par rapport à l'échelle des valeurs utilisées.

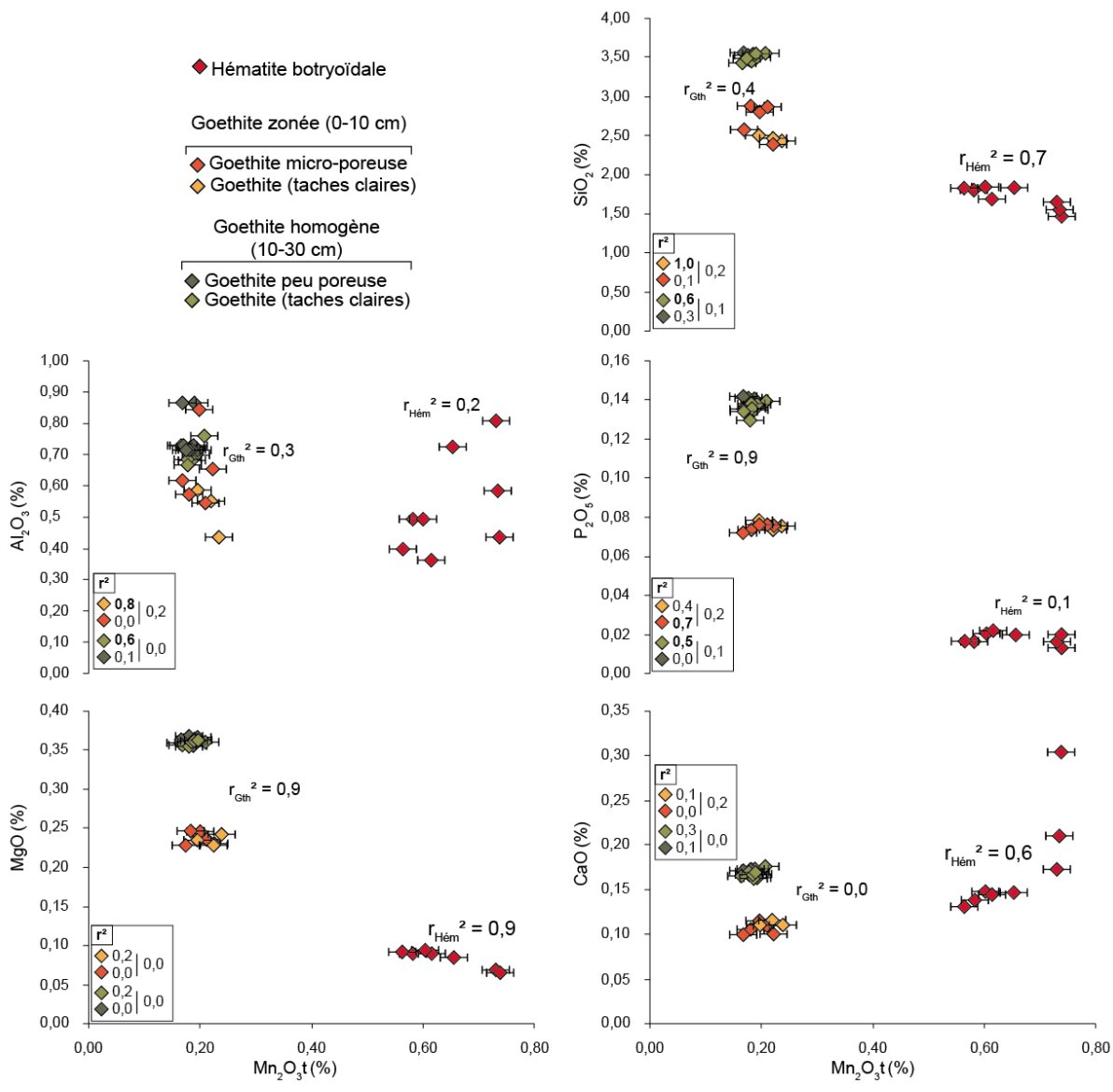


Figure VI.31 : Graphiques illustrant la dispersion et les relations entre les valeurs en  $Mn_2O_3t$  et les autres oxydes. Les barres d'erreur représentent la déviation standard instrumentale. Elles n'apparaissent pas lorsque celle-ci est trop faible par rapport à l'échelle des valeurs utilisées.

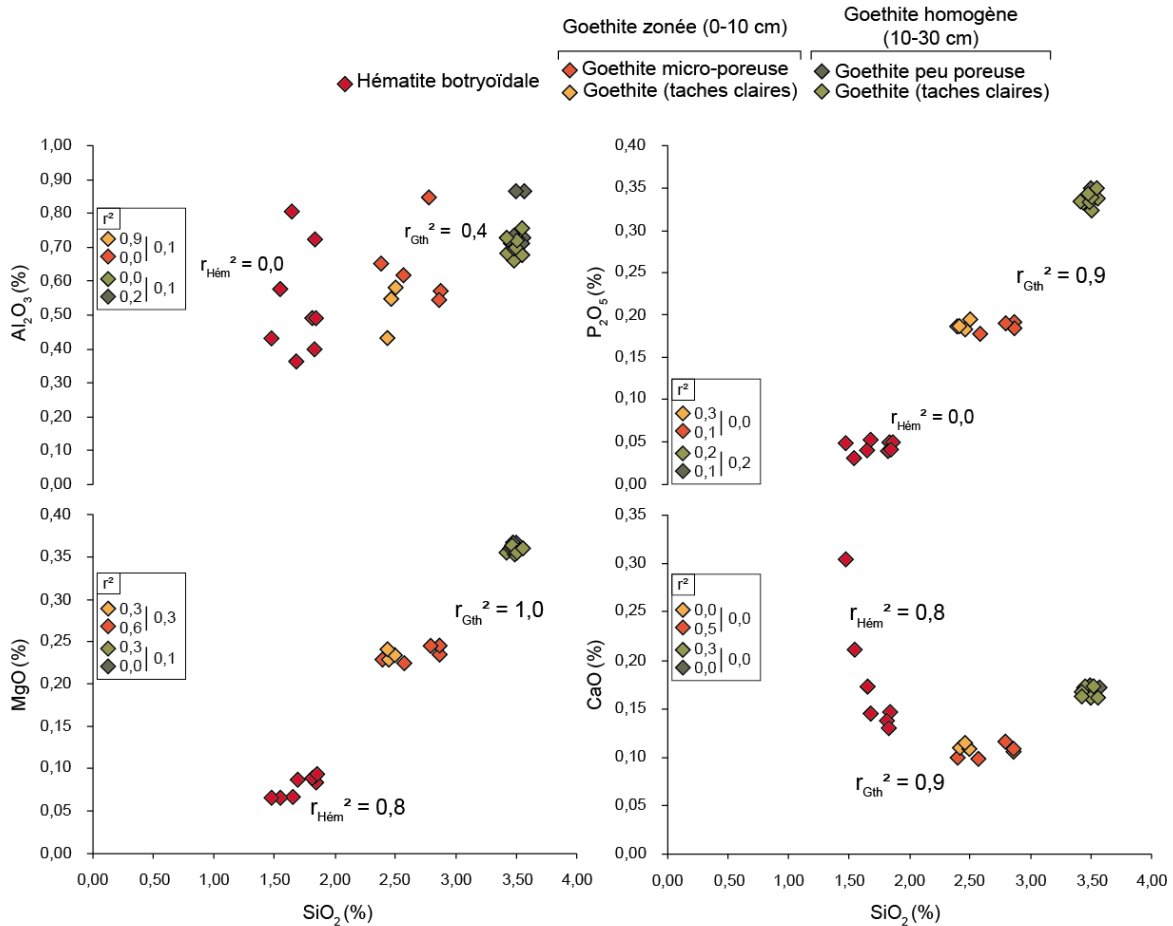


Figure VI.32 :Graphiques illustrant la dispersion et les relations entre les valeurs en  $\text{SiO}_2$  et les autres oxydes.

-  $\text{SiO}_2$  (Fig. VI.32): Comme pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , il faut regarder l'évolution des teneurs en oxydes en fonction de  $\text{SiO}_2$  à plusieurs échelles. Sur l'ensemble de la goethite massive une très bonne corrélation existe entre les teneurs en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (respectivement  $r^2 = 1,0$ ;  $r^2 = 0,9$ ;  $r^2 = 0,8$ ).  $\text{SiO}_2$  est anti-corrélé à  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (respectivement  $r^2 = 0,8$ ;  $r^2 = 0,9$ ). Aucune corrélation évidente n'apparaît entre  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CaO}$ , comme pour  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A l'exception de  $\text{CaO}$ , l'hématite botryoïdale suit globalement une évolution linéaire entre  $\text{SiO}_2$  et les autres oxydes. Seules les teneurs en  $\text{MgO}$  sont bien corrélées aux teneurs en  $\text{SiO}_2$  ( $r^2 = 0,8$ ) tandis que les teneurs en  $\text{CaO}$  dans l'hématite sont bien anti-corrélées à l'évolution en  $\text{SiO}_2$  ( $r^2 = 0,8$ ).

### iii. Caractérisation géochimique des éléments en traces dans les oxy-hydroxydes de fer.

Au premier ordre, les oxy-hydroxydes de fer de la minéralisation de Bouarfa ont tous une géochimie en éléments en traces relativement semblable et cela se traduit par la forme des spidergrammes de ces oxydes (figure VI.33). Tous les oxy-hydroxydes de fer, qu'ils soient tardifs dans les zones de fractures (riches en  $\text{SiO}_2$ ) ou collomorphes associés à la minéralisation primaire (riches en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ; *Brèche-Min*) présentent les mêmes enrichissements en éléments traces (Fig. VI.33). Il s'agit principalement de Be, As et Pb et dans certains cas U, V, Zn voire Co dans la goethite primaire. La minéralisation de goethite primaire, associée aux brèches comportant des phases

d'hausmannite et barite, est clairement plus riche en Mn que les autres phases plus tardives mais elle présente également des teneurs en éléments immobiles plus importantes. Cette phase est la plus enrichie en éléments en traces et présente clairement de forts enrichissements en V (461 à 2543 ± 88 ppm), As (490 à 1120 ± 40 ppm), Zn (44 à 507 ± 16 ppm) et Pb (263 à 489 ± 38 ppm). Les oxy-hydroxydes de fers plus tardifs (goethite massive et hématite botryoïdale) présentent principalement des enrichissements en As, Be et Pb. Il y a très peu de différences entre la composition des tâches claires et celle de la goethite avoisinante si ce n'est un léger enrichissement principalement en Zn (teneurs moyennes en Zn respectives : 189 ± 70 ppm ; 82 ± 15 ppm). Une distinction au niveau des éléments sidérophiles est observable entre les goethites et l'hématite botryoïdale. Les goethites ont toute une légère anomalie en Ni tandis que l'hématite possède une anomalie en Co.

Les teneurs en éléments des terres rares (ETR) dans les oxy-hydroxydes de fer primaires et tardifs sont relativement faibles par rapport à la croûte continentale supérieure et les environnements sédimentaires (figure 34). Les formes des spidergrammes des ETR des oxy-hydroxydes de fer rappellent celles des carbonates. Deux formes principales sont observables.

- Les minéralisations de goethite primaire ont une forme semblable à celle des spidergrammes de dolomite tardive de brèches minéralisées (Fig. VI.24). Une anomalie prononcée en Ce les caractérise ( $2,2 < Ce^*/Ce < 2,7$ ) et ces derniers sont légèrement plus riches en ETR lourdes que les carbonates. Il n'y a pas de fractionnement notable entre les ETR légers et moyennes ( $La^*/Gd^*$  moyen =  $1,0 \pm 0,2$ ) mais un léger appauvrissement en ETR lourdes est notable ( $La^*/Yb^*$  moyen =  $1,7 \pm 0,3$ ) bien que celui-ci est moins important que dans les dolomites tardives associées à ces phases (valeurs en ETR lourdes < L.D.). Notons également une très légère anomalie positive en Eu ( $1,0 < Eu^*/Eu < 1,7$ ). Ce sont les phases les plus riches en ETR.
- Les minéralisations de goethite et hématite en fracture ont des spidergrammes très voisins et semblables à ceux des dolomites baroques en tapissage dans les brèches non associées à la minéralisation, ainsi que des dolomites en ciment dans la dolomie hôte (Fig. VI.23). Ces spidergrammes sont caractérisés par l'absence d'anomalie en Ce significative ainsi qu'un enrichissement en ETR moyens voir en ETR lourdes. En effet, l'ensemble de ces phases (goethite massive et hématite botryoïdale de fracture) ont un  $La^*/Gd^* = 0,15 \pm 0,06$  correspondant à un rapport très faible qui caractérise bien l'enrichissement général en ETR moyens. L'hématite botryoïdale est plus pauvre en ETR que la goethite massive et au sein même de la goethite massive une augmentation de la teneur totale en ETR est observable (moyenne des  $\Sigma ETR$  de l'hématite =  $4,2 \pm 0,3$  ppm ; moyenne des  $\Sigma ETR$  de la goethite zonée microporeuse =  $8,6 \pm 1,2$  ppm ; moyenne des  $\Sigma ETR$  de la goethite homogène =  $14,2 \pm 0,2$  ppm). L'augmentation de la teneur totale en ETR entre la goethite zonée et la goethite homogène est due à une augmentation de la teneur ETR légers et cela se traduit par une augmentation de  $La^*/Gd^*$  dans la goethite homogène ( $La^*/Gd^*$  moyen de la goethite zonée microporeuse =  $0,11 \pm 0,02$  ;  $La^*/Gd^*$  moyen de la goethite homogène =  $0,71 \pm 0,02$ ). Notons que l'une des analyses des tâches claires dans la goethite zonée possède une teneur totale en ETR très élevée près de 10 fois plus importante que celles des autres analyses réalisées sur des tâches voisines. A cela s'ajoute l'absence d'enrichissement en ETR lourdes mais un enrichissement en ETR moyens très important.

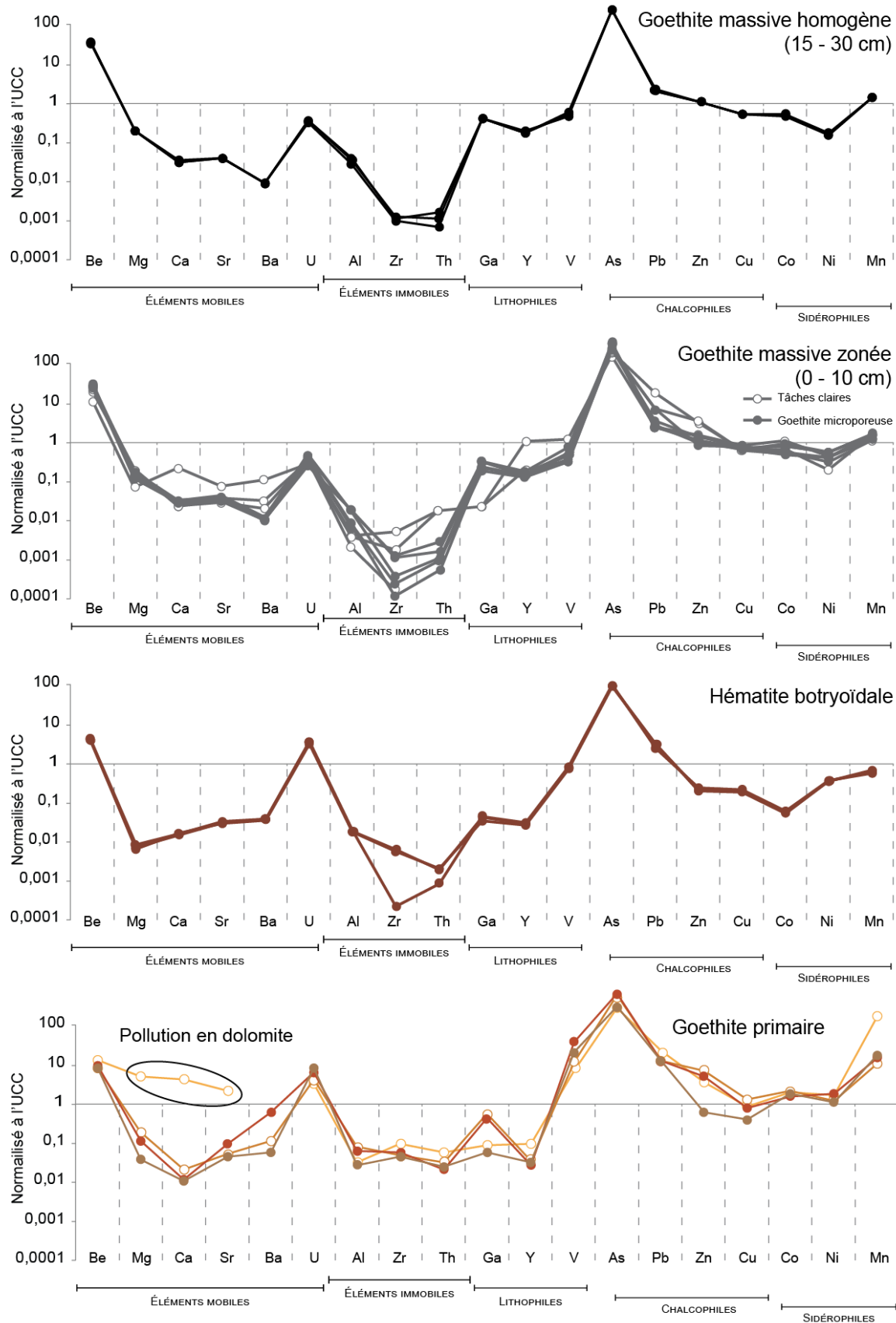


Figure VI.33 : Spidergrammes des teneurs en éléments traces normalisées à la croûte continentale supérieure dans les oxy-hydroxydes de fer associés à la minéralisation de manganèse de Bouarfa

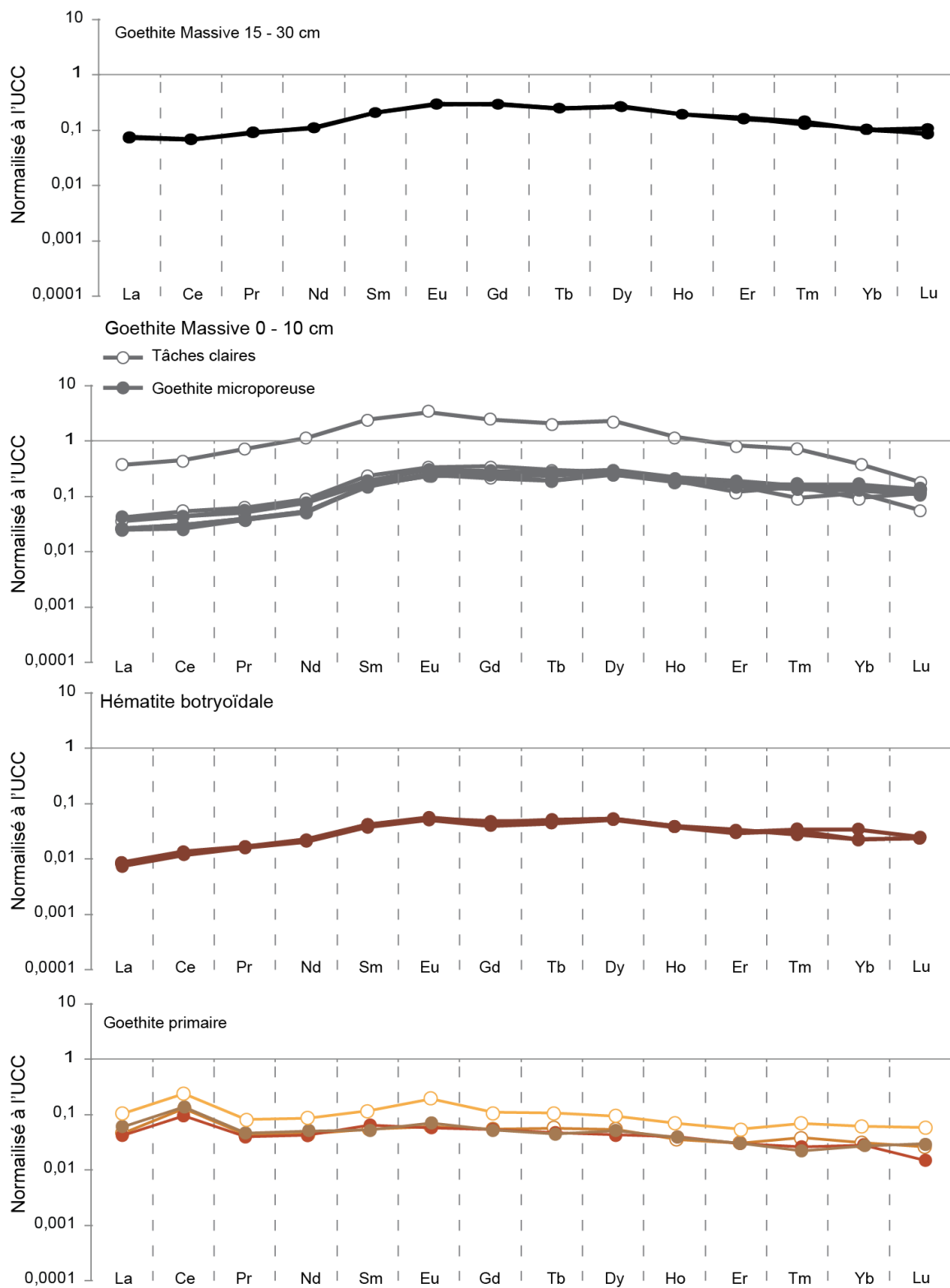


Figure VI.34 : Spidergrammes des teneurs en éléments des terres rares normalisées à la croûte continentale supérieure, dans les oxy-hydroxydes de fer associés à la minéralisation de Bouarfa.

## A.5) Géochimie des oxy-hydroxydes de manganèse

### i. Phase primaire : hausmannite

L'unique phase représentative de la minéralisation de manganèse dite primaire est l'hausmannite. L'hausmannite a l'avantage d'avoir été observée dans les deux sites, à Aïn Béida et à Hamaraouet. Malgré cela, seule l'hausmannite d'Hamaraouet a été analysée. L'ensemble des analyses des éléments majeurs et mineurs est présenté dans le tableau VI.7.

Toutes les analyses sur hausmannite contiennent  $\text{SiO}_2$  en concentration mineure (de 0,050 à  $0,297 \pm 0,005\%$ ).  $\text{ZnO}$  est également un oxyde qui apparaît souvent en concentration mineure (de 0,05 à 2,08 %). Les autres oxydes sont peu présents ou en concentration trop faible pour être détectée à la microsonde électronique.  $\text{SiO}_2$  est très présent sur l'ensemble des trois échantillons analysés, H1-Min3 ; H2-Min et Brèche-Min. Cependant il n'y a aucune corrélation entre  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (respectivement  $r^2 = 0,20$  ;  $r^2 = 0,01$  ;  $r^2 = 0,03$  et  $r^2_{\text{total}} < 0,01$ ). Les trois échantillons présentent très peu de différence de composition. Deux analyses (H2-Min-11/04.29 et Brèche-Min-10/22.67) se distinguent des autres du fait de leur concentration en  $\text{ZnO}$  ou  $\text{BaO}$  très élevée tandis qu'elles ont une concentration en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  plus faible que les autres analyses sur hausmannite. Les teneurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont très faibles dans la plupart des phases d'hausmannite analysées (de 0,55 à  $1,55 \pm 0,24\%$ ).

Les concentrations en éléments traces dans l'hausmannite ont été analysées dans l'échantillon Brèche-Min uniquement. Elles sont synthétisées sous la forme de spidergrammes normalisés à l'UCC (figure VI.35). Dans cet échantillon, l'hausmannite est souvent affectée par une altération supergène tardive, c'est pourquoi les concentrations sont présentées selon l'observation ou non de phases supergènes. Les analyses de l'hausmannite présentent toutes des concentrations très faibles en « éléments immobiles » et surtout de fortes concentrations en éléments chalcophiles comparées à l'UCC : As ( $2,4$  à  $11,1 \pm 2,2$  ppm), Pb ( $4,4$  à  $77,7 \pm 26,8$  ppm) et Zn ( $489$  à  $1832 \pm 561$  ppm). Les valeurs en Pb sont très variables mais les spectres du Pb montrent un fort fractionnement sur cet élément. L'hausmannite est très pauvre en Cu. Les valeurs en Ba ( $56,4$  à  $231,6 \pm 69,5$  ppm) et U sont enrichies par rapport aux autres « éléments mobiles ».

Les éléments des terres rares sont en très faible concentration dans l'hausmannite ( $\Sigma\text{ETR} = 0,13$  à  $1,31$  ppm). La concentration en ETR lourdes est trop faible pour pouvoir être détectée. Les analyses présentent une anomalie positive en Ce bien marquée (figure 36 ;  $\text{Ce}^*/\text{Ce} = 1,8$  à  $4,3$ ). Cette anomalie n'est pourtant pas observable sur l'analyse en roche totale de l'échantillon AB-2 qui représente, tout comme l'hausmannite, la minéralisation primaire.

L'enrichissement en ETR moyens est très variable d'une analyse à l'autre ce qui est illustré par la valeur de  $\text{La}^*/\text{Gd}^*$  allant de  $0,43$  à  $1,43$ . Il est intéressant de constater que ces valeurs en  $\text{La}^*/\text{Gd}^*$  décroissent quand  $\text{Ce}^*/\text{Ce}$  augmente ( $r^2 = 0,5$ ). Rappelons que l'hausmannite est fortement altérée à Bouarfa et par conséquent il est difficile d'avoir une plage d'analyse suffisamment saine pour que le signal ne soit pas pollué par des phases supergènes. Sachant que les teneurs en ETR sont très faibles dans l'hausmannite il est possible que le signal en ETR soit influencé par ces phases tardives. Malgré cela, la forme générale des spidergrammes des ETR de l'hausmannite ne varie pas (Fig. VI.36). L'altération semble jouer principalement sur les concentrations absolues et un léger fractionnement au niveau des éléments en traces (Zn-As-Pb-Cu-Sr ; Fig. VI.35). Ainsi l'influence des altérations supergènes tardives sont négligeables.

**Tableau VI.7 : Concentrations en éléments majeurs et mineurs dans les phases d'Hausmannite d'Hamaraouet. StdDev = déviation standard instrumentale ; LD = limite de détection ; la stoechimétrie représentela somme des cations normalisés à 4 oxygènes et en considérant que 1/3 de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>t est sous forme MnO ; les différents programmes sont explicités dans le chapitre III.**

Echantillon N°analyse	Minéralisations en amas															Brèche minéralisée (H3)							Moyen- ne	Ecart type
	H1-Min3					H2-Min					Brèche-Min													
	10/22. 10	10/22. 11	10/22. 18	10/22. 19	10/22. 31	10/22. 32	10/22. 33	10/22. 44	10/22. 45	11/04. 16	11/04. 17	11/04. 18	11/04. 29	11/04. 30	11/04. 31	10/22. 60	10/22. 64	10/22. 65	10/22. 67	10/22. 71	10/22. 72	10/22. 73		
Na <sub>2</sub> O	0,04	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,06	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,09	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<b>0,06</b>	<b>0,02</b>	
stdDev	0,01	-	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	
LD	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	-	
MgO	<L.D.	<L.D.	0,41	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,09	0,09	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,11	0,07	0,23	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<b>0,17</b>	<b>0,13</b>
stdDev	-	-	0,04	-	-	-	-	-	-	0,03	0,03	-	-	-	-	-	0,03	0,03	0,02	-	-	-	-	-
LD	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,03	0,05	0,05	0,05	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<L.D.	<L.D.	0,15	<L.D.	<L.D.	0,14	<L.D.	<L.D.	0,13	0,14	0,17	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<b>0,14</b>	<b>0,02</b>
stdDev	-	-	0,03	-	-	0,03	-	-	0,03	0,03	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LD	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,05	0,10	0,10	0,10	-	-
SiO <sub>2</sub>	0,226	0,163	0,242	0,203	0,206	0,191	0,213	0,113	0,215	0,141	0,135	0,177	0,117	0,050	0,069	0,078	0,292	0,226	0,158	0,086	0,062	0,067	<b>0,16</b>	<b>0,07</b>
stdDev	0,005	0,004	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,004	0,005	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,005	0,005	0,005	0,004	0,004	0,004	-	-
LD	0,009	0,010	0,010	0,010	0,009	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,010	0,010	0,010	0,018	0,010	0,009	0,010	-	-
K <sub>2</sub> O	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	-	-
LD	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,02	0,05	0,04	0,05	-	-
CaO	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,10	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,23	0,19	0,16	<L.D.	<L.D.	0,18	<b>0,17</b>	<b>0,05</b>
stdDev	-	-	-	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04	0,04	0,02	-	-	0,04	-	-
LD	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,03	0,05	0,06	0,05	-	-
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> t	103,96	104,47	103,49	103,35	103,71	104,41	104,54	104,17	103,29	103,84	104,11	102,76	103,10	104,11	103,85	100,13	100,41	101,98	99,03	102,32	102,59	102,25	<b>102,99</b>	<b>1,49</b>
stdDev	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,2	3,2	3,3	2,2	3,3	3,3	3,3	-	-
LD	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,3	0,3	0,3	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> t	-	-	<L.D.	0,55	<L.D.	0,42	<L.D.	<L.D.	0,47	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,08	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,55	0,82	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<b>0,81</b>	<b>0,44</b>
stdDev	-	-	-	0,04	-	0,27	-	-	0,23	-	-	-	0,24	-	-	-	0,24	0,24	-	-	-	-	-	-
LD (ppm)	-	-	0,07	0,05	0,36	0,35	0,34	0,36	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,34	0,35	0,38	0,35	0,35	0,35	-	-
ZnO	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,06	0,09	0,13	<L.D.	0,06	0,07	0,06	0,05	0,16	0,20	0,22	2,08	0,26	0,27	0,41	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<b>0,29</b>	<b>0,52</b>
stdDev	-	-	-	-	0,02	0,02	0,02	-	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,02	0,02	0,03	-	-	-	-	-
LD	0,15	0,15	0,14	0,15	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	-	-
SrO	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	-	-
LD (ppm)	0,13	0,17	0,18	0,16	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,02	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	-	-
BaO	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,996	<L.D.	<L.D.	<L.D.	-	-
stdDev	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04	-	-	-	-	-
LD	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,03	0,2	0,2	0,2	-	-
Total*	115,0	115,4	115,0	114,7	114,7	115,8	115,8	115,1	114,4	114,9	115,2	113,5	114,5	114,9	115,1	112,6	112,4	113,6	111,2	113,4	113,6	113,4	<b>114,28</b>	<b>1,18</b>
Programme	PoxMn	PoxMn	PoxMn	PoxMn	PoxMn	PoxMn	PoxMn	PoxMn	PoxMn	PoxMn	PoxMn	PoxMn	PoxMn	PoxMn	PoxMn	PoxMn	PoxMn	PoxMn	PoxMn	PoxMn	PoxMn	PoxMn	-	-
Stoechio- métrie	1.1	1.1	1.1	1.1	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	-	-



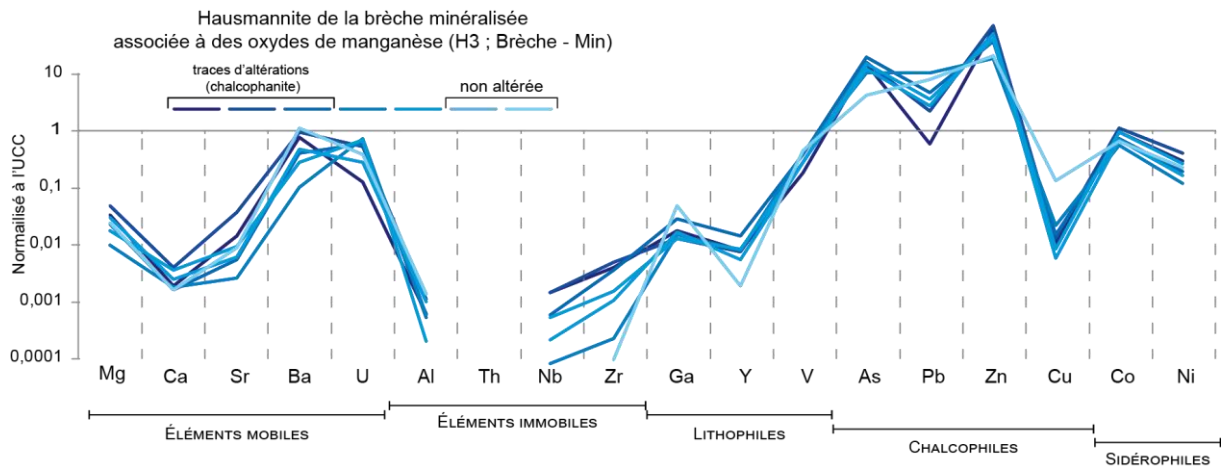


Figure VI.35 : Spidergrammes des teneurs en éléments en traces normalisés à la croûte continentale supérieure, dans l'hausmannite d'Hamaraouet

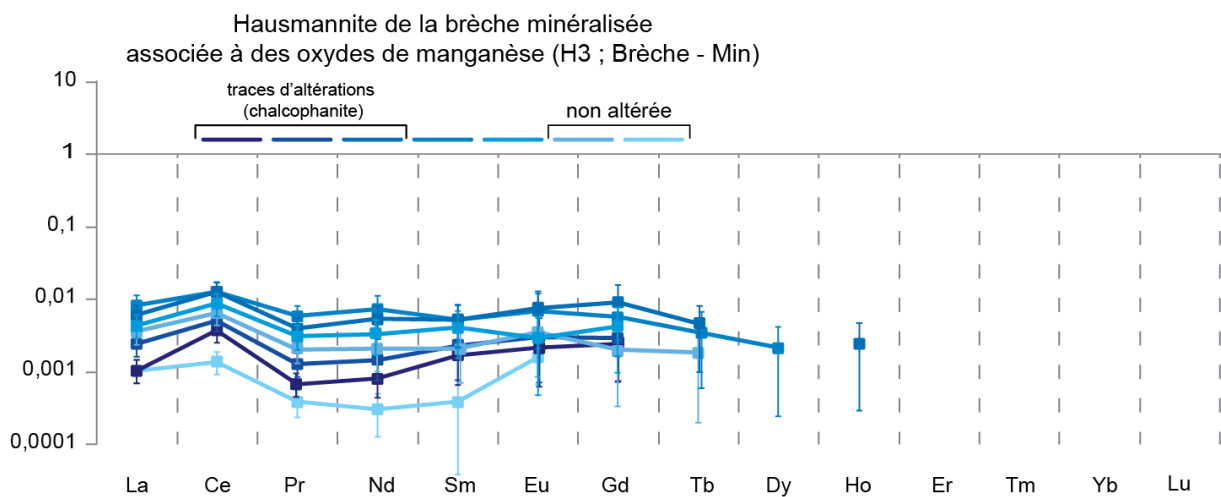


Figure VI.36 : Spidergrammes des teneurs en éléments des terres rares normalisés à la croûte continentale supérieure, dans l'hausmannite d'Hamaraouet. Les barres d'erreurs représentent la valeur de 2 x écarts types.

## ii. Phase tardive : pyrolusite

La pyrolusite est une phase très présente à Bouarfa. Plusieurs textures de pyrolusite ont été observées. Elle se trouve à la fois en imprégnation de la dolomie dans des poches minéralisées et niveaux stratiformes formant des cristaux microcristallins désorientés et des baguettes très clivées. Elle est également observable dans des zones filoniennes où elle forme des cristaux microcristallins à l'éponte et de belles baguettes prismatiques de plusieurs millimètres qui se développent parfois en périphérie de phases dolomitiques bien développées mais altérées (Fig. VI.16). Ainsi les pyrolusites analysées sont distinguées selon leur texture et environnement de précipitation. Les résultats des analyses des éléments majeurs et mineurs sont synthétisés dans le tableau VI.8.

Les analyses en éléments majeurs et mineurs montrent que les pyrolusites sont riches en impuretés ou éléments mineurs. Les teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CaO}$  sont les plus importantes dans les différentes pyrolusites mais leur abondance relative varie d'un domaine à l'autre (figure VI.3) et peuvent respectivement atteindre jusqu'à  $5,75 \pm 0,03\%$  ;  $2,11 \pm 0,03\%$  ;  $2,25 \pm 0,05\%$ . Les phases de pyrolusite sont également assez pauvres en  $\text{NaO}$  et  $\text{MgO}$  et les domaines où ces éléments sont enrichis correspondent le plus souvent avec des enrichissements en  $\text{K}_2\text{O}$  (Fig. VI.37). Les pyrolusites qui montrent des marques nettes d'altération sont particulièrement enrichies en  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{CaO}$ . La pyrolusite automorphe de la galerie 63, où les phases carbonatées sont totalement absentes, possède des concentrations moyennes en  $\text{CaO}$  relativement faibles ( $0,20 \pm 0,06\%$ ) à l'inverse des teneurs moyennes en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui sont les plus élevées ( $0,89 \pm 1,12$  à  $1,30 \pm 0,53\%$ ). La pyrolusite d'Aïn Béida, également bien à l'écart de la présence de phases carbonatées, possède une composition moyenne qui se distingue des autres pyrolusites principalement par l'absence d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ainsi que des teneurs moyennes très élevées en  $\text{K}_2\text{O}$  ( $0,78 \pm 0,28\%$ ). La teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est très faible voire négligeable sur l'ensemble des analyses.

Ainsi les différentes pyrolusites ont des compositions très variées et contiennent toutes des teneurs en éléments mineurs (Ca, Si et Al) qui semblent par endroit être exacerbées par des enrichissements tardifs. Les teneurs en  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  sont statistiquement de bons marqueurs de l'altération bien qu'aucune corrélation ne le démontre. En effet, nous n'avons observé aucune corrélation ( $r^2 < 0,5$ ) entre les différents oxydes, à l'échelle des échantillons et de l'ensemble des données.

**Tableau VI.8 : Concentrations en éléments majeurs et mineurs dans les phases de pyrolusite d'Hamaraouet. StdDev = déviation standard instrumentale ; Lim. Det. = limite de détection ; concentrations en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CoO, NiO, CuO et PbO sont < L.D. (limite de détection respectives : 0,06 ; 0,03 ; 0,03 ; 0,04 ; 0,03 %)**

N° lame nbr	Pyrolusite dans minéralisation en amas associée à l'hausmannite			Pyrolusite dans les minéralisations stratiformes et/ou en amas			Pyrolusite dans domaines filonien		Base de la goethite massive (H3)	Pyrolusite altérée	Std Dev %	Lim. Det. %
	H1-Min3 8	H2-Min 7	Brèche-Min 10	63-01 18	63-01 crypto 4	AB_1 12	HB1-Min 7	H2-Dol-Min 41	H3_Pyro 5	5		
Na <sub>2</sub> O	Max	0,08	0,20	0,07		0,23		0,22		0,47	0,01	0,03
	<b>Moy</b>	<b>0,06</b>	<b>0,09</b>	<b>0,06</b>	< L.D.	< L.D.	<b>0,10</b>	< L.D.	<b>0,08</b>	<b>0,35</b>		
	Min	0,03	0,05	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,04	< L.D.	0,04		
	σ	0,01	0,05	0,01			0,08	0,05		0,18		
MgO	Max	0,45	0,17	0,51	0,07		0,08	0,77	0,23	2,38	0,03	0,04
	<b>Moy</b>	<b>0,23</b>	<b>0,14</b>	<b>0,14</b>	<b>0,06</b>	< L.D.	< L.D.	<b>0,08</b>	<b>0,22</b>	<b>0,16</b>		
	Min	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,06	0,07	0,38		
	σ	0,15	0,03	0,18	0,01		0,01	0,15	0,06	0,76		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Max	0,89	0,73	0,67	5,00	1,79		1,25	5,75	2,67	0,03	0,08
	<b>Moy</b>	<b>0,52</b>	<b>0,45</b>	<b>0,31</b>	<b>0,89</b>	<b>1,30</b>	< L.D.	<b>0,62</b>	<b>0,99</b>	<b>0,88</b>		
	Min	< L.D.	< L.D.	0,13	0,23	0,68		0,19	0,10	0,13		
	σ	0,22	0,23	0,15	1,12	0,53		0,39	1,27	1,08		
SiO <sub>2</sub>	Max	0,58	0,35	2,11	0,48	0,24	0,10	1,19	1,89	0,68	0,01	0,02
	<b>Moy</b>	<b>0,35</b>	<b>0,29</b>	<b>0,92</b>	<b>0,33</b>	<b>0,19</b>	<b>0,07</b>	<b>0,53</b>	<b>0,46</b>	<b>0,41</b>		
	Min	0,21	0,25	0,13	0,18	0,14	0,04	0,29	0,20	0,25		
	σ	0,12	0,03	0,69	0,08	0,04	0,02	0,32	0,34	0,19		
K <sub>2</sub> O	Max	2,08	0,35		0,41	0,12	1,04		0,19	4,33	0,07	0,04
	<b>Moy</b>	<b>0,68</b>	<b>0,22</b>	< L.D.	<b>0,26</b>	<b>0,11</b>	<b>0,78</b>	< L.D.	<b>0,10</b>	<b>2,27</b>		
	Min	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,36		0,03	0,43		
	σ	0,93	0,08		0,15	0,01	0,28		0,06	1,41		
CaO	Max	0,63	0,60	1,32	0,30	0,28	0,04	1,57	2,25	0,87	0,05	0,04
	<b>Moy</b>	<b>0,29</b>	<b>0,41</b>	<b>0,54</b>	<b>0,20</b>	<b>0,19</b>	<b>0,04</b>	<b>0,88</b>	<b>0,87</b>	<b>0,74</b>		
	Min	0,13	0,28	0,16	0,12	0,15	< L.D.	0,33	0,31	0,57		
	σ	0,19	0,12	0,37	0,06	0,06	0,01	0,38	0,46	0,15		
MnO <sub>2f</sub>	Max	102,0	98,4	97,3	98,5	93,3	97,8	97,3	99,3	98,4	1,7	0,2
	<b>Moy</b>	<b>99,5</b>	<b>97,9</b>	<b>92,7</b>	<b>93,3</b>	<b>91,5</b>	<b>95,8</b>	<b>94,9</b>	<b>94,7</b>	<b>96,7</b>		
	Min	96,1	96,9	87,5	88,9	90,3	94,0	88,9	82,6	93,2		
	σ	1,9	0,6	3,3	2,7	1,3	1,2	2,7	3,5	2,1		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3f</sub>	Max			0,7	0,6	0,6			6,0		0,1	0,2
	<b>Moy</b>	< L.D.	< L.D.	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	< L.D.	< L.D.	<b>1,8</b>	< L.D.		
	Min	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,4			0,3	< L.D.		
	σ			0,1	0,1	0,1			1,7			
ZnO	Max	0,18		0,16	0,10				0,23	0,33	0,03	0,03
	<b>Moy</b>	<b>0,11</b>	< L.D.	<b>0,09</b>	<b>0,07</b>	< L.D.	< L.D.	< L.D.	<b>0,11</b>	<b>0,28</b>		
	Min	0,07	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,05	0,23		
	σ	0,05		0,06	0,02				0,06	0,07		
SrO	Max		0,14						0,14	0,85	0,04	0,05
	<b>Moy</b>	< L.D.	<b>0,10</b>	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	<b>0,10</b>	<b>0,67</b>		
	Min	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,07	0,56		
	σ		0,03						0,02	0,13		
BaO	Max			0,31	0,89	0,26	0,34		0,12		(1) 0,16	(1) 0,20
	<b>Moy</b>	< L.D.	< L.D.	<b>0,15</b>	0,25	<b>0,19</b>	<b>0,25</b>	< L.D.	<b>0,10</b>	< L.D.		
	Min	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,17	< L.D.	0,07	< L.D.		
	σ			0,08	0,31	0,05	0,06		0,02			
Total	Max	103,23	100,40	98,57	99,75	94,98	99,37	98,81	101,81	100,10		
	<b>Moy</b>	<b>101,39</b>	<b>99,57</b>	<b>95,25</b>	<b>95,22</b>	<b>93,99</b>	<b>97,13</b>	<b>97,19</b>	<b>97,83</b>	<b>99,22</b>		
	Min	99,79	98,68	91,33	90,89	93,14	95,23	91,13	89,62	97,41		
	σ	1,23	0,69	2,35	2,75	0,85	1,37	2,72	2,62	1,07		
Programme	1&2	1	2	2	2	2	2	2	1	1&2		

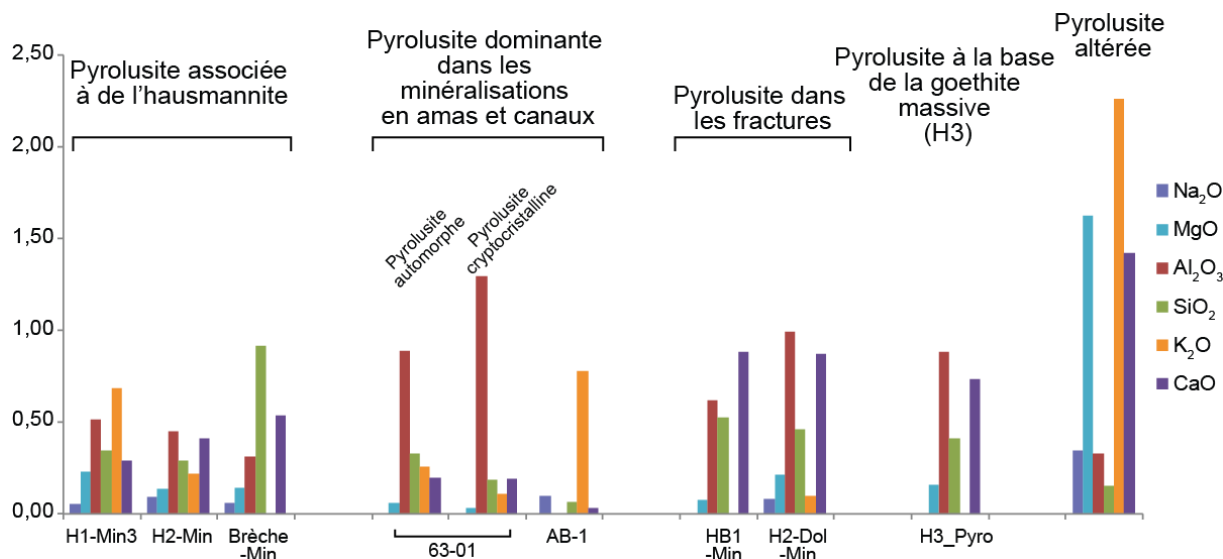


Figure VI.37 : Représentation des teneurs en éléments majeurs et mineurs de la pyrolusite de différents domaines et textures.

Les teneurs en éléments traces des phases de pyrolusite sont synthétisées sous forme de spidergrammes normalisés à la croûte continentale supérieure. Les résultats sont classés selon les domaines minéralisés (figure VI.38, VI.39, VI.40, VI.41 et VI.42).

La chimie des éléments traces dans la pyrolusite montre, dans son ensemble, une très faible diversité. Les 6 spidergrammes présentés ont une allure très similaire. Ces spidergrammes montrent en effet un enrichissement en « éléments mobiles » principalement en alcalino-terreux, Sr (12 à 391 ppm) et Ba (0,4 à 5490,0 ppm) et invariablement un enrichissement en U (0,19 à 18,44 ppm). Dans tous les échantillons, la concentration en éléments « immobiles » est très faible voire en dessous du seuil de détection. Les analyses montrent également un fort enrichissement en éléments chalcophiles et sidérophiles au vue des teneurs normalisées en éléments « immobiles ». L'ordre de grandeur du rapport entre la somme des éléments chalcophiles + sidérophiles et des éléments immobiles normalisés est relativement constant, entre 1000 et 8000. C'est dans la pyrolusite de HB1-Min2 que le rapport est le plus faible. Les éléments les plus enrichis sont As (1,0 à 98,9 ppm), Zn (8 à 720 ppm), Cu (1,0 à 464,3 ppm), Pb (0,11 à 149,02 ppm) et V (1,2 à 372,8 ppm). Deux types d'enrichissement sont notables : en As et Zn, ou en As, (Zn,) V et Cu. L'enrichissement en Pb est très variable. Tous les échantillons sont marqués uniquement par un de ces deux types d'enrichissement sauf Brèche-Min, la brèche minéralisée d'Hamaraouet, qui présente les deux types d'enrichissement (Fig. VI.40). La pyrolusite en pseudo-rhomboèdre présente un enrichissement prononcé en Zn et As tandis que la pyrolusite plus clivée, prismatique, présente un enrichissement en As, Pb, Zn et Cu. Les autres échantillons avec un enrichissement en Cu, qui sont HB-Min1 et H2-Dol-Min, sont constitués de pyrolusites prismatiques également très clivées (Fig. VI.39 et VI.41). Toutefois d'autres échantillons, tels que 63-01 (Fig. VI.42) ont aussi une texture parfois prismatique automorphe très clivée bien qu'il n'y ait pas d'enrichissement en Cu.

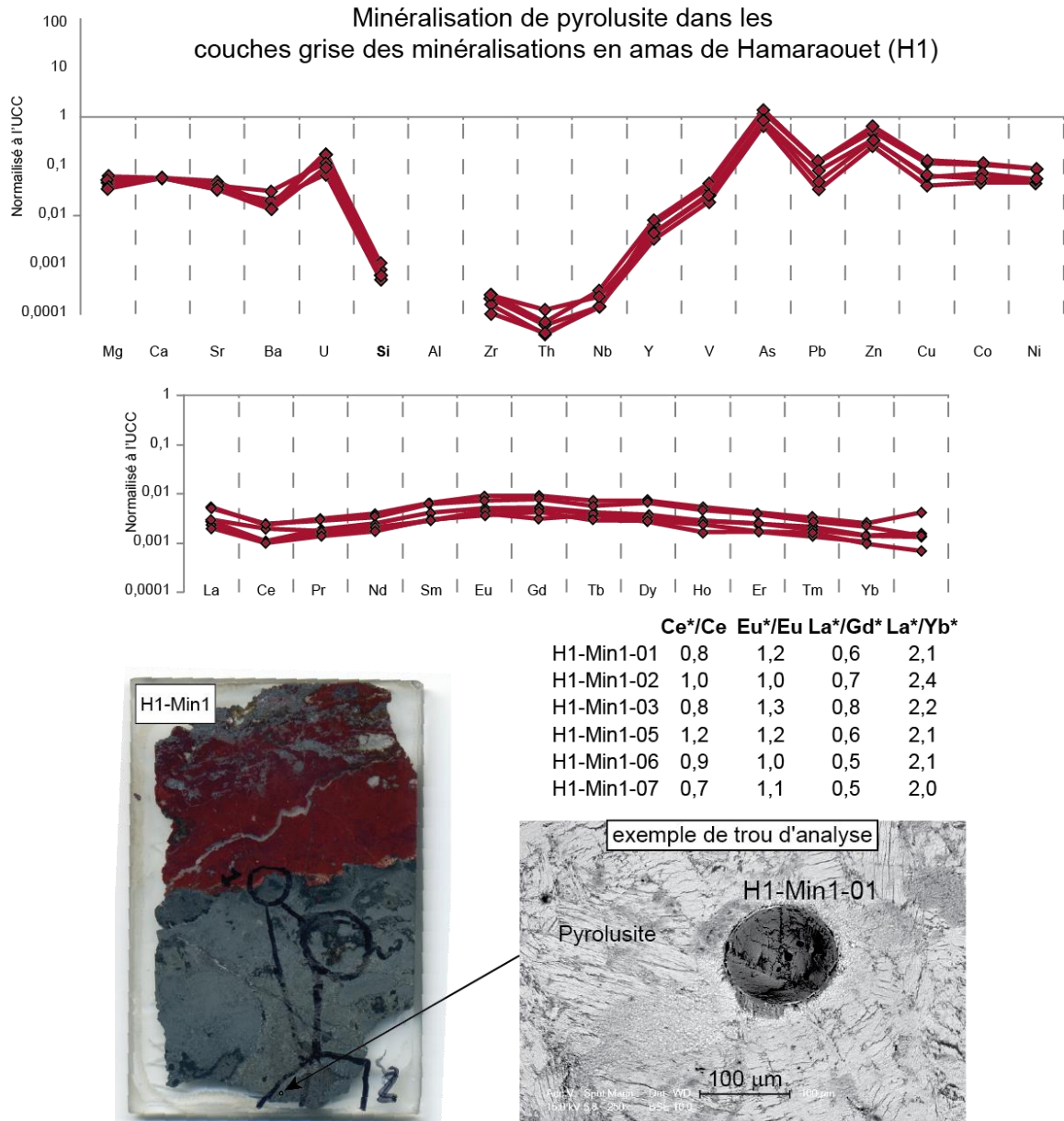
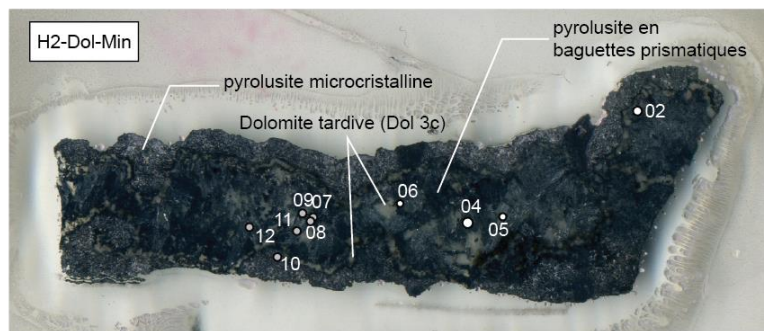
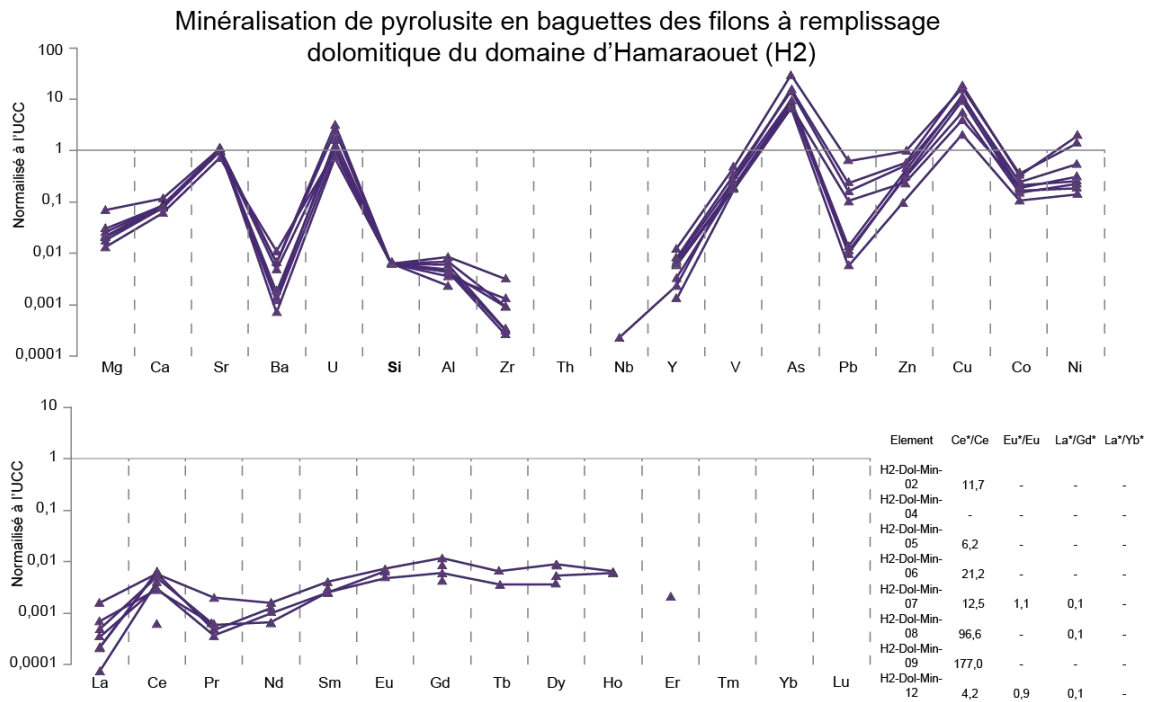


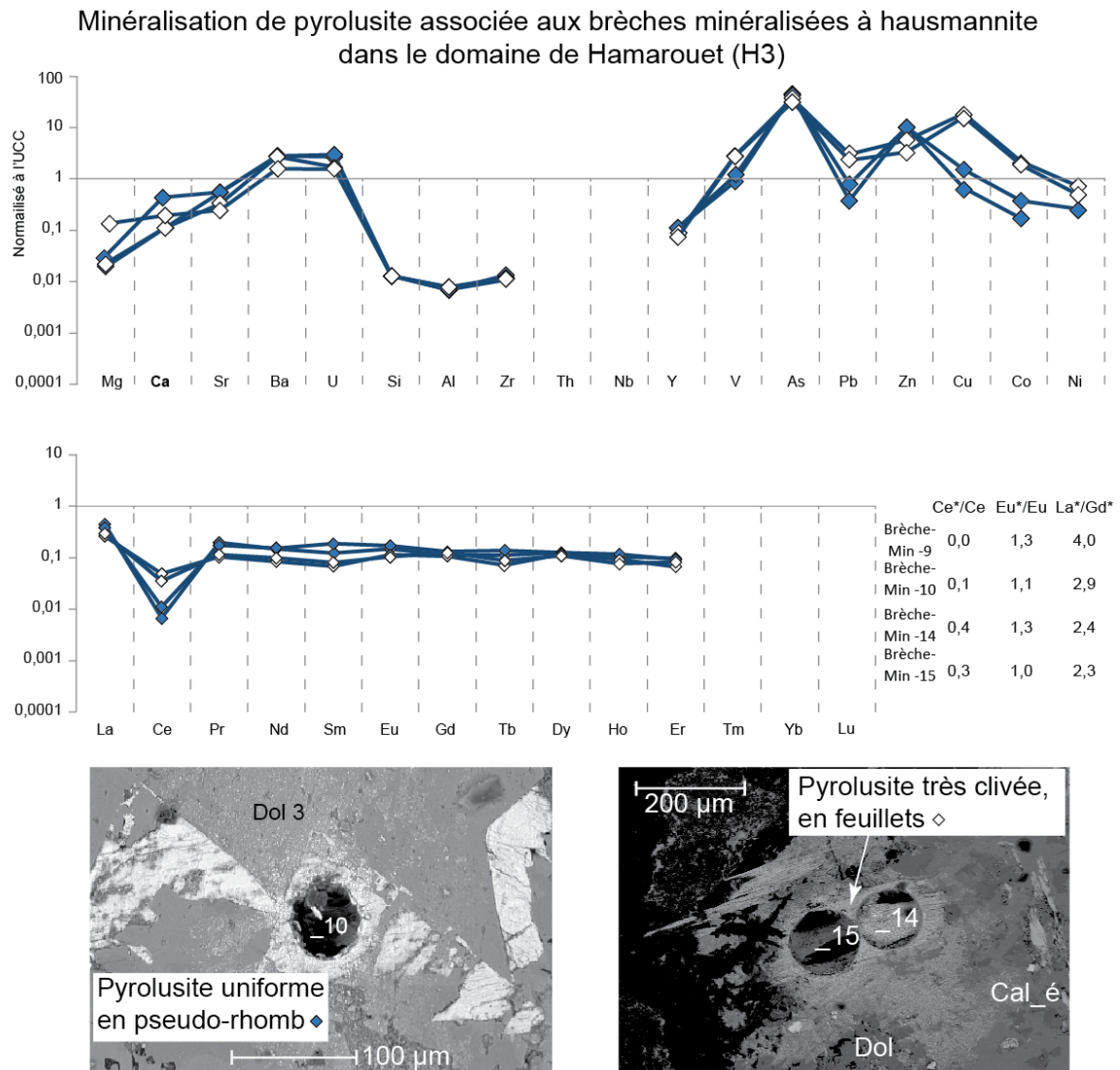
Figure VI.38 : Présentation des analyses sur les éléments en traces dans la pyrolusite fusiforme dans la minéralisation en amas de Hamaraouet (H1). De haut en bas : spidergramme des éléments traces classés selon leur caractéristique géochimique ; spidergramme des éléments des terres rares ; présentation d'un scan de la lame mince analysée et image BSE d'un trou d'analyse dans la pyrolusite témoignant de l'homogénéité de la phase mais aussi de la structure très clivée de celle-ci.



**Figure VI.39 :**Présentation des analyses sur les éléments en traces dans la pyrolusite en baguettes des fractures d'Hamaraouet (H2). De haut en bas : spidergramme des éléments traces classés selon leur caractéristique géochimique ; spidergramme des éléments des terres rares ; présentation d'un scan de la lame mince analysée.

