



HAL
open science

Les filons BPGC de Saint Martin la Sauveté (Loire, Massif central français) et leur anomalie géochimique en indium

Michèle Hocquellet

► **To cite this version:**

Michèle Hocquellet. Les filons BPGC de Saint Martin la Sauveté (Loire, Massif central français) et leur anomalie géochimique en indium. Géochimie. Université Claude Bernard - Lyon 1, 1979. Français. NNT: . tel-02292421

HAL Id: tel-02292421

<https://theses.hal.science/tel-02292421>

Submitted on 19 Sep 2019

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.

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I -



par

MICHÈLE HOCQUELLET

Ingénieur civil des mines
en vue de l'obtention

du titre de Docteur Ingénieur

spécialité: géologie, minéralogie du domaine cristallin

OPTION : GÉOCHIMIE - MÉTALLOGÉNIE

LES FILONS B P G C DE SAINT MARTIN LA SAUVETE

LOIRE, MASSIF CENTRAL FRANÇAIS

ET LEUR ANOMALIE GEOCHIMIQUE EN INDIUM

Soutenu le 18 MAI 1979, devant le jury composé de :

| | |
|-----------------|--------------|
| - M. CHENEVOY | Président |
| - M. FONTEILLES | Rapporteur |
| - S. JOHAN | } Examineurs |
| - H. PICOT | |
| - M. TREUIL | |

Avant de présenter cette étude, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont beaucoup aidée par leur travail, leur compétence, leurs conseils, mais surtout par leur gentillesse et leur simplicité.



Ce travail a été réalisé à l'Ecole des Mines de St-ETIENNE dans le cadre du Laboratoire de Géologie, en collaboration avec le Service d'Activation neutronique, en liaison avec les Services de Spectrométrie, de Microscopie électronique et d'Informatique, avec l'accueil des Laboratoires suivants :

Laboratoire P. SUE, SACLAY

GISC BRGM, ORLEANS

Laboratoire de Pétrographie, LYON-I.

- 1 -

PLAN

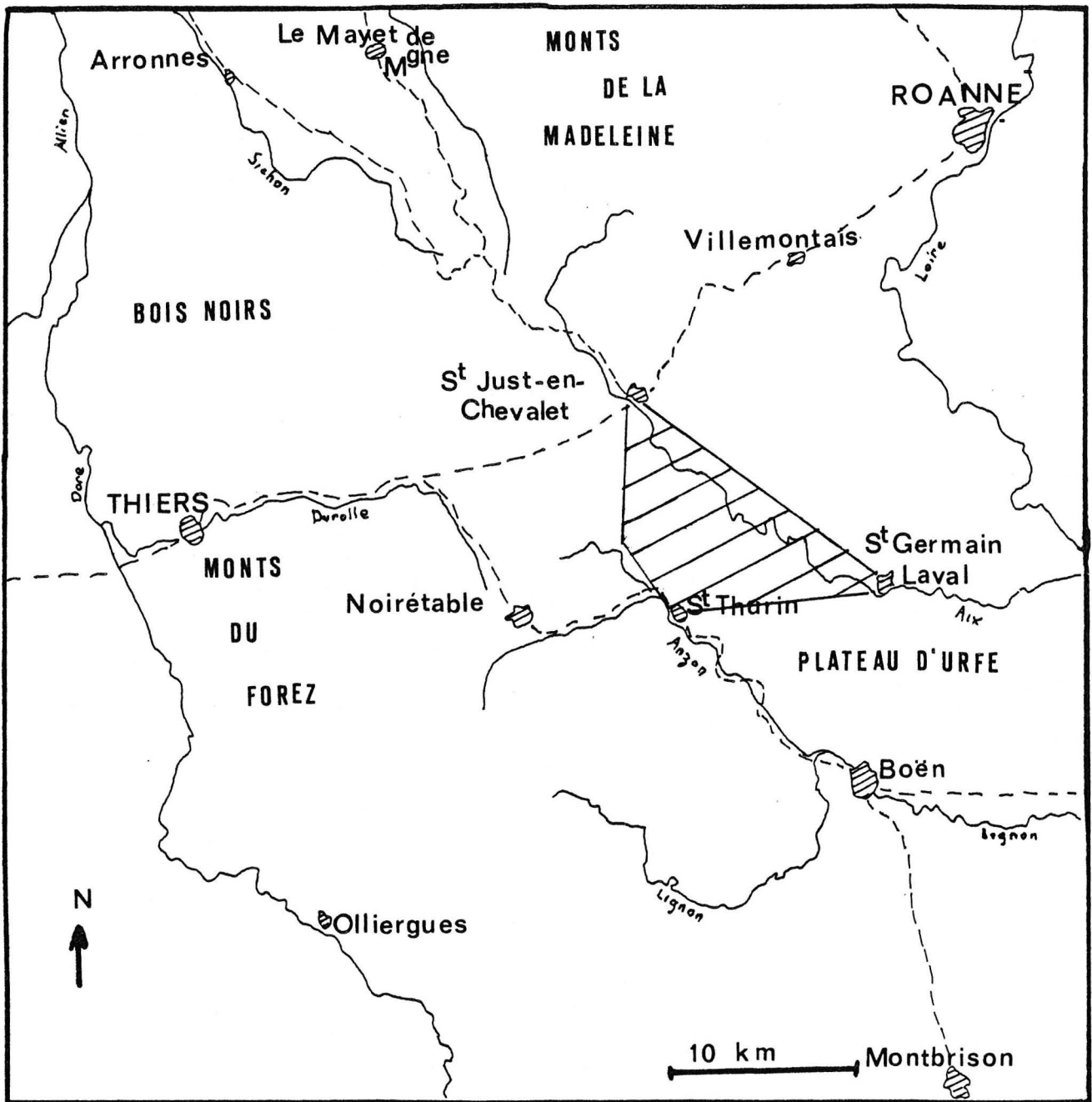
| | |
|--|------|
| <u>INTRODUCTION</u> | p. 4 |
| <u>CHAPITRE 1 - CADRE GEOLOGIQUE</u> | 12 |
| A - MICROGRANITES ET LEUCOGRANITE DE SAINT MARTIN | 14 |
| I) Description pétrographique. | 14 |
| -1 microgranite filonien ou porphyre quartzifère | |
| -2 microgranites porphyriques | |
| -3 discussion - comparaison | |
| II) Utilisation des analyses chimiques de quelques microgranites. | 18 |
| -1 faciès porphyre quartzifère | |
| -2 faciès microgranite porphyrique | |
| III) Autres roches acides. | 20 |
| -1 leucogranite de Saint Martin la Sauveté | |
| -2 rhyolite | |
| B - TUFFS ANTHRACIFERES OU RHYODACTIQUES | 30 |
| I) Description pétrographique. | 30 |
| -1 texture | |
| -2 composition | |
| -3 les enclaves | |
| II) Composition chimique. | 34 |
| III) Nomenclature et position stratigraphique | 36 |
| IV) Métamorphisme de contact | 38 |
| C - COMPLEXE ANDESITIQUE | 40 |
| I) Laves et tufs porphyriques. | 40 |
| -1 description et mode d'affleurement | |
| -2 description microscopique des laves | |
| -3 les tufs associés | |
| II) Cas particuliers. | 44 |
| -1 tufs à pyroxènes | |
| -2 laves à olivine | |
| 1 - laves microlithiques | |
| 2 - laves et tufs d'Oddes | |
| -3 roche semigrenue (type microgabbro) | |
| -4 filons de lamprophyre | |
| III) Altération - circulation - métamorphisme. | 56 |
| -1 épidotisation et circulation de type skarn | |
| -2 métamorphisme | |
| D - ESSAI DE CARACTERISATION DU VOLCANISME DU COMPLEXE ANDESITIQUE | 60 |
| I - Etude des laves et tufs porphyriques. | 60 |
| -1 principe | |
| -2 calcul complet pour un échantillon | |
| -3 évaluation du modèle | |
| -4 spilitisation | |

| | |
|--|-----|
| II) - Laves non porphyriques. | 72 |
| -1 andésite | |
| -2 basalte à olivine | |
| E - FORMATIONS SEDIMENTAIRES DIRECTEMENT LIEES AUX ROCHES VOLCANIQUES | 80 |
| I) Lentille calcaire d'Odde et formation associée. | 80 |
| II) Lentille calcaire de Grésolles. | 82 |
| III) Brèche grossière à éléments volcaniques. | 86 |
| F - FORMATIONS A MAJORITE SEDIMENTAIRE | 88 |
| I) Schistes et grès fins. | 88 |
| -1 formations principales : Grésolles et Saint Julien d'Oddes | |
| 1 - description | |
| 2 - informations sur les plissements principaux et position stratigraphique | |
| -2 affleurement au NE, de Grésolles et Saint Julien | |
| II) Ensemble des schistes tachetés de Saint Marcel. | 96 |
| -1 description | |
| -2 existence de plis couchés synchisteux | |
| - annexe : tableaux et diagrammes des observations microtectoniques | 100 |
| III) Lentilles sédimentaires isolées. | 112 |
| -1 schistes tachetés de Saint Martin et Grand Servaux | |
| -2 lentille du Petit Servaux | |
| IV) Les conglomérats | 115 |
| -1 description | |
| -2 hypothèses sur la position stratigraphique | |
| CONCLUSION : SYNTHÈSE REGIONALE | 118 |
| | |
| <u>CHAPITRE 2 - ETUDE GENERALE DES MINERAIS</u> | 122 |
| I) Echantillonnage du minerai. | 124 |
| II) Description des minéralisations. | 126 |
| III) Conditions de formation des gisements du Poyet et de Grézolles. | 128 |
| -1 résumé cadre régional | |
| -2 détermination du domaine fS_2 , T | |
| -3 appréciation des températures | |
| -4 appréciation f_{S_2} , fO_2 , pH | |
| -5 interprétation des variations de δS^{34} dans les blends | |
| -6 mise en évidence de l'influence de roches basiques par le spectre des terres rares dans la fluorine | |
| | |
| <u>CHAPITRE 3 - DOSAGE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE</u> | |
| <u>DE In, Cu, As, Sb, Ga, Ag DANS BLENDES ET GALENES</u> | 142 |
| I) Méthode d'analyses. | 144 |
| -1 choix de la méthode de séparation | 144 |
| -2 choix de l'activation neutronique | 146 |
| -3 organisation pratique | 152 |



| | | |
|--|--|-----|
| II) | Etude des éléments traces In Cu Cd As Sb Ga Ag dans les blends à Grésolles et au Poyet | 158 |
| | -1 teneurs en In dans les blends | 159 |
| | -2 cortège des éléments traces | 161 |
| III) | Coefficient de partage entre blende et galène. | 170 |
| | -1 résultats d'analyse blende et galène | |
| | -2 étude des coefficients de partage pour In, Cu, Sb, Ag | |
| | - annexe : histogrammes, droites de Henry, diagramme | 180 |
| <u>CHAPITRE 4 - ELEMENTS TRACES DANS ZnS : COMPORTEMENT à l'ECHELLE DU CRISTAL</u> | | 200 |
| A - OBSERVATION DES DISTRIBUTIONS ELEMENTAIRES à L'ECHELLE DU CRISTAL | | 202 |
| I) | Observation d'une zonation à l'échelle du cristal. | 203 |
| | -1 étude détaillée de la section R 4,2 (Grésolles) | 206 |
| | -2 interprétation | 213 |
| | -3 identification des faces étudiées | 215 |
| | -4 autres résultats obtenus à Grésolles | 216 |
| II) | Présentation comparative des observations du Poyet. | 217 |
| B - SOLUTIONS SOLIDES DE CD CU IN FE DANS ZNS, CONFRONTATION THEORIE, EXPERIENCE, OBSERVATIONS | | 228 |
| I) | Résumé des mécanismes de formation des solutions solides. | 228 |
| | -1 substitution d'un atome étranger de même valence | |
| | -2 introduction d'un atome étranger de valence différente | |
| | -3 variation du mécanisme d'incorporation | |
| II) | Etude du Cadmium | 232 |
| | -1 solutions solides de Fe Cd Mn dans ZnS | |
| | -2 utilisation de ces éléments pour l'étude de l'équilibre blende-galène | |
| | -3 restrictions apportées par les matériaux naturels | |
| | -4 conclusion dans le cadre de l'étude | |
| III) | Substitution couplée du cuivre. | 236 |
| IV) | Essai de modélisation du comportement de l'Indium. | 238 |
| <u>CONCLUSION GENERALE</u> | | 242 |

INTRODUCTION



I N T R O D U C T I O N

Située à 33 km de Roanne, à 64 km de St-Etienne, la concession de St-Martin-la-Sauveté s'étend sur 113 km² au Nord-Ouest du département de la Loire, dans la région connue sous le nom de Pays d'Urfé (carte n° 1). Elle regroupe une dizaine de mines de plomb argentifère, exploitées de 1730 à 1850 principalement.

Ce district a fait l'objet de recensements par plusieurs sociétés :

- Société Minière et Métallique de Pennaroya (1956) - exploration de quelques vieux travaux.
- C.E.A. - prospection et carte du secteur de Grézolettes (1954).
- S.N.P.A. - prospection géochimique en sol.
- B.R.G.M. - étude des vieux travaux par J.P. Carroué (1959).

Ce dernier m'a apporté une aide précieuse, m'évitant de rechercher inutilement des haldes fantômes, pour aller rapidement aux endroits accessibles. Je citerai sa description des haldes de Garet : "Tout au plus subsiste-t-il une faible prééminence dans un champ attenant à la ferme du Garet, côté nord, champ dans lequel on retrouve de petites volantes de quartz". Près de vingt ans plus tard, inutile de préciser que je n'ai rien trouvé en cet endroit.

A ces renseignements relativement récents s'ajoutent les descriptifs de Grüner, l'étude de Lavigne, les archives du Service des mines, lesquels ne contiennent que les plans des galeries principales. Pour la description du minerai, il faut se contenter de la présentation de Grüner.

Pour tous les détails concernant les anciennes mines, je renvoie à ces ouvrages, et présente simplement le tableau résumé (page 7) des principales caractéristiques des filons.

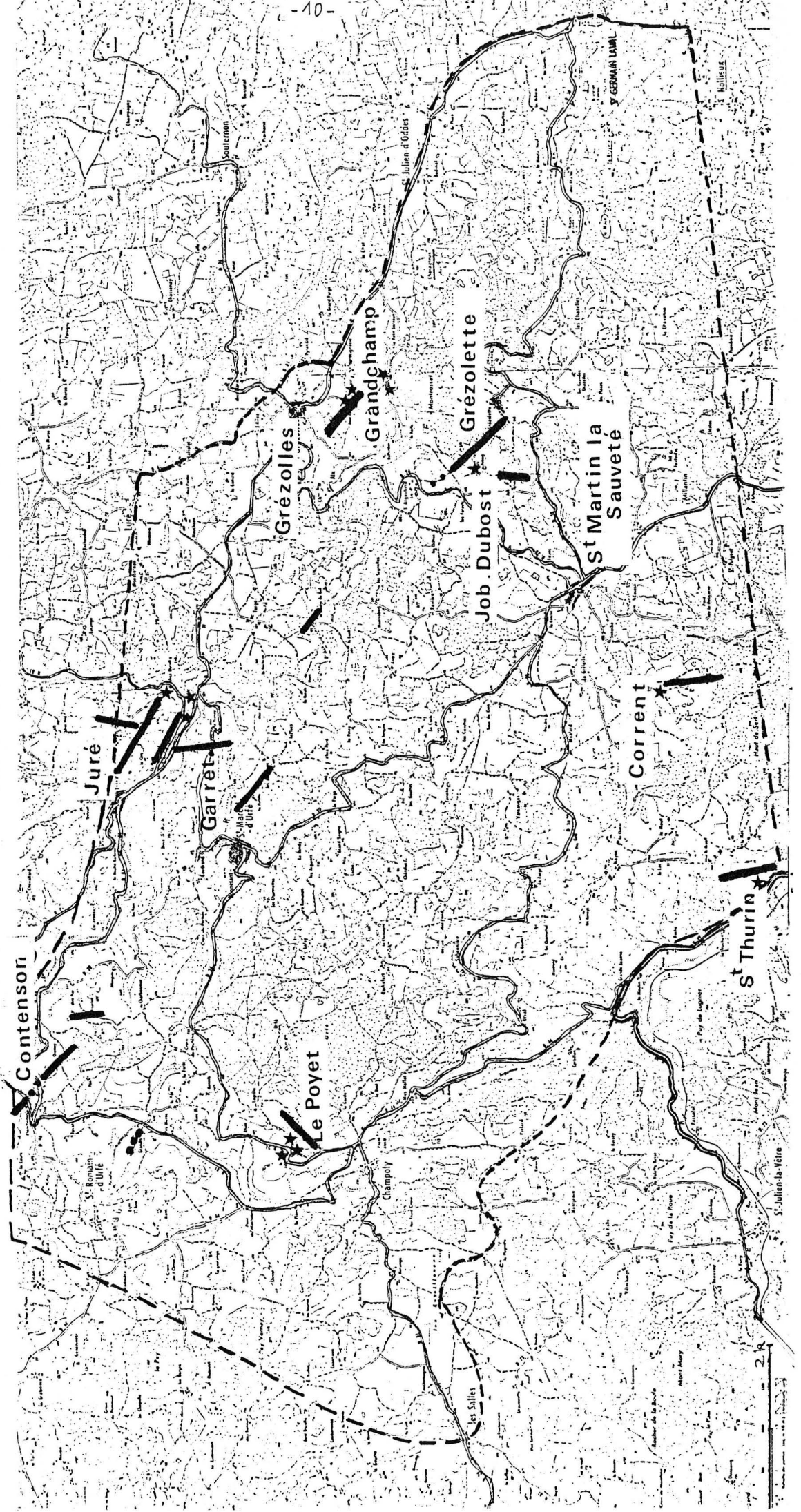
Concession de St-Martin-la-Sauveté - Principaux filons

| Nom des filons | direction | pendage | puissance réduite | gangue | mineral | Observations |
|-----------------------------------|----------------------------|-------------------|---------------------------------------|-----------------|----------------------|---|
| JURÉ 1785-1834 1000 t | h IX-X = 50° W h VII | 80 NE 80 NE | 2 m 0,15-0,25 | Qz-Ba-Fl | Pb-Cu | galerie Pennaroya, très peu de blende dans les haldes. Grüner : Ba en haut, Q, Fl, Gal en bas. |
| GRÉZOILLES 1763-1860 3800 t | N 51° W " N 70° W | 78 NE 83 N | 2-3,5 1 m 1,5-2 0,10 0,10 | Qz-Ba " " | Pb-Zn-Cu Pb Pb | halde riches en blende - pas de fluorine signalée, pas trouvée - entrée galerie Pennaroya disparue. |
| GRÉZOLETTE 1728-1806 450 t | h IX-X h IV | 80 ? | 0,6 ? 0,15 | Qz-Fl Qz | Pb-Cu Pb | une seule halde retrouvée à DUBOST. un peu de blende. |
| CONTENSON Chomet | h IX | 78 | 1,5-3 0,20 | Qz-Fl | Pb | il ne reste que quelques volantes de Qz, Fl. pas d'échantillons. |
| LE POYET 1729-1809 5000 t | N 65 E secondaire | 80 | 1,5-2,5 0,2-0,25 0,5 0,15 | Qz-Ba-Fl | Pb-Zn-Cu gris Pb | haldes très riches en fluorine blonde. pas mal de blende. |
| MARCELLEUX 1770-1795 | R I h IX | ? | ? | Qz-Ba | Pb Pb-Zn-Fe | haldes redécouvertes. très peu d'échantillons. |
| CORENT 1873 | h XII N 17 E | vertical 8° SE | ? 0,80 | Qz | As Pb-Zn-Fe | pas échantillonné |
| LE GARET 1751-1764 3000 t | h I | 85 E | 3-4 1,5 | Qz-Ba | Pb | aucune trace |
| SUP-THURIN hors concession | NS | - | - | Qz | Mispi.-Py | quelques échantillons |

Après cette présentation historique des anciennes mines, il faut signaler que, fort heureusement pour notre étude, les haldes de Grézolles, Juré, Le Poyet se sont révélées encore assez riches en minerai ; à un moindre degré, les haldes de Marcilleux, Dubost(Grézolettes), St-Thurin ont fourni des échantillons utilisables pour l'étude géochimique des sulfures.

Le sujet de ce travail repose sur la découverte par le B.R.G.M. de teneurs anormales en indium dans les blendes associées au minerai principal de galène. L'objectif est donc, par l'étude minéralogique et géochimique, de réunir un faisceau d'informations sur le minerai, tout en essayant de le replacer dans le contexte géologique. On pourra alors établir une comparaison entre les mines faisant ressortir des différences (ou des ressemblances) significatives, puis, au niveau des conditions de formation, dégager un ou plusieurs facteurs particuliers associés à la présence et au comportement de l'indium dans ces blendes.

CONCESSION DE S^tMARTIN LA SAUVETÉ



CHAPITRE 1



CADRE
GÉOLOGIQUE

M I C R O G R A N I T E S e t L E U C O G R A N I T E d e S T - M A R T I N

Dans la région d'Urfé, les microgranites représentent près de la moitié des affleurements, masquant la plupart des relations entre les diverses formations. A part un affleurement près de St-Martin-la-Sauveté (décrit à la fin de ce chapitre), il n'y a pas d'affleurement de granite auquel on puisse rattacher ces microgranites.

Le but de cette étude n'étant pas la cartographie systématique de la région, nous nous limiterons à une description des faciès observés, en soulignant certaines ambiguïtés dans les nombreuses descriptions régionales. Nous renvoyons à la carte du CEA pour la cartographie détaillée des filons, aux thèses de Kurtbas, Le Vantiet, Cuney, pour l'interprétation des ensembles granite - microgranite.

Dans un premier temps, je distinguerai deux faciès :

- un faciès de microgranite rose, à pâte fine, abondant, à gros phénocristaux de quartz globuleux, toujours filonien ;
- un faciès d'aspect plus grenu, massif ou filonien, montrant de nombreuses variations.

I. DESCRIPTION PETROGRAPHIQUE

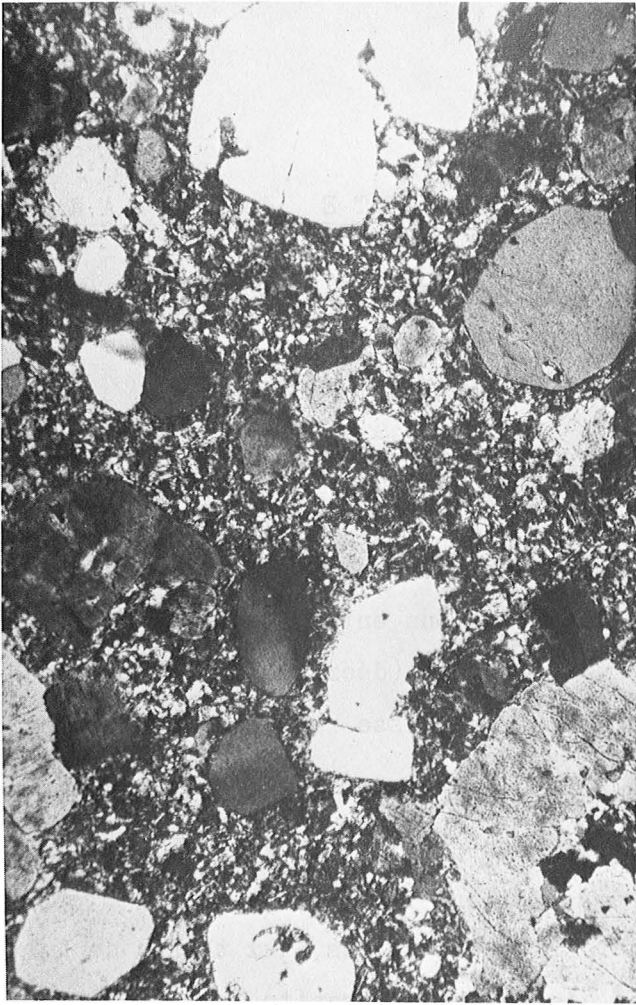
1. Microgranite filonien ou porphyre quartzifère ($\mu\gamma_3$ sur le tableau)

L'étude en lame mince confirme la prépondérance de la pâte sur les phénocristaux. On trouve de nombreux quartz, automorphes, golfés, accompagnés de feldspaths, plus discrets mais visibles à l'oeil.

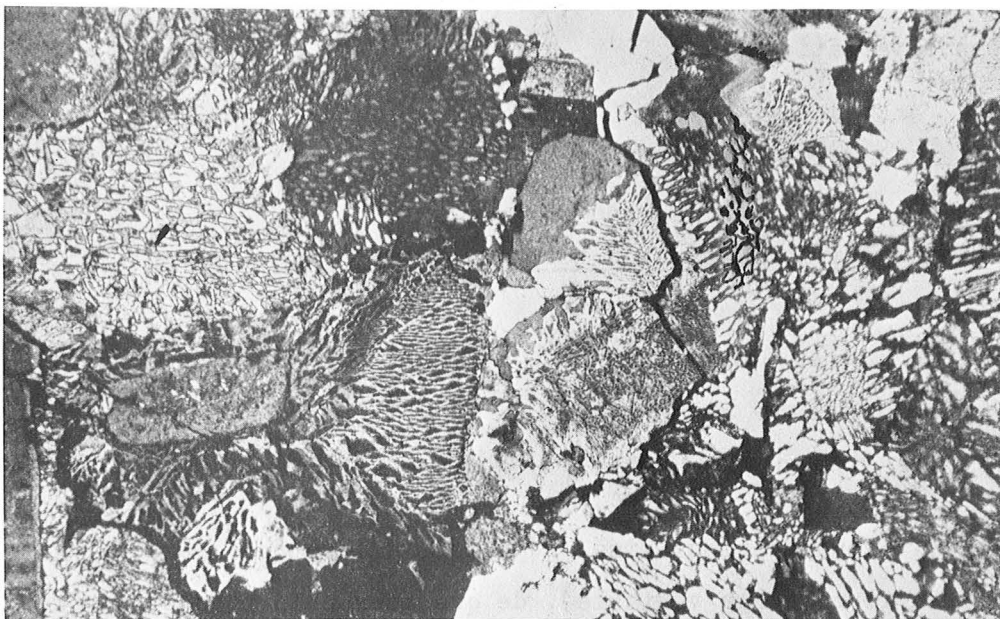
Le fond, finement cristallisé, régulier, est composé de Quartz, feldspath (K et Pl en pourcentage variable), de quelques chlorites et minéraux opaques.

A 1

A 129



Porphyre quartzifère



A 50

granophyre

Il n'y a pratiquement pas de gros ferromagnésiens. On voit parfois des figures de micropegmatites, mais très limitées, de la taille des petits cristaux du fond.

Du point de vue composition minéralogique et chimique, cette formation correspond aux descriptions précédentes.

2. Microgranite porphyrique

Cette formation affleure abondamment en massifs et filons, envahissant toutes les autres, avec des contacts sinueux. On peut l'observer dans de nombreuses carrières où la roche passe d'une structure à pâte abondante, rosée, en bordure, à une structure plus grenue de couleur grise (exemple à Grandchamp B5).

En plusieurs endroits, la roche montre un aspect presque grenu sur tout un massif (Le Poyet A50, Chazelles B120, St-Julien B112).

Ce microgranite peut avoir un aspect assez voisin de celui des tufs viséens, quoique plus gris, lorsque tous les deux sont associés à l'affleurement (Lurange B51, près de Juré). Il peut être très porphyrique, avec des feldspaths de quelques centimètres.

Les descriptions lame mince sont résumées sur le tableau p.15. Plusieurs variations apparaissent nettement :

- Trois échantillons seulement méritent le nom de granophyre ; il n'y a pratiquement plus de pâte, les cristaux formant le fond sont assez gros, montrant l'association pegmatitique. Ils proviennent du Poyet (au N), de Chazelles (au S).
- La majorité des échantillons ont un aspect intermédiaire ; les phénocristaux sont abondants, souvent entourés d'associations pegmatitiques ou de zones de bordure remplies de petits cristaux de quartz.
La pâte est microgrenue, irrégulière, avec parfois des microlithes. L'ensemble est riche en biotite chloritisées.

3. Discussion - comparaison

Quand on regarde les descriptions des travaux sur la région, on constate une certaine ambiguïté au niveau des critères distinctifs (cf. Tableau p.17).

Les microgranites

| | Description Kurtbas | Interprétation Kurtbas | Nom | Notes |
|---------------|--|--|--|--|
| $\mu\gamma_1$ | <ul style="list-style-type: none"> - roche aspect grenu, grain fin ± porphyrique gris ± foncé - bordure des granites - quartz peu visibles à l'oeil feldspaths pl. (20-35 % An) biotites ± chloritisées Sp - Al - association quartz-feldspath : micropegmatite importante | <p>passage continu au granite</p> <p>faciès apical des granites Bois Noirs Madeleine</p> | <p>porphyre granitique / Kurtbas</p> <p>porphyre granitoïde : J. Bernard-Griffiths Vachias</p> <p>granophyre S. Djallo</p> | <ul style="list-style-type: none"> - pas trouvé par A. Blanc dans la région de Roanne - recouvre toute la région d'Urfé pour JBG |
| $\mu\gamma_2$ | <ul style="list-style-type: none"> - pâte abondante - nettement porphyrique - affleure en grandes superficies (plateau d'Urfé) - quartz pas visibles à l'oeil FK-Pl même type Biotite Chlorite Hornblende fréquente - "les associations pegmatitiques sont fréquentes mais moins que pour $\mu\gamma_1$." | <p>nappes subhorizontales</p> <p>"recouvrent" les granites Bois Noirs et ces granites contiennent des enclaves de même aspect.</p> <p>→ il semble donc y avoir eu deux venues de porphyre granitoïde $\mu\gamma_2$ antérieurement et postérieurement aux granites de Busset La Guillermie même âge absolu que les granites : 325 ± 18 MA</p> | <p>porphyre granitoïde / Kurtbas</p> <p>microgranite porphyrique</p> <p>→ JBG - à augite à St-Just-en-Chevalet</p> <p>- à Bidite (Juré)</p> <p>→ A. Blanc</p> <p>microgranite en nappe / Poughon et Moreau</p> | <ul style="list-style-type: none"> - JBG : n'existerait qu'au Nord de Juré. métamorphiserait les tufs rhyodacitiques - A. Blanc commence à St-Julien d'Oddes |
| $\mu\gamma_3$ | <ul style="list-style-type: none"> - roche claire blanc ou rose riche en quartz globuleux bien visibles - petits feldspaths (Fk, Pl 15%An) - pâte aphanitique | <p>filons recoupant toutes les formations</p> <p>interprétations diverses sur les ring dykes</p> <p>âge 270 ± 25 MA (Permien)</p> | <p>porphyre quartzifère / Kurtbas / Grüner</p> <p>microgranite aphanitique / JBG</p> <p>microgranite filonien à grain fin / A. Blanc</p> | |

Kurtbas distingue un faciès de microgranite apical ($\mu\gamma_1$) et un faciès "en nappe". Pour lui, aucun ne contient de quartz visible à l'oeil, ce qui est inexact pour tous mes échantillons. A ce détail près, seuls quelques échantillons appartiendraient au faciès $\mu\gamma_1$.

Dans le travail de Griffiths, tout le microgranite de ma région appartient au faciès porphyre granitoïde de Boen (alias $\rho\gamma_1$). Pour lui, les microgranites porphyroïdes ($\rho\gamma_2$) affleurent au Nord de ma région.

Il est intéressant de noter cette remarque : "La roche d'aspect grenue qui apparaît comme un accident dans les microgranites porphyriques ($\rho\gamma_2$) n'est pas sans avoir une certaine similitude d'aspect avec les porphyres granitoïdes ($\rho\gamma_1$)". Cette remarque pourrait aussi bien s'appliquer au terrain qui nous intéresse.

Enfin A.Blanc, près de Roanne, présente un faciès porphyrique assez voisin où les micropegmatites sont abondantes, mais insuffisantes pour les appeler granophyres (donc $\rho\gamma_2$). Sa distinction entre $\rho\gamma_3$ et $\rho\gamma_2$ revient à utiliser l'abondance des phénocristaux par rapport à la pâte, la teneur en silice plus élevée pour $\rho\gamma_3$.

II. UTILISATION DES ANALYSES CHIMIQUES DE QUELQUES MICROGRANITES

Etant donné leur faible nombre, il n'est pas question de bâtir une interprétation. Nous utiliserons les diagrammes de De La Roche par commodité de présentation pour un essai de comparaison avec les analyses de Kurtbas sur la région des Bois Noirs. (p 19)

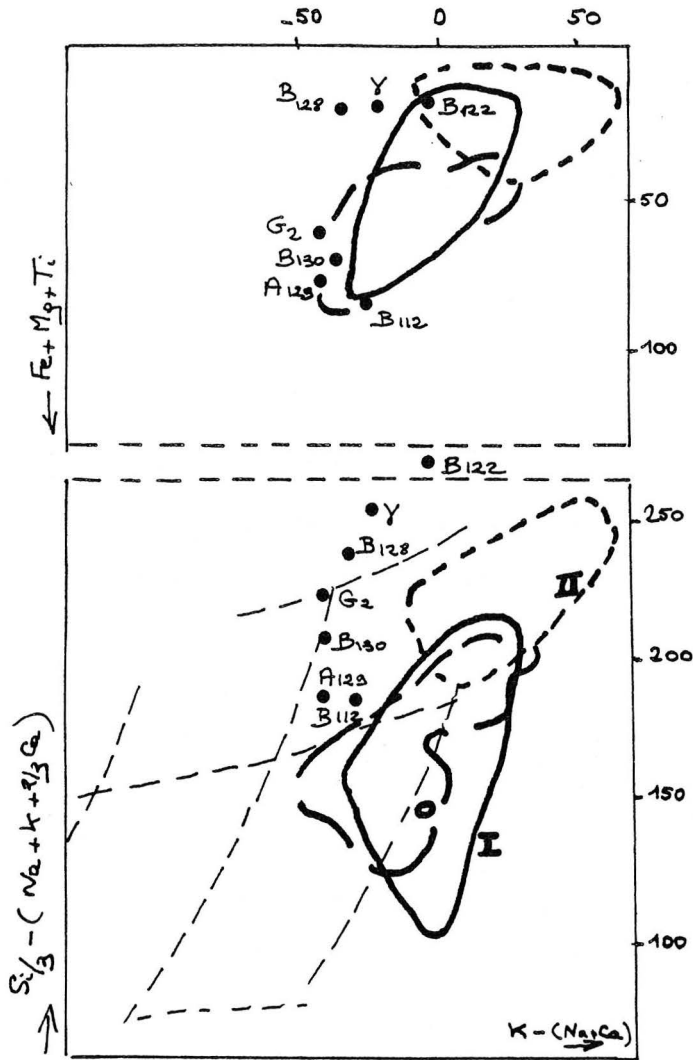
1. Faciès porphyre quartzifère (B128)

Déjà bien défini en lame mince, ce microgranite correspond assez bien du point de vue analyse aux teneurs moyennes des Bois Noirs, sauf pour le potassium, plus faible (3,8 % au lieu de 5,38) qui décale le point représentatif sur les diagrammes de De La Roche.

2. Faciès microgranite porphyrique

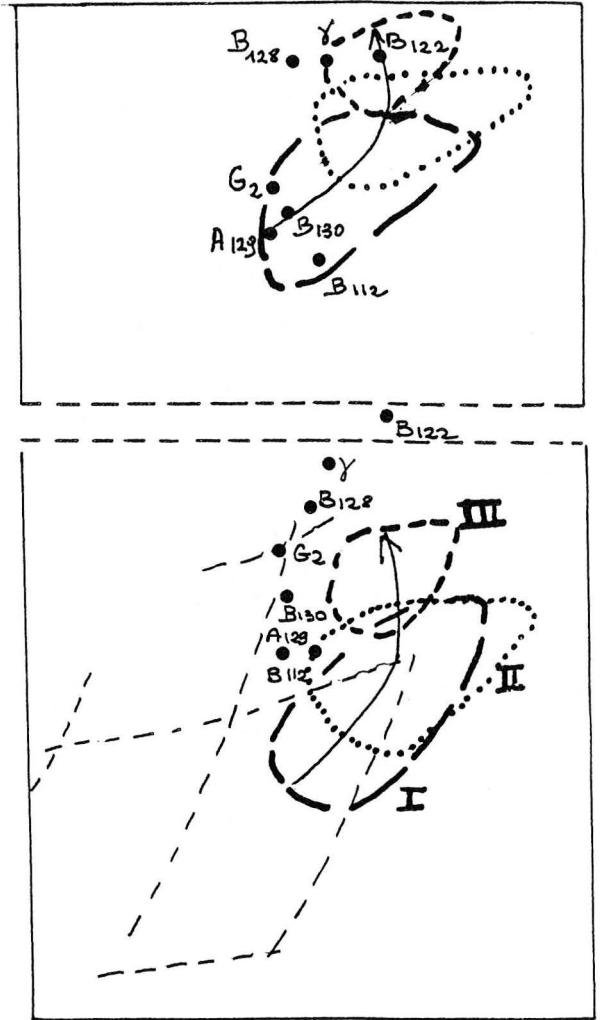
Nous avons vu que la distinction LM entre granitique ($\rho\gamma_1$) et granitoïde ($\rho\gamma_2$)

Comparaison avec les microgranites
et l'ensemble de la Madeleine
présentés par Kurtbas sur les diagrammes
de de La Roche.



Microgranites

- porphyre granitique
- I porphyre granitoïde
- II porphyre quartzifère



Madeleine

- I porphyre granitique
- II granite de la Madeleine
- III faciès à grain fin

de Kurtbas s'appuie sur les critères suivants :

- (γ_1) aspect grenu plus ou moins porphyrique
pas de quartz visibles
micropegmatite abondante
- (γ_2) beaucoup plus porphyrique, pâte abondante
micropegmatite moins fréquente
toujours pas de quartz visibles à l'oeil.

L'ambiguïté de la coupure, déjà apparente en lame mince, est confirmée par l'analyse chimique : on voit sur les diagrammes combien les deux domaines se recourent.

La comparaison en dehors du contexte de terrain me paraît donc illusoire.

Sur les quelques microgranites analysés, deux seulement présentent la texture grossière à micropegmatite (B130, B112). Nous voyons que les résultats d'analyses sont assez semblables, surtout si on considère la dispersion géographique des points de prélèvement : B130, près de Chazelles (St-Martin); B112, St-Julien-d'Oddes; A129, Bois d'Urfé ; et G2, Grézolles. Nous noterons, par rapport aux analyses de Kurtbas, une tendance générale à une teneur en silice plus élevée, une teneur en potassium plus faible (3,5 % à 4,10 %).

Etant donné les nombreuses variations de faciès possibles, il faudrait envisager un échantillonnage plus serré, en particulier dans la région de Juré, pour voir si nous retrouvons le microgranite décrit par Griffiths qui, avec une teneur en silice beaucoup plus faible mais une teneur en K_2O plus forte, sort également des domaines définis par Kurtbas.

III. AUTRES ROCHES ACIDES

Nous regroupons dans le chapitre des microgranites deux types de roches acides affleurant de manière ponctuelle dans la région.

1. Leucogranite de St-Martin-la-Sauvété

Près de St-Martin, sur la route de St-Germain-Laval, affleure un granite clair, à grain fin et régulier (de 1 à 5 mm), qui avait été baptisé granulite sur

Les microgranites

Analyse chimique

| n° | nom, description affleurement | Qz | FK | Pl | Ab | Amph. | Px | V | Bi | Mu Sé | Chlo | Epi | Sph | Op | Calc | Ap | Zr | Yp | phénocristaux | |
|-------------------|----------------------------------|-------|-------|-----|----|-------|----|---|------|----------|------------------|-----|-----|----|------|----|----|-----|---------------|---|
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | + | o |
| A ₁ | filon Champoly U ₃ | + | + | + | | | | | + | x | x _o | | | + | + | + | | peu | + | + |
| A ₇ | filon Champoly | (+) o | + | + | | (+) | | | + | x | x _o | | | + | + | + | + | oui | + | + |
| A ₁₃ | filon Carrière Champoly | (+) o | | + | | | | | + | x | x | + | | + | + | + | + | non | + | + |
| A ₅₀ | massif Le Poyet U ₄ | + | + | + | | | | | + | x | (x) _o | | | + | + | + | + | oui | + | + |
| A ₈₈ | filon Grandris | + | + | (+) | | | | | + | + | x | | | | + | + | | oui | + | + |
| A ₈₉ | (massif) Grandris | + | + | + | | | | | + | | x _o | | | o | + | + | | non | + | + |
| A ₁₂₉ | massif Bois Urfé | + | (+) | + | | | | | + | x | (x) | | | | + | + | + | non | + | + |
| G ₂ | filon Grézolles | (+) o | (+) o | + | | | | | + | x | x | | | o | + | + | | non | + | + |
| B ₅ | massif Grandchamp | + | | + | | | | | + | x | x _o | | | + | + | + | | oui | + | + |
| B _{7,3} | filon Aix | + | + | + | | | | | (+) | x | x | | | + | + | + | | non | + | + |
| B _{50,2} | associé Lurance aux tufs K | + | | + | | | | | + | x | x | | | + | + | + | | oui | + | + |
| B ₅₁ | Lurance | + | + | + | | | | | | x | x | | | + | + | + | | oui | + | + |
| B ₇₅ | La Raille | + | + | + | | | | | + | x | x | | | + | + | + | | non | + | + |
| B ₁₁₂ | massif U ₁ St-Julien | (+) o | + | + | | | | | + | x | x _o | | | + | + | + | | oui | + | + |
| B ₁₂₈ | U ₃ Les Chazelles | + | (+) | (+) | | | | | o(ε) | | o | o | | o | | | | non | + | + |
| B ₁₃₀ | U ₄ Les Chazelles | (+) o | + | + | | | | | + | | | | | o | + | + | | oui | + | + |
| A ₈₈ | U ₄ Chomey | + | + | + | | | | | (+) | + | x | | | | | | | oui | + | + |
| A ₈₉ | filon Chomey | + | + | + | | | | | + | | x | | | | | | | non | + | + |

An₂₀₋₃₀ . Noter abondance petits quartz franchement microgrenus.

nbr Qz < F

pâte microgrenue régulière

An₂₀ granophyre (presque grenu)

style aplite noter la muscovite

FK énormes fond microgrenu

très gros phénocristaux biotite altérée

An₁₀ pour qq plagioclases . assez grossier

afft : passage faciès gris à rose, grossier à fin

fond microgrenu riche en FK

aspect intermédiaire

microgrenu franc

aspect grenu + sphérolites

microgrenu franc

très grossier

très belle micropegmatite quasi grenu

FK énormes fond fin microgrenu

la carte CEA. Dans une majorité de quartz et feldspaths bien visibles à l'oeil, on distingue quelques rares ferromagnésiens, isolés mais assez gros (1 à 2 mm).

L'examen en lame mince confirme l'abondance des quartz, assez gros, idiomorphes, accompagnés d'agglomérats de petits cristaux. Les feldspaths potassiques, assez gros également, montrent l'altération brune caractéristique. Ils contiennent des inclusions de quartz.

Les plagioclases, de tailles variées, séricitisés, sont abondants. On a pu déterminer, pour quelques-uns, une teneur en An de 20 à 30 %. Les rares biotites sont chloritisées, avec formation de quartz et de minéraux opaques. On trouve enfin quelques muscovites primaires, et accessoirement du sphène.

Cette description correspond assez bien au faciès à grain fin du granite des Bois Noirs (décrit par Kurtbas et Cuney). D'après ces auteurs, ce granite métamorphose le Viséen inférieur. L'ensemble granite des Bois Noirs se met en place au Viséen moyen.

2. Rhyolite ou tuf soudé d'Oddes

Nous avons trouvé, près d'Oddes, un unique petit monticule de cette roche, assez surprenant par la blancheur de l'affleurement. Il s'agit en fait de l'altération superficielle d'une roche gris brunâtre, sans cristallisation visible.

La description lame mince est limitée par la finesse de la cristallisation : le fond cryptocristallin montre des sphérolites typiques de dévitrification, ainsi qu'une texture vaguement fluidale. On distingue dans cette fine cristallisation quartz, biotites et minéraux opaques. Enfin, sur une lame, on note quatre ou cinq phénocristaux altérés, identifiés comme d'anciens plagioclases.

L'analyse chimique de cette roche la situe dans le domaine granite-rhyolite voire même plus acide. Sa texture peut s'interpréter comme celle d'une rhyolite ou d'une ignimbrite.

Il faut noter enfin la similitude de composition avec le granite de St-Martin, et aussi avec celle d'un microgranite filonien (B128 = porphyre quartzifère). Etant donné le caractère très limité de cette présentation, nous n'avons pour l'instant pas d'éléments de comparaison de ces trois roches, et surtout pas d'affleurement représentatif.

Schéma régional de Kurtbas

Datation (Vialette)

| | | | |
|---------------------------------|------------------------|---|--|
| Fin du Cambrien | Orogenèse calédonienne | granite porphyroïde de St-Julien-la-Vêtre | <p>âge absolu recristallisé à</p> <p>506 ± 10 MA 312 ± 13 MA</p> |
| Dévonien Viséen | | épisodes volcanosédimentaires | |
| Limite Viséen inférieur - moyen | Phase sudète I | <p>granite des Bois Noirs</p> <p>caractère superficiel (subvolcanique)</p> <p>faciès : zones apicales</p> <p>zones bordières à tendances porphyrique</p> <p>zones centrales équi granulaires</p> <p>différenciations locales à grain fin</p> <p>zonalité concentrique</p> <p>centre ← évolution → périphérie</p> <p>enrichissement Si Na</p> <p>HT° : cristallisation lente</p> <p>solutions résiduelles</p> <p>altération deutérique</p> <p>granite de la Madeleine</p> <p>nombreuses similitudes</p> <p>âge viséen inférieur ou moyen vraisemblable (en tout cas pas post-viséen)</p> | <p>(datation 1965)</p> <p>γ La Guillerme 338 MA</p> <p>γ Lachaux Bois Noirs 338 MA</p> <p>γ Madeleine * 321 MA</p> <p>337 MA (1973)</p> <p>* 320 MA</p> <p>γ Mayet Arfeuilles 321 MA</p> <p>314 MA</p> <p>310 MA</p> |
| Viséen supérieur | | tufs rhyodacitiques | <p>tufs anthracifères de Malavaux</p> <p>* 328 MA (197)</p> <p>* 325 MA</p> |
| | Phase sudète II | <p>granite de Mayet-Arfeuilles</p> <p>structure inverse Bois Noirs</p> <p>centre → évolution → périphérie</p> | <p>* âges chevauchant dans l'intervalle d'incertitude</p> |

CONCLUSION

L'étude des microgranites et granite présentée dans ce chapitre n'est qu'une ébauche ; son caractère limité ne permet pas une comparaison avec des faciès définis dans un contexte différent, et encore moins une interprétation d'ensemble. Nous résumerons donc les quelques points importants.

Nous avons vu que la présence ou l'absence de micropegmatites des cinq échantillons de migrogranites analysés influait peu sur leur composition. Nous pouvons donc supposer que, sur l'ensemble du terrain, il y a un type de microgranite relativement homogène en dépit de quelques variations de faciès.

De même, les analyses du granite à grain fin, de la rhyolite, du porphyre quartzifère sont très proches.

On voit également que, sur le diagramme de différenciation du granite de la Madeleine, microgranites et granite à grain fin se placent à peu près dans le même ordre que celui constaté par Kurtbas .

Nous sommes d'autant plus contraints de rester au stade de l'observation que le schéma régional n'est pas clair, surtout en ce qui concerne les microgranites "en nappe" qui, d'après Griffith, métamorphisent les tufs rhyodacitiques. (Nous donnons en annexe le schéma régional présenté par Kurtbas).

Nous ajouterons une remarque sur le métamorphisme des tufs rhyodacitiques. Nous avons trouvé au Nord du Poyet, entre Pea et Contenson, une zone où ces tufs ne présentent pas de biotites néoformées. Par contre, dans les environs du Poyet comme vers Juré, ces tufs sont métamorphisés. Or, vers Pea-Chomey, on trouve un affleurement d'un microgranite de type granophyre (A88) ; les tufs qui affleurent immédiatement (c'est à dire presque au contact) à l'Est de ce microgranite ne sont pas métamorphisés. Deux hypothèses sont possibles : soit la proximité d'un granite n'est pas suffisante, et la limite de l'auréole de contact n'a pas de rapport avec les microgranites de type 1 ; soit ces microgranites sont à rattacher à un épisode antérieur aux tufs rhyodacitiques, c'est à dire cohérent avec l'époque de mise en place du granite des Bois Noirs, au quel cas il faudrait envisager une cartographie détaillée du métamorphisme des tufs rhyodacitiques dans toute la région du Poyet à Juré en allant vers St-Just-en-Chevalet.