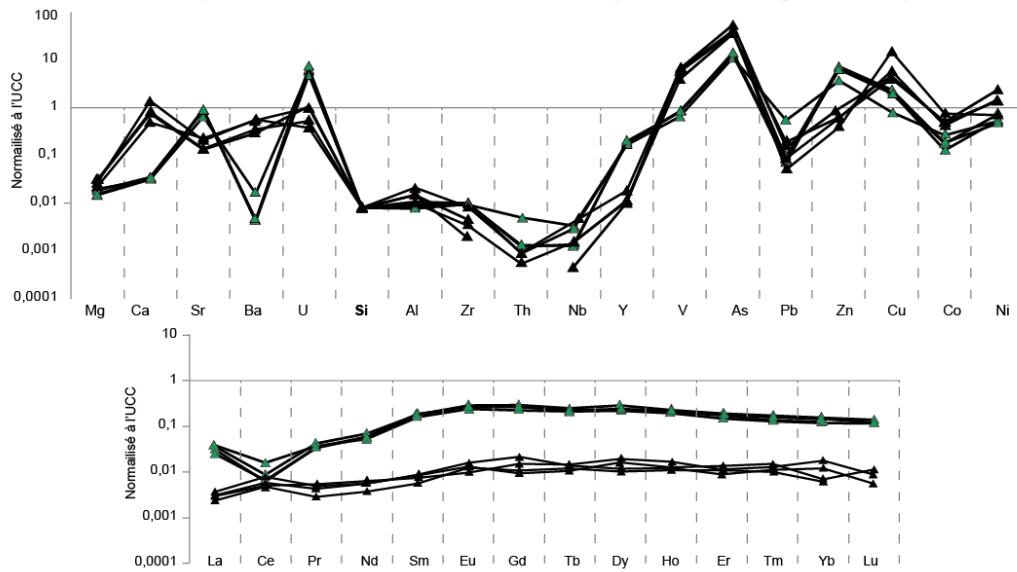
Les pyrolusites de Bouarfa comportent très peu d'éléments des terres rares par rapport à l'UCC ( $\Sigma ETR$ : 0,07 à 21,03 ppm). La forme des spidergrammes montre une tendance à l'enrichissement en ETR moyens, excepté pour l'échantillon Brèche-Min. Cet enrichissement en ETR moyens est particulièrement prononcé sur la pyrolusite en baguette des zones filoniennes (H2-Dol-Min, Fig.VI.39) ainsi que la pyrolusite des indices mineurs de minéralisation (HB-Min1 et 2, Fig. VI.41). Ces spidergrammes sont très voisins de ceux des oxy-hydroxydes de fer massif et botryoïdaux (Fig. VI.34) et de la dolomite baroque, en remplissage de fractures (Fig. VI.23). La pyrolusite du domaine bréchique minéralisé en oxyde de manganèse (dont l'hausmannite), possède un spidergramme des ETR très différent des autres échantillons, sans enrichissement en ETR moyens ou lourds mais plutôt une tendance à l'appauvrissement ( $2,3 < La^*/Gd^* < 4,0$ ). Les spidergrammes sont néanmoins relativement plats, à l'image de ceux de la dolomite, goethite et hausmannite de ce même échantillon (figure VI.42). A la différence de ces derniers, la pyrolusite, quelque soit sa texture, présente une anomalie négative en Ce ( $0,01 < Ce^*/Ce < 0,12$ ). La pyrolusite des amas minéralisés de H1, de HB-Min2 ainsi que celle de la galerie 63, présentent toute cette anomalie négative en Ce bien que pour l'échantillon de la galerie 63, elle n'est pas bien distincte voire légèrement positive (analyses 63-01-03,04 et 06 et respectivement  $Ce^*/Ce = 1,1 ; 0,7 ; 0,8$ ). La pyrolusite des indices mineurs de minéralisations en imprégnation (Fig. VI.39) ainsi que la pyrolusite des filons à remplissage dolomitique (Fig. VI.41) ont au contraire une anomalie positive en Ce. Notons que ces deux

échantillons partagent également une texture commune et un enrichissement prononcé en Cu ( $Cu_{H_2-Dol-Min} = 51 \pm 6$  à  $464 \pm 53$  ppm ;  $Cu_{HB-Min1} = 100 \pm 9$  ppm à  $360 \pm 35$  ppm). Les autres analyses enrichies en Cu qui sont Brèche-Min-14 et 15 ont une anomalie négative en Ce mais toutefois moins prononcée que celle des analyses sans fort enrichissement en Cu du même échantillon (Brèche-Min-9 et 10, Fig. VI.40).



**Figure VI.40 :**Présentation des analyses sur les éléments en traces dans la pyrolusite des domaines bréchiques associés à une altération des phases primaires (hausmannite, barite) d'Hamarouet (H3). De haut en bas : spidergramme des éléments traces classés selon leur caractéristique géochimique ; spidergramme des éléments des terres rares ; images MEB-BSE illustrant les deux textures différentes analysées.

Pyrolusite des indices de minéralisations de la zone HAB1  
(entre Aïn Béida et Hamaraouet, proche de la galerie 63)



- ▲ HB-Min1 : minéralisation de pyrolusite en imprégnation de dolomie dédolomitisée
- ▲ HB-Min2 : minéralisation de pyrolusite en imprégnation de dolomie

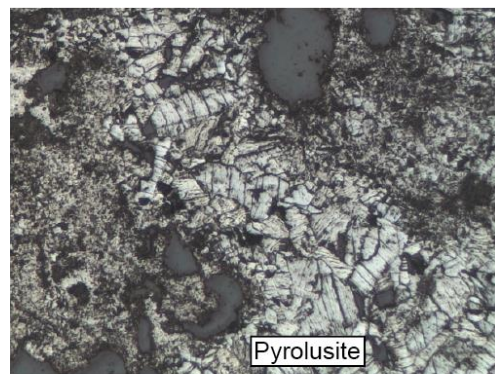
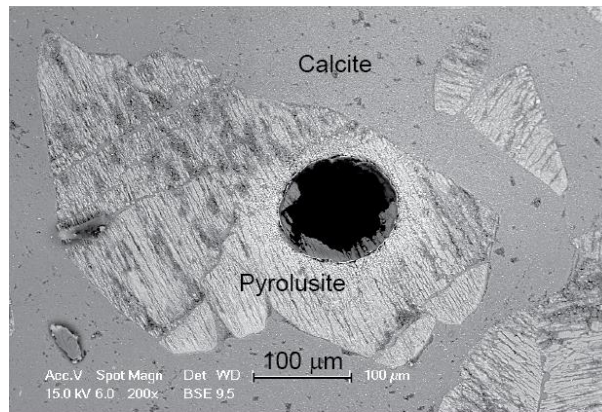


Figure VI.41: Présentation des analyses sur les éléments en traces dans la pyrolusite des indices mineurs de minéralisation d'Hamaraouet (HB1). De haut en bas : spidergramme des éléments traces classés selon leur caractéristique géochimique ; spidergramme des éléments des terres rares ; présentation de scans des lames minces analysées et image en MEB-BSE de la pyrolusite analysée, très clivée, et photo en lumière réfléchie polarisée non analysée.



### Minéralisation de pyrolusite dans la galerie 63

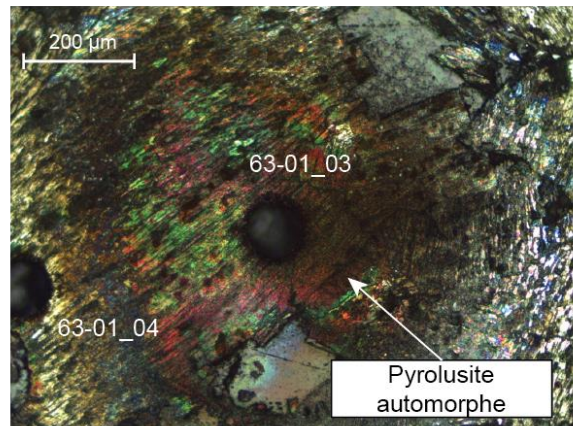
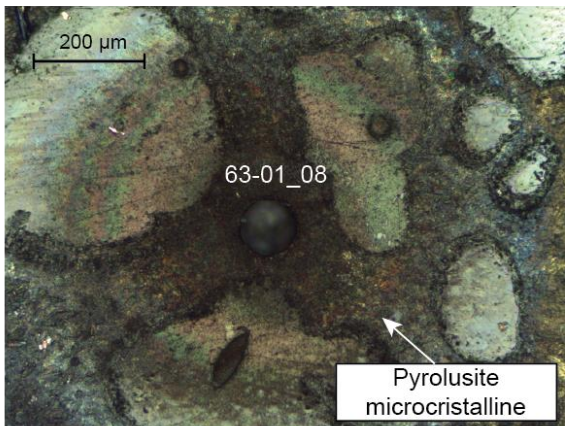
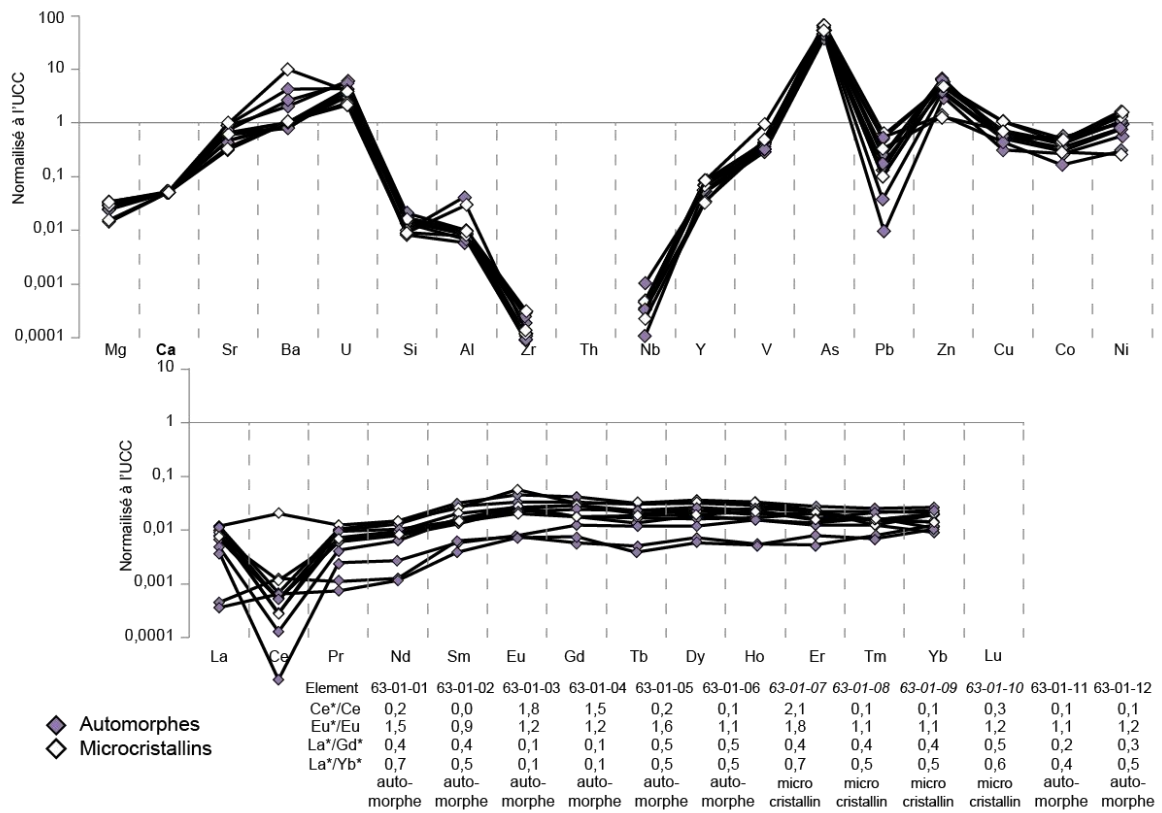


Figure VI.42: Présentation des analyses sur les éléments en traces dans la pyrolusite des minéralisations en amas de la galerie 63. De haut en bas : spidergramme des éléments traces classées selon leur caractéristique géochimique ; spidergramme des éléments des terres rares ; photos en lumière réfléchie polarisée non analysée illustrant les textures étudiées.

Comparaison des éléments des terres rares dans de la brèches minéralisées d'hamaraouet (H3)  
où les 4 phases analysées sont présentes

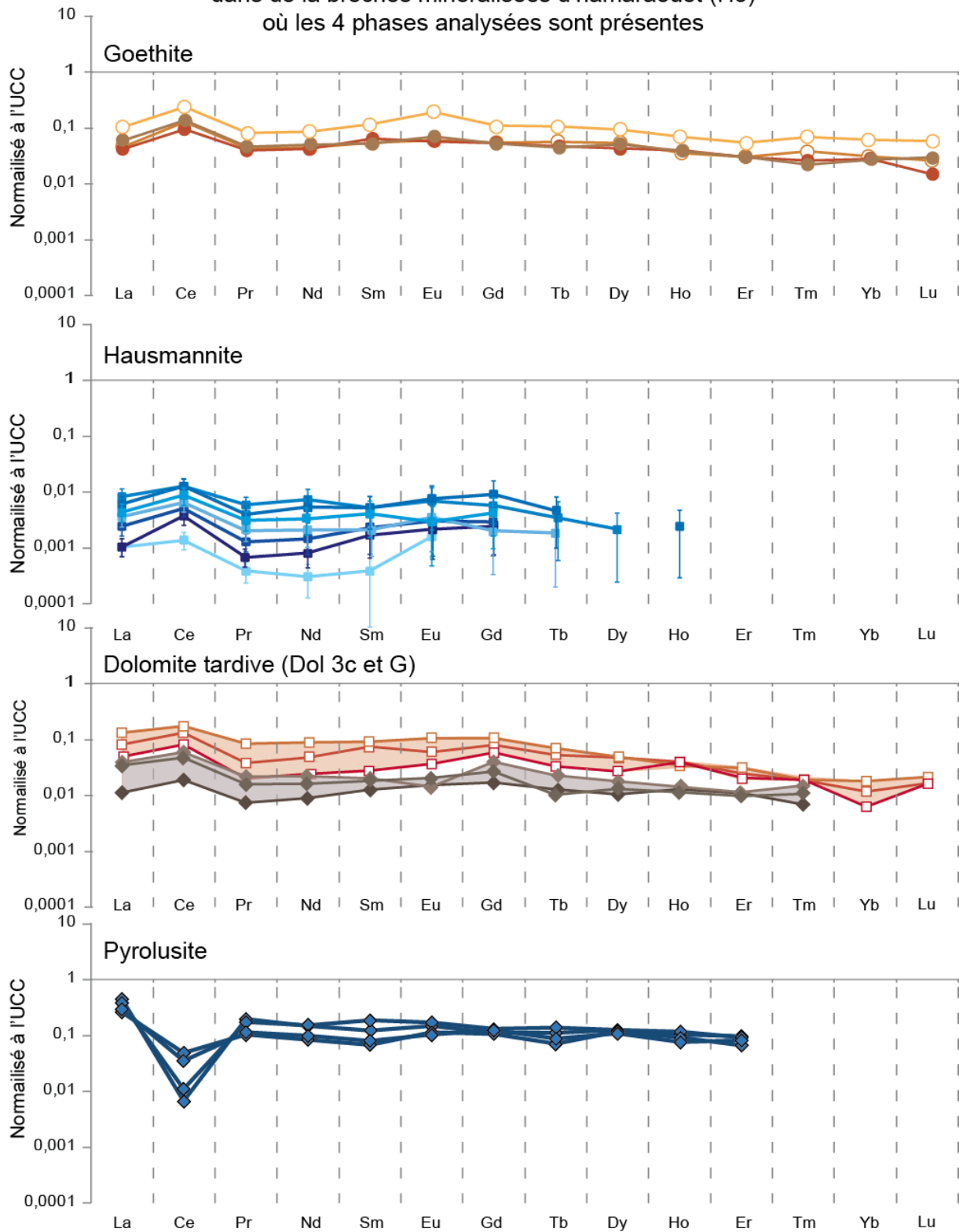


Figure VI.43 : Spidergrammes des éléments des terres rares dans la brèche minéralisée d'Hamaraouet (H3).

L'ensemble des analyses sur les cristaux de pyrolusite montrent que les teneurs globales des enrichissements en éléments en traces sont globalement identiques. Une certaine diversité de la signature géochimique est toutefois observable. Elle est sensible sur l'ensemble des éléments en traces mais plus marquée sur les ETR. Cette diversité est indépendante des différences texturales (de signature spécifique à la pyrolusite micro-cristalline ou en prisme clivé ou pseudo-rhomboédrique) ou des localisations (certaines signatures géochimiques se retrouvent sur différents sites et qu'un même domaine montre deux signatures différentes). Il s'agit soit de distinctions paragenétiques, mettant donc en évidence deux phases de pyrolusite distinctes, soit des phénomènes postérieurs à la minéralisation.

### iii. Phases supergènes d'altération

Plusieurs phases d'oxyde de manganèse ont été identifiées comme postérieures à la minéralisation principale du fait de leur texture de remplacement en altération des phases d'oxyde de manganèse plus précoces que sont l'hausmannite, la manganite et la pyrolusite. Ces phases d'altération sont les témoins d'une remobilisation de la minéralisation en milieu fortement oxydant. Seules des analyses en éléments majeurs et mineurs à la microsonde électronique ont pu être réalisées car ces phases sont généralement trop petites et ont un aspect mal cristallisé rendant l'analyse au laser impossible. Les résultats de ces analyses de microsonde sont résumés dans le tableau 9. Cinq phases différentes ont pu être caractérisées grâce à ces analyses couplées aux données DRX et Raman (voir Chapitre V). De nombreuses phases appartiennent au groupe de la hollandite et présentent des teneurs en BaO, SrO, K<sub>2</sub>O, CaO et ZnO relativement importantes par rapport aux autres phases d'oxyde de manganèse. Certaines phases présentent également un enrichissement en MgO. Ainsi il est possible de distinguer une phase de cryptomélane, hollandite riche en K<sub>2</sub>O ( $5,28 \pm 0,60$  % en moyenne) ; une phase d'hollandite *sensu lato*, avec des teneurs en BaO, MgO et K<sub>2</sub>O équivalentes mais des teneurs en SrO légèrement plus faibles ( $0,52 \pm 0,11$  %) ; une phase d'hollandite *sensu stricto*, dont la teneur en BaO est très élevée (teneur moyenne :  $13,4 \pm 4,0$  %) ; une phase de chalcophanite dont la teneur en ZnO est relativement faible ( $0,74 \pm 0,44$  %) mais qui est riche en MgO ( $4,89 \pm 1,38$  %) et dont le total moyen d'oxydes ( $87,45 \pm 4,10$  %) illustre bien la possible présence d'H<sub>2</sub>O. D'autres phases d'altération supergène non identifiées minéralogiquement contiennent de fortes concentrations en SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO et BaO.

L'ensemble de ces phases indique bien que la phase d'altération supergène mobilise Ba, Sr, Zn, Ca, Mg, K mais aussi Si et Al.

Des phases minérales tardives enrichies en Si et Al (phyllosilicates) semblent également associées à ces phases tardives et s'installent dans les clivages et domaines d'altération d'oxydes de manganèse (figure VI.44). La présence de telles phases peut ainsi influencer la chimie des phases d'oxyde de manganèse de la minéralisation principale.

Tableau VI.9 : Concentrations en éléments majeurs et mineurs dans les phases d'oxy-hydroxydes supergènes de manganèse. Std Dev = déviation standard instrumentale ; L.D. = limite de détection ; n=nombre d'analyses.

Phases	Cryptomé- lane n	Hollandite s.l. 8	Hollandite s.s. 19	Chalco- phanite 14	Autres 10	Std Dev (%)	L.D. (%)
Na <sub>2</sub> O	0,20	0,44	0,16	0,17	0,08	0,02	0,03
σ	0,05	0,08	0,08	0,08	0,03		
MgO	0,21	2,25	0,67	4,89	2,30	0,08	0,06
σ	0,06	0,69	0,36	1,38	2,53		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,29	0,22	0,53	0,83	3,25	0,06	0,19
σ	0,07	0,10	0,29	0,67	5,72		
SiO <sub>2</sub>	0,15	0,12	0,20	0,23	3,08	0,01	0,02
σ	0,01	0,04	0,14	0,16	2,56		
K <sub>2</sub> O	5,28	1,66	0,55	0,97	< L.D.	0,18	0,08
σ	0,60	0,52	0,33	0,34	-		
CaO	0,71	1,63	1,11	1,24	0,51	0,07	0,05
σ	0,15	0,21	0,46	0,69	0,17		
MnO <sub>2</sub> t	91,5	84,3	79,4	77,9	71,9	1,4	0,3
σ	1,3	1,6	2,6	4,7	8,4		
BaO	1,4	2,2	13,4	1,4	10,0	0,6	0,2
σ	0,8	0,3	4,0	0,8	7,2		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,1	0,2
σ	-	-	-	-	-		
ZnO	0,09	< L.D.	0,10	0,74	0,33	0,03	0,03
σ	0,03	-	0,06	0,44	0,27		
SrO	0,73	0,52	0,36	0,49	0,14	0,07	0,06
σ	0,12	0,11	0,15	0,40	0,07		
Total	99,75	93,19	95,75	87,45	91,57		
σ	0,87	1,56	1,96	4,10	8,51		

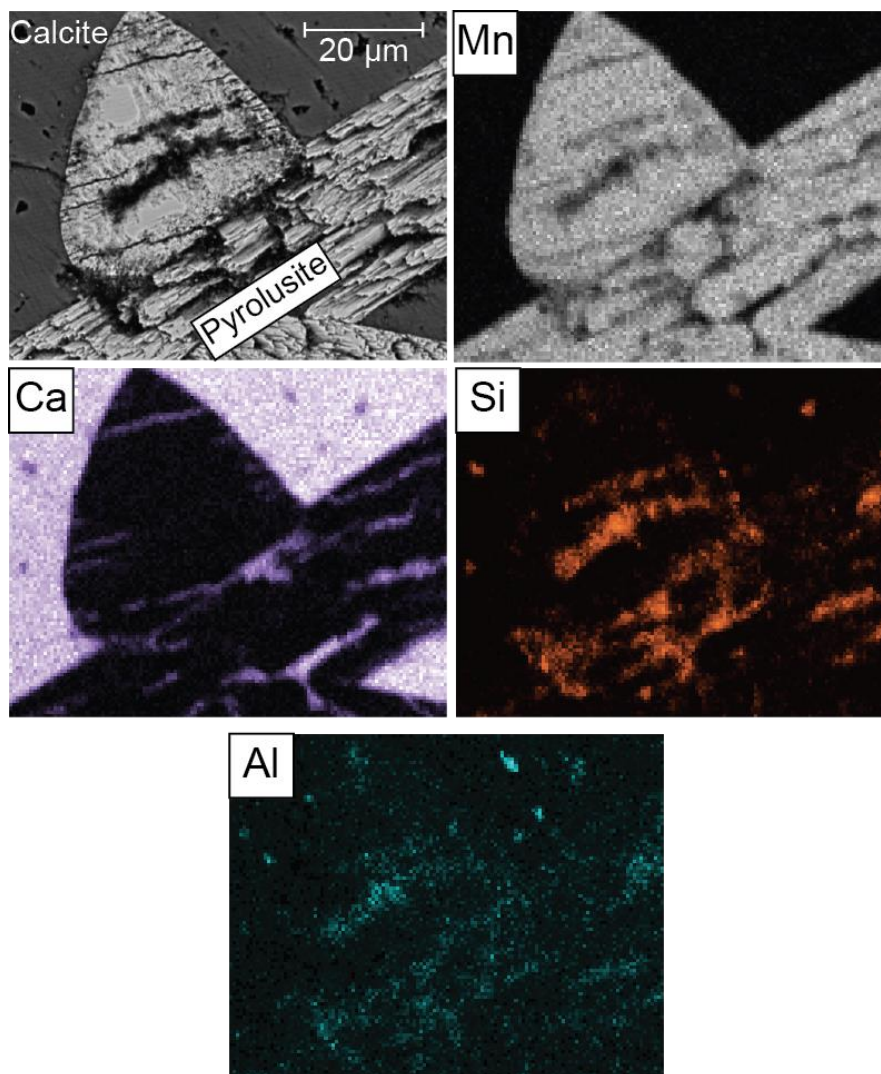


Figure VI.44 : Cartographie MEB sur les oxy-hydroxydes de manganèse de HB-Min1 montrant une altération tardive d'une phase de pyrolusite et le dépôt dans les domaines altérés de phases silicatées (phyllosilicates).

## VI.B : Datation (U-Th)/He sur les oxy-hydroxydes de fer de Bouarfa

### B.1) Introduction

La datation (U-Th)/He sur oxy-hydroxydes de fer est une méthode de plus en plus utilisée, principalement dans l'étude des processus d'altération superficielle (Pigeon et al., 2004 ; Shuster et al., 2005 ; Heim et al., 2006 ; Vasconcelos et al., 2013) et mais aussi dans des contextes diagenétiques (Wernicke et Lippolt, 1997 ; Farley et Flowers, 2012 ; Reiners et al., 2014).

Les profils de diffusion ( $^4\text{He}/^3\text{He}$  ; Shuster et al., 2005 ; Farley et Flowers, 2012) indiquent que la goéthite et l'hématite peuvent posséder différents domaines de rétention vis-à-vis de l'hélium, ceux-ci étant bien plus petits que ceux considérés dans l'apatite en raison de la structure des oxy-hydroxydes de fer qui sont généralement polycristallins. Le domaine de rétention dans la goéthite et dans l'hématite est ramené à la taille de la cristallite. La goéthite, moins rétentive que l'hématite, perd près de 5 à 20% de l' $^4\text{He}$  en surface pour différents

domaines de rétention de l'hélium. Ainsi, ces études mettent en évidence l'importance primordiale des propriétés minéralogiques des oxy-hydroxydes de fer dans l'appréciation des âges (U-Th)/He. C'est pourquoi dans cette étude nous nous intéressons aux caractéristiques cristallographiques du matériel daté. Deux types d'oxy-hydroxydes de fer ont été analysés. Dans un premier temps nous avons « une » goethite massive. La caractéristique de celle-ci est d'être constituée d'un seul tenant sur plusieurs dizaines de centimètre d'épaisseur et plusieurs mètres de long, en remplissage d'une structure d'aspect filonien. Ainsi, nous pouvons considérer l'absence de perte d'hélium par éjection  $\alpha$ . Cette goethite présente également une variation de couleur de l'éponte vers le cœur de la structure, passant d'un aspect zoné marron-verdâtre à la base, à un aspect plus homogène brun et qui s'étend sur près de 40 cm d'épaisseur. L'étude de la goethite le long de ce profil éponte-cœur nous permettra d'étudier l'évolution minéralogique de cette goethite et de la comparer au profil d'âge (U-Th)/He. Le second matériel est une phase d'oxyde de fer d'hématite sous forme de botryoïde, prélevée à H3 dans des stockwercks. La taille centimétrique de cet échantillon nous permet également de considérer comme négligeable tout effet de perte par éjection  $\alpha$ . Cette phase a été étudiée dans le but de comparer les deux systèmes hématite-goethite.

## **B.2) Dispersion des âges (U-Th)/He sur les oxy-hydroxydes de fer de Bouarfa**

Les âges (U-Th)/He obtenus dans la goethite (GHe) sont très dispersés à l'échelle des échantillons (moyenne  $\pm 1\sigma = 72 \pm 19$  Ma ; tableau VI.10). Pour une position donnée sur la coupe de la grande veine de goethite, les âges GHe sont moins dispersés (H3\_Gth6 :  $62 \pm 7$  Ma ; H3\_Gth7 :  $93 \pm 11$  Ma ; H3\_Gth8 :  $74 \pm 5$  Ma ; H3\_Gth9 :  $54 \pm 14$  Ma). La plus grande dispersion est dans l'échantillon H3-Gth9 qui est aussi celui qui présente les deux âges les plus faibles (minimum :  $44 \pm 4$  Ma et  $30 \pm 3$  Ma).

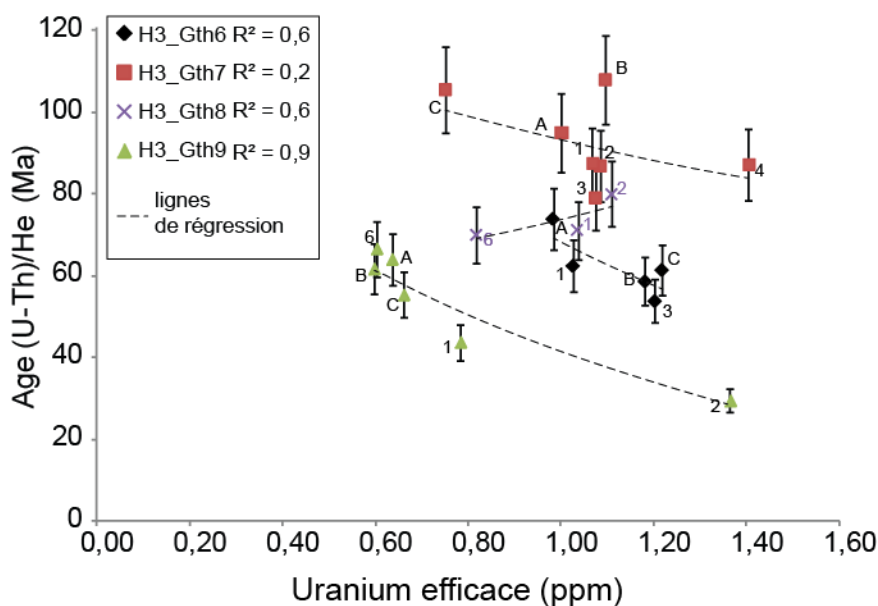
Il n'y a aucune corrélation entre la distribution des âges GHe et la position des échantillons dans la veine de goethites (tableau VI.10). Notons seulement que les âges les plus vieux sont localisés dans H3-Gth7 qui est l'échantillon le plus au cœur de la structure de la goethite massive, et que les plus jeunes sont les plus éloignés de l'éponte. Les teneurs en eU varient peu entre les différents échantillons (eU moyen =  $1,00 \pm 0,24$  ppm ; figure VI.45). Ainsi, les teneurs en eU n'expliquent pas les variations observées sur les âges GHe sur l'ensemble de la goethite massive. A l'échelle d'un échantillon, la même constatation peut être faite pour les échantillons H3-Gth7 et 8. Toutefois H3-Gth6 et 9, les deux échantillons les plus externes au profil (la base de la goethite à l'éponte H3-Gth6, et le cœur de la veine H3-Gth9) montrent un rajeunissement des âges avec les teneurs en eU bien que celles-ci ne soient pas significativement différentes de la valeur moyenne (Fig. VI.45). En revanche leur teneur en  $^4\text{He}$  est bien moins importante que dans les autres échantillons et cela concerne l'ensemble des aliquotes réalisées pour H3-Gth9 (figure VI.46). En effet, sur l'ensemble de la goethite, il y a un rajeunissement des âges GHe qui accompagne une diminution des teneurs en  $^4\text{He}$  ( $r^2 = 0,6$ ).

Ainsi il est possible que la dispersion des âges soit principalement due à la capacité des échantillons à retenir l' $^4\text{He}$ , ce qui dépend (en partie) de la cristallinité.

Tableau VI.10 : Données (U-Th)/He pour chaque échantillons analysés (22 échantillons de goéthite) + 3 analyses (U-Th)/He sur hématite

Nom	Description macroscopique	Position	Poids (mg)	4He ech (mol)	4He (ncc/g)	U (ppm)	Th (ppm)	eU (ppm)	Th/U	Âge corrigé (Ma)	1σ
H3-Gth6-A			17,1	1,45E-07	8467,8	0,97	0,05	0,98	0,05	74	7
H3-Gth6-B	Goéthite massive marronnasse zonée	0-10 cm	10,9	8,80E-08	8069,3	1,18	0,02	1,18	0,02	59	6
H3-Gth6-C			13,4	1,17E-07	8705,8	1,21	0,02	1,22	0,02	62	6
H3-Gth6-1			0,6	4,26E-09	7473,6	1,01	0,08	1,03	0,08	63	6
H3-Gth6-2			0,2	2,90E-09	17054,8	0,63	0,07	0,11	0,64	228	23
H3-Gth6-3			1,0	7,24E-09	7543,5	1,19	0,06	1,20	0,05	54	5
H3-Gth7-A			11,7	1,29E-07	11065,4	1,00	0,02	1,00	0,02	95	10
H3-Gth7-B			10,8	1,48E-07	13748,3	1,09	0,02	1,10	0,02	108	11
H3-Gth7-C	Goéthite massive brune- noire homogène	10-30 cm	24,7	2,28E-07	9237,5	0,75	0,02	0,75	0,02	106	11
H3-Gth7-1			0,3	3,19E-09	10983,2	1,07	0,07	1,09	0,07	87	9
H3-Gth7-2			0,7	7,62E-09	10880,4	1,06	0,04	1,07	0,04	88	9
H3-Gth7-3			0,3	3,07E-09	9901,3	1,06	0,08	1,07	0,07	79	8
H3-Gth7-4			0,4	5,85E-09	14262,7	1,39	0,07	1,41	0,05	87	9
H3-Gth8-1	Goéthite massive brune- noire homogène	50-60 cm	0,2	1,63E-09	8585,7	1,02	0,06	1,04	0,06	71	7
H3-Gth8-2			0,3	3,10E-09	10346,6	1,09	0,08	1,11	0,07	80	8
H3-Gth8-6			0,4	2,33E-09	6665,7	0,81	0,02	0,82	0,03	70	7
H3-Gth9-A	Goéthite massive brune- noire homogène	60-70 cm	9,9	4,70E-08	4748,6	0,62	0,05	0,64	0,09	64	6
H3-Gth9-B			18,7	8,04E-08	4297,6	0,59	0,03	0,60	0,04	62	6
H3-Gth9-C			16,9	7,21E-08	4266,2	0,66	0,03	0,66	0,04	55	6
H3-Gth9-1			0,2	6,89E-10	4054,3	0,63	0,69	0,78	1,10	44	4
H3-Gth9-2			0,3	1,50E-09	4701,9	1,34	0,10	1,37	0,07	30	3
H3-Gth9-6			0,6	2,67E-09	4684,6	0,59	0,06	0,60	0,10	67	7
H3-Hém-A	Hématite en botryoïde	dans stokwerck	21,3	1,21E-06	56574,5	6,52	0,01	6,52	0,00	75	7
H3-Hém-B			9,7	5,85E-07	60296,7	5,86	0,01	5,86	0,00	89	9
H3-Hém-C			17,4	9,83E-07	56488,8	5,77	0,01	5,77	0,00	84	8

■ Âge GHe > Âge stratigraphique de la formation encaissante => donnée supprimée



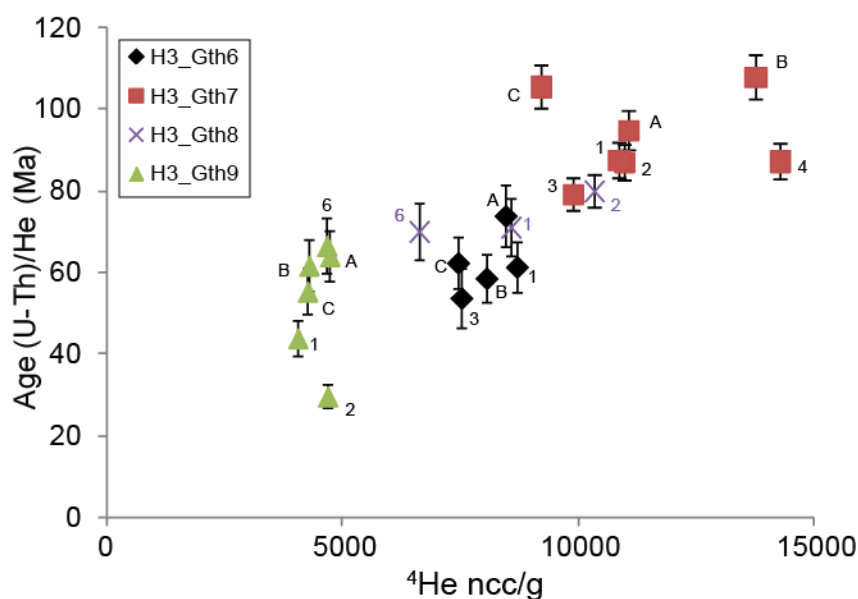


Figure VI.46 : Evolution des âges GHe en fonction des teneurs en  $^4\text{He}$  dans les goethites.

### B.3) Cristallographie des oxy-hydroxydes de fer

#### i. Tailles moyennes de cristallites calculées

Pour approcher la capacité de rétention des oxy-hydroxydes de fer, nous avons réalisé des analyses DRX sur les échantillons de goethite et d'hématite. A partir des diffractogrammes obtenues (figure VI.47) nous avons pu calculer, via la formule de Scherrer, la taille moyenne des populations de cristallites pour les échantillons de goethite (figure VI.48) et l'hématite (figure VI.49). Pour chaque échantillon, la taille de cristallite a été calculée en utilisant la valeur de la largeur à mi hauteur (FWHM ; Fig.VI.48A et VI.49) ou de la largeur intégrale ( $\beta$  ; Fig.VI.48B et VI.49) corrigée de la largeur instrumentale (voir chapitre III.A.3). Les tailles calculées varient entre 0,02 et 0,12  $\mu\text{m}$  sur l'ensemble des échantillons de goethite et d'hématite. Ces tailles sont en accord avec ce qui est présenté dans la littérature (Cornell & Giovanoli, 1986 ; cristallites aciculaires synthétiques 0,40x0,08  $\mu\text{m}$  de Rendon et al., 1982 ; 0,01 à 0,05  $\mu\text{m}$  pour Schwertmann et al., 1985 ; 0,25  $\mu\text{m}$  pour Gualtieri et al., 1999). Les diagrammes montrent que pour certains pics, principalement dans les bas angles, les différences entre les tailles de cristallites mesurées via  $\beta$  et via FWHM peuvent être importantes, les tailles calculées avec FWHM étant toujours plus importantes. Dans les hauts angles, les tailles des cristallites calculées sont plutôt homogènes proches de 0,03  $\mu\text{m}$ . Entre les différentes goethites il y a très peu de différences de taille de cristallites bien que l'échantillon H3-Gth7 présente les tailles de cristallites les plus importantes et ce principalement dans les bas angles (Fig. VI.48.A). Tous les échantillons de goethite présentent une diminution des tailles de cristallites (de 0,12 à 0,02  $\mu\text{m}$ ) avec l'augmentation de l'angle  $\theta$ . H3-Hém montre une évolution similaire. Toutefois les tailles de cristallites calculées dans l'hématite sont très faibles même dans la gamme d'angles la plus basse (max : 0,06  $\mu\text{m}$  pour FWHM, Fig. VI.49).

Les différences de taille peuvent être attribuées à une forme non isométrique des cristallites. En effet la goethite présente le plus souvent des cristallites allongées, aciculaires (Cornell & Giovanoli, 1986) or la formule de Scherrer permet de calculer uniquement une taille moyenne de cristallite dans un plan (hkl) défini. Toutefois la diminution constante de la taille de cristallite avec



θ indique que les profils de diffraction des échantillons enregistrent une composante gaussienne importante associée à la présence de défauts cristallins (Williamson & Hall, 1953).

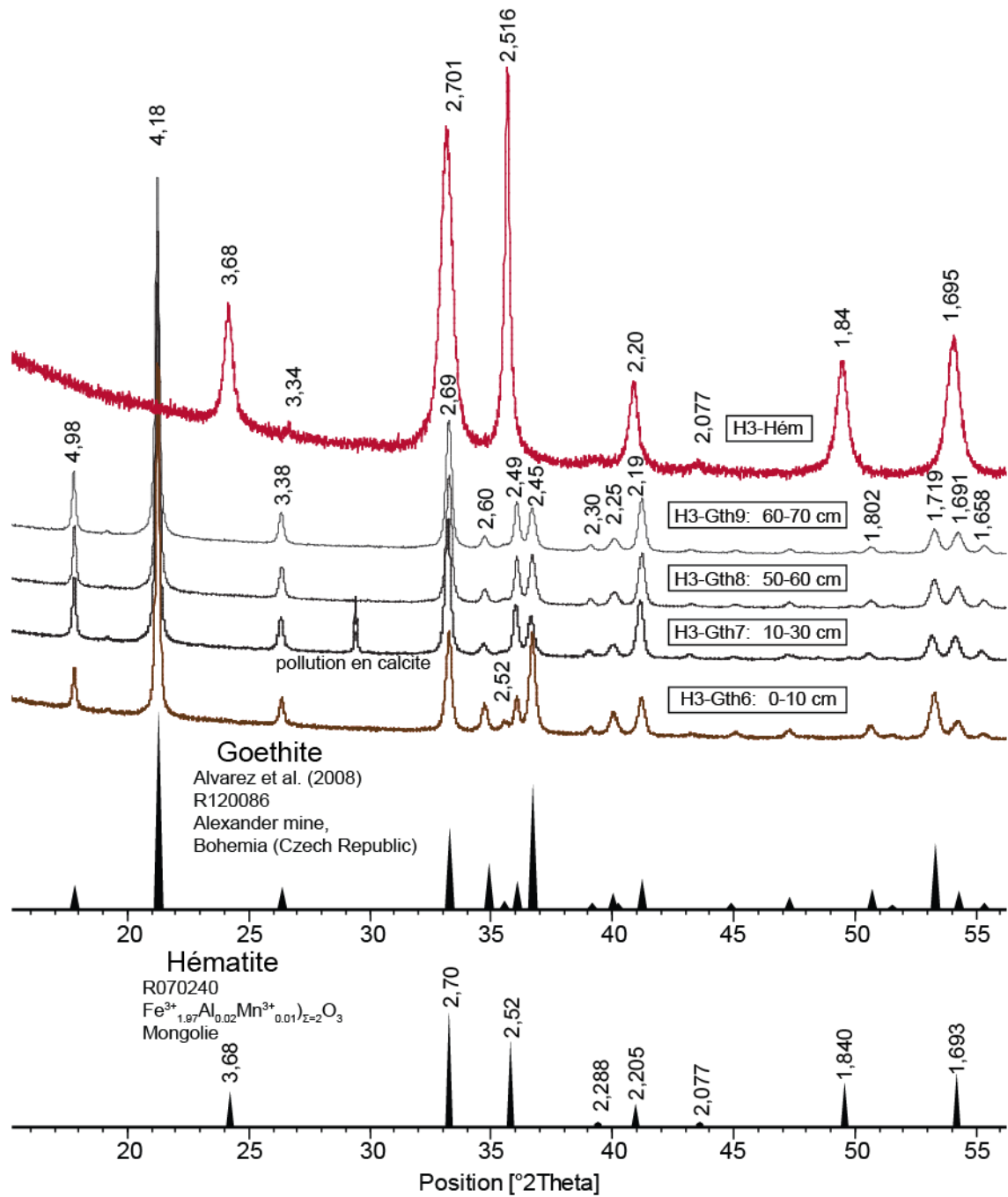


Figure VI.47 : Comparaison des diffractogrammes effectués à différentes positions de la goethite massive de H3 (H3-Gth6, -7, -8 et -9) et de l'hématite botryoidale (H3-Hém). Les intensités des pics sont normalisées à l'intensité du pic majeur de chaque diffractogramme. En dessous de ces diffractogrammes se trouvent des diffractogrammes de référence pour la goethite et l'hématite provenant de la base de données Ruff.

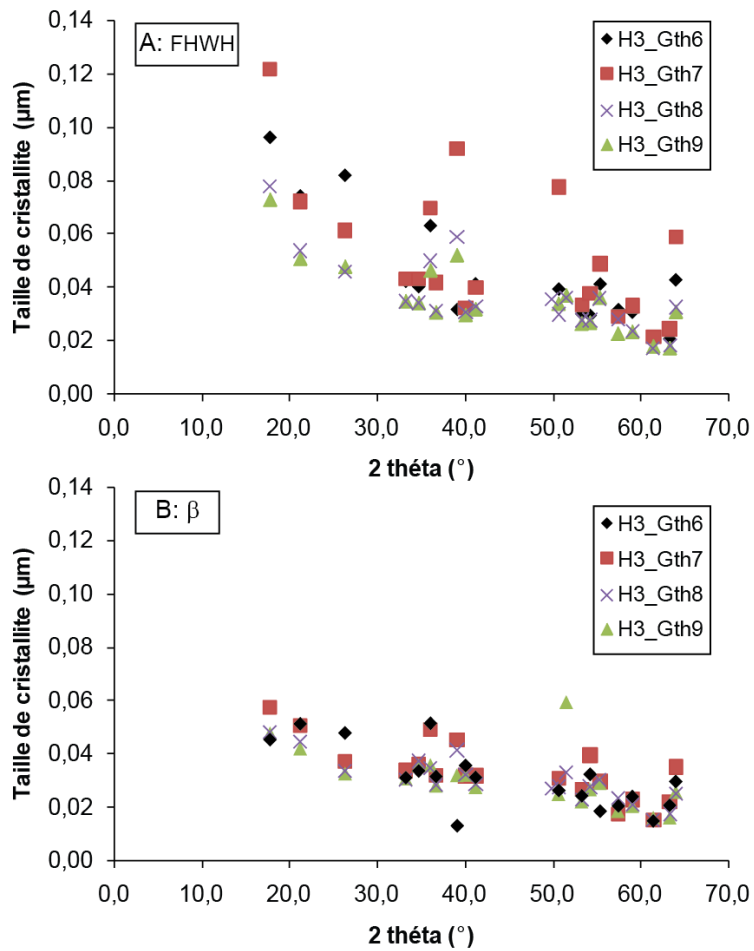


Figure VI.48: Tailles moyennes de cristallites en prenant pour référence la largeur à mi-hauteur (A) ou la largeur intégrale (B) des pics de diffraction des échantillons de goéthite.

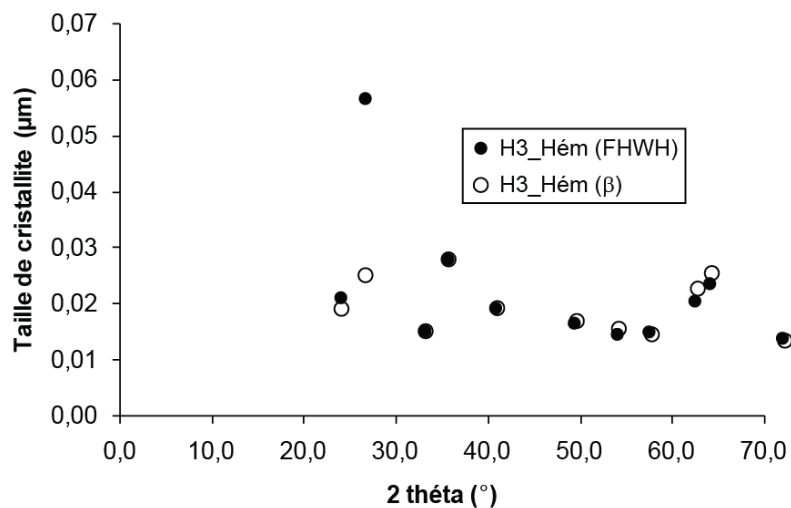


Figure VI.49 : Tailles de cristallites de l'hématite H3-Hém utilisant la largeur à mi-hauteur (A) ou la largeur intégrale (B) des pics de diffraction

## ii. Cristallinité des oxy-hydroxydes de fer

Les caractéristiques de chaque pic de diffraction présentées dans le tableau VI.10 indiquent que la forme des pics se rapproche d'une forme gaussienne ( $\eta < 0,50$ ). Cela est particulièrement visible pour l'hématite dont le diffractogramme est très différent d'une hématite classique ( $\eta_{\text{moy}} = 0,18 \pm 0,13$  ; Fig. VI.49). En effet le pic principal de l'hématite classique à 2,70 Å est ici plus petit que le pic à 2,52 Å. De plus, les pics de diffraction sont très larges et ont tous une forme s'approchant de la gaussienne ( $\eta_{\text{moy}} = 0,21 \pm 0,19$ ). Ainsi les valeurs calculées de taille de cristallite qui se basent sur la composante lorentzienne des pics de diffraction, sont largement sous estimées.

**Tableau VI.11 : Caractéristiques des pics de diffraction dans l'hématite des stockwercks de Bouarfa (H3\_Hém), dans la base de la goethite massive zonée (H3\_Gth6) et dans la portion brune sombre plus homogène de la même structure massive (H3\_Gth7 ;H3\_Gth8 ;H3\_Gth9)**

H3_Hém	hkl	(012)	(104)	(110)	(113)	(024)	(116)				
	d (Å)	3,68	2,70	2,51	2,20	1,84	1,69				
	2 $\theta$ (°)	24,2	33,2	35,7	40,9	49,5	54,1				
	I/I <sub>max</sub> (%)	39	100	106	26	34	42				
	$\eta$	0,4	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1				
	FHWH (Å)	0,45	0,66	0,37	0,52	0,61	0,70				
	$\beta$ (Å)	0,57	0,72	0,43	0,60	0,70	0,77				
H3_Gth9	hkl	(020)	(110)	(120)	(130)	(021)	(040)	(111)	(200)	(121)	(140)
	d (Å)	4,98	4,18	3,38	2,69	2,58	2,49	2,45	2,30	2,25	2,19
	2 $\theta$ (°)	17,8	21,2	26,4	33,3	34,7	36,1	36,7	39,1	40,1	41,2
	I/I <sub>max</sub> (%)	18	100	10	37	3	14	11	2	3	15
	$\eta$	0,5	0,2	0,5	0,2	-0,1	0,3	0,0	0,7	-0,3	0,1
	FHWH (Å)	0,17	0,22	0,23	0,30	0,31	0,25	0,34	0,23	0,36	0,34
	$\beta$ (Å)	0,23	0,25	0,31	0,35	0,31	0,31	0,37	0,34	0,33	0,38
H3_Gth8	hkl	(020)	(110)	(120)	(130)	(021)	(040)	(111)	(200)	(121)	(140)
	d (Å)	4,98	4,18	3,38	2,69	2,58	2,49	2,45	2,30	2,25	2,19
	2 $\theta$ (°)	17,8	21,2	26,4	33,3	34,7	36,1	36,7	39,1	40,1	41,2
	I/I <sub>max</sub> (%)	18	100	10	38	3	15	10	2	3	16
	$\eta$	0,6	0,2	0,4	0,1	-0,2	0,5	0,0	0,4	-0,2	0,1
	FHWH (Å)	0,16	0,21	0,24	0,31	0,31	0,24	0,34	0,22	0,35	0,33
	$\beta$ (Å)	0,23	0,24	0,31	0,34	0,29	0,31	0,37	0,28	0,34	0,37
H3_Gth7	hkl	(020)	(110)	(120)	(130)	(021)	(040)	(111)	(200)	(121)	(140)
	d (Å)	4,98	4,18	3,38	2,69	2,58	2,49	2,45	2,30	2,25	2,19
	2 $\theta$ (°)	17,8	21,2	26,4	33,3	34,7	36,1	36,7	39,1	40,1	41,2
	I/I <sub>max</sub> (%)	17	100	10	37	4	13	13	2	4	15
	$\eta$	0,4	0,2	0,4	0,3	0,1	0,5	0,1	0,9	-0,3	0,2
	FHWH (Å)	0,17	0,20	0,22	0,28	0,28	0,24	0,32	0,22	0,38	0,32
	$\beta$ (Å)	0,21	0,24	0,29	0,33	0,31	0,30	0,35	0,34	0,34	0,37
H3_Gth6	hkl	(020)	(110)	(120)	(130)	(021)	(040)	(111)	(200)	(121)	(140)
	d (Å)	4,98	4,18	3,38	2,69	2,60	2,49	2,45	2,30	2,25	2,19
	2 $\theta$ (°)	17,8	21,2	26,3	33,2	34,4	36,1	36,7	39,1	40,0	41,2
	I/I <sub>max</sub> (%)	13	100	8	28	8	9	27	2	6	11
	$\eta$	0,8	0,3	0,7	0,2	0,0	0,4	0,1	0,7	-0,2	0,2
	FHWH (Å)	0,16	0,20	0,21	0,30	0,29	0,24	0,32	0,21	0,37	0,33
	$\beta$ (Å)	0,23	0,24	0,29	0,36	0,31	0,30	0,36	0,29	0,36	0,39

Pour les diffractogrammes de la goethite massive, certains pics de diffraction présentent des formes proches d'une Lorentzienne. Ces pics sont ceux correspondant aux plans (020), (120), (040) et (200) de la goethite. Les pics de diffraction sont fins par rapport à ceux de l'hématite. En revanche, deux types d'état cristallin sont observables, ceux-ci étant conjoints aux différences macroscopiques qui distinguent les échantillons de la goethite massive (Fig. VI.47 ; Tableau VI.11). La goethite zonée est caractérisée par un diffractogramme qui se rapproche de celui d'une goethite « classique » (Fig. VI.47). Outre la dominance du pic à 4,18 Å, le diffractogramme de H3-Gth6 possède une suite de pic 2,52 – 2,49 – 2,45 Å et 2,30 – 2,25 – 2,19 Å à intensité croissante puis à l'inverse une suite 1,72 – 1,69 – 1,66 Å à intensité décroissante. Les diffractogrammes des échantillons de goethite sombre et non

zonée, très similaires entre eux, sont en revanche caractérisés par un pic à 2,49 Å (040) plus intense que le pic à 2,45 Å (111) ainsi qu'une disparition presque totale du pic à 2,52 Å (101). Le pic à 1,72 Å (221) est également bien moins intense dans ces échantillons et à l'inverse, le pic à 4,98 Å (020) gagne en intensité. Notons également une intensification des pics à 2,69 Å (130) et à 2,19 Å (140) par rapport à la goethite zonée. Un léger décalage de certains pics entre le diffractogramme de la goethite zonée et ceux de la goethite homogène est observable. Cela s'observe particulièrement pour les pics à 2,60 – 2,58 Å qui sont également moins intenses dans la goethite sombre.

Les diffractogrammes de la goethite sombre sont très similaires entre eux. Toutefois notons que H3-Gth7 se distingue par la largeur (FWHM et/ou  $\beta$ ) plus faible de ses pics principaux (intensité relative  $\geq 10\%$ ), ce qui se traduit par une légère augmentation des tailles de cristallite pour cet échantillon (n'ayant pas d'étalon permettant de mesurer l'erreur sur la mesure nous resterons critique quand à cette distinction).

En définitive, les tailles de cristallite mesurées dans l'échantillon d'hématite H3-Hém, qui, bien qu'il ait les caractéristiques de l'hématite au microscope, possède une structure cristalline plus proche de celle d'une « proto-hématite ». La proto-hématite est une phase non-stoichiométrique (à lacune en Fe) dont l'état cristallin est caractéristique d'un état transitoire de goethite-hématite lors de la déshydratation-déshydroxylation de la goethite (Wolska & Szajda, 1987 ; Wolska & Schwertmann, 1989a ; Pomies et al., 1998 ; Gualtieri & Venturelli, 1999). Telle qu'elle est présentée dans la littérature cette phase est davantage le résultat d'une transformation minéralogique directe d'un hydroxyde de fer préexistant lors de la perte de l'eau structurale (plus de 30% de déshydroxylation; Wolska & Schwertmann, 1989a) de l'hydroxyde à plus de 140°C (en laboratoire, Wolska & Szajda, 1987 ; Wolska & Schwertmann, 1989a ; Gualtieri & Venturelli, 1999) qui s'accompagne d'une perte de volume ( $\approx - 28\%$  ; Murray, 1979 ; Goss, 1987 ; Gualtieri & Venturelli, 1999). Elle n'est donc pas authigène à proprement parlé. Cette phase est également connue pour posséder deux groupes de taille de cristallite distincte (Goldsztaub, 1935 ; Lima-de-Faria, 1963).

Pour la goethite massive, il n'est pas aussi évident de déterminer si les diffractogrammes et leurs différences sont caractéristiques d'une goethite ayant précipité à des températures de plus en plus élevées ( $> 50^\circ\text{C}$ ) ou s'ils reflètent une transformation différentielle d'un matériel préexistant. En effet la majorité des études traite des évolutions cristallographiques lors de la déshydratation et de la déshydroxylation de la goethite et non pas de la nucléation de celle-ci à haute température. Il n'est donc pas évident d'avoir un point de comparaison ne prenant pas déjà partie. Or Schwertmann et al. (1985) montrent bien l'existence de goethites de basse température ( $4^\circ - 40^\circ\text{C}$ ) et de haute température ( $50^\circ - 90^\circ\text{C}$ ) synthétisées à partir d'un nucléus de ferrihydrite. Ils indiquent alors que le principal paramètre les distinguant est le paramètre de maille  $a$ . Dans la goethite de basse température, les dimensions de l'axe  $a$  de la maille élémentaire sont plus importantes ( $4,626 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ) que dans la goethite de haute température ( $4,610 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ). Ajoutons à cela que Schwertmann et al. (1985) indiquent qu'une goethite de basse température peut subir des modifications isochores l'amenant à se rapprocher cristallographiquement d'une goethite de haute température mais uniquement si les températures connues sont supérieures à  $125^\circ\text{C}$  (expérience en laboratoire avec un temps de chauffage de 16h). Les dimensions  $a$ ,  $b$  et  $c$  que nous calculons respectivement à partir des distances réticulaires des plans (200), (040) et (111) sont présentées dans le tableau 12. Celles-ci montrent, pour les 4 échantillons, des dimensions de  $a$  proches de celles d'une goethite synthétisée à température supérieure à  $50^\circ\text{C}$ . Notons également que la diminution de l'intensité relative du pic à 2,45 Å est caractéristique de la précipitation de la goethite à une température supérieure à  $40^\circ\text{C}$  (Schwertmann et al., 1985) or c'est ce que caractérisent les deux types de diffractogramme. Toutefois la présence de pores observés en microscopie électronique est souvent associée à l'influence d'une déshydratation de la goethite, celle-ci ayant lieu dès  $70^\circ\text{C}$  (Cornell & Giovanoli, 1986).

Nous pouvons ainsi conclure que les caractéristiques cristallographiques de la goethite et de la proto-hématite (H3-Hém) indiquent bien que la minéralisation en oxy-hydroxyde de fer est passée par un environnement aux températures relativement élevées au regard des températures de surface mais aussi des températures de fermeture du système GHe. Les âges (U-Th)/He ont donc probablement été perturbés par les conditions thermiques imposées par le chemin temps-température suivi par la goethite et la proto-hématite. Par conséquent nous avons modélisé l'évolution des âges GHe compte tenu des températures contraintes par les modélisations TBT sur apatite (Chapitre IV.B).

**Tableau VI.12 : Dimensions de maille suivant les axes principaux d'un réseau orthorhombique ; (\*) l'erreur est calculée selon l'écart entre la valeur de la position 2 $\theta$  mesurée sur la pastille de silicium et la valeur standard.**

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
H3_Gth6	4,607	9,957	3,018
H3_Gth7	4,604	9,953	3,019
H3_Gth8	4,604	9,954	3,019
H3_Gth9	4,606	9,952	3,017
$\pm^*$	0,001	0,003	0,002

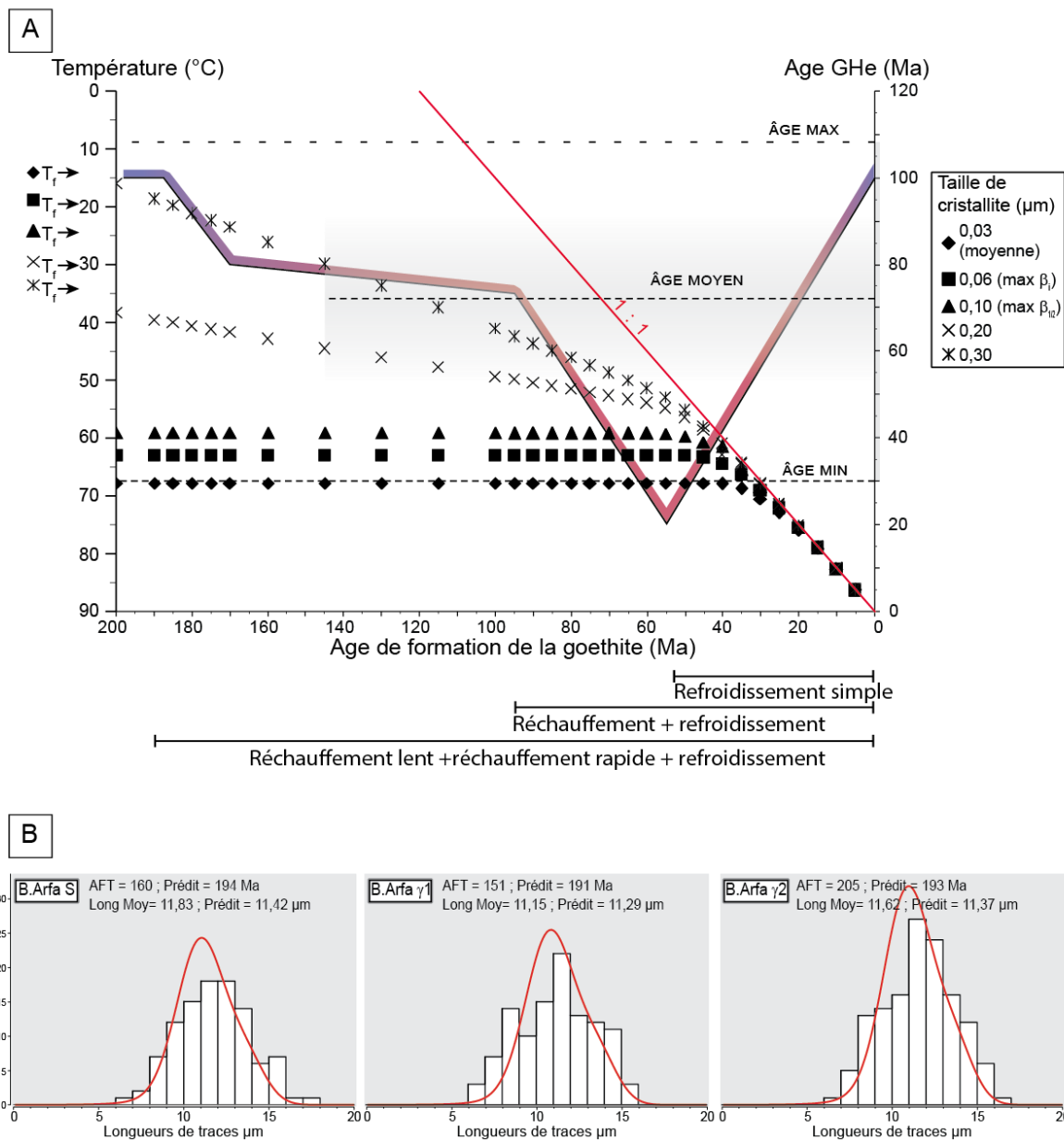
### iii. Contrôle des tailles de cristallite et de l'histoire thermique sur la dispersion des âges (U-Th)/He

La modélisation de l'évolution des âges GHe en fonction des âges de cristallisation et de l'histoire thermique a été réalisée sur la goethite pour différentes tailles de cristallite. Les tailles ont été choisies en fonction de celles calculées par la formule de Scherrer sur les pics présentant une forme lorentzienne bien définie, pour éviter les sous-estimations de calcul suite à la présence de défauts cristallographiques. Ainsi les tailles considérées sont comprises principalement entre 0,06  $\mu\text{m}$  et 0,12  $\mu\text{m}$ . Des tailles de cristallites extrêmes ont également été prises en compte afin d'estimer la dispersion des âges GHe obtenue en fonction des écarts de taille de cristallite.