Analyses chimiques :

- Microgranites
- Rhyolite d'Oddes
- Leucogranite de St-Martin-la-Sauveté

| micro- granites | A129 | G2 | B112 r ₁ | B128 r ₂ | B130 r ₁ | B122 rhyolite | leucogra- nite |
|--------------------------------|-------|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------|-------------------|
| SiO ₂ | 68,45 | 72,14 | 67,96 | 77,50 | 69,98 | 78,41 | 77,89 |
| Al ₂ O ₃ | 15,53 | 13,68 | 15,25 | 11,59 | 14,38 | 11,79 | 12,00 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,80 | 1,55 | 1,55 | 0,59 | 1,63 | 0,70 | 0,51 |
| FeO | 2,72 | 1,60 | 2,10 | 0,87 | 1,97 | 0,73 | 0,71 |
| MnO | 0,22 | 0,08 | 0,20 | 0,15 | 0,16 | 0,04 | 0,06 |
| MgO | 1,31 | 0,75 | 1,55 | 0,33 | 1,39 | 0,26 | 0,28 |
| CaO | 2,25 | 0,98 | 0,65 | 0,48 | 1,11 | 0,67 | 0,52 |
| Na ₂ O | 2,60 | 3,00 | 3,15 | 3,30 | 3,00 | 2,30 | 3,10 |
| K ₂ O | 3,90 | 3,50 | 4,10 | 3,80 | 3,70 | 4,00 | 4,10 |
| TiO ₂ | 0,58 | 0,48 | 0,80 | 0,40 | 0,70 | 0,40 | 0,35 |
| H ₂ O+ | 0,97 | 1,89 | 2,00 | 0,66 | 1,43 | 0,98 | 0,65 |
| H ₂ O- | 0,40 | 0,04 | 0,45 | 0,22 | 0,41 | 0,26 | 0,13 |
| Total | 99,73 | 99,69 | 99,76 | 99,89 | 99,86 | 100,54 | 100,30 |



Analyses de K. Kurtbas

| | | | |
|----------------------|----------------------|---|---------------------------|
| Porphyre granitique | {K1 : Bois Noirs | - | moyenne de 7 échantillons |
| | {K2 : Madeleine Urfé | - | " 16 " |
| Porphyre granitoïde | {K3 : Bois Noirs | - | " 7 " |
| | {K4 : Madeleine Urfé | - | " 22 " |
| Porphyre quartzifère | {K5 | | |
| | {K6 | | |

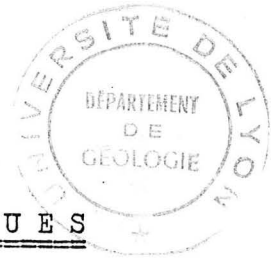
Analyses relevées par Annie Blanc

Microgranites porphyriques de la région de Roanne

- 1 : $\mu\gamma$ du Menard - J. Bernard-Griffiths, 1965
- 2 : $\mu\gamma$ faciès couverture - S. Djallo
- 3 : $\mu\gamma$ Balbiguy - A. Echavarie
- 4 : $\mu\gamma$ St-Maurice-sur-Loire
- 5 : $\mu\gamma$ Retavat - St-Just-en-Chevalet - Caillère, 1941
- 6 : μ monzonite de St-Just-en-Chevalet - "
- 7 : $\mu\gamma$ à augite - "

Microgranites filoniens à grain fin

- 1 : $\mu\gamma$ La Croix du Lac - J. Bernard-Griffiths, 1964
- 2 : $\mu\gamma$ Les Noes } - S. Djallo, 1963
- 3 : $\mu\gamma$ Les Planes }
- 4 : $\mu\gamma$ St-Polgues - A. Philibert-Blanc, 1966
- 5 : $\mu\gamma$ St-Germain-Laval - Raoult, 1966
- 6 : $\mu\gamma$ Pont de Presles - Caillere, 1941
- 7 : $\mu\gamma$ Fond
- 8 : $\mu\gamma$ Gare de St-Polgues
- 9 : $\mu\gamma$ Cremeaux



T U F S A N T H R A C I F E R E S O U R H Y O D A C I T I Q U E S

Appelés "tufs anthracifères" par analogie avec les tufs des environs de Roanne, ces tufs affleurent abondamment au Nord de la région étudiée : St-Romain d'Urfé, Contenson, Bouzon (Juré). On les retrouve également au Nord d'Oddes, notés comme tufs orthophyriques sur la carte au 80.000^e.

Ces tufs massifs forment de grands talus bien marqués dans le relief assez mou de la région.

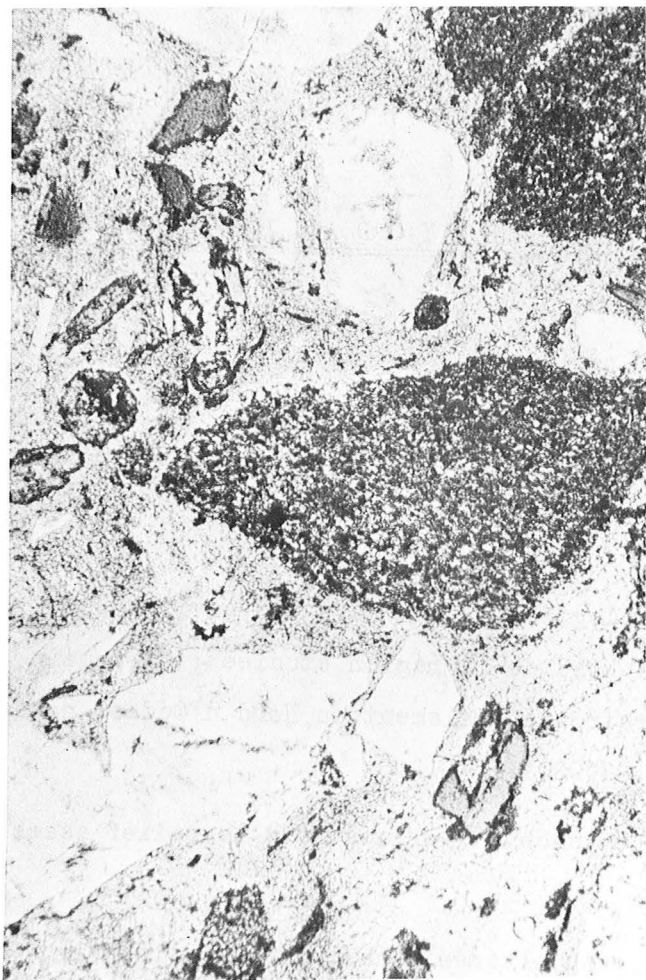
La roche est sombre, dure, massive, peu altérée. Dans un fond gris noir, apparaissent un grand nombre de petits feldspaths (< 1 cm) et de micas noirs. Il est parfois délicat de la distinguer de certains microgranites qui la recoupent ; la présence d'enclaves centimétriques de roche sédimentaire, l'absence de très gros phénocristaux se sont révélés deux bons critères de terrain, confirmés par l'étude des lames minces.

I. DESCRIPTION PETROGRAPHIQUE

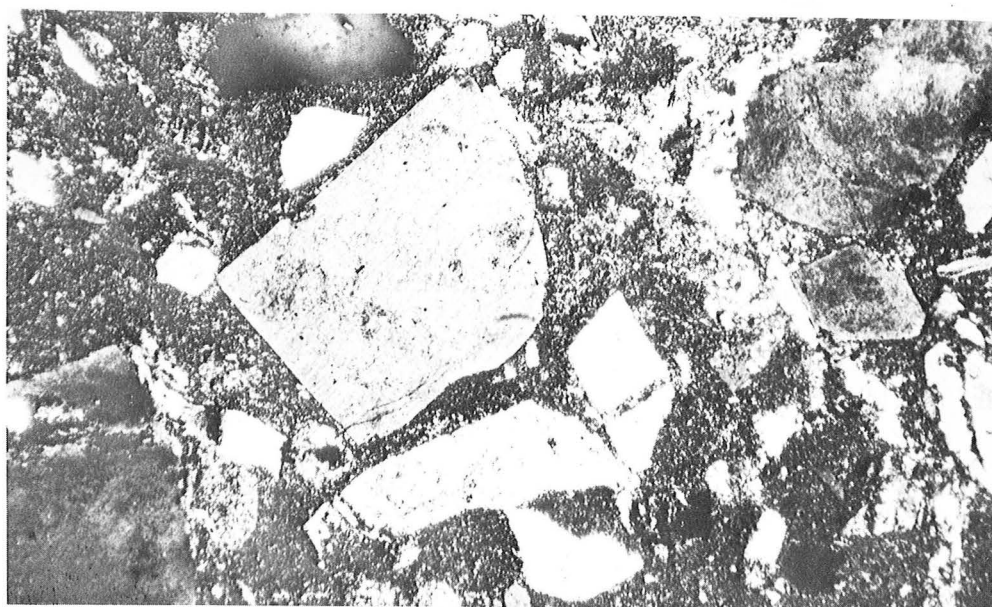
I.1. Texture

L'examen au microscope montre de nombreux cristaux et fragments de roche enrobés dans un fond vitreux. L'abondance des cristaux et leur répartition assez régulière justifient la confusion macroscopique avec les microgranites.

Toutefois, en lame mince, on remarque les formes anguleuses brisées des phénocristaux, leur disposition bouleversée, la présence entre les gros phénocristaux d'échardes aux formes elles aussi anguleuses. Les enclaves de roches sont d'abondance variable suivant les échantillons. Il s'agit le plus souvent de roche sédimentaire.



enclaves sédimentaires



cristaux cassés

Ces tufs ne présentent pas la texture finement litée des tufs soudés. Le fond vitreux implique une cristallisation rapide des débris et des cendres. L'ensemble correspond à la définition de Turner des "cristal vitric tuffs".

Près d'Oddes, pour une même nature des débris, le fond est considérablement réduit, et la roche prend un aspect bréchique beaucoup plus net.

Nous retrouvons ces descriptions dans la thèse de M. Ameil. Elle qualifie le premier type de faciès granitique de la Série inférieure de Manzat, et rattache le second à une série viséenne supérieure.

I.2. Composition

Mésostase

La nature très fine, vitreuse, du fond limite sa description. Nous noterons une dispersion de petits minéraux opaques, des passages dévitrifiés (en rosette) et de nombreux minéraux tels que zircons et apatites. Ces dernières sont cannelées et de taille peu courante.

Phénocristaux

- Les feldspaths sont les plus nombreux. Ils ont souvent deux côtés d'allure idiomorphe, les autres étant soit brisés, soit corrodés. Fk et Pl existent en proportion variable suivant les échantillons. Les feldspaths potassiques, gros et frais, parfois maclés Carlsbad, montrent une très légère altération brune. Ils sont absents de certaines lames. Les plagioclases sont toujours nombreux, peut-être un peu moins gros, pas tellement cassés, plus ou moins altérés en série.

- Les quartz sont plus rares, souvent petits, anguleux, quelquefois corrodés.

- Les biotites sont toujours très nombreuses, en grosses baguettes, souvent tordues à la rencontre d'autres phénocristaux ou d'enclaves. On distingue des faciès à biotites brunes très fraîches, d'autres à biotites chloritisées avec minéraux opaques et quartz en fuseaux. Enfin, on note l'existence du métamorphisme de contact par la présence de nombreuses petites lattes de biotite recristallisées, parallèles et perpendiculaires à l'allongement de la biotite primaire.

+ Phénocristaux
 O Fond
 X Recristallisé
 † Filonnet

Tufs rhyodacitiques

| n° | Nom, description affleurement | Qz | Fk | Pl | Ab | Ap | Px | Ol | Bi | Mu Sé | Chl | Epi | Sph | Op | Calc | Ap | Zr | | |
|-------|-------------------------------|--------|----|-----|----|----------------|--------|----|-------|-------|-----|-----|-----|----|------|----|----|-----------|--|
| A2 | Macchabée bas | + | + | + | | X ₀ | + | | + non | X | | | | + | | + | + | | très riches en grosses biotites non recristallisées |
| A6 | Macchabée + haut | + | + | | | | pas vu | | + non | X | X | | | + | | + | + | | Bi/magnésique étant donné la proximité de A2 assez corrie. |
| A28 | Carrière Champoly | (+) | + | peu | | | r | | + non | X | X | + | | + | | + | + | | Bi bien chloritisée |
| A82 | Grandris | peu | + | + | | | + | | + non | | X | | | + | | + | + | Anaf chim | très riche en grosses biotites |
| A84 | Route de Peufêtre | X | | + | | | | | X | | | | | | | | | | complètement recristallisé peut-être lave |
| A85,1 | Route de Peufêtre | | | | | | | | | | | | | | | | | | brèche gros éléments arrondis - dans un ciment de lave |
| A86 | Route de Peufêtre | | + | (+) | | | + | | + X | | (X) | | | + | | + | + | | belles zones dentifiées Cpx, phénocr., baguettes Bi à peine recristallisée |
| A92 | Rivière au bas de Péa | + | + | (+) | | | | | + X | | | | | + | | + | + | Anaf chim | |
| A95 | volante Chomey | + | + | + | | + | | | + non | | X | | | | | | | | très grosses enclaves dont roche basique |
| A103b | Carrière Champoly | W. peu | + | + | | + | | | + peu | | | | | | | | | | tuf à gros éléments |
| A104 | Carrière Champoly | , | + | + | | + | r | | + non | | X | | + | + | | + | + | | |
| A109 | Carrière Champoly | , | + | + | | | | | + non | | X | | + | | | + | + | | très jolie lave à enclaves |
| A184 | Essarlon | | + | + | | X | + | | + non | | X | | | | | | | | même type que 85,1 |
| A192 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| RB47 | Sondage Contenson | (+) | + | + | | | Aug | | + non | | X | | | | | + | + | | Qz petits fragments Bi pas signalée |
| 121 | Tufs "orthoph Odde | + | ? | + | | (+) | | | + non | | X | | + | + | | + | + | | tuf → brèche |

• Les pyroxènes - On trouve un grand nombre de clinopyroxènes sur plusieurs échantillons, parfois très frais, parfois altérés en amphibole et réduits à l'état de reliques. Sur le sondage de Contenson, ils ont été déterminés comme de l'augite.

I.3. Les enclaves

Un seul échantillon contient une grosse enclave de roche volcanique basique (type lave porphyrique) ; la plupart des enclaves sont des morceaux de roche sédimentaire (schistes fins et grauwackes). Leur taille varie de 1/2 à 2 cm à l'échelle de l'échantillon, mais on peut considérer comme enclaves les grosses lentilles de 1 ou 2 m circonscrites par les tufs.

Entre St-Romain et le Bois d'Urfé, ces mêmes roches forment des niveaux suffisamment individualisés pour relever quelques plans de stratigraphie. On constate au Nord une orientation générale NS avec pendage Est. A l'Est de la rivière (Machabré), les schistes ont subi le métamorphisme de contact et présentent la texture classique des schistes tachetés.

II. COMPOSITION CHIMIQUE

Une étude d'ensemble des analyses chimiques de ces tufs est rendue difficile par la présence toujours possible des enclaves sédimentaires. Nous avons fait deux essais en choisissant deux échantillons aussi homogènes que possible, mais pas bien sûr du point de vue de l'accumulation des phénocristaux.

Les résultats de ces deux analyses sont encourageants du point de vue de l'homogénéité globale du matériau puisqu'ils sont très voisins. A titre indicatif, nous avons utilisé la même méthode que pour l'étude des roches vertes. Nous pouvons tout d'abord considérer la roche comme un assemblage feldspaths plus liquide ; ceci nous donnerait, en utilisant le diagramme Al_2O_3 , MgO , $Fe_2O_3 + FeO$, environ 80 % de liquide calco-alcalin à 62 % SiO_2 .

Voyons ce qu'implique cette hypothèse :

Tout d'abord les 20 % de feldspaths paraissent vraisemblables après l'étude en lame mince. D'autre part, les teneurs en Fe, Mg sont déjà très proches des courbes de Liquide pour la teneur en silice globale. En supposant qu'ils sont

Tufs rhyodacitiques : Analyses faites dans la région

| | V ₁ | V ₂ | V ₃ | G ₁ | G ₂ | G ₃ | B ₁ | B ₂ | B ₃ | B ₄ | A ₈₂ | A ₉₂ |
|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| SiO ₂ | 62,60 | 66,40 | 66,80 | 61,10 | 60,80 | 65,34 | 63,66 | 62,55 | 62,40 | 60,84 | 63,96 | 63,19 |
| Al ₂ O ₃ | 16,30 | 15,75 | 14,90 | 16,95 | 16,55 | 15,86 | 16,58 | 17,0 | 16,90 | 15,44 | 16,50 | 17,50 |
| Fe ₂ O ₃ | 4,49 | 5,15 | 3,63 | 1,45 | 1,65 | 0,69 | 1,80 | 1,20 | 0,87 | 0,99 | 2,47 | 1,55 |
| FeO | | | | 2,95 | 3,50 | 3,49 | 2,46 | 2,75 | 2,91 | 3 | 3,43 | 4,80 |
| MnO | 0,09 | 0,13 | 0,07 | 0,05 | - | 0,08 | 0,14 | 0,06 | 0,15 | 0,13 | 0,20 | 0,08 |
| MgO | 4,40 | 1,63 | 1,87 | 3,10 | 2,65 | 2,02 | 2,91 | 3,60 | 1,39 | 2,18 | 2,85 | 2,38 |
| CaO | 3,28 | 2,28 | 1,67 | 2,90 | 2,65 | 2,52 | 1,77 | 2,65 | 2,28 | 4,66 | 3,50 | 3,85 |
| Na ₂ O | 2,79 | 2,97 | 3,53 | 3,25 | 2,40 | 3,26 | 3,30 | 3,50 | 4,34 | 3,22 | 2,70 | 2,40 |
| K ₂ O | 2,79 | 3,81 | 4,17 | 7,30 | 7,15 | 4,21 | 4,13 | 3,80 | 5,24 | 5,51 | 2,40 | 2,00 |
| TiO ₂ | 0,85 | 0,54 | 0,49 | 0,50 | 0,65 | 0,96 | 0,73 | 0,69 | 0,80 | 0,70 | 0,82 | 0,64 |
| PF | 2,16 | 0,97 | 1,76 | 0,55 | 1,60 | 1,01 | 0,24 | 0,27 | 0,40 | 0,50 | 0,66 | 0,88 |
| | | | | | 0,25 | 0,19 | 2,26 | 2,40 | 0,74 | 1,35 | 0,10 | 0,16 |
| | | | | 100,70 | 100,20 | 99,96 | 100,57 | 100,87 | 100,78 | 100,78 | 99,59 | 99,43 |

Le Van Tiet

V₁ F208 Ardoisière
V₂ F345 Ferrières
V₃ F319 Urfé

J. Bernard-Griffiths

G₁ St-Just-en-Chevalet (64)
G₂ Menars-Cremaux (64)
G₃ Malavaux-Vichy (Vachias, 1937)

A. Blanc

B₁ n° 1 Manzat (Ameil, 1963)
B₂ n° 2
B₃ n° 5 Loire (Echavarie, 1966)
B₄ n° 6 St-Maurice/Loire

entièrement dans ces 80 % de liquide, on trouve des valeurs très acceptables pour la lignée de liquide calco-alcalin à 62 % SiO_2 . Si le résultat cumulat calco-alcalin ne peut être démontré sur ces deux analyses, on peut le considérer comme vraisemblable ; l'hypothèse cumulat tholéitique impliquerait un excès de fer important pour réduire le pourcentage de feldspaths (qui serait de 42 % pour un liquide T à 50 % silice) à des valeurs acceptables ; les résultats d'analyse ne justifient pas un tel excès de fer.

L'hypothèse alcalin est écartée par l'insuffisance de la teneur totale en alcalins.

Nous retiendrons donc comme vraisemblable l'hypothèse de cumulat calco-alcalin. Les teneurs en $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, K_2O , CaO montrent une tendance spilitique : déficit en CaO , excès en K_2O .

Nous avons également comparé nos résultats aux analyses publiées sur la région. Les ordres de grandeur sont conservés pour SiO_2 , Al_2O_3 , MgO ; par contre, nos analyses sont plus riches en fer, plus pauvres en alcalins. Or les descriptions signalent aussi l'abondance des ferromagnésiens. On peut aussi remarquer une diminution systématique de K_2O , déjà notée pour les microgranites. Pourtant les étalonnages avec les granite GA, GM, GSN sont corrects. Nous pouvons donc supposer une importance moins grande des remplacements de Ca par K.

III. NOMENCLATURE ET POSITION STRATIGRAPHIQUE

La composition minéralogique des tufs, la composition chimique de deux échantillons choisis pour leur relative homogénéité, permettent de les qualifier de tufs rhyodacitiques. Ils correspondent bien aux descriptions des tufs anthracifères de Manzat ou de Roanne.

La position stratigraphique, attribuée au Viséen supérieur par analogie avec les tufs de Malavaux datés par Vialette et Roques à 328-330 MA, complète l'observation de terrain. On constate dans le secteur de Champoly que l'ensemble des tufs est discordant par rapport aux roches vertes d'Urfé. La position des schistes et grès fins est moins bien définie, étant donné le peu d'affleurement et surtout l'extension des éboulis de roche verte. On peut supposer qu'il s'agit du même type de formation que les schistes de Grézolles et qu'ils se situent stratigraphiquement au dessus des roches vertes.

IV. METAMORPHISME DE CONTACT

Les indices de métamorphisme de contact ont été notés sur toutes les lames étudiées, mais n'ont pas fait l'objet d'un échantillonnage systématique.

A l'Est de la rivière Machabré , l'échantillonnage est suffisant pour établir au Nord une limite d'apparition de la biotite. La présence de biotite dans les tufs correspond aux schistes tachetés.

Par contre, à Grandris, les schistes sont tachetés (ocelles très discrets) alors que la biotite ne figure pas dans les tufs.

L'échantillonnage du côté de St-Romain est insuffisant pour tracer l'extension de cette zone. L'intensité du matémorphisme paraît diminuer dans la vallée en remontant vers Champoly.

Enfin, il est intéressant de noter que, aux environs de Péa, on trouve au sommet de collines des affleurement de granophyre, et que pourtant les tufs voisins à l'Est (sondage S₃ Chomey) ne contiennent pas de biotite métamorphique, ce qui implique soit un décalage par faille assez important, soit le peu d'influence d'un granite à proximité de ce microgranite.

COMPLEXE ANDESITIQUE

La formation dite des cornes vertes ou du complexe andésitique occupe, en compétition avec les microgranites, une grande partie de la région de St-Martin-la-Sauveté. Avec de nombreuses variations de faciès, elle présente en réalité une unité sur toute la région : nous grouperons d'abord les caractères communs aux échantillons prélevés en divers points du terrain, pour étudier ensuite les particularités de faciès et d'altération.

I. LAVES ET TUF S PORPHYRIQUES

I.1. Description et mode d'affleurement

Le terme porphyrique fait référence à la description LM de ces roches car à l'oeil la texture est fine et, sauf pour les tufs les plus grossiers, on ne voit que rarement des feldspaths de taille millimétrique. La roche est dure, massive, à débit anguleux ; la cassure vert sombre montre une cristallisation très fine, à peine distincte, avec une altération brun verdâtre très fréquente. Dans les environs de St-Marcel à St-Martin, ces roches sont majoritaires. Elles occupent massivement tous les sommets des collines et s'entourent fréquemment d'une zone d'éboulis grossiers. A l'Est de l'Aix, cette formation est moins bien représentée ; on la retrouve encore en massifs vers Chavagneux, Pyrandré, Fumerle, mais plus souvent en intercalation dans une formation sédimentaire.

Sur le terrain, la distinction entre lave et tuf n'est valable que pour les tufs suffisamment grossiers (> 2 mm). Dans le cas le plus courant, la distinction n'est possible qu'en lame mince : en effet l'allure générale, le

mode d'affleurement, les altérations et même la cassure sont les mêmes. De ce fait, nous n'avons pas cherché à les cartographier séparément.

I.2. Description microscopique des laves

Tous les échantillons cités ont la texture d'une lave porphyrique à fond microlithique. La proportion des phénocristaux, de taille variable, représente de 10 à 30 % de la roche. Le fond peut être fait de microlithes épaisses ou de très fines aiguilles ou encore être complètement cryptocristallin.

L'ensemble présente les caractères d'une lave : les feldspaths idiomorphes ne sont pas brisés, la roche est assez homogène. L'aspect fluidal, parfois présent, n'est pas caractéristique.

Les phénocristaux

● Les plagioclases

Ce sont avant tout des plagioclases assez petits (< 1 ou 2 mm), toujours bien visibles sur un fond en général assez altéré. Leur nombre justifie la tendance cumulative de ces laves, ainsi que nous le verrons en étudiant leurs analyses chimiques.

Ils sont idiomorphes, parfois groupés, fréquemment zonés, toujours altérés en séricite au cœur. On note également une altération en épidote qui peut être totale. Dans ces conditions, leur détermination n'a pu être faite de façon systématique ; dans certains cas, nous avons identifié quelques plagioclases franchement calciques (An_{30} à An_{60}). Par contre, sur quelques lames, il a été possible de déterminer l'albite dans des zones de bordure recristallisées ou dans certains petits cristaux.

● Les ferromagnésiens

Nettement minoritaires par rapport aux plagioclases, on les trouve le plus souvent à l'état de reliques encore caractérisées par leurs formes. On note ainsi des pyroxènes idiomorphes complètement envahis et remplacés par de l'amphibole. On trouve encore des amphiboles primaires et de rares formes évoquant l'olivine.

- + Phénocristaux
- o Fond
- X Recristallisé
- f Filonnet
- v Reliques

| n° | Nom, description, affleurement | Qz | Fk | Pl | Ab | Ap | Px | Ol | Bi | Mu Sé | Chl | Epi | Sph | Op | Calc | Ap | Zr |
|---------------------------|--|----|----|-------------|----|-----------------------------|----|----|---------|-------|--------|-----------|-----|----|------|----|----|
| <u>Laves porphyriques</u> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 13X1 7m | Champoly | | | + o | X | X peu Act. loc + vest | | | | X PL | | X PL | | + | f | | |
| 18X1 17 m | St-Marcel Bois St-Roch | | | + o | | X f | | | (Biddo) | X PL | X | | + | + | | | |
| 24X1 8m | La Grand Forge Peurière (enclaves) | | f | + Ca o | X | | r | | | | X | X PL f | + | + | + | | |
| A130 | Urfé | | | + zomb o | | Act. loc vest f | | | | | un peu | f | + | + | | + | |
| A132 | " " | f | X | + Ca o | X | Act. loc vest f | r | | | X PL | | X PL f | + | + | | | |

fond microlithique important
veine à Ap + Op
filons: calcite, clinozoïsi pistachite, adulaire altéré, recristallisé plégio aspect frais
" aspect fluidal tassement à ch. épidoite+Px, Ap+Qz *veinules*

| n° | Nom, description, affleurement | Qz | Fk | Pl | Ab | Ap | Px | Ol | Bi | Mu Sé | Chl | Epi | Sph | Op | Calc | Ap | Zr |
|--------------------------|----------------------------------|----|----|-------------------------|-----|-------------------------|----|----|------------|-------|-------|--------|-----|----|------|----|----|
| <u>Tufs porphyriques</u> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A103a | Champoly | | f | + o | | r | | | (Biddo) | | X o | peu f | + | + | | | |
| A102 | Champoly | | | + o | X | non | | | | X PL | X f | non | + | + | f | | |
| B11 | Croix du Pertuis (>5m) (Soubage) | | | + o | | Act X | | | | | ets o | | | + | + | | |
| A198 | Château d'Urfé | | f | + o | | Act X | | | | | X f | clinoz | | + | | | |
| A137 | Lagrôle | | f | + o | ouï | Act X | | | X | | | - | + | + | | | |
| 23X1 12 m | (Grézolles) Pyrandré | | | + o | ouï | non | | | | | X | grain | + | + | + | | |
| B21+ | (St-Marcel) chez Gérin | | | + o | | + brun Act X vest | + | | | | X | | + | + | X | | |
| B72.4 | Fumerle | | | + zomb o An 30.60 | | non | r | | | X PL | X | peu | + | + | X | | |
| B82 | Petit Servaux | | | + | | | | | | | | X f | + | + | | | |
| G1B | (Grézolles) Fontferrière | | | + o | + | X Act vest | | | Biddo o | | | | + | + | | | |
| B3 | (Grézolles) Fontferrière | | | + | X | r | r | | | | | X PL | + | + | | | |

cristaux cassés, enclaves très détritiques
chlorite en rosette
lités ou schistosité Ap dans certains Pl
veine d'adulaire
tuf assez grossier
tuf lithique, morceaux lave, grau.
vacuoles dévitrification pris en dehors d'une zone à Epi.
intercalé dans une lentille sédimentaire filon Ap envahissant Op: baguettes + squelettes ill? fond assez cryptocristallin pistachite

Le fond (mésostase)

Outre les nombreux microlithes de plagioclase, fines baguettes ou petites lattes trapues, il faut noter l'abondance des minéraux opaques, des sphènes et, accessoirement, des apatites. Le reste de la mésostase est à peu près indiscernable car complètement modifié, tantôt envahi de chlorite ou d'amphibole, tantôt plus ou moins épidotisé. Nous étudierons ces transformations pour l'ensemble des roches volcaniques.

I.3. Les tufs associés

Nous ne reprendrons pas leur description, très voisine de celle des laves. Les tufs vont d'un pôle franchement lithique, avec empilement de débris anguleux de lave et de cristaux, à un pôle d'aspect plus proche de la lave, montrant des proportions comparables de phénocristaux brisés et de pâte. Ils présentent parfois un aspect lité souligné par minéraux opaques et chlorites.

II. CAS PARTICULIERS

Nous regroupons dans cette description les tufs ou laves légèrement différents, mais appartenant à la même formation volcanique, ainsi que quelques roches volcaniques d'affleurement mineur.

II.1. Tufs à pyroxène

Ces tufs se distinguent des tufs porphyriques à plagioclase par l'abondance et la taille des pyroxènes automorphes (jusqu'à 1 cm !). Certains sont très bien conservés, montrant même des zonations. Il s'agit de $CP_x [45\% W_o, 42\% E_n, 13\% F_2]$ Le plus souvent ils sont altérés, avec remplacement par de l'amphibole incolore répartie en fuseaux perpendiculairement aux fissures, elles-mêmes remplies d'amphibole verte.

Ces tufs montrent de très belles formes fuselées de chaque côté des gros phénocristaux. Les feldspaths les contourment sans être brisés, eux-mêmes moulés par la pâte. Cet aspect, improprement qualifié de "fluidal", fait penser aux

structures de tassement en place d'un matériel encore chaud : il pourrait donc s'agir d'un tuf soudé, bien que considéré comme rare dans des roches basiques. Ces tufs affleurent en un massif important dans le bois de St-Roch, au Nord de St-Marcel. On relève leur présence en un affleurement mineur à la sortie de Chassagne (près de Grézolles) ; les pyroxènes sont plus petits, mais la texture générale reste la même.

II.2. Laves à olivine

II.2.1. Laves microlithiques à olivine

Peu représentées dans la région, ces laves affleurent en deux endroits près de Juré, à proximité de la faille NW. On note également un affleurement près de Bodinal (St-Julien).

En lame mince, dans une texture microlithique fine on remarque des lattes d'albite ; la chlorite remplit les interstices, accompagnée d'un peu d'épidote, de nombreux minéraux opaques, dont la pyrite, et accessoirement de sphène. Enfin on note, assez dispersés, des phénocristaux d'olivine, tantôt serpentinisés, tantôt réduite à l'état de formes reliques. Dans ce cas, sa présence se confirme sur les analyses par une richesse anormale en magnésium.

II.2.2. Laves et tufs d'Oddes

Nous séparons ces roches des précédentes, simplement pour souligner quelques différences de texture et d'altération.

Il s'agit en effet d'une lave ou tuf peu porphyrique dont la mésostase est complètement dévitrifiée. Les phénocristaux sont essentiellement des olivines et des pyroxènes altérés. Les premières se distinguent par un remplissage de petits quartz avec une bordure de muscovite, les pyroxènes, outre leurs formes, par une altération brunâtre ; ils sont peut-être accompagnés d'amphibole aux formes moins nettes. Dans le tuf on note quelques phénocristaux brisés de plagioclase. Enfin, l'altération se traduit par une cristallisation de montmorillonite en couches concentriques remplissant des sortes d'amandes dévitrifiées.



Ces tufs affleurent aux environs d'Oddes, de part et d'autre de la lentille calcaire, interstratifiés avec des grès calcaireux. On peut donc les dater de la même époque que la lentille calcaire, c'est à dire du Viséen moyen.

Etant donné les nombreuses possibilités de répétition des séquences volcaniques, il est difficile de comparer cette formation à l'ensemble des roches vertes. Nous utiliserons les résultats de l'analyse chimique pour établir l'appartenance à une même famille.

II.3. Roche semi-grenue (type microgabbro) du sondage du bois du Roch

Sur le sondage (n° 19X2) on note jusqu'à 9 m des schistes tachetés, séparés des roches basiques par un passage de roche broyée (vers 12 m). Puis, de 12 m à 22 m, on trouve une roche basique très altérée où les lattes de feldspaths deviennent de plus en plus importantes.

L'échantillon relevé à 22 m montre l'existence d'un matériau de semi-profondeur dont la texture peut être qualifiée de doléritique (au sens large). Cette roche n'a jamais été trouvée à l'affleurement.

Description lame mince

Les cristaux de plagioclase, en lattes entrecroisées de 1 à 2 mm, forment l'essentiel de la texture cumulative. Les minéraux opaques, assez importants, moulent les lattes de plagioclase. Par contre, les pyroxènes ne se distinguent plus que par quelques formes reliques, remplies de calcite et de serpentine. L'apatite figure abondamment en très jolies baguettes cannelées, atteignant le millimètre. La chlorite s'est développée largement dans l'espace entre les plagioclases. Au coeur, elle est unie, polarisant dans les bleu nuit et marron cuivré ; en bordure, elle garde des traces de clivages et polarise dans les teintes pâles plus courantes.

En bordure de ces cristaux se développent des gerbes d'actinote. Les plagioclases brunâtres, altérés en séricite, montrent un "nourrissage" en bordure des grandes lattes avec association d'albite, chlorite, et effacement de la limite du minéral.

Enfin, dans le fond, on trouve du quartz et de la calcite secondaires, ainsi que des granules d'épidote.

Etant donné le caractère très ponctuel d'un tel échantillon, nous ne pouvons rattacher cette roche, de manière certaine, à la famille volcanique des laves et tufs porphyriques. De plus, son caractère cumulatif important mais non total rendra difficile la comparaison de son analyse chimique à celles de la famille principale.

II.4. Filons de lamprophyre

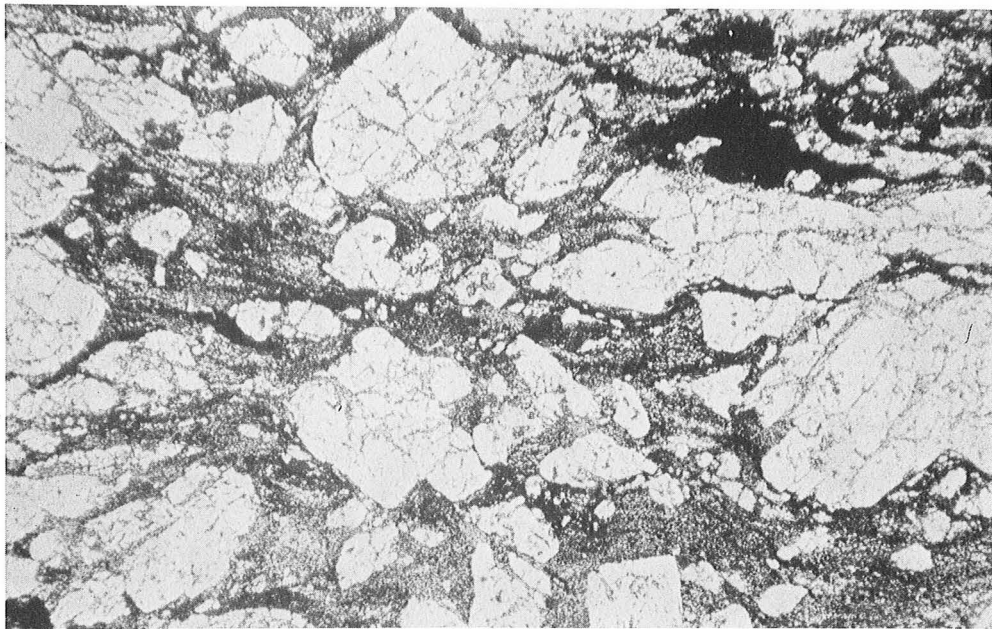
En deux endroits, à proximité de la faille de Juré, et empruntant localement celle de chez Gérin, affleure une roche filonienne très sombre, particulièrement riche en biotites.

L'examen en lame mince confirme la présence de grosses lattes de biotite. Leur caractère magmatique se traduit par un contour idiomorphe, et par l'existence de cristaux zonés. Dans le fond, on retrouve la biotite sous forme de baguettes et de fibres. Elle est accompagnée de quelques feldspath morcelés, complètement altérés, de quartz, avec accessoirement minéraux opaques, apatite, zircon. Cette roche appartient à la famille minette - kersantite.

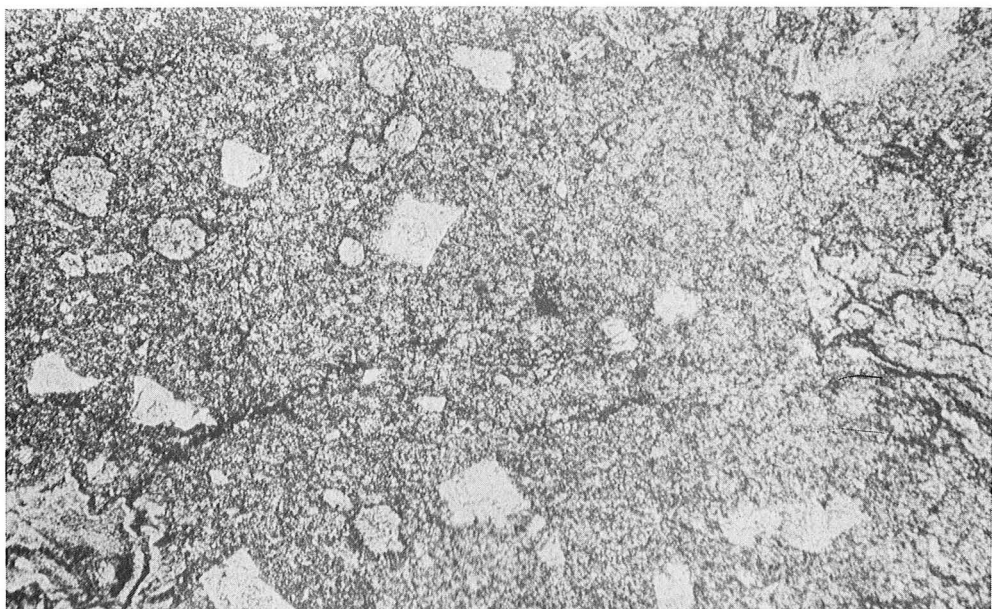
(Fk) (P1)



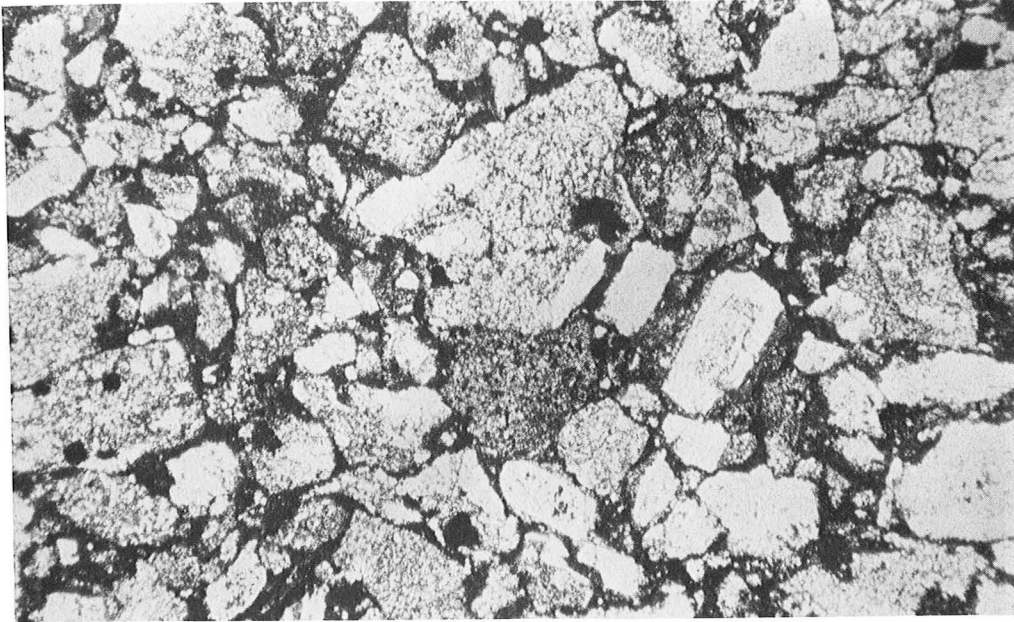
Tuſ soudē
n° A 132



Tuſ porphyrique
n° A 198

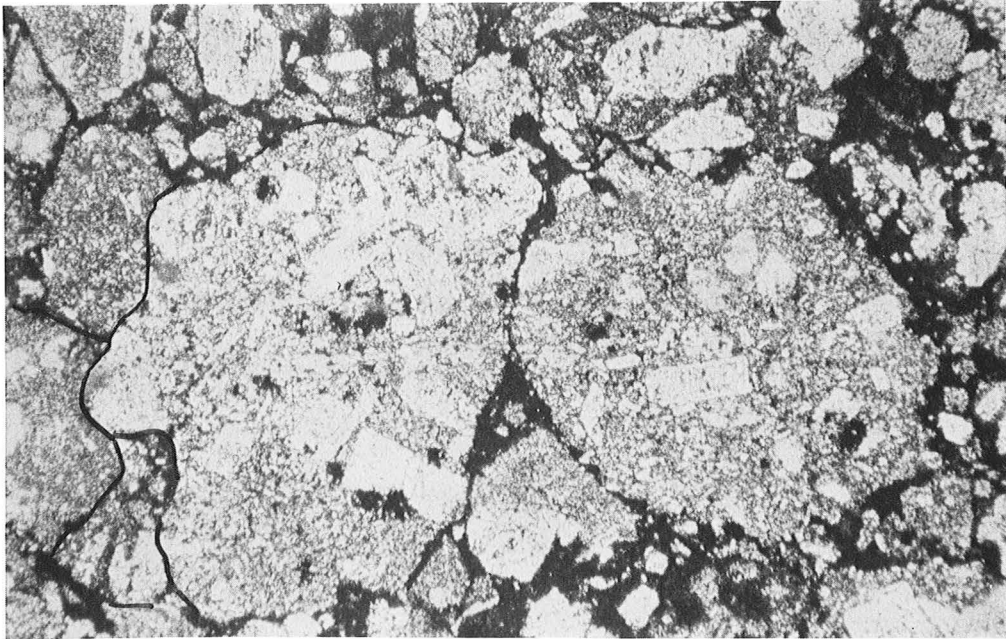


Lave, et tuſ
d'Oddes
Ol-Px



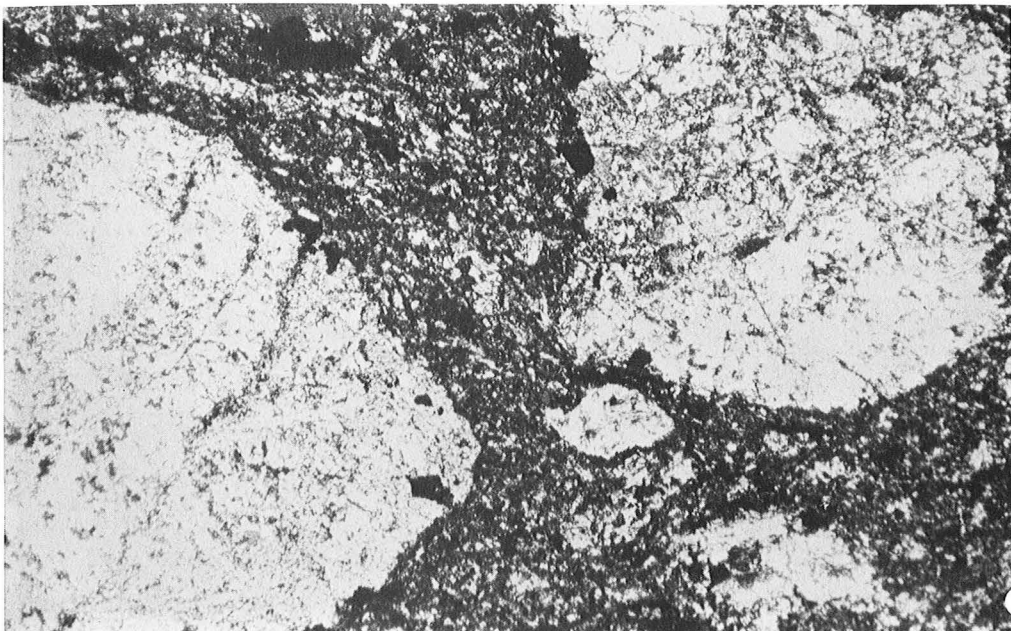
Tuf lithique

B 21⁺

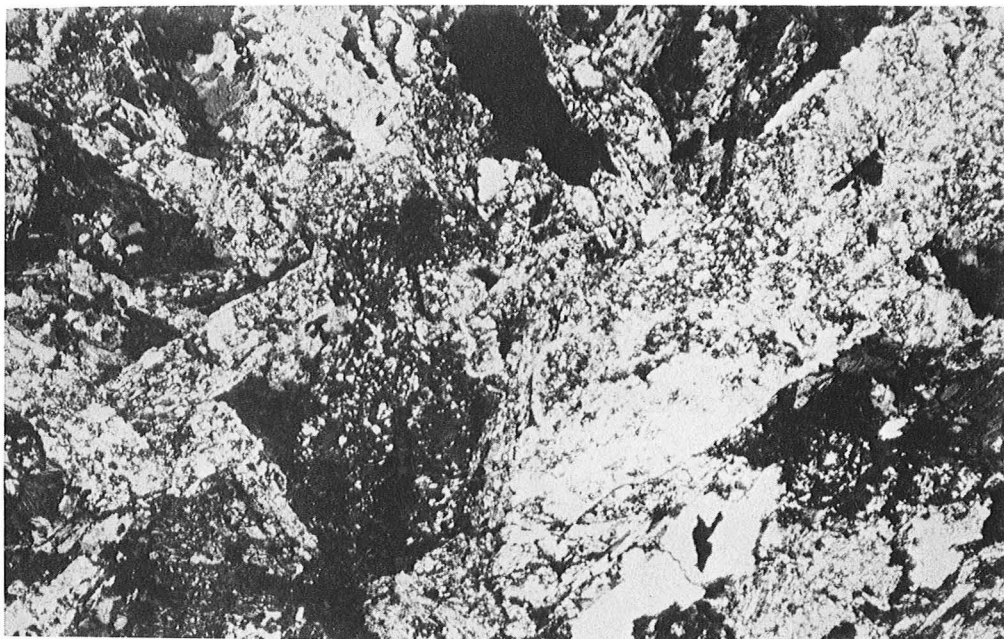


B 21⁺

*Eléments
de lave
porphyrique*

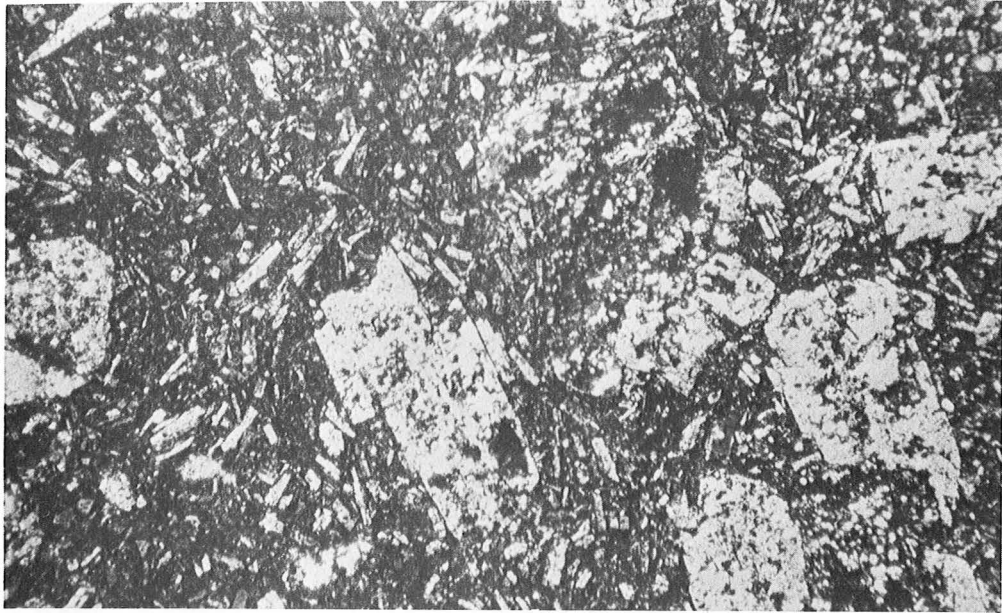


*Tuf à PX
n° A 208*



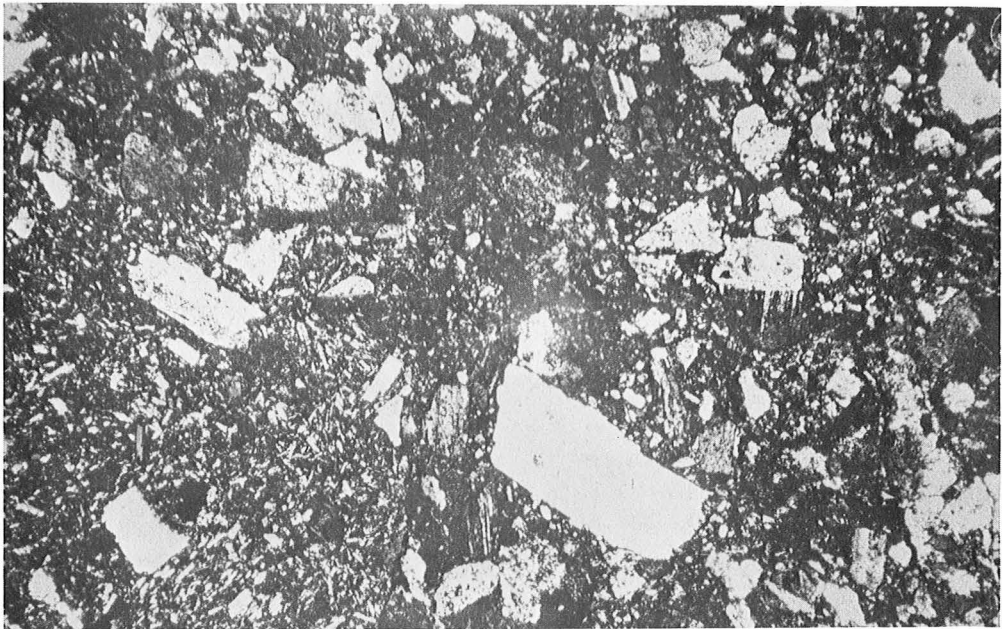
roche à texture doléritique

sondage 19 X₂ 22m



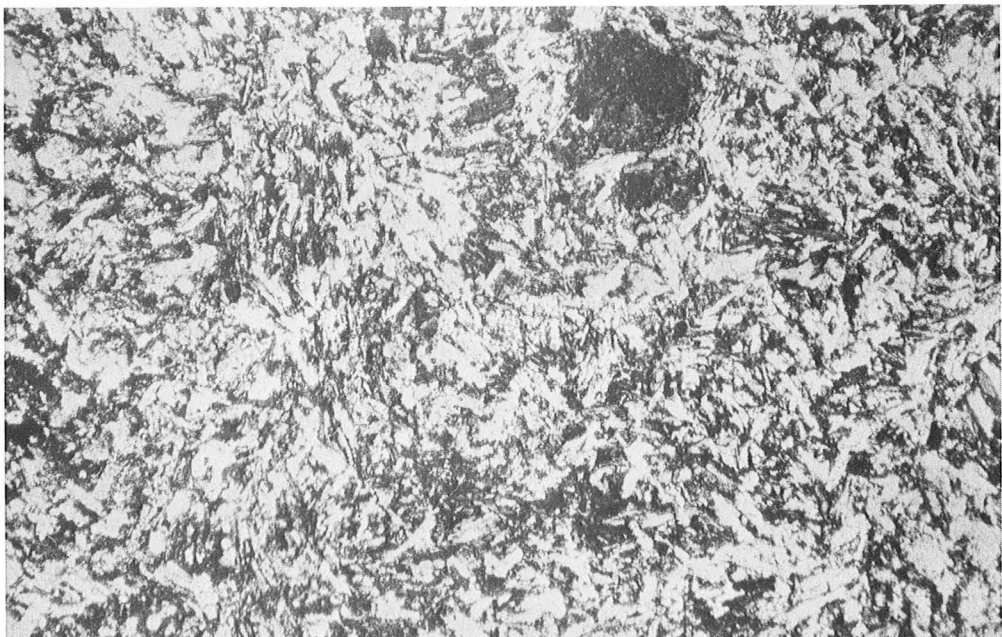
Lave porphyrique

n° 13 X 1



Tuf porphyrique

A 103



Lave microlithique

A 194

III. ALTERATIONS, CIRCULATIONS, METAMORPHISME

Le but de cette étude n'étant pas de détailler les transformations subies par les roches vertes, nous allons essayer d'en résumer les traits principaux.