Les modélisations ont été réalisées modèle direct (ou « forward ») sur le logiciel HeFTy (Ketcham, 2005). Les paramètres choisis sont :

- Température de surface = 15°C
- $E_a = 39,0$  kcal/mol (Reiners et al., 2014)
- $D_0 = 0,489$   $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (Reiners et al., 2014)
- pas de correction de l'éjection  $\alpha$
- nous considérons que les domaines de rétention de l'hélium sont restreints aux tailles de cristallite.

Trois modélisations ont été réalisées suivant trois histoires thermiques (figure VI.50, VI.51 et VI.52) qui découlent des modélisations inverses des données TBT sur apatite (AHe et AFT ; Chapitre IV.B).



**Figure VI.50 : Comparaison entre le modèle thermochronologique et l'évolution des âges GHe. A = Evolution de l'âge GHe en fonction de l'âge de cristallisation pour différentes tailles de cristallites (symboles pleins représentent le type de tailles de cristallites calculés), l'histoire thermique considérée prend en compte un réchauffement modéré au Jurassique suivi d'un réchauffement important au Crétacé supérieur ; B = Modélisations « forward » effectuées pour chaque échantillon à partir de l'histoire thermique choisie à laquelle a été ajouté l'âge de cristallisation supposé des apatites (320 Ma). Le modèle est en accord avec les âges AFT les plus vieux (205 Ma) mais reproduit assez mal la forme des histogrammes de longueur de traces.**

Le premier chemin thermique (Fig. VI.50A) se compose d'une diminution continue mais non uniforme du Lias jusqu'au début du Cénozoïque où le maximum thermique est atteint à 75°C. Le refroidissement jusqu'à l'actuel qui suit est continu et uniforme. La phase de réchauffement est marquée par une étape brutale mais brève au Lias (qui est proposée par la plupart des modèles inverses ; Chapitre IV.B) où les températures atteignent 30°C suivi d'une phase de réchauffement lent jusqu'au Cénomaniens (35°C) où le réchauffement redevient brutal (5°C.Ma<sup>-1</sup>). Ce modèle est celui correspondant au réchauffement au Lias le plus faible et le réchauffement au Crétacé supérieur le plus

important, sans période de refroidissement transitoire. Il est en accord avec les âges AFT les plus vieux (Fig. VI.50B).

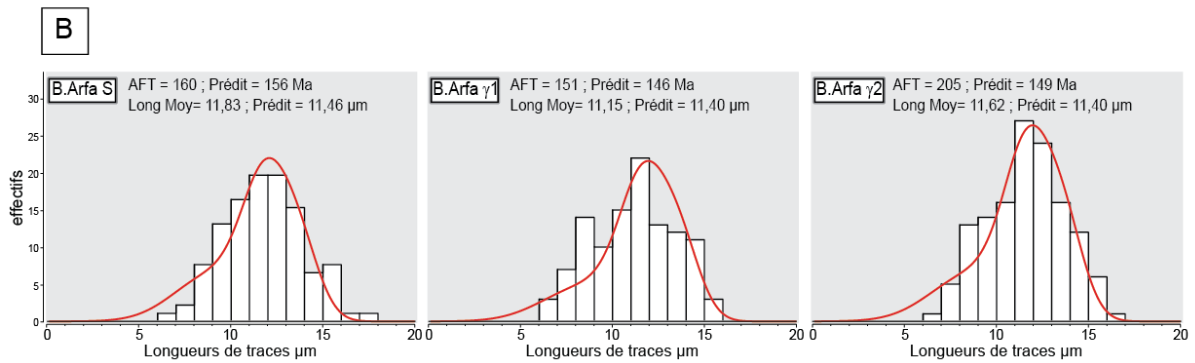
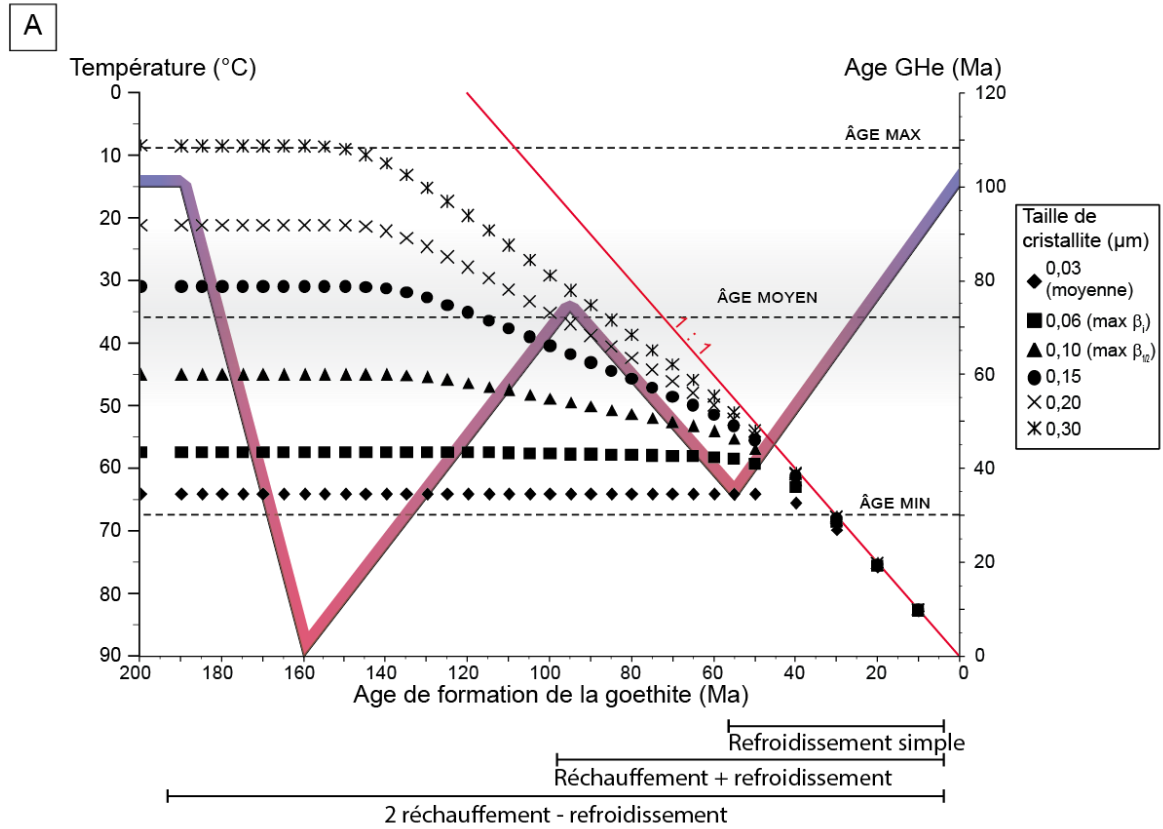
Les âges GHe obtenus suivant ce modèle ne permettent pas de reproduire les âges GHe les plus vieux mesurés même pour des tailles de cristallite exagérément grandes et ce quelque soit l'âge de cristallisation de la goethite. De plus l'âge GHe moyen est très mal représenté voire pas du tout pour les tailles de cristallite calculées (symboles pleins). Suivant ce modèle les GHe mesurés ne devraient pas pouvoir dépasser les 50 Ma en raison de l'important réchauffement crétacé qui affecte quasiment à l'identique les goethites dont la taille de cristallite ne dépasse pas 0,10  $\mu\text{m}$ .

Le deuxième chemin thermique présente un réchauffement moyen au Crétacé supérieur atteignant un maximum de 65°C au début du Cénozoïque (Fig. VI.51A). Pour contrebalancer, un réchauffement jurassique plus important est nécessaire. La modélisation proposée envisage un maximum de 90°C au début du Malm. Ainsi, les âges AFT les plus jeunes sont respectés (Fig. VI.51B) tout comme la forme de certains histogrammes de longueur de traces, bien que la moyenne soit parfois trop basse. Après le réchauffement jurassique, un refroidissement au Malm est continu et uniforme pour atteindre 35°C au Cénomaniens comme nous l'indique l'épaisseur des séries.

Suivant cette histoire thermique « jeune », toutes les tailles de cristallites proposées, mêmes les plus exagérément importantes (0,3  $\mu\text{m}$ ) ont un âge GHe tamponné par le réchauffement maximum au Jurassique si la goethite cristallise avant 150 Ma. De plus, seules les tailles de cristallite exagérément importantes peuvent reproduire les âges GHe les plus vieux (108  $\pm$  11 Ma). En revanche les âges GHe moyens commencent à pouvoir être représentés pour des goethites de taille de cristallites correspondant aux maximums calculés si et seulement si celles-ci ont un âge de cristallisation  $\geq$  90 Ma. Pour les goethites dont les tailles de cristallites sont  $\leq$  0,1  $\mu\text{m}$  le réchauffement crétacé est encore trop important pour leur permettre de reproduire des âges GHe  $\geq$  55 Ma.

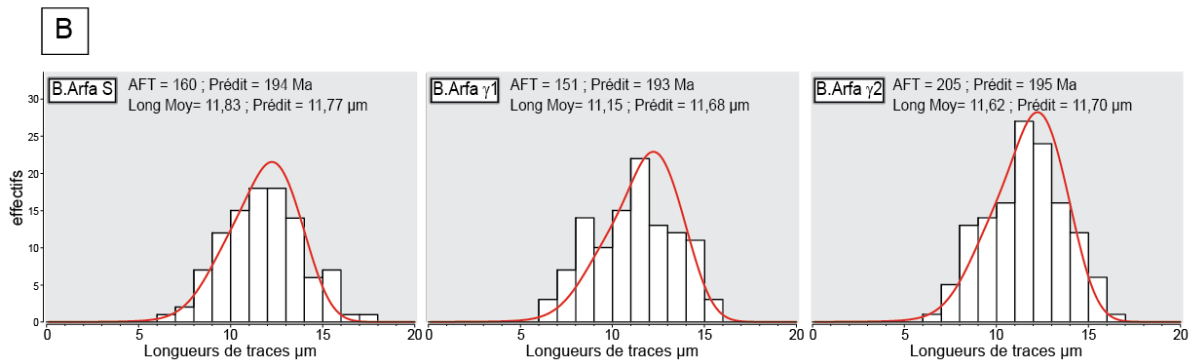
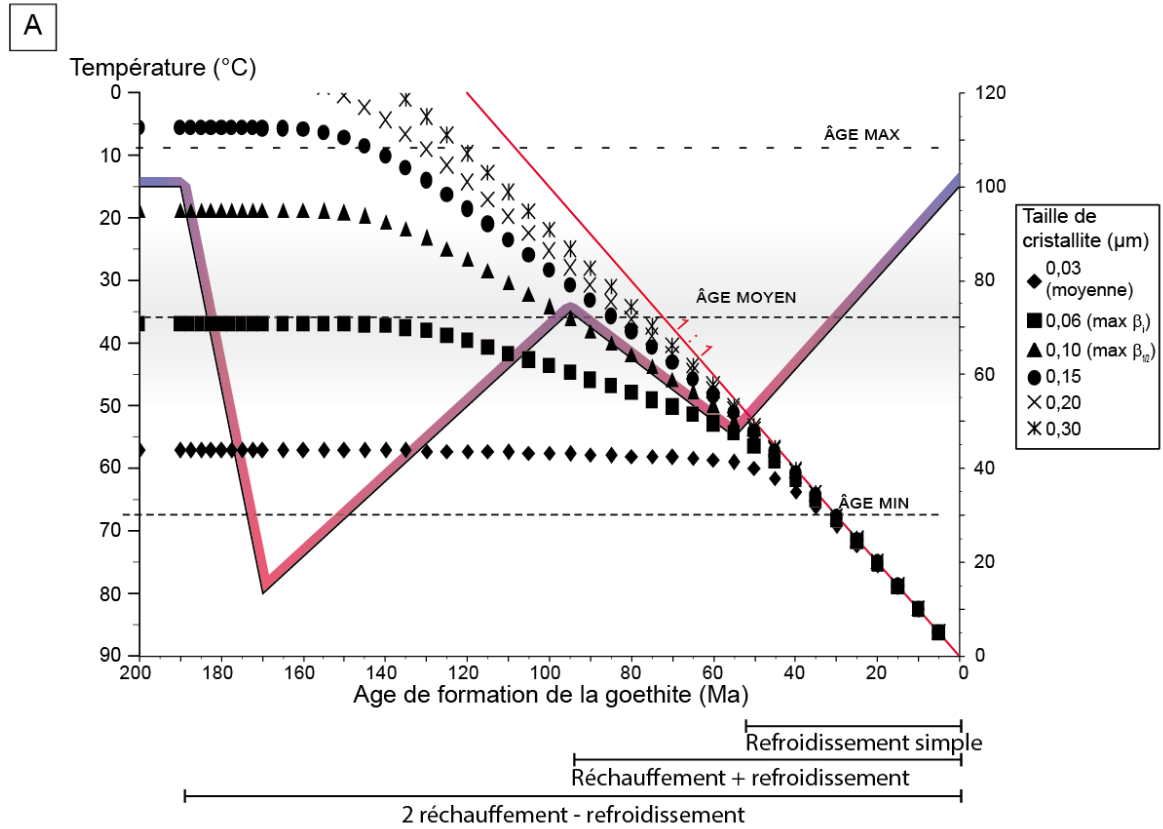
Le troisième chemin thermique (Fig. VI.52) présente le réchauffement au Crétacé supérieur le plus faible, atteignant seulement 55°C au début du Cénozoïque. Le réchauffement liasique est plus rapide et atteint 80°C au Dogger (170 Ma). Ainsi cette histoire dite « vieille » permet d'expliquer les âges AFT les plus vieux et respecte très bien la forme des histogrammes permettant également la conservation de longueurs de traces moyennes à 11,7  $\pm$  0,1  $\mu\text{m}$  (Fig. VI.52B).

Cette histoire « vieille » permet la reproduction de toute la gamme d'âge GHe mesurée pour des tailles de cristallites de l'ordre de grandeur de celles qui ont été calculées. Toutefois, l'âge GHe le plus faible modélisable est de 44 Ma. Le réchauffement au Lias-Dogger affecte les tailles de cristallites  $\leq$  0,15  $\mu\text{m}$ , tamponnant ainsi l'âge GHe à 110 Ma pour les tailles de cristallites les plus importantes et à 70 Ma pour les tailles de cristallites à 0,06  $\mu\text{m}$ , soit la valeur moyenne des âges mesurés. Seules les tailles de cristallite de l'ordre de 0,03  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire les valeurs calculées sous-estimées par les défauts cristallins, ont encore leur âge GHe tamponné par le réchauffement au crétacé supérieur. L'effet du réchauffement au Jurassique est largement diminué pour les tailles de cristallites entre 0,10 et 0,15  $\mu\text{m}$  dès 135 Ma (60°C). Ces cristallites de goethite diminuent alors l'âge GHe moyen à 90 Ma et 80 Ma respectivement. Cependant au-delà de cet âge de cristallisation, les conditions de température ne permettent pas d'expliquer les profils DRX de déshydratation et déshydroxylation si on se réfère aux données de laboratoire (70°C ; Goss, 1987). Notons que suivant l'histoire « vieille », pour des âges de cristallisation anté-crétacés, de petites variations de taille de cristallite ont des conséquences importantes sur la dispersion des âges GHe.



**Figure VI.51: Comparaison entre le modèle thermochronologique et l'évolution des âges GHe. A = Evolution de l'âge GHe en fonction de l'âge de cristallisation pour différentes tailles de cristallite (les symboles pleins représentent le type de tailles de cristallite calculées), l'histoire thermique considérée (histoire « jeune ») prend en compte un réchauffement très fort au Jurassique avec un refroidissement jusqu'au Crétacé supérieur, suivi d'un réchauffement important au Crétacé supérieur ; B = Modélisations « forward » effectuées pour chaque échantillon à partir de l'histoire thermique choisie à laquelle a été ajouté l'âge de cristallisation supposé des apatites (320 Ma). Le modèle est en accord avec les âges AFT les plus jeunes (151-160 Ma) et reproduit assez fidèlement la forme des histogrammes de longueur de traces bien que la moyenne soit légèrement sous estimée.**





**Figure VI.52 = Comparaison entre le modèle thermochronologique et l'évolution des âges GHe. A = Evolution de l'âge GHe en fonction de l'âge de cristallisation pour différentes tailles de cristallite (symboles pleins représentent le type de tailles de cristallite calculés), l'histoire thermique considérée (histoire « vieille ») prend en compte un réchauffement très fort au Jurassique avec un refroidissement jusqu'au Crétacé supérieur, suivit d'un réchauffement modéré au Crétacé supérieur; B = Modélisations « forward » effectuées pour chaque échantillon à partir de l'histoire thermique choisie à laquelle a été ajouté l'âge de cristallisation supposé des apatites (320 Ma). Le modèle est en accord avec l'âge AFT le plus vieux (205 Ma) et reproduit fidèlement la forme des histogrammes et la moyenne des longueurs de traces.**

Pour conclure, aucun des modèles proposés ne permet de déterminer avec précision l'âge de cristallisation de la goethite massive, et par extension celle de la minéralisation. En revanche, nous pouvons estimer que celle-ci est clairement anté-crétacé voire anté-jurassique supérieur. En s'appuyant sur l'hypothèse que la goethite massive, et plus particulièrement la goethite brune sombre homogène, est bien une goethite de haute température ( $\geq 50^{\circ}\text{C}$ ), elle ne peut pas avoir précipitée dans un contexte syn-sédimentaire, sauf à considérer l'apport d'une source hydrothermale.

Bien que ces modèles nous permettent uniquement d'estimer une période de minéralisation au Jurassique, ils permettent également de confirmer la présence de deux étapes de réchauffement qui affectent la région de Bouarfa et de discuter l'amplitude de ces derniers. En effet, en considérant le contrôle de la diffusion de l' $^4\text{He}$  à la taille de cristallite, nous observons qu'un réchauffement important ( $\geq 55^\circ\text{C}$ ) ne permet pas de reproduire les âges GHe mesurés. Tout comme pour un réchauffement jurassique atteignant  $90^\circ\text{C}$ . Ainsi, le modèle « vieux » semble pouvoir reproduire la plupart des âges GHe en justifiant la dispersion de ces âges par une distribution de tailles de cristallites allant au moins de  $0,06\ \mu\text{m}$  à  $0,15\ \mu\text{m}$ . Les âges les plus jeunes à  $30 \pm 3\ \text{Ma}$  et  $44 \pm 4\ \text{Ma}$  de H3-Ght9 sont cependant difficilement explicables suivant ce modèle. Il est possible que la position la plus externe de cet échantillon le rende plus exposé à la circulation de fluides tardifs. Notamment nous pouvons constater que des veines de calcite tardive recoupent parfois la goethite massive. Ainsi, la circulation de fluide oxydant, porteur d'U peut plus facilement perturber le système de H3-Ght9 provoquant par la même occasion un rajeunissement de l'âge GHe (Reiners et al., 2014).

Les histoires « vieille » et « jeune », principalement contraintes par les données TBT sur apatite atteignent comme température maximale  $80^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$  respectivement. Ces températures permettent d'expliquer les modifications cristallographiques subies par la goethite suite à une perte de l'eau en excès qu'elle contient ( $70^\circ\text{C}$ ) mais en aucun cas elles n'expliquent la présence de proto-hématite. En effet, les expériences montrent que la formation de la proto-hématite à partir de la transformation de la goethite, à lieu à partir de températures  $\geq 140^\circ\text{C}$  (Wolska & Szajda, 1987 ; Wolska & Schwertmann, 1989a ; Gualtieri & Venturelli, 1999). De tels résultats ne sont pas en accord avec les données TBT sur apatite réalisées dans le Pliensbachien détritique. Il faut donc considérer l'effet de la durée de chauffage de la goethite sur des temps géologiques mais aussi de la chimie en élément majeurs et mineurs sur les transformations minéralogiques. Ce dernier point sera discuté dans le chapitre suivant.



---

# Chapitre VII :

## Discussions & Conclusion

*Mise en place du gisement de  
manganèse de Bouarfa et géodynamique  
du Maroc oriental*



## VII.A : MODELE METALLOGENIQUE DE BOUARFA

Dans cette dernière partie nous confrontons l'ensemble des données obtenues dans ce travail afin de dégager les principales conclusions auxquelles nous pouvons aboutir.

### A.1) Mise en place de la dolomie de Bouarfa

#### i. Dolomitisation précoce : source primaire en Mn ou enrichissement tardif ?

Les corps dolomitiques du Sinémurien accueillant la minéralisation en oxy-hydroxyde de Mn de Bouarfa, ont été longtemps considérés comme la source du Mn à Bouarfa (Pouit & Jouravsky, 1965). Or, l'observation de l'édifice dolomitique montre que les phases carbonatées (Dol 1 et Dol 2) encadrent une partie de la minéralisation en oxy-hydroxydes de Mn et Fe mais aussi recoupent celle-ci par le biais de fractures (Dol G et Dol 3). Ces phases tardives altèrent la minéralisation primaire et les phases dolomitiques préexistantes. L'altération de la dolomie préexistante se traduit par des modifications texturales progressives des dolomites, allant de faciès microsaccharoïdale à saccharoïdale plus grossier anhédral (Dol 1) puis à des rhomboèdres planaires à sub-planaires (Dol 2) qui se retrouve déjà en ciment ou formant des tapissages isopaques sur la dolomie et les clastes de dolomie. Ces tapissages sont généralement altérés (Dol G) et la dolomite tardive baroque vient s'y surimposer (Dol 3). Ces successions minérales traduisent clairement une évolution complexe, polyphasée, de la dolomie de Bouarfa.

La « Dol 1 » micro-saccharoïde qui représente la phase dolomitique principale pour la barre dolomitique d'Hamaraouet est enrichie en Mn par rapport à des carbonates d'origine marine (Fig VI.17 ;  $MnO = 1,58 \pm 0,51\%$  ;  $Mn/Fe = 4,9$  à  $24$ ). Cet enrichissement en Mn est caractéristique de toutes les phases dolomitiques observées à proximité de la minéralisation de Mn de Bouarfa (Chapitre VI : Fig. VI.17 et VI.18). La « Dol 1 » a été identifiée de part sa texture et son omniprésence dans la barre de dolomie chocolat 2 comme ayant une origine précoce mais affectée par des processus tardifs entraînant l'effacement progressif de certains faciès sédimentaires.

L'environnement lagunaire, où quelques niveaux évaporitiques sont observables, est propice à l'enrichissement en Mg nécessaire à une dolomitisation s.s. (= précipitation de dolomite en remplacement d'un carbonate non dolomitique sédimentaire initiale) précoce. Les résultats isotopiques montrent également la signature isotopique d'une calcite précipitant à partir d'un fluide marin jurassique ( $\delta^{18}O = -2,7$  à  $-1,1\%$  ;  $\delta^{13}C = 0,1$  à  $2,2\%$  ; Fig. VI.25 ; Veizer et al., 1999). Or la précipitation directe de la dolomite à partir d'un fluide marin devrait être 3‰ plus lourde (Land, 1980). Cette dolomite a donc imprimé la signature d'une calcite sédimentaire précoce confirmant ainsi l'existence d'un épisode de dolomitisation s.s. probablement pénécemporain à la sédimentation, compte tenu de son extension à l'ensemble de la série. Toutefois, cela n'explique pas la précipitation d'une dolomite riche en Mn. La mise en place d'une phase carbonatée enrichie en Mn nécessite la présence de conditions réductrices modérément alcalines, dans une solution bicarbonatée dont l'enrichissement en Mn est déjà important. Les facteurs permettant la rencontre de ces conditions sont :

- en conditions sédimentaires : réduction du milieu associé à une consommation de l'oxygène dissous (non ou peu renouvelé) par dégradation de matière organique et ou activité bactérienne. Ou mise en place d'un milieu confiné par fermeture du bassin.
- en conditions diagénétiques : avec l'enfouissement des séries, les conditions sont alors plus anoxiques, ou par l'intervention de fluides diagénétiques hydrothermaux.

La signature en  $\delta^{13}\text{C}$  de cette dolomite étant voisine de celle de l'eau de mer, elle est bien plus lourde que celle associée à la mise en place précoce de carbonates de manganèse (-2 à -30‰) dont la formation est due à une activité bactérienne et/ou à la dégradation de matière organique catalysant la précipitation de ces phases (Okita & Shanks, 1988 ; Fan et al., 1999b ; Polgári et al., 1991, 2012). Il est donc possible que le confinement seul des eaux de lagune, initialement enrichies en Mn, permettent la mise en place de dolomite enrichie en Mn (Torres-Ruiz, 1983). Toutefois rappelons que les relations texturales de cette dolomite indiquent clairement l'intervention de remobilisations tardives (de microsacharoïdale à sacharoïdale puis progressivement passant à Dol 2a qui forme de beaux rhomboédres à planaires de près de 100  $\mu\text{m}$ ). De plus, chimiquement cette dolomite est pauvre en Sr comparé aux carbonates marins (carbonates marins > 100 ppm de Sr ; Brand & Veizer, 1980 ; Land, 1980). Cette dolomite ne présente pas non plus (ou très peu exprimée) d'anomalie négative en Ce (Fig. VI.5 ; VI.22) contrairement à ce que l'on peut attendre de carbonates marins. Ces observations indiquent que « Dol 1 » montre des signes de destabilisation diagenétiques affectant sa texture (Gasparrini et al. 2003, Choquette et Hiatt, 2008) et sa chimie (Brand & Veizer, 1980). Le fort enrichissement préférentiel en Mn est probablement lié à ces processus tardifs (la dolomite de lagune étant alors que faiblement enrichie en Mn) et suggère que les fluides associés soient eux-même fortement enrichis en Mn induisant ainsi la présence initiale de la minéralisation primaire de Mn et son altération. L'altération diagenétique de la minéralisation primaire permet la mise en place de phases de carbonate de Mn diagenétiques telles que la Ca-rhodochrosite (Fig. V.25, 27, 28). Notons toutefois que la dolomie chocolat 1 semble également être riche en Mn mais aussi en Fe, les spectres EDS étant comparables avec ceux de « Dol 1 » de l'unité de dolomie chocolat 2. Cela indique soit que l'évènement dolomitisateur diagenétique affecte l'ensemble des niveaux dolomitiques soit que l'unité de dolomie chocolat 1 est un témoin de l'enrichissement initiale en Mn mais aussi en Fe.

## ii. Dolomitisation s.l. tardive.

Après la mise en place de la dolomite pénécemporaine à la minéralisation se met en place une succession de phases dolomitiques bien développées Dol 2 à Dol 3. Dol 2 est principalement observable sous forme de rhomboédres planaires bien développés (une centaine de micron) mais est fortement déstabilisée par les phases les plus tardives dont la relation avec les épisodes de fissuration et bréchification est encore plus marquée. L'épisode tardif de dolomitisation s.l. semble affecter principalement les corps initialement dolomités et non les sables encadrants. Les phases de dolomite les plus tardives sont Dol G et Dol 3. Cet épisode dolomitique est suivi de deux phases de calcites, l'une peu luminescente l'autre luminescente jaune qui est associée à une histoire plus précoce. Les phases dolomitiques (Dol G et Dol 3) se développent donc principalement dans des brèches et fissures mais envahissent la dolomie encaissante. Dol G est une phase de dolomite de remplacement qui témoigne du caractère semi-destructif de la mise en place de cette dolomitisation tardive. En effet, actuellement les faciès sédimentaires sont partiellement à totalement effacés dans les niveaux les plus affectés par les fissures tandis que Dol 2, fortement altéré par Dol G conserve ses formes. Dol 3 est la phase de dolomite en fracture la plus tardive et se met en place selon différents épisodes de fissuration. Elle présente l'enrichissement en Mn le plus fort (1,21 à 9,03 pds % MnO). Principalement mise en place en remplissage de porosité (texture additive) elle ne présente que très peu de texture destructive sur Dol 2. Les signatures isotopiques de Dol G et Dol 3 diffèrent de celles de « Dol 1 » confirmant ainsi une mise en place dans des conditions très différentes.

La signature isotopique des carbonates est contrôlée par la composition isotopique du fluide initial, la température et l'importance des interactions fluide-roche (Hudson, 1977). Nous considérons également le fractionnement isotopique d'un changement de phase dolomite-calcite négligeable. A partir de ces hypothèses, deux points importants sont observables :

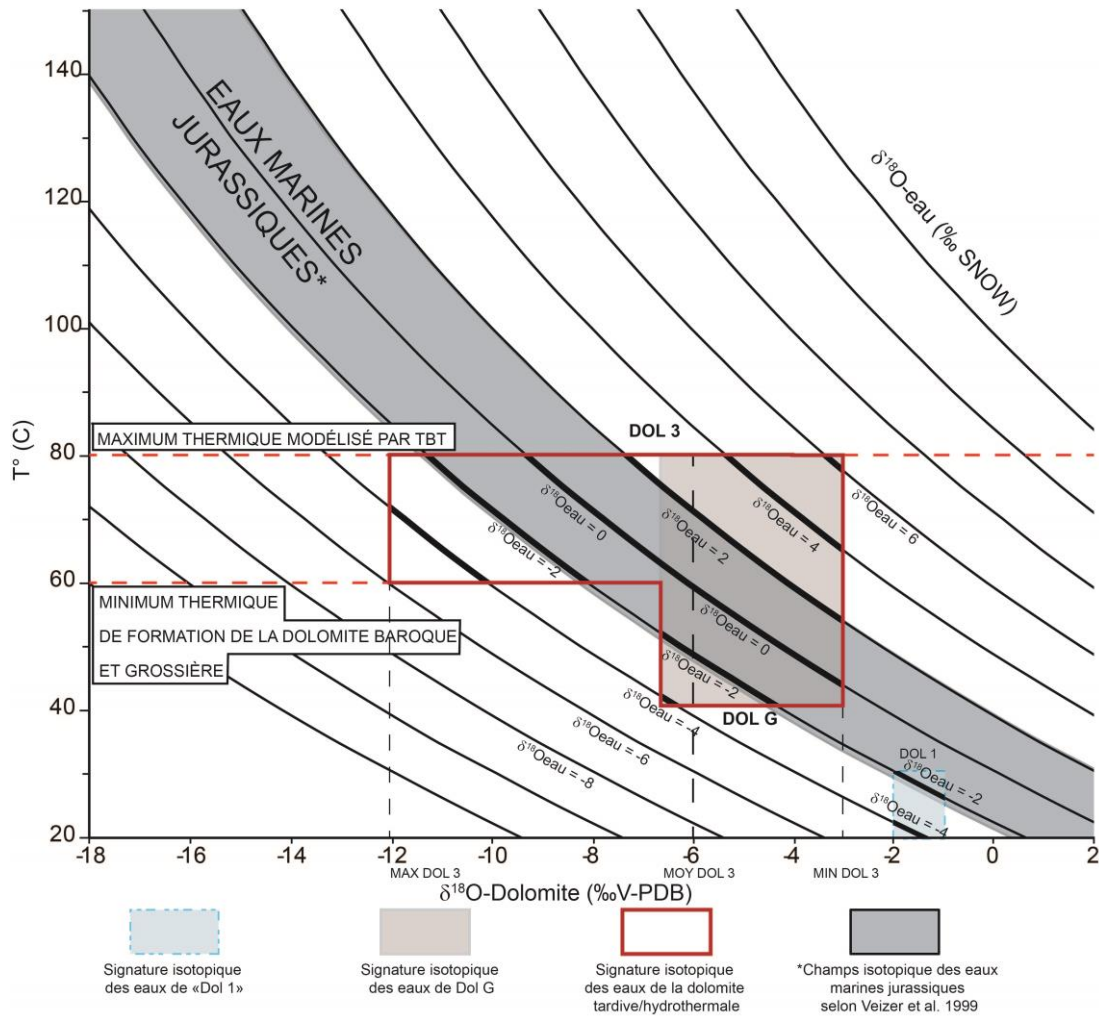
- La Dol G présente une signature en  $\delta^{18}\text{O}$  allégée et un faible allègement de  $\delta^{13}\text{C}$  (Fig. VI.25). Ce comportement est caractéristique d'un rééquilibrage isotopique lors de l'augmentation de température lors de l'enfouissement diagénétique (Lee et Friedman, 1987 ; Brand et Veizer, 1981 ; Warren, 2000 ; Nader et al., 2006, 2007).
- La Dol 3 présente des valeurs isotopiques en  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{13}\text{C}$  très légères (Fig. VI.25) ce qui est en accord avec une origine thermique de sa nature baroque (Searl, 1989). Les valeurs négatives en  $\delta^{13}\text{C}$  de cette phase, principalement observable quand celle-ci se développe dans les fractures, la distingue nettement de Dol G. Cet allègement peut être dû à l'influence de fluides météoriques comme l'indique la signature de la calcite plus tardive qui a bien une signature isotopique météorique (Fig. VI.25).

Grâce à la nature baroque de la Dol 3, il est possible de supposer une température de formation de cette phase à partir de 60°C (Radke et Mathis, 1980). La nature diagénétique de la Dol G déterminée par sa chimie en éléments en traces et sa signature isotopique permet également de supposer que cette phase précipite à des températures supérieures à celles de la surface. De plus les analyses thermochronologiques basses températures sur apatite montrent que le bassin de Bouarfa a connu des températures maximales approximant 80°C (Chapitre IV et VI.B). Ces contraintes thermiques ainsi que l'équation de Zheng (1999) permettent d'estimer la signature isotopique du fluide à l'origine des phases de dolomite (figure VII.1). Ainsi nous constatons que ces phases de dolomite (Dol G et Dol 3) précipitent à partir d'un fluide dont la signature en  $\delta^{18}\text{O}$  varie entre -4 et 6‰. Une continuité de la signature isotopique du fluide est observable de « Dol1 » à Dol 3. La signature isotopique de ce fluide avoisine la signature de l'eau de mer (Veizer et al., 1999) ce qui est plus marqué pour les dolomites authigènes Dol G et Dol 3, la signature de Dol 1 étant influencée par les phases carbonatées préexistantes. Ces résultats montrent que la dolomitisation tardive est issue soit des eaux marines interstitielles piégées avec la diagenèse (eaux connées) soit de la remobilisation diagénétique d'eaux marines via les accidents et fissurations. Une contribution météorique n'est peut-être pas négligeable compte tenu de la signature isotopique de la calcite qui présente des valeurs moyennes en  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  à  $-7,40 \pm 1,12\text{‰}$  et  $-9,16 \pm 1,34\text{‰}$  respectivement.

La mise en place de ce type d'édifice dolomitique massif intégrant une dolomite grossière en rhomboèdres bien développés (>100  $\mu\text{m}$ ) et baroques à partir de fluides d'origine marine est souvent décrit dans la littérature (Nader et al., 2006, 2007 ; Lumsden et Caudle, 2001 ; Abou El-Anwar et Mekky, 2013 ; Green et Mountjoy, 2005). Ces modèles sont fréquemment associés à des minéralisations métallifères, principalement en Pb-Zn et cela en contexte post-orogénique (Gomez-Fernandez et al., 2000 ; Gasparrini et al., 2006) comme extensif (Warren et Kempton, 1997 ; Hendry et al., 2015).

Les fluides dolomitisateurs altèrent la dolomie et la minéralisation préexistante, principalement manganite et hausmannite et aussi goethite, et s'enrichissent en Mn. Ce type d'altération est fréquent en présence de solution riche en carbonates et bicarbonates (Bruno et al., 1992). Une intégration aussi forte en Mn de la dolomite (s'approchant d'un pôle kutnohorite ; Fig. VI.18) nécessite un fort enrichissement en  $\text{Mn}^{2+}$  (Calvert et Perderson, 1996) et des conditions réductrices alcalines.





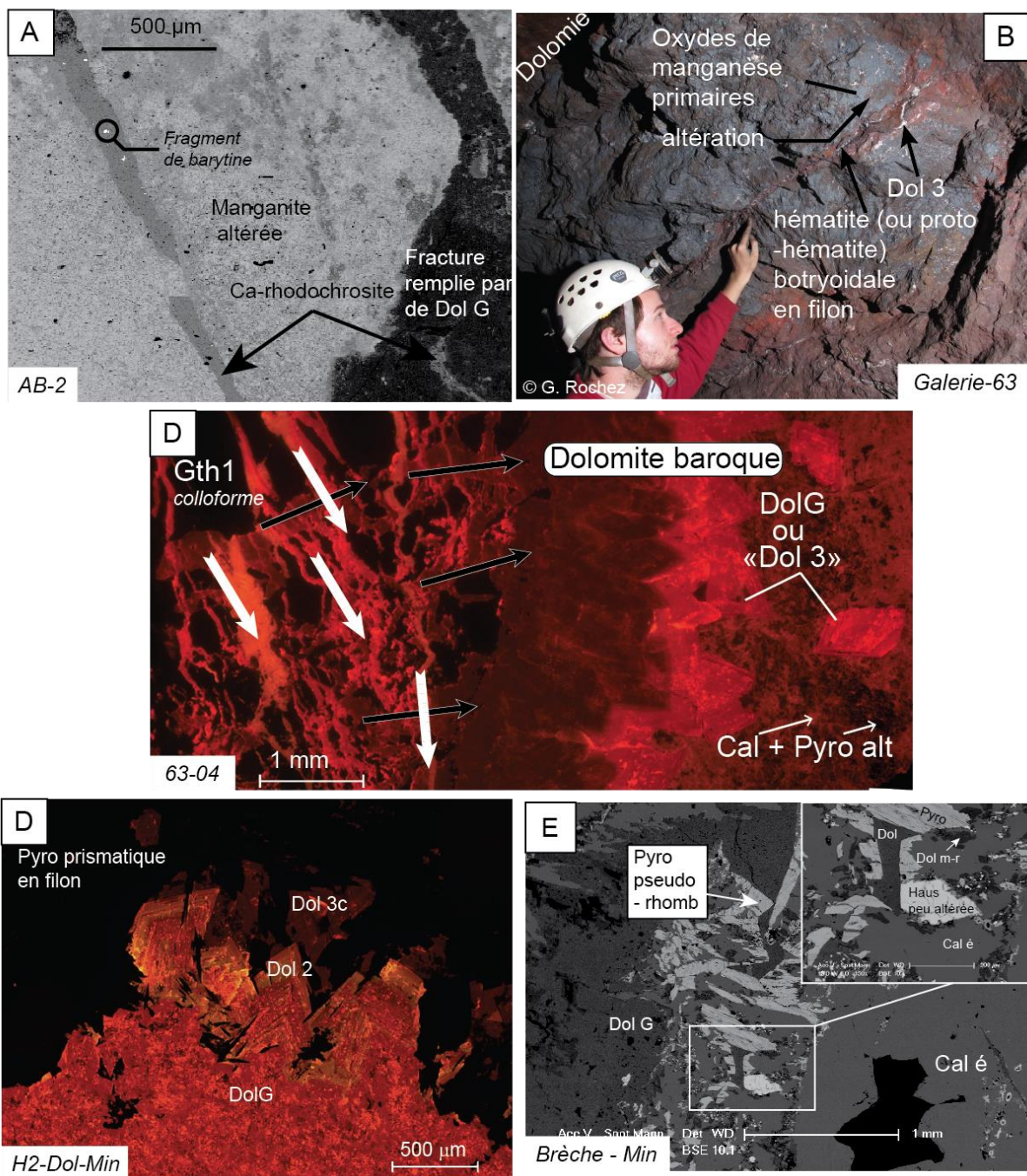
**Figure VII.1 :** Détermination de la signature isotopique en oxygène des fluides à l'origine des phases de dolomites de Bouarfa, d'après les équations de Zheng (1999).

## A.2) Caractérisation géochimique de Bouarfa : source et évolution de la minéralisation.

Les observations minéralogiques du gisement de manganèse de Bouarfa ont montré que la minéralisation se mettait en place suivant plusieurs épisodes minéralisateurs. La première minéralisation caractérisée par un assemblage manganite - hausmannite - barite (- pyrolusite - goéthite) est reprise par un ensemble de fractures où précipitent Dol G et Dol 3 (figure VII.2A). Cet épisode carbonaté de bréchification et de fissuration altère la minéralisation initiale et s'accompagne de phases secondaires d'oxy-hydroxydes de fer et de pyrolusite (Fig. VII.2B, C et D). La pyrolusite se développe souvent en déstabilisation ou tout simplement après une phase de dolomite tardive (Fig. VII.2C, D et E). Ainsi se forme une minéralisation dans les fissures qui présente de nombreuses générations comme le suggère les différentes arrivées dolomitiques (Fig. VII.2C) et notamment la succession pyrolusite puis goéthite observable à Hamaraouet (H3). La géochimie devait apporter des indices permettant de distinguer d'un point de vue géochimique les deux minéralisations et notamment aider à caractériser la pyrolusite et conclure sur l'existence ou non d'une phase de pyrolusite associée à la minéralisation primaire comme peut le suggérer certaines associations minérales (Fig. VII.2D).

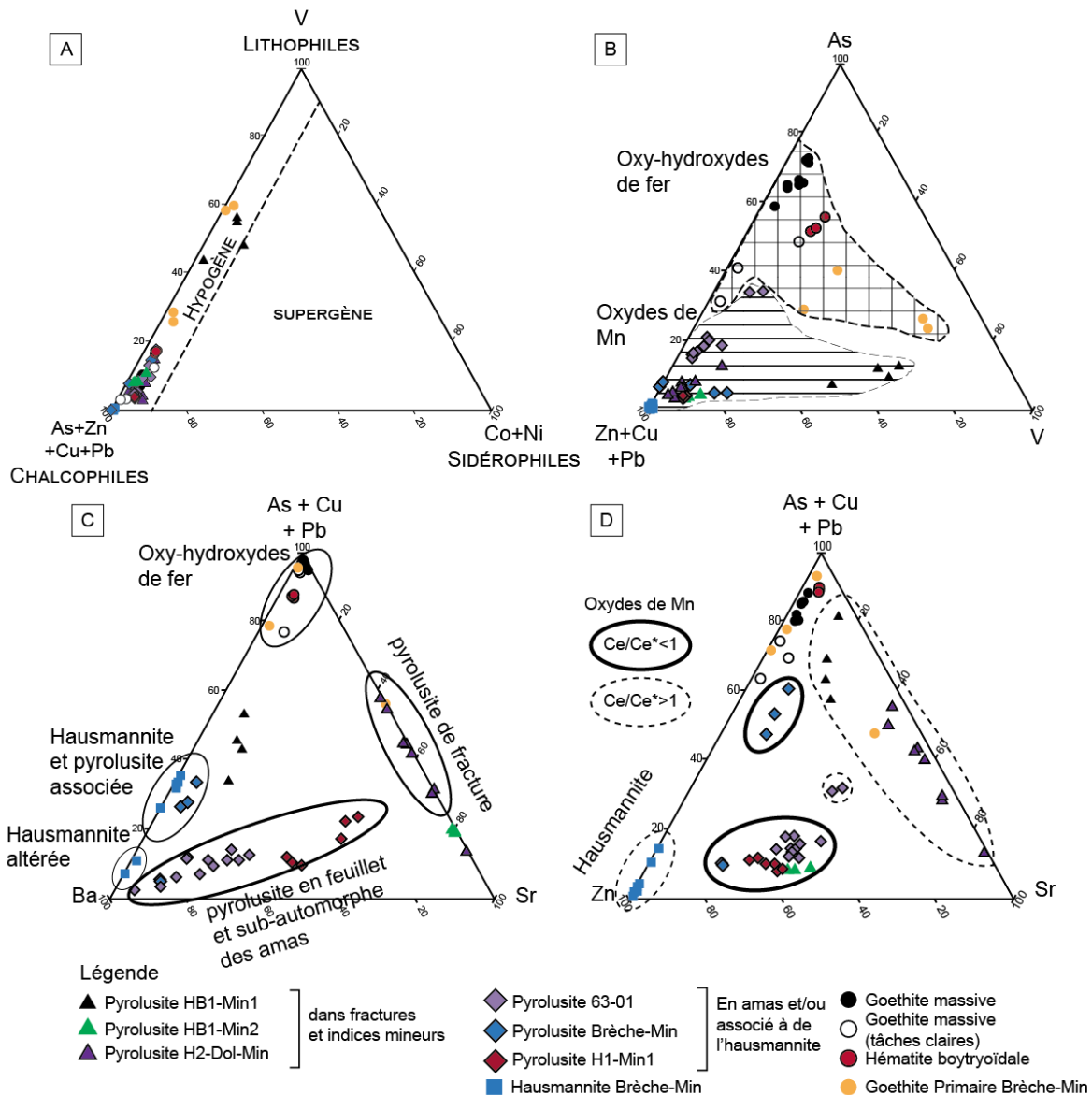
Les analyses géochimiques ont été effectuées sur les différents domaines et phases minéralisés. Les analyses en éléments en traces et majeurs sur roches totales et en LA-ICPMS sur les phases montrent peu de différences dans les signatures géochimiques sur l'ensemble du gisement. Les principaux éléments en traces associés à la minéralisation sont des éléments chalcophiles As, Zn, Pb, Cu, (figure 3A ; 283 à 2419 ppm en roche totale) mais également Sr, Ba, Be, V,(Mo,) Ni, Co (Figure VII.3A et Fig. VI.13 ; 283 à 5469 ppm en roche totale). Le manque de distinction entre les différentes minéralisations identifiées suggère une origine commune des éléments. Ce type d'enrichissement en traces est très fréquent dans les gisements de Fe et Mn (Ajmal, 1990 ; Nicholson, 1992 ; Holtstam & Mansfeld., 2001 ; Glasby et al., 2005 ; Fusswinkel et al., 2013 ; Jones et al., 2013 ; Rubinstein & Zappettini, 2015). Ils sont associés à des processus d'enrichissement diagénétiques voire hydrothermaux (Nicholson, 1992).

Les éléments principalement pris en compte par Nicholson (1992) sont les éléments V, Mo, As, Zn, Pb et Cu. Notons qu'un contrôle minéralogique affecte les enrichissements de ces éléments (Fig. 3B). Les oxy-hydroxydes de fer sont plus riches en As-V (Fig. VII.3B). Le fait que les oxy-hydroxydes de fer soient plus enrichis en As que les oxydes de Mn est en accord avec une précipitation en milieu alcalin (oxydant à faiblement réducteur), les hydroxydes de fer étant favorables à l'adsorption des arsanates (Pierce & Moore, 1982 ; Campbell & Nordstrom, 2014). Les oxydes de manganèse sont un peu enrichis en Pb-Cu mais encore plus en Ba-Sr-Zn (Fig. VII.3C&D). Seule la pyrolusite de *H1-Min1*, en indice mineur d'imprégnation de la dolomie, et la pyrolusite de *Brèche-Min-1* (Fig. VII.2E et 3D) indiquent un enrichissement de type Nicholson bien marqué. L'hausmannite présente un enrichissement en As-Pb-Cu similaire à celui de la pyrolusite à laquelle elle est associée (Fig. VII.3C) et un enrichissement en Zn encore plus important (Fig. 3B et D). Ainsi comme les oxy-hydroxydes qui contrôlent les enrichissements en As et V, l'hausmannite contrôle majoritairement les enrichissements en Zn dans la minéralisation. Ce type d'enrichissement en Zn dans l'hausmannite assez fréquent aura ensuite pour effet d'influencer sa pseudomorphose en chalcophanite zincifère (Jarosch, 1987 ; Ostwald, 1992 ; Fusswinkel et al., 2013).



**Figure VII.2:** Principales observations indiquant: A = image MEB-BSE où la manganite (primaire) altérée est recoupée par Dol G (dolomite grossière, ici non-planaires) et Ca-rhodochrosite tardive dont les fragments de barite sont un des témoins ; B = Minéralisation primaire d'oxydes de manganèse (principalement hausmannite et présence de pyrolusite secondaire) recoupée par un filon d'hématite (protohématite) tardive associé à une dolomite tardive ; C = photo en CL, où la goéthite primaire est recoupée par différentes phase de carbonate formant un tapissage de dolomite baroque auquel fait suite une pyrolusite terminale altérée par la calcite D = photo en CL où la pyrolusite se développe à l'interface entre la dolomite de faible enfouissement (Dol 2) et la dolomite tardive riche en Mn (Dol 3) ; E = image MEB-BSE indiquant une phase de pyrolusite en remplacement de dolomite (pseudo-rhomb) en relation complexe avec une hausmannite faiblement altérée, posant ainsi le problème d'une éventuelle pyrolusite primair).

Nous pouvons constater pour les phases de pyrolusite des signatures géochimiques sensiblement diverses (Fig. VII.3C et D). La diversité des enrichissements en éléments en traces dans la pyrolusite peut indiquer des apports provenant de fluides différents. Les enrichissements corrélés Sr et Ba (par exemple pour la pyrolusite en amas) peuvent être dus à des fluides ayant altérés la barite primaire et ou des sulphates qui sont présents dans les niveaux de sables encadrant la formation (principalement les sables sous jacents). Le socle et arkoses présentent également de fortes teneurs en Ba et Sr. Les apports en Zn eux peuvent provenir d'un enrichissement via des fluides météoriques (altérant les sables également) dans lesquels Zn est particulièrement mobile, voire plus que Pb (Michailidis et al., 1997 ; Choulet et al., 2014). L'enrichissement tardif préférentiel en Zn peut aussi s'expliquer par l'altération de phases primaires qui préconcentrent le Zn comme l'hausmannite. Les enrichissements préférentiels en Cu et Sr peuvent être associés à des fluides marins. Des distinctions au sein d'un même type de minéralisation (en amas et brèches) est également observable (*63-01* et *Brèche-Min* Fig. 3D). Celle-ci peuvent être dues à des (1) contrôles texturaux agissant sur la capacité d'adsorption des phases, (2) à des altérations de phases préexistantes dont il resterait des reliquats ou (3) des modifications des conditions physicochimiques durant la précipitation des oxydes (Nicholson & Eley, 1997). Or, la capacité des oxydes de manganèse à piéger des métaux lourds par intégration dans leur structure en tunnel (Balistreri & Murray, 1986 ; Manceau et al., 1992 ; Nicholson & Eley, 1997 ; Decrée et al., 2010) est cependant très discutable pour la pyrolusite dont la structure en tunnel est peu favorable à l'intégration de gros cations tel que Sr, Ba (Post, 1999 ; Pasero, 2005). Pracejus & Bolton (1992) mettent en évidence que la pyrolusite peut toutefois incorporer des éléments de rayon ionique avoisinant 0,4 Å ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ;  $\text{P}^{5+}$ ) ou des cations trivalents avoisinant 1 Å (ETR légers ; Pracejus et al., 1990). Par substitution de  $\text{Mn}^{2+,3+}$ , les ions  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{Cu}^{2+}$  peuvent également s'intégrer à la structure de l'oxyde (Michailidis et al., 1997 ; Post, 1999 ; Pasero, 2005) confirmant ainsi une structure cristalline irrégulière comme le laisse entendre principalement les analyses micro-raman (Chapitre V.B). Ainsi, les enrichissements en Ba et Sr (et As) dans la pyrolusite sont probablement présents par adsorption sur la surface des oxydes. Or Ba, Sr (et Zn) semblent être associés, notamment dans les minéralisations en amas (Fig. VII.3C & D). Un co-enrichissement en Ba, Sr et Zn est plutôt caractéristique de l'intervention de fluides supergènes. Ces derniers enrichissements dans les phases de pyrolusite en amas peuvent donc être du à l'intervention d'une phase tardive supergène. Ceci est d'autant plus probable que des phases d'altération enrichies en Ba-Sr-Zn et K mettent en place cryptomélane, hollandite et chalcophanite en altération des phases de pyrolusite et hausmannite (Fig. VI.9). Pracejus & Bolton (1992) observent également ce type d'enrichissement supergène en Zn et Sr.



**Figure VII.3 :** Diagramme de distinction géochimique en éléments en trace de la minéralisation en Mn de Bouarfa analysés en LA-ICP-MS. L'utilisation des diagrammes ternaires permet de s'affranchir des erreurs sur le standard interne (voir Chapitre III) : A = diagramme ternaire inspiré de Nicholson (1992) pour permettre la distinction des éléments les plus enrichis, (Mo n'apparaît pas du fait de problèmes analytiques) ; B = Mise en évidence d'un contrôle minéralogique ; C = mise en évidence de la diversité géochimique des phases de Mn et des éléments les plus enrichis dans ces phases ; D = mise en évidence d'un enrichissement potentiel lié à une altération tardive et à l'enrichissement de l'hausmannite en Zn.

Les analyses en ETR montrent également d'importantes distinctions entre les phases d'oxydes de manganèse mais aussi entre les carbonates et oxy-hydroxydes de fer (Fig. VII.3D ; figure VII.4 et VII.5). Deux types principaux de forme de spidergramme des ETR sont observés :

- (1) Certaines phases présentent un enrichissement plus ou moins bien marqué en ETR moyens (et ETR lourds ; Fig. VII.4). Cet enrichissement affecte tout particulièrement les phases de dolomite tardive précipitant dans les brèches, et les goethites. Les oxy-hydroxydes de fer sont souvent enrichis en ETR moyens ce qui n'est pas le cas de la pyrolusite qui montre préférentiellement des enrichissements en ETR légers (Pracejus et al., 1990 ; Planavsky et al., 2010). Ces enrichissements en ETR moyens et lourdes de la pyrolusite laissent supposer que celle-ci précipite à partir de fluides déjà enrichis en ETR

moyens et lourdes ou en remplacement d'une phase elle-même enrichie. Or les carbonates tardifs (Dol 3 et DolG) indiquent clairement un enrichissement en ETR lourds et moyens. De plus, ces derniers sont plus riches en ces éléments que les phases d'oxydes de Mn. Les fluides enrichis en  $\text{HCO}_3^-$  sont favorables à un enrichissement préférentiel en LoETR (Cantrell et Byrne, 1987 ; Braun et al., 1990 ; Williams-Jones et al., 2012) et ce d'autant plus que les températures sont élevées (Haas et al., 1995). Ainsi **la minéralisation de ces phases de pyrolusite et goethite suggère bien une minéralisation en relation avec la dolomite tardive Dol 3**. Toutefois la précipitation de dolomite riche en Mn n'est pas compatible avec la minéralisation de la pyrolusite et principalement de la goethite (Bruno et al., 1992) du fait d'un trop forte pression de  $\text{CO}_2$  et de l'acidification du système qu'entraîne la précipitation du carbonate. Il est donc nécessaire soit (a) de faire intervenir des modifications physico-chimiques du fluide pour permettre la précipitation de la goethite et pyrolusite, soit (b) que ces deux phases précipitent en premier quand l'alcalinité le permet.

- (2) Le second type de spidergramme des ETR montre des allures plus plates et cela concerne principalement un échantillon (Fig. VII.5). Ce dernier avait été choisi pour la présence de barite et hausmannite. Il devait donc représenter la minéralisation primaire. Il s'agit également d'un des rares échantillons où il a été possible d'observer une relation directe entre carbonates-hausmannite-pyrolusite. Malgré une similitude de forme générale des spidergrammes des ETR, il existe de fortes variations des anomalies en Ce. Ces anomalies suivent pour la plupart les distinctions observées en éléments en traces (Fig. 3D). (1) Il est intéressant de noter que dans l'échantillon *Brèche-Min* la dolomite tardive présente une anomalie positive en Ce. En effet, une telle anomalie est assez rare dans les carbonates, ces derniers ne favorisant ni l'intégration, l'adsorption ni l'oxydation du Ce (Bau et al., 1996 ; Webb et Kamber, 2000 ; Dubinin, 2004). En revanche c'est le cas des oxy-hydroxydes de Fe et de Mn (Braun et al., 1990 ; Möller et Dulski, 1999 ; Loges et al., 2012). Ainsi la présence d'une anomalie positive en Ce sur les carbonates associés à la brèche minéralisée peut indiquer la conservation de l'anomalie positive d'une phase préexistante. Ceci témoigne également de la mise en place de la dolomite tardive en milieu réducteur à peu alcalin permettant ainsi la déstabilisation des phases préexistantes d'oxyde. En effet l'hausmannite et la goethite primaire présentent une anomalie positive en Ce similaire à celle de la dolomite tardive. Notons que la pyrolusite en revanche présente une anomalie négative en Ce bien marquée. Cette phase est donc issue d'un fluide appauvrie en Ce.