1. Epidotisation - circulations de type skarn

La modification la plus évidente sur le terrain correspond au développement d'un nombre important de veinules affectant l'ensemble des roches vertes. Tantôt on distingue très bien ce réseau de veinules, repérable par sa couleur vert clair, tantôt on constate une epidotisation généralisée aux contours vagues, mal définis. En lame mince, les zones de transition entre la roche verte intacte et la zone à epidote seule sont complètement recristallisées, en petits grains indistincts, devenant de plus en plus riches en epidote intermédiaire (pistachite, clinozoïzite). La clinozoïzite apparaît davantage sous forme de filons.

Indépendamment de ces zones, on retrouve l'altération classique des plagioclases calciques en epidote, mais il n'est pas évident de distinguer cette altération isochimique du développement métasomatique d'epidote précédemment décrit.

Près de Grézolles, les circulations s'intensifient. On note fréquemment des veinules de type skarn à epidote, pyroxène et même feldspath potassique, grenat. On trouve également des veinules à amphibole et clinopyroxène. Nous signalons l'affleurement B4 en raison de sa proximité du filon de Grézolles. Dans un ensemble à epidote et clinopyroxène, on trouve localement une zone de feldspath potassique suivi d'une phase tardive à albite. La zone de feldspath potassique contient de gros grenats un peu altérés en epidote, tandis que le feldspath potassique est albitisé (albite en échiquier). Nous n'avons malheureusement pas mis en évidence de lien direct entre ces circulations et les solutions minéralisantes et il serait intéressant de poursuivre l'étude des roches basiques par l'étude des conditions de métasomatose dans ce milieu.

2. Métamorphisme

L'ensemble de la formation basique, d'Urfé à Servaux, est affecté d'un métamorphisme de faciès schiste vert. Les minéraux secondaires principaux

sont chlorite et actinote, seules ou associées. L'amphibole envahit souvent toute la roche de très fines baguettes étoilées. La chlorite emprunte également cette répartition, mais, plus souvent, elle envahit et remplace les minéraux de façon plus uniforme. On la trouve aussi en lits, en vacuoles, en veinules. L'exemple le plus complet est fourni par l'échantillon de sondage (19 x₂ 22 m), avec deux générations d'amphibole, deux générations de chlorite et une biotite verte en très petite quantité.

Enfin, certains plagioclases, altérés en séricite au coeur, présentent une albitisation en bordure, celle-ci ne pouvant être prouvée systématiquement que par une étude à la sonde, car il est mal aisé de déterminer optiquement la composition de la bordure des feldspaths.

Nous pouvons résumer ainsi les associations minérales les plus fréquentes :

albite - chlorite - épidote

albite - actinote - biotite verte.

Les filons de calcite et adulaire sont plus fréquents avec la première association. L'épidotisation filonienne paraît indépendante. On remarque que la distinction entre faciès à albite, épidote, chlorite, et albitisation métasomatique ne peut se faire par la seule observation. Après interprétation des analyses chimiques, nous pouvons mettre en évidence pour certains échantillons une variation de composition des éléments Ca, Na, K impliquant un phénomène de métasomatose.

| Ech. | n° 0 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | PF | Total | Notes |
|----------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------|-------------------|------------------|------------------|------|--------|----------------------------|
| A14 | 1 | 56,14 | 18,88 | 3,53 | 2,26 | 0,09 | 3,94 | 4,32 | 6,00 | 0,83 | 1,10 | 3,03 | 100,12 | T |
| A52.0 | 2 | 53,87 | 17,98 | 0,79 | 7,12 | 0,16 | 3,75 | 8,97 | 3,20 | 1,00 | 1,80 | 1,04 | 99,68 | lit de tuf |
| A130 | 3 | 55,63 | 16,15 | - | 8,06 | 0,14 | 4,80 | 9,10 | 3,50 | 0,56 | 0,81 | 1,40 | 100,15 | L |
| A132 | 4 | 48,00 | 18,30 | 7,04 | 4,42 | 0,17 | 2,98 | 13,58 | 1,60 | 0,79 | 1,18 | 1,93 | 99,99 | T |
| A137 | 5 | 59,96 | 16,94 | 1,30 | 4,62 | 0,12 | 2,61 | 6,42 | 5,00 | 0,66 | 0,87 | 1,15 | 99,65 | T |
| A138 | 6 | 62,77 | 12,87 | 3,15 | 2,95 | 0,16 | 4,64 | 1,40 | 4,00 | 1,31 | 1,20 | 5,44 | 100,49 | L |
| A102 | 7 | 44,89 | 18,50 | 1,08 | 6,70 | 0,10 | 4,58 | 8,42 | 5,20 | 0,40 | 1,02 | 9,24 | 100,13 | calcite (CO ₂) |
| A160,1 | 8 | 49,89 | 16,37 | 1,70 | 6,26 | 0,11 | 6,81 | 9,13 | 1,90 | 5,10 | 1,38 | 0,91 | 99,56 | T (CO ₂) |
| A194 | 9 | 62,63 | 14,56 | 0,75 | 4,11 | 0,16 | 3,58 | 2,60 | 3,20 | 3,70 | 1,00 | 3,31 | 99,60 | L (Py) |
| A197 | 10 | 55,43 | 19,04 | 1,00 | 8,07 | 0,14 | 3,43 | 7,00 | 1,85 | 1,90 | 1,02 | 1,22 | 100,10 | corn. volc. |
| 18X1 17m | 11 | 49,14 | 17,69 | 2,80 | 6,92 | 0,15 | 6,30 | 4,15 | 3,10 | 3,40 | 1,50 | 5,03 | 100,18 | L.grosse perte au feu |
| 19X2 12m | 12 | 60,08 | 17,89 | 2,64 | 5,00 | 0,22 | 2,21 | 4,16 | 2,10 | 2,60 | 1,51 | 1,22 | 99,63 | cumulats |
| G1a | 13 | 54,34 | 16,69 | 2,77 | 3,90 | 0,14 | 3,83 | 10,73 | 3,44 | 1,50 | 0,90 | 2,20 | 100,44 | Epi |
| G1b | 14 | 52,90 | 18,35 | 3,42 | 7,14 | 0,14 | 4,56 | 5,46 | 3,55 | 2,10 | 1,00 | 1,45 | 100,07 | A |
| G1c | 15 | 47,94 | 15,90 | 3,4 | 6,00 | 0,18 | 2,98 | 18,02 | 2,00 | 0,90 | 0,61 | 1,48 | 99,48 | Ep |
| G1d | 16 | 52,00 | 14,89 | 3,05 | 5,23 | 0,13 | 4,52 | 13,15 | 2,00 | 1,50 | 1,00 | 1,78 | 100,25 | Ep |
| G3 | 17 | 62,45 | 15,25 | 2,33 | 3,90 | 0,10 | 3,72 | 5,57 | 3,00 | 1,40 | 0,90 | 1,28 | 99,90 | Px alt. Ep |
| H6D1 | 18 | 64,01 | 13,90 | 2,20 | 3,45 | 0,10 | 2,90 | 6,42 | 3,65 | 1,40 | 1,10 | 1,37 | 100,50 | Ep |
| H6D2 | 19 | 53,39 | 17,54 | 3,05 | 4,40 | 0,13 | 2,68 | 12,37 | 2,50 | 1,90 | 1,38 | 0,86 | 100,20 | Ep |
| B64 | 20 | 52,39 | 13,14 | 2,31 | 4,33 | 0,12 | 5,73 | 4,20 | 4,70 | 0,90 | 0,96 | 4,06 | 99,50 | |
| B62.1 | 21 | 50,97 | 17,50 | 4,27 | 5,70 | 0,17 | 6,10 | 6,02 | 3,80 | 0,40 | 1,40 | 3,57 | 99,90 | Oddes |
| B113 | 22 | 53,10 | 18,43 | 4,03 | 4,47 | 0,12 | 4,13 | 1,90 | 2,40 | 3,70 | 1,50 | 6,41 | 100,19 | Fumerle |
| B72.2 | 23 | 50,06 | 15,36 | 5,00 | 8,32 | 0,09 | 6,05 | 9,29 | 2,00 | 0,20 | 0,80 | 3,23 | 100,40 | Bodinal |
| B87 | 24 | 55,41 | 18,92 | 4,40 | 5,03 | 0,06 | 4,54 | 1,26 | 2,80 | 2,00 | 0,70 | 4,67 | 99,79 | Oddes |
| B75 | 25 | 61,92 | 13,90 | 3,66 | 5,61 | 0,07 | 3,93 | 1,86 | 2,50 | 0,60 | 0,93 | 4,70 | 99,68 | Petit Servaux (Ap) |
| B82 | 26 | 48,02 | 17,51 | 3,83 | 7,66 | 0,05 | 8,62 | 4,01 | 1,20 | 3,90 | 0,60 | 4,95 | 100,35 | |

ESSAI DE CARACTERISATION
DU VOLCANISME DU "COMPLEXE ANDESITIQUE"

Nous avons réuni 26 analyses chimiques (effectuées par voie humide au laboratoire de l'ENSMSE) sur des échantillons prélevés dans l'ensemble du terrain. Les variations des teneurs en silice couvrent le domaine de 48 % à 63 %. Nous ne disposons pas d'une étude suffisamment complète de la région pour espérer construire une lignée d'évolution régionale. Nous allons étudier ces roches en référence à des lignées d'arc du Japon (Aramaki - Kuno) et nous discuterons ensuite de l'influence d'un tel choix.

Avant de présenter cette étude, il faut remarquer que la caractérisation chimique de ces roches n'est pas particulièrement aisée en raison de l'importance des transformations subies, et de la nature même du matériau. Nous avons dû éliminer les analyses de certains tufs, contenant beaucoup trop de fragments de roche pour être représentatifs d'un magma.

L'hypothèse d'une spilitisation a été émise à partir de l'observation de laves contenant l'association feldspaths albitisés, chlorite et calcite abondantes, à proximité de schistes peu ou pas métamorphisés. Nous ne pouvons espérer identifier le chimisme de nos roches qu'en fonction des éléments considérés comme inertes dans la spilitisation (Fontelles, 1968), à savoir Al, Fe total, Mg, Si, avec une restriction sur ce dernier qui peut parfois être modifié. Nous allons donc essayer une caractérisation des roches dans ce domaine en étudiant ensuite les variations des autres paramètres en fonction du modèle retenu.

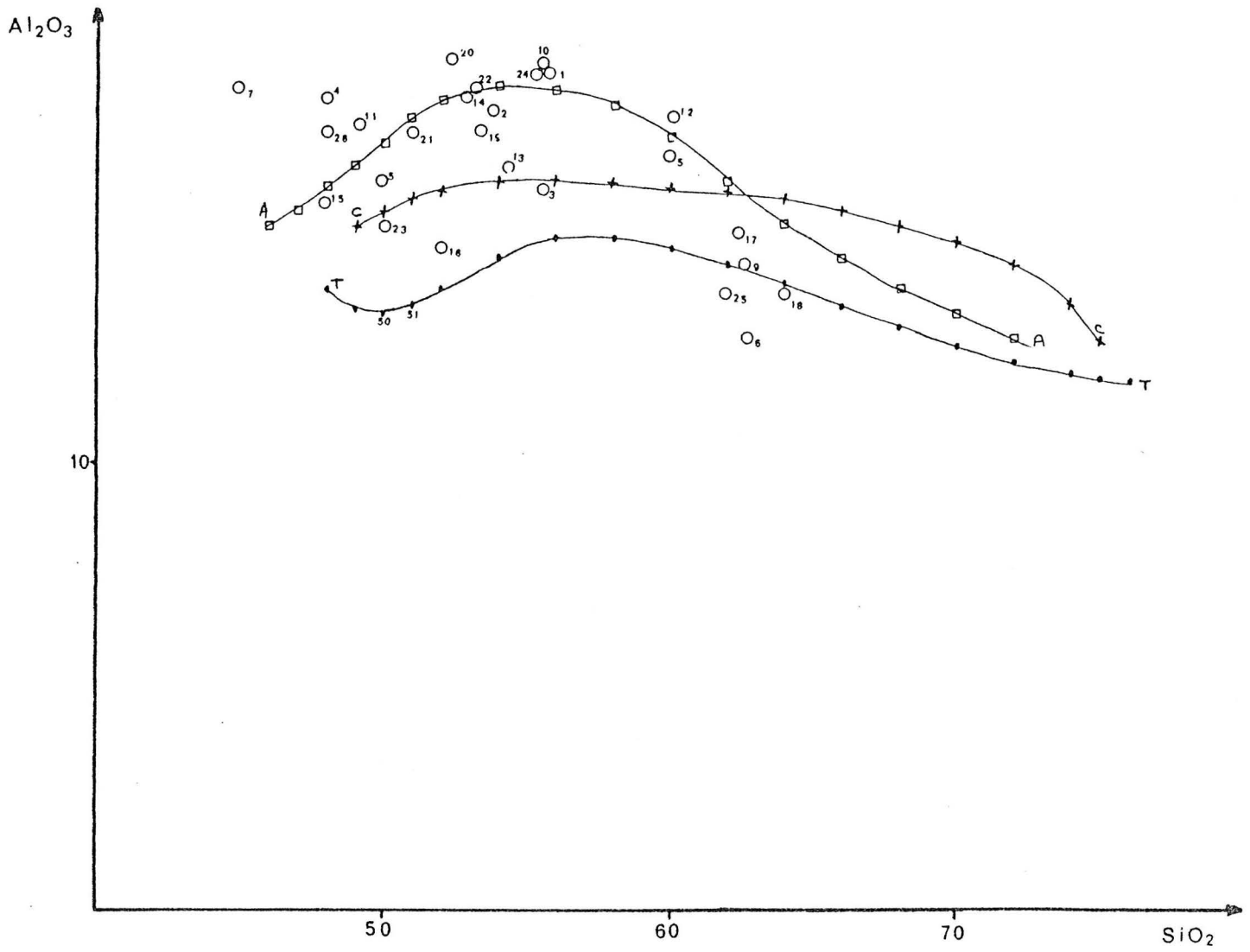
I. ETUDE DES LAVES (ET TUF) PORPHYRIQUES

L'observation en lame mince nous a montré l'abondance des échantillons porphyriques. La représentation de toutes les analyses en fonction de Al_2O_3 , SiO_2 , montre l'existence de

DIAGRAMME Al_2O_3 / SiO_2

échantillons non porphyriques :

3, 6, 9, 20 à 25



deux familles, l'une normale en Al_2O_3 , l'autre particulièrement riche en cet élément, correspondant aux échantillons porphyriques, sauf cas particulier que nous signalerons.

Le caractère porphyrique de ces roches et l'insuffisance des teneurs en alcalins permettent de rejeter pour cet ensemble l'hypothèse d'appartenance à une lignée alcaline.

Nous considérons maintenant les possibilités d'appartenance à une lignée calco-alcaline ou à une lignée tholéïtique d'arc. Le domaine de variation dont nous disposons est réduit aux paramètres Al_2O_3 , MgO , $FeO + Fe_2O_3$ et, parfois SiO_2 . Il nous est par conséquent impossible d'évaluer simultanément des modifications des trois paramètres principaux. Pour lever, dans la mesure du possible, cette indétermination, nous nous référerons constamment à la vraisemblance du modèle par rapport à l'observation en lame mince.

Le deuxième critère de détermination sera la simplicité : entre deux hypothèses cohérentes, nous choisirons la plus simple.

1. Principe

Les échantillons porphyriques montrent essentiellement une accumulation de plagioclases (que nous évaluerons approximativement dans chaque cas) et peu de minéraux ferromagnésiens. Nous allons donc supposer que la roche étudiée représente un pourcentage α de liquide et une accumulation de plagioclases, soit :

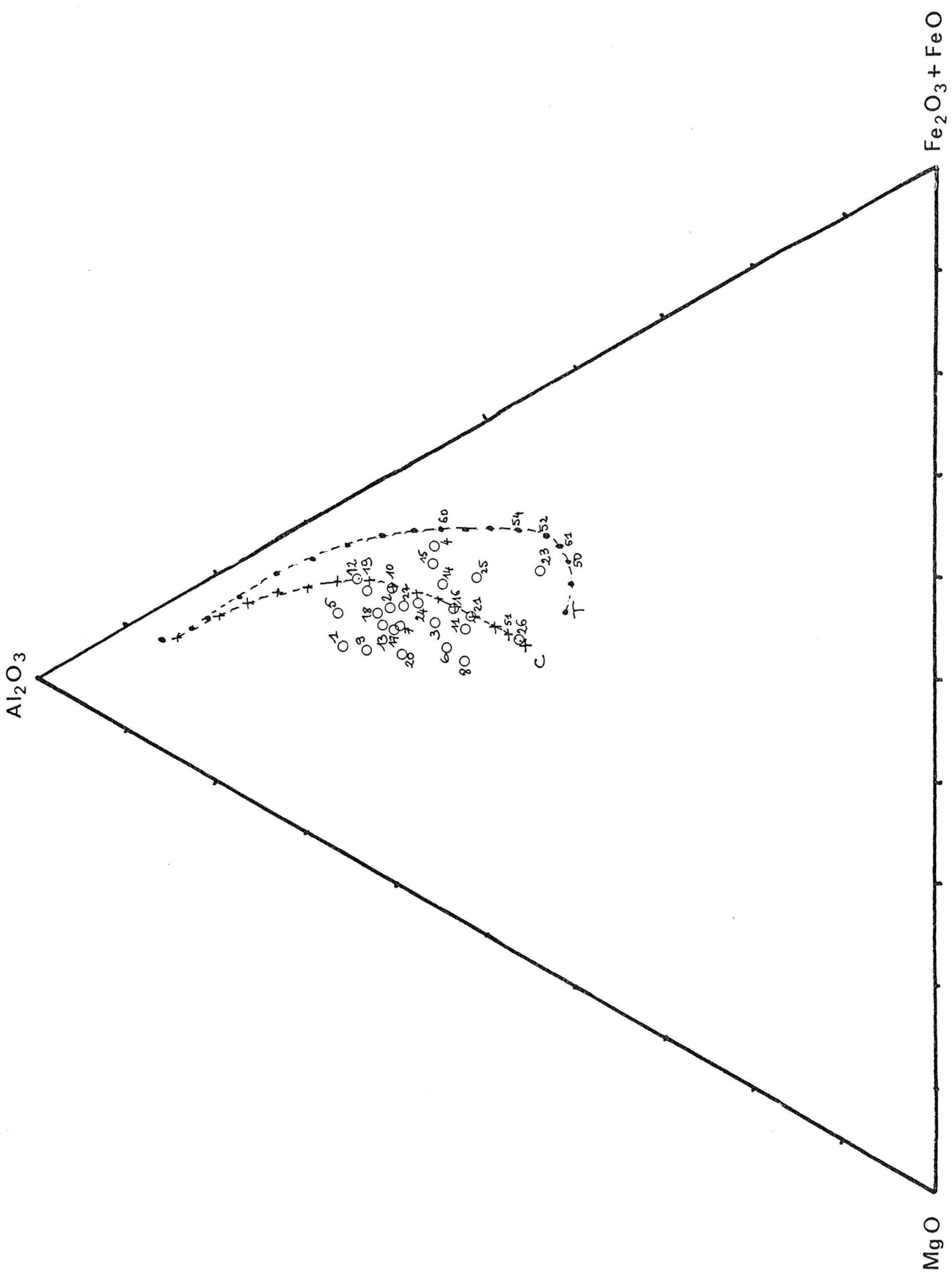
$$R = \alpha L + (1 - \alpha) Pl$$

La plupart des plagioclases sont très altérés. Nous disposons de quelques déterminations optiques qui nous donnent l'ordre de grandeur des variations de la teneur en anorthite.

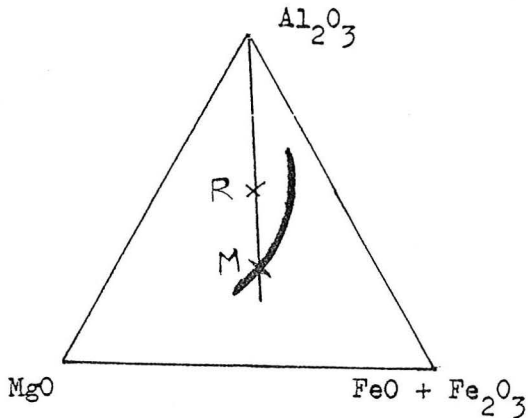
Soit x' la fraction massique et x la fraction molaire de An ; nous considérerons que le plagioclase (non albitisé) varie de $x = 30$ à $x = 60$ % d'An.

Dans ces conditions, l'ensemble des minéraux ferromagnésiens est considéré en première approximation comme appartenant au même liquide

avec
$$x_{Fe\ tot}^R = \alpha x_{Fe\ tot}^L \quad x_{Mg}^R = \alpha x_{Mg}^L \quad \text{et } Fe\ tot/MgO = \text{constante}$$



Le diagramme triangulaire Al_2O_3 - Fe tot - MgO nous donne une mode de représentation commode : la droite issue du sommet Al passant par le point représentatif de la roche recoupe les courbes des lignées en un point de rapport Fe/Mg constant et le rapport mesuré $AR/AM = \alpha \%$ de liquide considéré dans la roche.



Nous apprécierons la vraisemblance de de modèle en calculant les compositions de la roche R' ainsi obtenue et en les comparant à la roche réelle R . Nous présentons le raisonnement sur un exemple (éch. n° 2 du tableau de résultats).

2. Calcul complet pour l'échantillon n° 2 (A52, tuf porphyrique)

Sur le diagramme p 63 , l'échantillon n° 2 est situé près de la courbe des liquides de lignée calco-alkaline, légèrement au dessus.

Nous pouvons représenter cette roche par R' :

$R' = 66 \%$ de liquide T (à 50 % silice) + 34 % plagioclase
 ou $R' = 90 \%$ de liquide C (à 60 % silice) + 10 % plagioclase

L'observation en lame mince montre que l'hypothèse CC est moins vraisemblable : l'échantillon contient certainement plus de 10 % de plagioclase, sa teneur en alumine implique une nette tendance cumulative.

Nous allons étudier la vraisemblance du modèle R' :

- 1) pour les minéraux ferromagnésiens $x_{Fe}^{R'} = 66 \% x_{Fe}^L$
- 2) approximation de la composition du plagioclase.

A partir des formules molaires d'albite et anorthite, nous pouvons calculer les pourcentages poids d'oxyde dans chacune :

An = $CaAl_2Si_2O_8 = 278$ $[Al_2O_3] = 36 \%$ $[CaO] = 20 \%$ $[SiO_2] = 43 \%$ $[Na_2O+K_2O] = 0 \%$
 Ab = $NaAlSi_3O_8 = 262$ $[Al_2O_3] = 19 \%$ $[CaO] = 0 \%$ $[SiO_2] = 68,7 \%$ $[Na_2O+K_2O] = 11 \%$

Le plagioclase de la roche contient $x \%$ d'anorthite (fraction molaire).

La correction fraction molaire x , fraction massique a peu d'importance vu le caractère indicatif de nos calculs.

En effet : $x' = x \frac{An}{Pl} = \frac{x An}{Ab + x (An - Ab)}$ An = masse molaire anorthite

$$x' = x \frac{278}{262 + 16 x} \quad \begin{array}{l} \text{pour } x = 0 \quad x' \# 0,1 \\ \text{pour } x = 0,5 \quad x' \# 0,51 \end{array}$$

Nous pouvons maintenant exprimer la concentration du plagioclase en fonction des composants :

soit y le composant $[y]$ = concentration en y

$$[y]_{Pl} = x' [y]_{An} + (1 - x') [y]_{Ab} = [y]_{Ab} + x' ([y]_{An} - [y]_{Ab})$$

dans l'hypothèse d'une teneur moyenne en anorthite ($x = 0,5$)

$$\begin{aligned} [Al_2O_3]_{Pl} &= 19 + 0,51 \times 17 \# 28 \% \\ [CaO] &= [CaO]_{An} \times 0,51 = 10 \% \\ [SiO_2] &= 68,7 + x' (43 - 68,7) \\ &= 68,7 - x' \cdot 25,7 \# 55,6 \% \\ [Na_2O + K_2O] &= [Na_2O]_{Ab} \cdot 0,49 \# 5,4 \% \end{aligned}$$

Nous reportons les valeurs correspondantes pour R' dans le tableau suivant :

3. Evaluation des teneurs du modèle R'

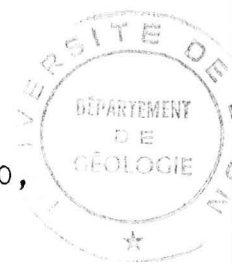
| | L_T | R | R' pour $x = 50$ | R'' |
|--------------------------------------|-------|-------|--|--|
| SiO ₂ | 50 | 53,87 | $66 \times 50 + 34 \times 55,6 = 51,9$ | un peu faible 52,4 |
| Al ₂ O ₃ | 13,5 | 17,98 | $66 \times 13,5 + 34 \times 28 = 18,4$ | ajustement $x' =$ |
| FeO x | 13,4 | 7,91 | $13,4 \times 66 = 8,84$ | valeur trop ^{0,45} élevée → R'' |
| MgO | 6 | 3,75 | $6 \times 66 = 3,95$ | correct |
| CaO | 10,5 | 8,97 | 10 | correct 10 |
| Na ₂ O + K ₂ O | 2,5 | 4,20 | $66 \times 2,5 + 34 \times 5,39 = 3,5$ | un peu faible 3,7 |
| TiO ₂ | 1 | 1,8 | | |

Il est évident que le modèle est très approché.

Nous pouvons corriger R' en R'' en ajustant les valeurs de Al₂O₃ :

$$\left[\text{Al}_2\text{O}_3 \right]_{\text{R}''} = 66 \times 13,5 + 34 (19 + x' \cdot 17) = 17,98$$

d'où $x' = 0,45$ et les valeurs correspondantes pour SiO_2 , CaO , $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ sont indiquées sur le tableau.



Il est temps d'apprécier la vraisemblance du modèle. La méthode utilisée n'est pas très précise pour déterminer la teneur en silice du liquide considéré, d'autant plus qu'il s'agit d'une référence à un type de lignée du Japon, qui est utilisée par commodité. Nous pouvons donc considérer que les teneurs en silice correspondent (à 1 % près).

Pour certains échantillons, on arrive à une bonne coïncidence en tenant compte d'une dilution globale de Si, Al, Mg, Fe en pourcentage constant par un apport de chaux (éch. 13 à 18).

Dans le cas présent, la coïncidence du modèle est assez bonne, sauf en ce qui concerne $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ qui est un peu faible dans la roche. On peut envisager une petite variation de Fe amenant à corriger le pourcentage de plagioclase, mais l'indétermination subsistera.

En résumé, nous avons procédé de la même manière pour tous les échantillons porphyriques :

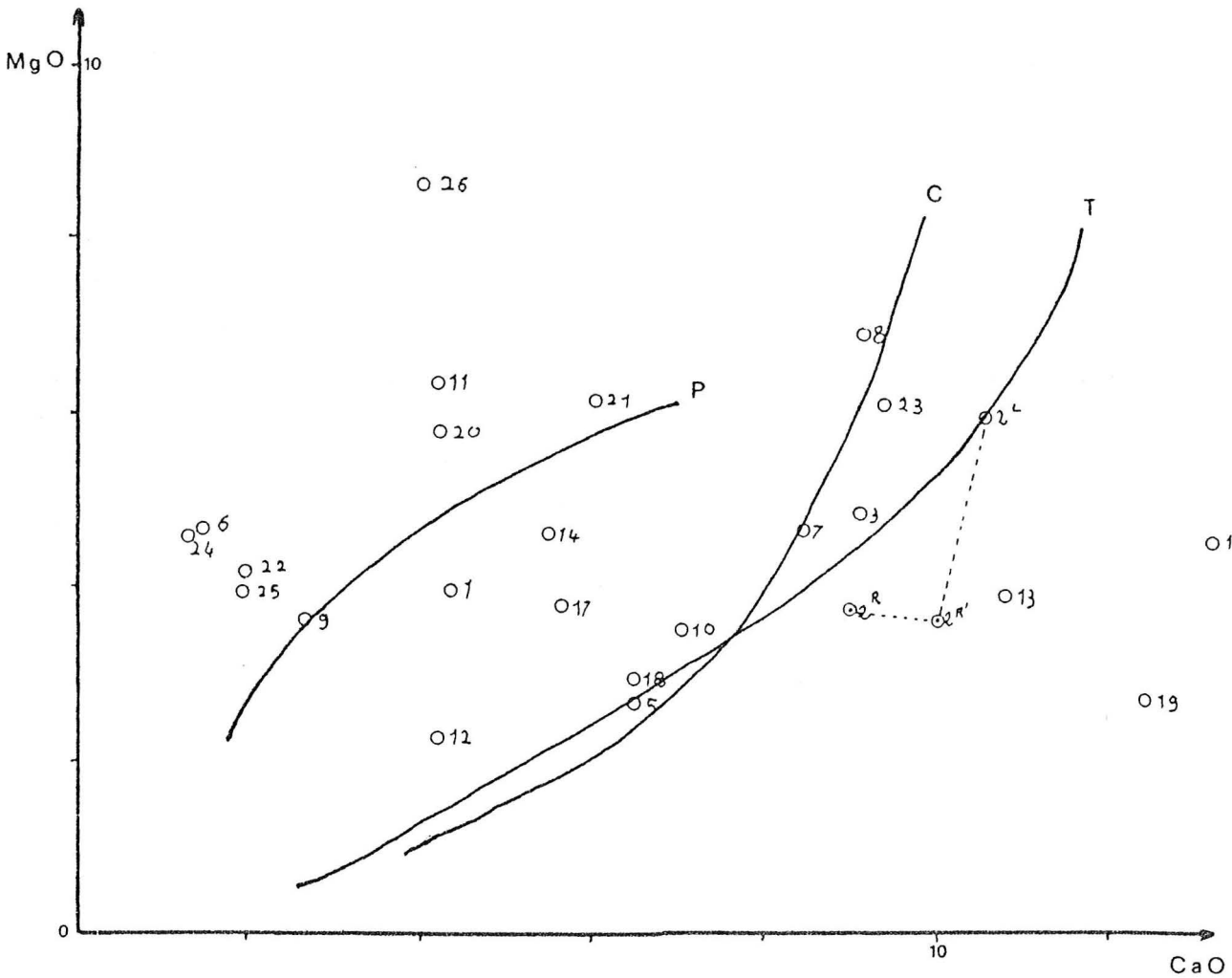
- observation en lame mince ;
- choix de cumulat T ou cumulat C en fonction du pourcentage vraisemblable de plagioclase ;
- limite du modèle.

Dans certains cas, il n'a pas été possible de choisir entre C et T avec les informations dont nous disposons ; nous le signalons sur le tableau des résultats.

Enfin, nous avons indiqué pour tous les échantillons les valeurs du titane. L'étude d'ensemble montre que le titane reste faible (< 2), c'est à dire que nous pouvons éliminer l'hypothèse de tholéïte de domaine stable (continental ou océanique). Parmi les deux exceptions, nous trouvons l'échantillon étudié ; il contient une teneur élevée en TiO_2 , que l'on envisage l'hypothèse T ou l'hypothèse C ; ceci montre qu'il faudrait pouvoir évaluer le détail d'accumulation des minéraux de titane, mais heureusement leur influence s'est révélée négligeable pour la majorité des échantillons.

DIAGRAMME MgO/CaO

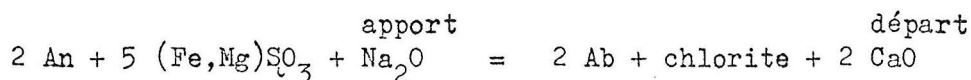
Dispersion des teneurs en CaO
P P : courbe calculée correspondant au remplacement de toute la chaux des plagioclases dans la spilitisation (Fonteilles 1968)
Exemple d'échantillon porphyrique légèrement modifié (n° 2).



4. Spilitisation

On constate entre le modèle R' et la roche R une variation de CaO, assez faible (1 %), dans le sens diminution, et une légère augmentation de Na₂O + K₂O. Ce n'est donc pas un cas bien représentatif, parce que à la limite d'approximation du modèle.

On peut toutefois former le rapport $\frac{\Delta \text{CaO}}{\Delta(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})}$ entre modèle et réalité puisque le modèle a été construit sur les éléments inertes de la spilitisation. Celle-ci n'affecte que le plagioclase, avec remplacement atome par atome de Ca par Na (ou K).



Dans le cas présent $\frac{\Delta \text{CaO}}{\Delta(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})} = \frac{10 - 8,97}{4,2 - 3,48} = 1,43$;

or le remplacement atome par atome, de Ca par Na, dans le plagioclase, donne :

$$h = \frac{2 \text{ CaO}}{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{56}{32} = 1,8$$

$$\text{de Ca par K : } h' = \frac{2 \text{ CaO}}{\text{K}_2\text{O}} = \frac{56}{47} = 1,19$$

La valeur intermédiaire est donc vraisemblable.

On peut expliquer les variations de Na, K, Ca par un remplacement de type spilitisation, même pour une légère variation.

Le report sur le diagramme CaO/MgO montre que le critère de dispersion par rapport aux courbes moyennes des séries n'est pas utilisable sans tenir compte du caractère porphyrique.

Ceci est valable pour l'ensemble des points proches des courbes des lignées (comme l'échantillon n° 2) qui peuvent être quand même modifiés légèrement.

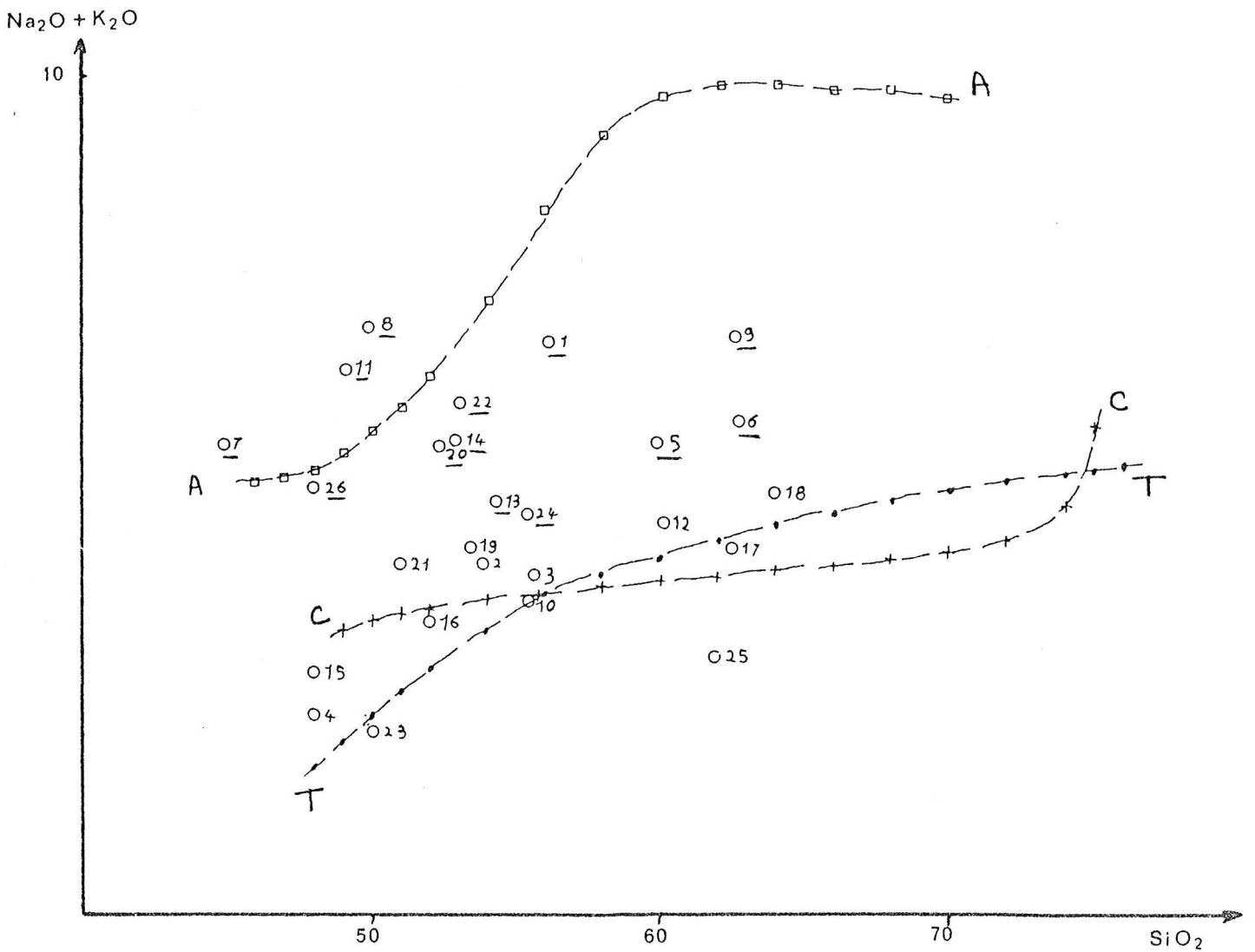
Par contre, les points franchement dispersés correspondent effectivement à une modification de CaO.

Par exemple, si l'on retient pour l'échantillon n° 1 l'hypothèse 59 % liquide T à 48 %, avec un plagioclase moyen et une dilution de Al, Fe, Mg par la silice en rapport constant, la teneur en CaO de la roche est de 4,32, la teneur calculée pour R' = 10,35 (elle est de 9,3 dans l'hypothèse calco-alkaline R = 71 % L à 52 % silice).

L'échantillon n° 1 est donc franchement spilitique, avec conformément au déficit de CaO un excès de Na₂O + K₂O. Etant donné la "précision du calcul" de R', il ne nous paraît pas utile d'évaluer le degré de spilitisation de cette roche.

SPILITISATION

Les échantillons franchement spilitiques sont soulignés sur le diagramme. On remarquera que la somme $Na_2O + K_2O$ varie peu : de 5 à 7% pour ces échantillons.



Enfin, l'observation du rapport $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ est utilisable pour reconnaître les échantillons franchement spilitiques. Si on retient l'hypothèse moyenne de roche cumulat tholéïtique

$$R' = 65 \% \text{ liquide T à } 50 \% \text{ silice}$$

on obtient une valeur de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ dans R' proche de 3 pour un plagioclase moyen, qui montre ainsi nettement l'excès d'alcalins pour les échantillons soulignés sur le diagramme.

Parmi ces échantillons, certains ne sont pas porphyriques (9,6,20,25), mais contiennent de l'olivine.

Les autres sont très proches de la teneur en alcalins de la courbe pp obtenue en supposant un remplacement pour tous les plagioclases de Ca par Na ou K, qui implique en particulier la présence d'hypersthène en proportion suffisante dans la roche (Fontailles, 1968), en dépit du caractère partiellement cumulatif de ces roches.