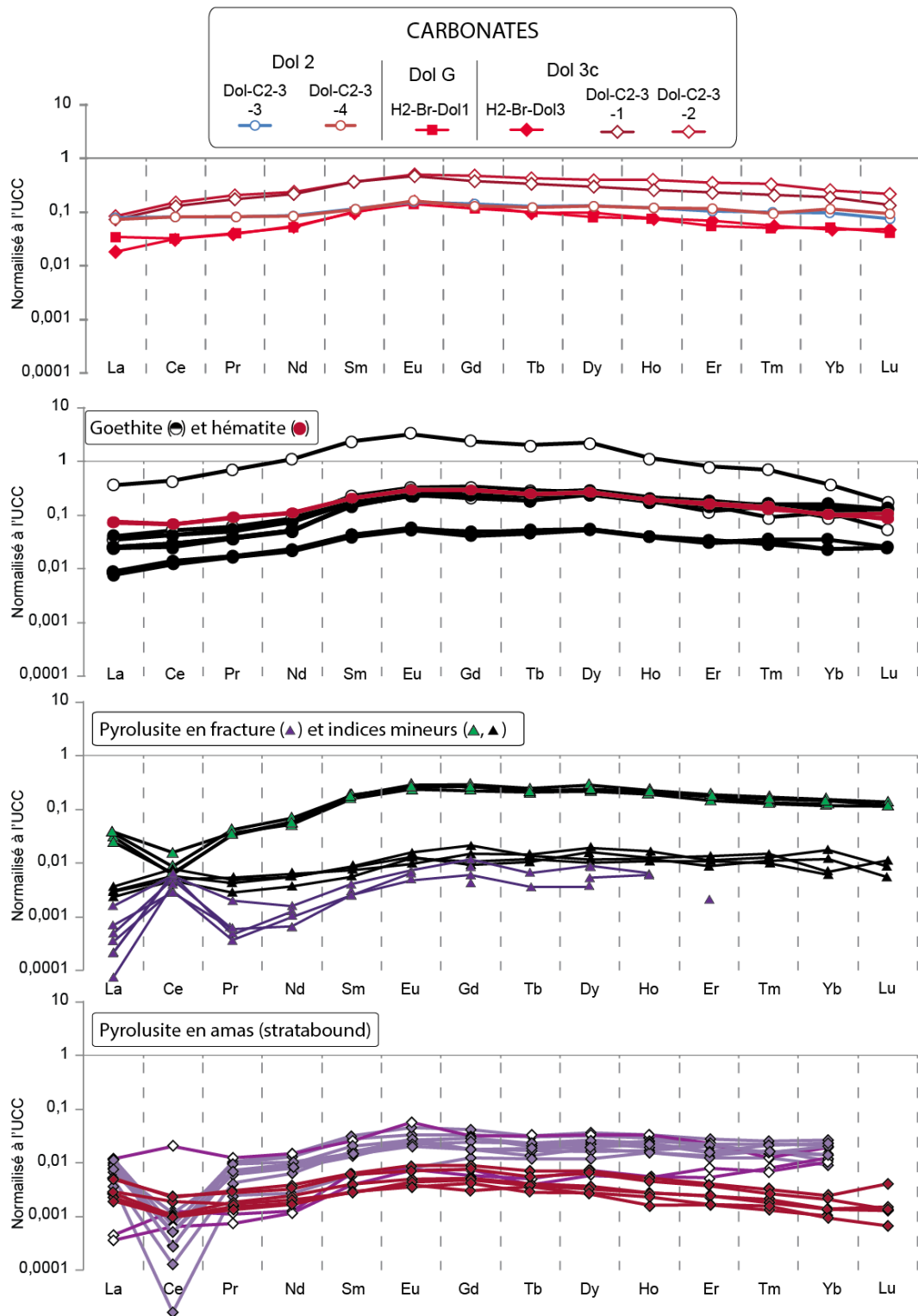


Figure VII.4 : Spidergramme des ETR présentant un enrichissement en ETR moyens (et lourds)

Comparaison des éléments des terres rares  
 dans de la brèches minéralisées d'hamaraouet (H3)  
 où les 4 phases analysées sont présentes

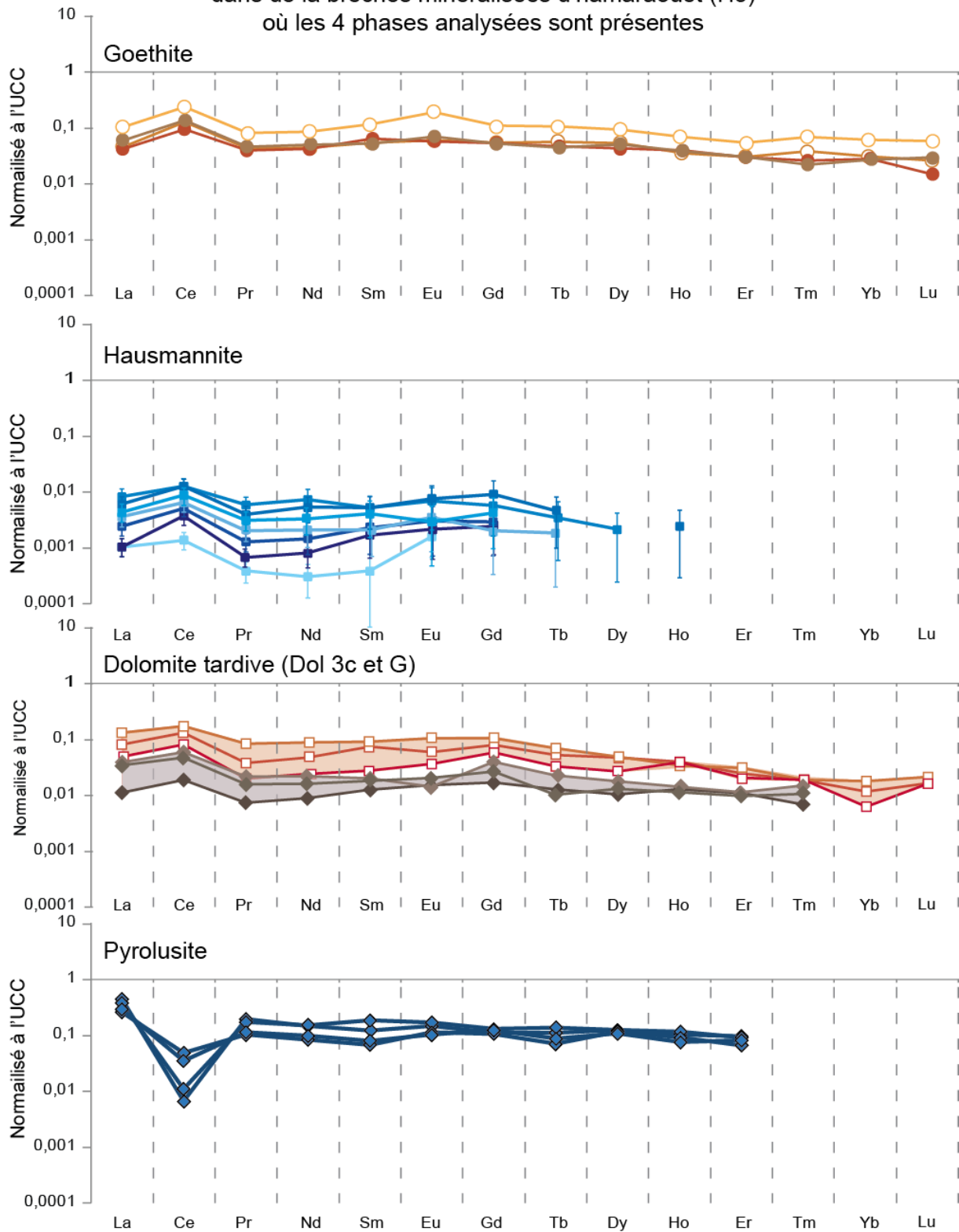


Figure VII.5 : Spidergramme des ETR relativement plats, des phases associées à la minéralisation prise dans la brèche d'Hamaraouet (H3-Brèche-Min)



Les anomalies en Ce dans les phases de pyrolusite ne sont pas distribuées uniformément sur les différents sites étudiés. En effet de nombreuses analyses sur pyrolusite montrent une anomalie négative tandis que d'autres une anomalie positive. Les anomalies négatives en Ce s'expliquent par la précipitation de l'oxyde via un fluide déjà appauvri en Ce et/ou par remplacement d'une phase à la signature marquée d'une anomalie en Ce. Compte tenu du fait que la pyrolusite ne présente pas d'enrichissement en ETR légers (pourtant caractéristique de la pyrolusite ; Pracejus et al., 1990) nous suggérerons que sa signature isotopique est influencée par celle d'une phase préexistante. Ainsi nous pouvons appuyer la mise en place de la minéralisation par épigénie. Les anomalies positives en Ce en revanche peuvent être dues à des processus tardifs liés à l'adsorption de Ce sur les phases d'oxy-hydroxydes. Pour ce qui est de Eu, aucune anomalie n'a été observée si ce n'est une tendance à l'anomalie positive ce qui est délicat à observer compte tenu du fréquent enrichissement en ETR moyens. Toutefois celle-ci suggérerait une origine magmatique différenciée des ETR (Cornell et Schütte, 1995).

La dernière caractéristique à souligner de ces spidergrammes est la pauvreté en ETR de la minéralisation (appauvrie par rapport à l'UCC et aux roches encaissantes ; figure 6). Cette dernière, ainsi que l'enrichissement en ETR moyens à lourds convergent vers une mise en place tardive, diagenétique (à hydrothermale) de la minéralisation (Dymond et al., 1973 ; Holtstam et Mansfeld, 2001 ; Chetty et Gutzmer, 2012 ; Sinisi et al., 2012 ; Sasmaz et al., 2014).

Pour conclure, la géochimie en éléments en traces ne nous permet pas de distinguer deux types de minéralisation mais la mise en place probable de la minéralisation dans un système relativement fermé ainsi qu'une remobilisation. Il s'agit de la remobilisation d'une même source soit de la minéralisation primaire faisant ainsi de la minéralisation tardive de fracture une minéralisation secondaire à part entière. L'enrichissement en As, Zn, Be, Ba, Sr, qui reste relativement faible, suggère une **origine felsique et l'intervention de fluides diagénétiques** (Nicholson, 1992 ; Holtstam & Mansfeld., 2001 ; Glasby et al., 2005 ; Sinisi et al., 2012 ; Fusswinkel et al., 2013). L'omniprésence de Si et Al dans la composition des oxy-hydroxydes de Fe et Mn analysés en microsonde abonde en ce sens. Les **sables** encadrant la minéralisation sont principalement issus de la déstabilisation de roches granitiques comme le montrent les blocs observés de granitoïde. Les spidergrammes des ETR des formations encaissantes et principalement des sables et granitoïdes sont également très semblables à ceux observés (Fig. VII.6A). De plus, la présence de nombreux feldspaths potassiques souvent altérés et de nombreux oxydes de Fe et Ti-Fe dans les sables et formations carbonatées encaissantes permet de montrer que ces formations sont bien remobilisées (Fig. VII.6B). Ainsi, les formations encadrant la minéralisation peuvent expliquer une partie de ces enrichissements en éléments en traces. Il n'y a donc de ce point de vue, pas nécessité de faire intervenir une source extérieure au système, d'origine hydrothermale, pour expliquer les enrichissements en éléments en traces. Cependant une origine locale du Mn ne permet pas d'expliquer la mise en place d'une minéralisation primaire où la dominance du Mn sur le Fe implique une séparation chimique de ces deux éléments ( $Mn/Fe = 1$  à  $66$  à Aïn Béida). Or, il a été montré empiriquement que les effets d'altération différentielle du Fe et du Mn liée à l'altération d'une roche mère est négligeable (Krauskopf, 1957). Une contribution en Mn extérieure au contexte sédimentaire est donc nécessaire, avec une précipitation du Fe en amont de la minéralisation primaire (Hewett, 1966).

Pour la minéralisation dans les brèches et filons, la chimie en ETR est en accord avec cette mise en place tardive notamment la similitude entre la signature des oxy-hydroxydes de fer et carbonates (Dol G ; Dol 3) précipitant dans les porosités secondaires des fissurations (Fig. VII.4), enregistrant globalement aucune anomalie en Ce et un fort fractionnement des ETR moyennes à lourdes.

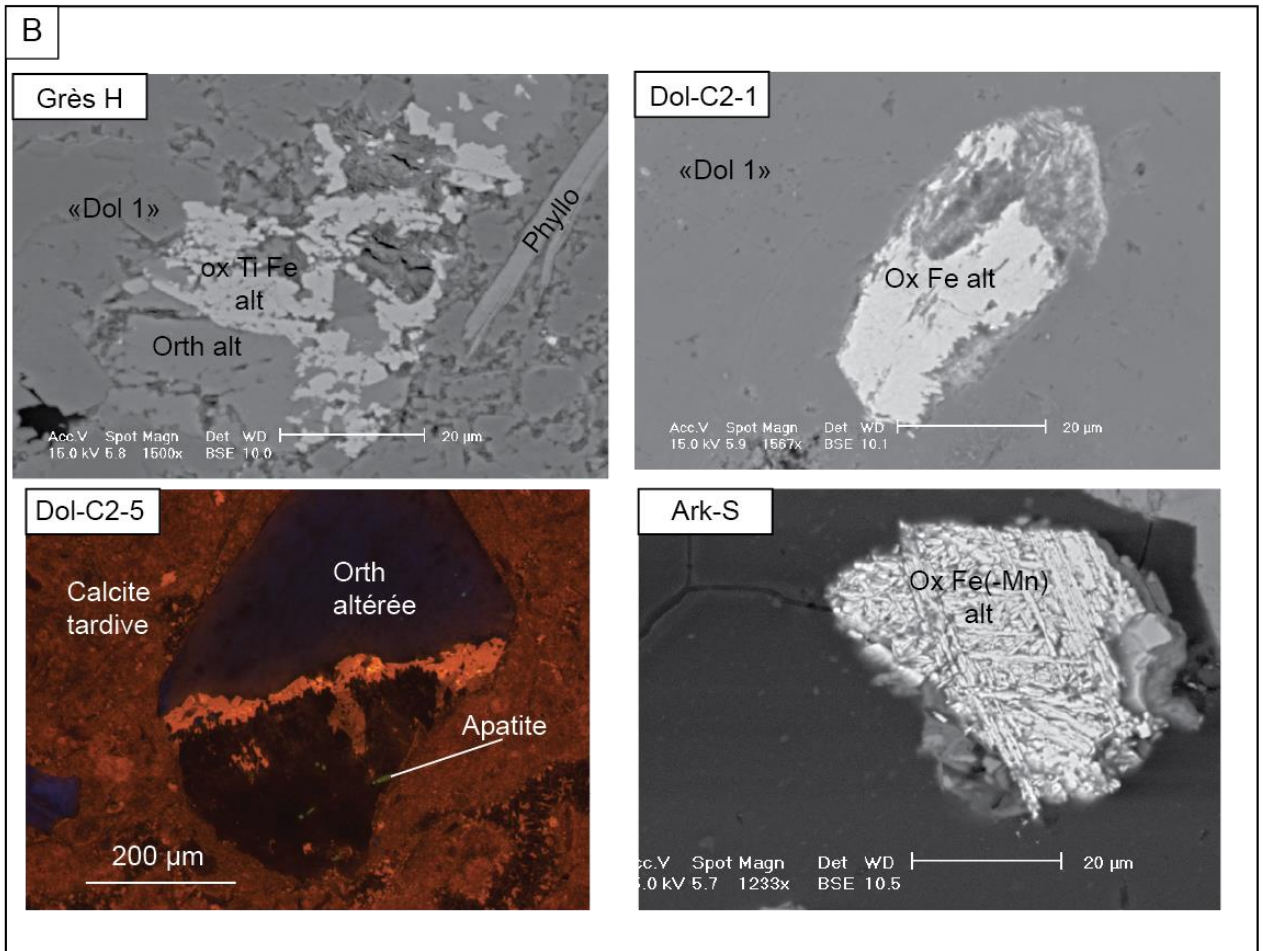
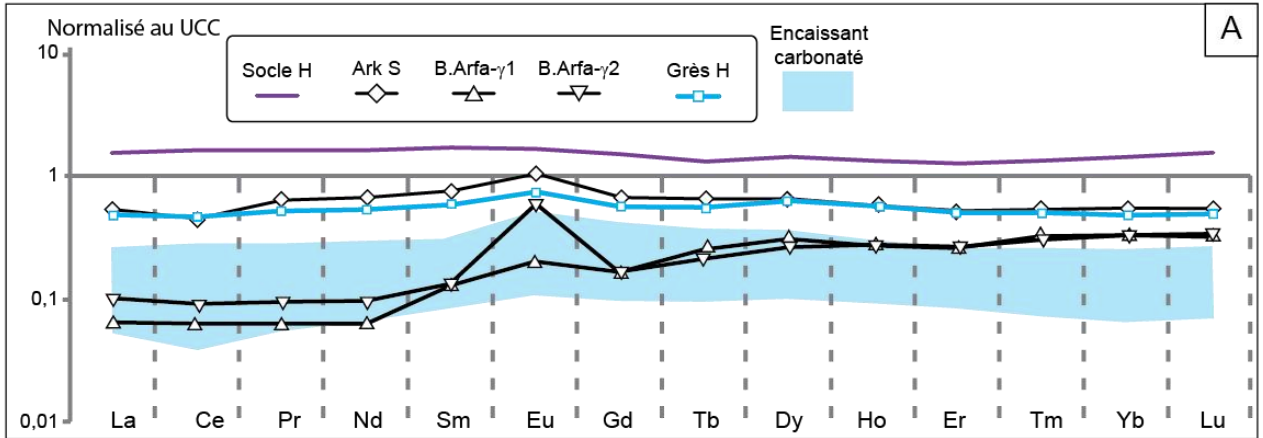


Figure VII.6 : Présentation des roches sédimentaires encaissantes : A = spidergrammes des ETR ; B = Mise en évidence de la présence d'éléments détritiques altérés.

### A.3) Période minéralisatrice tardive et implications thermiques

Les preuves sont nombreuses d'un épisode diagénétique tardif de températures « moyennes » (70-90°C) affectant non seulement la région mais la minéralisation de Bouarfa:

- Présence de dolomite baroque et allègement du  $\delta^{18}\text{O}$
- Observations cristallographiques de la goethite d'Hamaraouet et présence de proto-hématite
- Thermochronologie basse température sur apatite et âges GHe indiquant l'existence d'une période de réchauffement à près de 80-90°C au Jurassique (Inf-) Moyen.

La question désormais est de savoir si la minéralisation (primaire et/ou secondaire de fracture) s'est mise en place avant ou lors de cet étape de réchauffement. En effet alors que la dolomite baroque est clairement indiquée comme une phase qui se met en place dans ces conditions thermiques (Radke et Mathis, 1980) cela n'est pas aussi clair pour les oxy-hydroxydes de fer.

Les facteurs à l'origine de la formation de la goethite et de l'hématite sont nombreux : valence du Fe en solution, taux de solution entrant dans le système, pH, température, nature des anions et cations en solution (Cornell et Schwertmann, 2003). L'hématite peut précipiter directement (sans l'intermédiaire de phase préexistante) avoisinant 70°C mais la protohématite est toujours décrite comme produit de transformation d'une goethite.

Concernant la goethite, ses caractéristiques cristallographiques définies au DRX montrent en effet des indices d'une précipitation directe de la goethite massive à des températures de plus en plus élevées entraînant ainsi une diminution de l'intensité relative du pic à 2,45Å de l'éponte vers le cœur de la goethite. En revanche, la présence de microporosités peut indiquer l'intervention de transformations minéralogiques.

Les données de chimie en éléments majeurs et mineurs des oxy-hydroxydes de fer montrent un enrichissement en Si, Al, Mg, Ca et P, et un appauvrissement en Fe entre la goethite zonée à l'éponte et la goethite plus homogène au centre de la formation. Les concentrations en Mn restent en revanche assez similaires ( $0,10 \pm 0,01\%$  pds  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ). La chimie ayant un important contrôle sur le développement cristallographique et morphologique de la goethite (Cornell et Schwertmann, 2003 ; Alvarez et al., 2006 ; Pinney et Morgan, 2013), ces évolutions peuvent expliquer les différences cristallographiques observées au DRX. Or plus un oxy-hydroxyde est riche en Si et principalement Al, plus les températures nécessaires à la transformation (déshydratation et hématitisation) sont importantes.

La goethite sombre homogène, la plus tardive, est celle qui présente le plus de caractéristiques cristallographiques associées à un passage à haute température (faible taille du domaine cristallin et diminution du pic à 2,45Å) et la chimie la plus concentrée en Si et Al (Mg, Ca et P). A partir de ces éléments, nous proposons deux hypothèses :

- (1) La goethite sombre a précipité à plus hautes températures que la goethite zonée à l'éponte expliquant ainsi les différences cristallographiques des dimensions calculées des paramètres de maille et les variations d'intensité relative des pics. Ainsi ces goethites ont précipité à des températures  $\geq 50^\circ\text{C}$  (Schwertmann et al. 1985).
- (2) Les différences cristallographiques entre les goethites sont uniquement associées aux variations de concentration en Si et Al (Mg, Ca et P).

Dans les deux cas, il est probable qu'un réchauffement postérieur affecte l'ensemble du système provoquant une déshydratation préférentielle de la goethite zonée plus pauvre en Si et Al

(Mg, Ca et P). Il en résulte une densité plus importante de microporosités sur la goethite zonée. Dans le cas de (2) il n'y a alors aucun argument cristallographique permettant de supposer que la goethite s'est mise en place à une température  $\geq 50^{\circ}\text{C}$ . Seules les relations paragenétiques témoignent alors d'une mise en place tardive, diagénétique. En effet, la goethite massive précipite en filon, postérieur aux oxydes de Mn (pyrolusite) eux-mêmes postérieurs à une phase de dolomite tardive à signature isotopique légère (Dol G ;  $-6 < \delta^{18}\text{O} < -4$ ).

Ainsi, la chimie, la cristallinité et les relations paragenétiques confirment l'idée d'une minéralisation se mettant en place suivant plusieurs épisodes, intimement intercalés entre des épisodes de fluides chargés en bicarbonate permettant ainsi la mise en place de dolomite tardive qui précède la mise en place des oxy-hydroxydes. Ce dernier point est en accord avec les relations de stabilité avec ces phases, la dissolution et la précipitation des oxyhydroxydes de fer étant fortement influencées cinétiquement et thermodynamiquement par les systèmes carbonatés (Bruno et al., 1992 ; Cornell et Schwertmann, 2003). La dissolution d'oxyhydroxydes de fer par des solutions bicarbonatées permet la mise en solution d'ions ferriques et non ferreux facilitant ainsi la reprécipitation directe d'oxyhydroxydes. Les résultats isotopiques sur les phases de dolomite tardive montrant un allègement du  $\delta^{18}\text{O}$  attribuable à des processus diagénétiques, nous pouvons ainsi affirmer que les oxyhydroxydes de fer dans les fractures, et par extension les oxy-hydroxydes de manganèse qui y sont associés, sont issus d'épisodes de minéralisation diagénétiques tardifs. Les datations GHe montrent ainsi que ces processus diagénétiques minéralisateurs ont lieu probablement au cours du Jurassique moyen mais avant que le maximum thermique soit atteint.

#### **A.4) Conclusions sur la métallogénie de Bouarfa**

L'étude pluri-échelles que nous avons effectuée sur la minéralisation de Mn de Bouarfa met en évidence de nombreux points nouveaux sur la minéralisation de Bouarfa :

- Mise en évidence de différents épisodes de minéralisation regroupés en deux séquences principales : minéralisation primaire de manganite-hausmannite-barite-goethite-(pyrolusite) et secondaire s.s. de goethite, (proto-)hématite, pyrolusite, dolomite manganésifère, Ca-rhodochrosite. Cette distinction peu marquée en géochimie des éléments en traces et majeurs est liée à de légères distinctions des formes des spidergrammes des ETR, notamment le fractionnement en ETR légers/(moyens)-lourds.
- Les résultats géochimiques des éléments en traces sur roche totale et phases minérales montrent un enrichissement en As-Zn-Ba-Sr-Be-Cu-Pb-V-Mo-Ni-Co dans les deux minéralisations, indiquant une origine diagénétique/hydrothermale felsique des minéralisations. Ce résultat est corroboré par la chimie des ETR notamment par les concentrations basses en ETR. Les oxy-hydroxydes de fer sont préférentiellement enrichis en As-Be-Pb-V et l'hausmannite est fortement enrichie en Zn.
- Les minéralisations primaires et secondaires se mettent en place dans des conditions diagenétiques plus ou moins tardives. La minéralisation primaire se met probablement en place durant la diagenèse précoce du domaine lagunaire dans une dolomite pénécotemporaine initialement enrichie en Mn. La destabilisation de cet édifice permet la mise en place des conditions d'Eh-pH favorables à la minéralisation des oxy-hydroxydes de Mn toutefois elle n'est probablement pas l'unique source de Mn. L'existence d'un précurseur de carbonate de manganèse (rhodochrosite ou kutnohorite) nous paraît peu probable compte tenu de nos observations pétrographiques et géochimiques. La

minéralisation secondaire s.s. se met en place dans les fissures, en épigénie de la dolomie et à l'interface entre la dolomite de diagenèse précoce (Dol 2) et la dolomite tardive enrichie en Mn. Dans le cas des carbonates de Mn, ceux-ci se forment par altération de la minéralisation primaire. Cette dernière minéralisation se met en place par la destabilisation de la dolomie hôte dans des conditions de températures moyennes (50-80°C) via des fluides (probablement d'origine marine) riches en bicarbonates, durant le Jurassique (Inf ?)-moyen quand le bassin de Bouarfa est en subsidence.

- La source primaire du Mn reste assez mal contrainte mais il semblerait que (1) une origine extérieure (hydrothermale marine + météorique ?) au système soit probable, (2) une contribution continentale et des roches encaissantes (sables et blocs de granitoïde) soit envisageable.
- L'existence d'une contribution microbienne catalysant l'oxydation du Mn est également à considérer autant dans la mise en place de la minéralisation primaire que secondaire compte tenu de certaines textures de pyrolusite observées et de la présence de dioxydes de Mn dans la minéralisation secondaire (Ostwald, 1990 ; Mandernack et al., 1995 ; Morgan et al., 2005). Cette hypothèse n'est pas à exclure mais reste à être vérifiée.
- Une altération superficielle de faible ampleur affecte la minéralisation. Celle-ci s'accompagne de la mise en place de la calcite très luminescente qui entraîne une dédolomitisation. Des occurrences d'hollandite s.s., cryptomélanite et chalcophanite s'accompagnent de cette altération supergène de faible intensité. Elle semble principalement entraîner une remobilisation et un enrichissement en K, Zn et Sr. La relation entre la calcite et les recristallisations sous abris sur certains miroirs de faille inverse semble indiquer que cet épisode est associé à la phase atlasique.

Ainsi nous mettons en évidence à Bouarfa l'absence d'une minéralisation consécutive liée à la dynamique atlasique. L'absence d'événements tertiaires contraste avec les autres minéralisations du district de Bouarfa (Jbel Klakh ; Jbel Haouanit) où des remobilisations ont été associées à la phase atlasique en se basant sur des critères géométriques, texturaux et géochimiques (Salahane, 1972 ; Salahane, 1984 ; Verhaert, 2015).

## **VII.B : GEODYNAMIQUE DU MAROC ORIENTAL**

### **B.1) Modèles thermiques finaux**

Les histoires thermiques de Bouarfa réalisées à partir de l'analyse AFT et AHe des dépôts détritiques du Pliensbachien ont mis en évidence deux épisodes de réchauffement, l'un au Jurassique inférieur-moyen et le second au Crétacé supérieur. Les modèles prévoient pour ce second épisode des températures atteintes de l'ordre de 80°C, supérieures à celles du réchauffement Jurassique. L'existence d'un tel réchauffement aussi récent est difficilement envisageable compte tenu du contexte géologique global du Maroc Oriental.

Les âges GHe remettent sérieusement en question l'existence d'un réchauffement Crétacé supérieur d'une telle ampleur. La reproduction des données GHe par modélisation directe sur HeFt n'est possible que pour un réchauffement crétacé ne dépassant pas 60°C. Pour rester en accord avec les données AFT, le réchauffement au Jurassique doit donc être intensifié par rapport aux modèles obtenus par inversion des données TBT sur QTQt. Ainsi, les températures proposées lors du

réchauffement du Jurassique sont proches de celles initialement définies au second réchauffement ( $\approx 80^\circ\text{C}$ ) permettant ainsi le raccourcissement des premières traces et la reproduction des âges les plus vieux.

Afin de tester la viabilité de ces nouvelles histoires thermiques, notamment par rapport aux données AHe, nous avons effectué de nouvelles modélisations inverses sur QTQt utilisant le modèle de Gautheron et al. (2009) plus adapté aux apatites riches en U de Bouarfa. Deux nouvelles contraintes ont donc été ajoutées : (1) une contrainte correspondant au réchauffement du Jurassique ( $150 \pm 20\text{Ma}$  ;  $90 \pm 20^\circ\text{C}$ ) ; (2) une contrainte tendant à limiter les températures associées au réchauffement du Crétacé supérieur.

Les modèles obtenus (figure VII.7) reproduisent les données AFT et GHe avec le même degré de satisfaction que les modèles antérieurs. Ces nouvelles contraintes permettent une augmentation conséquente du taux de réchauffement au Jurassique (Fig. VII.7). Le réchauffement crétacé est cependant que faiblement atténué dans le cas des histoires où des données AHe sont disponibles (B.Arfa-S et B.Arfa- $\gamma 2$ ). Cela est particulièrement marquant pour la modélisation de B.Arfa- $\gamma 2$ , et pourtant il s'agit de l'échantillon aux âges AFT et AHe les plus vieux. La raison de ce réchauffement forcé est probablement en lien avec le refroidissement brutal et précoce qui est proposé par le modèle vers 300Ma. Ceci nous montre l'importance d'un refroidissement anté-liasique lent et donc d'une mise à l'érosion brève de l'échantillon.

La compilation des données thermochronologiques du domaine de Bouarfa et des Hauts Plateaux peu subsidés (Chott Tigris ; Ted-102b) montre que ces deux domaines ont des histoires thermiques similaires (figure VII.8). Or, aujourd'hui, ces deux domaines appartiennent à des unités structurales bien distinctes. Les seules différences sensibles entre les deux domaines sont une légère augmentation des températures affectant le domaine de Bouarfa ainsi qu'un refroidissement plus lent, de plus faible ampleur et plus tardif sur les Hauts Plateaux. Ce dernier point est en accord avec le fait que les échantillons de Bouarfa sont à l'affleurement à l'actuel contrairement au granite des Hauts Plateaux (721 m sous la surface).

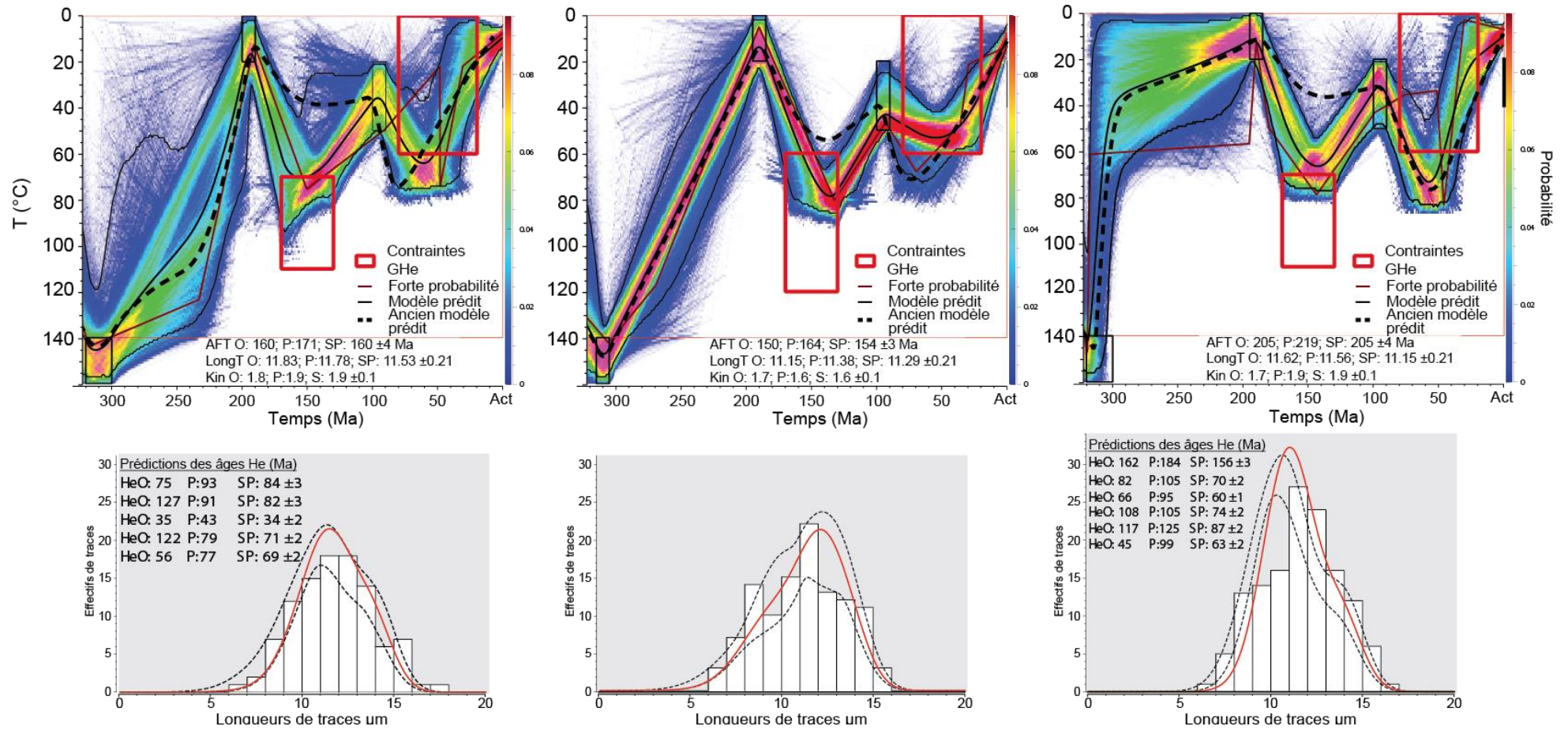
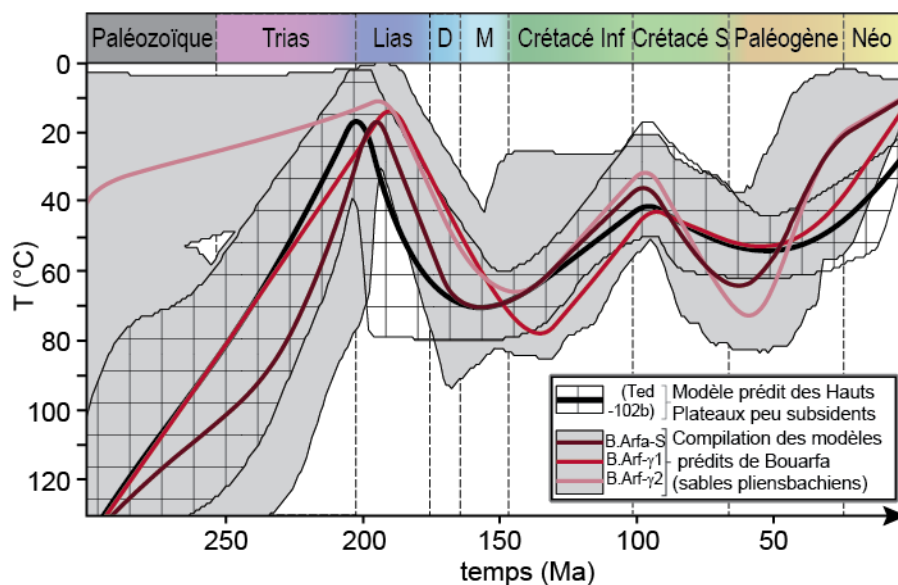


Figure VII.7 : Histories thermiques proposées par l'inversion des données AFT et AHe de B.Arfa-S, -γ1 et -γ2 en prenant en compte toutes les contraintes disponibles



**Figure VII.8:** Comparaison de l'ensemble des histoires thermiques du front nord du Haut Atlas de Bouarfa et des Hauts Plateaux peu subsidents (Ted-102bis) obtenues par modélisations inverses des données AFT et AHe sur ces deux domaines.

## B.2) Evolution verticale du Maroc oriental

Les analyses thermochronologiques basses températures du domaine des Hauts Plateaux peu subsidents et du nord du Haut Atlas de Bouarfa nous permettent de proposer un modèle d'évolution des mouvements verticaux affectant l'ensemble de ces domaines.

L'absence d'indices d'activité magmatique majeure dans ces régions nous amène à traduire les réchauffements du Jurassique et du Crétacé supérieur en termes de remplissage sédimentaire. Le gradient thermique choisi, principalement au Jurassique, est légèrement supérieur au géotherme moyen actuel dans cette région (Rimi, 1999 et Zarhoule, 2004) du fait de l'existence de la CAMP qui affecte une grande partie du Maroc au Lias (Fig. II.2). Ainsi nous préférons prendre un géotherme global standard à  $30^{\circ}\text{C.km}^{-1}$ . En considérant ce gradient géothermique, les températures maximales atteintes au Jurassique supérieur ( $70\text{-}80^{\circ}\text{C}$ ) ne sont explicables que par l'accumulation d'une pile sédimentaire au Jurassique de l'ordre de 1,5 à 2 km contre 0,6 km observée aujourd'hui (et 1km dans le fossé subsident de Tendrara). Ces épaisseurs rappellent celles observées dans l'Aaléno-Bajocien à Bathonien par Du Dresnay (1971) dans les fossés très subsidents longeant la bordure sud de la plateforme épicontinentale de Bouarfa (Du Dresnay, 1971 ; Salahane, 1978). Ainsi, le domaine de Chott Tigri et de Bouarfa sont immergés au Jurassique moyen et supérieur permettant l'accumulation de tels dépôts. L'arrêt du rifting étant uniformément reconnu au Jurassique moyen-supérieur, un effet de relaxation thermique post rift (White et McKenzie, 1988 ; Nottvedt et al., 1995 ; Teixell et al., 2009) accroît probablement la subsidence. Les faibles différences avec les épaisseurs observées dans les fossés voisins (« Dôme de Tendrara » et fosses subsidentes de Du Dresnay) suggèrent soit une subsidence uniforme, soit un contrôle négligeable des failles normales. Cela concerne également les failles normales à vergence sud que nous avons identifiées à Bouarfa. Notons également qu'une immersion globale du domaine des Hauts Plateaux remet en question l'origine des blocs de granitoïdes observés dans les sables Pliensbachien de Bouarfa que nous avons analysés en TBT. En effet Du



Dresnay ainsi que Pouit et Jouravsky (1965) suggéraient que ces blocs provenaient du Nord, donc des Hauts Plateaux. La taille et la forme de ces blocs suggèrent une source peu éloignée.

La période de refroidissement de la fin du Jurassique supérieur au début du Crétacé supérieur peut être attribuée à l'épisode de retrait des eaux au Jurassique supérieur et synchrone de l'évènement magmatique associé, se manifestant par des intrusions magmatiques dans le Haut Atlas (Central) (Barbero et al., 2006 ; Frizon de Lamotte et al., 2008, 2009 ; Saddiqi et al., 2009). Durant cette période se mettent en place des dépôts continentaux détritiques, dans lesquels se trouvent des composants carbonatés et silicoclastiques.

La grande transgression marine du Crétacé supérieur entraîne la mise en place d'une plateforme peu profonde où alternent des dépôts carbonatés et des niveaux argilocalcaires de plaine d'inondation (Chassagne-Manoukian et al., 2013). Suit une légère subsidence qui s'étend jusqu'au début du Paléogène (Paléocène – Eocène Inférieur). 350 à 850 mètres de dépôt s'accumulent sur les Hauts Plateaux peu subsidents et le Nord du Haut Atlas de Bouarfa. Au total, une pile sédimentaire de 1,3 à 2,0 km recouvre le granite paléozoïque du Chott Tigri et les sables pliensbachiens de Bouarfa. Or actuellement la couverture sédimentaire est de l'ordre de 0,5 km sur les Hauts Plateaux peu subsidents (3,7 km pour la butte de Tendrar) dont environ 400 m sont attribuables à l'Infracrétacé-Cénomaniens, et 1,2 km à Bouarfa dont seulement 200 m appartiennent à l'Infracrétacé-Cénomaniens.

Après la seconde phase de subsidence, le domaine des Hauts Plateaux et de Bouarfa est affecté par un soulèvement continu mais pas nécessairement uniforme. Ce soulèvement semble plus précoce et plus intense sur le domaine de Bouarfa entraînant ainsi la mise en place de dépôts continentaux conglomératiques sur le domaine des Hauts Plateaux (Jbel Akhdar). C'est donc principalement lors de ce soulèvement que se réalise la principale distinction entre les deux domaines.

Ces modèles nous permettent de constater que le domaine de Bouarfa et des Hauts Plateaux du Chott Tigri sont des environnements peu subsidents mais bien immergés principalement au Jurassique moyen à supérieur. L'évolution verticale de ces domaines se rapproche du domaine de la Meseta Marocaine plus à l'ouest tel que l'ont défini Ghorbal et al., (2008) et Saddiqi et al., (2009) (figure VII.9). Ainsi comme nous le proposons dans le Chapitre IV, il s'agit de zones séparant au Trias deux unités fortement subsidentes, le « dôme de Tendrar » et le bassin de l'Atlas Saharien, dont la subsidence est contrôlée par des accidents Hercynien NE-SW. Au Lias, des failles normales se développent dans le domaine de Bouarfa entraînant une subsidence légèrement plus importante dans ce domaine. Ces failles sont probablement liées à la réactivation d'accidents E-W hercyniens sous l'impulsion de la seconde étape d'ouverture du bassin de l'Atlas Saharien se prolongeant vers l'est.

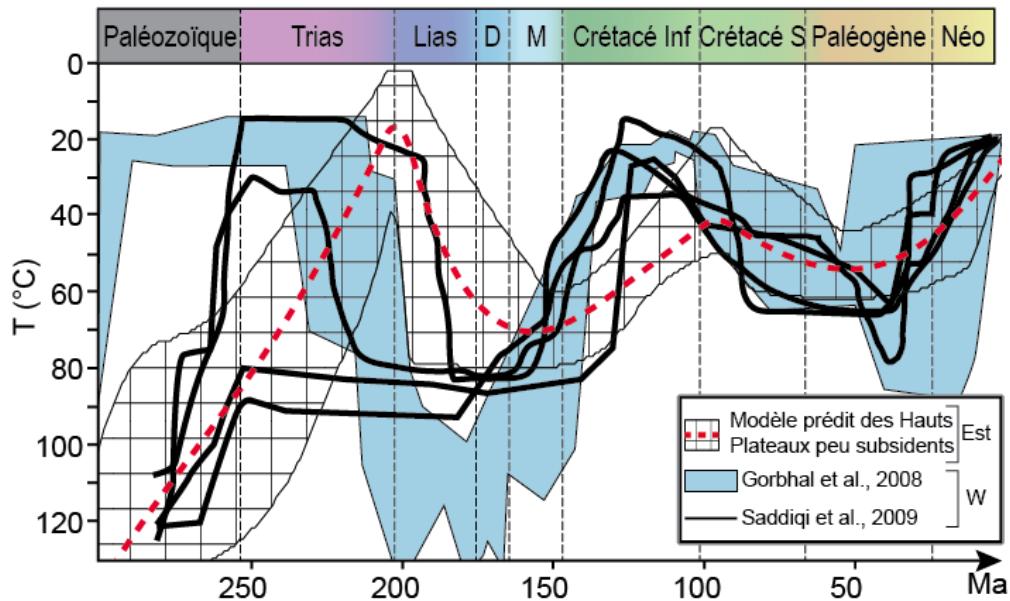


Figure VII.9: Comparaison des données TBT du Maroc Oriental (Sud des Hauts Plateaux peu subsident et Nord de Bouarfa) et de la Meseta marocaine

## VII.C : CONCLUSIONSET PERSPECTIVES

Les principaux résultats à retirer de ce travail de thèse sont :

- (1) L'existence de failles normales au Lias, contrôlant (à petite échelle) l'ouverture du bassin étroit de Bouarfa, domaine qui s'individualise par rapport au domaine peu subsident des Hauts Plateaux.
- (2) Les domaines du Chott Tigri et de Bouarfa se comportent comme le domaine mesétien marocain durant l'histoire méso-cénozoïque de l'Atlas. Il apparaît ainsi que ce domaine ne correspond pas à une réelle séparation entre le domaine de l'Atlas oriental et l'Atlas saharien. Lors du Jurassique moyen l'accumulation des dépôts dépasse celle estimée à l'actuel, atteignant près de 1,6 à 2km contre 0,6 km actuellement. Ainsi les domaines de Tamlelt et du Chott Tigri sont bien des hauts fonds et non des seuils, immergés lors du Jurassique et probablement principalement lors de la transgression de la fin du Toarcien. Nous proposons que certains domaines comme le bassin de Bouarfa se développent en raison de la propagation terminaison SW de l'accident normal contrôlant la mise en place du bassin saharien permettant ainsi des périodes de communication entre les sillons atlasiques NE-SW (ici le sillon saharien) et le domaine peu subsident dont Bouarfa est à la bordure. Ces conclusions s'intègrent à une réflexion plus global de l'architecture des bassins téthysiens et l'influence réel de celle-ci sur l'architecture l'Atlas actuel qui intègre dans son tracé pas uniquement des domaine fortement subsident mais également des zones de haut socle comme Bouarfa et la plaine du Tamlelt (figure IV.14).
- (3) L'architecture structurale actuelle de Bouarfa est fortement influencée par l'héritage mésozoïque associé à la mise en place des accidents normaux décrits ci-dessus. La déformation est principalement issue d'un chevauchement contrôlé notamment par la faille d'Aïn Béida à vergence Sud. La déformation est probablement polyphasée comme le suggère la présence des lentilles conglomératiques cénozoïques (présumées Oligocène) renversées. L'étape principale de déformation a lieux après le dépôt de ces lentilles. Le chevauchement accomode au total près de 3km de raccourcissement sur le front Nord ce qui est très faible

par rapport aux autres domaines atlasiques. Ce soulèvement renforce la séparation entre le Haut Atlas de Bouarfa (principalement son front Nord) et les Hauts Plateaux (anciennes méséta oranaises).

- (4) Dans le bassin de Bouarfa, il est probable qu'une étape de dolomitisation s.s. se mette en place assez tôt dans l'histoire du bassin. Elle se caractérise par une dolomite micro-saccharoïdale et une signature isotopique caractéristique de dolomite en remplacement de carbonates non dolomitiques marins. Le modèle de mise en place de cette dolomitisation s.s. est délicat à établir à cause de l'importance des processus diagénétiques plus tardifs. Néanmoins, il est probable qu'il soit associé à l'environnement de dépôt lagunaire et la mise en place des lentilles évaporitiques des arkoses encadrant la minéralisation. Cette dolomitisation est associée à un premier enrichissement en Mn témoignant de l'enrichissement primaire du milieu en Mn.
- (5) La mise en place de la dolomite précoce est affectée par un épisode de dolomitisation s.l. tardif associé à la précipitation de dolomite riche en Mn et carbonates de Mn (Ca-rhodochrosite) probablement lié à la déstabilisation de la minéralisation primaire en oxy-hydroxydes de Mn. Cet événement semble s'effectuer par la succession de plusieurs étapes, toutes associées à une bréchification/fissuration affectant la minéralisation primaire et la mise en place de dolomite en rhomboèdres grossiers sub-planaires à baroques. La mise en place de cette dolomitisation tardive se fait en conditions réductrices et à température moyenne (60-80°C). La signature isotopique indique une remobilisation diagénétique de fluides probablement marins. La présence de failles normales peut-être un facteur facilitant la remobilisation de ces fluides. La caractérisation de cet événement pourrait être développée par l'étude des isotopes du Sr et analyses des inclusions fluides dans les phases dolomitiques.
- (6) La minéralisation tardive de manganèse et de fer dans les fractures est en relation étroite avec cette dernière dolomitisation, d'un point de vue textural et géométrique. La similitude des données géochimiques en éléments des terres rares de la goethite et de la dolomite tardive (Dol 3) renforce cette idée. Il est donc probable que la minéralisation tardive se mette en place suivant des processus diagénétiques tardifs (d'enfouissement ?). Les datations GHe vont dans le sens d'une mise en place durant l'épisode de réchauffement Lias-Dogger. Ainsi nous mettons en évidence que cette minéralisation tardive n'est pas associée à l'histoire cénozoïque atlasique de Bouarfa. L'étude de la diffusion  $He^4/He^3$  pourrait nous en apprendre davantage sur le comportement rétentif de la goethite et donc sur la datation de la goethite massive. De plus cette goethite est particulièrement intéressante car elle montre des évolutions cristallographiques et géochimiques sur un unique macrocristal. La présence de proto-hématite dans ce contexte est également une curiosité minéralogique qui pourrait s'avérer intéressante dans la compréhension des transformations minéralogiques et de la précipitation de la goethite en conditions naturelles de moyenne température.
- (7) L'existence de différents profils d'éléments des terres rares et anomalies en Ce, notamment sur la pyrolusite et la dolomite soutient l'hypothèse de la présence de différents épisodes minéralisateurs et ce malgré les similitudes géochimiques en éléments en traces entre la minéralisation primaire et la minéralisation tardive. Ainsi deux hypothèses se profilent : (a) ces deux événements sont associés à une même source ou (b) la minéralisation tardive est une minéralisation secondaire s.s. (= issue de la déstabilisation d'une minéralisation primaire). Les observations minéralogiques indiquent que la minéralisation primaire est altérée et vont dans le sens de cette seconde hypothèse. La signature géochimique en éléments en trace indique une origine hydrothermale/diagénétique à partir d'une source felsique du Mn.
- (8) Les observations sur la minéralisation primaire sont peu fournies. Toutefois elles permettent d'identifier les phases qui y sont associées : manganite ; hausmannite ; barite ; voire oxy-hydroxydes de fer (riches en Mn). Les relations entre les oxy-hydroxydes de fer et manganite-

hausmannite sont relativement pauvres ce qui ne nous permet pas d'établir une relation claire entre ces deux phases. Cependant la présence de clastes de goethite collomorphe (riches en Mn) dans certaines phases de dolomite recoupant les amas minéralisés sont en accord avec une mise en place précoce de la goethite. La présence de pyrolusite primaire est également probable ; cependant celle-ci se développe sans doute en remplacement de la manganite. L'existence d'une activité bactérienne responsable de la mise en place de ces phases d'oxy-hydroxyde de manganèse n'est pas exclue. En revanche, il n'y a aucune observation de carbonates de manganèse précoces.

Ces résultats permettent d'étayer le modèle initialement proposé par Pouit et Jouravsky (1965) proposant la mise en place d'un précurseur de carbonate manganésifère. Le développement de ce type de phase nécessite des conditions fortement réductrices possibles par la dégradation de matière organique. Or la signature isotopique des carbonates que nous observons n'est pas en accord avec ce type de modèle notamment sur les phases de carbonate les plus précoces. Nous proposons donc de nuancer ce propos, la mise en place des phases carbonatées les plus riches en Mn étant due à un épisode tardif de dolomitisation s.l. En revanche il est clair que l'environnement sédimentaire présente lui-même un enrichissement en Mn dans un environnement lagunaire.

Concernant la source du Mn nous pouvons observer une origine hydrothermale/diagénétique des fluides et une contribution felsique qui permet de confirmer que l'origine du Mn n'est pas purement marine. Bien qu'ayant pu être transporté à travers un environnement marin, il est possible que le Mn soit issu de l'altération d'édifices magmatiques par les eaux marines ou de flux hydrothermaux se déplaçant sur de grandes distances. Toutefois il n'est pas exclu que l'altération des roches détritiques et socle avoisinant la minéralisation soit la source du Mn et du Fe. Cependant cette hypothèse n'explique pas l'enrichissement préférentiel en Mn par rapport au Fe.

Pour en revenir sur l'hypothèse de l'implication d'un évènement transgressif dans l'origine de la surconcentration en Mn et minéralisation, nous avons établis que l'inconvénient de cette hypothèse était que bien qu'elle permette d'expliquer la relation apparente de la minéralisation de Mn avec la stratification des dolomites sinémuriennes, elle n'explique pas la localisation exclusive de la minéralisation à Bouarfa. De plus la transgression n'est effective qu'au Lias moyen à supérieur (Choubert et Faure-Muret, 1962). Ainsi nous proposons que si la transgression est bien impliquée dans l'apport de fluides permettant la minéralisation en Mn, celle-ci se mette en place dans un premier temps sous forme d'oxy-hydroxydes lors de la diagenèse précoce du bassin de Bouarfa. La situation du bassin étroit de Bouarfa favorise l'accumulation du Mn et la circulation des fluides via les fissurations et bréchifications par le biais des accidents normaux et la déstabilisation de la dolomite initiale. Cette déstabilisation permet la mise en place de l'espace nécessaire à la minéralisation ainsi que le tamponnage du pH des fluides minéralisateurs. Nous en venons ainsi à l'éventuelle relation entre géodynamique et minéralisation car en effet les géométries initiales particulières du bassin de Bouarfa (failles normales en relais) peuvent permettre non seulement l'accumulation du manganèse dans la « cuvette » de Bouarfa et non dans les autres sites de la plateforme épicontinentale jurassique, mais également, lors de l'inversion, la concentration de la déformation cénozoïque. Avec la diagenèse et l'enfouissement des dépôts, la minéralisation s'altère et évolue pour donner la minéralisation secondaire. En revanche lors de l'inversion cénozoïque aucune remobilisation conséquente de la minéralisation n'est observable sauf quelques altérations (formation d'hollandite, chalcophanite, cryptomélane, oxy-hydroxydes de fer en feuillets). Cela est peut-être lié à la faible ampleur de l'inversion dans ce domaine (uniquement 3 km de raccourcissement estimé). Cela est en effet une particularité du gisement de Mn de Bouarfa, les autres minéralisations sédimentaires mésozoïques présentant quasiment toute une remobilisation supergène associée à la géodynamique compressive atlasique.



---

# BIBLIOGRAPHIE

*Par ordre alphabétique*

---

## ---- BIBLIOGRAPHIE ----

- AJMAL M. (1990) Trace-element study of manganese ores of the Barbil area, Keonjhar district Orissa, India ; *Mineralium Deposita*, vol.25, n°2, 160-162.
- ALVAREZ M., Rueda E.H., Paiva-Santos C.O. et Sileo E.E. (2008) The influence of Mn(II) and aging time in the ferrihydrite to goethite transformation; *The open mineralogy Journal*; vol.2, 17-21.
- ARMSTRONG A. R. & BRUCE P. G. (1996) Synthesis of layered LiMnO<sub>2</sub> as an electrode for rechargeable lithium batteries; *Nature*, vol.381, n°6582, 499-500.
- ANTAO S.M., Mulder W.H., Hassan I., Crichton W.A. et Parise J.B. (2004) Cation disorder in dolomite, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and its influence on the aragonite + magnesite ↔ dolomite reaction boundary; *American Mineralogist*, vol.89; n°7; 1142-1147.
- ARENAS-ABAD C., Vázquez-Urbez M., Pardo-Tirapu G. et Sancho-Marcén C. (2010) Fluvial and associated carbonate deposits. *Developments in Sedimentology*, vol.61, 133-175.
- BABAULT J., Teixell A., Arboleya M.L. et Charroud M. (2008) A Late Cenozoic age for long-wavelength surface uplift of the Atlas Mountains of Morocco; *Terra Nova*, vol.20, n°2, 102-107.
- BAIOUMY H.M., Khedr M.Z. et Ahmed A.H. (2013) Mineralogy, geochemistry and origin of Mn in the high-Mn iron ores, Bahariya Oasis, Egypt; *Ore Geology Reviews*, vol.53, 63-76.
- BALISTRIERI L.S. & MURRAY J.W. (1986) The surface chemistry of sediments from the Panama Basin: The influence of Mn oxides on metal adsorption; *Geochemica et Cosmochimica Acta*, vol.50, n°5, 2235-2243.
- BARBARAND J. & PAGEL M. (2001) Importance of the chemistry to characterise apatite fission-track annealing.
- BARBARAND J., Hurford T. et Carter A. (2003a) Variation in apatite fission-track length measurement: implications for thermal history modeling; *Chemical Geology*, vol.198; n°1, 77-106.
- BARBARAND J., Carter A., Wood I. et Hurford T. (2003b) Compositional and structural control of fission-track annealing in apatite; *Chemical Geology*, vol.198, n°1, 107-137
- BARBERO L., Teixell A., Arboleya M.L., Rio P.D., Reiners P.W. et Bougadir B. (2007) Jurassic-to-present thermal history of the central High Atlas (Morocco) assessed by low-temperature thermochronology; *Terra Nova*, vol.19, n°1, 58-64.
- BARLEY M. E. & GROVES D. I. (1992) Supercontinent cycles and the distribution of metal deposits through time; *Geology*, vol.20, n°4, 291-294.
- BAU M., Koschinsky A., Dulski P. et Hein J.R. (1996) Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater; *Geochemica et Cosmochimica Acta*, vol.60, n°10, 1709-1725.
- BEAUCHAMP W., allmendinger R.W., Barazangi M., Demnati A., El Alji M., et Dahmani M. (1999) Inversion tectonics and the evolution of the High Atlas Mountains, Morocco, based on a geological-geophysical transect; *Tectonics*, vol.18, n°2, 163-184.

- BEAUVAIS A., Melfi A., Nahon D. et Trescases J.J. (1987) Pétrologie du gisement latéritique manganésifère d'Azul (Brésil) ; *Mineralium Deposita*, vol.22, n°2, 124-134.
- BENAMMI M. & EL KOCHRI A. (1998) Ouverture du rift atlasique: mise en évidence d'une paléofaille de transfert orientée N120°. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, vol.327, n°12, 845-850.
- BENAMMI M., Toto EA. et Chakiri S. (2001) Les chevauchements frontaux du Haut Atlas central marocain : styles structuraux et taux de raccourcissement différentiel entre les versants nord et sud ; *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Séries IIA-Earth and Planetary Science*, vol.333, n°4, 241-247.
- BENDER M.L., Klinkhammer G.P. et Spencer D.W. (1977) Manganese in seawater and the marine manganese balance; *Deep Sea Research*, vol.24; n°9, 799-812.
- BERGMAN S.C. & CORRIGAN J. (1996) Compositional variation of natural apatites subjected to fission track analysis; *In international Workshop on fission-Track Dating, University of Gent*, Août, 26-30.
- BLONDEL F. (1937) La Géologie et les Mines des Vieilles Plateformes.
- BORCHERT H. (1970) On the ore-deposition and geochemistry of manganese; *Mineralium Deposita*, vol.5, n°3, 300-314.
- BOSTRÖM K. & PETERSON M.N.A. (1969) The origin of aluminium-poor ferromanganous sediments in area of high heat flow on the East Pacific Rise; *Marine Geology*, vol.7, n°5, 427-447.
- BRACÈNE R. & FRIZON DE LAMOTTE D. (2002) The origin of intraplate deformation in the Atlas system of western and central Algeria: from Jurassic rifting to Cenozoic-Quaternary inversion; *Tectonophysics*, vol.357, n°1, 207-226.
- BRACÈNE R., Bellahcene A., Bekkouche D., Mercier E. et Frizon de Lamotte D. (1998) The thin-skinned style of the South atlas Front in central Algeria; *Geological Society, London, Special Publication*, vol.132, n°1, 395-404.
- BRACÈNE R., Patriat M., Ellouz N. et Gaulier J. M. (2003) Subsidence history in basins of northern Algeria; *Sedimentary Geology*, vol.156, n°1, 213-239.
- BRADLEY D. C. & LEACH D. L. (2003) Tectonic controls of Mississippi Valley-type lead-zinc mineralization in orogenic forelands; *Mineralium Deposita*, vol.38, n°6, 652-667.
- BRAND U. & VEIZER J. (1980) Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system-1: Trace elements ; *Journal of Sedimentary Research*, vol.50, n°4, 1219-1236.
- BRAND U. & VEIZER J. (1981) Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system-2: stable isotopes *Journal of Sedimentary Research*, vol.51, n°3, 987-997.
- BRAUN J.J., Pagel M., Muller J.P., Bilong P., Michard A. et Guillet B. (1990) Cerium anomalies in lateritic profiles ; *Geochemica et Cosmochimica Acta*, vol.54, n°3, 781-795.



- BROUWERS G.J., Vijgenboom E., Corstjens P.L.A.M., De Vrind J.P.M. et De Vrind-De Jong, E.W. (2000) Bacterial Mn<sup>2+</sup> oxidizing systems and multicopper oxidases: an overview of mechanisms and functions; *Geomicrobiology Journal*, vol.17, n°1, 1-24.
- BROWN R.W., Beucher R., Roper S., Persano C., Stuart F. et Fitzgerald P. (2013) Natural age dispersion arising from the analysis of broken crystals. Part I: Theoretical basis and implications for the apatite (U-Th)/He; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.122, n°1, 478-197.
- BRUNO J., Stumm W., Wersin P. et Brandberg F. (1992) On the influence of carbonate in mineral dissolution: I. The Thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in carbonate solutions at T=25°C; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 56, n°3, 1139-1147.
- BUBENICEK L. (1966) Géologie des gisements de fer: Métallogénie ou Géochimie?; *Mineralium Deposita* vol.1, n°1, 43-52.
- BURNS R.G. & BURNS V.M. (1977) Mineralogy; In *Marine manganese deposits*, 185-248, Elsevier Scientific Publishing.
- BURNS R.G., Burns V.M. et Stockman H.W. (1983) A review of the todorokite-buserite problem; implications to the mineralogy of marine manganese nodules; *American Mineralogist*, vol.68, n°9-10, 972-980.
- BURTNER R.L., Nigrini A. et Donelick R.A. (1994) Thermochronology of Lower Cretaceous source rocks in the Idaho-Wyoming thrust belt ; *AAPG bulletin*, vol.78, n°10, 1613-1636.
- BYSTRÖM, A.M. (1949) The crystal structure of ramsdellite, an orthorhombic modification of MnO<sub>2</sub>; *Acta Chemica Scandinavica*, vol.3, 163-173.
- CAGLIOTI G., Paoletti A. et Ricci F.P. (1958) Choice of collimators for crystal spectrometer for neutron diffraction; *Nuclear Instruments*, vol.3, n°4, 223-228.
- CALVERTS.E. & PEDERSEN T.F. (1993) Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record; *Marine geology*, vol.113, n°1, 67-88.
- CALVERT S.E. & PEDERSEN T.F. (1996) Sedimentary geochemistry of manganeses; implications for the environment of formation of manganese black shales; *Economic Geology*, vol.91, n°1, 36-47
- CAMPBELL A.C., Gieskes J.M., Lupton J.E. et Lonsdale P.F. (1988) Manganese geochemistry in the Guaymas Basin, Gulf of California; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.52, n°2, 345-357.
- CAMPBELL K.M. & NORDSTROM D.K. (2014) Arsenic speciation and sorption in natural environments; *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol.79, n°1, 185-216.
- CANAVAN F. (1973) Notes on the terms 'stratiform', 'stratabound' and 'stratigraphic control' as applied to mineral deposits; *Journal of the Geological Society of Australia*, vol.19, n°4, 543-546.
- CANTRELL K.J. & BYRNE R.H. (1987) Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.53, n°3, 597-605.