Nous citerons encore le cas de l'échantillon n° 5 qui, sur le diagramme CaO/SiO_2 est proche des courbes non modifiées : en utilisant le modèle $R' = 76 \% \text{ liquide C à } 60 \% \text{ SiO}_2$, choisi en fonction de sa vraisemblance par rapport à l'observation du pourcentage de plagioclase en lame mince, on obtient à partir des compositions d'un plagioclase moyen :

$$\begin{aligned} [\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}]_{R'} &= 4,3 \text{ pour } 5,6 \text{ dans R} \\ [\text{CaO}]_R &= 8,5 \text{ pour } 642 \text{ dans R} \\ \frac{\Delta \text{CaO}}{\Delta(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})} &= 1,5 \text{ confirme le caractère spilitique de cette roche.} \end{aligned}$$

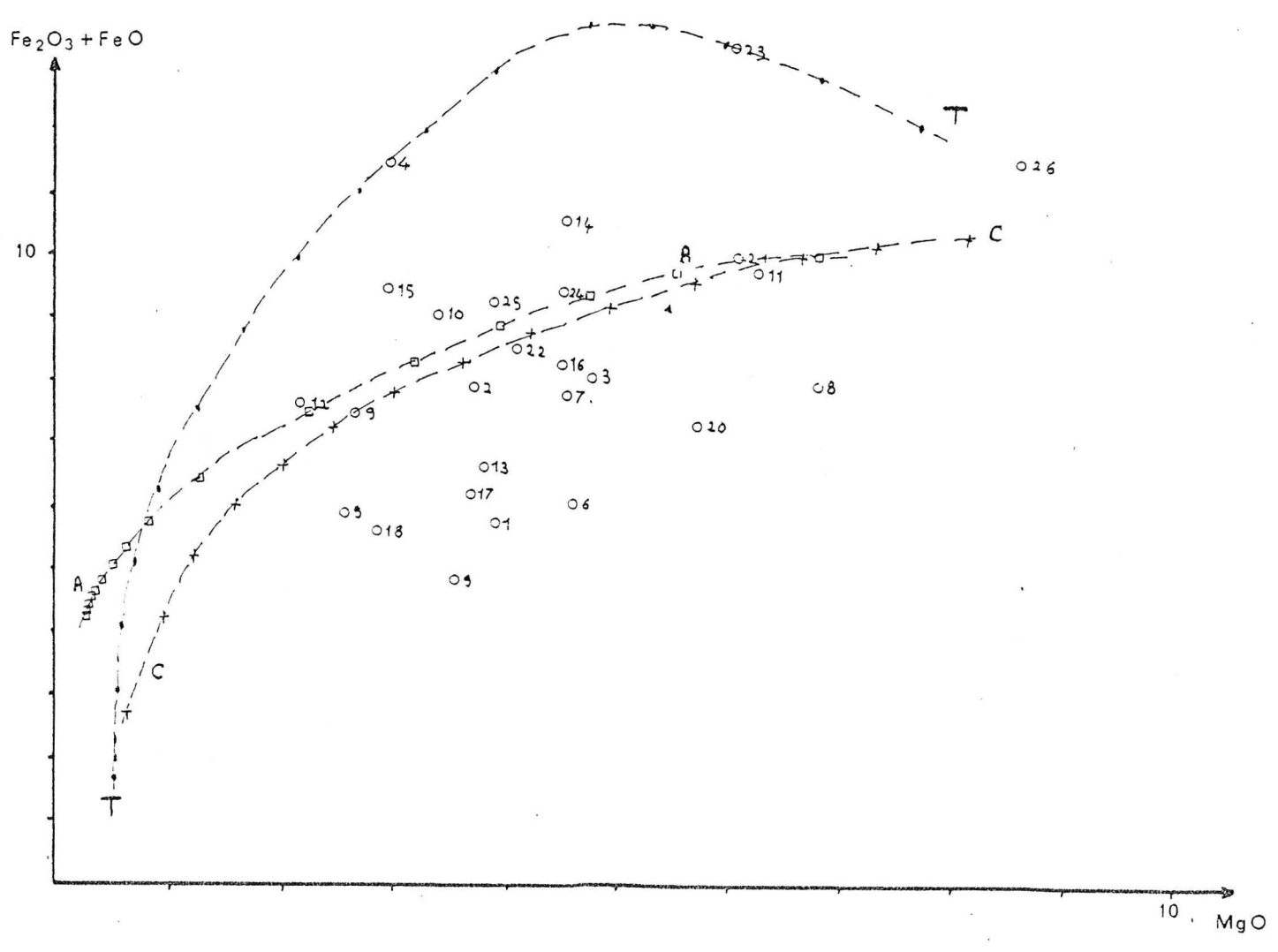
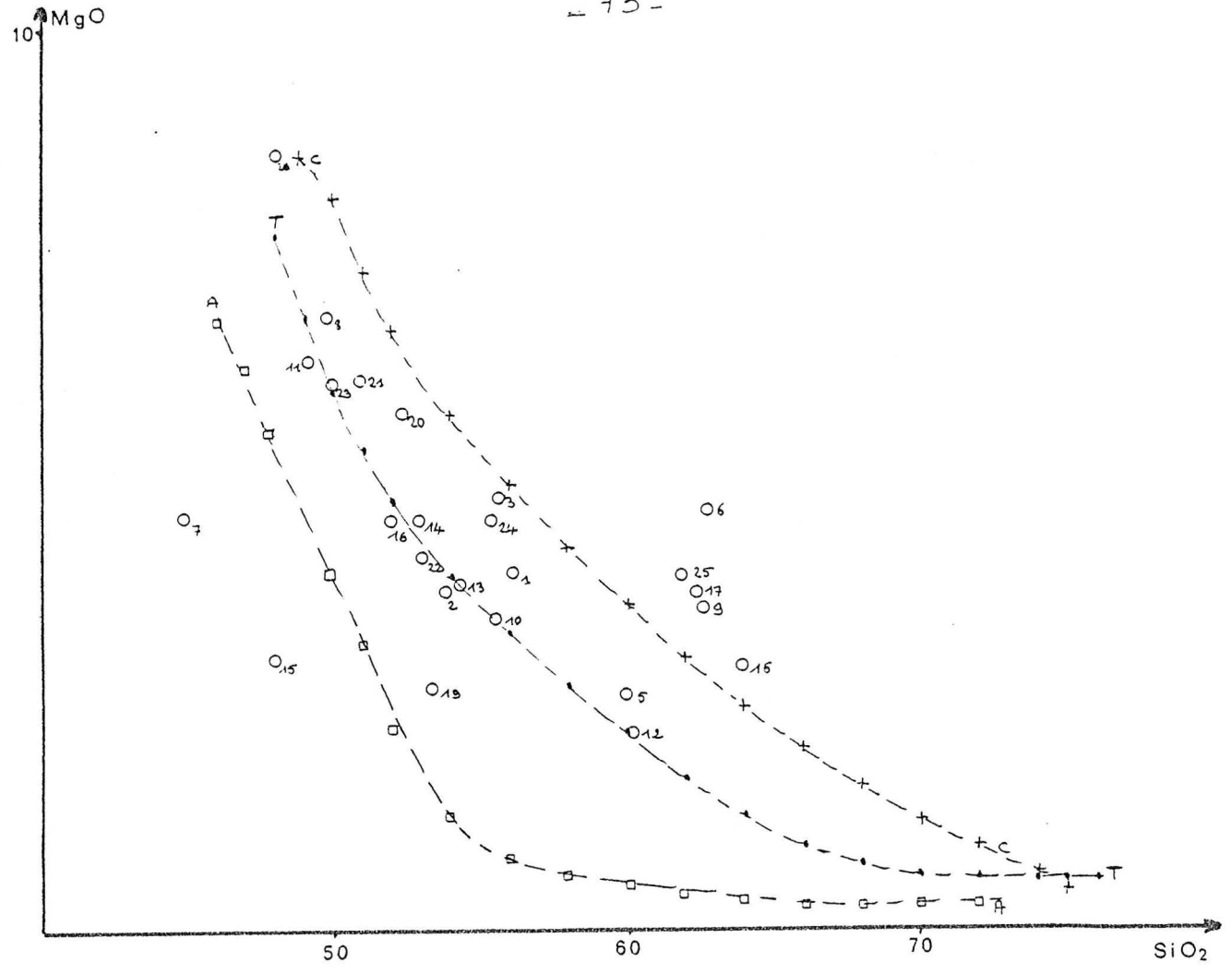
L'examen du tableau p 75 montre l'existence d'échantillons spilitisés sur l'ensemble du terrain : il faudrait une étude très détaillée pour localiser un domaine de spilitisation ou plutôt exempt de spilitisation car, d'après les données existantes, les roches spilitisées et non spilitisées coexistent le plus souvent dans les mêmes domaines.

II. LAVES NON PORPHYRIQUES

1. Andésites

Parmi les 26 échantillons analysés, un seul appartient pour tous les composants aux courbes des liquides calco-alcalins, à 56 % de silice. L'échantillon provient du Bois d'Urfé (n° 3 : A130).

L'examen lame mince montre qu'il n'y a pas de phénocristaux de plagioclases : les



feldspaths sont de petite taille. On ne remarque pas d'olivine. En dépit d'un aspect général très altéré, sa composition est exceptionnellement peu modifiée.

Nous n'avons pas d'argument pour suspecter son appartenance à la lignée calco-alcaline.

2. Basaltes à olivine

L'identification, au moyen des analyses chimiques, des échantillons à olivine se révèle difficile en raison de l'importance des transformations subies.

Considérons les trois échantillons 6, 9, 20 : la teneur en alumine est très faible, justifiant l'existence de minéraux ferromagnésiens cumulatifs, l'excès en magnésium correspondant à la présence d'olivine.

Les deux premiers échantillons montrent un excès de silice (63 %) qu'on peut attribuer à l'addition de silice à l'olivine, et, pour finir, une spilitisation presque totale : il ne reste donc aucun composant non modifié.

L'échantillon n° 20 se distingue par une teneur déjà plus normale en SiO_2 (53 %), avec une spilitisation tout aussi importante comme nous le montre la comparaison des teneurs en CaO , $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ de l'échantillon et des liquides de même teneur en silice :

| | CaO | $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ |
|-------------|------|--|
| Echantillon | 4,20 | 5,60 |
| Liquide C | 9 | 3,2 |
| Liquide T | 9 | 3,5 |

Mais nous ne pouvons poursuivre la détermination sans connaître le pourcentage de ferromagnésiens contenus dans l'échantillon. La présence d'olivine rend plus vraisemblable l'hypothèse tholeiitique puisque ce type de basalte à olivine est plus fréquent que son homologue calco-alcalin.

L'excès de magnésium dans cet échantillon justifierait une olivine magnésienne, donc précoce, ne correspondant pas très bien avec un liquide à 53 % de silice.

L'analyse des tufs d'Oddes (n° 22 et 25) peut s'interpréter de façon diverse.

| n° analyse | n° carte | Localisation | nature | hypothèse retenue | modifications | spilittisation | TiO ₂ | |
|------------|----------|--------------|-------------------|---|---|----------------|------------------|------|
| | | | | | | | R | R' |
| 1 | A14 | Champoly | tuf porphyrique | cumulat C (70 % L à 52 % SiO ₂) ou cumulat T (59 % L à 48 % ") | | oui | 1,10 | 1,57 |
| 2 | A52 | | " | cumulat T (66 % L à 50 % ") | | peu | 1,80 | 1,86 |
| 3 | A130 | Urfé | microlithique | liquide C (56 % ") | non | non | 0,81 | 2,7? |
| 4 | A132 | | tuf porphyr. | cumulat T (85 % L à 57 % SiO ₂) | dilution de SiO ₂ par apport CaO | peu | 1,18 | 1,38 |
| 5 | A137 | | microlithique | cumulat C (76 % L à 60 % ") | silice | oui | 0,87 | 1,14 |
| 6 | A138 | | L ou T porphyr. | lave T à olivine | | oui | 1,20 | 1,59 |
| 7 | A102 | | | (cumulat T (64 % L à 58 % SiO ₂) (cumulat C (82 % L à 54 % ") | | oui | 1,02 | 1,24 |
| 8 | A160,1 | Juré | lamprophyre biot. | lave T à olivine | | | 1,38 | |
| 9 | A194 | | lave à olivine | cumulat T (67 % L à 51 % SiO ₂) | altération LM | oui | 1,00 | 1,52 |
| 10 | A197 | St-Marcel | cornéenne ? | cumulat T (80 % L à 49 % ") | dilution de SiO ₂ | oui | 1,02 | 1,87 |
| 11 | 18x117m | | "dolérite" | cumulat T (63 % L à 55 % SiO ₂) | | | 1,5 | 2,4? |
| 12 | 19x222m | | lave porphyrique | cumulat C (70 % L) 55 % ") | épidotisation | oui | 0,90 | 1,26 |
| 13 | G1a | Grézolles | " | cumulat T (79 % L à 50 % ") | modification de type skarn | | 1,00 | 0,75 |
| 14 | G1b | | " | cumulat T (82 % L à 54 % ") | dilution de la silice gardant | | 0,61 | 1,29 |
| 15 | G1c | | " | cumulat T (77 % L à 49 % ") | Al, Fe, Mg ds mêmes proportions | | 1,00 | 0,90 |
| 16 | G1d | | tuf | non étudié : débris de roches | dilution par la silice | | 0,90 | 1,10 |
| 17 | G3 | | | cumulat T (64 % L à 49 % SiO ₂) | | | 1,38 | 1,34 |
| 18 | H6D1 | | tuf | cumulat C (82 % L à 56 % ") | épidotisation | oui | 0,96 | 1,75 |
| 19 | H6D2 | | tuf | non étudié : morceaux de lave | | oui (peu) | 1,40 | 1,13 |
| 20 | B64 | Bodinal | microlithique | lave à olivine | | oui | 1,50 | 0,80 |
| 21 | B62,1 | | tuf lithique | cumulat T (80 % L à 49 % SiO ₂) | peu modifié | non | 0,70 | 0,98 |
| 22 | B113 | Oddes | tuf Px 01 | cumulat T (91 % L à 50 % ") | | | 0,43 | |
| 23 | B72,2 | Fumerle | lave | liquide T à 50 % SiO ₂ | peu modifié | | 0,60 | |
| 24 | B87 | | tuf Px 01 | cumulat T à 71 % SiO ₂ | abondance amphibole filonienne | | | |
| 25 | B45 | | lave à olivine | liquide T à 50 % SiO ₂ | | | | |
| 26 | B82 | | | non étudié | | | | |

Nous considérerons les quatre échantillons prélevés entre Fumerle (23, 24) et St-Julien-d'Oddes (22, 25).

L'observation en lame mince des échantillons n° 22 et 25 indique de nombreuses reliques de pyroxène, et de l'olivine, tantôt altérée en serpentine, tantôt silicifiée au centre, avec séricite en bordure. La seule différence tient à quelques plagioclases dans l'échantillon 22 : elle ne justifie pas une teneur en alumine beaucoup plus élevée (18,4 % contre 13,9 % dans l'échantillon 25).

| | (22) B113 | 25 B75 | (23) 372,2 |
|--|--------------|-----------|---------------|
| SiO ₂ | 53,10 | 61,92 | 50,06 |
| Al ₂ O ₃ | 18,43 | 13,90 | 15,36 |
| FeO, t | 8,5 | 9,27 | 13,32 |
| MgO | 4,13 | 3,93 | 6,05 - |
| CaO | 1,90 | 1,86 | 3,29 |
| Na ₂ O+ K ₂ O | 6,1 | 3,1 | 2,2 |

Le rapport Fe/Mg des deux échantillons reste constant et les place près de la courbe calco-alcaline pour SiO₂ = 58 %. Nous remarquons que ce rapport correspond à celui des échantillons 23, non porphyrique, situé sans trop d'approximation sur la courbe des liquides tholéitiques, et 24, montrant une anomalie en aluminium du même type que l'échantillon 22.

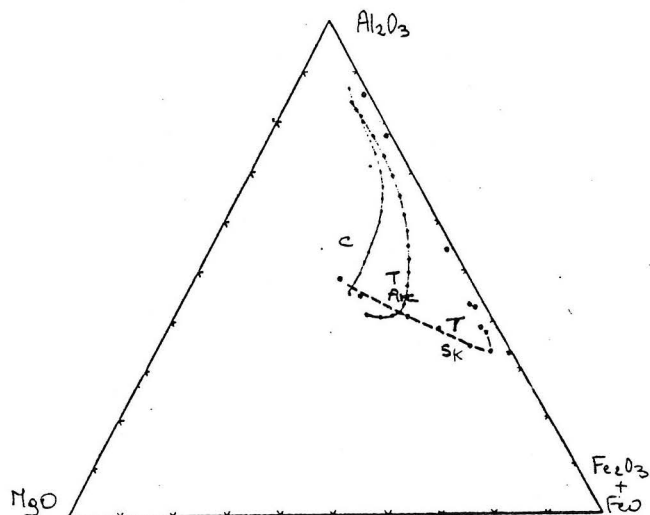
Le seul échantillon peu modifié (23) correspond assez bien à la référence de liquide tholéitique à 50 % silice, et nous attribuerons les trois échantillons à olivine au même liquide, sans pouvoir apprécier les modifications nécessaires.

CONCLUSION

En nous référant aux lignées d'arc japonaises, nous avons mis en évidence la présence de deux types de volcanisme, particulièrement imbriqués du point de vue répartition spatiale. Deux échantillons seulement correspondent à des liquides : une andésite (liquide CC à 56 % de SiO₂), située dans le bois d'Urfé, une lave tholéitique à 50 % SiO₂ à Fumerle, au SW de St-Julien-d'Oddes. La formation porphyrique appartient à l'une ou l'autre série. Une telle alternance peut exister dans un même type de volcan.

Les considérations sur les teneurs en alcalins et en alumine nous ont permis d'éliminer l'hypothèse alcaline; les teneurs en titane assez faible éliminent celle de tholéite de zone stable continentale ou océanique. Au niveau de l'appréciation de la série tholéitique, il est évident que les pourcentages liquide-cumulat sont appro-

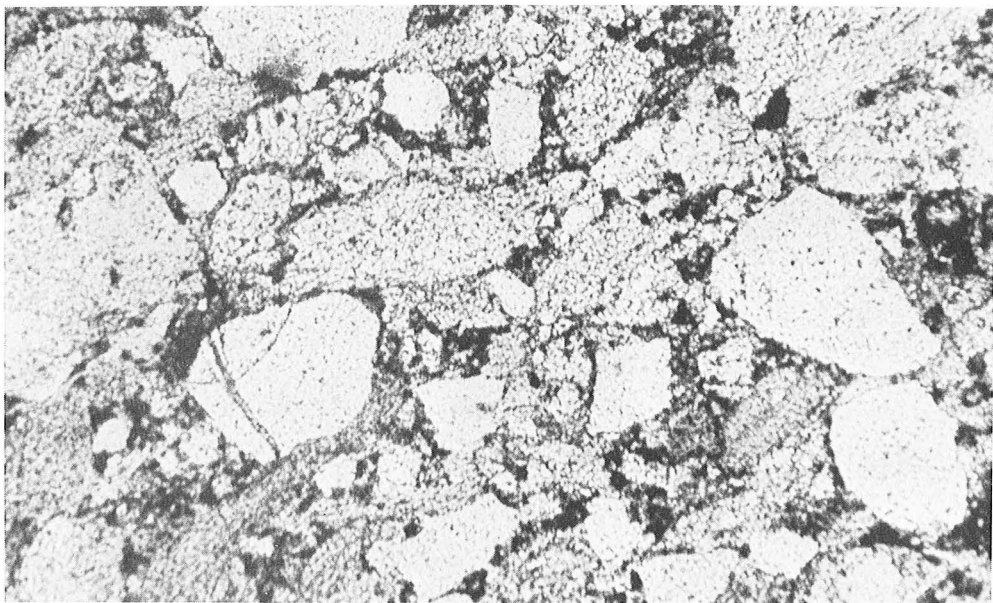
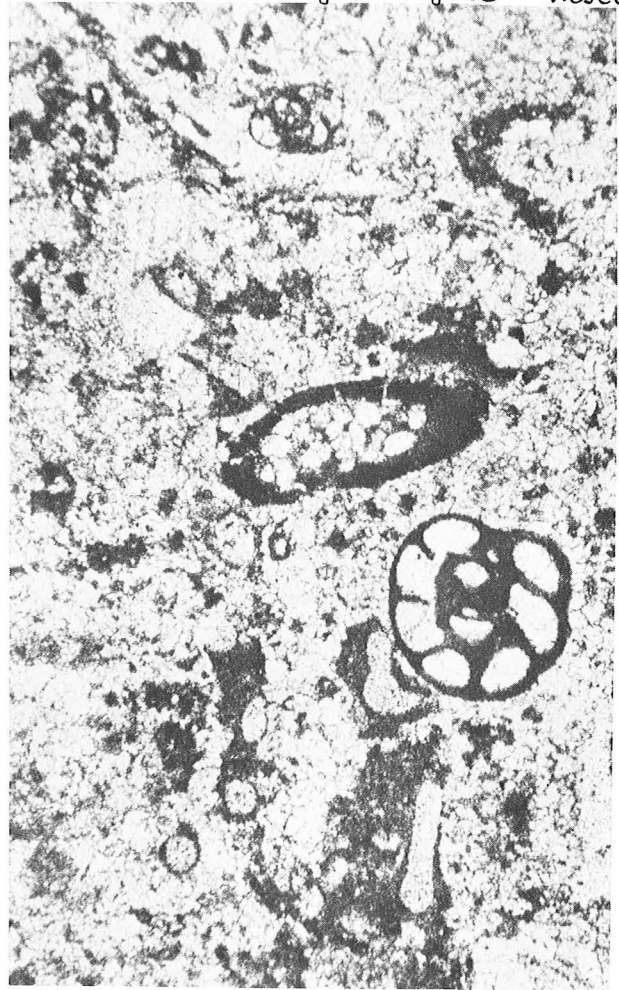
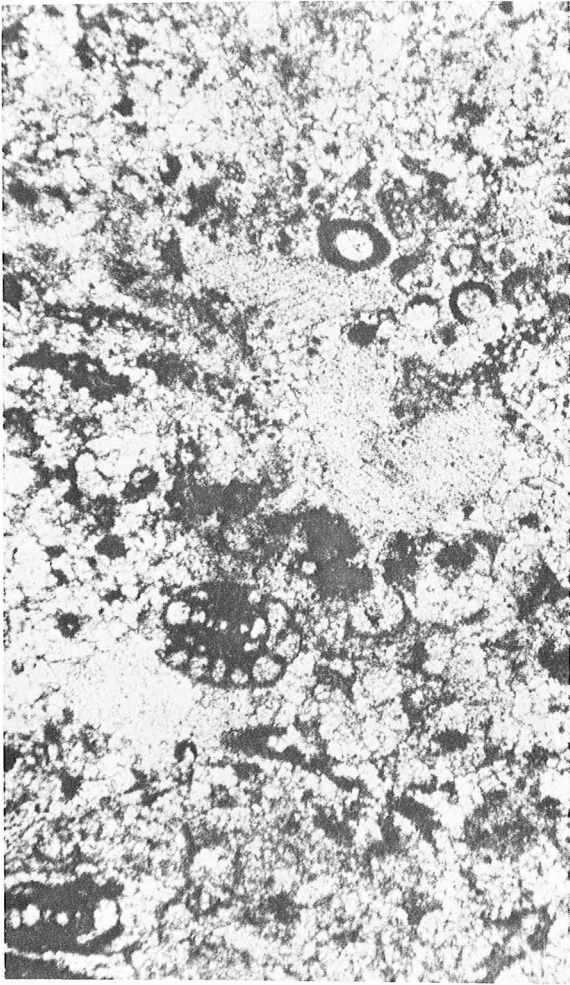
ximatifs et qu'il faudrait déterminer quelle série tholéitique correspond le mieux au volcanisme régional. Nous avons envisagé l'hypothèse tholéite continentale dans le cas le plus extrême, celui de Skaergaard. Dans la gamme des teneurs en silice étudiées, les deux diagrammes sont proches et nous pouvons considérer comme valable le mode de raisonnement à Fe/Mg constant. Par contre, le domaine à silice $> 60\%$ montre une accentuation de la différence, et ne pourrait être étudié de cette manière.



Nous considérons donc que les indications données dans ce chapitre fournissent une première approximation de la nature du volcanisme viséen inférieur (ou ante) et même du Viséen moyen (laves et tufs associés au calcaire d'Oddes).

Oddes

calcaire fossilifère - Viséen moyen



grès rouge

FORMATIONS SEDIMENTAIRES DIRECTEMENT
LIEES AUX ROCHES VOLCANIQUES

1. LENTILLE CALCAIRE D'ODDES
ET FORMATION ASSOCIEE

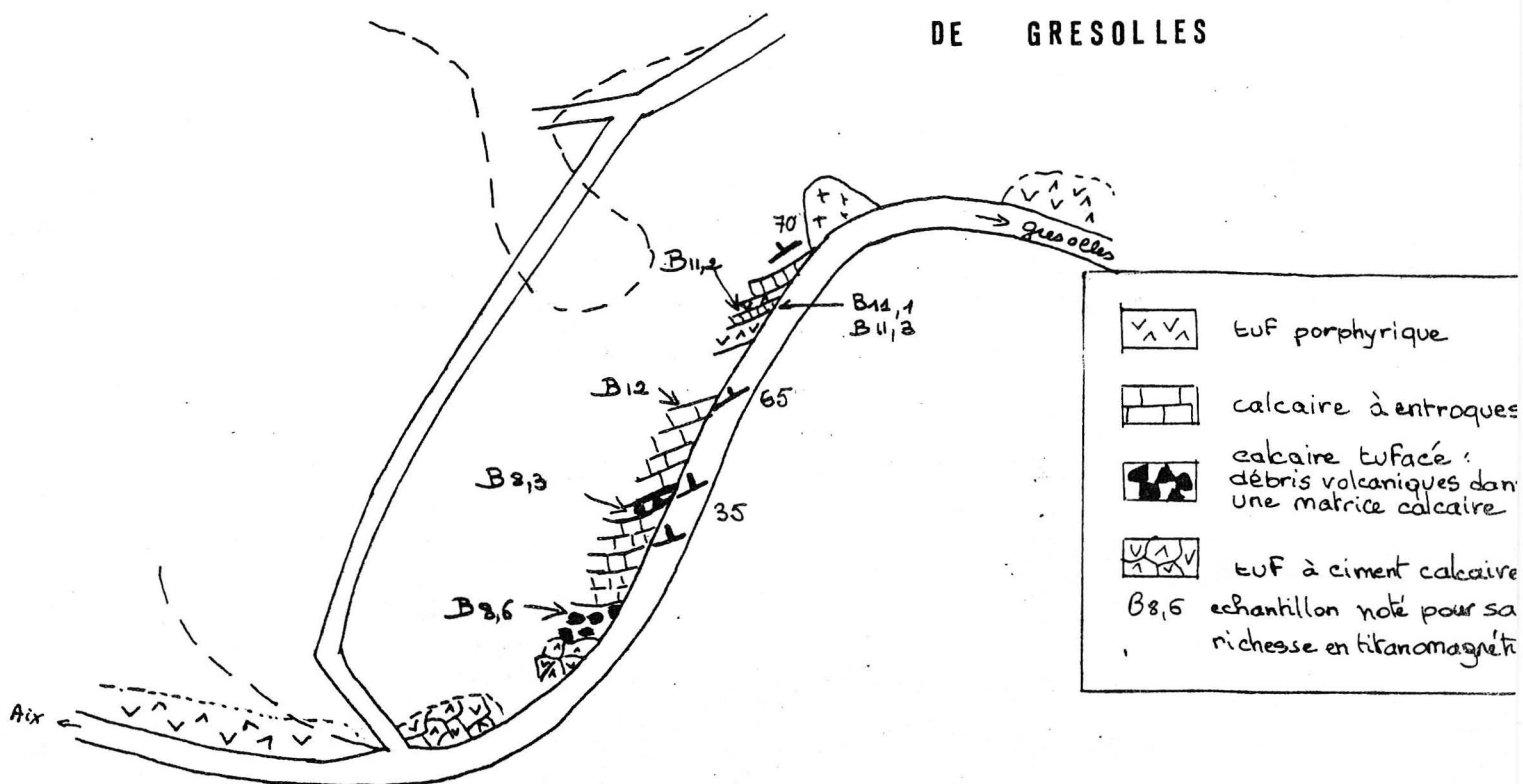
Décrite en 1968 par Mamet, et datée par son étude des foraminifères qui la situe au Viséen moyen, cette lentille calcaire est l'unique point de repère de la région. Nous avons donc cherché à situer ces calcaires par rapport aux formations voisines.

Les calcaires ont été exploités en plusieurs carrières, encore dégagées, qui permettent de localiser assez bien le banc principal, limité à l'Est par un microgranite, à l'Ouest par un recouvrement de galets récents. La carrière principale nous fournit également des renseignements sur des passages de bancs grossiers à plus schisteux qui, après vérification en lame mince, indiquent que la série est à l'endroit, pour des pendages inclinés vers le Sud.

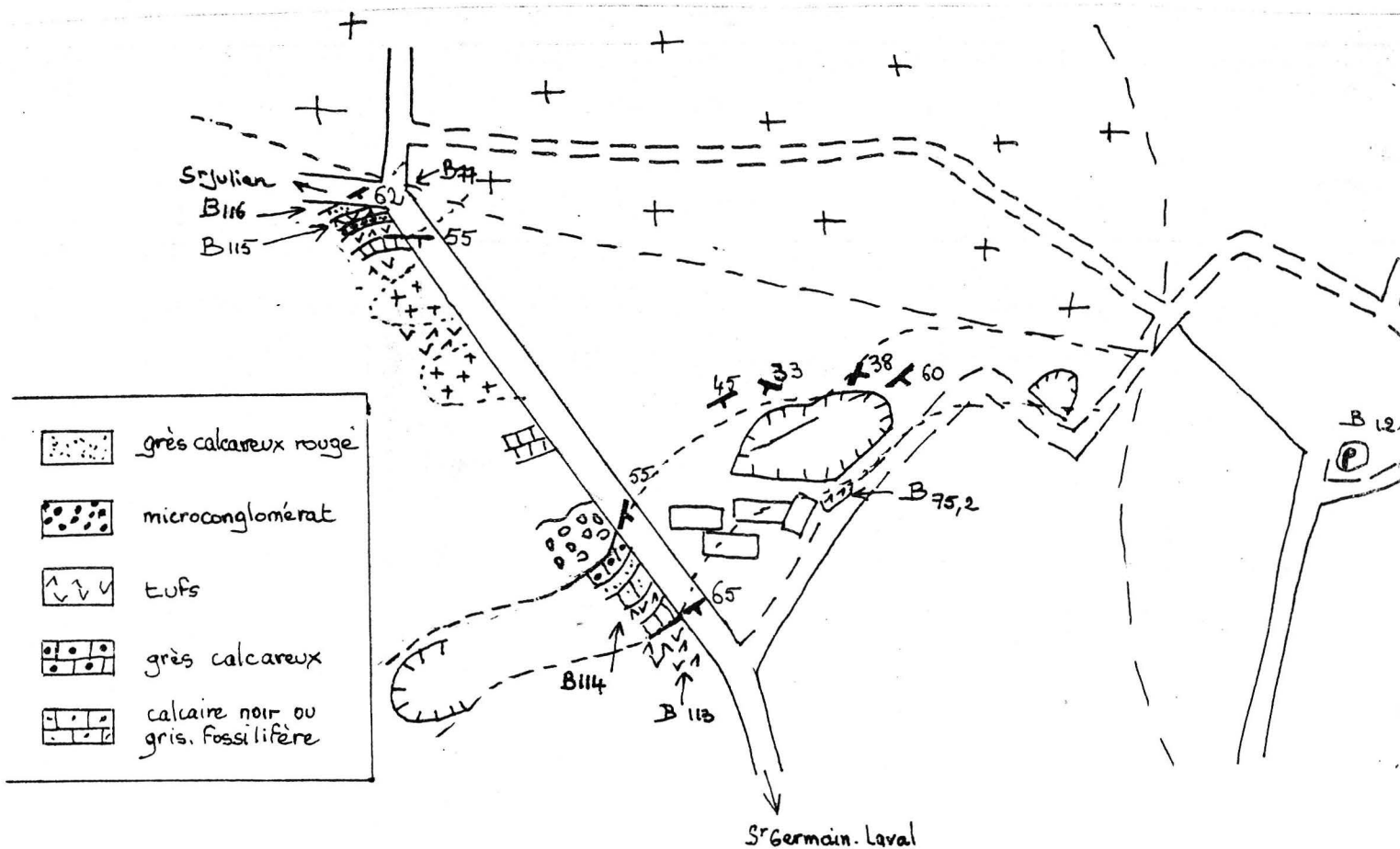
De chaque côté du banc calcaire principal, on trouve les tufs d'Odde déjà décrits. En descendant dans la série, on retrouve quelques bancs calcaires (10 cm) intercalés dans des tufs, puis plusieurs bancs de grès calcaires rouges, eux aussi à l'endroit.

L'affleurement le long de la route se termine par un microconglomérat (ϕ 5 cm) qui est le dernier connu sous la formation calcaire. Nous n'avons pas de passage continu aux schistes qui affleurent en dessous, à flanc de colline, séparés par un microgranite.

LENTILLE CALCAIRE DE GRESOLLES



LENTILLE CALCAIRE D'ODDES



2. LENTILLE CALCAIRE DE GREZOLLES

Signalée par Grüner et par le CEA, cette lentille affleure sur un peu plus de 500 m sur la route de Grézolles à Château d'Aix. D'un passage à l'autre le talus a été complètement masqué par la végétation et les remblais de route. Plus bas, l'affleurement continue dans une décharge publique ...

Nous donnons la description que nous avons relevée lors d'un premier passage ; elle mériterait d'être complétée si, un jour, le talus était de nouveau nettoyé ...

Nous retiendrons la présence d'un calcaire gris à cassure cristalline, à débit en plaquettes, d'altération brunâtre, étroitement associé aux roches vertes qui l'entourent. L'étude en lame mince montre une calcite recristallisée, mais la présence de monocristaux, plus gros, vaguement arrondis, avec un anneau au centre, prouve l'existence d'entroques. (photo p 84.85)

On trouve plusieurs bancs d'un matériau d'aspect grossier, grès ou tuf. Après examen au microscope, on voit que l'on passe en continu du tuf porphyrique ordinaire à un calcaire à débris de tufs (calcaire tufacé). Les morceaux de lave porphyrique, vaguement arrondis, sont englobés dans une matrice calcaire où l'on distingue encore des entroques. Ces tufs sont intéressants par l'abondance de minéraux opaques très particuliers, formant des sortes de pyramides. Il peut s'agir de squelettes titanés d'anciennes titanomagnétites.

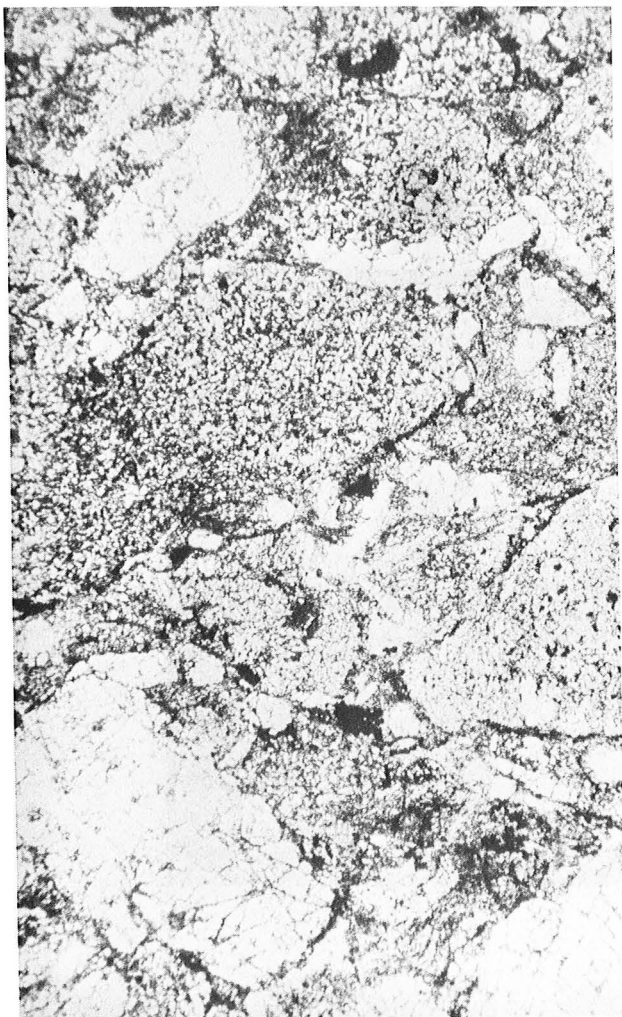
Il faut noter la remobilisation de la calcite avec de nombreuses veinules recoupant aussi bien les calcaires que les tufs porphyriques.

Nous pouvons rattacher à cette lentille quelques volantes de calcaire trouvées près de Chassagne, ainsi que la carrière de Moulin Philippon. Près de Juré, on trouve un affleurement où calcaires et tufs alternent en bancs centimétriques. Les calcaires de Champoly se placent dans le même contexte de tufs porphyriques, plus ou moins spilitiques, et de même composition cumulative. Avant de conclure à leur similitude, nous souhaitons poursuivre l'étude de terrain dans le triangle St-Martin, St-Thurin, Champoly.

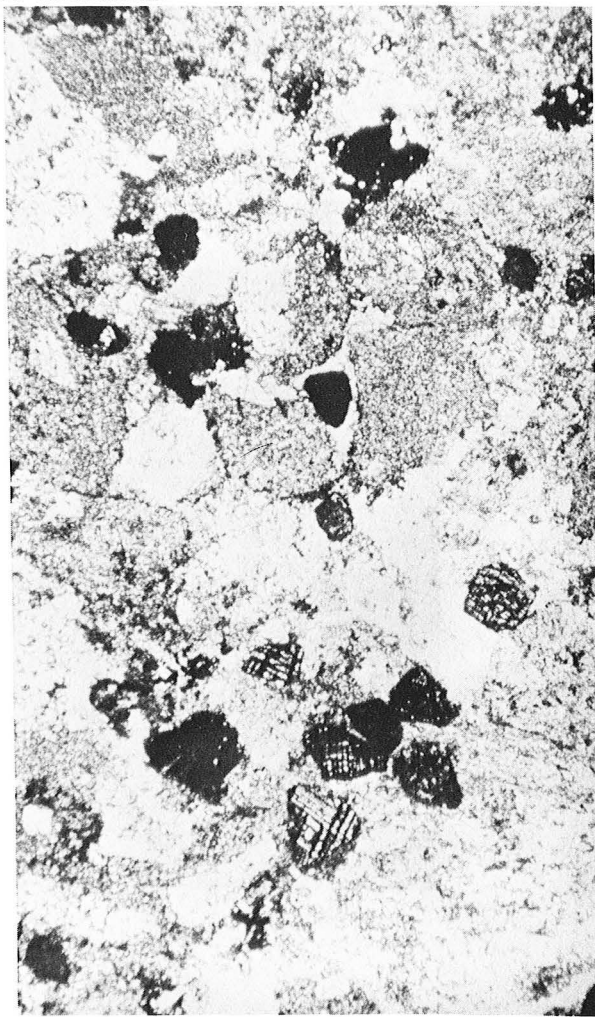
Enfin, il est tentant de rapprocher ces lentilles calcaires de celle d'Oddes ; l'environnement volcanique est de même type, mais les éléments de comparaison sont encore insuffisants.

GRESOLLES

brèche à ciment calcaire



*éléments volcaniques
peu de ciment*

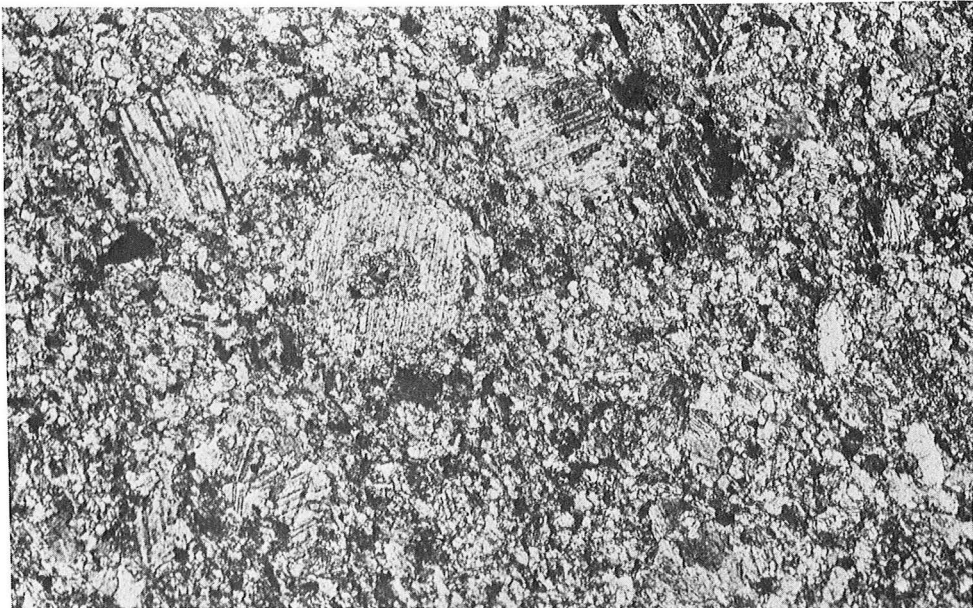
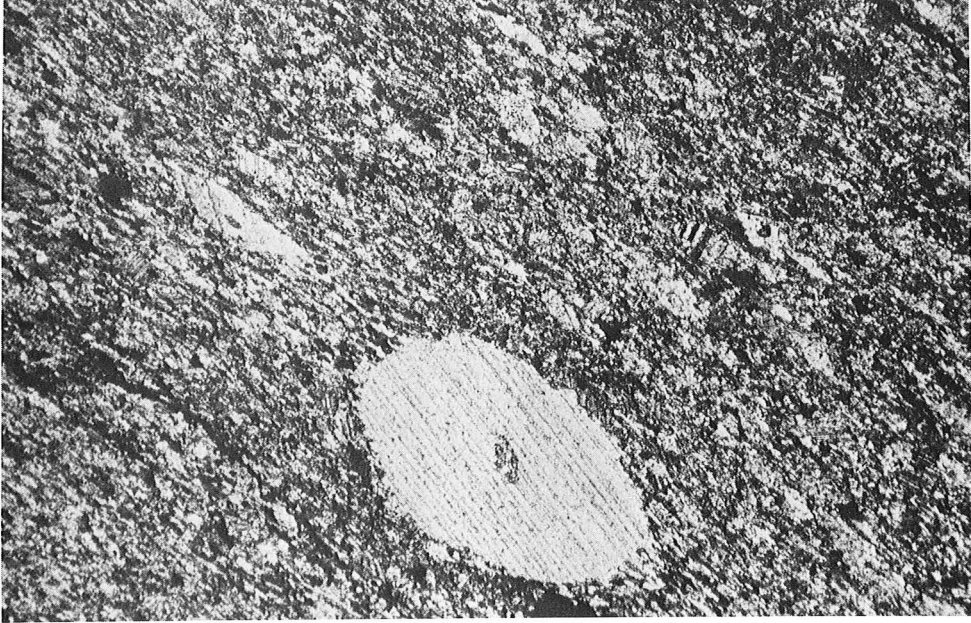


squelettes de titanomagnétite



*forme
d'entouque
dans le
ciment
calcaire*

Calcaire de GRESOLLES



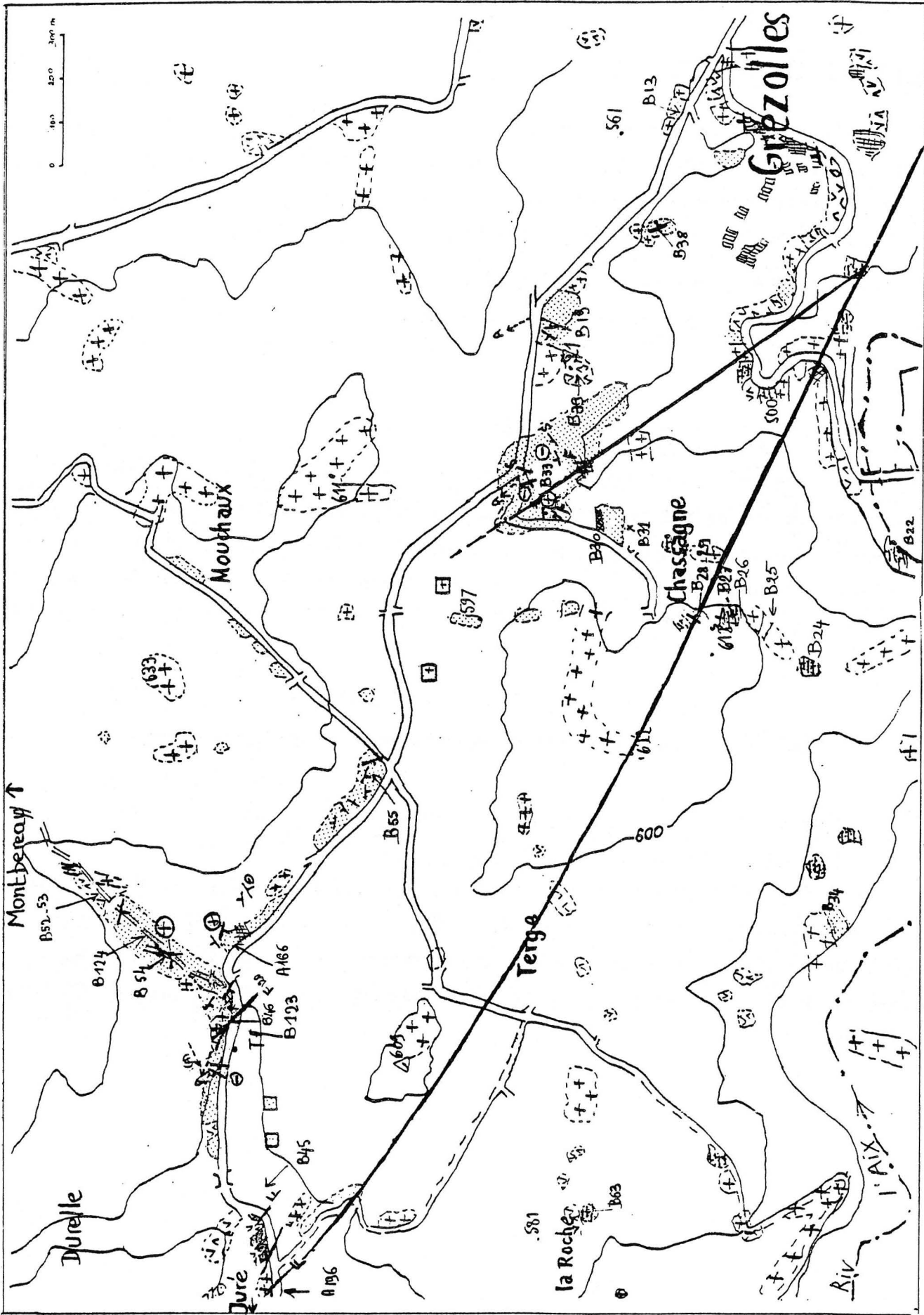
3. BRECHE GROSSIERE A ELEMENTS VOLCANIQUES

A l'Ouest de St-Julien-d'Oddes, entre Bodinal et Clair Matin, on trouve, associée aux tufs et laves porphyriques, une formation sédimentaire contenant des éléments de ces roches. La taille courante des éléments varie de 1 à 2 cm, mais peut atteindre 5 à 10 cm, comme sur les échantillons du sondage 23 X 2 .

On y trouve un résumé de toutes les variétés de roche verte : tufs porphyriques, tufs franchement lithiques, lave bulleuse dont les vacuoles sont remplies de calcite et chlorite. L'ensemble est sillonné de filonets de calcite (+ chlorite + épidote).

Il n'est pas toujours facile de distinguer en lame mince le ciment de cette brèche, car certaines zones sédimentaires paraissent elles-mêmes être des enclaves au lieu de constituer la matrice. Le ciment, vert clair, très fin, argileux, montre en lame mince une très fine cristallisation où l'on distingue micas et minéraux opaques, passant sans discontinuité à des lits à peine plus grossiers de quartz et micas blancs.

L'aspect très irrégulier de cette brèche ôte tout espoir de relever des pendages dans les "bancs" de tufs et de "schistes" verts observés dans cette formation, "bancs" dont on n'aperçoit le plus souvent qu'une petite partie et qui peuvent tout au plus représenter un élément de cette brèche. Celle-ci affleure assez nettement vers la Grande Forge et vers Bodinal. En l'état actuel des relevés de polarité, nous ne pouvons situer sa position par rapport à la petite lentille schistes grès - poudingue, notée près du Chat. Les quelques pendages relevés feraient passer les schistes sous la formation bréchique, mais nous ne connaissons pas la polarité de la série. Enfin on retrouve un affleurement du même type de brèche, à éléments un peu plus petits, parmi les tufs entourant la lentille calcaire de Grézolles.



* CARTE DETAILLEE DES SCHISTES DE GREZOLLES
numérotation des affleurements, pendages, sens de la série
même légende que la carte principale

FORMATIONS A MAJORITE SEDIMENTAIRE

INTRODUCTION

Nous avons choisi le titre de "Formations à majorité sédimentaire" dans un but de simplification. Dans un premier temps, nous négligerons les bancs métriques de roches volcaniques intercalés localement dans les schistes et grès. Cette approche se justifie par l'étendue, importante pour la région, des affleurement de roches sédimentaires, en particulier le long des routes de Juré à Grézolles et de St-Marcel à Juré. On les trouve aussi, bien représentées, au SE de St-Julien-d'Oddes. Nous décrirons cette formation comme une seule unité sédimentaire, hypothèse la plus simple dont nous discuterons la valeur après avoir réuni l'ensemble des informations tectoniques et stratigraphiques dont nous disposons à ce stade du travail.

I. SCHISTES ET GRES FINS

1. Formations principales : Grézolles et St-Julien-d'Oddes

1.1. Description

Nous regroupons, au vu de leurs caractères descriptifs communs, les schistes du NW de Grézolles et ceux de St-Julien, sans préjuger de leur position stratigraphique.