- CARLSON W.D., Donelick R.A. et Ketcham R.A. (1999) Variability of apatite fission-track annealing kinetics: I. Experimental results; *American mineralogist*, vol.84, n°9, 1213-1223.
- CARPÉNA J. (1998) Uranium-235 fission track annealing in minerals of the apatite group: an experimental study; *Advances in Fission-Track Geochronology*, Springer Netherlands, 81-92.
- CHAMPNESS P.E. (1971) The transformation manganite → pyrolusite; *Mineral Magazine*, vol.38, june, 245-248.
- CHAN M.A., Parry W. T. et Bowmann J.R. (2000) Diagenetic hematite and manganese oxides and fault-related fluid flow in jurassic sandstone, southeastern Utah; *AAPG Bulletin*, vol. 15, n°9, 1281-1310 .
- CHASSAGNE-MANOUKIAN M., Haddoumi H., Cappetta H., Charrière A., Feist M., Tabuce R. & Vianey-Liaud M. (2013) Dating the “red beds” of the Eastern Moroccan High Plateaus: Evidence from late Late Cretaceous charophytes and dinosaur eggshells; *Geobios*, vol.46, n°5, 371-379.
- CHEARY R.W. & COELHO A. (1992) A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting; *Journal of Applied Crystallography*, vol.25, n°2, 109-121.
- CHEFCHAOUNI Y.C., Diouri M. et Choubert G. (1963) Carte géologique du Haut-Atlas Oriental, Bou Arfa, Iche, Talzaza et Figuig ; *Editions du Service Géologique du Maroc :Notes et Mémoires*, n°158.
- CHETTY D. & GUTZMER J. (2012) REE redistribution during hydrothermal alteration of ores of the Kalahari Manganese Deposit; *Ore Geology Reviews*, vol.47, 126-135.
- CHOI J.H. & HARIYA Y. (1992) Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in the Tokoro Belt, northeastern Hokkaido, Japan; *Economic Geology*, vol.87, n°5, 1265-1274.
- CHOUBERT G. & FAURE-MURET A. (1962) Evolution du domaine atlasique marocain depuis les temps paléozoïques ; *Livre à la mémoire du Professeur Paul Fallot*, vol.1, 447-527.
- CHOULET F., Charles N., Barbanson L., Branquet Y., Sizaret S., Ennaciri A., Badra L. et Chen Y. (2014). Non-sulfide zinc deposits of the Moroccan High Atlas: Multi-scale characterization and origin; *Ore Geology Reviews*, vol.56, 115-140.
- CHOW N., Morad S. et Al-Aasm I. S. (2000) Origin of authigenic Mn-Fe carbonates and pore-water evolution in marine sediments: Evidence from Cenozoic strata of the Arctic Ocean and Norwegian-Greenland Sea (ODP Leg 151); *Journal of Sedimentary Research*, vol.70, n°3, 682-699.
- CORNELL R.M. & GIOVANOLI R. (1987) Effect of manganese on the transformation of ferrihydrite into goethite and jacobsonite in alkaline media; *Clays and Clay Minerals*, vol.35, n°1, 11-20.
- CORNELL R.M. & SCHWERTMANN U. (2003) The Iron oxides.
- CORNELL D.H. & SCHÜTTE S.S. (1995) A volcanic-exhalative origin for the world's largest (Kalahari) manganese field; *Mineralium Deposita*, vol.30, n°2, 146-151

- CRÉRAR D.A. & BARNES H.L. (1974) Deposition of deep-sea manganese nodules; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.38, n°2, 279-300
- CRÉRAR D.A., Wood S., Brantley S. et Bocarsly A. (1985) Chemical controls on solubility of ore-forming minerals in hydrothermal solutions; *The Canadian Mineralogist*, vol.23, n°3, 333-352
- CRESPO A. & LUNAR R. (1997) Terrestrial hot-spring Co-rich Mn mineralization in the Pliocene-Quaternary Calatrava region (central Spain). *Geological Society, London, Special Publications*, vol.119, n°1, 253-264.
- CROWLEY K.D., Cameron M. et Schaefer R.L. (1991) Experimental studies of annealing of etched fission tracks in fluorapatite; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.55, n°5, 1449-1465
- CUNEY M. (2010) Evolution of uranium fractionation processes through time: driving the secular variation of uranium deposit types; *Economic Geology*, vol.105, n°3, 553-569.
- DAS GUPTA D.R. (1965) Oriented transformation of manganite during heat treatment; *Min. Mag.*, vol.35, 131-139
- DAVIES S.H. & MORGAN J.J. (1989) Manganese (II) oxidation kinetics on metal oxide surfaces; *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.129, n°1, 63-77
- DE LAUNAY L. (1913) *Traité de métallogénie: gîtes minéraux et métallifères* (Vol. 1). Ch. Béranger.
- DE WOLFF P. M. (1959) Interpretation of some  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> diffraction patterns; *Acta Crystallographica*, vol.12, n°4, 341-345.
- DECRÉE S., Ruffet G., De Putter T., Baele J. M., Recourt P., Jamoussi F. et Yans J. (2010) Mn oxides as efficient traps for metal pollutants in a polyphase low-temperature Pliocene environment: A case study in the Tamra iron mine, Nefza mining district, Tunisia; *Journal of African Earth Sciences*, vol.57, n°3, 249-261.
- DEKONINCK A. (2013) Minéralogie, géochimie et chronologie des gisements de manganèse du district d'Imini (Maroc); *Mémoire, Université Libre de Bruxelles, Département des sciences de la Terre et de l'environnement*.
- DEKONINCK A., Bernard A., Barbarand J., Saint-Bezar B., Missenard Y., Lepretre R., Saadiqi O. et Yans J. (2016) Detailed mineralogy and petrology of manganese oxyhydroxide deposits of the Imini district (Morocco); *Mineralium Deposita*, vol.51, n°1, 13-23.
- DILL H.G., Pöllmann H. et Techmer A. (2013) 500 Million years of rift-and unconformity-related Mn mineralization in the Middle East: A geodynamix and sequence stratigraphical approach to the recycling of Mn; *Ore Geology Reviews*, vol.53, 112-133.
- DODSON M.H. (1973) Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems; *Contribution to Mineralogy and Petrology*, vol.40, n°3, 259-274.
- DRITS V. A., McCarty D. K., Sakharov B. et Milliken K. L. (2005) New insight into structural and compositional variability in some ancient excess-Ca dolomite; *The Canadian Mineralogist*, vol.43, n°4, 1255-1290.

- DYMOND J., Corliss J.B., Heath G.R., Field C.W., Dasch E.J. et Veeh, H.H. (1973) Origin of metalliferous sediments from the Pacific Ocean; *Geological Society of America Bulletin*, vol.84, n°10, 3355-3372.
- DU Q., Yi H., Hui B., Li S., Xia G., Yang W. et Wu X. (2013) Recognition, genesis and evolution of manganese ore deposits in southeastern China; *Ore Geology Reviews*, vol.55, 99-109.
- DU DRESNAY R. (1965) Notice géologique sur la région de Bou-Arfa – Colloque sur les gîtes stratiformes de plomb, zinc et manganèse du Maroc (2 mai – 14 mai 1962); *Editions du Service Géologique du Maroc :Notes et Mémoires*, n°181, 107-112.
- DU DRESNAY R. (1966) La Géomorphologie du Haut Atlas oriental (Maroc); *Quaternaria*, Rome, vol.8, 155-165.
- DU DRESNAY R. (1971) Extension et développement des phénomènes récifaux jurassiques dans le domaine atlasique marocain, particulièrement au Lias moyen; *Bulletin de la Société géologique de France*, vol.1-2, 46-56.
- DUBININ A.V. (2004) Geochemistry of rare earth elements in the ocean; *Lithology and Mineral Resources*, vol.39, n°4, 289-307.
- EL ARABI E.H., Hafid M., Ferrandini J. et Essamoud R. (2006) Interprétation de la série syn-rift haut atlasique en termes de séquences tectonostratigraphiques, transversale de Telouet, Haut Atlas (Maroc); *Editions du Service Géologique du Maroc :Notes et Mémoires*, n°541, 93-101.
- EL KOCHRI A. & CHOROWICZ J. (1996) Oblique extension in the Jurassic trough of the central and eastern High Atlas (Morocco); *Canadian Journal of Earth Sciences*, vol.33, n°1, 84-92.
- EL HAMMACHI F., Elmi S., Faure-Muret A., et Benshilil K. (2002) Une plate-forme en distension, témoin de phases pré-accrétion téthysienne en Afrique du Nord pendant le Toarcien–Aalénien (synclinal Iguer Awragh–Afennourir, Moyen Atlas occidental, Maroc); *Comptes Rendus Geoscience*, vol.334, n°13, 1003-1010.
- EL HARFI A., Guiraud M. et Lang J. (2006) Deep-rooted “thick skinned” model for the High Atlas Mountains (Morocco). Implications for the structural inheritance of the southern Tethys passive margin; *Journal of Structural Geology*, vol.28, n°11, 1958-1976.
- ELLOUZ N., Patriat M., Gaulier J.M., Bouatmani R. et Sabounji S. (2003) From rifting to Alpininversion: Mesozoic and Cenozoic subsidence history of some Moroccan basins; *Sedimentary Geology*, vol. 156, n°1-4, 185-212.
- FAN D. & YANG P. (1999) Introduction to and classification of manganese deposits of China; *Ore Geology Reviews*, vol.15, n°1, 1-13.
- FAN D., Ye J. et Yang P. (1999a) Geology, mineralogy and geochemistry of the Middle Proterozoic Wafangzi ferromanganese deposit, Liaoning Province, China; *Ore Geology Reviews*, vol.15, n°1, 31-53
- FAN D., Ye J., Yin L. et Zhang R. (1999b) Microbial processes in the formation of the Sinian Gaoyan manganese carbonate ore, Sichuan Province, China; *Ore Geology Reviews*, vol.15, n°1, 79-93
- FARLEY K.A. (2000) Helium diffusion from apatite: general behavior as illustrated by Durango fluorapatite; *Journal of Geophysical Research B*, vol.105; B2; 2903-2914

- FARLEY K.A., Wolf R.A. et Silver L.T. (1996) The effects of long alpha-stopping on (U-Th)/He ages; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.60, n°21, 4223-4229
- FARLEY K.A. & FLOWERS R.M. (2012) (U-Th)/Ne and multidomain (U-Th)/He systematics of hydrothermal hematite from eastern Grand Canyon; *Earth and Planetary Science Letters*, vol.359-360, 131-140
- FARLEY K.A., Flowers R.M. et Ketcham R.A. (2015) A reporting protocol for thermochronologic modeling illustrated with data from the Grand Canyon; *Earth and Planetary Science Letters*, vol.432, 425-435
- FAVRE P. & STAMPFLI G.M. (1992) From rifting to passive margin: the examples of the Red Sea, Central Atlantic and Alpine Tethys; *Tectonophysics*, vol.215, n°1-2, 69-97.
- FLEISCHER M., Richmond W.E. et Evans H.T. (1962) Studies of manganese oxides. 5. Ramsdellite MnO<sub>2</sub>, an orthorhombic dimorph of pyrolusite; *American Mineralogist*, vol.47, n°1-2, 47-58
- FLEISCHER R.L., Price P.B. et Walker R.M. (1975) Nuclear tracks in solids: principles and applications; *University of California Press*, 626p
- FLOWERS R.M., Ketcham R.A., Shuster D.L. et Farley K.A. (2009) Apatite (U-Th)/He thermochronometry using radiation damage accumulation and annealing model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.73, n°8, 2347-2365
- FOLCH B, Larionovo J., Guari Y., Guérin C. et Reibel C. (2005) Synthesis of MnOOH nanorods by cluster growth route from [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(RCOO)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]. Rational conversion of MnOOH into Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> or MnO<sub>2</sub> nanorods; *Journal of State Chemistry*, vol.178, n°7, 2368-2375
- FOLK R.L. & CHAFETZ H.S. (2000) Bacterially induced microscale and nanoscale carbonate precipitates; *Microbial sediments*, 40-49
- FORCE E.R. & CANNON W.F. (1988) Depositional model for shallow-marine manganese deposit around black shale basins; *Economic Geology*, vol.83, n°1, 93-117
- FORCE E. R. & MAYNARD J. B. (1991) Manganese: syngenetic deposits on the margins of anoxic basins; *Sedimentary and Diagenetic Mineral Deposits: A Basin Analysis Approach to Exploration: Reviews in Economic Geology*, vol.5, 147-157.
- FORCE E. R., Back W., Spiker E. C. et Knauth L. P. (1986) A ground-water mixing model for the origin of the Imini manganese deposit (Cretaceous) of Morocco; *Economic Geology*, vol.81, n°1, 65-79.
- FRAKES L.A. & BOLTON B.R. (1984) Origin of manganese giants: Sea-level change and anoxic-oxic history; *Geology*, vol.12, n°2, 83-86
- FRAKES L.A. & BOLTON B.R. (1992) Effects of ocean chemistry, sea level, and climate on the formation of primary sedimentary manganese ore deposits; *Economic Geology*, vol.87, n°5, 1207-1217
- FRIZON DE LAMOTTE D., Saint Bezar B., Bracène R. et Mercier E. (2000) The two main steps of the atlas building and geodynamics of the western Mediterranean; *Tectonics*, vol.19, n°4, 740-761.

- FRIZON DE LAMOTTE D., Zizi M., Missenard Y., Hafid M., El Azzouzi M., Maury R.C., Charrière A., Taki Z., Benammi M. et Michard A. (2008) The Atlas system; *Continental evolution: the geology of Morocco*, Chap.IV, 133-202, Springer Berlin Heidelberg.
- FRIZON DE LAMOTTE D., Leturmy P., Missenard Y., Khomsi S., Ruiz G., Saddiqi, O., Guillocheau F. et Michard A. (2009) Mesozoic and Cenozoic vertical movements in the Atlas system (Algeria, Morocco, Tunisia): an overview; *Tectonophysics*, vol.475, n°1, 9-28.
- FU Q., Qing H. et Bergman K. M. (2006) Early dolomitization and recrystallization of carbonate in an evaporite basin: the Middle Devonian Ratner laminite in southern Saskatchewan, Canada; *Journal of the Geological Society*, vol.163, n°6, 937-948.
- FUSSWINKEL T., Wagner T., Wenzel T., Wälle M. et Lorentz J. (2013) Evolution of unconformity-related Mn-Fe-As vein mineralization, Sailauf (Germany): Insight from major and trace elements in oxide and carbonate minerals; *Ore Geology Reviews*, vol.50, 28-51.
- GALLAGHER K. (2012) Transdimensional inverse thermal history modeling for quantitative thermochronology; *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol.117, B02, 1-16.
- GAMMONS C.H. & SEWARD T.M. (1996) Stability of manganese (II) chloride complexes from 25 to 300°C; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.60, n°22, 4295-4311.
- GAO T., Fjellvåg H. et Norby P. (2009) A comparison study on Raman scattering properties of  $\alpha$ - and  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>; *Analytica chimica acta*, vol.648, n°2, 235-239.
- GASPARRINI M., Bakker R. J., Bechstdt T. et Boni M. (2003) Hot dolomites in a Variscan foreland belt: hydrothermal flow in the Cantabrian Zone (NW Spain); *Journal of Geochemical Exploration*, vol.78, 501-507.
- GASPARRINI M., Bechstdt T. et Boni M. (2006) Massive hydrothermal dolomites in the southwestern Cantabrian Zone (Spain) and their relation to the Late Variscan evolution; *Marine and Petroleum Geology*, vol.23, n°5, 543-568.
- GAUTHERON C.E., Tassan-Got L., et Farley K.A. (2006) (U-Th)/Ne chronometry; *Earth and Planetary Science Letters*, vol.243, n°3, 520-535.
- GAUTHERON C., Tassan-Got L., Barbarand J. et Pagel M. (2009) Effect of alpha-damage annealing on apatite (U-Th)/He thermochronology; *Chemical Geology*, vol.266, n°3, 157-170.
- GAUTHERON C., Tassan-Got L., Ketcham R.A. et Dobson K. J. (2012) Accounting for long alpha-particle stopping distances in (U-Th-Sm)/He geochronology: 3D modeling of diffusion, zoning, implantation, and abrasion; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.96, 44-56.
- GHORBAL B., Bertotti G., Foeken J. et Andriessen P. (2008) Unexpected Jurassic to Neogene vertical movements in 'stable' parts of NW Africa revealed by low temperature geochronology; *Terra Nova*, vol.20, n°5, 355-363.
- GIES H. (1975) Activation possibilities and geochemical correlations of photoluminescing carbonates, particularly calcites; *Mineralium Deposita*, vol. 10, n°3, 216-227.
- GIOVANOLI R. (1980) Vernadite is random-stacked birnessite; *Mineralium Deposita*, vol.15, n°2, 251-253.

- GIRESSE P., Wiewiora A. et Lacka B. (1998) Processes of Holocene ferromanganese-coated grains (oncolites) in the nearshore shelf of Cameroon; *Journal of Sedimentary Research*, vol.68, n°1, 20-36.
- GLASBY G.P. (1988) Manganese deposition through geological time: dominance of the post-Eocene deep-sea environment; *Ore Geology Reviews*, vol.4, n°1, 135-143.
- GLASBY G. P. (2006) Manganese: predominant role of nodules and crusts; In *Marine Geochemistry*, 371-427, Springer Berlin Heidelberg.
- GLASBY G. P., Papavassiliou C. T., Mitsis J., Valsami-Jones E., Liakopoulos A. et Renner R. M. (2005) The Vani manganese deposit, Milos island, Greece: A fossil stratabound Mn– Ba– Pb– Zn– As– Sb– W-rich hydrothermal deposit; *Developments in Volcanology*, vol.7, 255-291.
- GLEADOW A. J. W. (1981) Fission-track dating methods: what are the real alternatives?; *Nuclear Tracks*, vol.5, n°1, 3-14.
- GLEADOW A. J. W. & LOVERING J. F. (1977) Geometry factor for external detectors in fission track dating; *Nuclear Track Detection*, vol.1, n°2, 99-106.
- GLEADOW A. J. W., Duddy I. R., Green P. F. et Lovering J. F. (1986) Confined fission track lengths in apatite: a diagnostic tool for thermal history analysis; *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol.94, n°4, 405-415.
- GOMEZ F., Allmendinger R., Barazangi M., Er-Raji A. et Dahmani M. (1998) Crustal shortening and vertical strain partitioning in the Middle Atlas Mountains of Morocco; *Tectonics*, vol.17, n°4, 520-533.
- GRAMM-OSIPOV L. M. (1997) Formation of solid phases of manganese in oxygenated aquatic environments; *Geological Society, London, Special Publications*; vol.119, n°1, 301-308.
- GRAŽULIS S., Chateigner D., Downs R. T., Yokochi A. F. T., Quiros M., Lutterotti L., Manaova E., Butkus J., Moeck P., Le Bail A. (2009) Crystallography open database : an open access collection of cristal structures ; *Journal of Applied Crystallography*, vol.42, n°4, 726-729.
- GREEN P. F. (1985) Comparison of zeta calibration baselines for fission-track dating of apatite, zircon and sphene; *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, vol.58, n°1-2, 1-22.
- GREEN P. F., Duddy I. R., Laslett G. M., Hegarty K. A., Gleadow A. W. et Lovering J. F. (1989) Thermal annealing of fission tracks in apatite 4. Quantitative modelling techniques and extension to geological timescales; *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, vol.79, n°2, 155-182.
- GREEN D. G. & MOUNTJOY E. W. (2005) Fault and conduit controlled burial dolomitisation of the Devonian west-central Alberta Deep Basin; *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, vol.53, n°2, 101-129.
- GRILL E. V. (1982) Kinetic and thermodynamic factors controlling manganese concentrations in oceanic waters; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.46, n°12, 2435-2446.

- GROMET L. P., HASKIN L. A., KOROTEV R. L. et DYMEK R. F. (1984) The “North American shale composite”: its compilation, major and trace element characteristics; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.48, n°12, 2469-2482.
- GROVES D. I. & BIERLEIN F. P. (2007) Geodynamic settings of mineral deposit systems; *Journal of the Geological Society*, vol.164, n°1, 19-30.
- GUTZMER J. & BEUKES N. J. (1996) Mineral paragenesis of the Kalahari manganese field, South Africa; *Ore Geology Reviews*, vol.11, n°6, 405-428.
- HAAS J. R., SHOCK E. L. et SASSANI D. C. (1995) Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.59, n°21, 4329-4350.
- HAFID M. (2000) Triassic–early Liassic extensional systems and their Tertiary inversion, Essaouira Basin (Morocco); *Marine and Petroleum Geology*, vol.17, n°3, 409-429.
- HAFID M., ZIZI M., BALLY A. W. et AIT SALEM A. (2006) Structural styles of the western onshore and offshore termination of the High Atlas, Morocco; *Comptes Rendus Geoscience*, vol.338, n°1, 50-64.
- HASKIN L. A., WILDAMAN T. R., FREY F. A., COLLINS K. A., KEEDY C. R. et HASKIN M. A. (1966) Rare earths in sediments; *Journal of Geophysical Research*, vol.71, n°24, 6091-6105.
- HEIM J. A., VASCONCELOS P. M., SHUSTER D. L., FARLEY K. A. et BROADBENT G. (2006) Dating paleochannel iron ore by (U-Th)/He analysis of supergene goethite, Hamersley province, Australia; *Geology*, vol.34, n°3, 173-176.
- HEM J. D. (1972) Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems; *Geological Society of America Special Papers*, vol.140, 17-24.
- HENDRY J. P., GREGG J. M., SHELTON K. L., SOMERVILLE I. D. et CROWLEY S. F. (2015). Origin, characteristics and distribution of fault-related and fracture-related dolomitization: Insights from Mississippian carbonates, Isle of Man; *Sedimentology*; vol.62, n°3, 717-752.
- HERMAN F., BRAUN J., SENDEN T. J. et DUNLAP W. J. (2007) (U–Th)/He thermochronometry: Mapping 3D geometry using micro-X-ray tomography and solving the associated production–diffusion equation; *Chemical geology*, vol.242, n°1, 126-136.
- HEWETT D. F. (1966) Stratified deposits of the oxides and carbonates of manganese; *Economic Geology*, vol.61, n°3, 431-461.
- HEWETT D. F. (1972) Manganite, hausmannite, braunite; features, modes of origin; *Economic Geology*, vol.67, n°1, 83-102.
- HEYES P. J., ANASTASAKIS K., DE JONG W., VAN HOESSEL A., ROEBROEKS W. et SORESSI M. (2016) Selection and use of manganese dioxide by Neanderthals; *Scientific reports*, vol.6, 1-9.
- HOLTSTAM D. & MANSFELD J. (2001) Origin of a carbonate-hosted Fe-Mn-(Ba-As-Pb-Sb-W) deposit of Långban-type in central Sweden; *Mineralium Deposita*, vol.36, n°7, 641-657.



- HOUARI M. R. & HOEPPFNER C. (2003) Late Carboniferous dextral wrench-dominated transpression along the North African craton margin (Eastern High-Atlas, Morocco); *Journal of African Earth Sciences*, vol.37, n°1, 11-24.
- HOWARD S.A. & PRESTON K.D. (1989) Profile fitting of powder diffraction patterns; *Review in Mineralogy and Geochemistry*, vol.20, n°1, 217-275
- HUBBARD C. R. (1983) Certification of Si powder diffraction standard reference material 640a; *Journal of Applied Crystallography*, vol.16, n°3, 285-288.
- HUDSON J. D. (1977) Stable isotopes and limestone lithification; *Journal of the Geological Society*, vol.133, n°6, 637-660.
- HURFORD A. J. (1990) Standardization of fission track dating calibration: Recommendation by the Fission Track Working Group of the IUGS Subcommittee on Geochronology; *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, vol.80, n°2, 171-178.
- HURFORD A. J. & GREEN P. F. (1982) A users' guide to fission track dating calibration; *Earth and Planetary Science Letters*, vol.59, n°2, 343-354.
- HURFORD A. J. & GREEN P. F. (1983) The zeta age calibration of fission-track dating; *Chemical Geology*, vol.41, 285-317.
- HURFORD A. J. & HAMMERSCHMIDT K. (1985)  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  and K/Ar dating of the Bishop and Fish Canyon Tuffs: Calibration ages for fission-track dating standards; *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, vol.58, n°1-2, 23-32.
- JAROSCH D. (1987) Crystal structure refinement and reflectance measurements of hausmannite,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ; *Mineralogy and petrology*, vol.37, n°1, 15-23.
- JOCHUM K. P., Brueckner S. M., Nohl U., Stoll B., Weis U. (2009) Geostandards and geoanalytical research bibliographic review 2008 ; *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol.33, n°4, 501-505
- JOCHUM K.P., Weis U., Stoll B., Kuzmin D., Yang Q., Raczek I., Jacob D.E., Stracke A., Birbaum K., Frick D.A., Günther D., Enzweiler J.(2011) Determination of reference values for NIST SRM 610-617 glasses following ISO guidelines ; *Geostandards and geoanalytical research*, vol.35, n°4, 397-429
- JONES B., Luth R. W. et MacNeil A. J. (2001) Powder X-ray diffraction analysis of homogeneous and heterogeneous sedimentary dolostones; *Journal of Sedimentary Research*, vol.71, n°5, 790-799.
- JONES S., McNaughton N. J. et Grguric B. (2013) Structural controls and timing of fault-hosted manganese at Woodie Woodie, East Pilbara, Western Australia; *Ore Geology Reviews*, vol.50, 52-82.
- JONES B. & RENAUT R. W. (1994) Crystal fabrics and microbiota in large pisoliths from Laguna Pastos Grandes, Bolivia; *Sedimentology*, vol.41, n°6, 1171-1202.

- JULIEN C.M., Massot M., Rangan S., Lemal M. et Guyomard D. (2002) Study of structural defects in  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> by Raman spectroscopy; *Journal of Raman Spectroscopy*, vol.33, n°4, 223-228.
- JULIEN C. M., Massot M. et Poinsignon C. (2004) Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures; *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol.60, n°3, 689-700.
- KEIJSER T. H., Langford J. I., Mittemeijer E. J., Vogels A. B. P. (1982) Use of the Voigt function in a single-line method for analysis of X-ray diffraction line broadening ; *Journal of Applied Crystallography*, vol.15, n°3, 308-314
- KETCHAM, R. A. (2005) Forward and inverse modeling of low-temperature thermochronometry data; *Reviews in mineralogy and geochemistry*, vol.58, n°1, 275-314.
- KETCHAM R. A., Carter A., Donelick R. A., Barbarand J. et Hurford A. J. (2007) Improved modeling of fission-track annealing in apatite; *American Mineralogist*, vol.92, n°5-6, 799-810.
- KETCHAM R. A., Gautheron C. et Tassan-Got L. (2011) Accounting for long alpha-particle stopping distances in (U–Th–Sm)/He geochronology: Refinement of the baseline case; *Geochimica et Cosmochimica acta*, vol.75, n°24, 7779-7791.
- KOHLER T., Armbruster T. et Libowitzky E. (1997) Hydrogen bonding and Jahn–Teller distortion in groutite,  $\alpha$ -MnOOH, and manganite,  $\gamma$ -MnOOH, and their relations to the manganese dioxides ramsdellite and pyrolusite; *Journal of Solid State Chemistry*, vol.133, n°2, 486-500.
- KOSCHINSKY A. & HEIN J. R. (2003) Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: solid-phase associations and seawater speciation; *Marine Geology*, vol.198, n°3, 331-351.
- KRAML M., Pik R., Rahn M., Selbekk R., Carignan J. et Keller J. (2006) A New Multi-Mineral Age Reference Material for <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar, (U-Th)/He and Fission Track Dating Methods: The Limberg t3 Tuff; *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol.30, n°2, 73-86.
- KRAUSKOPF K. B. (1957) Separation of manganese from iron in sedimentary processes; *Geochimica&CosmochimicaActa*, vol.12, 61-84
- KUNK M. J., Sutter J. F. et Naeser C. W. (1985) High-precision/<sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar ages of sanidine, biotite, hornblende, and plagioclase from the Fish Canyon Tuff, San Juan volcanic field, south-central Colorado; *Geol. Soc. Am., Abstr. Programs; (United States)*, vol.17, CONF-8510489-.
- LAND L. S. (1980) The isotopic and trace element geochemistry of dolomite: the state of the art.
- LAND L. S. (1985) The origin of massive dolomite; *Journal of Geological Education*, vol.33, n°2, 112-125.
- LANGFORD J.I. & WILSON J.C. (1978) Scherrer after 60 years: A Survey and some new results in the determination of crystallite size; *Journal of Applied Crystallography*, vol. 11, n°2, 102-113
- LASLETT G. M., Green P. F., Duddy I. R. et Gleadow A. J. W. (1987) Thermal annealing of fission tracks in apatite 2. A quantitative analysis; *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, vol.65, n°1, 1-13.

- LAVILLE E. (1985). Evolution sédimentaire, tectonique et magmatique du bassin jurassique du Haut Atlas(Maroc): modèle en relais multiples de décrochements(Doctoral dissertation).
- LAVILLE E. &PIQUE A. (1991). La Distension crustale atlantique et atlasique au Maroc au debut du Mesozoique; le rejeu des structures hercyniennes ; *Bulletin de la Société géologique de France*, vol.162, n°6, 1161-1171.
- LAVILLE E. &PIQUÉ A. (1992) Jurassic penetrative deformation and Cenozoic uplift in the central High Atlas (Morocco): a tectonic model. Structural and orogenic inversions ; *Geologische Rundschau*, vol.81, n°1, 157-170.
- LE ROY P., Pique A., Le Gall B., Brahim L. A., Morabet A. M. et Demnati A. (1997) Les bassins cotiers triasico-liasiques du Maroc occidental et la diachronie du rifting intra-continental de l'Atlantique central. *Bulletin de la Societe geologique de France*, vol.168, n°5, 637-648.
- LEACH D. L. &ROWAN E. L. (1986) Genetic link between Ouachita foldbelt tectonism and the Mississippi Valley–type lead-zinc deposits of the Ozarks;*Geology*, vol.14, n°11, 931-935.
- LEE Y. I. &FRIEDMAN G. M. (1987) Deep-burial dolomitization in the Ordovician Ellenburger Group carbonates, west Texas and southeastern New Mexico; *Journal of Sedimentary Research*, vol.57, n°3, 544-557.
- LEPRÊTRE R., Missenard Y., Saint-Bezar B., Barbarand J., Delpech G., Yans J., Dekoninck A. et Saddiqi O. (2015) The three main steps of the Marrakech High Atlas building in Morocco: Structural evidences from the southern foreland, Imini area; *Journal of African Earth Sciences*, vol.109, 177-194.
- LI Y. H. (2000) A compendium of geochemistry: from solar nebula to the human brain; *Princeton University Press*.
- LINDGREN W. (1933) Mineral deposits, 4<sup>th</sup> edition, New York
- LIU H. &XUE Y. (1999) Sedimentology of Triassic Dounan-type manganese deposits, western margin, Yangtze Platform, China; *Ore Geology Reviews*, vol.15, n°1, 165-176.
- LOGES A., Wagner T., Barth M., Bau M., Göb S. et Markl G. (2012) Negative Ce anomalies in Mn oxides: the role of Ce<sup>4+</sup> mobility during water–mineral interaction; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 86, 296-317.
- LOUËR D. &LANGFORD J.I. (1988) Peak shape and resolution in conventional diffractometry with monochromatic X-rays; *Journal of Applied Crystallography*, vol. 21, n°5, 430-437
- LUTZ H. D., Müller B. et Steiner H. J. (1991) Lattice vibration spectra. LIX. Single crystal infrared and Raman studies of spinel type oxides; *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 90, n°1, 54-60.
- MACHEL H., (1985) Cathodoluminescence in calcite and dolomite and its chemical interpretation;*Geoscience Canada*, vol. 12, n°4, 139-147
- MACHEL H., (2000) Application of cathodoluminescence to carbonate diagenesis; *Cathodoluminescence in Geosciences*, Chap. 11, 271-301
- MACHEL H. G. (2004) Concepts and models of dolomitization: a critical reappraisal; *Geological Society, London, Special Publications*, vol.235, n°1, 7-63.

- MALONE M. J., Baker P. A. et Burns S. J. (1996). Hydrothermal dolomitization and recrystallization of dolomite breccias from the Miocene Monterey Formation, Tepusquet area, California; *Journal of Sedimentary Research*, vol.66, n°5, 976-990.
- MASLEN E. N., Streltsov V. A., Streltsova N. R. et Ishizawa N. (1995) Electron density and optical anisotropy in rhombohedral carbonates. III. Synchrotron X-ray studies of CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> and MnCO<sub>3</sub>; *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, vol.51, n°6, 929-939.
- MANCEAU A., Charlet L., Boisset M.C., Didier B. et Spadini L. (1992) Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic; *Applied Clay Science*, vol.7, n°1-3, 201-223
- MANCEAU A., Marcus M.A. et Grangeon S. (2012) Determination of Mn valence states in mixed-valent manganates by XANES spectroscopy ; *American Mineralogist*, vol. 97, n°5-6, 816-827
- MANCEAU A., Lanson M. et Takahashi Y. (2014) Mineralogy and crystal chemistry of Mn, Fe, Co, Ni, and Cu in a deep-sea Pacific polymetallic nodule; *American Mineralogist*, vol.99, n°10, 2068-2083.
- MANDERNACK K. W., Post J. et Tebo B. M. (1995) Manganese mineral formation by bacterial spores of the marine Bacillus, strain SG-1: evidence for the direct oxidation of Mn (II) to Mn (IV); *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.59, n°21, 4393-4408.
- MATTAUER M., Tapponnier P. et Proust F. (1977) Sur les mécanismes de formation des chaînes intracontinentales; l'exemple des chaînes atlasiques du Maroc ; *Bulletin de la Société géologique de France*, vol.3, 521-526.
- MAYNARD J.B. (1983) Geochemistry of sedimentary ore deposits; *New York, Springer-Verlag*, 305
- MAYNARD J. B. (2014) Manganiferous sediments, rocks, and ores; *Treatise on Geochemistry, Second Edition*, vol.7, 327-349.
- MCDONOUGH W. F. & SUN S. S. (1995) The composition of the Earth; *Chemical geology*, vol.120, n°3, 223-253.
- MCDOWELL F. W., McIntosh W. C. et Farley K. A. (2005) A precise 40 Ar–39 Ar reference age for the Durango apatite (U–Th)/He and fission-track dating standard; *Chemical Geology*, vol.214, n°3, 249-263.
- MCLENNAN S. M. (2001) Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust; *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, vol.2, n°4.
- MCMILLAN P.F. & HOFMEISTER A. (1988) Infrared and Raman spectroscopy; *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol.18, n°1, 99-159
- MEYER C. (1988) Ore deposits as guides to geologic history of the Earth; *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, vol.16, 147-171
- MICHAILIDIS K. M., Nicholson K., Nimfopoulos M. K. et Patrick R. A. D. (1997) An EPMA and SEM study of the Mn-oxide mineralization of Kato Nevrokopi, Macedonia, northern Greece: Controls on formation of the Mn<sup>4+</sup> oxides; *Geological Society, London, Special Publications*, vol.119, n°1, 265-280.

- MICHARD A. & RADDI Y. (2011) Le manganèse de Bou-Arfa (Haut Atlas oriental); *Nouveaux Guides géologiques et miniers du Maroc, Notes et Mémoires du Service géologique du Maroc*, n°556-564
- MICHARD A., Hœpffner C., Soulaïmani A. et Baidder L. (2008) The variscan belt. In *Continental evolution: The geology of Morocco*, Chap. III, 65-132. Springer Berlin Heidelberg.
- MISSENARD Y. (2006) Le relief des Atlas Marocains: contribution des processus asthénosphériques et du raccourcissement crustal, aspects chronologiques (Doctoral dissertation, Université de Cergy Pontoise).
- MISSENARD Y., Taki Z., Frizon de Lamotte D., Benammi M., Hafid M., Leturmy P. et Sébrier M. (2007) Tectonic styles in the Marrakesh High Atlas (Morocco): The role of heritage and mechanical stratigraphy; *Journal of African Earth Sciences*, vol.48, n°4, 247-266.
- MISSENARD Y., Saddiqi O., Barbarand J., Leturmy P., Ruiz G., Haimmer E. et Frizon de Lamotte, D. (2008) Cenozoic denudation in the Marrakech High Atlas, Morocco: insight from apatite fission-track thermochronology; *Terra Nova*, vol.20, n°3, 221-228.
- MÖLLER P. & BAU M. (1993) Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline waters from Lake Van, Turkey; *Earth and Planetary Science Letters*, vol.117, n°3-4, 671-676.
- MONTANEZ I. P. & READ J. F. (1992) Fluid-rock interaction history during stabilization of early dolomites, upper Knox Group (Lower Ordovician), US Appalachians; *Journal of Sedimentary Research*, vol.62, n°5, 763-778.
- MORGAN J. J. (2005) Kinetics of reaction between O<sub>2</sub> and Mn (II) species in aqueous solutions; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.69, n°1, 35-48.
- MORGAN J. W. & WANDLESS G. A. (1980) Rare earth element distribution in some hydrothermal minerals: evidence for crystallographic control. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.44, n°7, 973-980.
- MORIN G. (1994) Cristallographie du fer dans les bauxites. Application à l'étude du gisement de Bid-Koum (Guinée) Thèse à l'université de Paris 07, 238 p., n°94PA077070
- MUCHEZ P., Heijlen W., Banks D., Blundell D., Boni M. et Grandia F. (2005) 7: Extensional tectonics and the timing and formation of basin-hosted deposits in Europe; *Ore Geology Reviews*, vol.27, n°1, 241-267.
- MÜCKE A. (2005) The Nigerian manganese-rich iron-formations and their host rocks—from sedimentation to metamorphism; *Journal of African Earth Sciences*, vol.41, n°5, 407-436.
- NADER F.H., Swennen R. et Ellam R.M. (2006) Petrographic and geochemical study of Jurassic dolostones from Lebanon: Evidence for superimposed diagenetic events; *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 89, n°1, 288-292
- NADER F.H., Swennen R., Ellam R.M et Immenhauser A. (2007) Field geometry, petrography and geochemistry of a dolomitization front (Late Jurassic, central Lebanon) ; *Sedimentology*, vol.54, n°5, 1093-1120
- NAESER C. W. & FLEISCHER R. L. (1975) Age of the apatite at Cerro de Mercado, Mexico: A problem for fission-track annealing corrections; *Geophysical Research Letters*, vol.2, n°2, 67-70.

- NICHOLSON K. (1992) Contrasting mineralogical-geochemical signatures of manganese oxides; guides to metallogenesis; *Economic Geology*, vol.87, n°5, 1253-1264.
- NICHOLSON K. & ELEY M. (1997) Geochemistry of manganese oxides: metal adsorption in freshwater and marine environments; *Geological Society, London, Special Publications*, vol.119, n°1, 309-326.
- OKITA P. M. & SHANKS W. C. (1992) Origin of stratiform sediment-hosted manganese carbonate ore deposits: Examples from Molango, Mexico, and TaoJiang, China. *Chemical geology*, vol.99, n°1, 139-163.
- OSTWALD J. (1984) The influence of clay mineralogy on the crystallization of the tetravalent manganese layer-lattice minerals; *NEUES JAHRBUCH FUR MINERALOGIE-MONATSHEFTE*, n°1, 9-16.
- OSTWALD J. (1988) Mineralogy of the Groote Eylandt manganese oxides: A review; *Ore Geology Reviews*, vol. 4; n°1-2, 3-45.
- OSTWALD J. (1990) The biogeochemical origin of the Groote Eylandt manganese oxide pisoliths and oololiths, northern Australia; *Ore Geology Reviews*, vol.5, n°5, 469-490.
- OSTWALD J. (1992) Genesis and paragenesis of the tetravalent manganese oxides of the Australian continent; *Economic Geology*, vol.87, n°5, 1237-1252.
- OSTWALD J. (1993) Manganese oxide mineralogy, petrography and genesis, Pilbara Manganese Group, Western Australia; *Mineralium Deposita*, vol.28, n°3, 198-209.
- OSTWALD J. & BOLTON B. R. (1990) Diagenetic braunite in sedimentary rocks of the Proterozoic Manganese Group, Western Australia; *Ore Geology Reviews*, vol.5, n°4, 315-323.
- OSTWALD J. & ENGLAND B. M. (1989) Chalcophanite from Davis River, Western Australia-new chemical compositions; *Australian Mineralogist*, vol.4, 109-113.
- OUARHACHE D., Charriere A., Chalot-prat F. et El Wartiti M. (2012) Chronologie et modalités du rifting triasico-liasique à la marge sud-ouest de la Téthys alpine (Moyen Atlas et Haute Moulouya, Maroc): corrélations avec le rifting atlantique: simultanéité ; *Bulletin de la Société Géologique de France*, vol.183, n°3, 233-249.
- OUJIDI M. & ELMIS S. (2000) Evolution de l'architecture des monts d'Oujda (Maroc oriental) pendant le Trias et au début du Jurassique ; *Bulletin de la Société géologique de France*, vol.171, n°2, 169-179.
- OUJIDI M., Azzouz O. et Elmi S. (2006) Synsedimentary tectonics of the Triassic Carbonate Formation of the Oujda Mountains (Eastern Meseta, Morocco): geodynamic implications; *Geological Society, London, Special Publications*, vol.262, n°1, 75-85.
- PAILHÉ N., Majimel J., Pechev S., Gravereau P. et Gaudon M. (2008) Investigation of nanocrystallized  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by precipitation process ; *The Journal of Physical Chemistry C*, vol.112, n°49, 19217-19223
- PASERO M. (2005) A short outline of the tunnel oxides; *Reviews in mineralogy and geochemistry*, vol.57, n°1, 291-305.

- PEACOR D. R.(1972) Manganese, Section A: Crystal chemistry; In (*Wedepohl, KH Ex. ed.*): *Handbook of Geochemistry*, Vol. II.
- PETERS T. (1988) Geochemistry of manganese-bearing cherts associated with Alpine ophiolites and the Hawasina formations in Oman; *Marine Geology*, vol.84, n°3, 229-238.
- PETRASCHECK W. E. (1965) Typical features of metallogenic provinces; *Economic Geology*, vol.60, n°8, 1620-1634.
- PICOT P. &JOHAN Z. (1982) *Atlas of ore minerals*; BRGM.
- PIERCE M. L. &MOORE C. B. (1982) Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide; *Water Research*, vol.16, n°7, 1247-1253.
- PIQUE A. &MICHARD A. (1989) Moroccan Hercynides; a synopsis; the Paleozoic sedimentary and tectonic evolution at the northern margin of West Africa; *American Journal of science*, vol.289, n°3, 286-330.
- PLANAVSKY N., Bekker A., Rouxel O. J., Kamber B., Hofmann A., Knudsen A. et Lyons T. W. (2010) Rare earth element and yttrium compositions of Archean and Paleoproterozoic Fe formations revisited: new perspectives on the significance and mechanisms of deposition; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.74, n°22, 6387-6405.
- PLUMLEE G. S. &MORMAN S. A. (2011) Mine wastes and human health; *Elements*, vol.7, n°6, 399-404.
- POISSON A., Hadri M., Milhi A., Julien M. et Andrieux J. (1998) The central High-Atlas (Morocco). Litho-and chrono-stratigraphic correlations during Jurassic times between Tinjdad and Tounfite. Origin of subsidence ; *Mémoires du Muséum national d'histoire naturelle*, vol.179, 237-256.
- POLGÁRI M., Okita P. M. & Hein J. R. (1991) Stable isotope evidence for the origin of the Úrkút manganese ore deposit, Hungary; *Journal of Sedimentary Research*, vol.61, n°3, 384-393.
- POLGÁRI M., Bajnoczi B., Kovacs V., Götze J., Dobosi G., Toth M.,Vigh T. (2007) Mineralogical and cathodoluminescence characteristics of Ca-rich kutnohorite from the Urkut Mn-carbonate mineralization, Hungary; *Mineralogical Magazine*, vol.71, n°5, 493-508
- POLGÁRI M., Hein J. R., Vigh T., Szabó-Drubina M., Fórizs I., Bíró L., Müller A. et Tóth A. L. (2012) Microbial processes and the origin of the Úrkút manganese deposit, Hungary; *Ore Geology Reviews*, vol.47, 87-109.
- POMIES M. P., Morin G. et Vignaud C. (1998) XRD study of the goethite-hematite transformation: application to the identification of heated prehistoric pigments. *European Journal of solid state and Inorganic Chemistry*, vol.35, n°1, 9-25.
- POST J. E. (1999) Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance; *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol.96, n°7, 3447-3454.
- POST J. E. &BISH D. L. (1988) Rietveld refinement of the todorokite structure; *American Mineralogist*, vol.73, n°7-8, 861-869.

- POST J. E. & VEBLEN D. R. (1990) Crystal structure determinations of synthetic sodium, magnesium, and potassium birnessite using TEM and the Rietveld method; *American Mineralogist*, vol.75, n°5-6, 477-489.
- POST J. E., Von Dreele R. B. et Buseck P. R. (1982) Symmetry and cation displacements in hollandites: structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite; *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol.38, n°4, 1056-1065.
- POST J. E., Heaney P. J. et Hanson J. (2003) Synchrotron X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of todorokite; *American Mineralogist*, vol.88, n°1, 142-150.
- POUIT G. & JOURAVSKY G. (1965) Les minéralisations manganésifères de la région de Bou-Arfa - Colloque sur les gites stratiformes de plomb, zinc, et manganèse du Maroc (2 mai - 14 mai 1962) ; *Editions du Service Géologique du Maroc :Notes et Mémoires*, n°181, 113-131.
- PRACEJUS B. & BOLTON B. R. (1992) Geochemistry of supergene manganese oxide deposits, Groote Eylandt, Australia; *Economic Geology*, vol.87, n°5, 1310-1335.
- PRACEJUS B., Bolton B. R., Frakes L. A. et Abbott M. (1990) Rare-earth element geochemistry of supergene manganese deposits from Groote Eylandt, Northern Territory, Australia; *Ore Geology Reviews*, vol.5, n°4, 293-314.
- PRICE P. B. & WALKER R. M. (1962) Chemical Etching of Charged-Particle Tracks in Solids; *Journal of applied physics*, vol.33, n°12, 3407-3412.
- RADKE B.M. & MATHIS R.L. (1980) On the formation and occurrence of saddle dolomite; *Journal of Sedimentary Research*, vol.50, n°4, 1149-1168
- RAJLICH P., Legierski J. et Šmejkal V. (1983) Stable isotope study of base metal deposits from the Eastern High Atlas, Morocco; *Mineralium Deposita*, vol.18, n°2, 161-171.
- REEDER J.R., Fagioli R.O. et Meyers W.J. (1990) Oscillatory zoning of Mn in solution-grown calcite crystals; *Earth-Science Reviews*, vol. 29, n°1-4, 39-46
- REINERS P. W., Ehlers T. A. et Zeitler P. K. (2005) Past, present, and future of thermochronology; *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol.58, n°1, 1-18.
- REINERS, P. W., Chan M. A. et Evenson N. S. (2014) (U-Th)/He geochronology and chemical compositions of diagenetic cement, concretions, and fracture-filling oxide minerals in Mesozoic sandstones of the Colorado Plateau; *Geological Society of America Bulletin*, vol.126, n°9-10, 1363-1383.
- REOLID M., Sebane A., Rodríguez-Tovar F. J. et Marok A. (2012) Foraminiferal morphogroups as a tool to approach the Toarcian Anoxic Event in the Western Saharan Atlas (Algeria); *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, vol.323, 87-99.
- ROY S. (1988) Manganese Metallogenesis: a review; *Ore Geology Reviews*, vol.4, n°1-2, 155-170.
- ROY S. (1997) Genetic diversity of manganese deposition in the terrestrial geological record; *Geological Society, London, Special Publications*, vol.119, n°1, 5-27.



- ROY S. (2006) Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system; *Earth-Science Reviews*, vol.77, n°4, 273-305.
- RUBINSTEIN N. A. & ZAPPETTINI E. O. (2015) Origin and age of rift related fluorite and manganese deposits from the San Rafael Massif, Argentina; *Ore Geology Reviews*, vol.66, 334-343.
- RUFFET G., Innocent C., Michard A., Féraud G., Beauvais A., Nahon D. et Hamelin B. (1996) A geochronological  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  and  $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$  study of K-Mn oxides from the weathering sequence of Azul, Brazil; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.60, n°12, 2219-2232.
- SADDIQI O., El Haimer F. Z., Michard A., Barbarand J., Ruiz G. M. H., Mansour E. M., Leturmy P. et Frizon de Lamotte D. (2009) Apatite fission-track analyses on basement granites from southwestern Meseta, Morocco: Paleogeographic implications and interpretation of AFT age discrepancies; *Tectonophysics*, vol.475, n°1, 29-37.
- SAINT BEZAR B., Frizon de Lamotte D., Morel J. L. et Mercier E. (1998) Kinematics of large scale tip line folds from the High Atlas thrust belt, Morocco; *Journal of structural geology*, vol.20, n°8, 999-1011.
- SALAHANE A. (1978) Etude géologique et métallogénique du gisement cuprifère du Jbel Klakh haut Atlas oriental (Maroc): Contribution à la métallogénie paléokarstique ; *Editions du Service Géologique du Maroc :Notes et Mémoires*, vol.40, n°275, 147-237.
- SALVAN H. M. (1984) Les formations évaporitiques du Trias marocain. Problèmes stratigraphiques, paléogéographiques et paléoclimatologiques. Quelques réflexions ; *Revue de géologie dynamique et de Géographie physique*, vol.25, n°3, 187-203.
- ŞAŞMAZ A., Türkyilmaz B., Öztürk N., Yavuz F. et Kumral M. (2014) Geology and geochemistry of Middle Eocene Maden complex ferromanganese deposits from the Elazığ–Malatya region, eastern Turkey; *Ore Geology Reviews*, vol.56, 352-372.
- SCHERRER P. (1918) Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen; *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen Mathematisch-Physikalische Klasse*, vol. 2, 96-100
- SEARL A. (1989) Saddle dolomite: a new view of its nature and origin; *Mineralogical Magazine*, vol.53, n°5, 547-555
- SEARL A. & FALLICK A.E. (1990) Dinantian dolomites from East Fife: hydrothermal overprinting of early mixing-zone stable isotopic and Fe/Mn compositions; *Journal of the Geological Society*, vol.147, n°4, 623-638
- SEBANE A., Marok A. et Elmi, S. (2007) Évolution des peuplements de foraminifères pendant la crise toarcienne à l'exemple des données des monts des Ksour (Atlas saharien occidental, Algérie) ; *Comptes Rendus Palevol*, vol.6, n°3, 189-196.
- SHANNON R. T. & PREWITT C. T. (1969) Effective ionic radii in oxides and fluorides; *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol.25, n°5, 925-946.
- SHARP (1981) Le gisement d'antimoine d'El-Haouanit, région de Bou-Arfa, Haut Atlas oriental (Maroc) ; *Editions du Service Géologique du Maroc :Notes et Mémoires*, vol.42, n°308, 113-131.

- SHUSTER D. L. & FARLEY K. A. (2004)  $^4\text{He}/^3\text{He}$  thermochronometry; *Earth and Planetary Science Letters*, vol.217, n°1, 1-17.
- SHUSTER D. L. & FARLEY K. A. (2009) The influence of artificial radiation damage and thermal annealing on helium diffusion kinetics in apatite; *Geochimica et cosmochimica acta*, vol.73, n°1, 183-196.
- SHUSTER D. L., Vasconcelos P. M., Heim J. A. et Farley K. A. (2005) Weathering geochronology by (U-Th)/He dating of goethite; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.69, n°3, 659-673.
- SHUSTER D. L., Flowers R. M. et Farley K. A. (2006) The influence of natural radiation damage on helium diffusion kinetics in apatite; *Earth and Planetary Science Letters*, vol.249, n°3, 148-161.
- SINISI R., Mameli P., Mongelli G. et Oggiano G. (2012) Different Mn-ores in a continental arc setting: Geochemical and mineralogical evidences from Tertiary deposits of Sardinia (Italy); *Ore Geology Reviews*, vol.47, 110-125.
- SPARKS D. L. (2005) Toxic metals in the environment: the role of surfaces; *Elements*, vol.1, n°4, 193-197.
- STOKES A. R. & WILSON A. J. C. (1944) The Diffraction of X-rays by distorted crystal aggregates-I; *Proceedings of the Physical Society*, vol. 56, n°3, 174-181.
- STRNAD L., Ettler V., Mihaljevic M., Hladil J. et Chrastny V. (2009) Determination of trace elements in calcite using solution and laser ablation ICP-MS: calibration to NIST SRM Glass and USGS MACS Carbonate, and application to real landfill calcite; *Geostandards and geoanalytical research*, vol. 33, n°3, 347-355
- SUNDBY B. & SILVERBERG N. (1981) Pathways of manganese in an open estuarine system; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.45, n°3, 293-307
- TAKI Z. (2012) Styles structuraux du front nord du Haut Atlas et ces bassins d'avant pays ; *Université Ibn Tofail, Analyse et gestion des risques naturels* (Doctoral dissertation)
- TAYLOR S. R. & MCLENNANS. M. (1985) The continental crust: its composition and evolution.
- TAYLOR S. R. & MCLENNAN S. M. (1995) The geochemical evolution of the continental crust; *Reviews of Geophysics*, vol.33, n°2, 241-265.
- TEIXELL A., Arboleya M. L., Julivert M. et Charroud M. (2003) Tectonic shortening and topography in the central High Atlas (Morocco); *Tectonics*, vol.22, n°5.
- TORRES-RUIZ J. (1983) Genesis and evolution of the Marquesado and adjacent iron ore deposits, Granada, Spain; *Economic Geology*, vol.78, n°8, 1657-1673.
- TURNER S. & BUSECK P. R. (1981) Todorokites: a new family of naturally occurring manganese oxides; *Science*, vol.212, n°4498, 1024-1027.
- URCHULUTEGUI J. F., Fernández M. et Zeyen H. (2006) Lithospheric structure in the Atlantic–Mediterranean transition zone (southern Spain, northern Morocco): a simple approach from regional elevation and geoid data; *Comptes Rendus Geoscience*, vol.338, n°1, 140-151.

- URBAN H., Stribny B. et Lippolt H. J. (1992) Iron and manganese deposits of the Urucum district, Mato Grosso do Sul, Brazil; *Economic Geology*, vol.87, n°5, 1375-1392.
- VAN ACHTERBERGH E., Ryan C. G., Jackson S. E. et Griffin W. L. (2001) Data reduction software for LA-ICP-MS; *Laser-Ablation-ICPMS in the earth sciences—principles and applications*, *Miner Assoc Can (short course series)*, vol.29, 239-243.
- VARENTSOV I. M. (2002) Genesis of the Eastern Paratethys manganese ore giants: impact of events at the Eocene/Oligocene boundary; *Ore Geology Reviews*, vol.20, n°1, 65-82.
- VASCONCELOS P. M., Heim J. A., Farley K. A., Monteiro H. et Waltenberg K. (2013)  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  and (U–Th)/He– $^4\text{He}/^3\text{He}$  geochronology of landscape evolution and channel iron deposit genesis at Lynn Peak, Western Australia; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.117, 283-312.
- VEIZER J., Ala D., Azmy K., Bruckschen P., Buhl D., Bruhn F., Carden G. A. F., Diener A., Ebner S., Godderis Y., Jasper T., Korte C., Pawellek F., Podlaha O. G. et Strauss H. (1999)  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  evolution of Phanerozoic seawater; *Chemical geology*, vol.161, n°1, 59-88.
- VERHAERT M.(2015) Minéralogie et Géochimie des minerais supergènes de la région de Bou Arfa (Maroc) ; *Mémoire, Université Libre de Bruxelles, Département des sciences de la Terre et de l'environnement*.
- VERMEESCH P., &TIAN, Y. (2014) Thermal history modelling: HeFTy vs. QTQt; *Earth-Science Reviews*, vol.139, 279-290.
- VON PLEHWE-LEISEN E. &KLEMM D.D. (1995) Geology and ore genesis of the manganese ore deposits of the Postmasburg manganese-field, South Africa; *Mineralium Deposita*, vol.30, n°3-4, 257-267
- WAGNER G. A.,&REIMER G. M. (1972) Fission track tectonics: the tectonic interpretation of fission track apatite ages; *Earth and Planetary Science Letters*, vol.14, n°2, 263-268.
- WARME J. E. (1988) Jurassic carbonate facies of the central and eastern High Atlas rift, Morocco; *The Atlas System of Morocco*.169-199. Springer Berlin Heidelberg.
- WARREN J. (2000) Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations; *Earth-Science Reviews*, vol.52, n°1, 1-81.
- WARREN J. K. &KEMPTON R. H. (1997) Evaporite sedimentology and the origin of evaporate-associated Mississippi Valley-type Sulfides in the Cadjebut Mine Area, Lennard Shelf, Canning Basin, Wertern Australia; *Society for Sedimentary Geology SEPM*, vol.57, 183-205
- WEBB G. E. &KAMBER B. S. (2000) Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: a new shallow seawater proxy; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.64, n°9, 1557-1565.
- WEBER W. J., Ewing R. C. et Meldrum A. (1997) The kinetics of alpha-decay-induced amorphization in zircon and apatite containing weapons-grade plutonium or other actinides; *Journal of Nuclear Materials*, vol.250, n°2, 147-155.
- WERNICKE R. S. &LIPPOLT H. J. (1993) Botryoidal hematite from the Schwarzwald (Germany): heterogeneous uranium distributions and their bearing on the helium dating method; *Earth and Planetary Science Letters*, vol.114, n°2, 287-300.