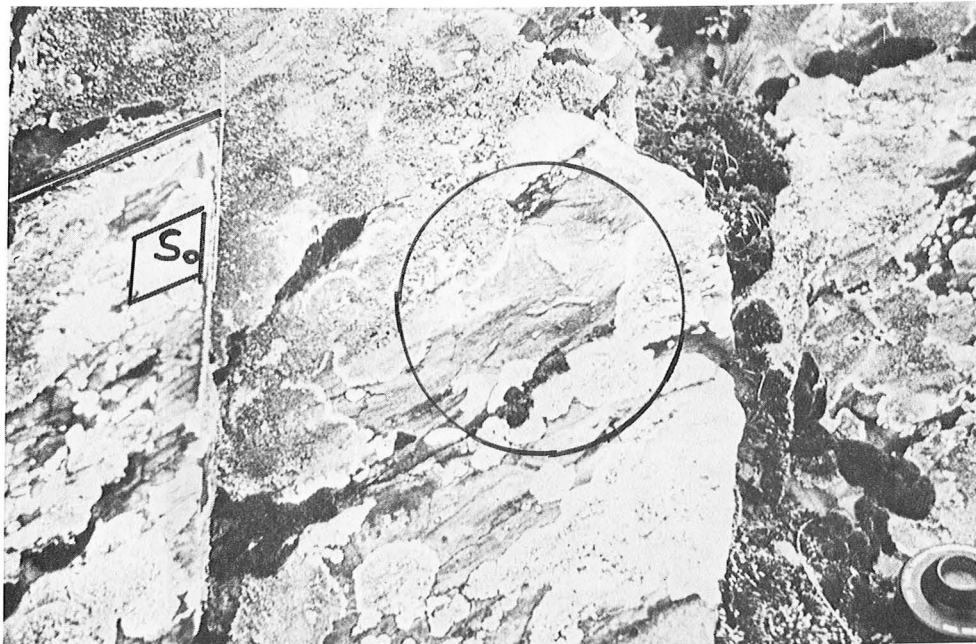
Il s'agit d'un matériau fin, de couleur gris beige, parfois verdâtre, d'aspect pélitique, montrant une alternance centimétrique de bancs à peine plus grossiers. Parfois l'aspect fin domine et seule la cassure montre des lits milli-

Schistes et grès fins
au NW de Grésolles

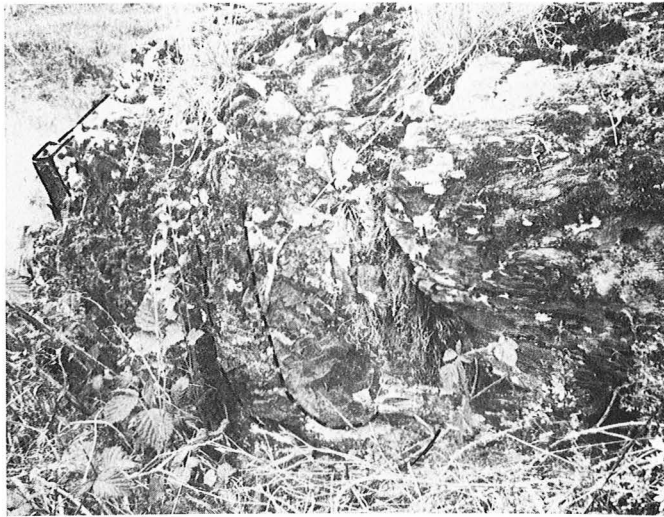
afft. noté B 33



Localisation
plan So
matérialisé
par 2 droites
dessinées



Base de banc : figures de courant
en relief sur So
indice de série envers



B 33

Tête de pli
locale



B 33

(à l'ouest de
la tête de pli)

Ondulations notées
A, B, C sur
le diagramme



B 33

série endroit

métriques de couleur et de granulométries différentes. La stratification, ainsi bien marquée, est rarement masquée par une schistosité.

L'examen en lame mince montre une composition assez régulière à quartz, micas, feldspaths. Dans les passées relativement grossières (mais $\leq 60 \mu$), on distingue bien les formes détritiques des micas : surtout muscovite et très rarement biotite. Les quartz anguleux sont prépondérants sur les plagioclases. La matrice argileuse est riche en chlorite, plus ou moins oxydée, et en minéraux opaques. Dans les termes les plus fins, on retrouve les mêmes éléments plus ou moins distincts.

La schistosité est en général bien marquée par l'orientation des minéraux opaques et des micas du fond. On note enfin un granoclasement qui permet, en lame mince, de repérer le sens de la série, alors que l'appréciation sur le terrain est quasi impossible. Toutefois, près de Chassagne, nous avons trouvé un affleurement unique montrant de petites figures de courant en relief sur le plan de stratification d'un banc gréseux. Nous utiliserons cette information de série localement à l'envers en fonction du plissement noté à cet endroit.

Du point de vue descriptif, les passées gréseuses correspondent à la définition des feldspathic greywackes de Pettijohn.

Pour les termes les plus fins, nous garderons le nom de schistes.

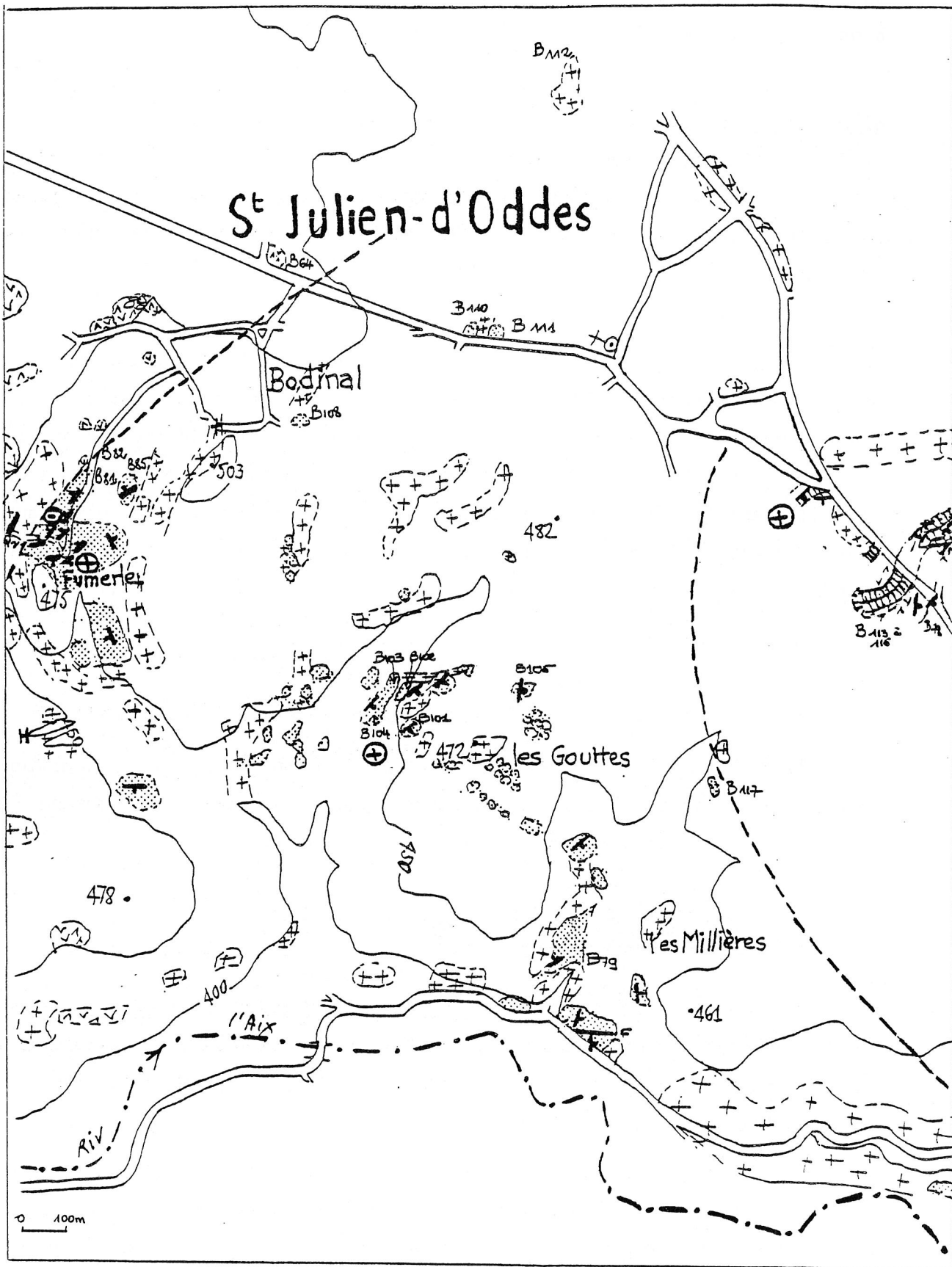
Pour l'appréciation du caractère non métamorphique de cette formation, nous ne disposons pas d'une étude systématique des argiles. Nous pouvons simplement signaler que nous n'avons pas trouvé de biotites néoformées dans ce matériau.

1.2. Informations sur les plissements principaux et position stratigraphique

1.2.1. Grézolles

Pour plus de commodité, nous résumons sur un tableau les quelques informations disponibles. Tout ce compartiment est affecté de nombreuses petites ondulations, vues à l'échelle de 5 à 20 cm. (photos p 90 tableau p 103)

Un seul affleurement montre une tête de pli d'ampleur métrique (B33). A partir de la mesure de S_0 et de la schistosité principale (S_x), on construit un axe de direction environ 132 NW 35. Cette schistosité principale, d'espacement centimétrique, semble être effectivement plan axiale en s'éloignant de la tête.



* CARTE DETAILLE DES SCHISTES DE St-JULIEN-D'ODES

numérotation des affleurements, pendage, sens de la série
même légende que la carte principale.

On relève une seconde schistosité S_2 plus espacée. Il est intéressant de noter que S/S_2 donne un axe dans la famille d'axes de petits plis en chevrons et ondulations notés à côté du même affleurement (70 W 15).

Nous ne disposons donc que d'informations très partielles sur le plissement principal. Localement, la série est à l'envers au dessus de la tête du pli (cf. dessin), mais nous n'avons pu repérer le flanc principal. A l'Ouest de la tête de pli., on retrouve, séparés par une faille, des schistes apparemment à l'endroit. A l'Est, jusqu'à la sortie SE de Grézolles (B17), les schistes sont de polarité inverse ; on peut donc supposer qu'ils sont effectivement en position stratigraphique au dessous des roches basiques et des calcaires.

Au Nord de ce même compartiment, vers Montbereau, l'étude du granoclassement en lame mince indique la position stratigraphique des schistes au dessus de l'autre formation de roches vertes. Il faut signaler à cet endroit l'intercalation, dans la série sédimentaire, de bancs de tufs ou grès à éléments tous volcaniques dont la présence confirmerait l'hypothèse retenue.

Au NE, la limite roches vertes, schistes n'est plus repérable étant donné l'extension des microgranites.

1.2.2. St-Julien

La lentille de St-Julien est limitée à l'Ouest par les roches vertes de Fumerle et à l'Est par la formation tufs et calcaires d'Oddes.

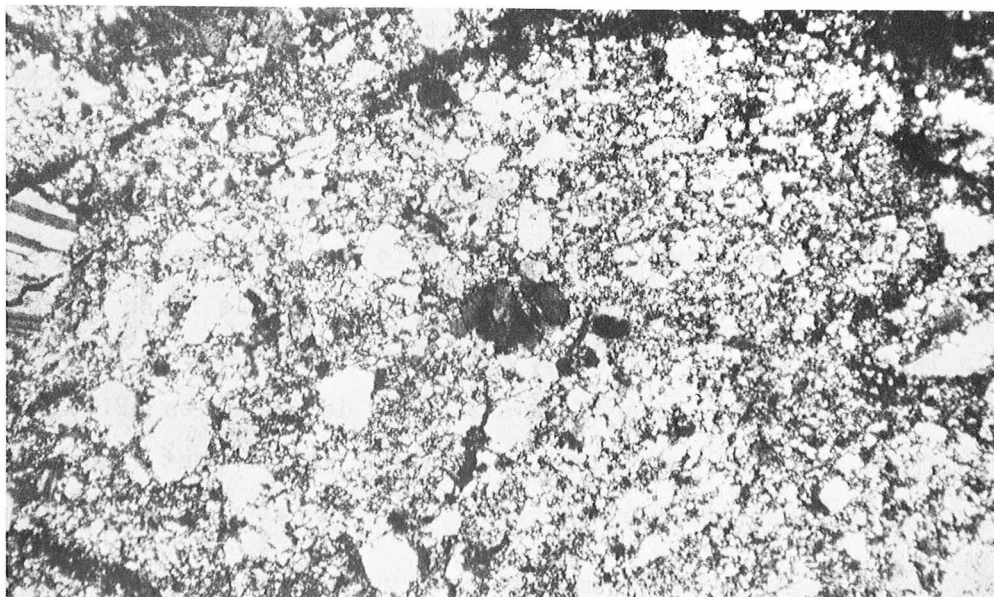
Du côté d'Oddes, la conformité des pendages et plusieurs indications de polarité vérifiées en lame mince montrent que la série des schistes est à l'endroit sous la formation des tufs et calcaires du Viséen moyen.

Du côté de Fumerle, les deux formations sont séparées par un microgranite, lui-même parcouru par un filon de quartz (1 m). Il est donc possible d'envisager une faille, mais il n'est pas prouvé qu'elle provoque un décalage important ; il peut s'agir d'une simple distension.

Le pli (noté A4), d'amplitude décimétrique, relevé près de Fumerle, peut justifier l'ensemble des variations pendages N, pendages S. Etant donné l'information de polarité, il apparaît que ces roches vertes sont à l'intérieur de ce pli et sont stratigraphiquement sous les schistes.

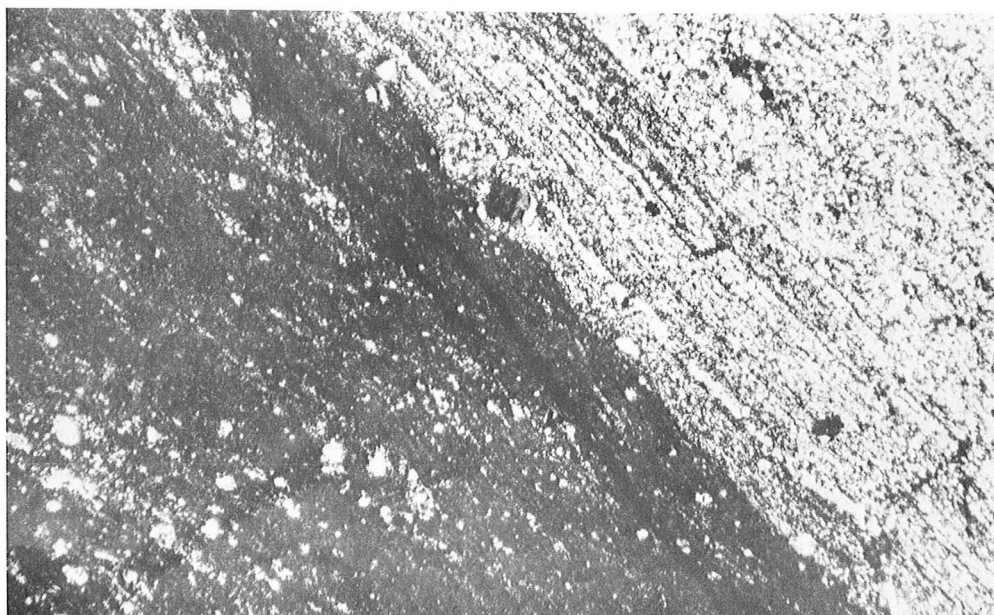


GRESOLLES - CHATEAU D'AIX -



B 28,3

*quartzite
tuff acide*



B 28

*contact
quartzite
tuff soudé*

Nous disposons donc d'une deuxième information en accord avec l'hypothèse retenue à Grézolles .

2. Affleurements au NE de Grézolles et de St-Julien

A la limite du terrain étudié, nous retrouvons le même type de formation de schistes et grès fins.

En l'état actuel de l'étude, nous n'avons pas d'informations suffisantes pour les placer correctement du point de vue stratigraphique.

Au NE de Grézolles, les pendages notés vers chez Marin ou les Gouttes situaient les schistes sous la roche verte, mais provisoirement sans indication de polarité. Vers Souternon, l'intérêt de l'étude est limitée par l'importance du microgranite.

II. ENSEMBLE DES SCHISTES TACHETES DE ST-MARCEL

1. Description

Nous réunirons dans cet ensemble les schistes (ou cornéennes) tachetés des environs de St-Marcel, le long de la route du Garet, et les affleurements trouvés rive gauche de l'Aix, au flanc de la colline de Terge à Grézolles.

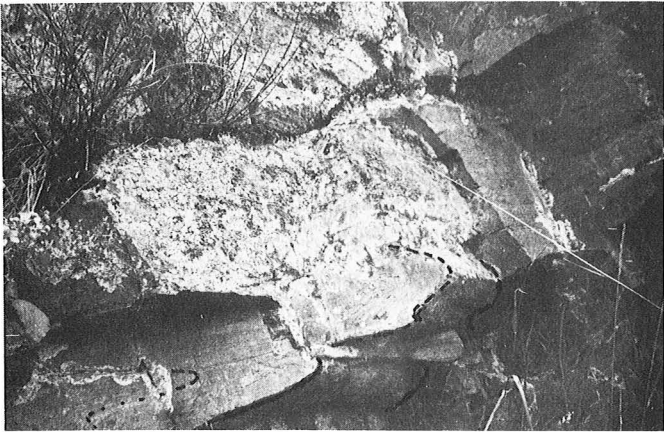
1.1. Présentation des différents niveaux : schistes, grès, quartzites, cornéennes

Par leur granulométrie et leur composition, ces schistes tachetés s'apparentent à la formation précédente : on retrouve l'alternance d'un matériau fin pélitique et de grès fins plus ou moins riches en feldspaths. Mais, outre les manifestations du métamorphisme de contact, on note des niveaux très riches en quartz (transformés en quartzite). Du côté de St-Marcel, certains de ces niveaux, décimétriques, ont pu, par l'aspect des quartz et de quelques feldspaths, être considérés comme des tufs acides. Par contre, sur la colline de Terge, de tels niveaux à quartz sont cette fois très fins (< 1 mm) et insérés dans l'alternance des lits de matériau sédimentaire. Pour ceux-ci, la possibilité de jaspe (recristallisée) n'est pas à exclure.

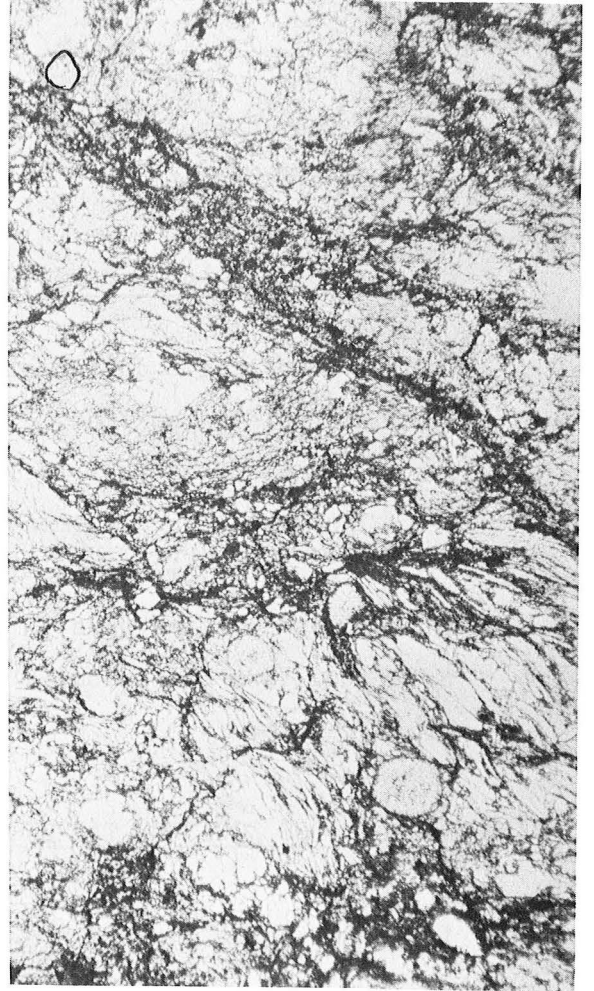
On trouve également un matériau extrêmement fin de type cornéenne que nous

Affleurement pli couché Ø 1

B 34



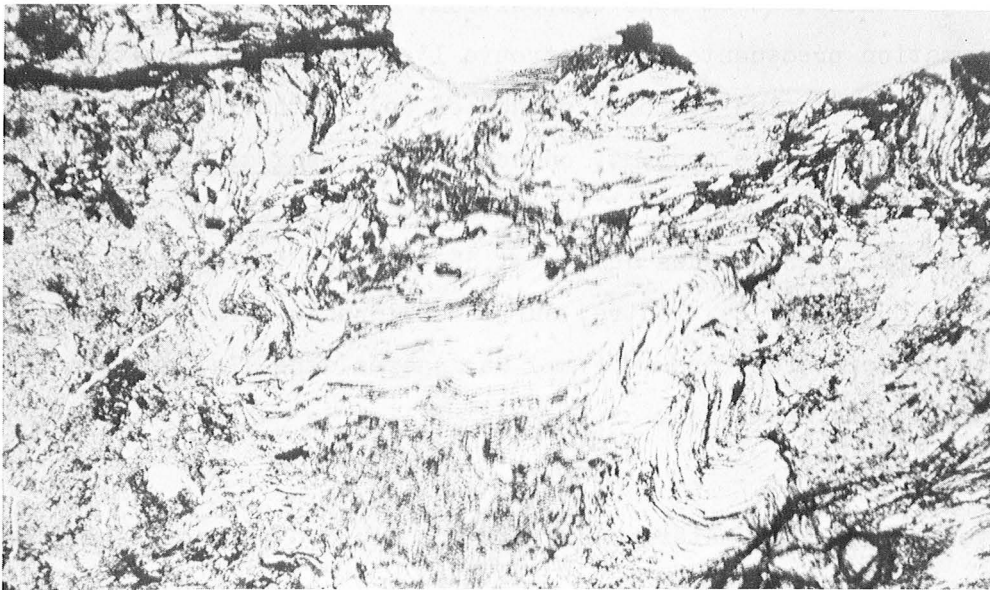
LM



B 27

Schiste à muscovite
lit à grenat

LM



B 26

avons qualifié, au premier examen, de mylonite. Dans un agrégat indistinct, on devine quartz et micas. L'ensemble est lité de manière très fine, très serrée, par la disposition de petits minéraux opaques. A la binoculaire, on distingue des plis synschisteux particulièrement serrés. Etant donné l'état de finesse et de recristallisation du matériau, nous n'avancerons pas d'opinion sur la nature de cette cornéenne. Toutefois, dans certains lits assez quartziques, on note la présence d'apatites cannelées que l'on considère habituellement comme d'origine magmatique. L'hypothèse d'alternances tufs, roches sédimentaires est donc assez vraisemblable.

1.2. Description des schistes tachetés

Des deux côtés de l'Aix, les schistes tachetés ont le même aspect classique.

Les taches ne sont le plus souvent que des agglomérats de chlorite, parfois jaunâtres, de type altération de la cordiérite. Celle-ci se présente aussi sous forme de globules bordés de petits micas blancs, devenant plus sombres au centre, gris, complètement poecilitique avec une extinction d'ensemble (éch. B25).

L'andalousite figure sur un échantillon de sondage (19X2), associée à biotite, muscovite, quartz, cordiérite altérée.

Près de St-Marcel, un échantillon contient de la tourmaline et on note assez souvent la présence d'apatite filonienne.

Enfin, au niveau des biotites métamorphiques, on note leur plus grande abondance dans les échantillons prélevés sur la colline de Terge.

1.3. Schistes à muscovite - niveau à grenats

En remontant de l'Aix vers le sommet de la colline, on trouve, après schistes tachetés et quartzite, un niveau différent de schistes à muscovites. Celles-ci, très abondantes, d'abord orientées suivant leur schistosité, sont complètement tordues et plissées en chevrons. Ces muscovites, ainsi que les niveaux de quartz complètement replissés, montrent une intensité de plissement bien supérieure à celle qu'on note ailleurs dans la région. Enfin, outre des altérations en séricite faisant penser à des reliques de silicate d'alumine, on remarque la présence de grenats. Si certains paraissent frais, automorphes, d'autres sont

complètement morcelés, remplacés par biotite et quartz. On retrouve près de l'Aix (B34) ce même niveau à grenats dans un très fin lit de grauwackes, montrant, à l'échelle de la lame mince, un pli synschisteux semblable à celui de l'affleurement.

Ces grenats déstabilisés posent un problème de relation avec le reste des schistes à cordiérite. Ceux-ci indiquent en effet un métamorphisme de basse pression typique du métamorphisme de contact de 1 ou 2 kb, la cordiérite apparaissant vers 450° C ; par contre, la présence de grenats indique une pression bien plus élevée. On peut se demander s'il s'agit de reliques d'un métamorphisme plus important ou bien s'il faut les attribuer à la présence d'une faille particulièrement importante, prolongeant celle de Juré. Une telle faille se justifie pour séparer le compartiment des schistes tachetés surmontés d'un niveau de roche verte, du compartiment des schistes de Grézolles qui, eux, sont affectés par une tectonique beaucoup plus modeste. Par contre, son ampleur ne justifie peut-être pas les bouleversements constatés.

En poursuivant l'étude de terrain entre St-Marcel, St-Thurin et Champoly, nous espérons pouvoir dire si les niveaux décrits présentent une extension ou s'il s'agit nettement d'une manifestation d'un accident majeur.

La position stratigraphique des schistes tachetés par rapport aux roches vertes est délicate à établir, étant donné l'absence de critères de polarité. Nous nous contenterons donc de la situation topographique : les schistes tachetés considérés comme une unité sont toujours en position basse par rapport aux roches vertes. Mais les indications du sondage de Bois du Roch montrent que l'on retrouve des roches vertes dessous. Nous retiendrons donc l'hypothèse d'une alternance schistes, roches vertes, avec prépondérance des schistes dans le bassin de St-Marcel, situés topographiquement sous des affleurements massifs de laves ou tufs porphyriques.

2. Existence de plis couchés synschisteux dans le compartiment de St-Marcel à Grézolles

Comme nous l'avons laissé supposer pour décrire la cornéenne très fine, on relève dans toute cette région de nombreux indices d'existence d'une phase de plis

synschisteux très serrés. Ces indices sont le plus souvent visibles au niveau des lames minces (par exemple dans les cornéennes au Sud de St-Marcel, à St-Marcel même, dans les schistes à muscovite près de Chassagne). Par contre, les affleurements sont rarement démonstratifs ; un seul (B34) atteint une dimension métrique, mais ne permet pas de repérer le flanc long de manière certaine.

Au stade actuel de ce travail, l'étude microtectonique est simplement ébauchée. Nous noterons que l'ensemble de la région de St-Marcel est affectée d'une schistosité confondue avec la stratification (90 à 110 S 30-60). Nous n'avons pas pu localiser la tête de pli, mais les affleurements du flanc de la colline de Terge montrent déjà des têtes de plis locales assez importantes. Les plans axiaux notés en cet endroit (45-50 W 10-20) pourraient correspondre à la schistosité principale par un bombement d'axe grossièrement EW.

Pour l'instant, nous ne sommes pas en mesure de présenter une synthèse des phases de plissement de la région. Nous avons résumé nos observations sur les tableaux et diagrammes placés à la fin de ce paragraphe (pages 97 à 104). Nous retiendrons les résultats suivants :


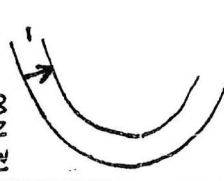
① une phase précoce (ϕ_1) de plis couchés, synchisteux, affectant les schistes tachetés, les cornéennes et les schistes à muscovite. La direction d'axe mesurée et construite est de 60 W 10.

② une phase (ϕ_2) de pli couché, assez ouvert, avec une tête de pli locale visible près de Grézolles à l'affleurement noté B33. L'axe calculé est de 150 W 30, avec un plan axial assez proche des précédents. Une telle similitude pourrait indiquer l'existence d'une phase antérieure (ϕ_0) reprise par ϕ_1 qui serait alors confondue avec ϕ_2 . Cette hypothèse est encore à l'étude en raison du peu d'affleurements favorables aux mesures de microtectonique. Nous noterons que la phase de plissement notée provisoirement ϕ_2 paraît être moins intense que la première.

③ des ondulations tardives : on trouve sur l'ensemble de la région, de Grézolles à St-Julien-d'Oddes, des ondulations et chevrons d'ampleur variable (cm, dm), reprenant la direction d'axe ϕ_1 . Ces plis ont des styles différents, plus ou moins ouverts, qui peuvent correspondre à des comportements localement différents ; aussi n'avons-nous, pour l'instant, pas suffisamment d'arguments pour distinguer des phases différentes. Ces petites ondulations observées semblent bien correspondre aux ondulations de plus grande ampleur qui affectent l'ensemble des formations.

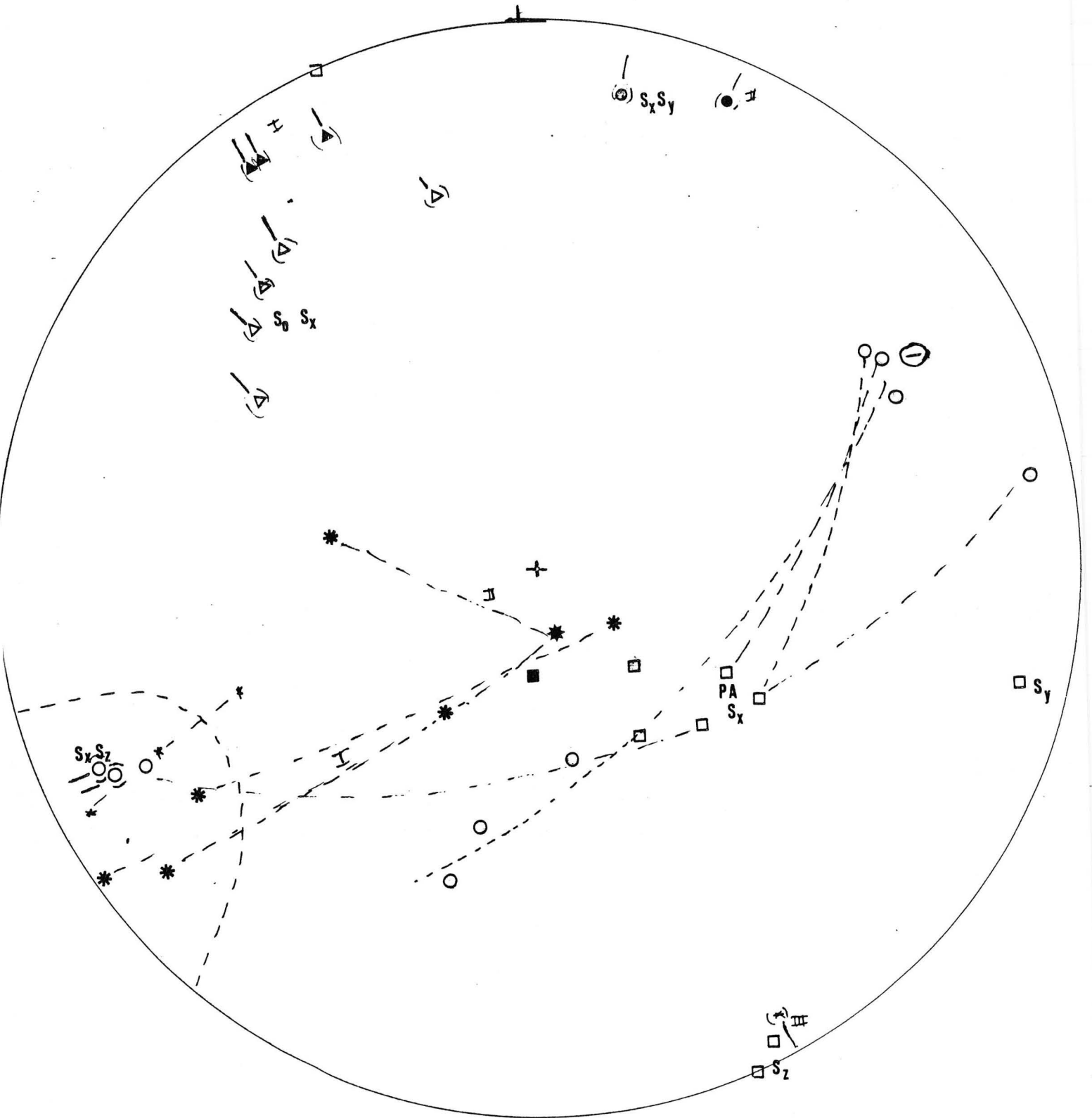
Nous noterons également une phase tardive, de direction d'axe 20 E 10, apparue sur les diagrammes de Grézolles mais non observée à l'affleurement. Ces ondulations tardives ne sont pas encore recensées systématiquement.

ANNEXE : TABLEAUX ET DIAGRAMMES DES OBSERVATIONS MICROTTECTONIQUES

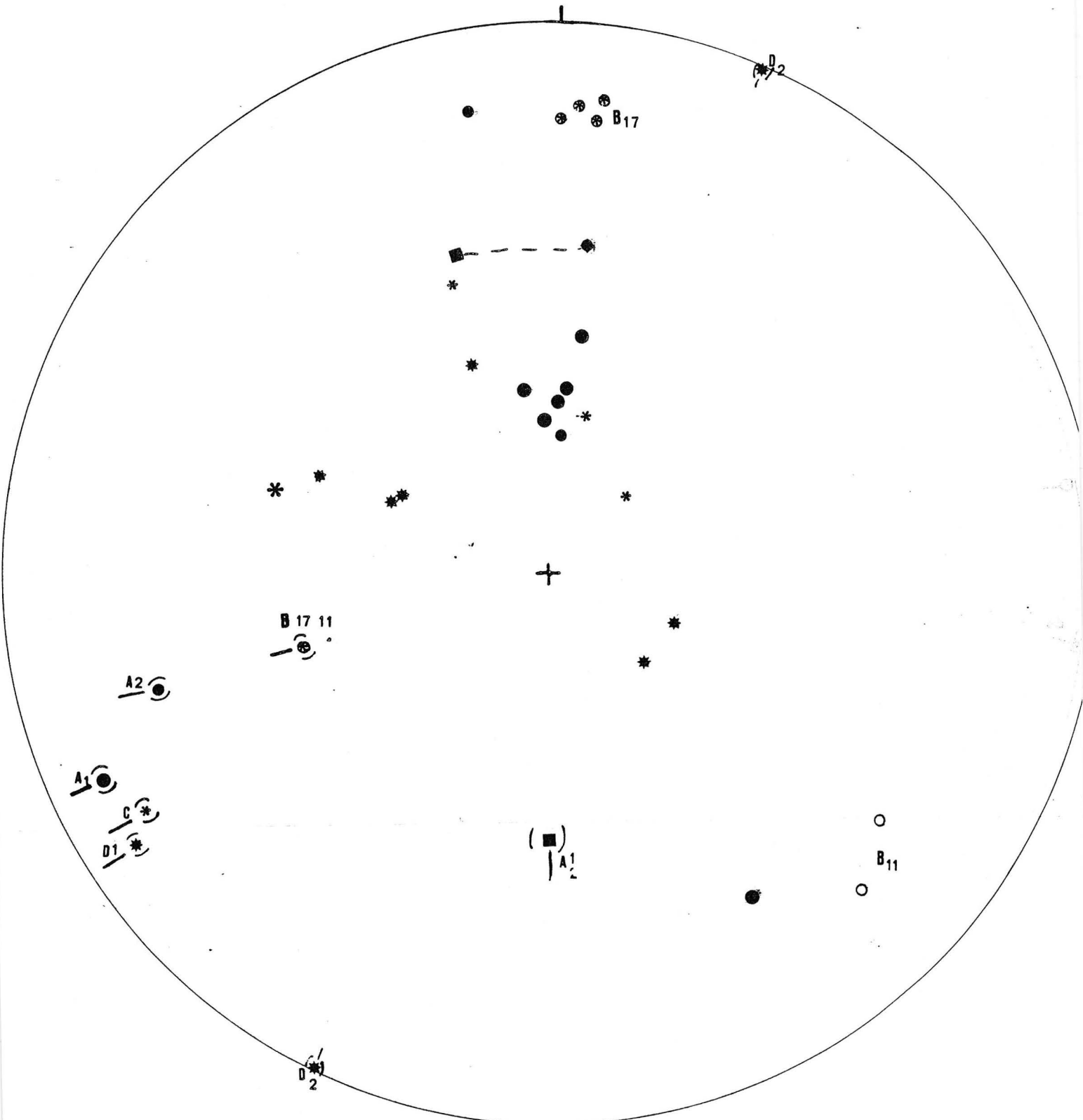
| Localisation | n° | Généralités | Plissement principal | Plis tardifs | Stratification So principale | Indication de sens | Notes après LM |
|---|-----------------|------------------------------|---|--|--|--|-----------------------------|
| Sortie Grézolles → Juré | B13 | Affleurement médiocre | pas de mesures | | | | |
| → St-Germain | B17 | Lien avec les autres affl. ? | pas vu | ondulations \perp S, S ₀ | S ₀ : 90 S 73 | - | granoclasement |
| Route Grézolles Juré | B19 | petite li's millimétriques | • amplitude 30 cm • cylindre ouvert (modifié) A 155 N15 | au moins 2 | S ₀ (1) 35 NW 14 (5) 146 E 87 | o | |
| Chassagne | B33 | schistes et grès fin | pli important 1 à 2 m S centimétrique [// PA tête de pli en s'éloignant de la tête (A) 132 NW 35 Δ S/PA 40 N 35 | • assez bouleversé • 1 direction A ressort/ diag. 50 à 80 W 10-30 ● • zone faillée  | S ₀ 150 W 64 S _x 30 NW 32 S _z 142 NE 52 | en regardant vers le NW  | figures sédimentaires photo |
| Route de Grézolles - Juré (sous DURELLE) | (B) | schiste | petit rouleau pli couché (5 cm) | non mesurés | [35 W 55 A : 60-100 170 W 25 W 20 | | |
| | (C) | | pas vu | ondulation | 110 NE 30 (à l'W de F 120 125 SW 30 (à l'E) | o | |
| | (D) A166 | schistes et grès | | | (40 NW 30) 100 S 29 | + | |
| | (D) 123 | " | chevron en creux | | A 82 S 30 E-W 182 N 58 125 S 29 | + | |
| | B55 | " | ondulation (A) 43 E 8 <i>faït 455E 70</i> | | | | |
| Chemin Mont-bereau | B52 53 54 | | | | 100 S 29 85 S 15 | + + | vérifié en LM |

GRESOLLES

B33 ○ □ B19 * ■ *
pli principal ◁ ◀

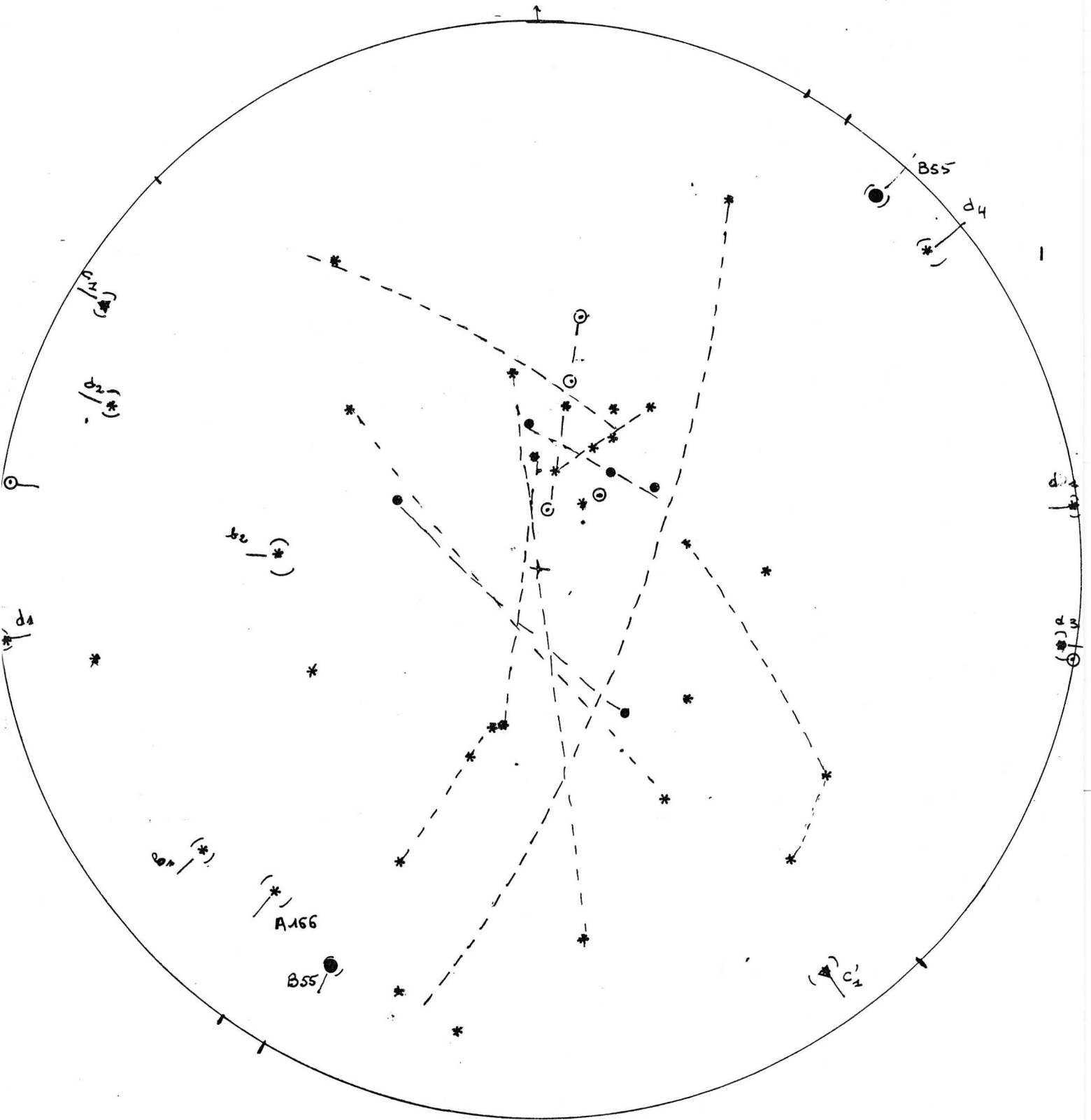


GRESOLLES

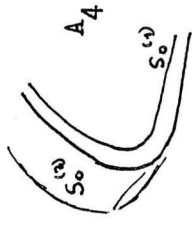


B₃₃ A₁ Chevron
A₂ Ondulations
C Ondulations
D₁
D₂

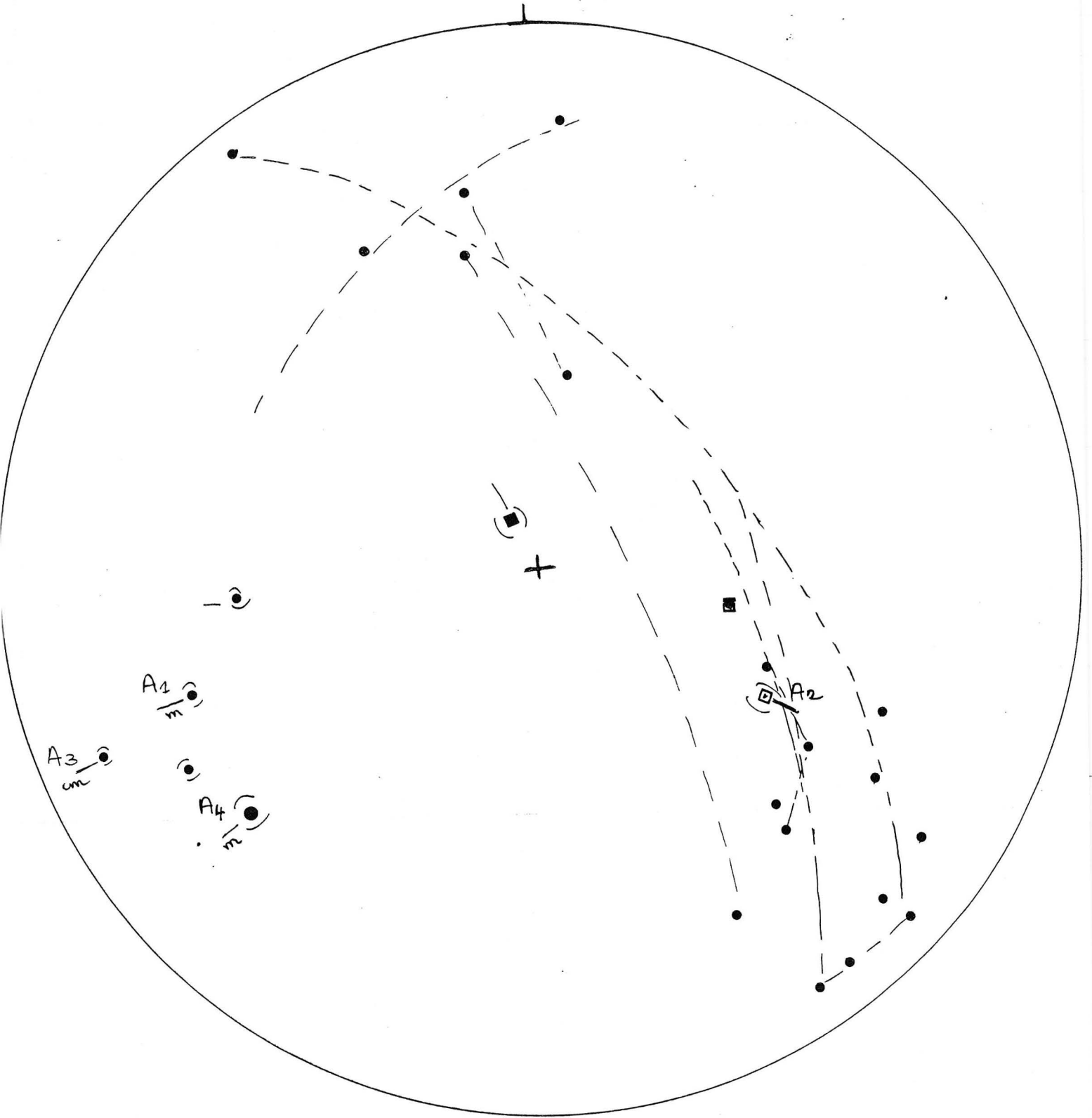
ROUTE JURE GRÉZOLLES






Saint-Julien

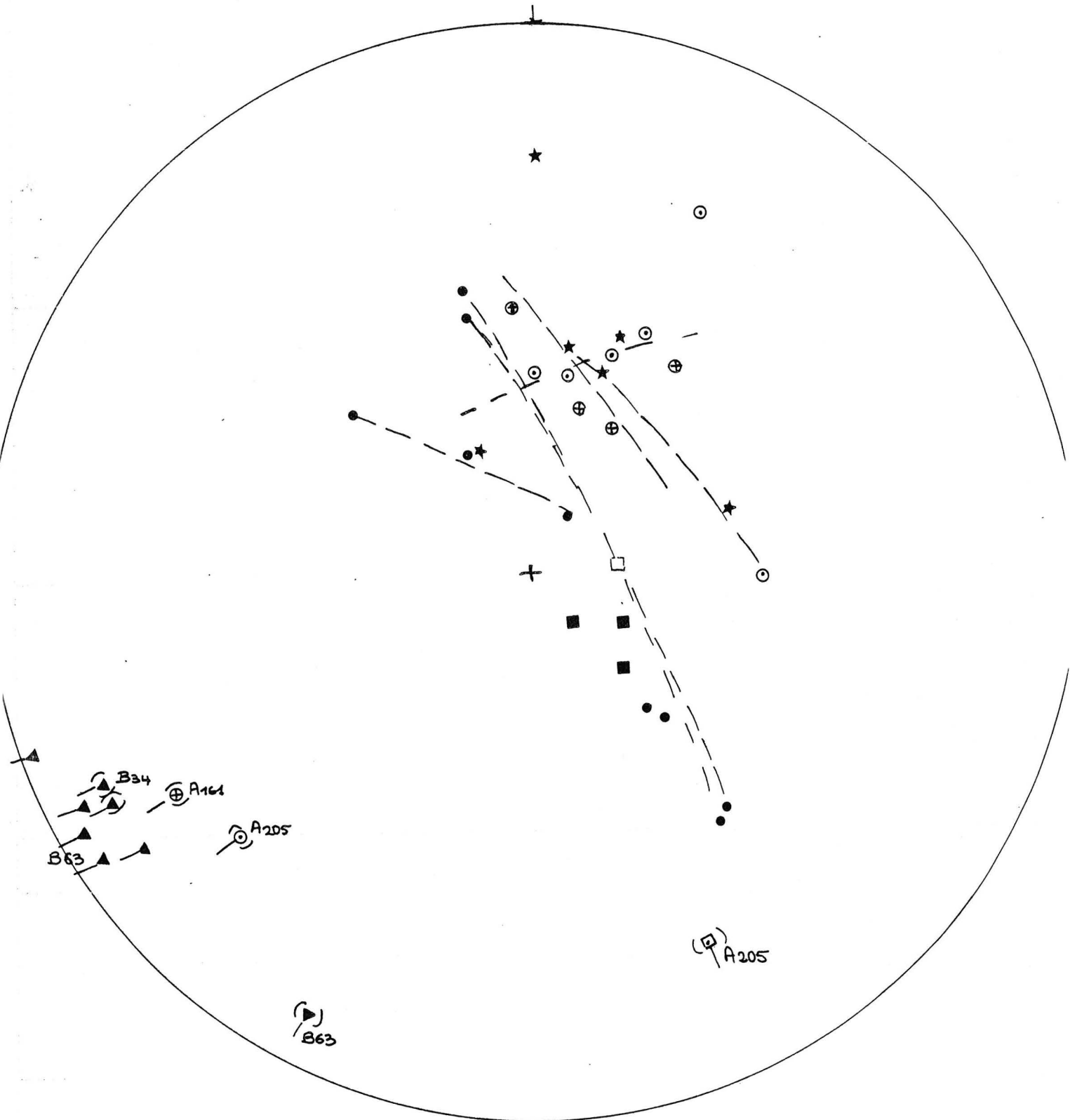
| Localisation | n° | Généralités | Plissement principal | Plis tardifs | Mesures - ou stratification principale | Indication de sens |
|---------------------|-----------------|--|---|--|---|---|
| Bodinal les Gouttes | B100 à 104 B105 | Schiste fin en bas de la vallée banc plus grossier | | Chevron - PA 155 W ? (A) 165 55 chevron A 110 E 50 | S ₀ 45 SE 73 75 S 60 -S ₀ 20 E 64 | série endroit vérifié en LM série endroit |
| Fumerle | | A ₁ amplitude 30 cm A ₂ large ondulation, faible amplitude A ₃ ondul. centimétrique (numéros repèressans idée d'ordre des plis) |  | ondulations A ₁ () 72 W 30 A ₂ 120 E 50 A ₃ 70 W 12 | 25 NW 58 S ₀ ^(*) 35 NW 62 55 S 85 S ₀ ^(*) (A ₄) construit 52 W 30 | S ₀ principale le long de la route pendages N envers (pendagers S endroit |

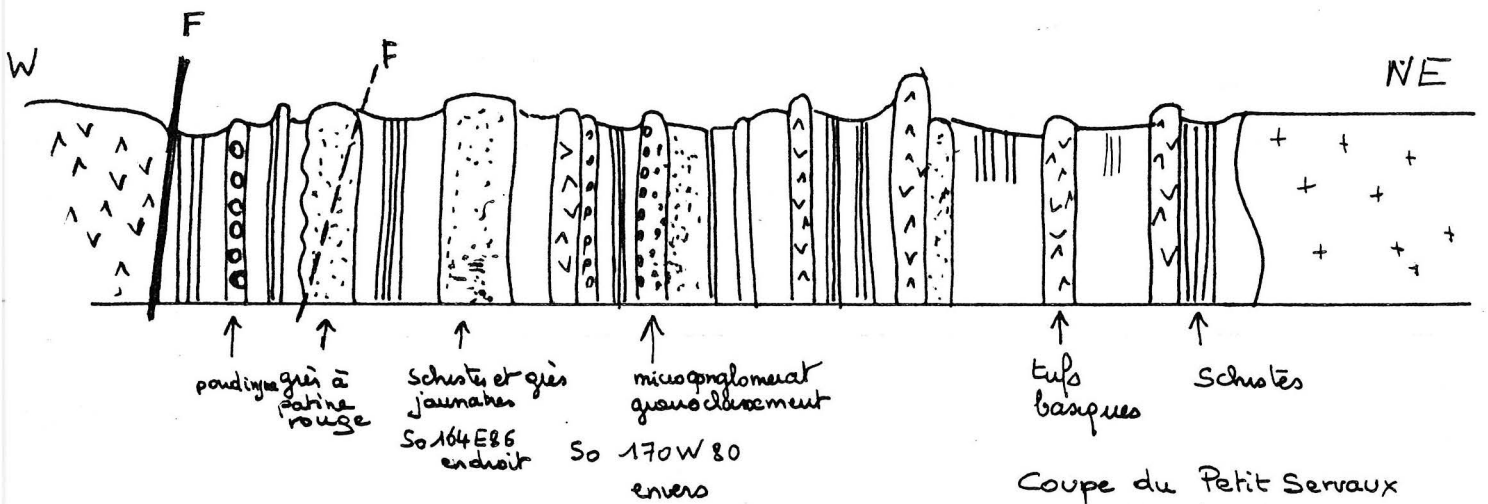
FUMERLE



| Localisation | n° | Généralités | Pli principal observé | Plis tardifs | Stratification principale ou schistosité |
|---|---|---|--|--|---|
| St-Marcel | A161 A162 | (mylonite) ou cornéenne schistes tachetés | S ou S ₀ 120 S 25 86 S 40 60 E 20 125 S 38 | | S ou S ₀ confondus |
| Charmettes | A205 | Schistes tachetés |  S en regardant vers le NW axe construit : 58 W 30 | ondulations dans un matériau trop dégradé pour les noter correctement. | S ₀ 115 S 40 et 90 S 30 S ₀ 115 S 62 180 W 35 (ou S) 110 S 35 100 S 30 ondulation |
| Terre Moulin du Gué | B34 | bancs très fins quartzite grès fin à grenat schiste tacheté |  pli couché dessin et photo en regardant vers le NW A construit 60 W 10 | au moins un bombement assez ample et une ouverture d' pli couché | S ₀ (76 SE 40 PA 45 NW 20 S ₀ 49 NW 27 50 NW 47 A 63 W 7 A 57 W 5 S ₀ (52 NW 48 PA 29 W 16 S voisine 76 SE 44 A 55 SW 14 S 42 NW 22 A 70 W 2 S 174 W 13 |
| Les Roches | B63 | séd. quartzite (jaspe) | afft réduit  A 60 W 5 | | PA 50 W 10 S ₀ (40 E 36 A 60 W 5 125 SW 10 |
| région S t-Marcel Urfé Juré Champoly | A209 A202 A 197 A196 A157 A147 | tuf ou ST | schistosité générale | | S 90 S 65 114 S 40 162 W 32 110 S 32 65 S20 100 S 35 S ₀ 50 SE 45 S 110 S 38 |

St MARCEL





Coupe du Petit Serraux
Succession des bancs dans
l'ordre observé sans tenir
compte d'éventuelles répétitions
tectoniques

III. LENTILLES SEDIMENTAIRES ISOLEES

1. Schistes tachetés de St-Martin et Grand Servaux

Ces deux lentilles présentent approximativement les mêmes caractères minéralogiques que les précédentes, mais, beaucoup moins étendues, elles sont complètement circonscrites par les roches vertes et les microgranites.

Aux environs du granite de St-Martin, les schistes tachetés ont une texture typique avec des ocelles d'altération de la cordiérite soulignés par l'abondance de petites biotites entre ceux-ci.

A Servaux, on retrouve ces mêmes schistes avec un banc de poudingue, non loin de la limite schistes, roches vertes. Si les quelques pendages notés sont fiables, la lentille de schistes pourrait se situer au dessus des roches vertes affleurant au Nord. Il faut noter dans cette lentille l'importance de la silicification qui masque en particulier la nature des éléments de poudingue.

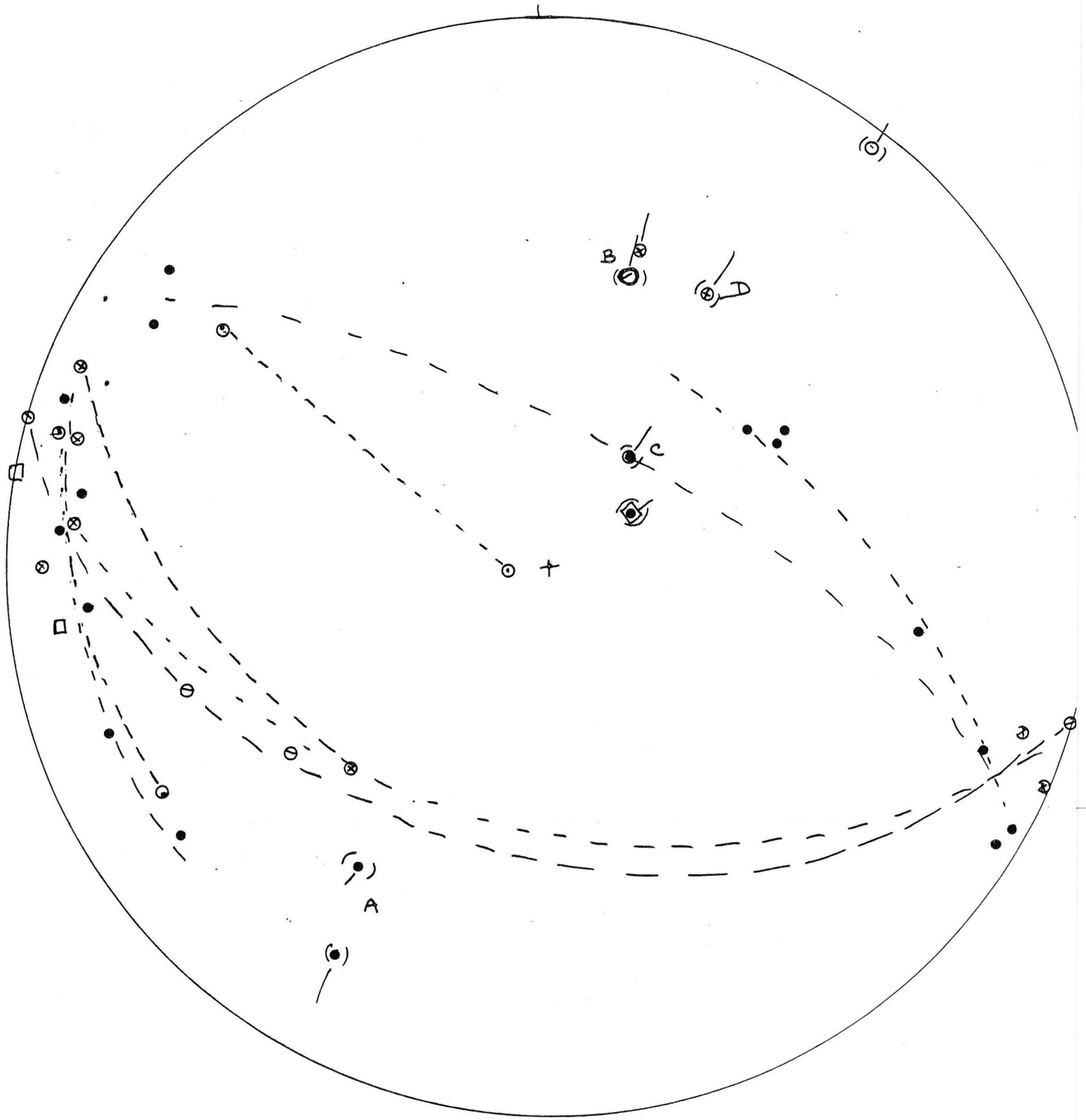
2. Lentille du Petit Servaux (lentille du Chat)

2.1. Petit Servaux

Bénéficiant d'un affleurement exceptionnellement continu, cette lentille reste pourtant mal définie, d'une part en raison des basculements des pendages et du sens de la série, d'autre part en raison de sa faible extension.

Nous représentons de façon très schématique sur la coupe (p 111) la répétition des niveaux de schistes et grès fins entrecoupés de niveaux de tufs n'excédant pas 10 m. Peu avant le 5ème niveau de roches vertes, on remarque un changement dans la granulométrie de la série. On trouve des bancs franchement grossiers de la taille de microconglomérats. Ces niveaux montrent d'un côté une séparation bien nette et de l'autre un passage continu, par granoclassement, au matériau fin. Ils nous permettent donc d'orienter localement la série. Une première fois, on trouve la série à l'envers pour $S_0 = 170 \text{ W } 80$. Plus loin, après un passage de roche verte massive sur 10 m, on trouve des schistes et grès jaunâtres à pendage Est et la série est à l'endroit. L'étude en lame mince d'un de ces grès montre qu'il s'agit d'un grauwacke. On remarque l'abondance de minéraux opaques, et en particulier de filonets d'oxydes de fer contaminant les chlorites du fond. Il n'y a ni tache ni biotite néoformée.

PETIT-SERVAUX

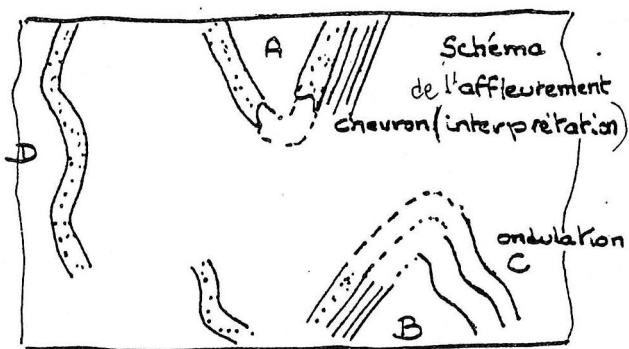


On notera ensuite un banc de grès à patine rouge, puis de nouveau le faciès fin et un niveau de poudingue. L'affleurement se termine par roche verte et microgranite.

L'intérêt des indications de sens est considérablement réduit par la difficulté d'interprétation des pendages relevés tout au long. Faute d'affleurement démonstratif de l'ordre de grandeur des plissements, il est assez dangereux de vouloir les interpréter simplement au vu des mesures ponctuelles dont nous disposons. Nous nous limiterons à l'observation d'une variation très nette de la stratification qui passe brutalement, pour une même direction NS, de pendages inclinés vers l'Est à des pendages W mais très redressés (70 à 80°).

Ces stratifications sont marquées par le même type d'ondulation tardive (dont les axes sont basculés) et, en certains endroits, la présence d'un filon de microgranite séparant deux zones de pendages opposés fait penser qu'il s'agit d'un léger basculement dû à un passage de faille.

Par contre, dans un niveau de schistes, il est possible d'interpréter différemment les oppositions de pendage par l'existence de chevrons serrés, eux-mêmes repris par des ondulations. Effectivement, sur le diagramme de Schmidt, leurs axes sont groupés. Par contre, la définition des chevrons reste bien vague, étant donné la qualité de l'affleurement et donc celle des mesures.



Compte tenu de la faible extension latérale de cette lentille, nous pouvons difficilement la relier aux autres formations sédimentaires autrement que par la similitude de faciès et par l'absence (ou la faiblesse) du métamorphisme. Cette lentille est limitée au Sud par une faille qui la sépare des

roches vertes et de la lentille calcaire du Moulin Philippon
La limite nord, elle, est occupée par un microgranite !

2.2. Lentille du Chat

Egalement isolée, cette lentille présente plusieurs points communs avec celle de Petit Servaux. On y retrouve schistes, grès fins, poudingues ; l'orientation des plans de stratigraphie est également semblable en direction et en pendages, suggérant également la présence de chevrons. Ces schistes seraient alors placés stratigraphiquement sous la formation de roches vertes, mais nous ne disposons pas d'indications de polarité.

IV. LES CONGLOMERATS

1. Description

Les quelques bancs de conglomérats recensés sur le terrain sont le plus souvent trop isolés, trop limités pour être placés facilement dans la stratigraphie. Leurs éléments, de taille variable suivant les affleurements (0,5 à 4 cm), paraissent composés de débris de quartz anguleux et de galets de roche à peine arrondis. L'examen en lame mince montre qu'il s'agit d'éléments de roches détritiques riches en quartz, avec des proportions variables de plagioclases et de micas, leur granulométrie variant de très fin à moyen.

Sur les bancs étudiés, je n'ai pas trouvé d'éléments de laves ni de tufs.

L'abondance des gros éléments de quartz est très variable; dans certains échantillons les formes sédimentaires des quartz sont préservées, dans d'autres, il s'agit de filons de quartz inclus dans le matériau érodé. Dans tous les cas, ces quartz sont très recristallisés, avec extinction roulante. Ils sont quelquefois associés à de la chlorite, ou contiennent des aiguilles de rutile. La bréchification progressive aboutit à une silicification complète particulièrement étendue dans la région de Servaux, limitée à proximité d'une faille vers Chassagne. Dans ces conditions, il ne subsiste que la forme des galets, les variations de granulométrie respectées par la recristallisation du quartz, plus quelques micas. Dans les échantillons moins modifiés, on note dans le fond la cristallisation de biotites vertes et aussi une recristallisation des plagioclases.

A ces modifications s'ajoute le passage de filons à quartz, chlorite épidote ponctués de minéraux opaques.

2. Hypothèses sur la position stratigraphique des conglomérats

On trouve un exemple de ces conglomérats, inséré dans une série sédimentaire un peu développée, sur la route de Petit Servaux. Il s'agit en fait d'un microconglomérat ($\phi \sim 5$ mm) passant en continu à un grès grossier ($\phi 1$ mm), puis au faciès grès fin ou schiste déjà décrit. Un tel granoclassement fait penser à un dépôt de type flysch proximal dont les éléments proviendraient en grande partie d'une série sédimentaire.

Le cas des bancs ou lentilles de poudingues isolés est plus délicat car on ne dispose plus de la preuve de leur appartenance à une série continue. La taille des éléments (2,4 cm) est-elle encore compatible avec ce type de dépôt ? En raison de l'aspect très semblable des éléments des divers types de conglomérats, nous admettrons (provisoirement) qu'il s'agit de la même formation.

CONCLUSIONS : SYNTHÈSE REGIONALE

STRATIGRAPHIE

Après avoir cité pour chaque formation nos observations stratigraphiques et microtectoniques, nous pouvons dresser le bilan des données et des hypothèses. Du point de vue stratigraphique, nous pouvons considérer comme établie la succession des terrains notée à St-Julien-d'Oddes. Pour un endroit dont la polarité a été relevée plusieurs fois, avec continuité de pendages, faute de continuité d'affleurement, on trouve la succession suivante :

- tufs rhyodacitiques = Viséen supérieur
- calcaire de St-Julien = Viséen moyen

La lentille calcaire est encadrée par une formation basique à composition de tholéïte, peut-être moins porphyrique que la formation principale.

- schistes et grès fins = Viséen inférieur
- formation basique \leq Viséen

Situées à l'intérieur d'un pli appartenant à la famille des ondulations ou chevrons, les roches basiques sont stratigraphiquement sous les schistes.

Etant donné les nombreux bouleversements tectoniques et l'abondance des microgranites, il est difficile d'établir de façon certaine cette succession pour l'ensemble du terrain. Au Nord de Grézolles, les schistes et grès fins sont en position topographique au dessus d'une formation basique contenant une lentille calcaire. Nous avons plusieurs indices de polarité envers pour la série (de B17 à B33) jusqu'à la faille de Grézolles. Nous considérerons que la succession stratigraphique n'est pas remise en cause et que la formation basique à lentille calcaire appartient au Viséen moyen. Ceci pourrait être remis en cause par la découverte de nouveaux affleurements et l'étude de leur polarité à plus faible distance de cette formation basique.

Les lentilles de Servaux et du Chat sont trop isolées pour être situées stratigraphiquement de manière certaine. Nous rappellerons à Servaux la succession de séquences sédimentaires à poudingue, grès grossier aboutissant aux schistes et grès fins et nous la considérerons comme étant à la base de celle-ci. Cette formation est entrecoupée de passées volcaniques qui montrent la répétition des séquences volcano-sédimentaires et leur importance.

En l'état de ce travail, nous n'avons pas de critères de polarité dans la série des schistes tachetés de St-Marcel, intercalée entre deux épisodes volcaniques, basiques.

L'étude tectonique, encore à peine ébauchée, manque surtout d'affleurements démonstratifs et de mesures détaillées. Nous distinguerons une première phase de plis couchés (ϕ_1) d'axe 60 W 10-20, bien visibles dans la formation des schistes tachetés de St-Marcel, marqués également dans les tufs par la schistosité.

L'allure intense de ce plissement disparaît à l'Est de la faille de Grézolles. On trouve alors une nouvelle direction de pli couché, d'axe 150 W 10-30, de schistosité plan axiale reprise par au moins une phase tardive dont la direction d'axe est commune à celle de ϕ_1 . Nous avons constaté, au niveau des plis décimétriques, des styles légèrement différents, chevrons et ondulations plus ouverts ; pour le moment, nous n'avons pas d'arguments pour distinguer une ou deux phases. On peut évoquer une différence de comportement dans une même phase de plissement, quoique dans un même matériau, ou une reprise de plis type 1 par une ondulation tardive coaxiale. Nous terminerons en signalant une phase de direction d'axe 20 E 10, apparue sur les diagrammes de plusieurs affleurements, mais non observée sur le terrain.

METAMORPHISME

Nous avons décrit pour chaque famille de roches les minéraux de métamorphisme observés. Nous ne pouvons définir qu'une limite approximative de l'auréole de contact que nous indiquons sur la carte d'interprétation. Au Nord de Grézolles, cette limite correspond avec la faille NW : à l'Est de celle-ci, les schistes et grès fins ne montrent pas de minéraux de métamorphisme et il faudrait une étude des argiles pour contrôler leur caractère peu ou pas métamorphique. Au NW, nous avons remarqué qu'une partie des tufs rhyodacitiques ne contenaient plus de biotite recristallisée : dans les schistes voisins, on trouve encore des ocelles discrets, formés d'agrégats de chlorite qui indiquent l'appartenance à la zone externe de l'auréole.

Dans la formation basique, il est plus délicat d'établir une limite étant donné le caractère général des faciès observés. On trouve l'association albite, épidote, actinote, chlorite, calcite du faciès schiste vert. Toutes les combinaisons de ces minéraux ont été notées et sont compatibles avec la règle des phases. On remarquera la prépondérance de l'actinote associée aux autres minéraux, dans la formation d'Urfé à Grézolles située de façon certaine à l'intérieur de l'auréole de contact. Elle devient rare vers Champoly, absente à Fumerle, petit Servaux et St-Julien-d'Oddes où l'on trouve plus fréquemment albite, chlorite, calcite. A Grézolles, l'association albite, chlorite, actinote, épidote correspond, d'après Liou, à une température limite de 475° C pour une pression d'au moins 2 kb.

Dans les métapélites, on trouve un exemple de schiste à andalousite associé à biotite, muscovite, quartz, chlorite. On rencontre plus fréquemment des schistes tachetés à muscovite, chlorite, taches d'altération de cordiérite. Andalousite et cordiérite correspondent au faciès amphibolite ; on peut associer à ce faciès les manifestations de type skarn notées.

A basse pression, la cordiérite des métapélites devient stable à partir de 450 à 500° C, (donc à plus forte température que les minéraux du faciès schiste vert), si le rapport Fe^{2+}/Mg est bas. Associés à quartz, muscovite, biotite, chlorite, si le rapport Fe/Mg est élevé, on trouve grenat et staurotide. Nous avons signalé, à l'Ouest de Grézolles (Terge), la présence d'un lit millimétrique de grauwaque à grenats dans un milieu sans doute très alumineux (muscovite abondante) ayant subi des plissements intenses. Une petite partie de ces grenats est déstabilisée avec formation de biotite. Nous disposons de l'analyse à la microsonde d'un des grenats encore intacts.

Al_2O_3 : 21,1

FeO : 34

MgO : 2,27 à 1,58

CaO : 0,92

MnO : 4,02 à 5,47

SiO_2 : 36,90

Cette analyse montre que le grenat est très proche d'un almandin : pas de Ca, peu de Mg. D'après Miyashiro, de tels grenats peuvent exister dans un large domaine de pression, à condition que le rapport Fe/Mg soit adéquat. S'il n'est pas impossible de le trouver dans un métamorphisme de contact (ex. ArisU cité par Miyashiro), un tel cas est toutefois assez

rare. On peut alors supposer la présence d'un métamorphisme de pression un peu plus forte préexistant au métamorphisme de contact, mais qu'il est difficile de mettre en évidence étant donné la superposition des effets sur les associations minérales. Cette hypothèse s'accorderait assez bien avec la différence du style des plis couchés entre les deux compartiments délimités par la faille de Grézolles. Nous retiendrons l'importance de cette faille NW qui met en présence à l'Est le compartiment des schistes tachetés et schistes à grenats, plissé de manière intense, à l'Ouest la formation schistes et grès viséens inférieurs, non métamorphiques, avec un plissement de direction différente.

Nos conclusions laissent une part encore importante aux suppositions : nous envisageons de poursuivre l'étude cartographique par la région de St-Thurin qui semble présenter une diversité de terrains suffisante pour enrichir la connaissance des relations stratigraphiques et tectoniques.

CHAPITRE 2

ETUDE GENERALE
DES MINERALISATIONS

ETUDE GENERALE DES MINERALISATIONS

I. ECHANTILLONNAGE DU MINERAL

En l'état actuel des mines, les seules informations disponibles proviennent des haldes, quand elles sont encore visibles et suffisamment riches en minerai. C'est le cas pour les mines principales de Grézolles, Juré, Le Poyet, St-Thurin. A Grézolettes (Dubost) et Marcilleux, on ne trouve que quelques vestiges.

Pour l'étude générale des filons, la représentativité des haldes est réduite à celle d'un échantillonnage en vrac. L'étude des paragenèses se trouve ainsi isolée du contexte de mise en place : altération de l'encaissant, gangue, zonalité à l'échelle du gisement. L'information se réduit à la seule nature du minerai. Pour l'analyse globale des éléments traces dans les blendes, un tel mode de prélèvement risque de particulariser certains échantillons par multiplication de prélèvements semblables et d'ignorer complètement une partie de la minéralisation. Au niveau de l'interprétation statistique, on peut espérer que l'augmentation du nombre d'échantillons réduira ce risque.

Quant à l'analyse ponctuelle, elle étudie un état précis des relations cristal-fluide et n'est donc pas concernée par ces restrictions, sauf peut-être pour préciser les conditions de formation correspondantes.

A ces défauts théoriques s'ajoutent des difficultés d'ordre pratique : les échantillons disponibles sont altérés, effrités, difficiles à polir, et, fait plus grave, leur quantité est limitée. Or l'analyse globale requiert l'étude d'un maximum d'échantillons pour obtenir une certaine représentativité statistique à l'échelle de la mine. Nous avons donc axé notre étude sur les mines suffisamment pourvues en blende : Grézolles et Le Poyet.

Nous avons essayé de réunir également un échantillonnage de couples blende-galène en vue de déterminer les coefficients de partage des éléments traces. Nous avons dû nous contenter d'un petit nombre d'échantillons, réunissant les conditions favorables à l'obtention des couples de blende^{et} galène, contemporaines et suffisamment pures, ceci en raison de la nature des échantillons contenant le plus souvent une grande quantité d'une phase et très peu de l'autre.

Après ce bref bilan des données accessibles sur le minerai, nous allons présenter les résultats généraux sur les paragenèses et les conditions de formation avant d'aborder l'étude des traces dans ce contexte.

II. DESCRIPTION DES MINERALISATIONS

Le district de St-Martin-la-Sauveté présente deux variétés de minéralisation : des filons riches en mispickel et pyrite, illustrés par celui de St-Thurin, un ensemble monotone à blende, galène, chalcoppyrite, auquel appartiennent la plupart des mines (Grézolles, Le Poyet, Juré, Grézolettes).

1. Filons type St-Thurin

La minéralisation se compose de mispickel, pyrite automorphe, chalcoppyrite. La pyrrhotite forme quelques flots dans les minéraux principaux ; la blende existe de façon très subordonnée : quelques plages isolées de taille inférieure ou égale au millimètre. Il s'agit d'une blende à exsolution de chalcoppyrite correspondant à la paragenèse de haute température. On trouve accessoirement : des minéraux d'argent et bismuth, du bismuth natif dans le mispickel, de l'argirose, de la stannite et de la cassitérite. La gangue est à quartz, barytine.

La nature du minerai ôte tout espoir d'y étudier les blendes autrement que par un moyen d'analyse ponctuel, si toutefois l'indium est présent à teneurs suffisantes. En l'état actuel de ce travail, nous n'avons pas encore les résultats d'analyse à la sonde. Nous abandonnons provisoirement l'étude de ces filons, en espérant pouvoir la poursuivre ultérieurement, à l'échelle des compositions minérales, des conditions de formation et du contexte régional.

| Résumé de la description minéralogique | Grézolles | Le Poyet | Juré |
|--|---|---|--|
| blende galène | abondantes contemporaines Bl : zonations rares (non visibles au microscope optique) | abondantes contemporaines et galène post Bl : très belles zonations | galène (très peu de blende observée) |
| chalcopyrite (+ pyrite) absence de pyrrhotite | petits îlots dans Bl pas d'exsol. assez importante dans la galène | id ss + marcassite - dans Bl et Gl - dans les fissures de certaines Bl | + souvent associée au Qz |
| Cu gris | dans quelques échant. îlots dans Bl | peu | peu |
| minéraux rencontrés en petite quantité dans la galène | Py Bi/Bismuthinite argents noirs → cas particulier galènes riches en chalcopyrite (ex n° R8) | Cov + Py → remplacement colloïdal de Po Py zonée (bravoïte) | bournonite en exsolution dans la galène l'échant. |
| dans la gangue | Py + marc. | Py + marc. leucoxènes | |
| gangue : Qz toujours associé à la minéralisation post | - Qz + Qz haché (remplacement) - Ba : surtout isolée ou avec galène - rare fluorine l'éch/50 violette, bréchifiée avec très peu de blende - calcite - carbonates d'altération | Qz Ba id fluorine jaune abondante | Qz Ba fluorine aiguilles de calcite dans le Qz |

2. Filons à blende, galène, chalcopyrrite

Les caractéristiques des divers filons décrits par Grüner sont notés dans le tableau p¹²⁷. L'ensemble suit une direction NW-SE que l'on retrouve à Juré, Grézolles, Grézolette, tandis que le filon du Poyet emprunte une direction NE-SW. La minéralisation BPGC, particulièrement monotone, ne montre que des différences de détail entre les deux mines. Dans les deux cas, l'absence de pyrrhotite est confirmée par les faibles teneurs en fer de la blende. Enfin, la présence de l'équilibre bismuth-bismuthinite nous permettra de réduire le domaine de stabilité des principaux minéraux. Une variation apparaît au niveau des minéraux de gangue ; à Grézolles la fluorine est exceptionnelle, un seul échantillon parmi une cinquantaine de sections polies ; elle est très claire, vert ou violet, complètement morcelée, contenant quelques mouches de blende. Au Poyet, au contraire, on remarque une fluorine jaune, très abondante, associée ou postérieure à la blende. L'étude des inclusions fluides, envisagée au BRGM, n'est pas encore terminée. Par contre, nous disposons de quelques analyses par activation des terres rares dans les fluorines du Poyet et celle de Grézolles. Enfin, il faut noter des échantillons de barytine, le plus souvent isolée, contenant quelques parcelles de galène.

III. CONDITIONS DE FORMATION DES GISEMENTS DU POYET ET DE GREZOLLES

Après un bref résumé du cadre régional, nous limiterons le domaine de variation des paramètres thermochimiques du gisement en fonction des associations minérales notées, des teneurs en fer dans les blendes analysées, des mesures de rapports isotopiques du soufre pour une dizaine de couples blende-galène. Nous disposons d'une information sur le contenu en terres rares des fluorines du Poyet, mais il nous manque l'analyse des inclusions fluides dans fluorine, quartz et même blende. Nous espérons pouvoir réunir ces informations complémentaires prochainement.

1. Résumé du cadre régional

Le filon du Poyet, de direction NE-SW, traverse en grande partie un micro-

granite granophyrique, associé à un granite d'âge viséen (moyen ou inférieur) du type granite des Bois Noirs. A l'Est, la formation volcanique des laves et tufs porphyriques est très proche, séparée des schistes tachetés et des tufs rhyodacitiques par une faille de même direction que le filon ; la proximité des roches basiques permet d'envisager comme vraisemblable leur influence sur les fluides.

L'environnement de Grézolles se compose d'une majorité de laves et tufs porphyriques, identifiés comme appartenant au volcanisme calco-alcalin et/ou tholéitique d'arc pour les échantillons relevés près de Fontferrière. Ces tufs sont très altérés, modifiés, avec une dilution globale de Si, Al, Mg, Fe par un apport de chaux. Ce type de transformation est à mettre en rapport avec des circulations de type skarn observées à l'affleurement. Une étude thermochimique de détail serait particulièrement intéressante pour caractériser ces fluides.

Le métamorphisme du faciès schiste vert affecte l'environnement de chaque mine et fixe les conditions maximales de pression-température subies par les roches encaissantes au cours de leur histoire au domaine :

$$P_{\text{roche}} \leq P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2 \text{ kb}$$

$$T \leq 475^\circ \text{ C}$$

Dans ce domaine, les variations en fonction de la pression des limites de stabilité des associations minérales sont faibles, du moins en ce qui concerne les phases pures. Barton (1970) montre que l'ordre de grandeur des variations de l'énergie libre de la réaction d'équilibre est inférieur à celui des incertitudes sur le calcul de celle-ci.

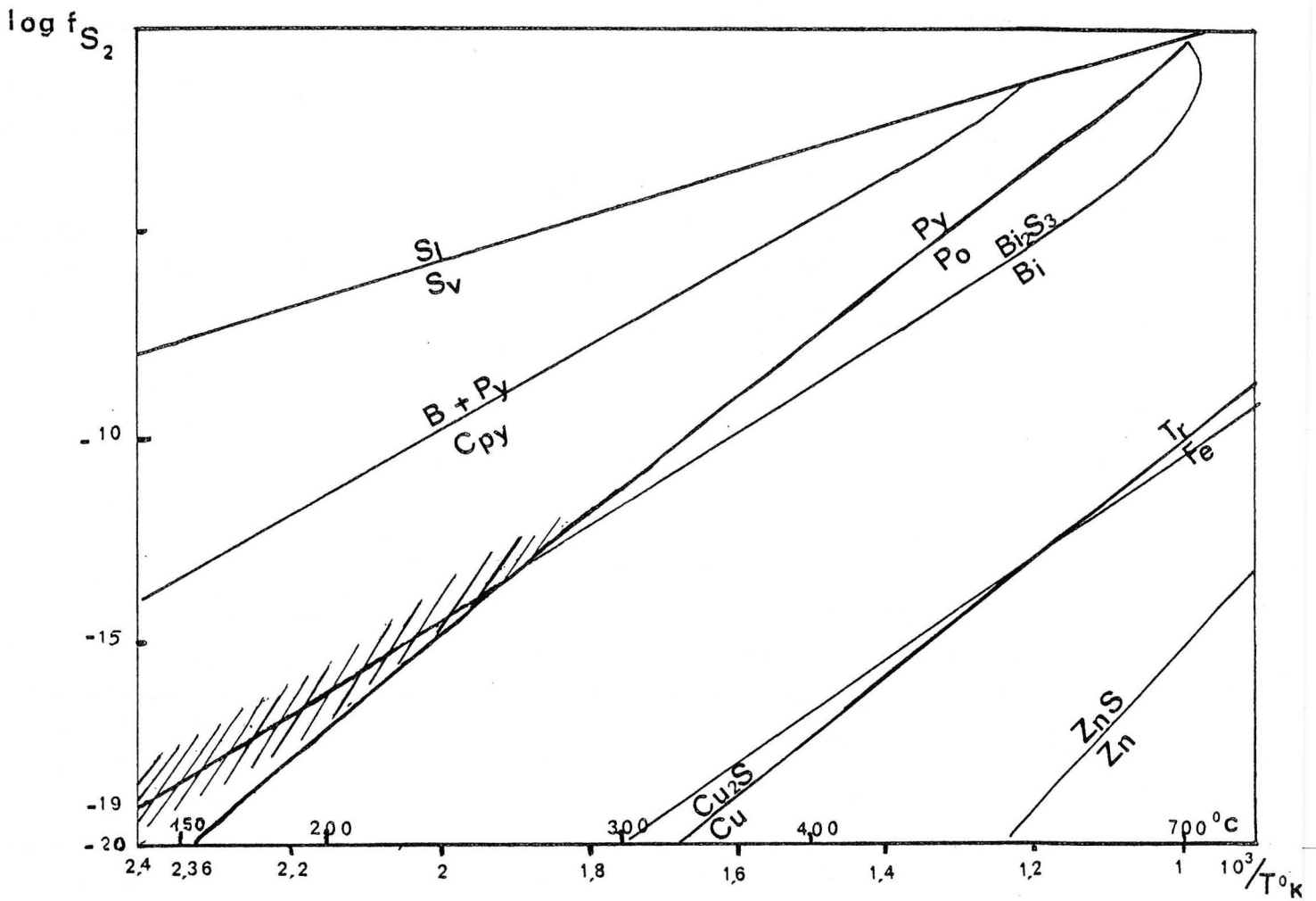
$$\frac{\partial \ln K}{\partial p} = - \frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial p} = - \frac{\Delta V^\circ}{RT}$$

ΔV° variation du volume dans la réaction envisagée

Nous utiliserons donc les diagrammes fS_2, T établis à pression ordinaire.

2. Détermination du domaine fS_2, T

Les compositions minérales des filons du Poyet et de Grézolles sont très voisines, en dehors de l'abondance de la fluorine au Poyet et de son caractère exceptionnel à Grézolles. Blende et galène dominant, accompagnées de chalcoppyrite et cuivre gris en petites quantités. La chalcoppyrite contient des îlots de pyrite, mais la pyrrhotite n'apparaît pas. Les teneurs en fer dans ces blendes de 0,5 à 1,2 % (p) correspondent, pour toute pression, température, fugacité de soufre, à l'équilibre de la blende avec la pyrite, confirmant ainsi les observations microscopiques.



Domaine de Stabilité CPy, Py
Equilibre Bismuth - Bismuthinite

d'après Barton & Skinner (1967)

Le domaine de variation fS_2 , T ainsi défini est très large puisqu'il couvre tout l'intervalle entre l'équilibre bornite + Py = chalcopryrite et l'équilibre Py = Po.

Au Poyet, nous ne disposons pas d'autres informations, mis à part l'observation de zonations en nickel dans la pyrite qui n'ont pas été analysées quantitativement; ce large domaine est heureusement réduit à Grézolles par la présence de bismuth-bismuthinite probablement en équilibre dans les galènes d'un échantillon. Cela ne prouve pas que l'équilibre existe pour tout le filon, mais on ne peut considérer comme vraisemblable que les conditions de température sont comparables. On peut utiliser également les teneurs en fer dans la blende, qui varient peu pour l'ensemble des échantillons. Sans utiliser de façon précise l'extrapolation des droites d'isoteneur en fer dans les blends en équilibre avec la pyrite (entre 300 et 500°C) (Czamanske, 1974), on peut considérer que le domaine fS_2 , T se réduit à une courbe voisine de ces droites. Si pour quelques échantillons on peut déterminer un point du domaine fS_2 , T, on dispose donc d'une relation très contraignante pour l'ensemble de la minéralisation.

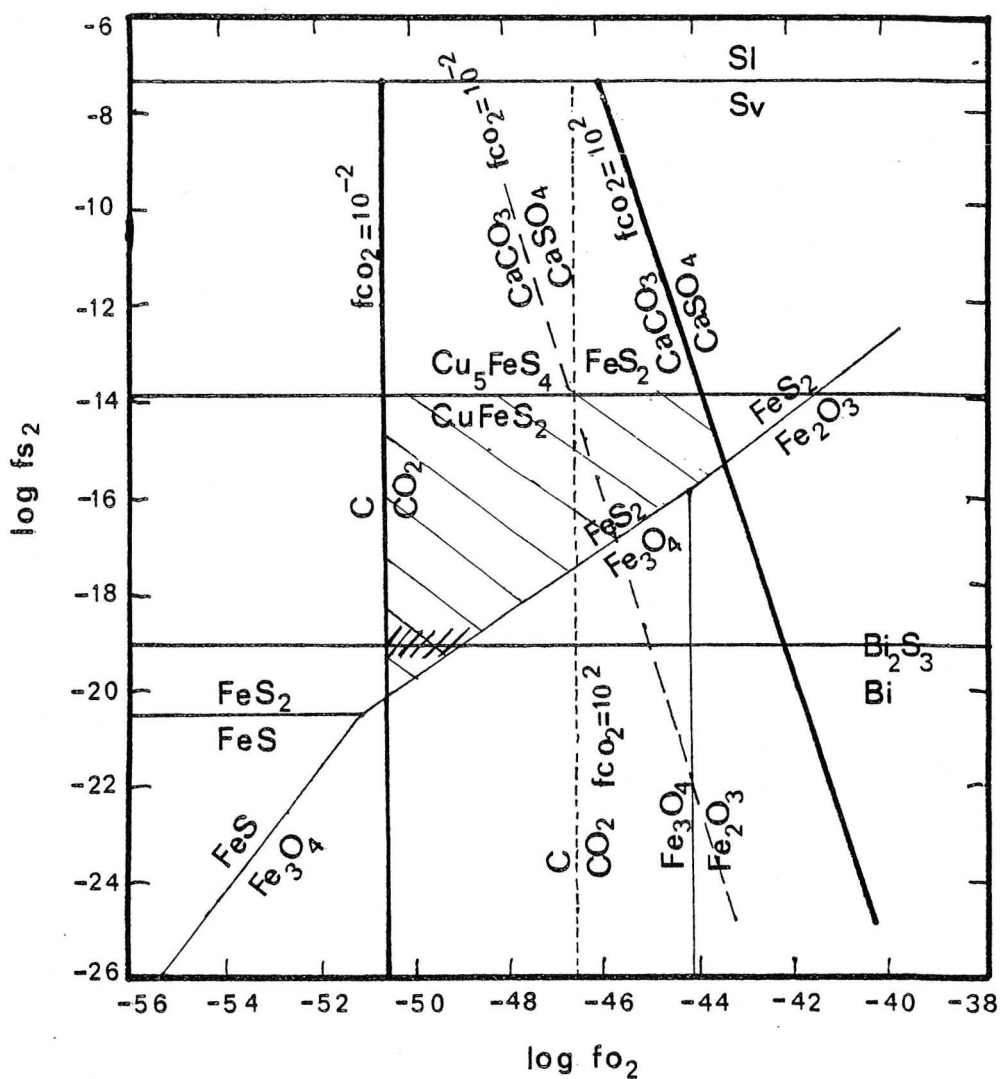
La restriction de l'équilibre bismuth-bismuthinite au domaine de stabilité de la pyrite implique un domaine de basse température (< 250° C) avec $fS_2 < 10^{-10}$.

3. Appréciation des températures

Les résultats des mesures isotopiques δS^{34} effectuées au BRGM indiquent une température de formation très basse : 150 à 200 ° à Grézolles, 130 à 280 au Poyet.

Résultats δS

| | Galène | Blende | Bl Gal | approximation de T °C |
|-----------|-----------------|-----------------|---------|-----------------------|
| Grézolles | | | | |
| R4,2 | - 1,6 | + 0,7 | + 2,3 | 300 |
| R7 | - 2,8 | + 1,8 | + 4,6 | 150 |
| R5 | - 2,3 | + 1,4 | + 3,7 | 190 |
| N18 | - 5,8 | - 1,7 | + 4,1 | 180 |
| Le Poyet | | | | |
| A766 | - 5,4 | - 0,4 | + 5 | 130 |
| A768 | - 4,8 | - 2,2 | + 2,6 | 280 |
| A722 | - 5,6 | - 2,1 | + 3,5 | 200 |
| A71 | - 2,1 | - 2,9 | ? - 0,8 | |
| A767 | - 6,2 | - 4,5 | + 1,7 | 417 |
| R8 | Galène - 5,7 | Chalco - 0,8 | + 4,9 | 100 |



Conditions de formation ; domaine f_{S_2} , f_{O_2}
 à $T = 150^\circ C$

- ////// domaine restreint par l'équilibre Bismuth-Bismuthinite (Grésolles)
- ////// domaine maximum

d'après Robinson BW et Ohmoto H (1973)

On remarque une valeur de 300‰ à Grézolles ; il est difficile de la juger aberrante ou non. Au Poyet, on peut éliminer deux mesures : l'une indique un déséquilibre ou un défaut de prélèvement, l'autre une valeur nettement trop élevée.

4. Appréciation du domaine fS_2 , fO_2 , pH

Mis à part les trois cas particuliers déjà cités, nous remarquons une bonne homogénéité entre les résultats de δS^{34} obtenus pour chaque mine. On vérifie d'ailleurs : δS^{34} galène $<$ δS^{34} blende conforme à l'ordre d'enrichissement en S^{34} par rapport au fluide initial.

Dans les blendes, la moyenne de δS^{34} est de + 0,5 à Grézolles et de - 2,5 au Poyet. C'est la première différence qui apparaisse nettement entre les deux filons. Nous allons essayer d'exprimer cette différence en fonction des paramètres thermochimiques.

Notre domaine de température correspond à celui étudié par Robinson et Ohmoto (1973). Ces auteurs constatent, après compilation des données existantes, que les limites des domaines de stabilité dans le diagramme fS_2 , fO_2 varient peu dans le domaine 100 à 250° C et peuvent s'apprécier en utilisant une température moyenne de 150° C. Le domaine des fugacités de CO_2 dans les fluides minéralisateurs, étudié par Holland, varie de 10^{-2} à 10^2 atm. La limite inférieure de fO_2 est imposée par la valeur la plus basse de l'équilibre CO_2 -C ($fCO_2 = 10^{-2}$ atm.). La limite supérieure de l'équilibre $CaCO_3/CaSO_4$ pour $fCO_2 = 10^2$ ne doit être considérée que comme indicative : en effet, la calcite notée sur certains échantillons de Grézolles est peut-être tardive et il faudrait connaître la concentration de Ca^{++} en solution.

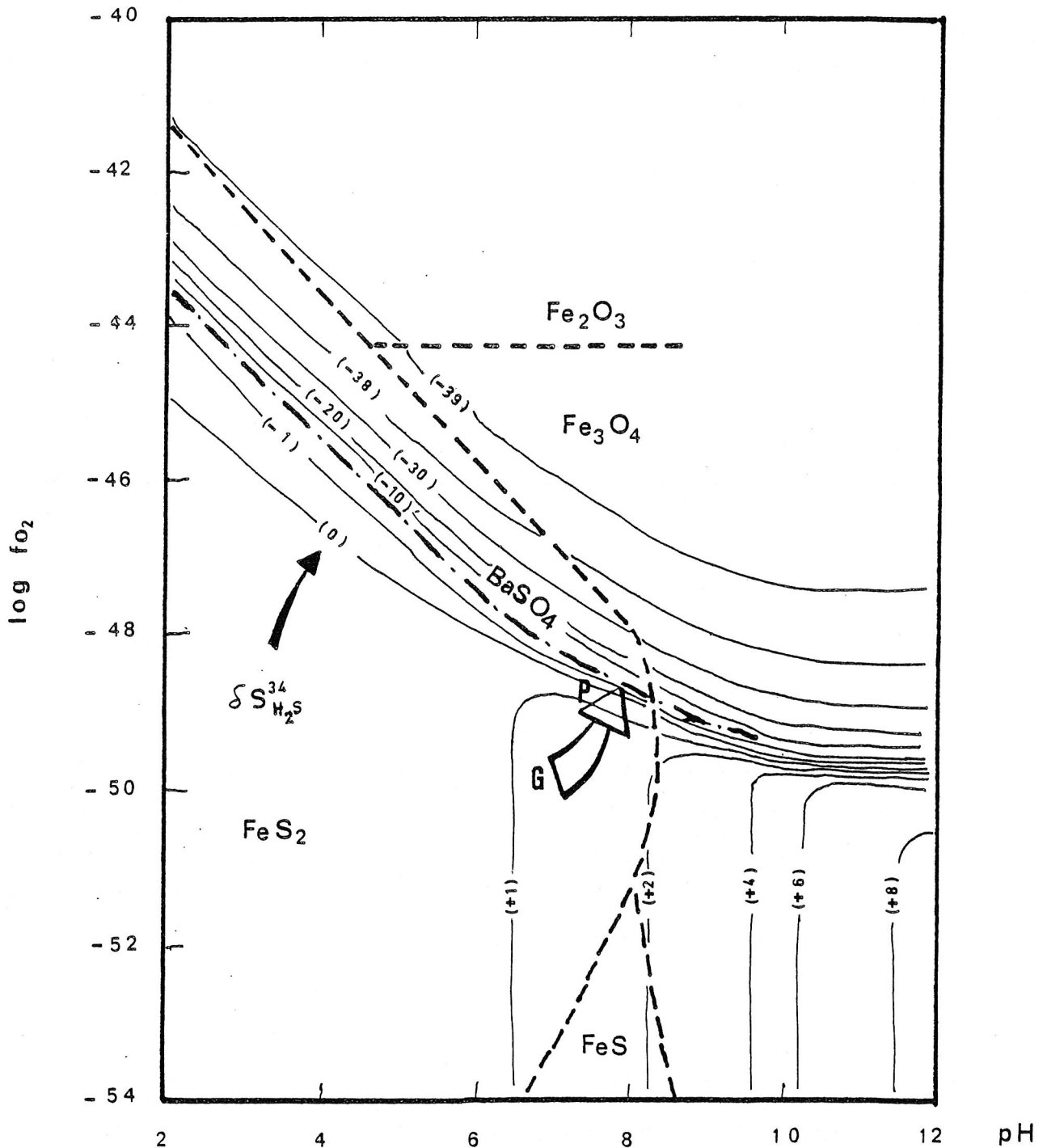
L'équilibre bismuth-bismuthite réduit considérablement le domaine des variations possibles pour fO_2/fS_2 . Pour $T = 150^\circ$ C, cet équilibre impose $fS_2 = 10^{-19}$, d'où une variation de fO_2 entre 10^{-51} (limite du graphite) et 10^{-49} (pyrite).