- WERNICKE R. S. & LIPPOLT H. J. (1994) Dating of vein Specularite using internal (U+Th)/<sup>4</sup>He isochrones; *Geophysical Research Letters*, vol.21, n°5, 345-347.
- WERNICKE R. S. & LIPPOLT H. J. (1997) (U+ Th)–He evidence of Jurassic continuous hydrothermal activity in the Schwarzwald basement, Germany; *Chemical geology*, vol.138, n°3, 273-285.
- WILLIAMS-JONES A. E., Migdisov A. A. et Samson I. M. (2012) Hydrothermal mobilisation of the rare earth elements—a tale of “ceria” and “yttria”; *Elements*, vol.8, n°5, 355-360.
- WILLIAMSON G .K. & HALL W. H. (1953) X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram; *Actametallurgica*, vol. 1, n°1, 22-31
- WILSON A. J. C. (1949) The Probability distribution of X-ray Intensities; *Acta Crystallographica*, vol. 2, n°5, 318-321
- WOLSKA E., & SCHWERTMANN U. (1989a) Nonstoichiometric structures during dehydroxylation of goethite. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, vol.189, n°1-4, 223-238.
- WOLSKA E., & SCHWERTMANN U. (1989b) The vacancy ordering and distribution of aluminium ions in  $\gamma$ -(Fe, Al) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>. *Solid State Ionics*, vol.32, 214-218.
- WOOD S. A. (1990) The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters; *Chemical Geology*, vol.82, 159-186.
- YAMADA N., Ohmasa M., & Horiuchi S. (1986) Textures in natural pyrolusite,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, examined by 1 MV HRTEM; *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, vol.42, n°1, 58-61.
- YELLES-CHAOUICHE A. K., Ouali R. A., Bracene R., Derder M. E. M. et Djellit H. (2001) Chronologie de l'ouverture du bassin des Ksour (Atlas Saharien, Algérie) au début du Mésozoïque ; *Bulletin de la Société géologique de France*, vol.172, n°3, 285-293.
- ZEYEN H., Ayarza P., Fernández M. et Rimi A. (2005) Lithospheric structure under the western African-European plate boundary: A transect across the Atlas Mountains and the Gulf of Cadiz; *Tectonics*, vol.24, n°2.
- ZHENG Y.F (1999) Oxygen isotope fractionation in carbonates and sulfate minerals; *Geochemical Journal*, vol.33, n°2, 109-126
- ZIZI M. (1996) *Triassic-Jurassic extensional systems and their Neogene reactivation in Northern Morocco (the Rides Prerifaines and Guercif basin)*; (Doctoral dissertation, Rice University).
- ZIZI M. (2002) Triassic-Jurassic extensional systems and their neogene reactivation in northern Morocco; the Rides Prérfaines and Guercif Basin; *Editions du Service Géologique du Maroc :Notes et Mémoires*, vol.146, 1–138.
- ZWICKER W.K., Groeneveld Meijer W.O.J. et Jaffe H.W. (1962) Nsutite, a widespread manganese oxide mineral; *American Mineralogist*, vol.47, n°3-4, 246-266



## ---- TABLE DES FIGURES & TABLEAUX ----

Figure I.1 : Schéma indiquant les principaux dépôts métallifères dans la croûte continentale (en rose) et ceux formés dans une marge passive continentale et océanique (d'après Groves et Bierlin, 2007) .....	p.16
Figure I.2 : Schéma des interactions entre géodynamique, climat et les minéralisations de Mn (d'après Roy, 2006).....	p.18
Figure II.1 : Localisation des unités atlasique A : Schéma structural des chaînes du Maghreb illustrant les embranchements de l'Atlas ; B : Carte topographique du Maroc septentrional indiquant les principales unités et accident de l'Atlas marocain ainsi que la localisation de la zone d'étude .....	p.24
Figure II.2 : Carte structurale du Maghreb présentant les principaux accidents triasico-liasiques des domaines d'ouverture atlantique et téthysien (d'après Frizon de Lamotte et al., 2000 et 2009).....	p.25
Figure II.3 : Logs synthétiques des principaux domaines du Maroc oriental. Les logs 1, 2, 3 et 5 sont issus d'une synthèse bibliographique (Zizi, 1996 ; Frizon de Lamotte et al., 2000 ; El Harfi et al., 2006 ; Ouarhache et al., 2012) .....	p.26
Figure II.4 : Carte du déplacement de la ligne de cote de la fin du Jurassique inférieur à la fin du Jurassique moyen (Frizon de Lamotte, 2009) .....	p.27
Figure II.5 : Evolution des styles de déformation le long du Front Sud Atlasique : A = le Haut Atlas Occidental (Western High Atlas) ; B = Haut Atlas de Marrakech ; C = Haut Atlas Central ; D = Haut Atlas Central/Oriental (Saint Bezar et al., 1998 ; Missenard et al., 2007 ; Frizon de Lamotte et al., 2008).....	p.29
Figure II.6 : Carte géologique simplifiée présentant le Haut Atlas de Bouarfa compris entre le Haut Atlas Oriental à l'Ouest et l'Atlas Saharien à l'Est.....	p.31
Figure II.7 : Evolution W-E des profils topographiques N-S du Haut Atlas Oriental et de Bouarfa. Les principales évolutions s'observent au niveau des reliefs nord et du cœur de la chaîne .....	p.32
Figure II.8 : Principales unités structurales et accidents actifs à l'hercynien (d'après Houari et Hoepffner, 2003).....	p.33
Figure II.9 : Modèle structural de l'évolution de la chaîne hercynienne durant le Carbonifère supérieur au Maroc d'après Houari et Hoepffner (2003).....	p.34
Figure II.10 : Schéma paléogéographique du Lias moyen dans le Haut Atlas de Bouarfa et les Hauts Plateaux : 1,2 = terres émergées ou hauts fonds ; 3 = faciès de bordure des sillons atlasiques ; 4= faciès de plateforme épicontinentale ; 5= récifs ; 6 = faciès plus profonds (Du Dresnay, 1971).....	p.34
Figure II.11 : Diagramme de Goldschmidt.....	p.35

- Figure II.12 : Diagrammes Eh-pH A = domaines de stabilité des phases solides et dissoute de Mn à 25°C et 1 atm (système Mn-H<sub>2</sub>O); B = Au système (A) a été intégré des S (2,000 mg/l SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), CO<sub>2</sub> (2,000 mg/l HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et Fe (Hem, 1972 ; Force et Maynard, 1991)..... p.37
- Figure II.13 : Modèle schématique du cycle du Mn (Bender et al.,1977 ; Sundby et al., 1981) ..... p.38
- Figure II.14 : Unité structurale à la base des oxy-hydroxydes de manganèse : l'octaèdre [MnO<sub>6</sub>]<sup>8-</sup> ..... p.39
- Figure II.15 : Liaisons à la base de l'architecture des oxydes de manganèse..... p.39
- Figure II.16 : Structure des principaux phyllomanganates (en haut : Manceau et al.,2012 ; en bas :Post, 1999) ..... p. 40
- Figure II.17 : A = Pyrolusite polycristalline observée au microscope en lumière réfléchie (Pilbara Manganese Group, Australie ; Ostwald, 1993); B = Pyrolusite en pseudomorphose de manganite, Lake Valley (Nouveau Mexique ; Fleischer et al., 1962)..... p. 41
- Figure II.18 : Structure cristalline schématique de la ramsdellite (Post, 1999) et habitus de ramsdellite issue de transformation de groutite (b = (010) ; m = (110) ; y = (120) ; Fleischer et al., 1962) ..... p. 41
- Figure II.19 : Représentation schématique de la structure cristalline de la nsutite possédant une intercalation de pyrolusite (= 1 défaut de Wolff) ; Julien et al. (2002)..... p.42
- Figure II.20 : Structure des tunnels 2x2 et 2x3 (Manceau et al., 2012)..... p.42
- Figure II.21 : Structure cristalline de la todorokite (Post et al., 2003) ..... p.43
- Figure II.22 : Structure cristalline de la manganite avec en vert les octaèdres et en rouge et blanc les groupement hydroxyles (Kohler et al., 1997) ..... p.43
- Figure II.23 : Structure cristalline de l'hausmannite, ici issue de la transformation d'une todorokite déshydratée à près de 550°C (Post et al., 2003)..... p.44
- Figure II.24 : Classification européenne des matières premières critiques en 2013 ([http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical/index_en.htm)) . p.45
- Figure II.25 : Schéma illustrant différents environnements métallogéniques de manganèse et différents types de source du Mn inspiré de Crespo et Lunar 1997 ..... p.46
- Figure II.26 : Exemples de caractérisations géochimiques des minéralisations de Mn par les éléments majeurs..... p. 49
- Figure II.27 : Exemples de caractérisations géochimiques des minéralisations de manganèse via les éléments en traces ..... p.49
- Figure II.28 : Carte géologique du front Nord du Haut Atlas de Bouarfa, modifiée d'après la carte au 1:200 000 de Chefchaoui et al. (1963)..... p.50
- Figure II.29 : Schéma structural du domaine de Bouarfa et localisation des minéralisations de Mn (Pouit et Jouravsky, 1965) ..... p. 52
- Figure II.30 : Géométrie du gisement d'Aïn Béida. A = Coupe schématique de la minéralisation d'Aïn Béida d'après Pouit et Jouravsky (1965) illustrant bien que la minéralisation est

géométriquement liée au Sinémurien calcaire ; B = Vue schématique des canaux minéralisés en projection verticale ; C = Coupe transversale des canaux minéralisés. D'après Pouit et Jouravsky (1965).....	p.53
Figure III.1 : Calcul de la taille moyenne de cristallite dans une goethite d'Hamaraouet (*cf : chapitre VI.B) ; cristallite FWHM = taille calculée à partir de la modélisation de la largeur à mi-hauteur ; cristallite $\beta$ = taille calculée à partir de la modélisation de la largeur intégrale. Les tailles de cristallite décroissent pour de valeurs de d plus petites. La différence des tailles de cristallite calculées est très influencée par le choix de la largeur à mi-hauteur ou la largeur intégrale .....	p.62
Figure III.2 : Calibration des paramètres de la largeur instrumentale à partir des caractéristiques des pics de diffraction d'une pastille de silicium standard.....	p.62
Figure III.3 : Présentation de trois signaux chacun correspondant à la mesure d'un isotope sur une analyse (Pyrolusite ; HB-Min2-02) et traitement du signal : A = signal du $^{44}\text{Ca}$ mesuré, bonne identification du début-et de la fin de l'ablation ; une pollution en carbonate est détectée par l'augmentation brutale de Ca ; B = signal constant du Cu par rapport à SI, aucune correction à apporter ; C = signal irrégulier du $^{208}\text{Pb}$ montrant un fractionnement important sur le temps d'ablation de la pyrolusite, une correction du signal est interpolé est envisageable (Rq : l'effet sur le résultat total est très faible dans l'absolue).....	p.69
Figure III.4 : Justesse des analyses sur la séquence <i>Carbonates</i> .....	p.71
Figure III.5 : Reproductibilité des analyses sur la séquence <i>Carbonates</i> (la bande grisée comporte les analyses fiables).....	p.71
Figure III.6 : Justesse des mesures sur la séquence <i>Oxy-hydroxydes de fer</i> .....	p.71
Figure III.7 : Reproductibilité des analyses sur les séquences <i>Oxy-hydroxydes de Fer</i> (la bande grisée comporte les analyses fiables).....	p.72
Figure III.8 : Justesse des mesures sur la séquence <i>Oxy-hydroxydes de manganèse</i> .....	p.72
Figure III.9 : Reproductibilité des analyses sur les séquences <i>Oxy-hydroxydes de manganèse</i> (la bande grisée comporte les analyses fiables) .....	p.72
Figure III.10 : Comparaison des 3 géostandards PAAS, NASC et UCC normalisées à la chondrite carbonatée (CI ; McDonough & Sun, 1995) .....	p.73
Figure III.11 : Valeur de la température de fermeture des thermochronomètres (U-Th)/He et traces de fission pour les systèmes zircon, apatite et goethite, en fonction du gradient de refroidissement et des tailles de cristallite (ou domaine de diffusion). ZFT/He = Zircon Traces de Fission / (U-Th)/He ; AFT/He = Apatite Traces de Fission / (U-Th)/He; GHe = Goethite (U-Th)/He. La ligne en pointillés rouges représente les valeurs de $T_F^\circ$ pour le taux de refroidissement utilisé par convention (10°C/Ma). Modifié d'après Reiners et al. 2005, les valeurs de $T_F^\circ$ pour GHe sont calculées d'après la formule de Dodson (1973) .....	p.74
Figure III.12 : Modélisations sur HeFTy (Ketcham et al., 2005) et présentation de l'influence de différent chemin temps – température sur la distribution des longueurs et âge AFT. A = refroidissement continu et uniforme relativement lent, la distribution des longueurs s'étale	



légèrement vers les traces les plus courtes ; B = deux chemins de refroidissement continu constitué d'un même épisode de refroidissement brutal plus ou moins récent ce qui a pour effet de modifier l'âge AFT et légèrement la distribution des longueurs, plus l'histoire à basse température est longue plus la distribution se resserre, tandis que la longueur moyenne est identique ; C = deux histoires 'anciennes' différentes mais une histoire 'récente' commune amenant à un jeu de données similaire illustrant l'influence de la durée de résidence dans la zone de cicatrisation partielle qui se traduit par un étalage important de la distribution des longueurs évoluant vers une distribution bimodale; D = pour un même chemin, deux valeurs de  $D_{par}$  différentes ce qui a pour effet de changer l'âge AFT et la distribution des longueurs, le  $D_{par}$  plus élevé se comportant comme si  $T_F^\circ$  était plus élevée conservant ainsi les traces plus anciennes et l'empreinte d'une histoire en deux épisodes ..... p.78

Figure III.13 : Présentation des échantillons d'oxy-hydroxydes de fer analysés en (U-Th)/He et de leur échantillonnage. La distinction entre domaine zoné et domaine plus homogène de la goethite massive (H3-Gth) s'accompagne d'un assombrissement de la goethite de l'éponte vers le centre du filon..... p.81

Figure IV.1 : Haut Atlas de Bouarfa (Bouarfa High Atlas ; BHA) : A = Carte géologique simplifiée du Maroc Oriental présentant la localisation des logs de forages étudiés et les transects de digitalisation de l'interface socle/couverture ; B = profil topographique du BHA..... P.88

Figure IV.2 : Carte géologique du front Nord du Haut Atlas de Bouarfa modifiée d'après la carte au 1:200 000 de Chefchaoui et al. (1963)..... p.89

Figure IV.3 : Schéma sur un fond de photos Google Earth illustrant les principaux dépôts et structures observés et la topographie dans la région de Bouarfa, au Nord du BHA ..... p.90

Figure IV.4 : Projection Google Earth du Jbel Bou Moktha illustrant l'inversion des séries et le dédoublement sur le versant Sud ; B = Versant sud de l'anticlinal de Jbel Bou Mokhta. Les séries, très déformées forment des lentilles et crochons illustrant un régime compressif..... p.91

Figure IV.5 : Observations des lentilles de conglomérat cénozoïque ; A = lentilles conglomératiques renversées fortement déformées ; B = photos illustrant le caractère polygénique des clastes décimétriques arrondis pris dans le conglomérat (gauche) et la fracturation qui les affecte (droite); C = miroir de faille recoupant l'ensemble d'une lentille sur lequel figurent des stries à pitch  $90^\circ$  sur un miroir de faille sub-vertical. Les mesures de pendage et pitch réalisées sur un ensemble de plan des conglomérats ont permis d'établir le tenseur de contrainte..... p.92

Figure IV.6 : Photo orientée vers le Nord du NAF illustrant la formation du Jbel Akhdar dominant les Hauts Plateaux et les séries Cénomano-Turonien (localisée sur la figure IV.2)..... p.93

Figure IV.7 : Exemples de failles normales métriques à décimétriques dans les séries du Sinémurien d'Hamaraouet. Sur les photos le N est à gauche. A : Photo prise au Nord d'Hamaraouet dans les niveaux gréseux du Sinémurien ; B : Photo prise au Sud d'Hamaraouet dans les séries dolomitiques du Sinémurien ; C = Photo prise plus à Hamaraouet dans les sables du Sinémurien ; localisation des clichés sur la figure IV.3..... p.93

- Figure IV.8 : Log de Tendirara (forage TED-102bis, localisation figure IV.1) à gauche et log synthétique de Bouarfa (modifié d'après Salahane, 1978 et observations de terrain) à droite. .... p.95
- Figure IV.9 : A : Schéma d'interprétation de l'héritage structural du domaine de Bouarfa, cette situation devant correspondre au Lias (Pliensbachien ?) ; B = coupe géologique interprétative du front nord atlasique de Bouarfa (localisation Fig. IV.3) et estimation de l'ampleur du raccourcissement. .... p.96
- Figure IV.10 : A : Cliché orienté vers l'Est du Jbel Rhals. B : Altitude de l'interface socle/couverture mésozoïque dans de plaine de Tamlelt (Haut Atlas de Bouarfa, localisation Fig. IV.1). .... p.98
- Figure IV.11 : Altitude de l'interface socle couverture le long de différents transects dans le Haut Atlas. Les profils de Bou Anane, Choubert (1962), Poisson et al. (1998) et Teixell et al. (2003) sont réalisés à partir des coupes géologiques. Les profils ont été ajustés horizontalement sur les positions du SAF et du NAF. .... p.98
- Figure IV.12 : A = Localisation du profil topographique des Hauts Plateaux (en rouge) sur un schéma structural du Maroc atlasique, O = Oujda, T = Tendirara et Bo = Bouarfa ; B = Profil topographique N-S du domaine des Hauts Plateaux. .... p.99
- Figure IV.13 : Présentation des forages des Hauts Plateaux nivelés au toit du Jurassique. Les localisations de ces forages se situent figure IV.1 (modifié d'après Taki, 2012). .... p.101
- Figure IV.14 : Modèle de mise en place des principaux fossés subsidents au Trias ..... p.102
- Figure IV.15 : Données TBT sur apatite localisées sur un fond topographique illustrant les contrastes topographique et la frontière naturelle entre les Hauts plateaux et le BHA. .... p.104
- Figure IV.16 : Distribution des âges (U-Th-Sm)/He en fonction des teneurs eU. .... p.106
- Figure IV.17 : Modélisation directe de l'échantillon TEND et comparaison des données mesurées (Obs) et résultats calculés par la modélisation (Préd). La non reproduction des données mesurées indique que l'histoire thermique est plus complexe que supposée en utilisant les données de terrain. .... p.108
- Figure IV.18 : Histoires thermiques proposées par l'inversion des données AFT et AHe de TEND sur QTQt utilisant le modèle de création/cicatrisation des défauts de Gautheron et al., (2009). 3 états de contraintes différents sont proposés, en bas de chaque modèle la comparaison de l'histogramme des longueurs de trace mesurées et des courbes de distribution de traces prédites ; comparaison âges mesurés et âges prédits. .... p.110
- Figure IV.19 : Histoires thermiques proposées par l'inversion des données AFT et AHe de TEND sur QTQt utilisant le modèle de création/cicatrisation des défauts de Flowers et al., (2009). 3 états de contraintes différents sont proposés, en bas de chaque modèle la comparaison de l'histogramme des longueurs de trace mesurées et des courbes de distribution de traces prédites ; comparaison âges mesurés et âges prédits. .... p.111
- Figure IV.20 : Histoires thermiques proposées par l'inversion des données AFT et AHe de B.Arfa-S sur QTQt utilisant le modèle de création/cicatrisation des défauts de Gautheron et al., (2009). 3 états de contraintes différents sont proposés, en bas de chaque modèle la

comparaison de l'histogramme des longueurs de trace mesurées et des courbes de distribution de traces prédites ; comparaison âges mesurés et âges prédits. .... p.112

Figure IV.21 : Histoires thermiques proposées par l'inversion des données AFT de B.Arfa- $\gamma_1$  sur QTQt. 3 états de contraintes différents sont proposés, en bas de chaque modèle la comparaison de l'histogramme des longueurs de trace mesurées et des courbes de distribution de traces prédites. .... p.113

Figure IV.22 : Histoires thermiques proposées par l'inversion des données AFT et AHe de B.Arfa- $\gamma_2$  sur QTQt utilisant le modèle de création/cicatrisation des défauts de Gautheron et al., (2009). 3 états de contraintes différents sont proposés, en bas de chaque modèle la comparaison de l'histogramme des longueurs de trace mesurées et des courbes de distribution de traces prédites ; comparaison âges mesurés et âges prédits. .... p.114

Figure V.1 : Schéma structural du domaine de Bouarfa et localisation des domaines d'étude (H1 à 4 = minéralisations de la corniche d'Hamaraouet ; HB1 = indices mineurs de minéralisation entre Aïn Béida et Hamaraouet ; 63 = galerie minéralisée n°63 ; AB = mine principale d'Aïn Béida). .... p.118

Figure V.2 : Log général de la région du nord du Tamlelt (gauche) et log levé à Hamaraouet près de H1 (droite). .... p.119

Figure V.3 : Présentation des faciès du socle paléozoïque et des arkoses inférieures du Permo-Trias. A= Panorama N-S présentant le relief paléozoïque à l'ouest d'Hamaraouet et les arkoses supérieures en discordance sur celui-ci ; B&C = observation microscopique en lumière naturelle polarisée non analysée (LPNA ; en haut) et analysée (LPA ; en bas) d'un échantillon (*Socle H*) du socle paléozoïque ; D=observation en cathodoluminescence (CL) du socle paléozoïque (échantillon : *Socle H*) ; E&F= observation de terrain des niveaux sablo-conglomératiques du Permo-Trias, sur la photo E se distinguent les alternances de niveaux sableux, bien lités, et conglomératiques gris-rose dont la photo F est un zoom mettant en évidence la forme sub-anguleuse et la variété lithologique des galets. .... p.121

Figure V.4 : Dolomite composant les bancs pluri-métriques de l'unité 1 (BBL2): A = observation en LPNA ; la dolomite est microcristalline et sombre, de nombreux éléments apparaissent tels que des grains détritiques (quartz, feldspath) et pellets ; B : observation en CL de A, deux phases carbonatées apparaissent, aux teintes voisines, l'une est un peu plus orangée et forme une phase de liaison tandis que l'autre, rouge, compose les pellets ; C= image BSE d'un pellet obtenue au MEB montrant 4 phases de carbonate, Dol b = dolomite de blocage, Dol L = dolomite en liaison, Cal = calcite ; D = image MEB-BSE Dol b légèrement plus claire que Dol L est un peu plus riche en Mn, formation d'oxy-hydroxyde de Fe tardif associé à une dédolomitisation par la calcite terminale. .... p.123

Figure V.5 : Dolomite composant les bancs métriques de l'unité 1 (Dol-c1): A = échantillon de dolomie (Dol-c1) présentant une partie altérée légèrement bicolore et une partie fraîche blanchâtre. B= observation en lumière réfléchie polarisée analysée (RPA), la partie altérée où se distinguent des zonations dans la dolomite correspond à une zone dendritique; C: observation de CL, un feldspath potassique détritique apparaît sous la forme d'un petit point bleuté, entouré par la dolomite micro-saccharoïdale qui montre des teintes rouges ternes. D= image en électrons rétrodiffusés (BSE) obtenue au microscope électronique à balayage (MEB) sur laquelle les cristaux de dolomite montrent une zonation avec un

cœur « alvéolé » riche en impuretés (Dol-c1-1) et une bordure externe plus euhédrale (Dol-c1-2), une microporosité est également visible (V=vide) ; E= spectres EDS du cœur riche en impuretés de la dolomite micro-saccharoïdale (rouge) et la bordure (bleu) plus pure et légèrement plus manganésifère. .... p.124

Figure V.6 : Barres dolomitiques de l'unité de dolomie « chocolat » 2 et principaux macro-faciès. A la base, les sables arkosiques à lentilles gypseuses puis passage à des niveaux plus carbonatés. Les premières barres dolomitiques sont décimétriques et riches en éléments détritiques (voir figure V.7). Puis vient un niveau fortement recristallisé à Hamaraouet et correspondant à la barre massive pluri-métrique (voir figure V.8) Au dessus se trouvent des niveaux à ooïdes passant parfois à des dimensions pisolithiques. Ces niveaux alternent avec des dépôts plus laminés (figure V.9). .... p.125

Figure V.7 : Description des faciès gréseux à la base de l'unité 2 : A à E = échantillon (J2-2) de grès cimenté par de la dolomite (Dol1a) ; A = photo en lumière naturelle polarisée non analysée (LPNA) montrant la classification des éléments silicoclastiques à l'intérieur de la roche ; B = observation de A en CL indiquant la présence d'une phase carbonatée homogène fortement luminescente ; C = photo en lumière naturelle polarisée analysée (LPA) ; D = photo en LPNA montrant un fantôme de foraminifère avec dans les loges précipitation de dolomite grossière. E = Image BSE obtenue au MEB montrant le ciment dolomitique (analyse EDS à droite) et des éléments détritiques fortement altérés (Orth=orthose ; Ox Ti = oxyde de titane ; PhyllFeMg = phyllosilicate ferromagnésien). F et G = échantillon de dolomie gréseuse (Dol-C2-1) observé en LPNA (F) et CL (G) (V = vide) ..... p.126

Figure V.8 : Présentation des faciès composant la dolomie massive de l'unité « chocolat » 2 : A1&2 = échantillon provenant de la base de la dolomie massive (BBL6) observé en LPNA (A1) et CL (A2) ; B1&2 = échantillon provenant de la dolomie massive (figure 6 ; Dol-C2-D2a) observé en LPNA (B1) et CL (B2) ; C1,2&3 = échantillon provenant de la partie supérieure de la dolomie massive (Dol-C2-D3) observé en LPNA (C1), LPA (C2) et CL (C3) ; Dol = dolomite ; sac = saccharoïde ; Orth = Orthose ; Cal = calcite ..... p.127

Figure V.9 : Présentation des faciès composant la dolomie à pisolithes et structures microbiennes. A1 à 3 = échantillon (Dol-C2-2) provenant des niveaux pisolithiques à patine sombre. A1 = observation en LPNA ; A2 = observation en LPA ; A3 = observation CL (contrastes forcés et teintes rouge atténuées sur Photoshop) ; B1 à 3 = échantillon provenant de la dolomie à patine rosé ; B1 = photo en LPNA ; B2 et B3 = photo en CL ..... p.129

Figure V.10 : Images BSE des faciès à pisolithes obtenues au MEB. A = Image de l'intérieur d'une pisolithe recoupée par une veine de calcite ; B = exemple de la fraction détritique très altérée (Ox Ti-Fe = oxyde de Fer-titane ; Ox Ti-(Fe) = oxyde de titane appauvrie en fer) ; C = Dolomite de blocage en comblement de la porosité. .... p.130

Figure V.11 : Présentation des niveaux à birds-eyes (sommet du log d'Hamaraouet) : A1, 2 et 3 = niveau métrique à patine sombre (Dol-C2-D6) ; A1 = photo en LPNA où apparaissait un effacement partiel des éléments sédimentaires ; A2 = photo en LPNA illustrant le passage d'une dolomite trouble à une dolomite en beaux rhomboèdres limpides ; A3 = photo en CL indiquant que la dolomite trouble présente des zonations mal définies tandis que la dolomite limpide est plus sombre mais mieux zonée ; B1, 2 et 3 = niveau lité décimétrique formant la fin de l'unité de dolomie « chocolat » 2 (Dol-C2-D7) ; B1 = photo en LPNA où ; B2 = photo en LPNA ; B3 = photo en CL ..... p.131

Figure V.12 :Faciès observés dans le secteur de la galerie 63. A = entrée de la galerie 63 dans les bancs des faciès à birds-eyes ; B = Au dessus de A, bancs calcaires à patine grise claire veinés de fentes de tension en échelon remplies de calcite (ces fentes sont également recoupées de joints stylolithiques) ; C= faciès pisolithiques et à laminassions microbiennes ; D1 = faciès bigarré à oncolithes (voir figure V.13), la partie dolomitique (HB1-Dol 1) comportant un ciment claire et la partie beige claire calcitique (échantillon HB1-Dol 2) étant marquée d'un ciment sombre ; E = échantillon (HB1-Dol 3) prélevé dans une partie stratigraphiquement inférieure à C et D dans la région de la galerie 63, cette dolomite présente une texture grenue uniforme. .... p.132

Figure V.13 : Observation microscopique des faciès oncolithiques bigarrés de HB1. A1,2&3 = échantillon HB1-Dol1 représentant la partie dolomitique ; A1= observation en LPA ; A2 = observation en CL, la flèche indique une porosité secondaire remplie de dolomite en ciment. La calcite se présente en remplissage de porosité et a une faible luminescence verdâtre (Cal = calcite ; Dol = dolomite ; Feld = feldspath alcalin) ; A3 = zoom de A2 sur la transition de la dolomite en ciment avec des zonations verdâtres fortement altérées à la dolomite baroque en blocage ; B1&2 = échantillon HB1-Dol2 représentant la partie calcitique, zone à ciment sombre ; B1 = observation en LPNA ; observation CL, une phase de calcite tardive dominante, apportée via des fractures, à luminescence jaune vif, remplace la dolomite préexistante..... p.133

Figure V.14 : Faciès dolomitique grenu (HB1-Dol 3) d'HB1 ; A = photo prise en LPA montrant la présence de dolomite saccharoïdale et les rhomboèdres millimétriques de la dolomite grossière et ses surcroissances à extinction roulante ; B = photo d'une observation CL montrant que la dolomite grossière ne présente aucune zonation, la dolomite baroque de blocage en surcroissance présente des zonation, la dolomite de blocage anhédrale est éteinte ; C= photo d'une observation en LPNA ; D = photo d'une observation en CL, les rhomboèdres millimétriques et ses surcroissances zonées sont recoupées par des fractures remplies de la dolomite de blocage éteinte. .... p.134

Figure V.15 : Observations faites vers le sud de la corniche d'Hamaraouet, en se rapprochant de l'accident d'Aïn Béida. A = importante bréchification entraînant la remobilisation de clastes de dolomie chocolat pris dans un ciment calcitique à concrétions rubanées ; B= Faciès à « birds-eyes » toujours présent et qui forme un repère pour nous dans la série. Il est veiné par une phase de calcite sombre. C = Faciès d'Hamaraouet très recristallisé, sous les niveaux à « birds-eyes », à surface polie, veinés de calcite sombre ; D1&2 = Faciès du Sud d'Hamaraouet (HAMSW13) montrant que ceux-ci sont affectés par de nombreuses transformations dont la présence de stylolithe, observée en LPA (D1) et CL (D2). .... p.135

Figure V.16 : Observations de l'unité arkosique supérieure du Pliensbachien à Hamaraouet ; A = Panorama illustrant la puissance de la série plienschbachienne qui repose en discordance sur les bancs dolomitiques de la série sinémurienne d'Hamaraouet, un zoom sur les séries permet de faire ressortir les rides qui se dessinent par des liserés claire dans les sables à granulométrie de sable grossier à fin ; B = blocs de granitoïdes dans la série arkosique supérieure (échantillons B.Arfaγ1 et B.Arfaγ2) ; C = lentilles gréseuses à la base de la série arkosique supérieure de Hamaraouet..... p.138

Figure V.17 : Minéralisation de la corniche d'Hamaraouet (H1/4 ; nord, près du log d'Hamaraouet figure 2) : A = présentation générale des trous d'exploitation, la présence de

minéralisation est annoncée par la présence de plaquage d'oxy-hydroxyde de fer botryoïdaux ou marqués de stries. B = Occurrence d'oxydes de manganèse en amas cryptocristallins de couleur uniforme bleutée, entourée d'une couche rouge uniforme et recoupée de dolomite laiteuse ; C = toit des trous d'exploration tapissé d'oxy-hydroxydes de fer botryoïdaux recoupés de phases de calcite et dolomite baroque. .... p.140

Figure V.18 : Minéralisation de la corniche d'Hamaraouet (H2/4 ; nord, au sud du log d'Hamaraouet figure 2) : A = filon horizontale d'oxyde de manganèse associée à une dolomite grossière laiteuse ; B = domaine bréchifié sombre aux clastes dolomitiques bordés de dolomite et cimentés par une calcite anhédrate rubanée; C = imprégnation de la dolomie par la minéralisation; D = dalle à cristallisations sous abris noirs; E = facies à birds eyes calcitique et recristallisation sous abris de calcite sombre. .... p.141

Figure V.19 : Minéralisation de la corniche d'Hamaraouet (H3/4 ; la grande veine de goethite). A/B = toit/base de la veine de goethite et minéralisation en oxyde de manganèse en mamelons ; C = Zone bréchique minéralisée en manganèse ; formant de concrétions, et bordée d'une couche d'oxy-hydroxyde de fer ; D = Veine de goethite surplombée d'une formation bréchique ; E = Veine de goethite réduite, toujours associée à une brèche ; F = indices d'hématite botryoïdale en stockwerk. .... p.142

Figure V.20 : Echantillons provenant de la minéralisation de la corniche d'Hamaraouet (H3/4)..... p.143

Figure V.21 : Minéralisation de la corniche d'Hamaraouet (4/4, au Sud, près de la faille d'Aïn Béida).. p.144

Figure V.22 : Minéralisation massive et en filon de Mn et Fe de la galerie 63 à Hamaraouet; A = minéralisation massive d'oxydes de manganèse (63-01) encaissée par la dolomie « chocolat » 2 dont les teintes parfois très marron-rouge suggèrent une légère imprégnation en oxy-hydroxyde de fer ; B= au toit, contact entre l'encaissant dolomitique veiné de carbonates et le corps minéralisé (oxy-hydroxyde de fer) ; C = veine d'oxy-hydroxyde de fer botryoïdal et carbonates recoupant la minéralisation de manganèse et associés à des niveaux rouges uniformes ('couches rouges') ; D = dans la partie enrichie en oxy-hydroxydes de fer, des veines/poches tapissées de dolomite laiteuse et remplies d'une association de calcite et oxydes ; 63-04 = échantillon illustrant la perturbation de la minéralisation en oxyde de manganèse à structure en dentelle par une phase de calcite tardive. .... p.145

Figure V.23 : Indices de minéralisations mineures dans le secteur d'HB1 ; A = minéralisation d'oxyde de manganèse lenticulaire dans la dolomie. La minéralisation qui imprègne la dolomie est principalement composée d'oxyde de manganèse en baguettes à structure géodique (HB1-Min) ; B = minéralisation en fins niveaux imprégnant la dolomie qui ici est très poreuse et présente un faciès plus proche de l'unité de dolomie « chocolat » 1. .... p.146

Figure V.24 : Présentation de la minéralisation d'Aïn Béida. A = panorama E-W de la mine d'Aïn Béida qui exploitait la minéralisation présente dans le Sinémurien carbonaté, bien plus puissant qu'à Hamaraouet ; B = minéralisation d'Aïn Béida présent à l'entrée de la mine, sans organisation précise à cette échelle la minéralisation se présente comme un dépôt rubané alternant brun avec grisâtre métallique et recoupée par une phase de dolomite. .... p.147

Figure V.25 : Observation des phases minérales composant la minéralisation d'Aïn Béida ; A = scan de la lame mince de Béida 2 où apparaît clairement l'aspect rubané de la minéralisation de manganèse et les fractures minéralisées en carbonates qui la recoupe ; B = photo en

LRPNA permettant de faire la distinction entre phases d'oxy-hydroxydes de manganèse et les carbonates associés aux fractures qui recourent la minéralisation ; C = Image MEB-BSE montrant dans la même zone que B les mêmes phases en mettant en évidence l'hétérogénéité chimique entre les différents carbonates ainsi que le Mn carbonates (ou Ca-rhodochrosite) imprégnant la dolomite plus pauvre en Mn, sombre, 3 spectres de MEB-EDS permet de mettre en évidence que cette distinction est due à des concentration variables en Mn ; D = Zoom de C explicitant la relation entre les phases carbonatées et indiquant également que la manganite est imprégnée par la phase de carbonates de Mn ; E = caractérisation des phases carbonatées en cathodoluminescence (Dol G = dolomite grossière, voir texte)..... p.152

Figure V.26 : Description de la dolomite grossière composite (Dol G) et ses relations avec les oxy-hydroxydes de fer ; A = Photo en CL montrant la Dol G, rouge vif et de petits rhomboédres annexes, entourés d'une phase de calcite, jaune, en ciment et recoupant la minéralisation ; en haut à gauche de l'image est illustré la relation entre les filons de Dol G et les rhomboédres millimétriques à bords non plans ; B = Image MEB-BSE de A illustrant l'hétérogénéité de Dol G et le fait que sa bordure est plus lourde (plus riche en Mn) ; C = photo en CL illustrant une Dol G en filon associée à un ensemble calcite + oxy-hydroxyde de fer, mais aussi une terminaison terne de la Dol G qui rappelle les teintes ternes de la Dol3 ; D = image MEB-BSE d'un zoom de C où l'on distingue la Dol 3 riche en Mn, homogène contrairement à Dol G, la précipitation d'oxy-hydroxyde de fer se fait en remplacement de cette Dol 3 spécifiquement (Dol G plus épargnée). ..... p.153

Figure V.27 : Diffractogramme de Béida 2 et diffractogrammes permettant l'identification des phases minérales principales. Un zoom en haut à droite sur les angles 28 à 35 2 $\theta$  permet de montrer la distinction des deux phases de dolomite, le pic principal de la rhodochrosite ainsi que le large pic à 2,69Å attribuable à une conjugaison d'hématite et de goéthite..... p.154

Figure V.28 : Images MEB-BSE des phases minérales rencontrées à la minéralisation d'Aïn Béida dans les zones riches en carbonates (*Béida 2*) et de leurs relations texturales. A = Manganite en déséquilibre avec la dolomite grossière (Dol G) ; B = Carbonate de manganèse (Ca-Rhodochrosite) recoupant Dol G et en altération de manganite ; C = taille variable des cristaux de manganite (Mn) et aspect lenticulaire, parfois en relation avec de l'Hausmannite (Hs) et en déséquilibre avec les carbonates de manganèse tardifs ; D = Images présentant les principales phases observables dans les parties riches en carbonates d'Aïn Béida ; E = Hausmannite saine protégée de l'altération par la manganite qui l'entoure ; F = Barite en crête de coq associée à une phase de manganite et une phase de carbonate de manganèse plus tardive..... p.155

Figure V.29 : Observation de la pyrolusite (Pyro) dans les niveaux grisâtres (*Béida 1*) ; Pyro p = pyrolusite en baguettes prismatiques ; Pyro $\mu$  = pyrolusite microcristalline ; A et B = observation sur un plot en résine de Béida 1 en lumière polarisée réfléchie (LRPNA, A) et polarisée analysée (LRPA, B), la flèche grise indique la pyrolusite bien automorphe en baguette blanche et à éclat métallique en lumière réfléchie, la flèche blanche indique une pyrolusite moins uniforme à réflexion jaunâtre, et à gauche de l'image une pyrolusite microcristalline en fine baguette. C = observation BSE où la pyrolusite en feuillets est recoupée par un filonnet de pyrolusite plus homogène ; F = image BSE : la pyrolusite prismatique trapue passant d'une structure à débit en feuillets à une texture plus cohésive, uniforme, ces textures sont suivies d'une phase xénomorphe d'hollandite en remplissage de porosité..... p.156

- Figure V.30 : Diffractogramme de Béida 1 en noir et diffractogramme après une chauffe à 1000°C durant 16h en rouge. En dessous exemple de diffractogrammes de pyrolusite de référence. p.157
- Figure V.31 : Phases d'oxy-hydroxydes de manganèse des minéralisations en amas d'Hamaraouet dans les parties grisées strictement ; A,B et C = observation de *H1-Min2* (H1) ; A = observation en LRPNA d'une lame polie présentant les différentes phases d'oxy-hydroxydes de manganèse, celles-ci sont très imbriquées et leur localisation est morphologiquement liée aux carbonates préexistants ; B = zoom de A, la cryptomélane et la pyrolusite sont géométriquement associées tandis que l'hausmannite est associée géométriquement à la chalcophanite ; C = observation au MEB-BSE montrant que la chalcophanite très finement cristallisée précipite à la place de l'hausmannite uniforme en blanc sur l'image ; D et E = observations de *H2-Min8* (H2) ; D = photo en LRPNA présentant les couches de croissance d'une goethite botryoïdale associée à de la pyrolusite et du cryptomélane qui semble se déposer après la goethite, une phase de dolomite suit également la goethite ; E = photo en LRPA où il est possible d'observer sur l'hausmannite deux familles de clivages..... p.160
- Figure V.32 : Différentes textures de MnO<sub>2</sub> observées dans les minéralisations en amas de Hamaraouet. A et B = observations en LRPNA et BSE d'un échantillon de la galerie 63 (63-1) ; A = texture fusiforme et aiguilles à la base donnant un aspect en dentelle ; B : comparaison de pyrolusite à texture en micro-feuillets planaire donnant une réflexion plus faible du fait de ces aspérités, en association avec la pyrolusite à texture fusiforme ; C,E&F = images BSE d'un échantillon provenant des trous d'exploitation de Hamaraouet (H1-MinMnFe) où la partie grisée est dominée par des phases de MnO<sub>2</sub> et de carbonates associés à de l'hausmannite, on y observe principalement des cristaux fusiformes plus ou moins bien développés ; D = photo en CL présentant les phases carbonatées en association avec les cristaux fusiformes ; G = observation en LRPNA présentant une phase de pyrolusite entourant un micro-botryoïde de goethite dans la galerie 63. .... p.161
- Figure V.33 : Diffractogramme de *H1\_Min2*, un échantillon d'un niveau gris à oxy-hydroxyde de manganèse provenant de la minéralisation massive de Hamaraouet (H1). En dessous se trouvent certains diffractogrammes de référence pour des phases particulièrement bien visibles dans cet échantillon..... p.162
- Figure V.34 : Diffractogramme de *63-01*, un échantillon des niveaux gris à oxy-hydroxyde de manganèse provenant de la minéralisation stratiforme de la galerie 63. En dessous se trouvent les paramètres des pics de la pyrolusite. .... p.162
- Figure V.35 : Spectres Raman de l'hausmannite obtenus via un rayonnement à 532 nm de Hamaraouet comparés à un spectre d'hausmannite de référence provenant de la base de données de Ruff (R04091, Allemagne). La puissance du rayon monochromatique est atténuée au dixième (D1) ou au centième (D2) de sa puissance initiale (92 mW). .... p.163
- Figure V.36 : Spectres Raman des différentes textures de pyrolusite/MnO<sub>2</sub> dans les minéralisations riches en hausmannite (*H1-Min2*) et minéralisations riches en MnO<sub>2</sub> (*63-01*) comparés à des spectres de la base de données Ruff (R50552) et (1) = Julien et al, 2002. Les traits en pointillés rouges sont localisés aux bandes de résonance caractéristiques de la ramsdellite (noter les symétries concernées). .... p.164
- Figure V.37 : a) Spectres Raman de la cryptomélane dans les niveaux gris de Hamaraouet (H1, *H1-Min2*) et dans les niveaux bréchiques associés à la grande veine de goethite (H3, *H3-*



*Brèche-Min*), en dessous les références de la base de données Rruff ; b) Exemple de spectre obtenu lors d'une analyse MEB-EDS sur une phase de cryptomélane observée à Hamaraouet (image BSE de l'échantillon *H1-Min2* à l'endroit de l'analyse). ..... p.165

Figure V.38 : Spectre Raman des analyses de la chalcophanite de Hamaraouet..... p.167

Figure V.39 : Minéralogie des couches rouges (échantillon HAMOxMn) ; A = Photo en CL (teintes rouges diminuées sur Photoshop pour faire ressortir les teintes mineures) montrant la déstabilisation de la dolomite 2 (Dol 2) bien zonée par la dolomite G (Dol G) qui précipite également dans les vides, cette déstabilisation s'accompagne de la précipitation d'hématite en micro-feuillets, des rhomboèdres de dolomite grossière (Dol G) pouvant être zonée mais à teinte rouge orangée résultant des transformations dolomitiques ; B = photo en LPNA de A indiquant bien la distinction texturale entre Dol 3, limpide, et Dol G plus tachetée, avec des cristaux d'hématite associés rendant certaines dolomites (Dol G) opaques ; C = Image BSE indiquant la précipitation d'hématite en micro-feuillets en remplacement de Dol G et dans les zones associées à de la calcite éteinte en CL (Cal é) ; D = image BSE d'un vide rempli d'une dolomite en micro-rhomboèdres zonés, éteinte en CL (Dol 5) et de la Cal é, autour la pyrolusite fusiforme semblant altérée ; L\_4°-90°\_17h\_couche rouge = Diffractogramme d'une poudre de couches rouges présentant deux minéraux principaux, la dolomite et de l'hématite ; E = image BSE d'une illite dans les couches rouges ; F = image BSE de cristaux d'apatite dans la dolomite. .... p.170

Figure V.40 : Oxy-hydroxydes de fer massif de la minéralisation d'Hamaraouet ; A = scan de la lame mince J2M8 indiquant la présence de goethite (Gth, entourant des clastes de dolomie et recoupée par des filons dolomitiques ; B = photo CL, à gauche, et en LPA à droite, montrant deux types de filons, l'un (Dol Gb) en association avec une génération de goethite (Gth 1b) l'autre (Dol Gb), la recoupant, en association avec une seconde génération de goethite (Gth 2) et composées de nombreuses phases dolomitiques en rhomboèdres visibles en CL ; C = photo LPNA indiquant la dualité des textures d'une dolomite riche en impuretés venant déstabiliser une dolomite précoce en rhomboèdres et la destabilisation/précipitation de goethite liées aux phases dolomitiques ; D1 = image MEB-BSE indiquant la déstabilisation d'une dolomite en rhomboèdres (Dol 3c ; rouge terne en CL) par une dolomite riche en impuretés, à l'intersection de petits cristaux d'hollandite précipitent et une phase de goethite filandreuse précipitant sélectivement dans la zone à Dol 3c et qui suit une goethite colloforme (Gth1a&b) ; D2 = analyse MEB-EDS des goethites indiquant bien une homogénéité des éléments présent mais une variation relative des concentrations; E = photo CL (échantillon 63\_04) d'une goethite colloforme recoupée par des veines de dolomite et calcite dont les orientations sont indiquées par des flèches, la calcite altérant la pyrolusite qui borde les rhomboèdres grossiers eux-mêmes se déposent après la goethite, la notation « » indiquent des phases altérées dont on n'observe plus les zonations; F = Image MEB-BSE illustrant la relation entre la pyrolusite et la calcite tardive; G = photo LRPNA des phases d'oxy-hydroxydes de fer composant l'échantillon H1-MinFe4 (figure V.17) à texture en aiguilles en gerbe (hématite Hém 1) à baguettes monocliniques (Gth p). .... p.171

Figure V.41 : Minéralogie de brèches non minéralisées (A, B1 et B2) et minéralisées (C, D, E et F) ; A, B1 et B2 = observation d'un échantillon (H2-Br-Dol) de brèche non minéralisée observée à H2. A = observation macroscopique de l'échantillon H2-Br-Dol, mettant en évidence les clastes anguleux de dolomie très recristallisée, bordées d'une dolomite laiteuse isopaque parfois discontinue en raison du ciment sombre qui la recoupe. B =

photo LPNA (B1) et CL (B2) montrant le passage de la dolomie, composée d'une phase de dolomite saccharoïdale, à la bande laiteuse, principalement composée de dolomite baroque, et entourée par le ciment calcitique éteint en CL; C, D, E et F = observations en CL (C) et MEB-BSE (D, E et F) d'échantillons (*HAMBHaldes* et *HAMB1*) minéralisés principalement en Fe..... p.175

Figure V.42 : Pyrolusite en mamelon à la base de la goethite massive (H3) et sa relation avec l'encaissant dolomitique ; A = Scan de la lame mince de l'échantillon HAMB2 ; B = Image MEB-BSE montrant la pyrolusite en imprégnation de la dolomite, laissant toutefois la zone assez poreuse, et moulant la dolomite grossière (Dol G) en remplissage de fracture ; C = photo en CL montrant l'altération de la Dol2, en rhomboèdres jaune-verdâtre à bordures sub-planes, par la Dol G orangée et très trouble, une phase de calcite terne en CL ; D = image MEB-BSE indiquant la pyrolusite sub-prismatique entourant la Dol G elle-même altérée par la calcite, les rhomboèdres sont entourés d'un tapissage de phyllosilicates et d'apatites ; E = phase de pyrolusite à texture en feuillets, entourée par une phase d'apatites + phyllosilicates ; F = photo en LRPA montrant deux textures de pyrolusite, l'une en micro-baguettes désorientées et l'autre en baguettes prismatiques millimétriques, aciculaires. .... p.176

Figure V.43 : Diffractogramme de l'hématite botryoïdale en stockwerk (sur poudre). .... p.177

Figure V.44 : Diffractogramme de la minéralisation bréchique minéralisée en manganèse (Brèche\_Min)..... p.177

Figure V.45 : Minéralogie des minéralisations bréchiques minéralisée en manganèse ; A = scan d'une lame mince de l'échantillon *Brèche\_Min* illustrant le fait que la minéralisation se développe autour d'un claste de la dolomie chocolat 2 (aspect orangé et mouchetures) lui-même bordé par une dolomite laiteuse isopaque ; B = photo CL illustrant la discontinuité entre le claste dolomitique et la dolomite tardive qui l'entoure qui, bien que terne en CL n'est pas nécessairement riche en Mn, dans le claste se trouve une phase de dolomite à zonation jaune-verdâtre rappelant Dol 2 ; C = Image MEB-BSE sur laquelle il est possible d'observer de grandes plages de barite altérées par la phase de calcite éteinte (Cal é), une phase de dolomite microcristalline borde cette assemblage, ainsi qu'une large plage d'hausmannite qui semblait mouler la barite ; D = photo en CL illustrant la diversité dolomitique de l'échantillon, ici nous distinguons la Dol G, le plus souvent microcristalline mais laiteuse claire en LPNA, contrairement à Dol 1, de Dol G b qui forme des cristaux grossiers plus ou moins zonés à extinction roulante (baroque), cette DolGb est altérée par une phase de dolomite éteinte qui rappelle Dol m-r, à l'interface entre DolGb et Dol G se trouve des phases d'oxydes de manganèse, en bas à droite, pyrolusite ; E = image BSE illustrant la précipitation de DolGb dans ce qui semblerait être une porosité secondaire laissée par l'altération d'une phase d'hausmannite précoce ; une phase de pyrolusite est observable à l'interface entre ces deux dolomites ; F = image MEB-BSE où apparaît une succession hématite (vérifiée au Raman) ; Dol G et Dol 3, il est difficile dans ce domaine bréchique de définir la relation entre la dolomite et les phases minéralisées, d'autant que l'hausmannite automorphe est altérée par les carbonates voisins. .... p.178

Figure V.46 : Présentation des phases de manganèse secondaires dans les minéralisations bréchiques ; A = image MEB-BSE où figure l'altération de l'hausmannite et son remplacement partiel par une phase de chalcophanite dont un spectre EDS est présenté en C ; B = Image MEB-

BSE d'une association hausmannite, dolomite tardive grossière (Dol Gb et/ou Dol 3) et, associée à la pyrolusite, en blanc très claire, se trouve une phase d'hollandite ; en D se trouve un spectre EDS d'Hollandite s.l. observé dans la minéralisation bréchique..... p.179

- Figure V.47 : Observations des échantillons montrant de légers indices de minéralisation ; A, B, C et D proviennent de la même zone (H2) ; A = scan d'une lame mince de l'échantillon *H2-Dol-Min* où le développement filonien de la minéralisation est observable ; B, C et D = photo en CL ; B indique les phases observables dans l'encaissant dolomitique recristallisé ; C montre bien l'enchaînement des principales phases dolomitiques et la pyrolusite à l'interface entre Dol 3c et Dol 2 ; D montre le caractère filonien de Dol2 ; E, F et G sont des observations de la partie calcitique de HB1 ; E = Photo en CL montrant la calcite jaune qui imprègne tout l'échantillon et la pyrolusite en baguettes prismatiques géodiques ; F = image MEB-BSE où la calcite est en altération de la pyrolusite ; G = image en CL d'un échantillon à H2 où l'on peut observer une recristallisation sous abris associé à des oxy-hydroxydes de Mn ; la calcite jaune imprègne et recristallise toute la roche encaissante ; H = image MEB-BSE d'une phase de pyrolusite en sphérule, dans un indice de minéralisation en imprégnation de dolomie à HB1 (*HBI-Min2*). ..... p.181
- Figure V.48 : Séquence paragenétique de la minéralisation de manganèse de Bouarfa..... p.188
- Figure VI.1 : Carte géologique schématique du district minier de Bouarfa (d'après Pouit et Jouravsky, 1962) avec la localisation des échantillons analysés en roche totale indexés selon leur numéro d'analyse (voir tableau VI.1). ..... p.193
- Figure VI.2 : Spidergrammes normalisés à la croûte continentale supérieure des roches détritiques et du socle encadrant la minéralisation. .... p.194
- Figure VI.3 : Spidergrammes normalisés à la croûte continentale supérieure dans les carbonates hôtes. p.195
- Figure VI.4 : Matrice de Pearson calculée sur les éléments « majeurs » des carbonates encaissants. .... p.196
- Figure VI.5 : Spidergrammes des teneurs en éléments des terres rares normalisées à l'UCC dans les roches encaissantes du gisement de Mn..... p.196
- Figure VI.6 : Spidergrammes des minéralisations mineures en pyrolusite associées à de la dolomite tardive de fractures..... p.197
- Figure VI.7 : Spidergrammes des éléments des terres rares dans les minéralisations mineures en pyrolusite associées à de la dolomite tardive de fractures ..... p.198
- Figure VI.8 : Spidergrammes normalisés à la croûte continentale supérieure des minéralisations de Mn primitives d'Aïn Béida et d'Hamaraouet. .... p.199
- Figure VI.9 : Enrichissement en Zn, Sr et K caractérisant les minéralisations altérées. .... p.199
- Figure VI.10 : Spidergrammes des ETR normalisés à la croûte continentale supérieure des minéralisations de Mn d'Aïn Béida et d'Hamaraouet..... p.200
- Figure VI.11 : Spidergrammes normalisés à l'UCC des minéralisations en oxy-hydroxydes de fer. .... p.201

Figure VI.12 : Spidergrammes des ETR normalisés à l'UCC des minéralisations en oxy-hydroxydes de fer. ....	p.201
Figure VI.13 : ACPs réduites centrées sur les éléments traces dans tous les échantillons (A) et sans les deux échantillons les plus distincts (Socle-H et H3-Hém ; B). A gauche se trouve la projection des variables dans le plan factoriel F1-F2 et à droite la projection des individus dans le même plan.....	p.202
Figure VI.14 : Diagramme de Nicholson (1992) permettant une caractérisation géochimique des minéralisations. ....	p.204
Figure VI.15 : Distinction des minéralisations de Mn remobilisant une minéralisation primaire de Pb-Zn (Dubhite) et des minéralisations de manganèse d'autres origines.....	p.205
Figure VI.16 : Schéma d'interprétation résumant l'évolution des phases de dolomite principales de Bouarfa.....	p.206
Figure VI.17 : Distribution des teneurs en MnO et FeO de dolomites de contextes variés et notamment métallogéniques à partir de la bibliographie. Les valeurs avec des teneurs en FeO <L.D. n'apparaissent pas ici. La ligne en pointillé représente donc la limite inférieure des données que nous pouvons présenter dans cette figure. Le coefficient de corrélation sur l'ensemble des analyses de Bouarfa est calculé pour une loi de puissance. ....	p.211
Figure VI.18 : Distribution des dolomites selon leurs teneurs en éléments majeurs Ca, Mg et Mn. A = dolomites présentes en ciment dans la dolomie hôte ou dolomite composant celle-ci ; B = dolomite dans les fractures.....	p.212
Figure VI.19 : Evolution des teneurs en éléments majeurs dans la dolomite baroque de fracture (en haut à gauche image en cathodoluminescence de l'échantillon H2-Br-Dol). ....	p.212
Figure VI.20 : Spidergrammes des teneurs en éléments traces, normalisées à l'UCC, des phases de dolomite analysées au LA-ICP-MS .....	p.213
Figure VI.21 : Matrice de Pearson des teneurs en traces dans la phase "Dol 1". Une bonne corrélation ( $r > 0,7$ ) des éléments avec Ca et une mauvaise corrélation ( $r < 0,6$ ) avec un élément caractéristique de la fraction détritique tel qu'Al, sont des indices de l'intégration de ces éléments au carbonate lui-même. Ceci se vérifie pour Mn, Co, Cu, Sr, LoETR et U. ....	p.214
Figure VI.22 : Spidergramme des teneurs en ETR normalisées à l'UCC dans la « Dol 1 », mesurées dans trois échantillons.....	p.215
Figure VI.23 : Spidergramme des teneurs en ETR normalisées à l'UCC dans les phases de dolomite tardives, Dol 2, Dol G et Dol 3, mesurées dans trois échantillons.....	p.215
Figure VI.24 : Spidergramme des teneurs en ETR normalisées à l'UCC dans la Dol G associée à la brèche minéralisée associée à des oxydes de Mn et oxy-hydroxydes de Fe.....	p.215
Figure VI.25 : Valeurs des isotopes stables de l'oxygène et du carbone des échantillons des carbonates de Bouarfa (dolomite précoce à dolomite tardive et calcite). L'encadré délimitant les valeurs isotopique des carbonates marins au Jurassique est établie à partir des données de Veizer et al., 1999. ....	p.216

- Figure VI.26 : Résumé de la minéralogie des phases tardives de fractures et plus précisément de la goethite : A : schéma d'interprétation illustrant la succession minéralogique dans les fractures tardives d'Hamaraouet ; B : Photo en LRPA de la goethite massive zonée (H3-Gth-6) où figurent les alternances de zonations sombres et claires ainsi que la structure fibroradiée de la goethite. Des tâches claires apparaissent dans des zones où elles se concentrent et forment le cœur de nouvelles structures fibroradiées zonées. C : image BSE de la goethite massive zonée (H3-Gth-6) présentant une variation de la porosité de la goethite. Ici la porosité est très fréquente mais fine ; D = image BSE de la goethite massive homogène (H3-Gth-7) où la présence de tâche claire est plus rare et l'aspect plus lisse de la goethite dû à une porosité plus rare..... p.219
- Figure VI.27 : Représentation des teneurs en éléments majeurs et mineurs dans les principales phases d'oxy-hydroxydes de fer identifiées par leur texture. .... p.221
- Figure VI.28 : Matrice de Pearson sur tous les oxy-hydroxydes de Fe riches en  $Mn_2O_3$ t..... p.222
- Figure VI.29 : Matrice de Pearson sur les oxy-hydroxydes de fer riches en  $Mn_2O_3$ t et aux teneurs en  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  et  $CaO >L.D.$  (ce qui retire l'hématite spéculaire et une bonne partie des oxy-hydroxydes associés à de la dédolomitisation). .... p.222
- Figure VI.30 : Graphiques illustrant la dispersion et les relations entre les valeurs en  $Fe_2O_3$ t et les autres oxydes. Les barres d'erreur représentent la déviation standard instrumentale. Elles n'apparaissent pas lorsque celle-ci est trop faible par rapport à l'échelle des valeurs utilisées. .... p.224
- Figure VI.31 : Graphiques illustrant la dispersion et les relations entre les valeurs en  $Mn_2O_3$ t et les autres oxydes. Les barres d'erreur représentent la déviation standard instrumentale. Elles n'apparaissent pas lorsque celle-ci est trop faible par rapport à l'échelle des valeurs utilisées. .... p.225
- Figure VI.32 : Graphiques illustrant la dispersion et les relations entre les valeurs en  $SiO_2$  et les autres oxydes. .... p.226
- Figure VI.33 : Spidergrammes des teneurs en éléments traces normalisées à la croûte continentale supérieure dans les oxy-hydroxydes de fer associés à la minéralisation de manganèse de Bouarfa..... p.228
- Figure VI.34 : Spidergrammes des teneurs en éléments des terres rares normalisées à la croûte continentale supérieure, dans les oxy-hydroxydes de fer associés à la minéralisation de Bouarfa..... p.229
- Figure VI.35 : Spidergrammes des teneurs en éléments en traces normalisées à la croûte continentale supérieure, dans l'hausmannite d'Hamaraouet ..... p.232
- Figure VI.36 : Spidergrammes des teneurs en éléments des terres rares normalisées à la croûte continentale supérieure, dans l'hausmannite d'Hamaraouet. Les barres d'erreurs représentent la valeur de  $2*Standard\ Déviation$  □ ..... p.232
- Figure VI.37 : Représentation des teneurs en éléments majeurs et mineurs de la pyrolusite de différents domaines et textures..... p.235

- Figure VI.38 : Présentation des analyses sur les éléments en traces dans la pyrolusite fusiforme dans la minéralisation en amas de Hamaraouet (H1). De haut en bas : spidergramme des éléments traces classés selon leur caractéristique géochimique ; spidergramme des éléments des terres rares ; présentation d'un scan de la lame mince analysée et image BSE d'un trou d'analyse dans la pyrolusite témoignant de l'homogénéité de la phase mais aussi de la structure très clivée de celle-ci. .... p.236
- Figure VI.39 : Présentation des analyses sur les éléments en traces dans la pyrolusite en baguettes des fractures d'Hamaraouet (H2). De haut en bas : spidergramme des éléments traces classés selon leur caractéristique géochimique ; spidergramme des éléments des terres rares ; présentation d'un scan de la lame mince analysée. .... p.237
- Figure VI.40 : Présentation des analyses sur les éléments en traces dans la pyrolusite des domaines bréchiques associés à une altération des phases primaires (hausmannite, barite) d'Hamaraouet (H3). De haut en bas : spidergramme des éléments traces classés selon leur caractéristique géochimique ; spidergramme des éléments des terres rares ; images MEB-BSE illustrant les deux textures différentes analysées. .... p.238
- Figure VI.41 : Présentation des analyses sur les éléments en traces dans la pyrolusite des indices mineurs de minéralisation d'Hamaraouet (HB1). De haut en bas : spidergramme des éléments traces classés selon leur caractéristique géochimique ; spidergramme des éléments des terres rares ; présentation de scans des lames minces analysées et image en MEB-BSE de la pyrolusite analysée, très clivée, et photo en lumière réfléchie polarisée non analysée. .... p.239
- Figure VI.42 : Présentation des analyses sur les éléments en traces dans la pyrolusite des minéralisations en amas de la galerie 63. De haut en bas : spidergramme des éléments traces classés selon leur caractéristique géochimique ; spidergramme des éléments des terres rares ; photos en lumière réfléchie polarisée non analysée illustrant les textures étudiées. .... p.240
- Figure VI.43 : Spidergrammes des éléments des terres rares dans la brèche minéralisée d'Hamaraouet (H3). .... p.241
- Figure VI.44 : Cartographie MEB sur les oxy-hydroxydes de manganèse de HB-Min1 montrant une altération tardive d'une phase de pyrolusite et le dépôt dans les domaines altérés de phases silicatées (phyllosilicates). .... p.244
- Figure VI.45 : Evolution des âges GHe en fonction des teneurs efficace en uranium  $eU = U + 0,14Th...$  p.246
- Figure VI.46 : Evolution des âges GHe en fonction des teneurs en  $^4He$  dans les goethites. .... p.247
- Figure VI.47 : Comparaison des diffractogrammes effectués à différentes positions de la goethite massive de H3 (H3-Gth6, -7, -8 et -9) et de l'hématite botryoidal (H3-Hém). Les intensités des pics sont normalisées à l'intensité du pic majeur de chaque diffractogramme. En dessous de ces diffractogrammes se trouvent des diffractogrammes de référence pour la goethite et l'hématite provenant de la base de données Ruff. .... p.248
- Figure VI.48 : Tailles moyennes de cristallites en prenant pour référence la largeur à mi-hauteur (A) ou la largeur intégrale (B) des pics de diffractions des échantillons de goethites. .... p.249

- Figure VI.49 : Tailles de cristallites de l'hématite H3-Hém utilisant la largeur à mi-hauteur (A) ou la largeur intégrale (B) des pics de diffractions ..... p.249
- Figure VI.50 : Comparaison modèle thermochronologique et évolution des âges GHe. A = Evolution de l'âge GHe en fonction de l'âge de cristallisation pour différentes tailles de cristallites (symboles pleins représentent le type de tailles de cristallites calculés), l'histoire thermique considérée prend en compte un réchauffement modéré au Jurassique suivi d'un réchauffement important au Crétacé supérieur ; B = Modélisations « forward » effectuées pour chaque échantillons à partir de l'histoire thermique choisie à laquelle a été ajouté l'âge de cristallisation supposé des apatites (320 Ma). Le modèle est en accord avec les âges AFT les plus vieux (205 Ma) mais reproduit assez mal la forme des histogrammes de longueur de traces. .... p.253
- Figure VI.51 : Comparaison modèle thermochronologique et évolution des âges GHe. A = Evolution de l'âge GHe en fonction de l'âge de cristallisation pour différentes tailles de cristallites (les symboles pleins représentent le type de tailles de cristallites calculées), l'histoire thermique considérée (histoire « jeune ») prend en compte un réchauffement très fort au Jurassique avec un refroidissement jusqu'au Crétacé supérieur, suivi d'un réchauffement important au Crétacé supérieur ; B = Modélisations « forward » effectuées pour chaque échantillon à partir de l'histoire thermique choisie à laquelle a été ajouté l'âge de cristallisation supposé des apatites (320 Ma). Le modèle est en accord avec les âges AFT les plus jeunes (151-160 Ma) et reproduit assez fidèlement la forme des histogrammes de longueur de traces bien que la moyenne soit légèrement sous estimée. .... p.255
- Figure VI.52 : Comparaison modèle thermochronologique et évolution des âges GHe. A = Evolution de l'âge GHe en fonction de l'âge de cristallisation pour différentes tailles de cristallites (symboles pleins représentent le type de tailles de cristallites calculés), l'histoire thermique considérée (histoire « vieille ») prend en compte un réchauffement très fort au Jurassique avec un refroidissement jusqu'au Crétacé supérieur, suivit d'un réchauffement modéré au Crétacé supérieur ; B = Modélisations « forward » effectuées pour chaque échantillons à partir de l'histoire thermique choisie à laquelle a été ajouté l'âge de cristallisation supposé des apatites (320 Ma). Le modèle est en accord avec l'âge AFT le plus vieux (205 Ma) et reproduit fidèlement la forme des histogrammes et la moyenne des longueurs de traces..... p.256
- Figure VII.1 : Détermination de la signature isotopique en oxygène des fluides à l'origine des phases de dolomites de Bouarfa, d'après les équations de Zheng (1999). ..... p.264
- Figure VII.2 : Principales observations indiquant: A = image MEB-BSE où la manganite (primaire) altérée est recoupée par Dol G (dolomite grossière, ici non-planaires) et Ca-rhodochrosite tardive dont les fragments de barite sont un des témoins ; B = Minéralisation primaire d'oxydes de manganèse (principalement hausmannite et présence de pyrolusite secondaire) recoupée par un filon d'hématite (protohématite) tardive associé à une dolomite tardive ; C = photo en CL, où la goéthite primaire est recoupée par différentes phase de carbonate formant un tapissage de dolomite baroque auquel fait suite une pyrolusite terminale altérée par la calcite D = photo en CL où la pyrolusite se développe à l'interface entre la dolomite de faible enfouissement (Dol 2) et la dolomite tardive riche en Mn (Dol 3) ; E = image MEB-BSE indiquant une phase de pyrolusite en remplacement de dolomite (pseudo-rhomb) en relation complexe avec une hausmannite faiblement altérée, posant ainsi le problème d'une éventuelle pyrolusite primaire). .... p.266

Figure VII.3 :Diagramme de distinction géochimique en éléments en trace de la minéralisation en Mn de Bouarfa analysés en LA-ICP-MS. L'utilisation des diagrammes ternaires permet de s'affranchir des erreurs sur le standard interne (voir Chapitre III) : A = diagramme ternaire inspiré de Nicholson (1992) pour permettre la distinction des éléments les plus enrichis, (Mo n'apparaît pas du fait de problèmes analytiques) ; B = Mise en évidence d'un contrôle minéralogique ; C = mise en évidence de la diversité géochimique des phases de Mn et des éléments les plus enrichis dans ces phases ; D = mise en évidence d'un enrichissement potentiel lié à une altération tardive et à l'enrichissement de l'hausmannite en Zn.....	p.268
Figure VII.4 : Spidergramme des ETR présentant un enrichissement en ETR moyens (et lourds) .....	p.270
Figure VII.5 :Spidergramme des ETR relativement plats, des phases associées à la minéralisation prise dans la brèche d'Hamarouet (H3-Brèche-Min).....	p.271
Figure VII.6 :Présentation des roches sédimentaires encaissantes : A = spidergrammes des ETR ; B = Mise en évidence de la présence d'éléments détritiques altérés. ....	p.273
Figure VII.7 :Histoires thermiques proposées par l'inversion des données AFT et AHe de B.Arfa-S, - $\gamma_1$ et $-\gamma_2$ .....	p.278
Figure VII.8 :Comparaison de l'ensemble des histoires thermiques du front nord du Haut Atlas de Bouarfa et des Hauts Plateaux peu subsidents (Ted-102bis) obtenues par modélisations inverses des données AFT et AHe sur ces deux domaines. ....	p.279
Figure VII.9 :Comparaison des données TBT du Maroc Oriental (Sud des Hauts Plateaux peu subsident et Nord de Bouarfa) et de la Meseta marocaine.....	p.281
Tableau II.1 : Distribution du Mn et du Fe à travers différents environnements géologiques. (1 = McDonough et Sun, 1995 ; 2 = Taylor et McLennan, 1995 ; 3 = Li, 2000 dans Maynard, 2014 ; 4 = Peacor et Wedepohl, 1972 ; 5 = Gromet et al.,1984 ; 6 = Taylor et McLennan, 1985) .....	p.36
Tableau III.1 : Caractérisation Raman des oxy-hydroxydes de Mn .....	p.63
Tableau III.2 : Conditions d'analyses à la microsonde électronique Sx-Five. ....	p.66
Tableau III.3 : Calcul du facteur zêta réalisé dans ce travail, selon Hurford et Green (1983) et pondération du zêta moyen (Green, 1985) ; DUR = Durango ; FCT = Fish Canyon Tuff ...	p.77
Tableau III.4 : Paramètres permettant de déterminer la température de fermeture de (U-Th-Sm)/He via l'équation de Dodson (1973) (Shuster et al. 2005 ; Shuster & Farley, 2009 ; Farley et al., 2015) .....	p.82
Tableau IV.1 : Présentation des échantillons de la région de Bouarfa analysés en TBT .....	p.104
Tableau IV.2 : Résultats des analyses traces de fission sur apatite de la région de Bouarfa et du Chott Tigri.....	p.105



Tableau IV.3 : Résultats des analyses (U-Th-Sm)/He sur apatite de la région de Bouarfa et du Chott Tigri.....	p.105
Tableau V.1 : Table des phases minérales présentes dans chaque site composant le domaine minéralisé en Mn de Bouarfa.....	p.183
Tableau VI.1 : Description des échantillons analysés en roche totale indiquant l'âge des formations ou des leur encaissant (hôte). Le résumé minéralogique indique en gras les phases dominantes. ....	p.192
Tableau VI.2 : Rapport Mn/Fe des minéralisations en Mn de Bouarfa.....	p.198
Tableau VI.3 : Matrice factorielle sur 23 échantillons, les valeurs en gras correspondant aux variables influençant le plus le facteur 2 qui, par extrapolation, discrimine la minéralisation .....	p.203
Tableau VI.4 : Teneurs mesurées à la microsonde électronique en éléments majeurs des phases de dolomites composants la minéralisation de Bouarfa. Le facteur de stœchiométrie des dolomites est calculé à partir d'une base idéale à 6 oxygènes et la concentration en CO <sub>2</sub> est calculée par différence avec le totale. (Les teneurs en BaO et PbO ont également été mesurées mais toutes les analyses montrent des teneurs inférieures à la limite de détection : 0,03% pour les deux oxydes.) .....	p.209
Tableau VI.5 : Teneurs mesurées à la microsonde électronique en éléments majeurs des phases de calcite tardive. (Les teneurs en BaO et PbO ont également été mesurées mais toutes les analyses montrent des teneurs inférieures à la limite de détection : 0,03% pour les deux oxydes.).....	p.210
Tableau VI.6 : Le facteur de stœchiométrie est calculé sur une base de 3 oxygènes pour l'hématite et 2 oxygènes pour la goéthite en prenant en compte H <sub>2</sub> O *(H <sub>2</sub> O = 100%-total). Les teneurs en SrO, PbO, CoO et CuO sont toutes inférieures à la limite de détection. qui respectivement est de 0,01% ; 0,02% ; 0,01% ; 0,04%. n.a. = non analysé ; < L.D. = inférieur à la limite de détection ; $\sigma$ = écart type des valeurs de concentration en oxyde ; * = H <sub>2</sub> O n'a pas été mesuré mais calculé par différence du total et 100%. Le Mn est présenté sous sa forme trivalente soit la valence du Mn présente habituellement dans la structure des oxyhydroxydes de fer (Scheinost et al., 2001).....	p.220
Tableau VI.7 : Concentrations en éléments majeurs et mineurs dans les phases d'Hausmannite d'Hamaraouet. StdDev = déviation standard instrumentale ; LD = limite de détection ; la stœchiométrie représente la somme des cations normalisés à 4 oxygènes et en considérant que 1/3 de Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> est sous forme MnO ; les différents programmes sont explicités dans le chapitre III.....	p.231
Tableau VI.8 : Concentrations en éléments majeurs et mineurs dans les phases de pyrolusite d'Hamaraouet. StdDev = déviation standard instrumentale ; Lim. Det. = limite de détection ; concentrations en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , CoO, NiO, CuO et PbO sont < L.D. (limite de détection respectives : 0,06 ; 0,03 ; 0,03 ; 0,04 ; 0,03 %). ....	p.234
Tableau VI.9 : Concentrations en éléments majeurs et mineurs dans les phases d'oxyhydroxydes de manganèse supergènes. Std Dev = déviation standard instrumentale ; L.D. = limite de détection ; n=nombre d'analyses.....	p.243

Tableau VI.10 : Données (U-Th)/He pour chaque échantillons analysés (22 échantillons de goethite) + 3 analyses (U-Th)/He sur hématite .....	p.246
Tableau VI.11 : Caractéristiques des pics de diffraction dans l'Hématite des stockwercks de Bouarfa (H3_Hém), dans la base de la goethite massive zonée (H3_Gth6) et dans la portion brune sombre plus homogène de la même structure massive (H3_Gth7 ; H3_Gth8 ; H3_Gth9) ...	p.250
Tableau VI.12 : Dimensions de maille suivant les axes principaux d'un réseau orthorhombique ; (*) l'erreur est calculée selon l'écart entre la valeur de la position 2θ mesurée sur la pastille de silicium et la valeur standard.....	p.252



---

# Annexes

*Données géochimiques  
et thermochronologiques*

---



---- ANNEXES I (CHAP III) ----

Présentation des principaux échantillons utilisés dans cette étude

Domaine	Nom	Localisation	Formation	Lithologie	ANALYSES			
					Observations Lames polies	Analyses microsonde	Géochimie roche totale	LA-ICPMS
HAMARAOUET	Socle H	N 32°35'12,7" W 01°59'06,5"	socle paléozoïque inférieur	micaschiste	X	-	X	-
HAMARAOUET	BBL2	N 32°35'06,4" W 01°58'55,7"	Sinémurien - unité dolomitique 1	dolomie microcristalline	X	-	-	-
HAMARAOUET (proche H1)	Dol C1	N 32°35'16,5" W 01°59'20,1"	Sinémurien - unité dolomitique 1	dolomie microcristalline	X	-	-	-
HAMARAOUET (proche H1)	Grès H	N 32°34'53,0" W 01°58'44,3"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Grès arkosique à ciment dolomitique	X	-	X	-
HAMARAOUET (proche H1)	Dol-C2-1	N 32°34'54,2" W 01°58'43,4"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Dolomie gréseuse	X	-	X	-
HAMARAOUET	BBL6	N 32°35'06,4" W 01°58'55,7"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Dolomie oolithique	X	-	-	-
HAMARAOUET (proche H1)	Dol-C2-D2	N 32°34'54,2" W 01°58'43,4"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Dolomie très recristallisée	X	X	-	-
HAMARAOUET (proche H1)	Dol-C2-D3	N 32°34'54,2" W 01°58'43,4"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Dolomie très recristallisée	X	-	-	-
HAMARAOUET	BBL7	N 32°35'06,4" W 01°58'55,7"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Dolomie très recristallisée	X	-	-	-
HAMARAOUET (proche H1)	Dol-C2-2	N 32°34'54,2" W 01°58'43,4"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Dolomie à pisolithes	X	X	X	-
HAMARAOUET (proche H1)	Dol-C2-3	N 32°34'54,2" W 01°58'43,4"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Dolomie à rose birds eyes	X	-	X	X
HAMARAOUET	BBL8	N 32°35'06,4" W 01°58'55,7"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Dolomie à birds eyes	X	X	-	-
HAMARAOUET (proche H1)	Dol-C2-D6	N 32°34'54,2" W 01°58'43,4"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Dolomie à birds eyes	X	-	-	-
HAMARAOUET (proche H1)	Dol-C2-D7	N 32°34'54,2" W 01°58'43,4"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Dolomie	X	-	-	-
HAMARAOUET (H1)	H1-Min1	N 32°34'53,7" W 01°58'42,2"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation de Mn et Fe	X	X	X	X
HAMARAOUET (H1)	H1-Min2	N 32°34'53,7" W 01°58'42,2"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation de Mn	X	X	X	-
HAMARAOUET (H1)	H1-Min3	N 32°34'53,7" W 01°58'42,2"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation de Mn	X	X	-	-
HAMARAOUET (H1)	H1-MinFe1	N 32°34'54" W 01°58'42"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation de Mn et Fe	X	X	X	-
HAMARAOUET (H1)	H1-MinFe2	N 32°34'54" W 01°58'42"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation de Mn et Fe	X	X	X	-
HAMARAOUET (H1)	H1-MinFe3	N 32°34'54" W 01°58'42"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation de Fe	X	X	-	-
HAMARAOUET (H1)	H1-MinFe4	N 32°34'55,2" W 01°58'43,7"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation de Fe	X	X	-	-
HAMARAOUET (H1)	H1-MinFe5	N 32°34'54" W 01°58'42"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation de Fe	X	-	-	-
HAMARAOUET (H2)	H2-Br-Dol	N 32°34'34,9" W 01°58'42,1"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Dolomie bréchifiée à ciment calcitique	X	X	X	X
HAMARAOUET (H2)	H2-Dol-Min	N 32°34'34,9" W 01°58'42,1"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Veine minéralisée en Mn et dolomite	X	X	X	X
HAMARAOUET (H2)	H2-MinMn8	N 32°34'34,9" W 01°58'42,1"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation de Mn	X	X	-	-

Domaine	Nom	Localisation	Formation	Lithologie	ANALYSES			
					Observations Lames polies	Analyses microsonde	Géochimie roche totale	LA-ICPMS
HAMARAOUET (H3)	H3-Hém	N 32°34'31" W 01°58'47"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation de Fe en filon	X	X	X	-
HAMARAOUET (H3)	HAMB1	N 32°34'31" W 01°58'47"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation de Fe en filon	X	X	-	X
HAMARAOUET (H3)	HAMB2	N 32°34'31" W 01°58'47"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation de Mn	X	-	-	-
HAMARAOUET (H3)	H3-Pyro	N 32°34'31" W 01°58'47"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation de Mn	X	X	-	-
HAMARAOUET (H3)	HAMB3	N 32°34'31" W 01°58'47"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation en filon	X	-	-	-
HAMARAOUET (H3)	Brèche-Min	N 32°34'31" W 01°58'47"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation Mn bréchifiée	X	X	-	X
HAMARAOUET (H3)	HAMB-Haldes	N 32°34'31" W 01°58'47"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation de Fe	X	-	-	-
HAMARAOUET (H3)	HAMB5	N 32°34'31" W 01°58'47"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Base de la goethite massive	X	-	-	-
HAMARAOUET (H3)	H3-Gth6	N 32°34'31" W 01°58'47"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Goethite massive zonée	X	X	X	X
HAMARAOUET (H3)	H3-Gth7	N 32°34'31" W 01°58'47"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Goethite massive homogène	X	X	-	-
HAMARAOUET (H3)	H3-Gth8	N 32°34'31" W 01°58'47"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Goethite massive homogène	X	X	-	X
HAMARAOUET (SUD)	HAMSW11	N 32°34'11" W 01°58'53"	Sinémurien - terminaison unité dolomitique 2	Calcaire très recristallisé	X	X	-	-
HAMARAOUET (SUD)	HAMSW13	N 32°34'11" W 01°58'53"	Sinémurien - terminaison unité dolomitique 2	Calcaire très recristallisé	X	-	-	-
HAMARAOUET (SUD)	HAMSW17	N 32°34'03" W 01°59'19"	Sinémurien - terminaison unité dolomitique 2	Minéralisation de Mn	X	X	-	-
HAMARAOUET - AIN BEIDA	HB1-Dol 1	N 32°34'15" W 01°58'19"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Dolomie orangée à pisolithes	X	X	X	-
HAMARAOUET - AIN BEIDA	HB1-Dol 2	N 32°34'15" W 01°58'19"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Calcaire dolomitique à pisolithes	X	X	-	-
HAMARAOUET - AIN BEIDA	HB1-Dol 3	N 32°34'15" W 01°58'19"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Dolomie grenue	X	-	-	-
HAMARAOUET - AIN BEIDA	HB1-Min1	N 32°34'15" W 01°58'19"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation de Mn	X	X	X	X
HAMARAOUET - AIN BEIDA	HB1-Min2	N 32°34'15" W 01°58'19"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation de Mn	X	-	X	X
GALERIE 63	63-01	N 32°34'25" W 01°58'03"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation de Mn	X	X	X	X
GALERIE 63	63-04	N 32°34'25" W 01°58'03"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation de Mn et Fe en filon	X	X	-	-
GALERIE 63	63-05	N 32°34'25" W 01°58'03"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation de Mn	X	-	X	-
AIN BEIDA	AB-1	N 32°34'25" W 01°58'03"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation de Mn	X	X	X	-
AIN BEIDA	AB-2	N 32°34'25" W 01°58'03"	Sinémurien - unité dolomitique 2	Minéralisation de Mn	X	-	X	-

Limites de détermination et incertitudes des analyses du SARM

Teneur	%RSD Elements MAJEURS							Limite de détection %	
	> 10%	> 5%	> 1%	> 0,5%	> 0,1%	> 0,05%	> 0,01%		> 0,005%
SiO <sub>2</sub>	<1%		<5%			<15%	>25 %	0,02	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<1%			<10%		<15%	>25 %	0,02	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			<2%		<5%	<15%	>25 %	0,02	
MnO			<1%		<5%		<10%	>25 %	0,0002
MgO		<2%	<5%			<10%	>25 %	0,015	
CaO		<2%		<5%		<15%	>25 %	0,03	
Na <sub>2</sub> O		<2%		<5%		<15%	>25 %	0,01	
K <sub>2</sub> O		<2%		<5%	<10%	<15%	>25 %	0,01	
TiO <sub>2</sub>		<2%		<5%	<10%		>25 %	0,02	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			<5%		<10%		>25 %	0,04	

Teneur	%RSD Elements en TRACES					Limite de détection ppm
	> 50 ppm	> 10 ppm	> 1 ppm	> 0,1 ppm	> 0,01 ppm	
As	<5%	<10%	>25 %			1,50
Ba	<5%	<10%	>25 %			1,60
Be	<5%	<10%	>25 %			0,40
Bi		<5%	<10%	>25 %		0,10
Cd		<5%	<15%	>25 %		0,12
Ce		<5%	<10%	>25 %		0,14
Co	<5%	<10%	<15%	>25 %		0,40
Cr	<5%	<10%	>25 %			4,00
Cs		<5%	<10%	>25 %		0,10
Cu	<5%	<10%	>25 %			5,00
Dy			<5%	<10%	<15%	0,01
Er			<5%	<10%	>25 %	0,01
Eu				<5%	<10%	0,005
Ga		<5%	<8%	>25 %		0,20
Gd				<5%	<10%	0,013
Ge		<5%	<8%	>25 %		0,15
Hf		<5%	<10%	<15%	>25 %	0,03
Ho			<5%	<10%	>25 %	0,002
In			<5%	>25 %		0,07
La			<5%	<10%	>25 %	0,09
Lu				<5%	<10%	0,003
Mo		<5%	<10%	>25 %		0,50
Nb		<5%	<10%	<15%	>25 %	0,09
Nd			<5%	<10%	>25 %	0,06
Ni	<5%	>25 %				5,00
Pb		<5%	<10%	>25 %		0,70
Pr			<5%	<10%		0,015
Rb		<5%	<10%	>25 %		0,40
Sb		<5%	<10%	>25 %		0,20
Sc	<5%	<15%	>25 %			1,00
Sm			<5%	<10%	>25 %	0,015
Sn	<5%	<10%	<15%	>25 %		0,45
Sr	<5%	<10%	>25 %			2,00
Ta		<5%	<10%	<15%	>25 %	0,01
Tb				<5%	<10%	0,003
Th		<5%	<10%	<15%	>25 %	0,06
Tm			<5%	<10%	>25 %	0,001
U	<5%	<10%		<15%	>25 %	0,03
V	<5%	<10%	>25 %			0,70
W	<5%	<10%	<15%	>25 %		0,25
Y		<5%	>25 %			0,20
Yb			<5%	<10%		0,007
Zn	<10%	>25 %				11,00
Zr	<8%	<15%	>25 %			1,00





---- ANNEXES II (CHAP IV) ----

Tendrara

Granite rosâtre paléozoïque (fond de forage TED 2 Bis)

N 32°41'23,52"

W 01°58'16,75"

Alt : 1278 m (haut de forage)

Distance avec la surface : -524 m

\*Facteur zéta :  $376,53 \pm 15,99$

aire grille de comptage :  $10^6 \text{ cm}^2$

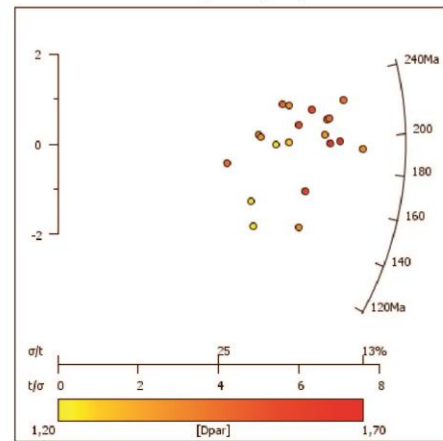
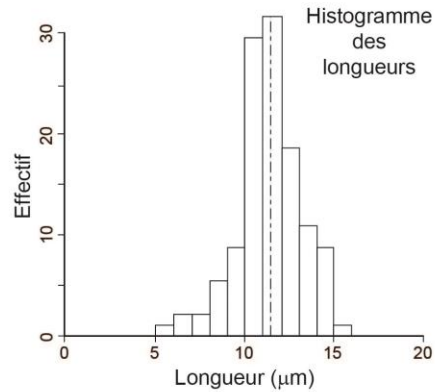
Verre standard CN5: U 12,17 ppm

**TRACES DE FISSION\*:**

Age **193 ± 11**  
 Chi-squared 13,75  
 P (Chi-Sq) 79,80  
 ρd : 655333  
 Nd: 6441

Longueurs  
 nombre 109  
 moyenne 11,4 μm

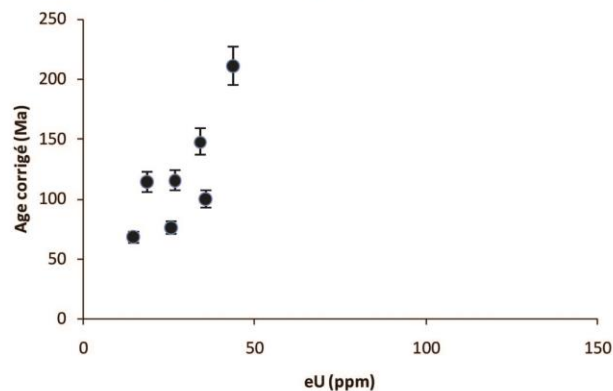
n	AGE			LONGUEURS		
	N <sub>s</sub>	N <sub>i</sub>	N <sub>q</sub>	Dpar	Moy (μm)	
1	147	94	100	1,4	6	10,7
2	66	40	50	1,4	5	11,7
3	122	71	100	1,5	2	12,4
4	88	66	90	1,6	1	10,8
5	128	80	100	1,7	1	10,8
6	67	41	50	1,4	2	11,2
7	116	71	100	1,4	4	10,1
8	119	75	100	1,7	3	11,7
9	43	30	50	1,5	3	11,0
10	142	78	100	1,5	2	12,3
11	94	51	56	1,4	1	10,5
12	51	42	40	1,2	1	12,2
13	124	72	100	1,5	4	10,3
14	78	67	42	1,4	4	12,5
15	76	48	50	1,2	1	11,0
16	89	48	50	1,5	1	12,4
17	86	54	50	1,3	4	11,3
18	111	62	42	1,6	11	11,3
19	97	57	70	1,6	3	11,1
20	49	45	100	1,2	2	12,3
Autres grains (18)				Dpar moy : 1,38	48	11,5



**(U-Th-Sm)/He:**

Nom	R_Sph	Poids μg	FT	4He ncc/g	U ppm	Th ppm	Sm ppm	eU ppm	Th/U	Age (Ma)	Age corrigé	Erreur
TEND_1	39,5	1,5	0,68	273863	20	29	325	27	1,46	78	115	± 9
TEND_2	53,4	3,3	0,74	470050	25	38	240	34	1,52	109	148	± 12
TEND_3	52,6	2,9	0,73	864635	34	43	322	44	1,30	154	210	± 17
TEND_4	49,2	3,0	0,77	216905	15	17	217	19	1,15	87	114	± 9
TEND_5	71,1	8,7	0,80	102975	12	11	116	15	0,93	54	68	± 5
TEND_6	67,3	7,1	0,87	213400	21	18	155	26	0,85	65	75	± 6
TEND_7	73,2	7,6	0,84	372902	29	28	148	36	0,96	83	100	± 8

Dispersion des Ages (U-Th-Sm)/He



# B.Arfa\_S

## Sables pliensbachiens

Jbel Bou Arfa  
N 32°34'54,3"  
W 01°58'36,9"  
Alt : 1558 m

\*Facteur zéta :  $376,53 \pm 15,99$   
aire grille de comptage :  $10^{-6} \text{ cm}^2$   
Verre standard CN5: U 12,17 ppm

### TRACES DE FISSION\*:

**Age**  $160 \pm 11$

Chi-squared 66,03

P (Chi-Sq) 0,00

pd : 670059

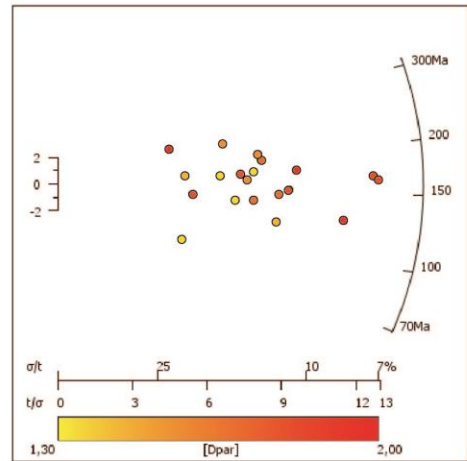
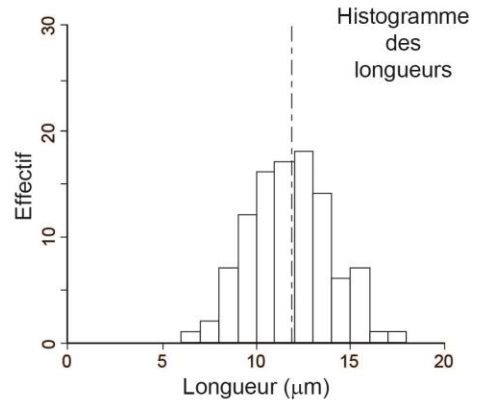
Nd: 6789

### Longueurs

nombre 102

moyenne 11,8  $\mu\text{m}$

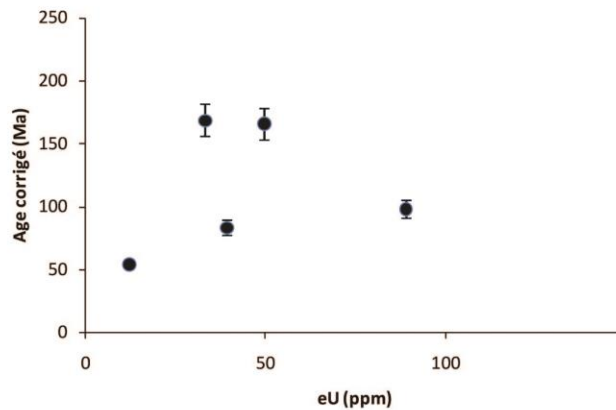
n	AGE			Dpar	LONGUEURS	
	N <sub>s</sub>	N <sub>i</sub>	N <sub>q</sub>		N	Moy ( $\mu\text{m}$ )
1	173	109	100	1,7	4	12,4
2	62	56	45	1,8	3	9,8
4	222	156	50	2,0	31	11,7
4	265	264	70	2,0		
5	66	29	60	1,9	7	10,8
6	378	282	100	1,8	33	12,7
7	383	292	100	1,8		
7	149	161	100	1,5	7	11
8	39	70	50	1,4		
9	132	66	100	1,6	7	11,7
10	172	147	90	1,7	4	10,6
11	130	119	90	1,7		
12	103	74	70	1,4		
13	134	101	100	1,6	6	11,8
14	106	98	60	1,3		
15	130	93	90	1,8		
16	151	105	100	1,4		
17	64	45	50	1,5		
18	175	104	100	1,6		
19	193	158	100	1,8		



### (U-Th-Sm)/He:

Nom	R_Sph	Poids $\mu\text{g}$	FT	4He ncc/g	U ppm	Th ppm	Sm ppm	eU ppm	Th/U	Age (Ma)	Age corrigé	Erreur
J2-3-1	42,1	1,7	0,75	806646	64	102	399	89	1,58	73	97	$\pm 8$
J2-3-2	46,8	2,1	0,77	780519	41	39	128	50	0,97	127	165	$\pm 13$
J2-3-6	33,9	1,0	0,67	53796	8	20	9	12	2,57	36	54	$\pm 4$
J2-3-7	44,7	1,8	0,73	504812	26	33	67	33	1,30	123	169	$\pm 14$
J2-3-8	41,5	1,7	0,67	267138	34	22	23	40	0,65	56	84	$\pm 7$

### Dispersion des Ages (U-Th-Sm)/He



# B.Arfa\_γ1

## Bloc granitique dans les sables pliensbachiens

Jbel Bou Arfa

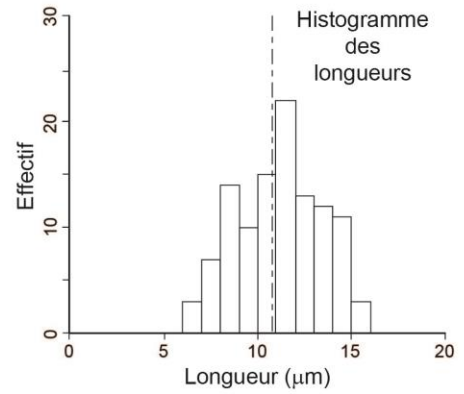
N 32°35'12,7"  
W 01°58'36,9"  
Alt : 1543 m

\*Facteur zéta :  $376,53 \pm 15,99$   
aire grille de comptage :  $10^{-6} \text{ cm}^2$   
Verre standard CN5: U 12,17 ppm

### TRACES DE FISSION\*:

**Age 151 ± 10**                      **Longueurs (11 grains)**  
Chi-squared 96,86                      nombre 110  
P (Chi-Sq) 0,00                      moyenne 10,8 μm  
pd : 662800  
Nd: 10000

n	AGE			LONGUEURS	
	N <sub>s</sub>	N <sub>i</sub>	N <sub>g</sub>	Dpar	N Moy (μm)
1	319	284	80	1,6	4 12,3
2	133	128	90	1,6	7 11,2
3	393	388	100	1,6	12 10,9
4	238	160	60	1,8	4 10,1
5	59	36	40	1,7	2 8,3
6	174	158	35	1,9	19 12,4
7	325	231	36	1,4	8 10,9
8	108	114	35	1,4	
9	239	157	50	1,7	18 11,9
10	100	122	32	1,8	11 8,7
11	370	206	49	1,7	9 11,4
12	172	123	27	1,6	16 11,0
13	123	132	23	1,7	
14	102	112	35	1,6	
15	288	178	40	1,8	
16	271	287	50	1,6	
17	238	202	68	1,7	
18	164	86	32	1,7	
19	167	126	28	1,9	
20	132	116	20	1,9	



# B.Arfa\_γ2

Jbel Bou Arfa  
 N 32°35'12,7"  
 W 01°58'36,9"  
 Alt : 1543 m

## Bloc granitique dans les sables pliensbachiens

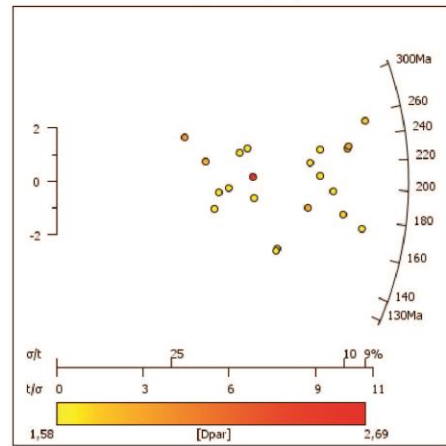
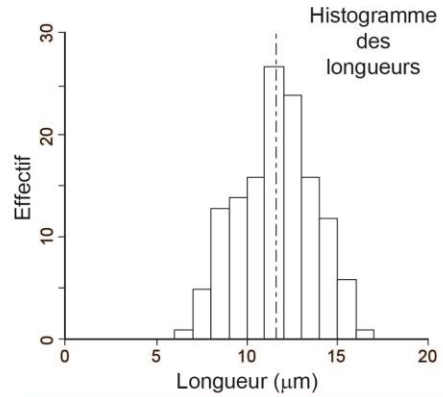
\*Facteur zeta :  $376,53 \pm 15,99$   
 aire grille de comptage :  $10^{-6} \text{ cm}^2$   
 Verre standard CN5: U 12,17 ppm

### TRACES DE FISSION\*:

**Age** 205 ± 12  
 Chi-squared 37,37  
 P (Chi-Sq) 1,06  
 ρd : 662800  
 Nd: 6789

**Longueurs (8 grains)**  
 nombre 135  
 moyenne 11,6 μm

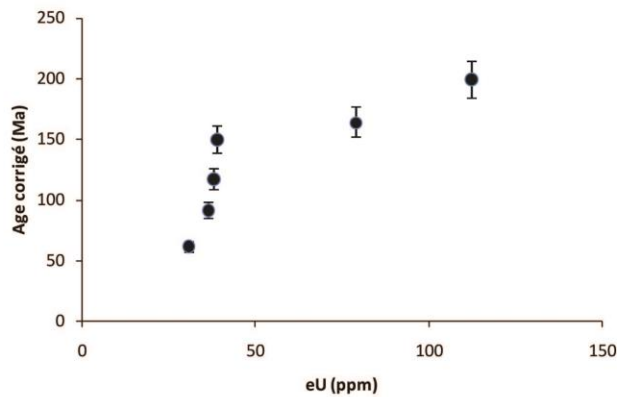
n	AGE				LONGUEURS	
	N <sub>s</sub>	N <sub>i</sub>	N <sub>g</sub>	Dpar	N	Moy (μm)
1	121	61	25	1,6	29	12,1
2	228	133	100	1,7		
2	242	150	100	1,7		
3	79	41	73	1,9	2	10,4
4	190	127	100	1,9	6	12,6
5	68	28	40	2,0		
6	119	78	50	1,7	10	12,9
6	81	52	36	1,7		
7	219	121	100	1,7	11	10,9
7	130	108	100	1,7		
8	93	58	50	1,7	20	10,6
8	244	128	100	1,7		
9	272	192	100	1,6	8	11,6
9	133	66	40	1,6		
10	245	166	100	1,8	49	11,6
11	127	107	79	1,6		
12	72	52	100	1,7		
13	295	156	100	1,8		
14	299	157	40	1,9		
15	352	170	100	1,7		
16	127	74	50	2,7		



### (U-Th-Sm)/He:

Nom	R_Sph	Poids μg	FT	4He ncc/g	U ppm	Th ppm	Sm ppm	eU ppm	Th/U	Age (Ma)	Age corrigé	Erreur
J24b-1	55,9	4,0	0,83	2243309	111	7	4	112	0,06	165	199	± 16
J24b-2	41,5	1,7	0,72	387385	37	7	6	38	0,19	84	116	± 9
J24b-4	40,3	1,3	0,71	284078	34	11	6	36	0,32	65	91	± 7
J24b-6	33,5	0,9	0,67	1045430	76	13	9	79	0,17	110	164	± 13
J24b-8	47,9	2,9	0,79	558035	38	4	4	39	0,10	117	149	± 12
J24b-9	43,3	2,0	0,74	168165	30	4	2	31	0,13	45	61	± 5

### Dispersion des Ages (U-Th-Sm)/He



# Aïn Sissa

## Grès à niveaux lourds Infra-Cénomaniens

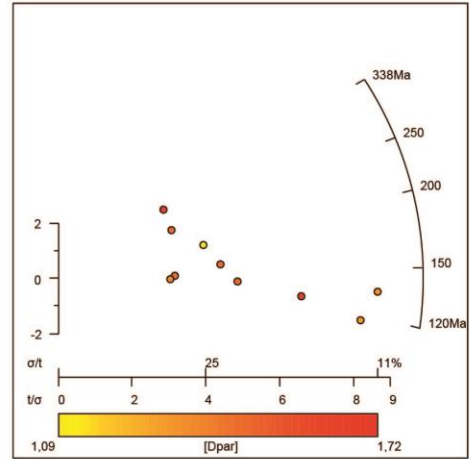
N 32°36'57,7"  
W 02°17'40,9"  
Alt : 1190 m

\*Facteur zéta :  $376,53 \pm 15,99$   
aire grille de comptage :  $10^{-6} \text{ cm}^2$   
Verre standard CN5: U 12,17 ppm

### TRACES DE FISSION\*:

**Age** 147 ± 12  
Chi-squared 14,13  
P (Chi-Sq) 11,79  
 $\rho_d$  : 653667  
Nd: 6441

n	AGE			LONGUEURS		
	N <sub>s</sub>	N <sub>i</sub>	N <sub>g</sub>	Dpar	N Moy (µm)	
1	40	25	70	1,1		PAS DE LONGUEURS
2	90	84	36	1,7		
3	29	14	50	1,5		
4	158	141	80	1,4		
5	22	18	50	1,5		
6	31	11	50	1,7		
7	20	17	50	1,4		
8	51	44	12	1,5		
8	45	34	10	1,5		
9	133	135	25	1,3		





---- ANNEXES III. (CHAP VI) ----

N°échantillon	Socle H	B.Arfa-γ1	B.Arfa-γ2	Ark S	Grès H	Dol-C2-1	Dol-C2-2	Dol-C2-3	HB1-Dol	Cal-Ech
%										
SiO <sub>2</sub>	73,19	75,43	76,27	59,28	17,57	3,75	2,06	6,80	0,92	0,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,82	14,33	14,21	10,54	5,11	1,04	0,81	3,25	0,51	0,04
MgO	1,02	0,09	0,07	0,85	14,23	17,47	19,76	17,88	14,74	0,29
CaO	0,32	0,56	1,50	11,58	22,24	29,21	29,13	26,30	36,19	54,97
Na <sub>2</sub> O	0,39	4,17	5,82	1,42	0,07	0,04	0,04	0,06	0,03	< L.D.
K <sub>2</sub> O	4,60	4,38	1,00	4,39	2,29	0,44	0,34	1,12	0,14	0,01
TiO <sub>2</sub>	0,73	< L.D.	< L.D.	0,18	0,25	0,04	0,03	0,16	0,03	< L.D.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	0,09	0,26	0,09	0,05	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub>	3,35	0,44	0,19	1,27	1,33	0,29	0,66	1,60	0,34	0,04
MnO <sub>t</sub>	0,02	0,01	0,01	0,10	1,96	4,71	1,43	0,74	1,35	0,16
PF	2,90	0,73	0,71	10,92	34,38	42,56	44,92	41,85	45,03	43,62
ppm										
As	13	< L.D.	< L.D.	2	45	< L.D.	5	12	4	< L.D.
Ba	789	59	111	293	118	27	39	65	140	5
Be	3	7	6	3	2	0,4	1	2	0,4	< L.D.
Cr	8	< L.D.	< L.D.	14	24	6	< L.D.	15	< L.D.	< L.D.
Co	52	< L.D.	< L.D.	3	5	3	3	3	3	0,43
Cs	7	9	2	27	9	1	1	4	1	< L.D.
Cu	18	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	6	< L.D.
Ga	19	19	8	12	9	2	1	5	1	< L.D.
Ge	2	2	3	1	1	< L.D.	< L.D.	0,4	< L.D.	< L.D.
Hf	11	2	1	2	2	0,2	0,3	1	0,1	< L.D.
Mo	1	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Nb	13,6	5,9	0,9	5,7	4,8	0,6	0,6	3,0	0,4	< L.D.
Ni	16	< L.D.	< L.D.	7	12	< L.D.	< L.D.	7	6	< L.D.
Pb	7	56	46	17	4	1	21	6	2	2
Rb	170	199	27	149	66	11	9	35	5	< L.D.
Sb	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Sr	45	50	273	105	90	91	60	82	92	73
Ta	1	1	1	1	1	0,1	0,1	0,3	0,1	< L.D.
Th	15	1	1	5	3	1	0,5	2	0,3	< L.D.
U	11	1	1	1	1	0,4	0,2	1	0,2	1
V	54	< L.D.	2	14	24	9	5	17	5	1
Y	28	7	6	13	12	7	2	5	2	1
Zn	41	15	< L.D.	21	87	77	92	49	32	< L.D.
Zr	452	34	28	64	70	8	10	30	5	< L.D.

Figure 3: Chimie sur roche totale des éléments majeurs et en traces (sauf Eléments des Terres Rares) des roches silicoclastiques et carbonatées encaissantes ainsi que du socle de Bouarfa.



N°échantillon	Socle H	B.Arfa-γ1	B.Arfa-γ2	Ark S	Grès H	Dol-C2-1	Dol-C2-2	Dol-C2-3	HB1-Dol	Cal-Ech
ppm										
REE	229,5	12,3	16,7	79,69	72,33	19,00	11,60	39,84	8,09	3,11
LREE	215,7	9,3	13,8	73,78	67,04	16,10	10,58	37,23	7,20	2,67
HREE	13,8	3,0	2,9	5,92	5,29	2,90	1,01	2,61	0,89	0,44
La	46,1	1,9	3,1	16,44	14,22	2,43	2,08	8,09	1,64	0,48
Ce	102,6	4,0	5,9	29,03	30,29	5,54	5,06	17,28	2,60	1,04
Pr	11,3	0,4	0,7	4,51	3,66	0,83	0,51	1,97	0,40	0,14
Nd	41,0	1,6	2,4	16,94	13,46	3,87	1,98	7,27	1,70	0,63
Sm	7,6	0,6	0,6	3,42	2,63	1,42	0,42	1,33	0,39	0,17
Eu	1,5	0,2	0,5	0,92	0,63	0,45	0,11	0,27	0,10	0,05
Gd	5,6	0,6	0,6	2,52	2,14	1,56	0,43	1,02	0,38	0,17
Tb	0,8	0,2	0,1	0,41	0,34	0,23	0,07	0,16	0,06	0,03
Dy	5,0	1,1	1,0	2,31	2,06	1,26	0,41	0,99	0,36	0,18
Ho	1,0	0,2	0,2	0,46	0,43	0,24	0,08	0,21	0,08	0,04
Er	2,9	0,6	0,6	1,21	1,10	0,57	0,22	0,55	0,19	0,10
Tm	0,4	0,1	0,1	0,18	0,16	0,08	0,03	0,08	0,03	0,01
Yb	3,1	0,7	0,7	1,19	1,05	0,47	0,18	0,54	0,15	0,07
Lu	0,5	0,1	0,1	0,18	0,16	0,07	0,03	0,08	0,02	0,01
Ce/La	2,23	2,1	1,9	1,77	2,13	2,28	2,44	2,14	1,59	2,17
La*/Gd*	1,0	0,4	0,6	0,83	0,84	0,20	0,61	1,01	0,54	0,35
La*/Yb*	1,1	0,2	0,3	1,01	0,99	0,38	0,83	1,09	0,80	0,48
Ce/Ce*	1,03	0,97	0,93	0,78	1,0	0,8	1,1	1,0	0,7	0,9
Eu/Eu*	1,05	1,22	3,46	1,46	1,27	1,56	1,34	1,12	1,25	1,32
Y*/Ho*	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Mn/Fe	0,01	0,03	0,07	0,08	1,64	18,12	2,41	0,51	4,35	4,46

Figure 4: Chimie des éléments des Terres Rares des roches silicoclastiques et carbonatées encaissantes ainsi que du socle de Bouarfa.

N°échantillon	HB1- Min	H2-Br- Dol	H2-Dol- Min	H2-Min	AB-1	AB-2	63-01	63-05	H1- Min1	H1- Min2	H1- Min3	H1- MinFe1	H1- MinFe2	H3- Hem	H3-Gth
%															
SiO2	1,29	4,11	1,17	0,20	0,54	1,89	0,52	0,40	0,21	0,34	0,33	0,41	1,36	2,86	3,92
Al2O3	1,00	1,36	0,76	0,16	0,58	1,06	0,24	0,37	0,18	0,26	0,24	0,21	0,83	0,23	0,59
MgO	0,55	14,78	16,89	9,18	0,41	3,41	< L.D.	< L.D.	5,62	2,79	3,85	15,54	14,89	0,04	0,36
CaO	35,47	31,76	28,81	15,84	4,04	9,65	0,21	0,23	12,27	10,50	13,77	25,77	25,11	0,12	1,35
Na2O	< L.D.	0,03	0,03	0,06	0,03	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,03	0,07	< L.D.	0,01	< L.D.	0,03
K2O	0,14	0,32	0,15	0,04	0,14	0,12	0,06	0,11	0,04	0,66	0,96	0,03	0,17	0,05	< L.D.
TiO2	< L.D.	0,07	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,04	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,02	0,10	< L.D.	< L.D.
P2O5	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,04	0,09	0,08	0,15
Fe2O3t	0,27	2,55	0,95	0,04	1,27	27,82	0,20	0,74	0,17	10,95	12,72	18,03	16,68	93,76	81,78
MnOt	32,30	1,15	9,69	43,76	76,43	33,04	86,01	86,65	58,72	56,83	45,62	1,07	1,24	0,24	0,14
PF	28,03	42,56	41,21	29,15	15,24	21,86	12,99	12,85	22,63	17,57	20,97	37,75	37,11	3,58	11,82
ppm															
As	27	47	19	38	118	951	100	108	21	132	161	142	47	2471	279
Ba	511	70	20	9	8691	5009	1200	1945	224	17	867	177	267	88	15
Be	2	1	4	11	11	19	13	16	8	10	11	6	9	33	114
Cr	< L.D.	12	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	10	< L.D.	< L.D.
Co	3	9	3	2	4	12	5	5	13	14	17	2	4	24	6
Cs	0,4	2	1	< L.D.	0,3	3	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,1	1	0,3	< L.D.
Cu	103	36	12	164	23	76	55	69	25	18	12	< L.D.	< L.D.	22	14
Ga	13	2	5	16	24	14	24	23	17	18	14	2	2	9	9
Ge	1	< L.D.	0,4	2	3	4	4	4	1	4	4	4	2	124	58
Hf	0,1	1	0,3	< L.D.	0,1	0,4	< L.D.	0,1	0,1	< L.D.	0,1	0,2	1	< L.D.	0,04
Mo	20	1	2	5	53	32	42	32	17	27	26	28	10	236	24
Nb	0,3	1,3	0,7	< L.D.	0,4	0,7	0,2	0,2	0,3	0,0	0,2	0,4	1,8	< L.D.	< L.D.
Ni	17	14	< L.D.	< L.D.	34	48	30	13	22	17	< L.D.	7	9	62	6
Pb	6	35	8	5	20	40	33	62	24	86	110	19	19	505	36
Rb	2	12	5	< L.D.	2	4	< L.D.	1	< L.D.	2	4	1	7	2	< L.D.
Sb	8,1	1,9	0,7	1,6	0,8	1,4	0,5	0,5	0,6	0,8	0,9	0,4	0,2	19,3	14,5
Sr	164	59	132	416	419	205	257	301	294	1316	2350	58	57	55	18
Ta	0,1	0,1	< L.D.	< L.D.	0,1	0,1	0,02	0,05	0,05	0,04	0,1	1	0,1	0,04	0,2
Th	< L.D.	1	0,3	< L.D.	0,2	1	< L.D.	0,1	0,3	< L.D.	< L.D.	0,4	1	< L.D.	< L.D.
U	2	1	2	5	9	5	14	15	5	11	8	2	2	6	1
V	87	30	11	23	138	98	46	50	27	50	63	40	44	590	36
Y	2	4	2	0,5	2	3	3	2	2	2	4	18	5	2	5
Zn	45	33	36	103	122	257	248	221	350	1446	2136	16	37	76	64
Zr	5	22	11	3	5	16	3	5	5	2	5	8	31	< L.D.	1

Figure 5 :Chimie sur roche totale des éléments majeurs et en traces (sauf Eléments des Terres Rares) des roches minéralisées de Bouarfa (bleu : minéralisation à dominance de Mn ; et rouge : minéralisations à dominance de Fe)

N°échantillon	HB1- Min	H2-Br- Dol	H2-Dol- Min	H2-Min	AB-1	AB-2	63-01	63-05	H1- Min1	H1- Min2	H1- Min3	H1- MinFe1	H1- MinFe2	H3- Hem	H3-Gth
ppm															
REE	7,43	19,70	8,42	4,56	9,71	12,85	3,04	6,03	6,64	5,46	10,83	37,62	13,63	4,50	14,99
LREE	6,56	18,16	7,68	4,40	8,64	11,74	2,50	5,11	6,05	4,97	9,84	31,97	11,65	3,99	13,05
HREE	0,87	1,54	0,73	0,17	1,07	1,11	0,54	0,92	0,59	0,49	0,98	5,65	1,98	0,50	1,94
La	1,04	4,04	1,30	0,42	1,90	2,44	0,59	0,98	1,55	1,13	1,70	2,33	2,20	0,77	2,38
Ce	2,96	8,04	4,02	3,07	3,20	5,41	0,65	1,93	2,21	2,23	4,44	12,78	4,54	1,77	4,57
Pr	0,33	0,95	0,29	0,12	0,51	0,57	0,12	0,23	0,29	0,20	0,37	1,24	0,56	0,18	0,67
Nd	1,41	3,61	1,30	0,51	2,01	2,34	0,66	1,14	1,28	0,82	1,76	7,10	2,54	0,79	3,09
Sm	0,37	0,73	0,37	0,11	0,50	0,51	0,21	0,39	0,31	0,27	0,62	3,71	0,79	0,21	0,96
Eu	0,08	0,17	0,08	0,03	0,00	0,05	0,03	0,06	0,08	0,06	0,14	0,91	0,20	0,05	0,29
Gd	0,38	0,63	0,34	0,13	0,52	0,42	0,24	0,38	0,32	0,26	0,80	3,91	0,84	0,22	1,11
Tb	0,06	0,10	0,05		0,06	0,07	0,02	0,05	0,05	0,04	0,09	0,51	0,13	0,04	0,17
Dy	0,36	0,59	0,29	0,1	0,42	0,45	0,22	0,39	0,26	0,22	0,45	2,64	0,79	0,23	0,91
Ho	0,08	0,12	0,06	0,02	0,09	0,08	0,05	0,08	0,05	0,04	0,09	0,51	0,16	0,04	0,17
Er	0,18	0,32	0,15	0,04	0,24	0,23	0,12	0,20	0,12	0,10	0,21	1,13	0,44	0,11	0,37
Tm	0,03	0,05	0,02	0,01	0,03	0,04	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02	0,12	0,06	0,01	0,05
Yb	0,14	0,32	0,14	0,04	0,19	0,21	0,11	0,17	0,09	0,07	0,11	0,65	0,36	0,07	0,24
Lu	0,02	0,05	0,02	0	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,09	0,06	0,01	0,03
Ce/La	2,84	1,99	3,10	7	1,68	2,21	1,12	1,97	1,42	1,98	2,61	5,49	2,06	2,28	1,92
La*/Gd*	0,35	0,81	0,49	0,42	0,47	0,73	0,31	0,33	0,61	0,55	0,27	0,08	0,33	0,45	0,27
La*/Yb*	0,54	0,94	0,66	0,86	0,74	0,85	0,40	0,43	1,34	1,27	1,13	0,26	0,45	0,83	0,72
Ce/Ce*	1,12	0,92	1,38	3,01	0,73	1,00	0,48	0,83	0,68	0,98	1,15	1,40	0,87	1,01	0,77
Eu/Eu*	1,14	1,21	1,16			0,55	0,74	0,89	1,28	1,12	1,15	1,28	1,22	1,16	1,41
Y*/Ho*	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	2	1	1	2	1
Mn/Fe	132,96	0,50	11,31	1211,36	66,90	1,31	476,16	129,65	378,02	5,75	3,97	0,07	0,07	0,00	0,00

Figure 6 : Chimie des éléments des Terres Rares des roches minéralisées de Bouarfa (bleu : minéralisation à dominance de Mn ; et rouge : minéralisations à dominance de Fe)

---- ANNEXES IV.(CHAP VI) ----

Phase Analyse	"Dol 1"				Dol 2			Dol G			Dol 3					
	Brèche-Min10	Brèche-Min11	H2-Br-Dol5	Dol-C2-3 -5	Dol-C2-3 -3	Dol-C2-3 -4	Brèche-Min3	Brèche-Min4	Brèche-Min8	Brèche-Min5	Brèche-Min6	Brèche-Min7	H2-Br-Dol1	H2-Br-Dol3	Dol-C2-3 -1	Dol-C2-3 -2
Al (ppm)	10054	14534	2997	14272	4338	241	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	94	97	106	95
%2RSD	10	10	11	10	10	14	-	-	-	-	-	-	17	21	20	23
Si	19527	27232	7637	28817	8397	3060	3337	3518	3203	3598	3417	3459	3025	2902	2962	2806
%2RSD	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
V	13,2	13,7	5,8	20,8	5,9	3,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	<L.D.	0,9	16,9	17,1	15,3
%2RSD	6,7	6,6	6,8	6,6	6,8	7,7	55,1	26,8	34,8	30,4	43,5	-	7,7	6,6	6,4	6,5
Mn	21131	21453	11952	6878	8982	10019	50027	52410	58054	47728	49611	47535	1551	6643	9070	9176
%2RSD	7	7	8	8	7	7	7	7	7	7	7	7	7	8	7	7
Fe	12433	12345	<L.D.	9492	2906	2370	39	21	36	34	23	37	2040	<L.D.	2995	3318
%2RSD	75	77	-	91	86	89	64	<b>88</b>	75	71	76	73	94	-	81	84
Co	35,0	35,0	9,9	3,4	1,8	1,9	1,7	2,0	0,6	2,0	2,3	2,1	0,4	4,9	3,3	3,9
%2RSD	7,0	7,0	7,7	9,5	10,4	10,3	11,6	9,8	19,3	9,8	8,6	9,8	18,6	7,8	7,9	8,2
Cu	7,4	7,5	3,3	1,9	0,5	<L.D.	<L.D.	0,6	<L.D.	0,6	0,6	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
%2RSD	10,0	9,0	12,2	23,3	79,2	-	-	57,1	-	69,1	53,1	-	-	-	-	-
Zn	79,6	84,5	75	51,1	56,5	47,2	7,1	11,4	8,9	8,3	5,9	8,3	6,2	5,2	10,9	9,6
%2RSD	11	10	12	12	11	12	36	19	22	25	30	25	21	28	18	22
Ga	2,5	3,6	0,9	4,6	1,3	0,2	0,2	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
%2RSD	12,0	10,0	17,0	10,5	15,6	78,3	97,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	72,1	84,5	49,9	52,1	58,2	55,5	39,8	42,0	46,7	40,3	31,7	51,5	39,8	26,1	51,6	49,8
%2RSD	10,5	9,7	11,3	12,0	10,6	10,7	12,1	10,6	9,9	10,8	10,9	10,5	9,9	11,5	10,2	10,9
Y	3,0	3,0	2,0	2,7	2,8	2,8	1,0	1,6	1,8	0,8	0,5	0,6	2,1	2,0	6,1	9,1
%2RSD	8,0	8,0	8,9	8,2	7,9	8,5	8,8	8,0	7,8	8,5	9,3	9,4	7,9	8,7	7,6	7,7
Ba	24,9	31,9	8,3	44,5	16,0	0,9	5,4	6,3	6,6	3,2	2,3	2,9	0,7	0,5	0,9	0,6
%2RSD	9,3	9,1	10,9	9,7	9,7	15,9	11,0	9,8	9,3	10,6	11,1	11,3	12,2	16,9	14,3	18,8

Figure 7a : Chimie des éléments en traces (LA-ICP-MS) dans les dolomites de Bouarfa (1/2)

Phase Analyse	"Dol 1"			Dol 2			Dol G			Dol 3						
	Brèche-Min10	Brèche-Min11	H2-Br-Dol5	Dol-C2-3 -5	Dol-C2-3 -3	Dol-C2-3 -4	Brèche-Min3	Brèche-Min4	Brèche-Min8	Brèche-Min5	Brèche-Min6	Brèche-Min7	H2-Br-Dol1	H2-Br-Dol3	Dol-C2-3 -1	Dol-C2-3 -2
La	5,3	11,0	1,6	2,7	2,4	2,2	1,5	2,5	4,0	1,2	0,3	1,1	1,1	0,6	2,3	2,6
%2RSD	7,1	7,1	8,0	8,1	7,4	7,5	7,7	7,1	7,0	7,6	8,6	7,8	7,3	8,2	7,3	7,4
Ce	10,3	23,0	2,8	6,2	5,2	5,2	5,1	8,3	10,9	3,8	1,2	3,1	2,1	2,0	8,3	9,7
%2RSD	8,4	8,4	10,0	9,0	8,8	8,9	8,2	8,0	8,2	8,4	8,6	8,5	9,0	9,8	8,7	8,7
Pr	0,8	1,6	0,4	0,7	0,6	0,6	0,1	0,3	0,6	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	1,2	1,5
%2RSD	8,7	7,8	9,7	9,6	8,6	8,9	13,5	9,7	8,1	11,3	15,4	12,5	8,4	9,3	8,0	8,1
Nd	2,7	4,9	1,5	2,8	2,4	2,3	0,7	1,3	2,4	0,6	0,2	0,4	1,4	1,5	6,0	6,5
%2RSD	9,6	8,6	11,0	10,7	9,4	9,6	15,3	10,6	9,2	13,1	17,7	15,3	9,1	10,3	8,4	8,6
Sm	0,4	0,6	0,3	0,5	0,5	0,5	0,1	0,3	0,4	0,1	0,1	0,1	0,5	0,4	1,6	1,6
%2RSD	19,5	13,6	18,2	19,4	15,7	15,8	35,8	18,4	14,9	34,8	38,6	36,1	11,1	14,1	10,5	11,4
Eu	0,11	0,14	0,08	0,13	0,13	0,14	0,03	0,05	0,09	0,01	0,01	0,02	0,12	0,14	0,41	0,43
%2RSD	20,2	15,8	19,4	21,2	16,5	15,8	22,2	24,9	16,4	54,4	50,4	41,1	11,2	13,6	10,3	11,6
Gd	0,5	0,4	0,3	0,6	0,5	0,5	0,2	0,3	0,4	0,2	0,1	0,1	0,4	0,5	1,4	1,8
%2RSD	18,0	15,9	18,5	18,8	15,4	15,9	27,0	19,7	15,0	26,5	36,9	33,7	11,7	14,3	10,8	11,4
Tb	0,07	0,08	0,05	0,08	0,08	0,08	0,02	0,03	0,04	0,01	0,01	0,01	0,06	0,06	0,21	0,26
%2RSD	19,05	14,96	16,93	19,16	15,44	15,89	35,47	22,09	16,86	34,72	44,44	55,38	11,38	13,98	10,53	10,61
Dy	0,45	0,43	0,32	0,44	0,49	0,49	0,10	0,18	0,18	0,07	0,04	0,05	0,30	0,37	1,12	1,50
%2RSD	15,59	13,36	15,87	17,43	13,77	13,61	32,00	19,32	16,57	32,35	38,79	38,15	11,33	13,55	10,16	10,42
Ho	0,09	0,10	0,07	0,09	0,09	0,10	0,03	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,06	0,06	0,21	0,32
%2RSD	16,98	13,58	15,49	18,24	14,56	14,47	27,92	23,72	20,97	40,00	34,29	45,16	11,37	14,29	10,68	10,13
Er	0,32	0,29	0,23	0,23	0,24	0,27	0,05	0,06	0,07	0,03	0,03	0,02	0,12	0,16	0,53	0,81
%2RSD	15,58	13,19	15,11	19,56	15,00	14,98	39,48	29,08	22,32	45,11	38,43	48,03	12,06	15,00	10,53	10,57
Tm	0,036	0,043	0,027	0,032	0,032	0,031	0,006	0,006	0,006	0,005	0,002	0,004	0,016	0,019	0,068	0,110
%2RSD	24,513	18,224	22,140	28,302	21,672	22,801	62,295	53,333	45,902	60,000	75,771	68,571	17,178	23,784	13,803	13,321
Yb	0,21	0,30	0,18	0,25	0,22	0,26	0,01	0,03	0,04	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,12	0,11	0,43	0,58
%2RSD	22,86	15,84	20,11	22,67	19,18	17,83	114,08	54,96	40,39	-	-	-	14,73	22,22	12,93	13,52
Lu	0,03	0,05	0,02	0,03	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	<L.D.	0,00	<L.D.	0,01	0,02	0,05	0,08
%2RSD	28,14	19,53	26,84	32,87	26,72	24,84	82,14	63,16	43,24	-	77,42	-	20,69	28,24	17,80	17,11
Pb	7,12	8,88	0,99	5,81	6,04	5,05	0,57	0,91	0,82	0,56	0,49	0,66	0,09	0,03	0,15	0,12
%2RSD	23,60	23,65	32,32	26,16	25,17	25,35	27,02	24,18	24,24	25,76	25,66	25,64	31,91	63,12	32,43	40,68
Th	1,12	1,18	0,42	0,86	0,36	0,33	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,09	0,22	0,16
%2RSD	17,13	16,51	21,28	19,16	19,39	20,25	-	-	-	-	-	-	-	25,29	19,73	23,31
U	0,53	0,64	0,11	0,33	0,04	0,05	0,14	0,27	0,16	0,09	0,06	0,07	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
%2RSD	15,88	14,60	23,42	19,39	34,55	31,88	24,82	16,60	17,72	23,91	26,92	28,26	-	-	-	-
Ce*/Ce	1,1	1,2	0,8	1,0	1,0	1,0	2,3	2,2	1,6	0,9	1,9	2,0	1,8	1,1	1,0	1,0
Eu*/Eu	1,1	1,2	1,1	1,1	1,2	1,3	0,9	0,8	1,1	1,3	0,5	1,0	0,9	1,4	1,3	1,2
Ce/La	1,9	2,1	1,8	2,3	2,2	2,3	3,5	3,3	2,7	1,9	3,2	3,5	2,8	3,6	3,7	3,7
La*/Gd*	1,3	3,3	0,6	0,6	0,6	0,6	0,9	1,1	1,3	0,3	1,0	0,7	1,4	0,1	0,2	0,2
La*/Yb*	1,9	2,7	0,6	0,8	0,8	0,6	7,6	6,9	7,2	0,7	-	-	-	0,4	0,4	0,3
Y*/Ho*	1,2	1,1	1,0	1,0	1,1	1,1	1,2	1,8	2,4	1,3	2,6	1,6	2,2	1,2	1,1	1,1