En dehors des conditions de l'équilibre bismuth-bismuthite, le domaine s'élargit au triangle $fS_2 = 10^{-14}$, $fO_2 = 10^{-51}$ - $fO_2 = 10^{-44}$ et $fS_2 = 10^{-21}$, $fO_2 = 10^{-53}$. Dans ces conditions, la détermination du pH en fonction de fO_2 n'a plus d'intérêt. Faute d'analyse des inclusions fluides nous ne pouvons déterminer les espèces en solutions. Le domaine des variations de ΣS entre 10^{-1} et 10^{-3} ne peut être évalué que par vraisemblance par rapport au domaine pyrite, CPy, fO_2 . Nous nous contenterons d'une interprétation qualitative des variations de δS^{34} en fonction de fO_2 , pH, en utilisant le diagramme d'Ohmoto (1972), établi pour $\Sigma S = 10^{-3}$ $T = 150^\circ$ C.



Conditions de formation : domaine f_{O_2} , pH. $T = 150^\circ C$

d'après Ohmoto. H (1973)



Une légère augmentation de f_{O_2} peut justifier qualitativement l'évolution de δS^{34} dans les blends entre Grésolles (G) et le Poyet (P) dans l'hypothèse d'un même fluide ($\delta S^{34}_{\Sigma S} = 0$)

— δS^{34} contours. les valeurs entre () sont pour H_2S avec $\delta S^{34}_{\Sigma S} = 0$
à $150^\circ C$ $\delta S^{34}_{H_2S} = 0$ correspond à $\delta S^{34}_{ZnS} = -0,9$

--- Fe-S-O limites de stabilité pour $\Sigma S = 10^{-3}$ moles/kg H_2O

-.-.- Barytine $m_{Ba^{2+}} \cdot m_{\Sigma S} = 10^{-5}$

ces valeurs sont indicatives puisque ΣS n'a pu être évalué dans le cas étudié

Enfin, une étude de l'altération de l'encaissant permettrait de déterminer ce qui tamponne le pH et donc de connaître sa valeur. Sur quelques lames minces du minerai dont nous disposons, on reconnaît quelques fragments de roches, complètement silicifiés, contenant de la séricite. Il faudrait une étude sonde pour connaître sa composition mais pour étudier l'altération de manière plus complète, il n'est pas évident qu'un échantillonnage plus poussé des haldes se révèle fructueux.

5. Interprétation des variations de δS^{34} dans les blends

Les courbes indiquées sur les diagrammes fO_2 pH représentent les valeurs d'égal enrichissement en δS^{34} prises successivement par la pyrite, à partir d'une valeur nulle pour le fluide initial.

L'enrichissement de la blende est le même que celui de la pyrite.

Le domaine $fO_2 = 10^{-51}$ à 10^{-49} permet une variation importante du pH, jusqu'à la fin de la stabilité de la pyrite. Or, pour obtenir une variation de $\delta^{34}S$ de + 3, il faut une énorme variation de pH, tout à fait incompatible avec cette limite.

La limite supérieure de fO_2 peut recouper le domaine de variations rapides de δS . Une légère augmentation de fO_2 peut alors justifier d'une diminution rapide.

Nous pouvons envisager une troisième possibilité, évoquée par Kiyosu (1977). On constate en effet que, par distillation (distillation de Rayleigh), on obtient un enrichissement de la blende (par rapport à la solution initiale) en milieu contenant H_2S , un appauvrissement en milieu HS^- .

Nous pouvons maintenant résumer les interprétations des différences de valeur de δS^{34} entre Grézolles et Le Poyet. On peut, bien sûr, envisager une solution de composition différente : la similitude des paragenèses et le peu de variation des compositions s'accorde mal avec cette hypothèse. Nous pouvons expliquer les variations à partir des considérations qualitatives précédentes. On peut considérer que la minéralisation du Poyet associée à de la fluorine est plus tardive que celle de Grézolles ou plus éloignée sur le parcours des fluides ; on doit alors expliquer un appauvrissement des blends, δS^{34} passant de + 0,5 à Grézolles à - 2,5 au Poyet. Nous retiendrons les hypothèses d'une petite augmentation de fO_2 ou d'une distillation en milieu HS^- . La solution initiale peut alors être voisine de $\delta S^{34} = 0$, valeur compatible avec origine magmatique et lessivage de roche magmatique.

| | | | | | | | | |
|---------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--|
| | La | Ce | Sm | Eu | Tb | Yb | Lu | |
| isotope | $^{140}_{La}$ | $^{141}_{Ce}$ | $^{153}_{Sm}$ | $^{152}_{Eu}$ | $^{160}_{Tb}$ | $^{175}_{Yb}$ | $^{177}_{Lu}$ | |
| période | 40,3 h | 32,5 j | 47,1 h | 12 ans | 73 j | 101 h | 6,75 j | |

irradiation sur EL_{DS}_6
 décroissance : 4,5 j

durée : 4 h
 3000 s
 étalon B224

Résultats en ppm

| | | | | | | | |
|------|------|------|-------|------|-----|------|------|
| N2 | 8,97 | 22,7 | 5,98 | 23,1 | - | 4,6 | 0,67 |
| A71 | 4,64 | - | 11,65 | 12,6 | - | 11,4 | 1,46 |
| A761 | 4,08 | 15,4 | 6,24 | 9,3 | 1,7 | 6,8 | 0,9 |
| A762 | 4,09 | 16,1 | 9,7 | 14,5 | 5,0 | 8,3 | 1,09 |
| A764 | 3,48 | - | 7,1 | 6,2 | 4,7 | 6,1 | 1,20 |
| A769 | 7,65 | 26,2 | 7,3 | 26,6 | 5,7 | 8,4 | 1,04 |
| A75 | 3,5 | 18,2 | 12,5 | 3,0 | 3,6 | 7,5 | 1,1 |
| E1 | 5,48 | 39,5 | 15,5 | 4,9 | 5,7 | 16,9 | 1,99 |

Résultats normés aux chondrites

| | | | | | | | |
|-------------------------------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| teneur moyenne des chondrites | 0,32 | 0,787 | 0,185 | 0,071 | 0,05 | 0,186 | 0,034 |
|-------------------------------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|

Résultats exprimés en $\log_{10} \frac{X \text{ éch}}{X \text{ chon}}$

| | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|
| N2 | 1,44 | 1,46 | 1,51 | 2,5 | - | 1,39 | 1,24 |
| A71 | 1,16 | - | 1,79 | 2,25 | - | 1,81 | 1,6 |
| A761 | 1,10 | 1,29 | 1,53 | 2,12 | 1,53 | 1,56 | 1,42 |
| A762 | 1,10 | 1,31 | 1,72 | 2,31 | 2 | 1,65 | 1,51 |
| A764 | 1,03 | - | 1,58 | 1,94 | 1,97 | 1,51 | 1,55 |
| A769 | 1,38 | 1,52 | 1,59 | 2,57 | 2,05 | 1,65 | 1,49 |
| A75 | 1,04 | 1,36 | 1,82 | 1,62 | 1,85 | 1,60 | 1,51 |
| E1 | 1,23 | 1,70 | 1,92 | 1,84 | 2,05 | 1,95 | 1,77 |

6 . Mise en évidence de l'influence de roches basiques par le spectre des terres rares dans la fluorine

L'analyse de la distribution des terres rares dans les fluorines comme indicateur des conditions de formation a été tentée en référence directe aux travaux de Treuil, Marchand, Joseph et Touray (1976) et aux travaux en cours de C. Grappin.

Cette analyse fournit un élément d'information sur la mine du Poyet où l'on trouve en abondance une fluorine blonde directement associée à la blende. Nous avons analysé également l'unique échantillon de fluorine trouvé à Grézolles, contenant quelques inclusions de blende.

.1. Résumé des principes

En milieu peu complexant, la distribution des terres rares dans la fluorine reflète la composition de la solution mère et, dans la mesure où le spectre des terres rares de la solution est hérité de celui de la roche mère altérée, la composition de celle-ci.

La comparaison de l'allure des spectres des fluorines avec ceux de certains types de roche fournit donc une indication sur l'origine possible de la charge en terres rares.

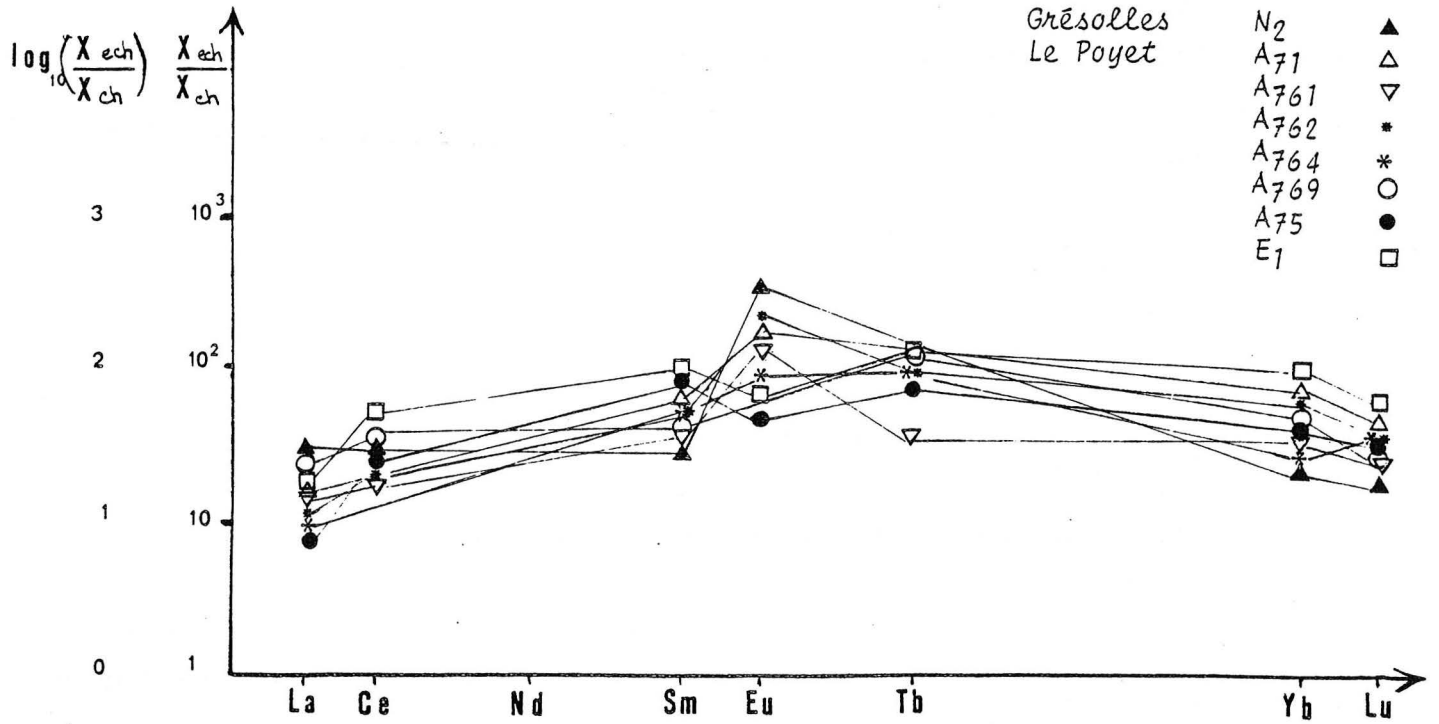
Afin de réduire l'influence de la grande variabilité des teneurs absolues à l'intérieur d'un même échantillon, on représente les spectres des terres rares, normalisés par rapport aux chondrites pour une étude générale, normalisés à la composition moyenne du gisement ou d'un échantillon suivant l'échelle d'observation.

A l'échelle du dépôt, une allure du spectre commune à l'ensemble des échantillons indique qu'ils sont issus d'une même solution et que la composition est restée relativement constante au cours du dépôt (réservoir infini). Si au contraire le dépôt s'effectue dans un réservoir fini, on constate un appauvrissement des terres lourdes au cours de la cristallisation.

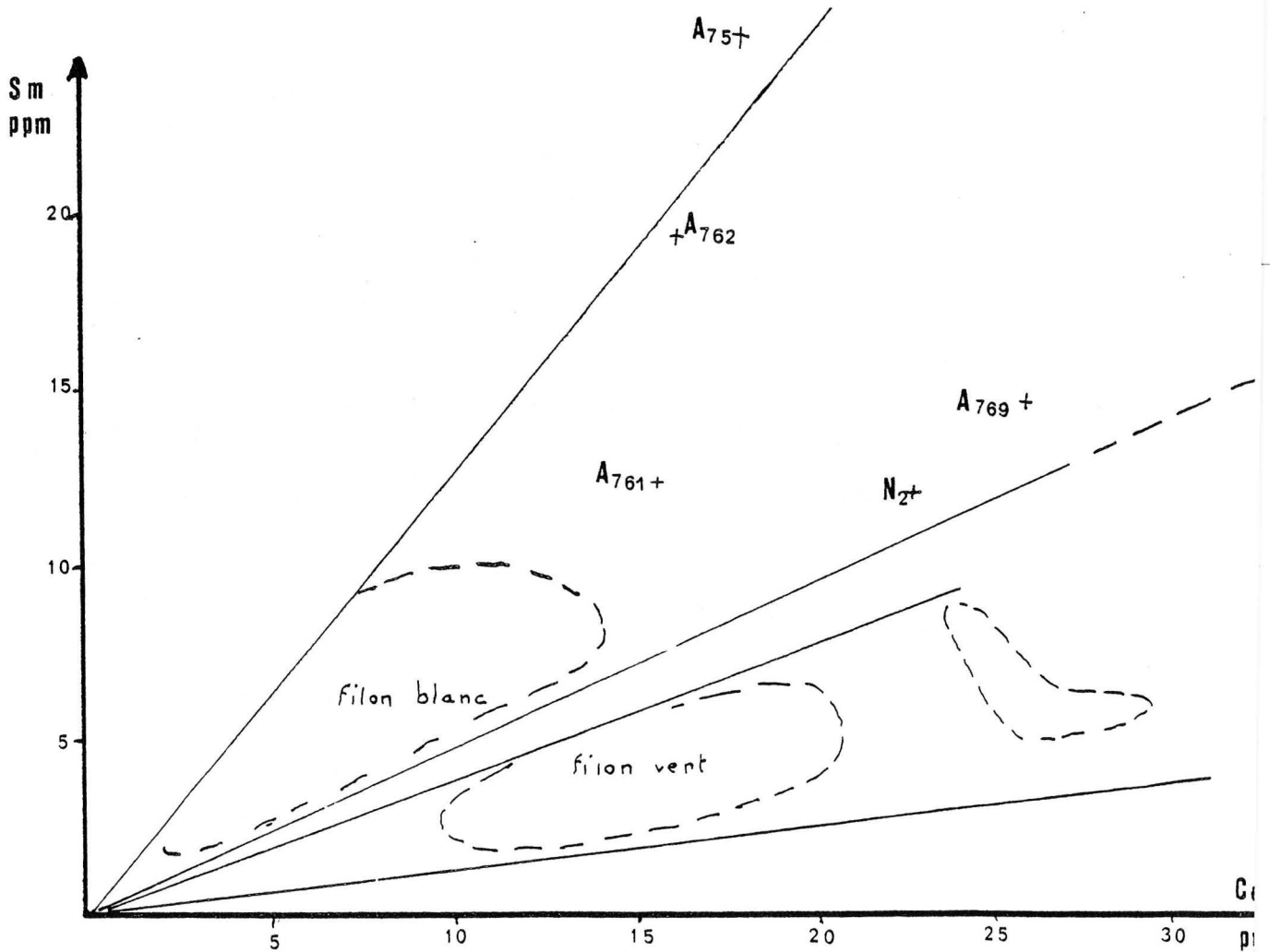
Enfin le comportement de Ce, Eu, en relation avec leur état d'oxydation, peut fournir une indication sur les conditions oxydo-réductrices du milieu de dépôt.

SPECTRE DES TERRES RARES DANS LES FLUORINES

Fluorines de Grésolles et du Poyet



Comparaison de Sm, Ce avec les filons de Maine



.2. Utilisation des résultats

Pour tous les échantillons, même celui de Grézolles, on constate une grande similitude des courbes de répartition. Mis à part deux cas où l'euporium est un peu plus faible, les courbes sont quasi parallèles. Du lanthane au lutetium, les variations sont faibles, sauf pour l'anomalie positive de l'euporium. Il n'y a pas d'enrichissement au niveau des terres rares lourdes, mais une décroissance douce de Tb à Lu.

Pour ces échantillons, on peut conclure à une seule solution de concentration constante et renouvelée.

Etant donné l'abondance des fluorures, et leur association avec la blende, nous considérerons que les échantillons du Poyet appartiennent à la venue minéralisante principale. Cette remarque est importante car elle met en évidence à Grézolles l'existence d'au moins une phase minéralisante semblable à celle du Poyet, et confirme l'interprétation envisagée à partir des variations de δS^{34} .

Dans un deuxième temps, on peut comparer ces résultats à ceux du gisement de Maine. Il paraît raisonnable de rapprocher ces analyses de celles du filon de fluorure blanche, tant du point de vue allure du spectre que du point de vue domaine défini par Sn, Ce, avec, toutefois, des valeurs absolues plus élevées. Les auteurs comparent cette répartition avec celle de roches basiques de type tholéitique. Nous ne disposons pas des éléments de la comparaison et il est sans doute imprudent de reprendre brutalement ces conclusions. Mais nous considérons qu'elles sont toutefois très cohérentes avec l'identification dans le volcanisme général basique de basaltes tholéitiques, et nous les utiliserons en tant qu'indice d'un lessivage des roches basiques commun aux deux mines. Nous confirmerons cette étude par la mise en évidence d'une similitude de comportement géochimique du cuivre et de l'indium.

Résultats normés à la moyenne des terres rares de la formation

| $\frac{\%}{\log_{10} \%}$ | Total TR | La | Ce | Sm | Eu | Tb | Yb | Lu |
|---------------------------|----------|--------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|---------------|
| N2 | 66 | 13,6 1,13 | 34 1,54 | 9 0,9 | 35 1,54 | | 6,97 0,8 | 1,01 0,006 |
| A71 | 41 | 11 1,05 | | 28 1,45 | 30 1,48 | | 3,5 0,5 | 27,5 3,3 |
| A761 | 44,5 | 9,2 0,96 | 34,6 1,5 | 14 1,15 | 20,9 1,32 | 3,8 0,58 | 15,3 1,18 | 2 0,3 |
| A762 | 58,8 | 6,9 0,84 | 27 1,4 | 16,5 1,2 | 24,6 1,39 | 8,5 2,15 | 14 1,15 | 1,85 0,2 |
| A764 | | | | | | | | |
| A769 | 82,9 | 9,2 0,96 | 31,6 1,49 | 8,8 0,94 | 32 1,5 | 6,9 0,8 | 10 1 | 1,25 0,09 |
| A75 | 49,4 | 7 0,85 | 36,5 1,56 | 25 1,4 | 6 0,78 | 7,3 0,9 | 15 1,2 | 2,2 0,35 |
| E1 | 89,9 | 6 0,78 | 44 1,6 | 17 1,2 | 5,4 0,74 | 6,3 0,8 | 18,7 1,3 | 2,21 0,34 |

CHAPITRE 3

DOSAGE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE
DE IN. CU CD. AS SB GA. AG
DANS BLENDE ET GALENE

DOSAGE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE DES
PRINCIPAUX ELEMENTS TRACES DANS LES BLENDES
ET GALÈNES (In, Cu, Cd, As, Sb, Ga, Ag)

I. METHODE D'ANALYSE

La démarche de l'analyse globale telle que nous l'avons définie consiste à caractériser le mieux possible une répartition d'éléments traces dans une blende : en premier lieu, doser l'indium jusqu'à très faible teneur, et, avec lui, un maximum d'éléments traces pour évaluer les tendances générales de leur comportement ; enfin, approcher la répartition à l'équilibre de ces éléments entre phases solides telles que blende et galène. Les résultats de cette étude devraient permettre une comparaison de deux mines par la répartition statistique des éléments traces pour chaque filon.

1. Choix de la méthode de séparation

La définition des objectifs implique deux exigences pour le mode de prélèvement en vue de l'analyse : garantir la pureté et la représentativité de la phase minérale prélevée, assurer un nombre suffisant de prélèvements pour atteindre un nombre d'analyses utilisables pour une comparaison statistique. Ces conditions éliminent tout prélèvement sur des minéraux de petite taille fortement imbriqués. L'étude du minerai de Grézolles et du Poyet révèle des plages suffisamment importantes de blende, ou de galène (ϕ 1 ou 2 cm) mais rarement des deux. Enfin, il faut éviter d'intégrer les petites inclusions de chalcopryrite et cuivre gris.

Nous avons envisagé les différents modes de séparation en fonction de ces exigences après avoir déjà éliminé une bonne moitié de l'échantillonnage trop pauvre en minerai le plus souvent.

Les séparations par liqueurs denses ont donné des résultats très moyens pour blende, quartz, fluorine, très mauvais pour la galène (attaquée par le réactif). Pour améliorer la séparation, il fallait procéder à un tri grain par grain sous le microscope avec la rapidité que l'on imagine.

Dans ces conditions, il a paru préférable d'utiliser un mode de prélèvement ponctuel par fraisage sur une section polie placée sous loupe binoculaire. Après repérage (au microscope), cerclage de surfaces monominérales, la fraise de dentiste permet de prélever localement dans un cercle de 1 ou 2 mm. En multipliant le nombre de points de prélèvements, chaque fois que le minerai le permet, on peut compenser l'incertitude sur la profondeur avec un fraisage très superficiel.

Nous évaluerons la pureté des séparations et la fiabilité des opérations en fonction des résultats d'analyse.

2. Choix de l'activation neutronique pour doser l'indium dans blendes et galènes

Nous avons vu précédemment que la qualité et la quantité du minerai imposaient un mode de prélèvement des phases sulfurées n'apportant qu'une faible quantité de matière pour l'analyse : 20 à 100 mg. Cette restriction élimine l'utilisation de la fluorescence X nécessitant au moins 1 g de poudre pour descendre à des teneurs d'environ 10 ppm.

Il fallait donc trouver une méthode d'analyse sur peu de matière offrant une sensibilité suffisante pour atteindre 0,01 ppm dans les galènes. L'activation neutronique fournit une telle sensibilité, avec un avantage considérable sur les méthodes de spectrométrie : dans le cas de blende et galène, le dosage se fait directement sur la poudre brute, sans séparation ni concentration, opérations toujours longues et délicates, exigeant de suivre les rendements pour chaque élément dosé.

Activation de l'indium

La grande sensibilité de l'analyse par activation neutronique résulte de la différence entre l'activation de l'indium et celle des éléments majeurs de l'échantillon par irradiation dans un flux de neutrons thermiques. En effet, le principe de l'analyse par activation consiste à irradier l'échantillon dans un

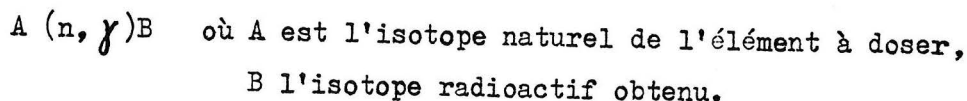
Tableau des principaux éléments traces
(In, Ga, Sb, Cu, As, Mn, Cd) dosés après irradiation
courte. Comparaison aux majeurs Zn, Pb.

| réaction A (n, γ)B | | | | | Caractéristiques de la désintégration de B | |
|--|-----------------------------|---------------------------------------|--|-------------------------|---|---------------------------------|
| A isotope naturel | % isotopique | σ_{AB} thémique en barns | B isotope radioac- tif | PA * | période T_B | énergie des pics γ (Kev) |
| $^{115}_{49}\text{In}$ | 95,7 | 150 | ^{116m}In | $1,25 \cdot 10^5$ | 54,2 mn | 417 - 1097 - 1293 |
| $^{71}_{31}\text{Ga}$ | 40 | 5 | ^{72}Ga | 155 | 14,10 h | 630 - 834 |
| $^{121}_{51}\text{Sb}$ | 57,3 | 6,2 | ^{122}Sb | 44 | 2,75 j | 564 - 692 |
| $^{63}_{29}\text{Cu}$ | 69,1 | 4,5 | ^{64}Cu | 274 | 12,8 h | 511 - 1345 |
| $^{75}_{33}\text{As}$ | 100 | 4,3 | ^{76}As | 195 | 26,3 h | 559 - 657 - 1216 - 1229 |
| $^{55}_{25}\text{Mn}$ (1) | 100 | 13,3 | ^{56}Mn | 6650 | 2,58 h | 846 - 1810 |
| $^{114}_{48}\text{Cd}$ (2) | 28,8 | 0,3 | ^{115m}Cd | 1,23 | 53,5 h | 336 - 527 |
| $^{64}_{30}\text{Zn}$ | 48,9 | 0,78 | ^{65}Zn | $7,10^{-2}$ | 243 j | 511 - 1115 |
| $^{68}_{30}\text{Zn}$ | 18,6 | 0,07 | ^{69m}Zn | 1,09 | 13,9 h | 439 |
| ^{204}Pb ^{206}Pb ^{207}Pb ^{208}Pb | 1,4 24,1 22,1 52,4 | 0,6 0,03 0,71 0,5mb | ^{205}Pb ^{207}Pb 208 209 | $3,10^{-2}$ | 1,410 ⁷ an stable stable 3,31 h | |

- (1) quelques essais
(2) dosé ensuite après irradiation longue

PA* produits d'activation en coups/s
pour 1 μg d'élément irradié 1 mn
avec $\phi = 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{s}$

flux de neutrons thermiques pour provoquer une réaction du type :



L'étude de la nature du rayonnement (en énergie et en période) permet un repérage qualitatif de l'élément, puis, par comparaison avec l'activité d'un étalon irradié dans les mêmes conditions, un dosage quantitatif sur les principales raies γ de l'élément.

Nous donnons dans le tableau p 147 les caractéristiques de la réaction (n, γ) et celles de la désintégration des isotopes obtenus. La lecture des tables montre déjà que pour 1 mn d'irradiation dans un flux thermique, les produits d'activation sont très favorables à l'indium. Nous allons détailler ce calcul.

L'activité de l'isotope B, après un temps d'irradiation t_i est donnée par la formule suivante :

$$A_B = N_A \cdot \phi \cdot \sigma_{AB} (1 - e^{-\lambda_B t_i})$$

avec : N_A = nombre d'atomes de A dans la cible

σ_{AB} = section efficace

$\lambda_B = \frac{\ln 2}{T_B}$ T_B période 1/2 vie

Il est alors facile de comparer l'activité de l'élément trace par rapport aux majeurs en fonction de ces trois facteurs.

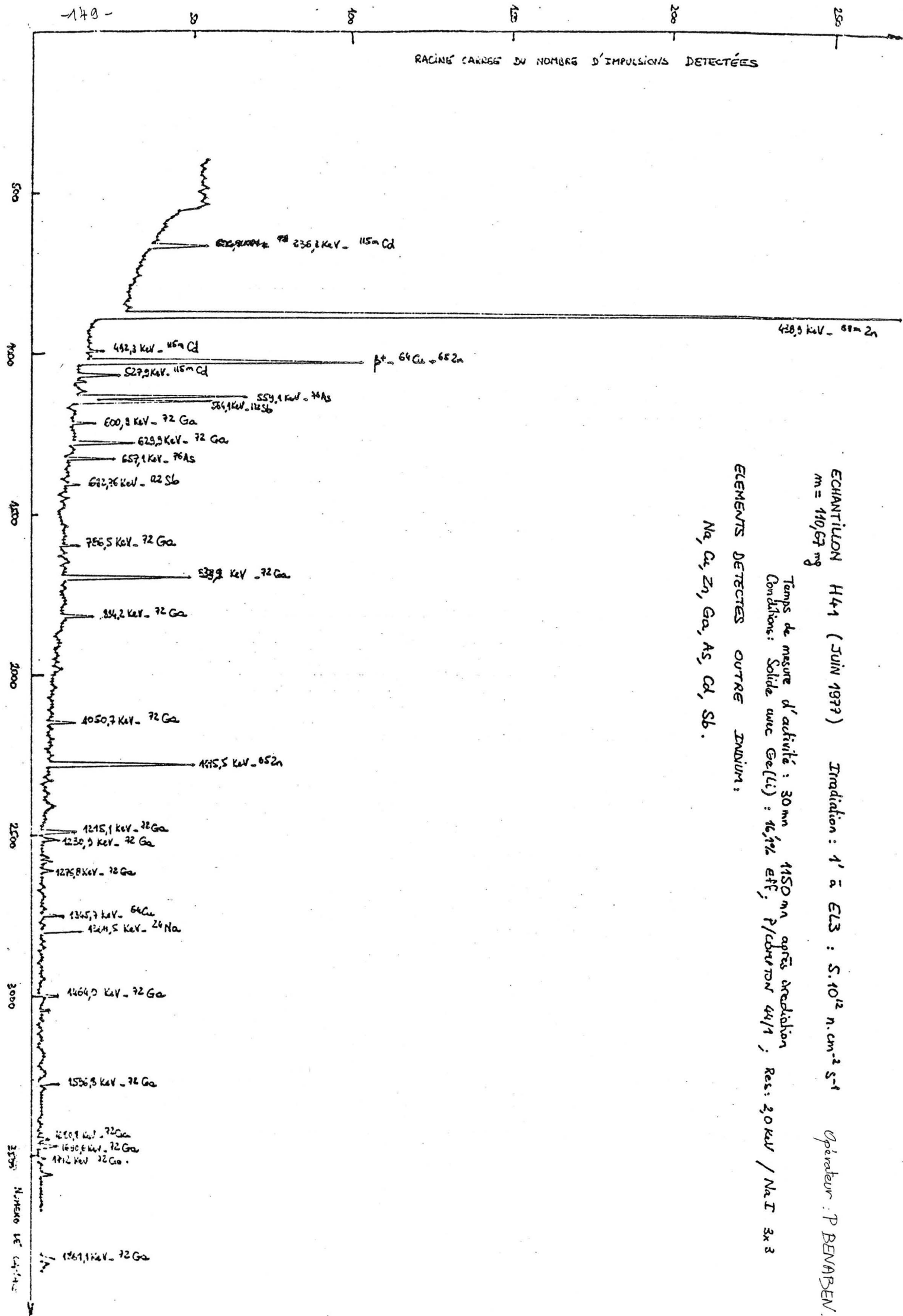
a. Teneur

Le premier facteur $\frac{N \text{ trace}}{N \text{ majeur}}$ est de l'ordre de grandeur de la teneur, multiplié par le rapport des masses atomiques. Dans le cas présent, la teneur moyenne de l'indium est environ 50 ppm dans les blends, 0,1 ppm dans les galènes, soit un facteur de 10^{-7} à 10^{-5} pour l'élément trace (à compenser).

b. Rapport des sections efficaces

Dans le tableau p 147 nous voyons que la section efficace de In est très forte (150 b) contre 0,7 b pour Zn, 0,6 b pour Pb. Ceci donne un facteur d'environ 300 en faveur de In. De plus, la réaction nucléaire touche l'isotope naturel le plus abondant pour In (95,7 %) et des isotopes représentant 18 à 20 % seulement pour Zn et Pb.

RANGÉ CARRÉ DU NOMBRE D'IMPULSIONS DÉTECTÉES



ECHANTILLON H41 (JUN 1977) Irradiation : 1' à EL3 : 5.10^{12} n. cm⁻² s⁻¹ Opérateur : P BENVEN

m = 110,67 mg
 Temps de mesure d'activité : 30 mn 1150 mn après irradiation
 Conditions: Solide avec Ge(Li) : 16,1% EFF; P/COMPTON 44/1; Res: 20 KeV / NaI 3x3

ELEMENTS DÉTECTÉS OUTRE INDIUM:
 Na, Ca, Zn, Ga, As, Cd, Sb.

3500 Numéro de série

c. Temps d'irradiation par rapport à la période de décroissance

| | | |
|--------------------|---------|---|
| ^{116m}In | 54,2 mn | Un temps d'irradiation court (environ 1 mn) favorise évidemment l'activation des périodes assez courtes comme In et élimine totalement ^{64}Zn . |
| ^{69}Zn | 13,9 h | |
| ^{65}Zn | 243 j | |

Inversement les isotopes de périodes très courtes disparaissent bien avant le comptage.

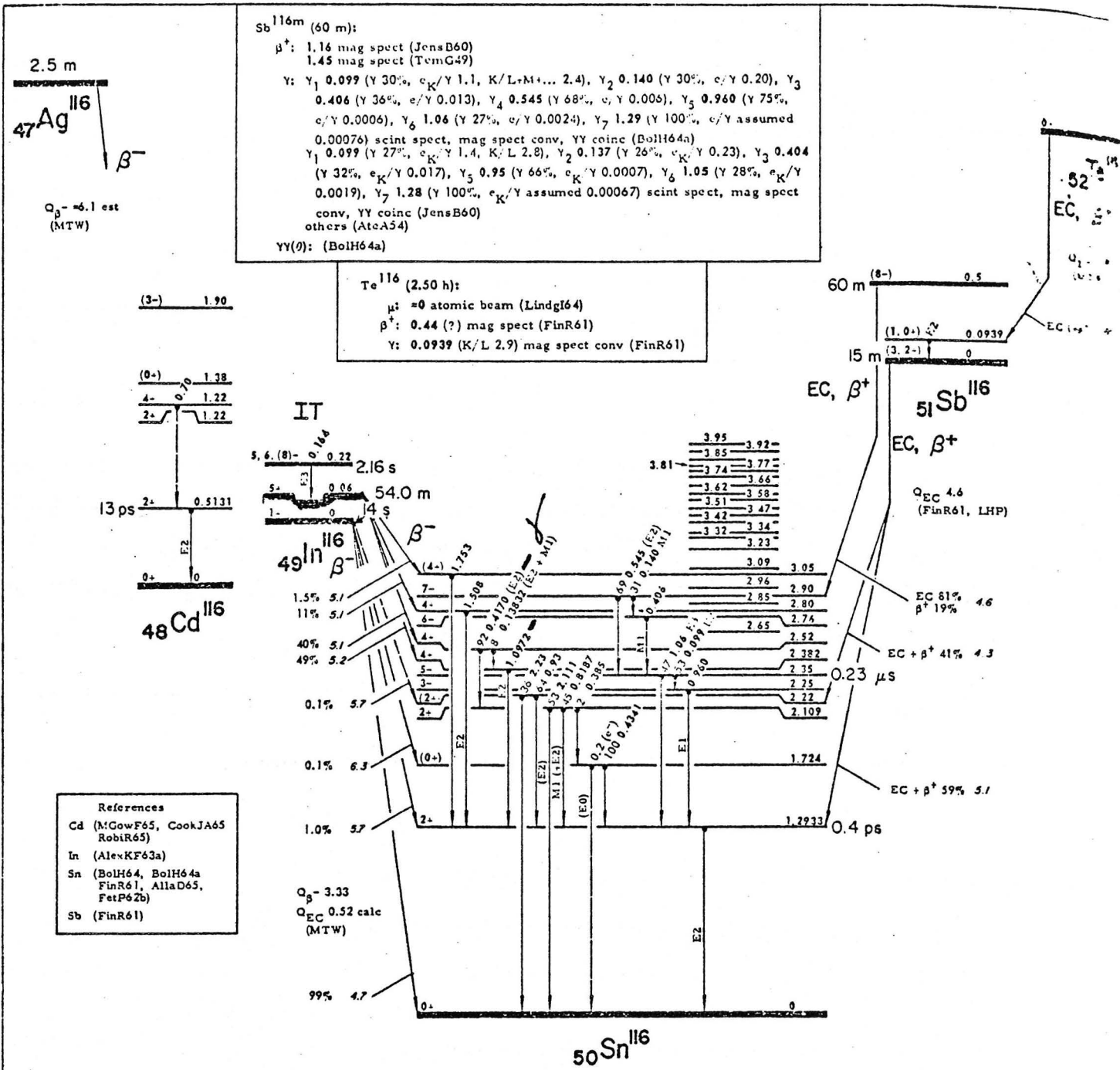
Quant à ^{69}Zn , le terme $(1 - e^{-\frac{t}{T_B}})$ est 16 fois plus faible que pour l'indium. Cet isotope reste le seul élément pouvant nuire au dosage, car l'ordre de grandeur d'activation est très voisin de celui de In. Heureusement, le pic ^{69}Zn se situe à 439 Kev et ne perturbe pas les comptages sur les pics de In (1097, 1293 Kev). Toutefois cet élément majeur intervient très vite au niveau du temps mort qui doit être inférieur à 5 % pendant le comptage. En effet, après des premiers essais à 1 mn d'irradiation, on aurait pu espérer augmenter l'activation de In en augmentant le temps d'irradiation. Le calcul a montré tout de suite que l'irradiation envisagée impliquait déjà un temps mort trop fort du fait de ^{69}Zn . Ceci n'a nullement gêné le dosage de In dont les conditions étaient bonnes à 1 mn d'irradiation.

Par contre, lors des essais pour doser Mn ($T = 2,58\text{ h}$; $\sigma = 13,3\text{ b}$), il n'a pas été possible d'obtenir une meilleure activation de cet élément.

La conclusion de la comparaison trace/majeur est donc très favorable pour In dans blende, galène. Mais il s'agit d'un cas particulier. Nous avons essayé de doser In dans la chalcopirite : le cuivre (^{64}Cu , $T = 12,8\text{ h}$; $\sigma = 4,5$) s'active suffisamment pour retarder le comptage au moment où In n'est déjà plus décelable. De même dans les roches, l'activation du sodium empêche le dosage direct. Il faudrait retourner à des procédés de séparation et de concentration des traces, où l'activation neutronique entre dans le même domaine d'utilisation que les spectrométries, avec plus de sensibilité mais moins de disponibilité. Ces dosages, d'abord envisagés, ont été abandonnés en raison de la lenteur des opérations face au nombre d'analyses nécessaires pour une approche statistique. De plus, l'intérêt d'une telle étude était assez limité dans l'environnement pétrographique des filons.

Autres éléments traces dosés dans les mêmes conditions que l'indium.

Une fois résolu le problème de dosage de In dans blendes et galènes, il a



Sb 116m (60 m):
 β^+ : 1.16 mag spect (JensB60)
 1.45 mag spect (TemG49)
 γ : γ_1 0.099 (Y 30%, e_K/γ 1.1, K/L+M+... 2.4), γ_2 0.140 (Y 30%, e/γ 0.20), γ_3 0.406 (Y 36%, e/γ 0.013), γ_4 0.545 (Y 68%, e/γ 0.005), γ_5 0.960 (Y 75%, e/γ 0.0006), γ_6 1.06 (Y 27%, e/γ 0.0024), γ_7 1.29 (Y 100%, e/γ assumed 0.00076) scint spect, mag spect conv, YY coinc (BolH64a)
 γ_1 0.099 (Y 27%, e_K/γ 1.4, K/L 2.8), γ_2 0.137 (Y 26%, e_K/γ 0.23), γ_3 0.404 (Y 32%, e_K/γ 0.017), γ_5 0.95 (Y 66%, e_K/γ 0.0007), γ_6 1.05 (Y 28%, e_K/γ 0.0019), γ_7 1.28 (Y 100%, e_K/γ assumed 0.00067) scint spect, mag spect conv, YY coinc (JensB60)
 others (AteA54)
 YY(0): (BolH64a)

Te 116 (2.50 h):
 μ : =0 atomic beam (LindgI64)
 β^+ : 0.44 (?) mag spect (FinR61)
 γ : 0.0939 (K/L 2.9) mag spect conv (FinR61)

2.5 m
 47Ag 116
 β^-
 Q_β = 6.1 est (MTW)

(3-) 1.90

(0+) 1.38
 4- 1.22
 2+ 1.22

13 ps 2+ 0.5131

48Cd 116

IT

5.6 (8-) 0.164
 2.16 s
 54.0 m
 4 s

49In 116
 β^-

1.5% 5.1
 11% 5.1
 40% 5.1
 49% 5.2

0.1% 5.7
 0.1% 6.3

1.0% 5.7

99% 4.7

Q_β = 3.33
 Q_{EC} = 0.52 calc (MTW)

50Sn 116

Cd 117 (2.4 h):
 β^- : β_1 2.23, β_2 1.79, β_3 0.65 mag spect, $\beta\gamma$ coinc (TanC66)
 β_1 2.25, β_2 1.97, β_3 1.82, β_4 0.67 scint spect, $\beta\gamma$ coinc (SharmR64)
 γ : 0.089, 0.161, 0.222, 0.273, 0.293, 0.314 (with In 117m), 0.345, 0.434, 0.462, 0.565, 0.832 (γ_{11}), 0.880, 0.947 (γ_8), 0.964 (γ_3), 1.009 ($\gamma_{0.7}$), 1.052, 1.142 (γ_8), 1.274 (γ_{11}), 1.303 (γ_{54}), 1.381 (γ_2), 1.397 (γ_6), 1.577 (γ_{46}), 1.708 (γ_{66}), 1.835 (weak, with Cd 117 or Cd 117m) semicond spect, YY, $\beta\gamma$ coinc, mag spect conv (TanC66)
 others (SharmR64, MancR65)
 YY(0): (MancR65)

Cd 117m (3.4 h):
 β^- : β_1 0.67 $\beta\gamma$ coinc (TanC66)
 β_1 0.71, β_2 0.41 $\beta\gamma$ coinc (SharmR64)
 γ : 0.089, 0.161, 0.222, 0.273, 0.293, 0.314 (with In 117m), 0.345, 0.366 (γ_{61}), 0.434, 0.462, 0.565, 0.631 (γ_2), 0.702 (γ_3), 0.715 (γ_5), 0.748 (γ_3), 0.762 (very weak), 0.832, 0.862 (γ_3), 0.880, 0.931 (γ_2), 1.029 (γ_4), 1.052, 1.065 (γ_{11}), 1.117 (γ_5), 1.165 (very weak), 1.233 (γ_3), 1.248 (γ_3), 1.260 (γ_2), 1.338 (γ_9), 1.371 (very weak), 1.408 (γ_9), 1.433 (γ_{12}), 1.562 (γ_7), 1.652 (very weak), 1.659 (very weak), 1.682 (γ_3), 1.723 (γ_9), 1.939, 1.998 (γ_{17}), 2.095 (γ_2), 2.311 (very weak), 2.319 (γ_4), 2.394 (very weak), 2.407 (very weak) semicond spect, YY, $\beta\gamma$ coinc, mag spect conv (TanC66)
 others (SharmR64, MancR65)

In 117 (44 m):
 I: 9/2 atomic beam (CamJ63)
 β^- : 0.74 mag spect (MGinC55)
 γ : 0.161, 0.565 (e/γ 0.005) mag spect conv, scint spect, $\beta\gamma$, YY coinc (MGinC55)
 others (SharmR64)
 YY(0): (MancR65a)
 0.589 level of In 117: $t_{1/2}$ 1.7×10^{-10} s delay coinc (TanC66c)
 0.659 level of In 117: $t_{1/2}$ 6.0×10^{-8} s delay coinc (TanC66c)
 0.748 level of In 117: $t_{1/2}$ 4.5×10^{-9} s delay coinc (TanC66c)

In 117m (1.93 h):
 I: 1/2 atomic beam (LindgI64)
 β^- : β_1 1.77 (f 55), β_2 1.62 (f 23) mag spect, $\beta\gamma$ coinc (MGinC55)
 β_1 1.73 mag spect (CorkJ39)
 γ : γ_2 0.314 (with IT) semicond spect (TanC66)
 γ_1 0.161 (e_K/γ 0.13, K/L+M+... 3.3), γ_2 0.311 (e_K/γ 1.3, with IT) conv, scint spect, $\beta\gamma$, YY coinc (MGinC55)
 γ_1 0.161, γ_2 0.311 (e/γ 1.5, with IT) scint spect (WolffJ61)
 γ_1 0.160, γ_2 0.312 (with IT), 0.55, 0.72 mag spect conv, scint spect (AteA52, CoryC53)

paru intéressant de recenser le plus d'éléments traces possible dans les mêmes conditions d'irradiation. Un spectre complet a montré la présence de Ga, Sb, As, Cu, Mn, Cd puis de Ag, Co, Fe, Eu en irradiation longue.

Les conditions d'irradiation favorables pour In sont moins bonnes pour ces éléments (cf. Tableau σ, T) mais ont quand même donné de bons résultats (Ga, Cu, As, Sb, Mn).

Il a été possible de jouer sur l'heure et le temps de comptage ; dans une première série de mesures, on a effectué le dosage de ces éléments 2 ou 3 h après celui de l'indium et pendant un temps assez long (3000 s, contre 900 pour In). Pour la deuxième série, tous les comptages ont été faits en même temps (de 1 à 5 h après irradiation) avec une durée de comptage moyenne (1800 s). Celle-ci a donné de meilleurs résultats, avec une précision de 1 à 10 % pour tous les éléments.

Le cadmium, par contre, se rattache aux éléments dosés après irradiations longues (2 h). Etant donné les informations trouvées sur le partage de Cd entre blende et galène, il a paru intéressant de faire ces irradiations longues sur quelques échantillons, et de doser par la même occasion Sb dans la blende, Ca, Ag, Sb dans la galène. Les échantillons sont alors comptés (30000 s) 8 à 10 jours après irradiation.

Conclusion

L'activation neutronique permet un dosage rapide, sensible et précis de l'indium dans blendes et galènes.

Nous donnons l'évaluation de cette précision dans le paragraphe "discussion des résultats et calculs d'erreur". La méthode donne également le dosage simultané d'une dizaine d'éléments (In, Ga, Cu, As, Sb, Mn - (Cd, Co, As, Zn/Pbs) qui permettront une comparaison avec les nombreuses études sur ce sujet.

3. Organisation pratique des analyses

A. Préparation des échantillons pour irradiation

La poudre prélevée (~ 50 mg) est emballée dans une petite enveloppe de

papier d'aluminium, par pliage jusqu'à la taille d'un carré de 1/2 cm. L'étalon est préparé par dépôt sur papier filtre d'une solution à la teneur voulue de l'élément à doser. Pour obtenir une surface semblable à celle des échantillons, le papier filtre est plié de la même façon dans du papier aluminium. Tous les échantillons sont ensuite placés dans une navette de polyéthylène envoyée à l'irradiation : 1 mm sur EL_3 ($6 \cdot 10^{12}$ n/cm²/s) pour irradiations courtes.

B. Dispositif de comptage

Au retour de la pile, la navette est stockée jusqu'à décroissance suffisante de la radioactivité (< 100 mrad).

On voit ici l'intérêt d'avoir des échantillons d'activités semblables sous peine de ne pouvoir sortir l'ensemble pour un seul individu trop actif.

La poudre est ensuite transvasée dans un petit récipient à fond conique qui, après pesée, servira au comptage.

B.1. Chaîne de détection

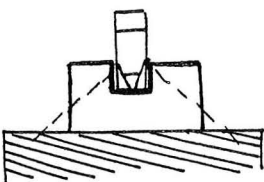
Dans le cas présent, le détecteur est constitué par un cristal semi conducteur au Germanium Lithium. L'amplitude du signal est proportionnelle à l'énergie perdue par le rayonnement incident. Le nombre d'impulsions donne ensuite l'intensité du rayonnement à l'énergie correspondante. Ces informations sont stockées par canaux d'environ 0,5 Kev (4000 canaux), puis imprimées et dépouillées à la main.

L'échantillon est placé, soit directement sur le détecteur, soit sur un support en polyéthylène de façon à ce que l'échantillon le plus actif ne provoque pas un temps mort supérieur à 5 % au moment du comptage.