Figure 7b : Chimie des éléments en traces (LA-ICP-MS) dans les dolomites de Bouarfá (2/2)

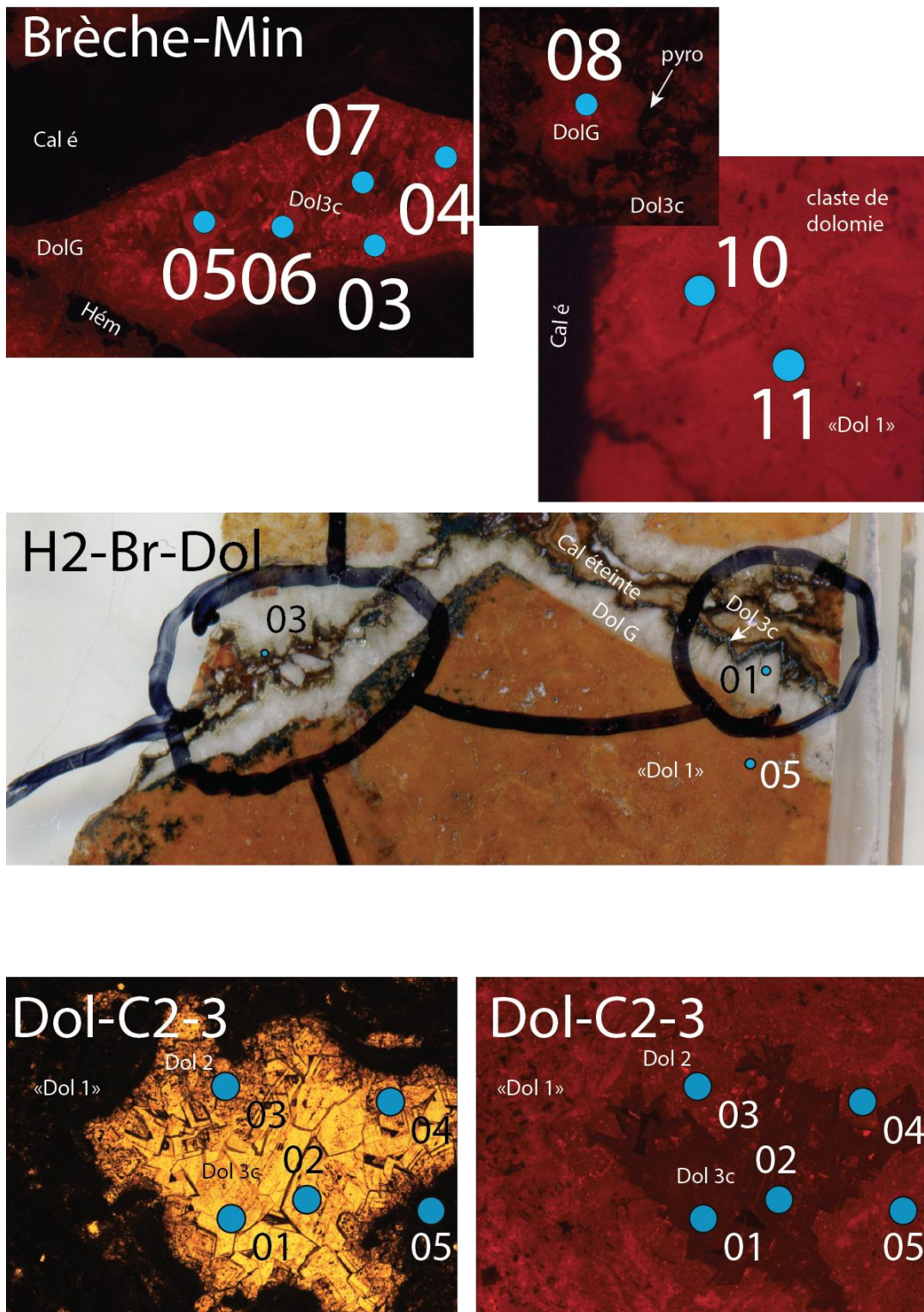


Figure 8 : Localisation des analyses en LA-ICP-MS sur les phases dolomitiques de Bouarfa

Phase Element	Goethite primaire				Dispersion %2RSD	Hématite Botryoïdale			Dispersion %2RSD	Tâches claires			Dispersion %2RSD	Goethite massive zonée					Dispersion %2RSD	Goethite massive homogène			Dispersion %2RSD	
	Brèche- Min 01	Brèche- Min 02	Brèche- Min 03	Brèche- Min 04		H3_Hem 2-01	H3_Hem 2-02	H3_Hem 2-03		H3_Gth6 16	H3_Gth6 17	H3_Gth6 18		H3_Gth6 11	H3_Gth6 12	H3_Gth6 13	H3_Gth6 14	H3_Gth6 15		H3_Gth6 19	H3_Gth8 11	H3_Gth8 12		H3_Gth8 13
Be	41,1	25,5	29,5	24,7	19,6	12,1	12,7	13,6	11,6	70,4	60,7	34,0	68,6	98,7	85,7	84,4	89,3	85,5	76,6	16,7	110,9	110,0	110,6	0,8
%2RSD	24,0	24,2	25,1	26,8		63,4	72,8	85,0		22,4	28,1	32,2		19,8	20,1	20,5	20,6	21,0	23,5		18,8	19,1	19,4	
Mg	70469	2557	1557	493	134,5	151	169	197	27,0	2788	2516	1005	91,3	2155	2148	2175	2018	1998	1812	13,6	2634	2651	2602	1,9
%2RSD	8	17	17	18		60	70	82		15	15	16		13	13	14	14	14	16		12	13	13	
Al	2531	6463	4978	2097	98,4	2465	2579	2753	11,2	175	313	374	71,1	1256	1367	1463	708	697	508	81,7	2986	3270	2434	29,3
%2RSD	56	56	56	56		71	80	91		59	67	64		57	57	57	57	57	58		57	57	57	
Ca	136649	629	350	317	79,4	863	800	833	7,5	738	702	6808	255,7	1011	957	936	872	864	811	16,0	1010	1024	1038	2,8
%2RSD	7	7	9	10		15	16	17		8	12	7		7	7	7	7	7	8		7	7	7	
V	460,9	753,5	2542,7	1348,1	117,7	75,9	80,5	85,3	11,6	19,8	26,4	76,8	152,1	44,4	35,8	36,9	25,2	25,3	18,7	61,3	32,8	36,7	27,0	30,3
%2RSD	6,8	6,8	6,9	7,0		62,3	71,5	83,1		7,0	8,3	7,4		6,5	6,5	6,6	6,6	6,6	7,3		6,4	6,4	6,4	
Mn	116164	6690	9870	11187	50,0	688	650	584	16,5	859	895	737	20,0	872	865	923	713	687	658	28,8	818	816	789	4,0
%2RSD	25	25	26	26		51	59	68		24	25	25		23	23	23	23	23	25		22	22	22	
Co	20,1	22,0	16,4	19,4	29,0	0,9	1,0	1,0	14,3	5,2	6,6	11,1	81,2	7,5	8,0	8,9	5,2	5,4	5,4	47,2	4,9	5,1	4,9	3,5
%2RSD	7,4	7,2	7,4	7,6		64,4	75,2	87,4		8,5	12,7	10,5		7,0	7,0	7,0	7,3	7,0	9,3		6,9	6,7	6,9	
Ni	34,7	25,7	38,3	23,9	53,5	12,0	12,3	12,6	5,2	8,3	<L.D.	9,1	13,2	10,5	11,0	11,9	6,3	6,9	6,5	58,1	3,2	3,8	3,0	25,7
%2RSD	8,6	8,0	8,4	10,0		61,0	70,6	82,6		16,5	-	49,8		10,3	10,0	10,3	12,5	11,3	35,0		17,3	16,8	21,5	
Cu	21,3	33,4	19,8	10,0	111,7	8,1	8,4	9,2	13,3	17,0	16,2	20,9	27,8	17,7	17,0	16,6	19,9	19,8	18,3	15,3	13,3	13,4	12,5	7,6
%2RSD	9,3	8,9	9,5	11,2		63,1	72,9	85,2		9,2	15,9	14,1		8,0	8,1	8,3	8,2	8,2	10,5		7,7	7,9	8,0	
Zn	260,3	507,2	375,0	44,1	154,5	24,1	26,4	28,7	17,2	246,8	211,1	110,4	74,7	93,6	80,4	85,7	90,3	88,8	53,3	36,0	76,5	76,3	72,5	6,0
%2RSD	10,4	10,4	10,7	12,7		55,9	64,4	75,0		9,8	11,8	14,2		9,2	9,4	9,5	9,5	9,6	13,1		8,7	8,9	9,0	
Ga	1,5	9,6	7,9	1,0	147,3	1,0	1,3	1,3	25,1	<L.D.	<L.D.	<L.D.		5,9	5,3	5,9	4,0	4,1	3,3	45,3	7,4	7,2	6,9	7,1
%2RSD	14,9	8,8	9,4	21,8		63,4	72,0	84,4		-	-	-		8,1	8,3	8,5	8,5	8,7	13,8		7,3	7,5	7,9	
Ge	2,8	5,9	3,1	3,6	69,9	27,0	31,5	35,0	26,0	30,4	40,8	77,4	99,8	52,3	48,0	53,0	33,1	33,4	36,0	44,5	56,4	54,9	60,3	9,7
%2RSD	23,3	10,9	20,0	19,9		60,8	70,0	81,3		10,5	11,7	10,5		10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5		10,5	10,5	10,5	
As	489,5	1013,6	1120,0	525,5	71,5	235,7	241,9	261,3	10,8	293,7	282,6	242,4	19,8	521,2	484,8	519,1	370,0	362,8	320,2	41,3	304,0	310,6	297,9	4,2
%2RSD	15,4	15,4	15,4	15,4		62,5	71,8	83,5		15,4	15,4	15,4		15,4	15,4	15,4	15,4	15,4	7,2		15,4	15,4	15,4	
Sr	826,1	18,5	33,9	16,0	85,2	17,9	18,9	20,1	11,7	11,1	13,4	28,8	108,7	12,9	12,2	12,0	12,3	12,5	12,4	4,5	14,5	14,8	14,8	2,7
%2RSD	9,1	9,2	9,4	9,7		60,1	68,9	79,8		8,6	9,6	9,3		7,9	8,0	8,1	8,3	8,3	9,0		7,7	7,8	7,8	
Y	2,1	0,7	0,6	0,7	18,2	1,0	1,1	1,2	13,8	4,5	3,6	22,9	210,5	3,9	3,4	3,4	3,4	3,5	3,1	14,5	4,1	4,1	4,2	3,2
%2RSD	8,4	8,8	10,0	10,3		63,4	71,6	82,8		8,0	10,5	8,3		7,3	7,6	7,6	7,7	7,5	8,5		6,8	7,3	7,1	
Zr	18,9	9,3	11,3	8,3	31,8	0,7	0,7	0,3	83,5	<L.D.	<L.D.	1,1		0,07	0,25	0,24	<L.D.	<L.D.	<L.D.	107,2	0,3	0,3	0,2	20,2
%2RSD	7,6	7,5	7,8	8,2		64,7	72,7	85,7		-	-	20,8		31,0	13,0	15,0	-	-	-		9,4	11,0	11,5	
Mo	294,9	61,7	137,9	223,6	114,8	51,3	56,1	59,7	15,1	45,0	45,7	62,0	37,9	50,9	45,3	45,7	44,8	44,6	35,5	22,4	25,2	24,7	25,1	2,0
%2RSD	7,4	7,5	7,6	7,7		62,1	71,4	82,9		7,4	9,0	8,6		6,9	6,9	7,0	7,0	7,0	7,7		6,8	6,8	6,9	
Ba	<L.D.	61,3	345,0	32,9	235,7	33,8	36,4	36,0	8,2	11,8	18,7	65,2	182,0	5,4	6,2	6,1	6,2	6,2	6,6	12,6	5,6	5,8	5,4	7,0
%2RSD	-	9,1	9,2	9,7		60,8	69,7	80,8		9,5	11,9	9,8		8,7	8,7	8,9	8,7	8,9	10,8		8,6	9,0	8,9	

Figure 9a : Chimie des éléments en traces (LA-ICP-MS) dans les oxo-hydroxydes de fer de Bouarfa (1/2)

Phase Element	Goethite primaire					Hématie Botryoïdale				Goethite massive zonée													Goethite massive			
	Brèche- Min 01	Brèche- Min 02	Brèche- Min 03	Brèche- Min 04	Dispersion %2RSD	H3_Hem 2-01	H3_Hem 2-02	H3_Hem 2-03	Dispersion %2RSD	Tâches claires			Dispersion %2RSD	Goethite Massive (base)						Dispersion %2RSD	homogène			Dispersion %2RSD		
										H3_Gth6 16	H3_Gth6 17	H3_Gth6 18		H3_Gth6 11	H3_Gth6 12	H3_Gth6 13	H3_Gth6 14	H3_Gth6 15	H3_Gth6 19		H3_Gth8 11	H3_Gth8 12	H3_Gth8 13			
La	3,2	1,4	1,3	1,8	38,7	0,4	0,4	0,4	17,3	1,2	1,1	11,1	256,5	1,2	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7	44,8	2,1	2,2	2,3	6,7		
%2RSD	9,4	9,3	9,7	9,9		59,5	68,3	77,3		9,4	13,4	9,4		8,2	8,5	8,8	8,5	8,7	10,4		7,6	7,7	7,8			
Ce	15,3	8,2	6,1	8,8	37,5	1,3	1,4	1,5	16,1	3,5	2,8	27,8	250,5	2,8	1,9	1,8	1,9	1,9	1,7	38,1	4,2	4,2	4,4	5,4		
%2RSD	9,2	9,2	9,6	9,8		58,7	67,6	78,4		8,7	11,3	9,2		8,0	8,3	8,4	8,4	8,5	9,7		7,6	8,0	7,7			
Pr	0,6	0,3	0,3	0,3	15,6	0,2	0,2	0,2	10,4	0,4	0,4	5,0	274,8	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	35,2	0,6	0,6	0,6	2,9		
%2RSD	10,9	11,1	12,0	12,7		60,4	69,0	79,4		11,6	19,0	10,8		9,6	9,7	10,4	10,2	10,0	13,0		8,5	8,6	8,7			
Nd	2,3	1,2	1,2	1,4	17,4	0,9	1,0	0,9	9,1	2,4	2,0	28,4	277,5	2,1	1,3	1,4	1,4	1,4	1,4	39,0	2,9	2,8	2,9	4,7		
%2RSD	12,0	12,5	13,9	14,6		59,8	69,5	79,6		12,8	20,1	11,6		10,6	10,9	11,2	10,8	10,9	14,5		9,0	9,4	9,8			
Sm	0,5	0,2	0,3	0,2	22,1	0,3	0,3	0,3	12,6	1,0	0,8	10,9	272,1	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	17,9	0,9	0,9	0,9	2,5		
%2RSD	15,2	16,2	19,3	25,4		59,1	66,7	77,4		14,0	30,8	11,0		10,3	10,9	11,5	10,0	9,9	17,3		8,0	8,3	8,5			
Eu	0,2	0,1	0,1	0,1	21,9	0,1	0,1	0,1	11,0	0,3	0,2	2,8	267,6	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	20,6	0,3	0,3	0,3	2,9		
%2RSD	15,5	19,2	24,5	26,9		57,5	65,4	74,8		15,0	33,3	12,3		10,6	11,2	12,1	10,5	10,7	18,3		8,6	9,1	9,2			
Gd	0,4	0,2	0,2	0,2	3,5	0,3	0,3	0,3	17,6	1,4	0,8	8,9	244,6	1,1	0,9	1,0	1,0	1,0	0,9	16,3	1,1	1,1	1,1	4,4		
%2RSD	17,8	17,6	22,9	28,3		57,7	66,7	75,9		13,3	31,7	12,4		10,2	10,6	11,0	9,9	10,1	15,9		8,4	8,8	9,0			
Tb	0,07	0,04	0,03	0,03	26,08	0,05	0,05	0,05	16,06	0,19	0,12	1,34	247,70	0,17	0,15	0,16	0,17	0,17	0,12	26,93	0,16	0,16	0,16	3,00		
%2RSD	16,89	16,90	23,29	27,86		56,52	66,67	77,78		13,47	30,89	12,37		10,07	10,41	10,76	9,65	9,73	16,60		8,35	8,67	8,98			
Dy	0,4	0,2	0,2	0,2	22,5	0,3	0,3	0,3	9,5	1,0	0,9	7,9	248,6	1,1	1,0	0,9	0,9	1,0	0,9	13,4	0,9	0,9	0,9	1,7		
%2RSD	15,3	14,8	20,9	22,7		57,0	65,1	75,0		12,9	25,3	11,2		9,2	9,4	9,9	9,2	9,3	13,5		7,9	8,2	8,5			
Ho	0,06	0,03	0,03	0,03	10,79	0,05	0,05	0,05	9,80	0,16	0,16	0,92	214,29	0,18	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	17,85	0,15	0,15	0,15	0,79		
%2RSD	18,51	18,88	23,97	27,65		57,14	66,67	77,78		15,48	29,11	13,94		9,97	10,53	11,13	9,95	10,02	16,11		8,39	8,82	9,01			
Er	0,1	0,1	0,1	0,1	4,1	0,1	0,1	0,1	13,8	0,4	0,3	1,9	215,1	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,3	18,0	0,4	0,4	0,4	4,6		
%2RSD	20,6	20,7	28,4	31,0		57,1	65,6	75,2		16,2	37,1	16,0		11,0	11,5	12,0	10,7	10,5	17,2		8,9	9,3	9,6			
Tm	0,02	0,01	0,01	0,01	58,15	0,02	0,02	0,02	20,77	0,03	0,05	0,24	217,40	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	16,68	0,05	0,05	0,04	13,82		
%2RSD	27,43	26,98	53,49	57,53		58,29	66,67	77,17		29,80	48,98	23,53		15,11	14,89	17,07	14,25	13,48	24,16		10,94	11,97	12,94			
Yb	0,1	0,1	0,1	0,1	13,2	0,1	0,1	0,1	46,9	0,3	0,2	0,8	163,4	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4	17,4	0,2	0,2	0,2	9,6		
%2RSD	24,5	25,9	37,5	41,9		55,4	65,1	72,1		23,8	54,4	26,2		13,4	14,2	14,0	13,1	12,7	21,1		10,8	12,0	11,8			
Lu	0,02	0,01	< L.D.	0,01	20,00	0,01	0,01	0,01	4,79	0,02	0,04	0,06	103,40	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	19,57	0,03	0,03	0,03	26,34		
%2RSD	31,37	32,61	-	50,94		56,69	64,00	74,81		42,62	64,86	49,12		16,48	17,53	19,44	15,82	16,38	27,51		12,81	13,61	15,91			
Pb	489,07	263,23	267,37	284,68	8,4	107,19	103,94	85,11	24,1	147,59	354,03	49,23	169,4	49,87	55,09	55,48	67,75	68,57	140,38	93,1	41,33	39,92	38,41	7,3		
%2RSD	21,98	22,77	23,65	24,57		33,72	37,12	41,12		18,09	8,29	147,80		16,12	16,63	17,16	17,74	18,35	7,44		14,81	15,18	15,62			
Th	0,61	0,33	0,22	0,26	43,4	< L.D.	0,12	< L.D.		< L.D.	0,19	< L.D.		0,01	0,03	0,02	0,01	0,01	< L.D.	119,2	0,01	0,02	0,01	84,9		
%2RSD	15,44	16,17	18,26	20,23		-	38,66	-		-	7,50	-		37,10	25,90	35,03	39,53	50,00	-		20,69	20,85	34,88			
U	9,77	12,87	18,84	25,00	64,2	15,10	16,70	17,63	15,5	1,02	0,92	0,82	22,1	1,55	1,05	1,06	1,02	1,06	1,12	35,2	0,99	1,00	0,85	18,3		
%2RSD	12,69	12,90	13,27	13,68		35,10	39,04	43,68		14,09	20,28	21,00		10,44	10,84	11,14	11,13	11,49	10,34		9,73	9,96	10,40			
ΣETR	23,3	12,1	9,7	13,2	31,1	3,9	4,3	4,4	13,1	12,1	9,8	108,0	258,8	11,0	8,1	8,2	8,1	8,3	7,8	27,7	14,1	14,0	14,4	3,1		
ΣETR léger	22,5	11,7	9,3	12,8	31,8	3,3	3,6	3,7	13,3	10,2	8,1	94,8	262,6	8,7	6,1	6,2	6,2	6,3	5,8	32,5	12,2	12,1	12,5	3,6		
ΣETR lourd	0,8	0,4	0,4	0,4	16,4	0,6	0,6	0,7	14,1	2,0	1,7	13,2	233,6	2,3	2,0	2,0	1,9	2,1	1,9	12,9	1,9	1,9	1,9	1,2		
Ce*/Ce	2,4	2,7	2,2	2,3	22,4	1,0	1,0	1,1	5,3	0,9	0,9	0,7	28,3	0,8	0,9	0,8	0,8	0,9	0,8	8,4	0,8	0,8	0,8	1,6		
Eu*/Eu	1,7	1,1	1,0	1,4	38,9	1,3	1,2	1,3	3,3	1,3	1,4	1,4	6,8	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	1,4	7,1	1,3	1,4	1,3	4,4		
Ce/La	4,8	5,8	4,7	4,8	23,8	3,4	3,4	3,4	1,2	2,8	2,6	2,5	10,6	2,3	2,5	2,4	2,4	2,5	2,3	8,0	2,0	1,9	2,0	3,4		
La*/Gd*	1,0	0,9	0,8	1,2	41,4	0,2	0,2	0,2	10,5	0,1	0,2	0,2	36,9	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	28,4	0,2	0,3	0,3	7,9		
La*/Yb*	1,7	1,5	1,5	2,2	47,7	0,3	0,4	0,3	31,1	0,4	0,4	1,0	120,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	45,4	0,7	0,7	0,7	7,0		
Y*/Ho*	1,4	1,0	0,7	0,8	28,7	0,7	0,8	0,8	4,5	1,1	0,8	0,9	24,3	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7	10,0	1,0	1,0	1,0	2,7		

Figure 9b : Chimie des éléments en traces (LA-ICP-MS) dans les oxo-hydroxydes de fer de Bouarfa (2/2)



Valeurs LA-ICPMS moyennes	Brèche Min-01	Brèche Min-02	Brèche Min-08	Brèche Min-11	Brèche Min-12	Brèche Min-13	Brèche Min-16
Mg	158	234	114	48	89	148	122
%2RSD	23	24	25	25	25	26	26
Al	17,8	32,4	15,6	17,2	6,0	29,2	40,0
%2RSD	60,0	60,0	60,8	60,5	69,4	59,6	59,2
Ca	20,6	44,2	18,0	19,6	38,7	28,2	18,0
%2RSD	13,2	12,7	14,8	14,6	13,4	13,6	14,3
V	4,0	6,0	8,5	9,2	6,4	6,4	9,8
%2RSD	13,4	13,7	14,2	14,4	14,4	14,6	14,9
Co	3,4	4,0	2,7	2,1	3,6	2,6	2,4
%2RSD	14,2	14,9	14,9	15,2	15,6	15,5	15,8
Ni	2,2	3,0	1,4	0,9	2,0	1,2	1,7
%2RSD	16,7	16,9	18,4	21,0	19,1	19,7	18,9
Cu	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	<L.D.	1,2
%2RSD	43,8	50,4	38,3	28,3	62,3	-	17,9
Zn	1578	1832	980	489	1353	1111	547
%2RSD	30,3	30,6	32,2	33,0	33,3	33,6	34,4
Ga	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3
%2RSD	22,6	29,6	22,5	25,0	30,4	25,9	22,4
As	8,4	8,5	11,1	5,7	6,8	8,6	2,4
%2RSD	18,7	19,3	19,9	20,4	20,6	20,8	21,8
Sr	1,8	4,7	0,7	0,3	1,2	0,8	1,1
%2RSD	14,4	15,1	15,7	16,0	16,2	16,1	16,4
Y	0,06	0,06	0,12	0,06	0,07	0,05	0,02
%2RSD	16,3	17,5	16,9	17,8	18,3	18,4	19,7
Zr	0,28	0,34	0,24	0,02	0,11	0,08	0,01
%2RSD	14,5	15,3	15,6	25,6	17,4	17,4	32,8
Nb	0,013	0,013	0,005	<L.D.	0,005	0,002	<L.D.
%2RSD	18,5	21,5	26,0	-	31,7	43,9	-
Mo	2,1	3,5	3,8	4,5	3,7	3,0	3,7
%2RSD	14,3	14,2	14,8	15,2	15,3	15,4	15,3
Ba	158,1	193,9	81,1	20,3	56,4	96,9	231,6
%2RSD	26,6	26,9	28,2	28,9	29,2	29,4	30,0
Hf	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
%2RSD	-	-	-	-	-	-	-
Ta	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
%2RSD	-	-	-	-	-	-	-
Pb	4,4	15,9	33,9	77,7	20,5	26,5	59,0
%2RSD	31,9	32,1	33,7	34,5	34,9	35,1	35,9
Th	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
%2RSD	-	-	-	-	-	-	-
U	0,1	0,5	0,6	0,8	0,7	0,3	0,4
%2RSD	71,2	70,4	76,7	76,3	76,7	82,8	80,0

Figure 10a :Chimie des éléments en traces (LA-ICP-MS) dans l'hausmannite d'Hamarouet (1/2)

Valeurs LA-ICPMS moyennes	Brèche Min-01	Brèche Min-02	Brèche Min-08	Brèche Min-11	Brèche Min-12	Brèche Min-13	Brèche Min-16
La	0,03	0,07	0,18	0,25	0,13	0,11	0,03
%2RSD	31,8	32,9	33,0	34,3	33,8	34,3	35,8
Ce	0,2	0,3	0,8	0,8	0,5	0,4	0,1
%2RSD	31,2	31,6	32,9	35,4	34,4	34,8	34,9
Pr	0,005	0,009	0,028	0,041	0,022	0,014	0,003
%2RSD	35,9	36,0	36,0	36,5	37,6	37,1	41,2
Nd	0,02	0,04	0,14	0,19	0,09	0,05	0,01
%2RSD	48,6	50,3	48,5	50,5	51,2	52,8	59,7
Sm	0,007	0,010	0,023	0,023	0,018	0,009	0,002
%2RSD	62,16	67,96	58,41	59,65	63,74	67,39	90,70
Eu	0,002	0,003	0,007	0,006	0,003	0,003	0,001
%2RSD	72,04	77,42	67,18	70,59	84,48	76,36	59,42
Gd	0,01	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01	<L.D.
%2RSD	70,3	76,4	70,6	72,8	78,0	83,8	-
Tb	<L.D.	<L.D.	0,003	0,002	<L.D.	0,001	<L.D.
%2RSD	-	-	78,571	83,929	-	89,831	-
Dy	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,007	<L.D.	<L.D.	<L.D.
%2RSD	-	-	-	89,19	-	-	-
Ho	<L.D.	<L.D.	0,002	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
%2RSD	-	-	88,542	-	-	-	-
Er	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
%2RSD	-	-	-	-	-	-	-
Tm	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
%2RSD	-	-	-	-	-	-	-
Yb	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
%2RSD	-	-	-	-	-	-	-
Lu	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
%2RSD	-	-	-	-	-	-	-
ΣETR	0,31	0,47	1,20	1,32	0,82	0,60	0,13
ΣETR léger	0,30	0,46	1,16	1,29	0,81	0,59	0,13
ΣETR lourd	0,01	0,01	0,04	0,03	0,02	0,01	<L.D.
Eu*/Eu	1,0	1,2	1,1	1,3	0,7	1,7	-
Ce*/Ce	4,3	2,7	2,5	1,8	2,3	2,3	1,9
La*/Gd*	0,43	0,84	0,66	1,43	1,04	1,80	-
Ce/La	7,5	4,4	4,5	3,2	4,2	3,9	2,8
La*/Gd*	0,4	0,8	0,7	1,4	1,0	1,8	-
La*/Yb*	-	-	-	-	-	-	-
Y*/Ho*	-	-	2,2	-	-	-	-

Figure 10b :Chimie des éléments en traces (LA-ICP-MS) dans l'hausmannite d'Hamarouet (2/2)

Analyse	H1-Min1						H2-Dol-Min								Brèche-Min (H3)				
	1	2	3	5	6	7	2	4	5	6	7	8	9	12	9	10	14	15	17
Mg	674	609	822	527	842	463	177	239	349	282	287	400	276	935	415	256	1758	298	8594
%2RSD	15	16	16	17	9	18	16	17	16	16	16	16	16	16	25	25	26	26	27
Al	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	394	188	289	556	486	353	684	357	544	558	632	628	10485
%2RSD	-	-	-	-	-	-	58	59	58	58	57	58	57	57	58	58	57	57	57
Si	327	246	175	191	155	187	1963	1963	1963	1963	1963	1963	1963	1963	3973	3973	3973	3973	3973
%2RSD	21	21	21	21	21	21	7	8	7	7	6	7	7	7	9	8	7	7	9
Ca	1715	1715	1715	1715	1715	1715	1825	2258	2512	2625	2421	2556	2339	3533	12890	3132	5758	3166	20555
%2RSD	6	6	6	6	6	6	9	9	9	9	9	9	9	9	13	13	13	13	14
V	2,7	2,3	1,3	1,6	1,1	1,5	11,7	10,3	16,7	15,6	20,2	12,0	11,4	28,2	53,1	68,8	163,2	168,1	34,7
%2RSD	7,3	7,4	7,6	7,4	7,5	7,5	9,8	10,5	9,9	9,9	9,7	10,1	9,8	9,9	14,8	14,6	14,8	14,8	15,9
Co	1,2	1,1	0,6	0,7	0,5	0,6	2,1	1,1	3,2	1,9	2,4	1,7	1,5	3,6	1,7	3,8	18,5	21,8	1,2
%2RSD	7,5	7,4	8,0	7,2	7,4	7,5	10,4	15,2	11,1	11,8	10,8	11,8	10,9	10,7	23,5	17,6	16,3	16,1	34,5
Ni	1,7	1,8	0,9	1,1	0,9	1,1	5,1	2,8	37,9	6,1	10,8	3,7	4,5	27,4	< L.D.	5,2	9,8	14,3	< L.D.
%2RSD	10,7	10,7	14,8	10,3	10,7	10,9	13,5	35,1	11,4	13,8	11,5	17,3	13,7	11,5	-	42,4	23,1	19,6	-
Cu	3,3	2,8	1,2	1,5	1,0	1,6	97	51	464	288	264	229	139	404	17	38	393	460	36
%2RSD	9,0	9,2	10,2	9,7	9,9	10,0	11	12	11	11	11	12	11	12	20	18	18	18	20
Zn	44	36	21	25	18	24	17	8	41	29	36	23	22	68	709	720	235	399	185
%2RSD	17	17	18	18	18	19	20	32	20	20	20	21	21	20	33	33	34	34	35
As	2,0	1,9	1,0	1,3	1,0	1,3	10,9	9,8	23,7	14,2	21,2	12,8	11,9	44,0	64,8	63,6	46,4	54,7	26,2
%2RSD	22,7	22,6	25,3	23,1	22,0	23,3	13,8	17,7	13,5	14,1	13,0	14,5	13,8	13,3	21,3	20,8	21,4	21,1	26,0
Sr	17	16	12	14	12	12	253	391	353	367	357	342	333	380	193	187	87	114	50
%2RSD	7	7	7	8	8	8	11	11	11	11	11	11	11	11	16	16	16	16	17
Y	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,08	0,03	0,05	0,16	0,18	0,14	0,13	0,28	2,4	2,4	1,6	1,9	0,9
%2RSD	8,0	8,2	9,1	8,0	8,0	8,3	16,25	45,83	19,92	14,72	12,15	15,28	13,02	12,23	17,6	17,2	18,4	17,2	21,0
Zr	0,05	0,04	0,02	0,02	0,03	0,05	0,1	< L.D.	0,3	0,2	0,1	0,1	0,6	0,2	2,5	2,0	2,1	2,3	7,5
%2RSD	10,4	11,6	17,7	9,4	8,6	8,5	23,3	-	15,1	16,7	16,4	31,6	11,5	13,6	18,2	17,7	17,8	16,8	17,9
Nb	0,008	0,004	0,004	0,003	0,004	0,006	< L.D.	< L.D.	0,01	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,2
%2RSD	16,579	25,989	27,136	12,903	12,366	12,544	-	-	64,41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	29,6
Ba	7,7	8,8	13,7	17,0	11,2	7,2	6,1	0,4	2,6	3,6	1,0	0,8	0,7	3,7	1520	1534	869	1471	496
%2RSD	8,2	8,4	8,3	8,5	8,6	8,7	17,9	29,2	18,9	18,4	18,6	21,2	20,1	19,2	30	30	31	31	31
Pb	2,45	2,37	0,93	1,58	0,66	0,98	2,11	0,11	4,66	0,28	3,20	0,20	0,22	12,47	15,84	7,56	46,05	59,12	149,02
%2RSD	13,88	14,35	14,49	15,19	15,83	16,19	22,75	64,91	21,89	32,00	21,25	39,00	28,05	21,97	35,10	35,45	35,57	35,69	36,57
Th	0,0007	0,0006	< L.D.	0,0004	0,0004	0,0013	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,21
%2RSD	45,9459	50,7937	-	27,2727	28,5714	22,5564	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	78,85
U	0,47	0,53	0,23	0,33	0,19	0,27	1,96	2,98	6,70	3,22	4,25	2,60	2,64	8,56	7,44	8,24	4,34	4,74	2,21
%2RSD	10,97	11,26	11,97	12,16	12,37	12,64	42,86	43,62	43,58	44,10	43,76	44,62	44,70	45,33	76,34	76,94	79,72	80,59	83,26

Figure 11b :Chimie des éléments en traces (LA-ICP-MS) dans la pyrolusite d'Hamaraouet (1/2)

Analyse	H1-Min1						H2-Dol-Min						Brèche-Min (H3)						
	1	2	3	5	6	7	2	4	5	6	7	8	9	12	9	10	14	15	17
La	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,010	< L.D.	0,021	0,006	0,015	0,006	0,002	0,047	13,5	11,3	7,9	8,7	2,9
%2RSD	7,7	7,9	8,6	7,8	7,8	8,0	34,615	-	30,476	43,750	23,129	50,000	52,252	23,355	33,6	33,8	34,7	35,1	36,4
Ce	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,20	0,04	0,19	0,39	0,33	0,41	0,26	0,37	0,4	0,7	3,2	2,3	1,8
%2RSD	8,3	8,3	9,3	8,2	8,5	8,6	21,67	30,88	21,62	21,43	20,73	21,36	21,37	21,31	36,2	33,3	34,9	35,2	36,6
Pr	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,003	< L.D.	0,004	0,003	0,004	< L.D.	< L.D.	0,014	1,4	1,2	0,8	0,8	0,4
%2RSD	9,95	10,95	13,19	9,52	9,87	10,01	60,223	-	55,814	58,824	31,175	-	-	28,571	36,0	36,1	37,3	37,0	41,0
Nd	0,10	0,09	0,05	0,05	0,05	0,07	0,03	< L.D.	< L.D.	0,03	0,02	0,02	< L.D.	0,04	3,8	3,9	2,2	2,6	1,0
%2RSD	10,93	11,89	14,80	10,20	10,62	10,59	53,85	-	-	55,86	43,18	79,07	-	42,34	50,1	49,7	52,1	52,1	56,3
Sm	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,01	< L.D.	< L.D.	0,02	0,6	0,8	0,3	0,4	0,3
%2RSD	16,33	18,05	26,15	13,45	13,46	13,98	87,93	-	-	-	54,24	-	-	67,39	61,8	57,1	64,5	61,1	75,0
Eu	0,008	0,006	0,003	0,004	0,003	0,005	0,01	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,004	< L.D.	< L.D.	0,01	0,1	0,1	0,1	0,1	< L.D.
%2RSD	16,604	19,796	27,260	12,984	14,264	14,553	72,41	-	-	-	52,38	-	-	58,02	96,6	74,3	43,3	64,9	-
Gd	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	< L.D.	0,03	< L.D.	< L.D.	0,02	0,02	< L.D.	0,05	0,4	0,5	0,4	0,5	< L.D.
%2RSD	15,52	17,57	29,06	12,77	13,41	13,79	-	81,25	-	-	48,93	90,79	-	53,33	74,4	72,0	78,0	70,8	-
Tb	0,005	0,004	0,002	0,003	0,002	0,003	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,002	< L.D.	< L.D.	0,004	0,1	0,1	0,0	0,1	< L.D.
%2RSD	16,309	19,337	25,532	12,800	14,054	14,870	-	-	-	-	62,393	-	-	66,667	84,5	80,5	87,0	84,2	-
Dy	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,02	0,01	0,03	< L.D.	0,03	0,4	0,4	0,4	0,4	< L.D.
%2RSD	14,84	16,67	25,53	12,65	13,32	13,91	-	-	-	76,60	60,94	70,97	-	57,86	86,4	81,8	87,8	84,2	-
Ho	0,004	0,004	0,001	0,002	0,002	0,002	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,005	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,005	0,1	0,1	0,1	0,1	< L.D.
%2RSD	17,169	19,303	34,074	13,913	14,737	15,652	-	-	-	73,469	-	-	-	64,151	89,2	88,2	90,7	90,3	-
Er	0,010	0,009	0,004	0,006	0,004	0,006	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,2	0,2	0,2	0,2	< L.D.
%2RSD	18,686	20,885	32,487	13,993	15,500	16,056	-	-	-	-	-	-	-	-	88,8	86,7	91,6	88,3	-
Tm	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
%2RSD	29,630	35,556	53,333	19,355	22,642	22,535	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Yb	0,006	0,005	0,002	0,003	0,002	0,003	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
%2RSD	29,910	34,526	55,556	20,645	24,299	24,281	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lu	0,0013	0,0005	< L.D.	0,0004	0,0002	0,0005	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
%2RSD	28,3582	57,7778	-	23,2558	36,3636	28,0000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ΣETR	0,56	0,53	0,24	0,35	0,23	0,31	0,26	0,07	0,21	0,46	0,42	0,48	0,26	0,58	21,03	19,41	15,49	15,99	6,30
ΣETR léger	0,51	0,48	0,22	0,32	0,21	0,28	0,26	0,07	0,21	0,44	0,40	0,45	0,26	0,49	20,22	18,58	14,80	15,30	6,30
ΣETR lourd	0,05	0,05	0,02	0,03	0,02	0,03	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,02	0,02	0,03	< L.D.	0,09	0,82	0,83	0,69	0,69	< L.D.
Ce*/Ce	0,8	1,0	0,8	1,2	0,9	0,7	11,7	-	6,2	21,2	12,5	-	-	4,2	0,0	0,1	0,4	0,3	0,6
Eu*/Eu	1,2	1,0	1,3	1,2	1,0	1,1	-	-	-	-	1,1	-	-	0,9	1,3	1,1	1,3	1,0	-
Ce/La	0,9	1,0	1,0	1,4	1,0	0,8	19,5	-	8,8	61,3	22,3	64,4	118,0	7,8	0,0	0,1	0,4	0,3	0,6
La*/Gd*	0,6	0,7	0,8	0,6	0,5	0,5	-	-	-	-	0,1	0,1	-	0,1	4,0	2,9	2,4	2,3	-
La*/Yb*	2,1	2,4	2,2	2,1	2,1	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Y*/Ho*	1,5	1,4	2,1	1,5	1,4	1,5	-	-	-	1,2	-	-	-	1,9	1,0	1,0	0,8	1,1	-
	110µm	110µm	raster	110µm	110µm	110µm	110µm	50µm	110µm	110µm	110µm	110µm	110µm	110µm	50µm	50µm	110µm	110µm	50µm

Figure 11b :Chimie des éléments en traces (LA-ICP-MS) dans la pyrolusite d'Hamaraouet (2/2)

Analyse	Galerie 63												HB-Min1				HB-Min2			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	1	2	3	4
Mg	350	315	189	212	437	442	429	379	402	392	331	375	382	291	401	340	260	237	200	201
%2RSD	18	18	18	18	18	19	19	19	19	19	19	19	14	15	15	15	16	16	16	16
Al	538	436	3410	2372	803	773	760	681	703	712	636	739	1175	1161	812	1635	678	743	844	632
%2RSD	7	13	9	10	5	5	6	6	6	7	12	6	57	56	56	56	56	56	56	56
Si	4126	2355	3117	2840	6361	5332	4800	4622	4679	4424	2849	4912	2431	2431	2431	2431	2431	2431	2431	2431
%2RSD	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	22	22	7	7	7	7	7	7	7	7
Ca	1501	1501	1501	1501	1501	1501	1501	1501	1501	1501	1501	1501	21599	14227	24262	40760	949	1013	951	1002
%2RSD	6	6	6	6	7	6	7	7	6	6	6	7	7	7	7	7	7	7	7	7
V	18,5	17,0	20,0	29,3	24,1	23,9	55,9	18,4	21,5	25,8	18,3	25,3	230,0	372,8	333,8	361,1	38,4	48,5	49,1	47,2
%2RSD	7,7	7,6	7,7	7,7	7,9	7,8	7,8	7,9	7,8	7,9	7,9	8,0	7,6	7,7	7,8	8,0	7,9	8,0	8,0	8,1
Co	3,4	2,6	1,6	2,8	4,6	4,8	5,0	4,4	4,0	4,2	3,0	5,4	5,0	4,8	4,2	7,4	2,6	1,3	1,8	1,7
%2RSD	8,9	9,3	9,7	9,4	9,2	9,2	9,3	9,7	9,5	9,4	9,5	9,7	7,3	7,6	7,7	7,9	7,6	10,1	8,8	8,7
Ni	15,3	11,1	5,8	5,1	33,4	26,9	28,2	25,2	21,6	19,8	14,6	19,4	46,6	27,3	29,9	13,8	10,2	10,6	9,1	14,1
%2RSD	11,0	11,0	13,5	13,4	11,0	10,9	11,1	11,2	11,1	11,4	11,4	11,9	9,4	9,7	10,0	11,9	10,9	11,9	11,9	11,1
Cu	14	8	11	18	15	13	26	18	18	27	13	13	100	111	143	360	19	51	57	49
%2RSD	11	12	12	11	12	12	12	12	12	12	12	12	9	9	9	10	10	10	10	10
Zn	276	214	94	90	453	456	348	330	340	325	254	430	43	66	42	27	252	474	502	432
%2RSD	24	24	24	24	24	25	25	25	25	25	25	25	17	17	18	19	18	19	19	19
As	63,6	60,4	68,2	73,7	95,6	87,6	98,9	73,9	74,8	87,1	74,5	80,9	51,2	78,8	54,1	59,1	16,3	18,1	19,6	21,0
%2RSD	26,9	26,9	27,0	27,0	27,1	27,1	27,1	27,2	27,2	27,3	27,3	27,4	12,4	12,6	13,0	13,5	13,9	14,4	14,4	14,5
Sr	201	160	108	119	249	297	335	215	230	224	158	322	45	78	48	69	219	293	315	308
%2RSD	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	9	10	10	10	10	10	10	11
Y	1,2	1,1	0,7	0,7	1,5	1,8	1,8	1,5	1,5	1,5	1,3	1,7	0,2	0,2	0,3	0,4	3,6	3,9	3,8	4,3
%2RSD	8,5	8,4	8,7	8,7	8,7	8,6	8,7	8,8	8,6	8,8	8,7	9,0	10,9	11,8	12,7	12,6	10,6	10,8	11,0	11,2
Zr	0,02	< L.D.	< L.D.	0,03	0,05	0,04	0,06	0,02	0,02	0,06	0,02	0,02	0,8	0,3	0,7	1,6	1,72	1,83	1,87	1,84
%2RSD	78,89	-	-	37,82	48,98	51,38	36,36	81,86	75,73	31,28	56,50	84,48	9,5	11,7	11,1	10,6	9,8	10,2	10,1	10,2
Nb	0,03	< L.D.	0,01	0,01	< L.D.	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	< L.D.	0,01	0,04	0,01	0,04	0,10	0,08	0,03	0,07	0,03
%2RSD	23,31	-	52,38	58,62	-	44,25	53,66	67,44	50,55	42,86	-	62,86	17,65	40,00	23,75	18,57	14,80	24,93	16,67	22,36
Ba	429	482	539	584	1372	1080	5490	539	434	551	527	2346	156	291	195	301	8,7	2,4	2,3	2,5
%2RSD	15	15	15	15	15	15	15	16	16	16	16	16	9	9	9	10	10,2	11,8	12,1	11,7
Pb	3,35	0,17	10,44	6,42	4,88	2,53	11,85	1,98	1,99	10,32	0,76	4,82	3,70	2,86	1,75	0,98	10,66	1,85	1,38	1,58
%2RSD	22,09	29,89	22,03	22,12	22,95	22,92	22,78	24,24	24,12	23,26	25,69	24,07	14,05	14,69	14,86	16,96	15,57	16,22	17,39	17,72
Th	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,01	0,01	0,05	0,01	0,01	0,01
%2RSD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55,17	51,55	20,34	40,31	43,75	34,04
U	9,74	8,59	6,44	5,90	14,81	15,72	10,76	11,27	11,43	11,21	8,75	12,25	2,89	2,76	1,47	1,04	15,98	15,78	13,17	18,44
%2RSD	43,74	44,24	44,72	45,08	45,37	45,67	46,10	46,67	47,07	47,46	48,00	48,49	11,76	12,32	12,64	13,61	12,89	13,31	13,67	14,10

Figure 12a :Chimie des éléments en traces (LA-ICP-MS) dans la pyrolusite entre Hamaraouet et Aïn Béida (1/2)

Analyse	Galerie 63												HB-Min1				HB-Min2				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	1	2	3	4	
La	0,42	0,26	0,04	0,03	0,47	0,62	0,67	0,58	0,52	0,46	0,31	0,68	0,1	0,1	0,1	0,1	1,2	0,9	0,8	1,1	
%2RSD	18,48	18,60	21,84	21,96	19,15	19,16	19,40	19,48	19,54	19,83	19,75	20,35	10,4	11,7	13,1	15,5	8,7	9,3	9,3	9,1	
Ce	0,10	0,01	0,21	0,12	0,10	0,09	2,28	0,06	0,06	0,19	0,03	0,12	0,5	0,3	0,4	0,3	1,0	0,4	0,4	0,6	
%2RSD	19,51	40,00	18,18	18,33	19,80	20,19	18,42	22,74	21,20	19,90	24,24	21,14	9,6	9,9	10,9	11,8	10,0	11,1	11,0	10,7	
Pr	0,09	0,04	0,02	0,01	0,09	0,13	0,16	0,14	0,10	0,10	0,07	0,14	0,03	0,02	0,03	0,04	0,3	0,2	0,2	0,3	
%2RSD	20,58	21,63	24,64	26,39	21,71	20,00	20,73	21,74	21,15	21,05	22,26	22,38	14,94	18,00	19,74	21,24	11,5	12,3	11,9	12,0	
Nd	0,4	0,2	0,1	0,1	0,4	0,5	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,7	0,1	0,1	0,1	0,2	1,4	1,5	1,5	1,8	
%2RSD	29,5	31,3	35,3	35,0	30,4	29,7	31,0	30,6	30,3	31,2	31,9	30,6	16,4	20,6	22,2	24,5	12,5	13,2	13,1	13,3	
Sm	0,11	0,05	0,06	0,04	0,13	0,12	0,19	0,21	0,16	0,12	0,13	0,24	0,04	0,02	0,04	0,03	0,7	0,8	0,8	0,8	
%2RSD	40,00	41,51	40,68	46,07	42,19	38,71	38,95	38,50	37,18	40,68	38,81	40,00	31,38	45,97	42,56	58,33	13,2	14,1	13,6	13,5	
Eu	0,04	0,01	0,01	0,01	0,04	0,03	0,07	0,05	0,04	0,03	0,04	0,06	0,01	0,01	0,01	0,01	0,2	0,2	0,2	0,2	
%2RSD	41,27	58,36	58,39	47,24	53,79	46,75	51,01	54,39	42,58	51,28	49,15	50,79	29,69	34,10	39,13	64,33	12,5	13,4	12,9	12,5	
Gd	0,12	0,09	0,05	0,06	0,12	0,16	0,20	0,20	0,18	0,12	0,19	0,25	0,04	0,04	0,08	0,06	0,8	1,0	1,0	1,1	
%2RSD	44,26	46,51	51,06	50,00	47,46	44,87	46,23	46,08	44,44	48,39	46,49	48,19	37,96	31,78	29,63	45,61	13,9	14,4	14,3	14,0	
Tb	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,1	0,1	0,1	0,2	
%2RSD	52,17	51,80	59,15	62,96	53,81	51,54	52,10	52,37	51,98	55,40	52,55	55,46	29,85	28,95	34,48	43,48	13,5	14,4	14,1	14,0	
Dy	0,12	0,08	0,05	0,04	0,10	0,16	0,19	0,18	0,13	0,12	0,14	0,21	0,06	0,04	0,04	0,07	0,8	0,8	0,8	1,0	
%2RSD	50,43	51,28	53,85	58,54	55,77	51,90	52,69	52,75	52,24	55,46	53,15	55,07	21,24	27,20	32,51	32,84	12,9	13,7	13,3	13,1	
Ho	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,2	0,2	0,2	0,2	
%2RSD	54,71	53,81	61,05	58,43	57,49	54,83	55,81	56,41	55,69	57,23	57,45	59,09	24,00	27,59	35,05	36,09	13,0	13,4	13,9	13,2	
Er	0,06	0,05	0,03	0,04	0,08	0,07	0,09	0,09	0,09	0,07	0,09	0,11	0,03	0,03	0,02	0,03	0,3	0,4	0,4	0,4	
%2RSD	52,63	52,83	59,85	55,56	56,10	56,72	55,56	55,56	55,17	58,46	55,81	57,94	23,08	27,20	39,60	42,75	13,5	14,2	13,3	13,3	
Tm	0,010	0,008	0,005	0,005	0,009	0,013	0,008	0,013	0,009	0,010	0,009	0,015	0,005	0,003	0,004	0,004	0,04	0,04	0,05	0,06	
%2RSD	60,000	57,143	64,151	65,217	65,957	57,600	69,231	61,417	65,934	63,265	62,921	64,384	31,600	44,109	52,575	61,905	16,67	18,68	16,83	15,80	
Yb	0,05	0,04	0,05	0,04	0,08	0,09	0,07	0,08	0,08	0,06	0,06	0,10	0,015	0,013	0,026	0,038	0,3	0,3	0,3	0,3	
%2RSD	62,22	57,89	57,69	60,47	63,16	59,77	62,16	60,98	59,74	65,52	63,16	64,00	45,8	47,8	42,3	44,3	15,6	17,6	15,8	15,4	
Lu	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	0,004	< L.D.	0,002	0,003	0,04	< L.D.	0,04	0,04	
%2RSD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	42,857	-	81,609	78,571	18,43	-	19,42	17,81	
ΣETR	1,55	0,83	0,63	0,49	1,71	2,06	4,72	2,29	1,89	1,76	1,46	2,72	1,00	0,66	0,88	0,87	7,30	6,97	6,93	8,13	
ΣETR léger	1,28	0,62	0,48	0,36	1,39	1,67	4,29	1,86	1,53	1,45	1,11	2,21	0,88	0,57	0,77	0,65	5,57	5,16	4,97	5,92	
ΣETR lourd	0,27	0,21	0,15	0,14	0,32	0,38	0,43	0,44	0,36	0,30	0,35	0,51	0,13	0,09	0,11	0,22	1,73	1,80	1,97	2,21	
Ce*/Ce	0,2	0,0	1,8	1,5	0,2	0,1	2,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	2,4	2,4	2,0	1,5	0,6	0,3	0,3	0,3	
Eu*/Eu	1,5	0,9	1,2	1,2	1,6	1,1	1,8	1,1	1,1	1,2	1,1	1,2	1,5	1,5	1,0	0,9	1,3	1,1	1,2	1,2	
Ce/La	0,2	0,0	5,2	3,6	0,2	0,2	3,4	0,1	0,1	0,4	0,1	0,2	4,6	4,3	4,0	3,6	0,9	0,4	0,6	0,5	
La*/Gd*	0,4	0,4	0,1	0,1	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,5	0,2	0,3	0,4	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	
La*/Yb*	0,7	0,5	0,1	0,1	0,5	0,5	0,7	0,5	0,5	0,6	0,4	0,5	0,5	0,4	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	
Y*/Ho*	2,0	1,7	2,8	2,9	2,2	2,0	1,5	1,4	1,6	1,8	1,7	1,4	0,9	0,9	0,9	1,1	0,9	0,9	0,8	0,9	
	110µm	110µm	110µm	110µm	110µm	110µm	110µm	110µm	110µm	110µm	110µm	110µm	110µm	110µm	110µm	110µm	110µm	110µm	110µm	110µm	110µm

Figure 12b :Chimie des éléments en traces (LA-ICP-MS) dans la pyrolusite entre Hamaraouet et Aïn Béida (2/2)



**Titre :** Place de la minéralisation de manganèse de Bouarfa dans l'évolution méso-cénozoïque de l'oriental marocain

**Mots clés :** manganèse ; Haut Atlas ; minéralogie ; géochimie ; thermochronologie

Le contrôle des processus géodynamiques régionaux sur la mise en place de gisements métallifères dans les bassins est encore mal contraint. Le travail que nous avons réalisé étudie les relations, à la fois temporelles et géométriques, entre l'évolution géodynamique de l'Atlas oriental marocain et la mise en place du gisement de manganèse de Bouarfa. La localisation du gisement sur le front nord atlasique en fait un candidat idéal à l'identification d'éventuelles conséquences de la géodynamique atlasique sur le gisement.

Pour réaliser cette étude, une approche couplant analyse pétrographique, géochimique et métallogénique et géologie structurale et thermochronologie basses températures a été menée.

L'étude du cadre structural du Haut Atlas oriental de Bouarfa a montré que cette partie de l'Atlas se distingue du reste de la chaîne. Le raccourcissement dû à l'inversion atlasique est très faible et se concentre sur les fronts (~ 3km sur le front nord). Le domaine du Haut Atlas de Bouarfa, où aucun accident majeur méso-cénozoïque de socle n'est observable, se comporte comme un haut de socle entre deux domaines plus subsidents, le Haut Atlas et l'Atlas Saharien. L'histoire thermique du Haut Atlas de Bouarfa est analogue à celle du bloc de la meseta marocaine à l'ouest du Moyen Atlas. Ces observations combinées aux données stratigraphiques des Hauts Plateaux amènent à revoir la géométrie des bassins téthysiens au Mésozoïque montrant ainsi que ces derniers ne concordent pas nécessairement avec l'allure actuelle de l'Atlas. La concentration de la déformation à Bouarfa est uniquement due à la mise en place d'un bassin jurassique étroit faiblement subsident (remplissage sédimentaire maximum de ~2 km) contrôlé par des accidents normaux en relais se développant dans le prolongement terminal du bassin plus subsident de l'Atlas Saharien.

Du point de vue du gisement, les observations de terrain, pétrographiques et minéralogiques attestent de l'existence de plusieurs épisodes minéralisateurs à Bouarfa. Deux types de minéralisation sont observables : la première est caractérisée principalement par des phases d'oxy-hydroxydes de Mn réduit (manganite et hausmannite); la seconde par des phases plus oxydées de Mn et de Fe (pyrolusite, goethite et proto-hématite à hématite). Les relations avec l'encaissant suggèrent que la formation de porosité secondaire permet la mise en place de la minéralisation. Celle-ci est intercalée entre des épisodes dolomitisateurs dont les derniers entraînent la précipitation de dolomite baroque tardive riche en Mn. Les datations (U-Th)/He sur oxy-hydroxydes de fer suggèrent que les derniers épisodes de la minéralisation se mettent en place lors de la diagenèse, au cours du Jurassique (inf ?)-moyen.

Nous proposons que le bassin jurassique étroit de Bouarfa se trouve fortement affecté par les cycles transgressifs-régressifs du Lias, entraînant ainsi des épisodes de fermeture et l'anoxie du bassin permettant l'accumulation du Mn dissous. Lors de la diagenèse précoce, le Mn précipite pour former une minéralisation primaire en Mn. La localisation d'accidents à jeu normal à Bouarfa permet, durant l'histoire d'enfouissement jurassique, la circulation diagénétique de fluides responsables de la mise en place de la minéralisation secondaire ainsi que de la dolomitisation s.l. tardive. Ainsi la géométrie initiale du bassin peu subsident de Bouarfa, adjacent à un haut de socle, contrôle la mise en place de la minéralisation de Bouarfa et plus tard la localisation de la déformation du Haut Atlas de Bouarfa.

L'absence de remobilisation en association avec les épisodes atlasiques semble être une particularité à Bouarfa par rapport aux autres minéralisations prises dans les séries sédimentaires mésozoïques du Haut Atlas.



**Title:** The Bouarfa manganese ore deposit in the framework of the meso-cenozoic evolution of the eastern Atlas (Morocco)

**Keywords:** manganese ; High Atlas ; mineralogy ; geochemistry ; thermochronology

**Abstract:**

The impact of geodynamics on the metallogenic processes observed in the basins is not yet well defined. The present study explored spatial and temporal relationships between the evolution of the geodynamic of the eastern Atlas system and the formation of the manganese ore deposit of Bouarfa. It constitutes a perfect candidate to test potential consequences of the atlasic geodynamic through the ore evolution as it is located close to the northern atlasic front.

The study combined characterization of the ore by petrography, mineralogy and geochemistry and definition of the structural canvas and the vertical evolution by low temperature thermochronology.

This study concluded that the geodynamic of the Bouarfa High Atlas differs from those of the eastern High Atlas system. The shortening related to atlasic inversion is much lower and localized in the fronts ( $\approx 3$  km on the north front). The Bouarfa High Atlas, where no main meso-cenozoic fault was described through the basement, is an elevated basement between the eastern High Atlas and the Saharan Atlas. The time-temperature story of Bouarfa is similar to the one of the western meseta, west of the Middle Atlas. Those results and the stratigraphic records in the High Plateaux led to a new design of the tethyan mesozoic basins not necessarily concordant with the actual trending of the atlasic chain. The localization of deformation at Bouarfa is related to the existence of normal faults, in the direction of the Saharan Atlas, that control the low subsidence (maximum sedimentary infilling around 2 km) of a narrow jurassic basin.

Field works, petrographic and mineralogical observations highlighted several mineralization periods for the Bouarfa Mn ore deposit. Two main mineralizing events can be observed: a first step mainly characterized by reduced Mn oxi-hydroxides (manganite and hausmannite); a second mineralization is characterized by more oxidant Mn and Fe oxi-hydroxides (pyrolusite, goethite and hematite). The textural relationship with the host rock suggests that the formation of porosity allowed the precipitation of the ores. The last step of mineralization is intercalated with dolomitization processes related to the formation in particular of a late high Mn content saddle dolomite. Moreover, (U-Th)/He dating of iron oxi-hydroxides suggested that late event took place during (lower?)-middle Jurassic diagenesis.

We supposed that the narrow Jurassic basin of Bouarfa was influenced by the Liassic transgressive-regressive cycles, leading to closing and anoxic events in the basin at the origin of the accumulation of dissolved Mn. During early diagenesis, Mn precipitated forming the primary Mn ore deposit. Faults allowed the circulation of fluids during the Jurassic diagenetic story, causing the weathering of the primary mineralization and the precipitation of the second one, as the establishment of a late dolomitisation s.l. Thus, from the inherited geometry of the low subsident basin of Bouarfa, close to the elevated basement, it results in the localization of the Mn ore deposit and later the shortening across the north atlasic front.

The absence of an atlasic remobilization of the ore deposit of Bourfa is uncommon compared to the other sedimentary ore deposits in the High Atlas.