B.2. Géométrie du comptage

Le nombre de photons reçus par le détecteur est fonction de l'angle solide Ω d'où l'échantillon "voit" le détecteur ; il faut donc que la géométrie du comptage soit la même pour tous les échantillons et étalons d'une navette :

même forme
même support.



Il y a donc un problème au niveau de l'étalon réalisé par dépôt sur papier filtre. Le papier tassé au fond du récipient occupe un volume légèrement différent.

C.1. Limite de détection

La teneur limite décelable varie en fonction du bruit de fond (F).

L'intensité limite considérée comme aire décelable est donnée par la formule de Curie :

l = aire limite au dessus de laquelle le pic pourrait être décelé et compté

$$l = 4,65 \sqrt{F}$$

Ceci donne une teneur limite en fonction de la masse de l'échantillon et des caractéristiques de l'étalon.

Ces teneurs limites sont intéressantes pour le dosage des galènes où les éléments dosés sont en très petites quantités.

Dans les meilleurs cas, on peut annoncer les teneurs limites suivantes :

| | |
|------------------|--------------------------------------|
| 0,01 ppm pour In | Les conditions sont donc bonnes pour |
| 30 ppm Cd | l'indium mais pas pour les autres |
| 5 ppm As | éléments (même après re irradiation |
| 0,5(0,1)ppm Ga | pour le cadmium). |
| 30 ppm Zn | |

C.2. Incertitude statistique

Le calcul d'incertitude sur l'aire nette du pic utilise simplement le calcul de l'écart type pour une loi de Poisson ($\sigma^2 = \bar{X}$)

soit S_n surface nette
 S_t surface totale
 F bruit de fond

$$S_n = S_t - F$$

$$\sigma_{S_n}^2 = \sigma_{S_t}^2 + \sigma_F^2 = S_t + F$$

d'où une estimation de l'incertitude pour un intervalle de confiance à 68 %

$$\text{intervalle } \pm \sigma \quad \frac{\Delta S_n}{S} = \frac{\sqrt{S_t + F}}{S_n}$$

On peut également faire le calcul sur plusieurs pics du même élément et prendre moyenne et écart type expérimentaux.

Dans les conditions de mesure on trouve une incertitude inférieure à 5 % dès que la teneur en indium dépasse 5 ppm. A 50 ppm l'incertitude est inférieure à 2 %.

Pour les galènes (In ~ 0,05 ppm ou limite) même après irradiation de 20 mm, l'incertitude reste supérieure à 10 %.

Pour les autres éléments, on peut annoncer :

. dans les blendes :

5 à 10 % pour As, Sb, Ga, Mn (sauf en petites quantités)
5 % pour Cu
1 % pour Zn
2 à 5 % pour Cd
plus de 10 % pour Ag

. dans les galènes :

beaucoup
plus de 10 % pour In, (Cd), Ga, Mn
moins de 1 % pour Cu, Sb, As
environ 5 % pour Ag

C.3. Pureté des séparations

Nous prendrons l'exemple de la galène N9 citée dans le tableau

(In) = 0,012 ppm prélevée en même temps qu'une blende.

(Zn) = 0,024 %

La teneur en In de la blende prélevée en même temps est de 377 ppm.

Prenons l'hypothèse pessimiste que la teneur en In de la galène est due à une pollution en blende, la teneur en blende dans la galène pouvant apporter cette quantité d'indium serait alors de $3 \cdot 10^{-3}$ %, soit une concentration en Zn de $2 \cdot 10^{-3}$ %, inférieure à la limite de détection.

Nous pouvons donc noter la qualité de la séparation par fraisage. Certains échantillons sont moins "réussis", mais le contrôle de teneur en Zn permet de les éliminer.

Il faut remarquer que si la teneur en indium dans la galène est inférieure à celle qui pourrait être induite par une impureté de blende, il est alors impossible d'attribuer cette teneur à l'une plutôt qu'à l'autre. Cette difficulté paraît inhérente au dosage des traces à très faible teneur. On peut supposer que la teneur réelle de la galène est encore plus faible que la valeur trouvée.

C.4. Fiabilité

La répétitivité de l'analyse par activation sur une poudre partagée se vérifie aisément dans un intervalle inférieur à l'incertitude annoncée.

La répétitivité des prélèvements est bien moins bonne et plus difficile à

contrôler. Nous donnons le résultat de ces contrôles pour le dosage de l'indium. Outre l'élimination de valeurs jugées aberrantes sur diagramme ou sur histogramme, nous avons essayé d'utiliser un test sur les petites séries de mesures, préconisé par Dugain et Michaut du Centre de recherches d'aluminium de Péchiney. Il s'agit du test de Dixon utilisant la notion d'étendue. Les auteurs justifient l'utilisation de l'étendue plus par une comparaison pratique avec d'autres méthodes que par une démonstration théorique. Nous nous contenterons de l'utiliser à titre indicatif.

Sur quelques échantillons, les prélèvements ont été répétés deux, trois ou cinq fois. On classe les valeurs par ordre croissant et on admet la valeur supérieure (ou inférieure) comme aberrante si $\frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} > r(\alpha)$, valeur tabulée en fonction de n et du seuil de probabilité ($\alpha = 0,05 \%$). Ce test permet seulement de rejeter une valeur sur une série de mesures. Pour des dosages répétés cinq fois (H4,1 Grézolles), les résultats sont tous admissibles. Pour des dosages répétés deux ou trois fois, le test paraît un peu optimiste car il n'élimine aucune valeur. Par exemple les dosages de l'échantillon N18 sont très différents aussi bien pour In que pour Sb, Cu. Si on peut supposer une pollution pour le cuivre et l'antimoine, il est difficile de le faire pour l'indium qui est à sa teneur la plus forte dans la blende.

On voit donc qu'il faut tenir compte de l'hétérogénéité de certains échantillons ; dans le classement des valeurs pour la construction des droites de Henry, nous avons donc considéré certain dosages de prélèvements différents comme des échantillons distincts ; par contre, les dosages d'une même poudre ont été rassemblés sous une même moyenne. Quant à la notion de résultat anormal, elle sera discutée suivant les cas particuliers.

La notion d'hétérogénéité des échantillons analysés globalement montre qu'il ne faut pas essayer d'annoncer une précision illusoire sur l'ensemble des opérations.

| Ex | H4,1 | pour In |
|----|------|---------|
| | a | 132 ppm |
| | b | 117 ppm |
| | c | 77 ppm |
| | d | 100 ppm |
| | e | 97 ppm |

(a et b), (c,d,e) représentent deux prélèvements.

Estimation de l'écart type :
 par l'étendue : 22
 par le calcul normal : 21
 moyenne arithmétique : 105 ppm

test de Dixon : $r(0,05) = 0,642$ pour $n = 5$
 on trouve $r_n = 0,27$
 $r_1 = 0,36$

on peut conclure à une bonne homogénéité du lot de mesures.

Conclusion

Nous pouvons maintenant faire le bilan de l'"outil" : activation neutronique. Il présente deux avantages principaux sur les autres méthodes d'analyse :

- Tout d'abord les dosages s'effectuent facilement sur une poudre brute de façon assez rapide : il faut trois jours de comptage pour doser environ 15 blendes et 6 galènes (seul le cas de l'argent et du cadmium demande une plus longue attente). C'est la préparation qui ralentit les opérations : au moins deux semaines pour l'examen des sections polies et le fraisage. Il faut compter aussi une semaine pour le dépouillement des comptages de tous les éléments dosés.

- Le deuxième avantage est bien sûr la grande sensibilité de la méthode pour l'indium.

On voit donc que pour un minerai abondant il serait facile de faire un grand nombre d'analyses blende-galène par activation neutronique en fonction naturellement des disponibilités des compteurs.

Nous allons étudier maintenant les résultats que nous avons pu obtenir en fonction des limitations imposées par la qualité du minerai à étudier.

II. ETUDE DES ELEMENTS TRACES In, Cu, Cd, As, Sb, Ga, Ag DANS LES BLENDES DE GREZOILLES ET DU POYET

Au stade de l'observation et de l'étude de ces blendes, nous cherchons à tirer le maximum d'informations des résultats obtenus par activation neutronique. Ces données permettent d'étudier les variations de chaque élément trace, son comportement vis à vis des autres et, en particulier, celui de l'indium qui était l'objectif premier de cette étude. Ces informations apportent en outre les termes d'une comparaison entre les deux mines. Une fois collectés tous les renseignements disponibles sur la minéralisation, nous essaierons de rattacher le comportement des éléments traces aux conditions de formation de la blende.

Dans ce chapitre, nous avons été amenés à utiliser quelques méthodes statistiques classiques pour comparer des séries de résultats. En raison des limitations en nombre imposées par l'échantillonnage des haldes, nous sommes conscients d'être à la limite d'application de ces méthodes. Aussi ne chercherons-nous pas à

établir des modèles rigoureux, mais simplement à utiliser ces méthodes comme des moyens d'étudier la réalité en tenant compte des interprétations les plus simples.

1. Teneurs en indium dans les blendes

Une première façon simple de visualiser l'allure d'une population consiste à tracer les histogrammes de fréquence p_{184} en fonction des classes de teneurs. Les histogrammes à 10 classes de Grézolles et du Poyet ont des pas assez voisins pour être comparables (47,6 et 41,70 ppm).

L'allure de l'histogramme de Grézolles suggère une séparation en deux populations : une population anormale à forte teneur ($\gg 300$ ppm), une population "ordinaire" autour de 120 ppm. La notion de coupure d'anomalie est le plus souvent intuitive en dépit des tentatives de justification qu'on peut trouver.

Au Poyet, la notion d'anomalie est très incertaine puisque un seul échantillon vient créer une anomalie de même type qu'à Grézolles (A63 : 440 ppm).

Les autres analyses viennent toutes se placer dans les trois premières classes de l'histogramme ; l'écart avec l'unique valeur anormale est en partie responsable de ce "tassement", mais il traduit effectivement une grande homogénéité des teneurs. On peut l'attribuer à une carence de l'échantillonnage, soit en qualité, les échantillons représenteraient une même portion du filon, soit en quantité par insuffisance du nombre d'échantillons.

Une fois mis à part les valeurs anormales, nous avons essayé de comparer les populations ordinaires, sachant qu'elles ont toutes deux le même maximum de fréquence (100 ppm). Etant donné l'allure dissymétrique de l'histogramme de Grézolles, nous avons cherché, à titre indicatif, si la répartition des teneurs s'ajustait à une loi lognormale ainsi qu'il en est fait état fréquemment pour les éléments traces. L'ajustement s'est révélé étonnamment bon pour presque tous les éléments dosés. Nous n'avons pas trouvé d'interprétation physique à ce comportement : tout au plus peut-on dire qu'un loi lognormale traduit les variations d'une cause inconnue par des effets cumulatifs. Si on relie la teneur en élément trace au potentiel chimique, on écrit :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i^{\nu_i}$$

avec $\gamma_i = \gamma_i^\infty$ pour une solution infiniment diluée.

μ est alors une variable aléatoire qu'on peut considérer comme résultant d'une multitude de causes petites et indépendantes ; d'après Kolmogorov, une telle variable suivra une loi normale. Ceci est cohérent avec la loi lognormale constatée sur les teneurs, mais n'apporte pas de justification.

Il est commode de représenter l'ajustement par la droite de Henry en construisant point par point le diagramme des fréquences cumulées sur papier Gauss-logarithmique.

Le cas de l'indium est justement le cas le plus complexe (p¹⁸⁸). L'allure de la distribution à Grézolles montre une forme en S caractéristique d'un mélange de deux lois lognormales. La méthode de séparation de ces deux populations n'est pas définie de façon simple, aussi nous contenterons-nous de la séparation suggérée intuitivement à 300 ppm par les diagrammes (p¹⁹²⁻¹⁹³) et les histogrammes (p¹⁸⁴).

Si nous négligeons cette anomalie, la population ordinaire s'ajuste assez bien à la loi lognormale.

Le cas du Poyet est particulier car la courbe obtenue s'accorde mal à la loi lognormale ; de même l'histogramme montrait une forme très différente de la courbe dissymétrique.

Les arguments dont nous disposons ne nous permettent pas de caractériser la distribution du Poyet ; on peut former l'hypothèse de zones riches en indium, irrégulières et isolées dans la blende, comme le suggèrent les passages à la sonde.

Sans faire d'hypothèse sur la nature de la loi de répartition, on peut essayer une comparaison par la méthode χ^2 avec prudence toujours en raison du nombre d'échantillons. Comme on pouvait s'y attendre, le test ne met pas en valeur de différence significative entre les deux mines.

La conclusion de la comparaison des teneurs en indium est donc très modeste. L'anomalie à forte teneur est mieux représentée à Grézolles qu'au Poyet ; les populations "ordinaires" sont en ordre de grandeur assez semblables, mais leurs répartitions diffèrent : celle de Grézolles s'accorde bien à une loi lognormale, tandis que celle du Poyet montre un tassement autour de 100-200 ppm. Nous essayerons de compléter l'étude comparée du comportement de l'indium en faisant intervenir les autres éléments traces.

2. Cortège des éléments traces : Cd, Cu, As, Sb, Ga, Ag, Mn

a. Etude générale

Nous avons dosé sur l'ensemble des échantillons : Cu, As, Sb, Ga. (p 182)
 Pour Cd, Ag il a fallu réirradier les échantillons et la première série n'a pu être réutilisée. Quant au dosage du manganèse, il a été simplement essayé sur les dernières navettes.

Le tracé sur papier Gauss-logarithmique des fréquences cumulées p 188-181 montre, pour tous ces éléments, un alignement très correct suivant les droites de Henry. La représentation des populations des deux mines pour un même élément met en évidence des droites quasi parallèles, c'est à dire qu'il existe une translation en logarithme permettant de passer de l'une à l'autre. Ceci est valable pour tous les éléments sauf le cuivre où les populations sont confondues.

| | médianes | | k = m _s /m _p |
|----|--------------|--------------|---------------------------------------|
| | Grézolles | Poyet | |
| As | 500 120 | 300 100 | 1,66 |
| Ga | 300 40 | 380 60 | 0,79 |
| Sb | 1500 500 | 2000 700 | 0,75 |
| Ag | 90 25 | 110 35 | 0,82 |
| Cd | 8000 1000 | 4000 1000 | 2 |

On peut donc trouver un coefficient multiplicatif permettant, par élément, de passer des teneurs d'une mine à l'autre. Ce parallélisme signifie également que les écarts types (en log) sont peu différents, c'est à dire que le domaine de variation du potentiel chimique autour de sa moyenne est le même. Le parallélisme est bien vérifié pour Ga, As (p 190) ; pour Sb, Ag, Cd (p 189, 194), c'est plus approximatif.

Ces différences d'ordre de grandeur entre mines sont bien visibles sur les diagrammes des éléments pris deux à deux (Ga, As et Ga, Cu en particulier).

b. Cas du cuivre

Le comportement du cuivre se distingue par sa similitude entre les deux mines : les deux répartitions se représentent par la même droite de Henry, et l'ajustement est très bon. Ces constatations fournissent deux arguments pour rejeter l'hypothèse selon laquelle la teneur en cuivre mesurée serait due à la présence irrégulière d'inclusions de chalcopryrite ou de cuivre gris. En effet, un prélèvement au hasard d'impuretés se traduirait par un effet additif brutal sur la teneur : la composition d'une loi lognormale et d'une loi additive ne pourrait donner une loi

lognormale ; de plus, pour retrouver exactement la même répartition sur les deux mines, il faudrait que les effets de la répartition des teneurs, ajoutés au hasard du prélèvement, aient le même résultat, ce qui paraît fort improbable.

Nous considérerons donc que les teneurs mesurées représentent soit la teneur en solution solide dans la blende, soit la teneur due à une répartition uniforme de micro-inclusions, et que les relations constatées entre les éléments caractérisent bien le minéral analysé (la blende dans ce cas).

c. Comportement de l'indium en fonction de
Cu, Ga, As, Sb, Ag, Cd

Nous avons représenté sur les diagrammes (p 192-193) les concentrations des éléments analysés pris deux par deux.

Après avoir considéré l'indium en fonction de chaque élément, on peut noter quelques particularités.

Le diagramme In, Cu (p 192) met en valeur un comportement différent pour la population à haute teneur en indium et pour celle qualifiée d'ordinaire. Au niveau de cette population on remarque en effet que la teneur en indium augmente avec celle en cuivre. La droite portée sur le diagramme n'indique que cette tendance et pas plus. Nous avons calculé (à titre indicatif) le coefficient de corrélation ρ et les droites de régression pour la population ordinaire seulement :

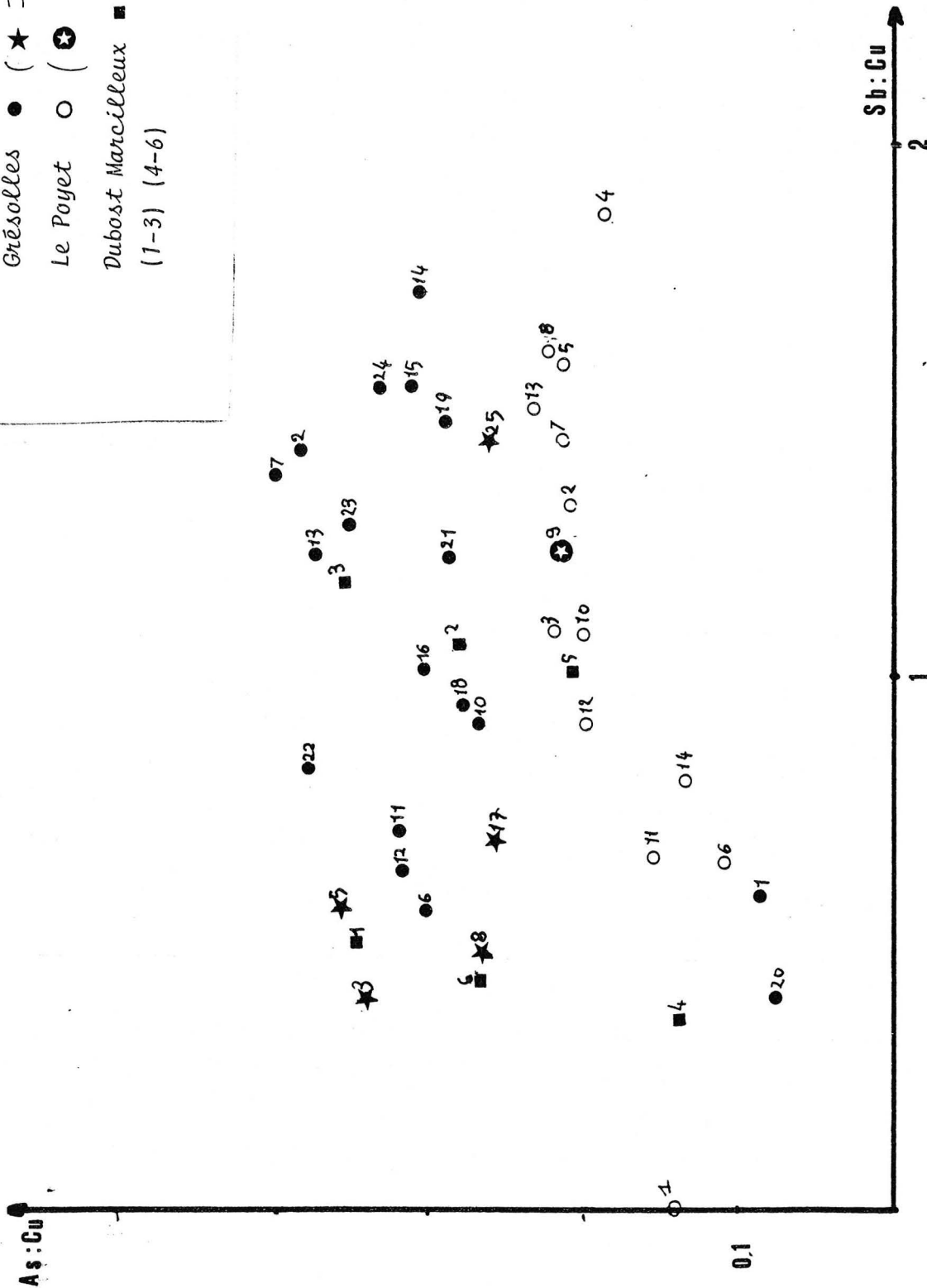
à Grézolles : $\rho = 0,38 \quad y_{\text{In}} = 0,28 x_{\text{Cu}} - 341$

au Poyet : $\rho = 0,53 \quad y_{\text{In}} = 0,18 x_{\text{Cu}} - 210$

On ne peut parler de corrélation significative avec de tels coefficients, mais la tendance à une corrélation positive entre In et Cu est intéressante. De plus on remarque que les échantillons riches en indium n'ont pas une teneur en cuivre supérieure aux autres. Sans faire de suppositions sur l'apparition d'une phase à indium, il est tentant de proposer un agencement différent de ces deux éléments pour les deux types d'échantillons.

Le diagramme Ga, As permet de noter un autre point particulier : les échantillons des deux mines définissent des domaines séparés à l'exception de l'unique point du Poyet doté d'une forte teneur en indium. Il se trouve situé avec les

Grésolles ● (★ In > 300ppm)
 Le Poyet ○ (★ " "
 Dubost Marcilleux ■
 (1-3) (4-6)



échantillons à haute teneur de Grézolles. On peut donc penser que les répartitions de Ga et In ne sont pas indifférentes même s'il n'a pas été possible de mettre cette relation en évidence.

d. Comportement de Cu, As, Sb, Ga

• Gallium

Outre la remarque du faible domaine de variation du gallium sur l'ensemble des blends, il y a peu de renseignements sur le comportement de cet élément. Nous avons déjà noté des teneurs légèrement supérieures au Poyet avec un coefficient multiplicateur de 0,79 entre les deux populations, ainsi que la séparation en domaines distincts pour Ga, As (196) ; ces domaines sont plus confus en ce qui concerne Ga, Cu et Ga, Sb (197) . On peut noter toutefois à Grézolles une corrélation positive entre gallium et cuivre qui n'apparaît pas au Poyet ; le calcul du coefficient de corrélation donne une valeur acceptable en précisant qu'on a éliminé les points paraissant aberrants sur le diagramme.

On trouve :

$$\rho(\text{Ga, Cu}) = 0,6 \quad y_{\text{Ga}} = 0,07 x_{\text{Cu}} + 167$$

• Arsenic, antimoine, cuivre

Nous avons groupé ces éléments en raison des corrélations qui sont apparues entre eux. Nous commencerons par le couple de variables le moins intéressant : Sb, Cu pour lesquelles les corrélations sont trop faibles pour être significatives (0,3 à Grézolles, 0,5 au Poyet) : dans l'ensemble les teneurs en Sb sont plus fortes au Poyet, mais pour cet élément le coefficient multiplicateur est assez approximatif.

Les variables As, Sb sont plus intéressantes : leurs comportements sont différents pour les deux mines. A Grézolles, les points représentatifs sont très dispersés ; il n'apparaît pas de tendance ($\rho = 0,29$) ; par contre, ceux du Poyet sont assez bien alignés et confirment l'existence d'une corrélation positive As, Sb dans ce cas là ($\rho = 0,8$). Le couple As, Cu montre le même comportement pour les deux mines ; on peut calculer les coefficients de corrélation et les droites de régression :

| | | |
|-------------|---|---------------|
| à Grézolles | $y_{\text{As}} = 0,26 x_{\text{Cu}} + 97$ | $\rho = 0,79$ |
| au Poyet | $y_{\text{As}} = 0,2 x_{\text{Cu}} + 6$ | $\rho = 0,78$ |

Il faut noter enfin que les échantillons riches en indium ont un comportement semblable à celui de la population moyenne pour les trois éléments étudiés, ce qui confirme l'indépendance de l'indium à leur égard.

Comme nous avons éliminé l'hypothèse d'inclusions majeures de chalcoppyrite ou de cuivre gris, nous devons considérer les relations entre ces trois éléments comme caractéristiques de leur solubilité globale dans la blende. Les proportions Cu/As correspondent quand même à celles d'un cuivre gris qui serait proche du pôle tennantite à Grézolles (As plus élevé, pas de relation As Sb), qui contiendrait un pourcentage constant de Sb au Poyet (les rapports Cu/As et As/Sb sont presque constants). Il serait intéressant de disposer de données expérimentales sur la solubilité de As, Sb, Cu dans la blende à des teneurs suffisamment proches des teneurs naturelles :

300 à 500 ppm pour As
1400 ppm pour Sb
1500 ppm pour Cu (valeurs moyennes)

• Argent, cadmium

Ces deux éléments, dosés après une seconde irradiation, n'ont pu être analysés que sur une douzaine d'échantillons, les poudres n'étant plus disponibles pour les premiers échantillons. Nous avons donc tracé les courbes de fréquences cumulées sur 10 échantillons au Poyet, compte tenu d'un dosage répété trois fois et dont nous avons gardé la moyenne. Sur les diagrammes p¹⁹⁸⁻¹⁹⁹ figurent les douze dosages par mine avec le changement de numérotation suivant :

à Grézolles n' = n-13, au Poyet n' = n-2

L'étude des relations Cd In est limitée à la population ordinaire car il n'y a plus que deux échantillons riches en indium de Grézolles et l'unique du Poyet. A Grézolles, les points sont trop groupés pour faire apparaître une tendance. Au Poyet, on voit se dessiner une corrélation positive In, Cd sur la population ordinaire ; on trouve $\rho = 0,66$, ce qui n'est pas négligeable. La droite de régression correspondante est : $y_{In} = 0,03 x_{Cd} - 7$. Cette corrélation positive est à retenir pour la comparer aux résultats obtenus à la microsonde. Il faut noter que l'échantillon riche en In du Poyet reste, comme pour le cuivre, à une teneur moyenne en Cd.

On peut noter également une tendance à une corrélation négative entre Ga et Cd (ρ_{145}) ; en supprimant le point 7, on trouve $\rho = -0,52$; en supprimant deux autres points, on obtient $\rho = -0,78$. La définition de la droite de régression est assez approximative, aussi nous contenterons-nous de noter cette opposition. Il paraît plus délicat de vouloir relever des tendances avec les autres éléments car on peut faire apparaître aussi facilement un cercle qu'une droite passant par le maximum de points.

Les teneurs en argent des blends varient autour de 100 ppm ; d'après Fleischer, des teneurs supérieures à 50 ppm seraient dues à des inclusions de galène ou de sels d'argent. Le nombre d'échantillons ne nous permet pas d'affirmer le contraire, mais l'ajustement correct à une loi lognormale indique plutôt une tendance à l'homogénéité de répartition des inclusions. L'étude du comportement de l'argent en fonction des autres éléments fait apparaître plusieurs relations.

On voit ainsi se dessiner au Poyet deux corrélations positives très nettes entre Ag et As ($\rho = 0,83$) (ρ^{193}) d'une part, Ag et Sb d'autre part ($\rho = 0,82$) (199). Ceci tend à confirmer l'hypothèse d'une association As Ag Sb de la famille des sulfoantimonites et arsénites. Le même comportement Ag, Sb se retrouve à Grézolles. On remarque également au Poyet une corrélation Ag, Cd ($\rho = 0,76$) ; par contre, le comportement vis à vis du cuivre ne se dégage pas sur les diagrammes. Enfin, sur les deux mines, on notera la corrélation négative en Ag et Ga : $\rho = -0,65$ et $\rho_G = -07$

Nous terminons ainsi l'observation des comportements des éléments traces analysés. Les quelques dosages du manganèse ne permettent aucune comparaison, mais il faut remarquer leurs très faibles teneurs : moins de 10 ppm pour la plupart. Enfin le fer et le cobalt ont été notés sur les dernières navettes réirradiées ; on trouve moins de 0,5 % de fer à Grézolles, 1,2 % au Poyet et 15 à 50 ppm de Co. Un de ces échantillons, N18B, est riche en In (372 ppm). Nous étudierons les comportements de In et Fe à la sonde, mais on peut déjà souligner la faiblesse des teneurs en fer de ces blends.

| n° | Fe % | Co ppm |
|------|------|--------|
| H4,2 | 0,44 | 46 |
| H4,3 | 0,39 | 43 |
| N18 | 0,48 | 42 |
| R7 | 0,73 | 56 |
| R8 | 0,53 | 16 |
| A71 | 1,24 | 28 |

CONCLUSION

Nous pouvons maintenant dresser un bilan comparatif des deux mines étudiées. Les conditions de formation, telles que nous avons pu les apprécier, sont très proches en température et en fugacité de soufre. L'appréciation d'un domaine fO_2 , pH laisse davantage de possibilités, faute de disposer d'analyses des inclusions fluides. Nous avons retenu l'hypothèse d'une évolution dans le sens Grézolles (plus précoce) - Le Poyet, avec un appauvrissement de la teneur en S^{34} justifié soit par une petite augmentation de fO_2 , soit par un mécanisme de ditallisation en milieu riche en HS^- .

A l'échelle de l'analyse des phases macroscopiques, nous avons relevé différences et similitudes dans la répartition des éléments traces. On peut considérer que les répartitions de cuivre sont identiques, que celles de l'indium ne présentent pas de différences significatives du point de vue statistique. Toutefois, la population d'échantillons riches en indium est mieux représentée à Grézolles qu'au Poyet. Les domaines définis par les autres éléments (As, Ga, Sb, Ag, Cd) sont différents : on constate une légère augmentation de Ga, Sb, Ag entre Grézolles et Le Poyet, une diminution assez nette de As, une diminution importante de Cd (8000 à 4000 ppm).

Pour interpréter ces résultats, il nous faut envisager une étude détaillée des modes d'incorporation de ces éléments traces dans la blende pour juger de l'importance des variations de concentrations ou des variations des conditions fS_2 , fO_2 , pH des fluides.

En ce qui concerne la mise en évidence de tendances de comportement entre éléments, nous retiendrons comme significativement différents de zéro les coefficients de corrélation supérieurs à 0,7 pour 20 échantillons, supérieurs à 0,89 pour 10 échantillons, en tenant compte de l'intervalle défini autour de zéro, avec un seuil de 0,05, et de l'appréciation du coefficient de corrélation réel par la valeur minimale de l'intervalle de confiance autour de la valeur calculée (avec le même seuil de 0,05 %). Nous retiendrons les corrélations positives de (As, Cu) pour les deux mines, de (As, Sb) au Poyet, de (In, Cd) au Poyet, ainsi qu'une corrélation négative entre (Ga et Cd) entre (Ag et Ga).

Nous comparerons ces tendances aux résultats obtenus à l'échelle du cristal pour les éléments In, Cu, Cd, Fe. Par contre, pour As, Sb, Ga, Ag, nous ne disposons que des résultats de l'analyse globale, les teneurs étant insuffisantes pour être détectées à la sonde. Nous pouvons conclure en considérant que l'analyse globale affaiblit les corrélations puisqu'elle tient compte d'une moyenne à l'échelle de l'échantillon et qu'elle ne permet pas d'expliquer le comportement de l'élément trace à l'échelle de l'échantillon.

Il serait intéressant de disposer d'un moyen d'analyse plus puissant (tel que la sonde ionique) pour étudier la répartition du cuivre gris dans la blende. On peut, en effet, interpréter les corrélations Cu, As, Sb dans le sens d'une répartition de ces éléments sous forme de cuivre gris, sans pour autant supposer que cette répartition impose une utilisation de la quantité totale de ces éléments. On peut imaginer en effet que deux pôles d'incorporation du cuivre varient de la même façon, auquel cas les corrélations des éléments associés au cuivre dans ces deux modes seront positives.

Dans ces conditions, nous considèrerons surtout les résultats d'analyse globale d'un point de vue descriptif, dans le but de comparer deux mines par exemple, plus que dans un but interprétatif où le domaine des solutions possibles serait trop large pour être fructueux.

In, Cu, Sb, Ag

$$K' = \frac{\text{Blende}}{\text{Galène}}$$

In

Cu

| | Bl | Gal | K' | log ₁₀ K' | T | Bl | Gal | K' | log ₁₀ K' |
|---------|-----|--------|--------|----------------------|------|--------|-----|------|----------------------|
| R4,1F1B | 434 | 0,54 | 804 | 2,9 | 300° | 1373 | 128 | 10,7 | 1 |
| R6 | 116 | < 0,05 | > 2320 | > 3,4 | | 1356 | 48 | 28,2 | 1,5 |
| R7A | 47 | < 0,1 | > 470 | > 2,7 | 150 | 747 | 426 | 1,75 | 0,25 ? |
| R8B | 60 | < 0,04 | > 1500 | > 3,2 | 100 | 4608 * | 290 | 15,8 | 1,2 |
| N9 | 377 | 0,012 | 31416 | 4,5 | | 1441 | 33 | 43,6 | 1,6 |
| N18A | 166 | 0,03 | 5533 | 3,7 | 180 | 2347 | 383 | 6,12 | 0,8 |
| N18B | 372 | 0,17* | 2188 | 3,3 | | 2764 | 241 | 11,4 | 1 |
| A71A | 53 | 0,04 | 1325 | 3,1 | | 1050 | 32 | 32,8 | 1,5 |
| A71C | 148 | 0,21* | 704 | 2,8 | | 2149 | 44 | 48,8 | 1,7 |
| A766 | 196 | 0,025 | 7840 | 3,9 | 130 | 1643 | 100 | 16,4 | 1,2 |
| A768 | 118 | 0,014 | 8428 | 3,9 | 280 | 2281 | 23 | 99 | 2 |

* pollution Zn constatée

* chalcopryrite

Sb

Ag

| | Bl | Gal | K' | log ₁₀ K' | | Bl | Gal | K' | log ₁₀ K' |
|------|------|--------|------|----------------------|--|------|------|------|----------------------|
| R6 | 1271 | 4700 | 0,27 | - 0,57 | | 89 | 473 | 0,18 | - 0,72 |
| R8B | 1797 | 7600 | 0,24 | - 0,63 | | 100 | 701 | 0,14 | - 0,84 |
| N9 | 668 | 2687 | 0,25 | - 0,6 | | | | | |
| N18A | 1311 | 5670 | 0,23 | - 0,63 | | | | | |
| N18B | 3939 | 12599* | 0,31 | - 0,5 | | 75,5 | 1044 | 0,07 | - 1,14 |
| A71A | 1400 | 3600 | 0,39 | - 0,4 | | 61 | 322 | 0,19 | - 0,72 |
| A71C | 1756 | 3289 | 0,53 | - 0,27 | | 108 | 903 | 0,12 | - 0,92 |
| A766 | 2550 | 5150 | 0,52 | - 0,29 | | 111 | 394 | 0,28 | - 0,55 |
| A768 | 2101 | 2050 | 1 | 0,0046 | | 123 | 188 | 0,65 | - 0,18 |

* cuivre gris

III. COEFFICIENTS DE PARTAGE ENTRE BLENDE ET GALENE

1. Résultats d'analyse blende-galène

Les difficultés évoquées pour le prélèvement simultané de blendes et galènes n'ont permis l'analyse que d'une dizaine d'échantillons. Malheureusement pour As, Ga, Cd, nous n'avons obtenu que des limites de détection ; le dosage de l'indium à très faible teneur est assorti d'une grande incertitude : nous retiendrons surtout l'ordre de grandeur de 0,02 ppm pour les échantillons considérés comme non pollués. Enfin, les teneurs de Cu, Sb, Ag sont suffisamment importantes pour être significatives dans les deux phases sulfurées.

2. Etude des coefficients de partage

● Résultats

Sur le tableau de résultats, nous avons indiqué les valeurs des températures obtenues par l'analyse des rapports isotopiques de δ^{34} dans les mêmes couples de sulfures. On peut considérer que la dispersion des valeurs obtenues sur les coefficients de partage n'est pas tellement supérieure à celle des températures. On peut, dans un premier temps, noter l'ordre de grandeur des coefficients de partage en les considérant comme approximativement constants (sauf pour l'argent qui varie très nettement). Nous avons utilisé le rapport des concentrations en poids.

$$K' = \frac{[\text{In}] \text{ blende}}{[\text{In}] \text{ galène}}$$

$$\begin{array}{ll} \text{pour In} & K' \approx 10^4 \\ \text{Cu} & K' \approx 10^{1,5} \\ \text{Sb} & K' \approx 10^{-0,6} \quad 10^{-0,3} \end{array}$$

Grézolles Le Poyet

Pour l'étude de détail des variations pour chaque élément, nous allons utiliser la méthode graphique proposée par Ghosh-Dashdar (1970), en considérant dans un premier temps que les analyses représentent les teneurs d'une phase homogène à l'échelle macroscopique. Nous discuterons la signification de cette hypothèse en fonction de l'observation à la sonde.

$$\text{Limite inférieure de } K' = \frac{[\text{Blende}]}{[\text{Galène}]} \% \text{ poids}$$

Cd

| | Bl | Gal | K' % poids | log ₁₀ K' |
|--------|------|-------|------------|----------------------|
| R6 | 9821 | < 105 | > 93 | > 1,97 |
| R8 | 7877 | < 66 | 119 | > 2,07 |
| * N18B | 9888 | < 30 | 329 | > 2,5 |
| * A71C | 4827 | < 61 | 79 | > 1,9 |
| A766 | 4296 | < 57 | 75 | > 1,87 |
| A768 | 3449 | < 28 | 123 | > 2,09 |

As et Ga

| | As | | | | Ga | | | |
|---------|--------------------|---------------------|-------|----------------------|--------------------|---------------------|-------|-------------------------|
| | [As] _{Bl} | [As] _{Gal} | K' As | log ₁₀ K' | [Ga] _{Bl} | [Ga] _{gal} | K' Ga | log ₁₀ K' Ga |
| R4, F B | 652 | 31 | 21 | 1,3 | 292 | < 0,48 | > 608 | 2,78 |
| R6 | 368 | < 12 | > 31 | > 1,5 | 436 | < 4,7 | > 93 | > 1,95 |
| R7A | 288 | < 3,7 | > 78 | > 1,9 | 200 | < 1,38 | > 145 | > 2,15 |
| R8B | 343 | < 7 | > 49 | > 1,7 | 281 | < 1,7 | > 165 | > 2,2 |
| N9 | 388 | < 3 | > 129 | > 2,1 | 324 | < 0,8 | > 385 | > 2,6 |
| * N18A | 707 | < 4,2 | > 168 | > 2,2 | 342 | < 0,95 | > 360 | > 2,5 |
| * N18B | 710 | 9 | 79 | 1,89 | 344 | 0,42 | 819 | 2,91 |
| A71C | 294 | 20 | 15 | 1,16 | 401 | 0,39 | 1028 | 3,01 |
| A766 | 358 | < 6 | > 60 | > 1,7 | 385 | < 5,5 | 70 | 1,84 |
| A768 | 455 | < 4 | > 114 | > 2 | 404 | < 4 | 101 | 2 |

log₁₀ K' ≈ 1 à 2

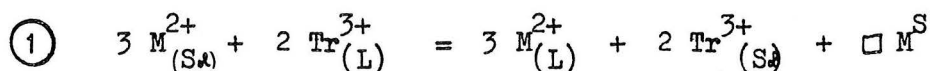
ordre de grandeur log₁₀ K' Ga ≈ 3

* irradiation 15 mm des galènes

• Modèle théorique

L'introduction d'éléments de valences différentes (In^{3+} , Cu^+ , Sb^{3+} , Ag^+) à la place du Zn peut se concevoir dans un modèle avec formation de lacunes de Zn pour compenser les variations de charge électrique. Le détail de ces calculs a été fait par MacIntire (1963), nous ne signalerons ici que les hypothèses retenues.

Les résultats des coefficients de partage solide-liquide dépendent de la valence de l'élément qui modifie les coefficients de la réaction de départ ; nous pouvons envisager une équation de la forme :



M = majeur Zn^{2+}

Tr = trace valence +3

$\square M^S$ = lacune de M dans le solide MS

$$\text{avec } K_{(1)} = \frac{(M_{(L)}^{2+})^3 \cdot (\text{Tr}_{(S)}^{3+})^2 \cdot (\square M_{(S)}^S)}{(M_{(S)}^{2+})^3 \cdot (\text{Tr}_{(L)}^{2+})^2} \quad () = \text{activité}$$

[] = concentration

il est possible d'exprimer $D = \frac{\left[\frac{\text{Tr}}{M} \right]_{\text{Sol}}}{\left[\frac{\text{Tr}}{M} \right]_{\text{L}}}$

moeynnant les hypothèses suivantes :

- $(M)_S = 1$
- $(\text{Tr})_S \# \frac{[\text{Tr}^{3+}]_{\text{Sol}}}{[M^{2+}]_{\text{Sol}}}$
- $(\square M) \# \frac{[\square M]}{[M^S]}$

et de considérer les lacunes comme des composants avec équilibre des lacunes du majeur M^{2+} , du soufre $S^=$ et maintien de la neutralité électrique .

équilibre : $MS \quad X_{\square}^{M^{2+}} \cdot X_{\square}^{S^=} = k_{\square}$ fractions molaires des lacunes

MS pur : $X_{\square}^{M^{2+}} = X_{\square}^{S^=} = k_{\square}^{\frac{1}{2}}$

neutralité électrique après introduction de Tr^{3+} à la place de Zn^{2+}

$$X_{\square}^{M^{2+}} = X_{\square}^{S^=} + \left[\frac{\text{Tr}^{3+}}{M^{2+}} \right]_{\text{Sol}}$$

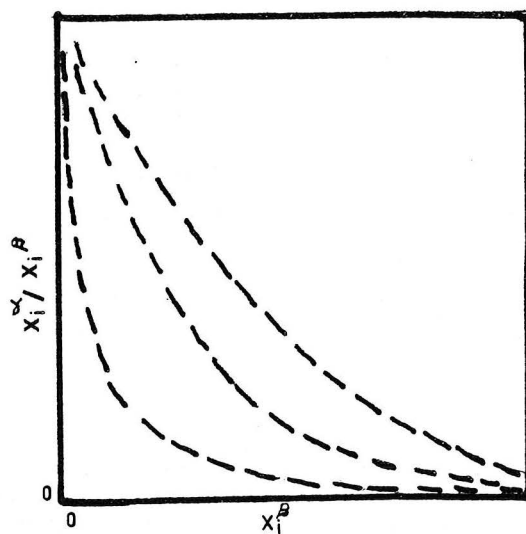
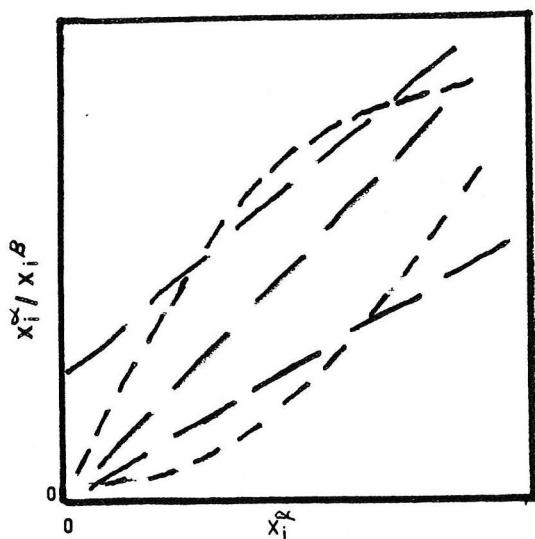
On poursuit le calcul en fonction de l'importance des substitutions par rapport aux lacunes. Si le nombre d'ions substitués est très inférieur aux lacunes initiales, on obtient une valeur de D fonction des constantes $K_{(1)}$, k_{\square} des valeurs des coefficients d'activité des éléments en solution, de la modalité du majeur en solution.

L'autre cas extrême est obtenu dans le cas où le nombre d'ions substitués est très supérieur au nombre de lacunes initiales; il est alors voisin du nombre de lacunes induites. Dans le cas général, on obtient une formule fonction des lacunes initiales des constantes d'équilibre, des activités des ions dans le liquide.

Etant donné le caractère peu maniable de ces formules, Ghosh Dastidar et Pajari ont utilisé une méthode graphique permettant de tester la répartition des coefficients de partages entre deux phases solides α, β en fonction de l'hypothèse de formation de lacunes induites. Ils utilisent la méthode de calcul de MacIntire en considérant une phase solide β dans laquelle une substitution d'un élément provoque la formation de lacunes, une phase α solide, dont le comportement pour la substitution est assimilé à celui d'un liquide permettant une simplification des calculs.

La représentation graphique de $R_i^{\alpha-\beta} = \frac{X_i^{\alpha}}{X_i^{\beta}}$ en fonction des teneurs de la phase α s'interprète de la façon suivante :

si $R_i^{\alpha-\beta}$ croît avec X_i^{α} , alors la phase β peut contenir des lacunes induites, et, de la même façon, si $\frac{X_i^{\alpha}}{X_i^{\beta}}$ décroît avec X_i^{β} , on considérera que la phase α peut contenir des lacunes.

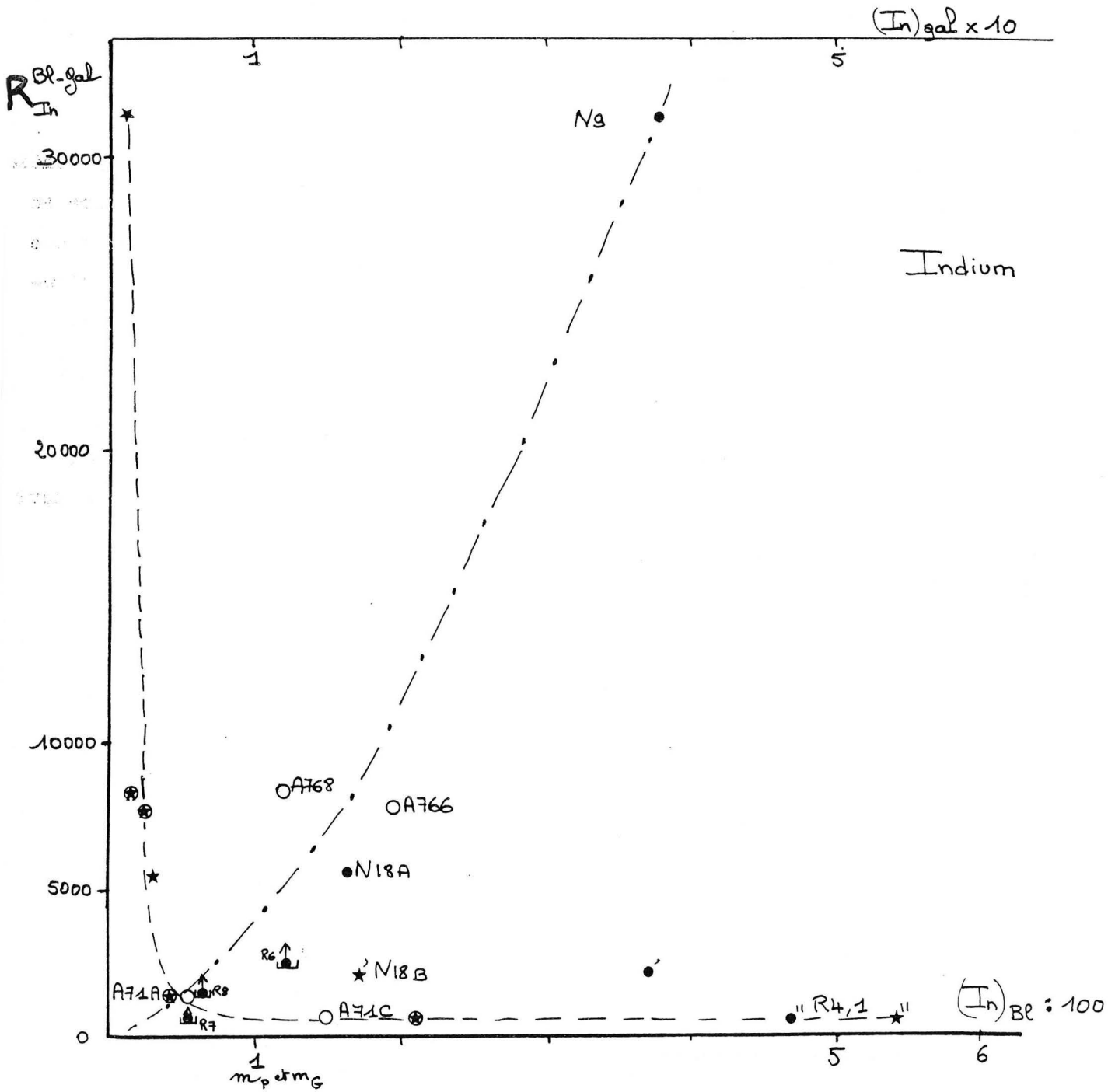


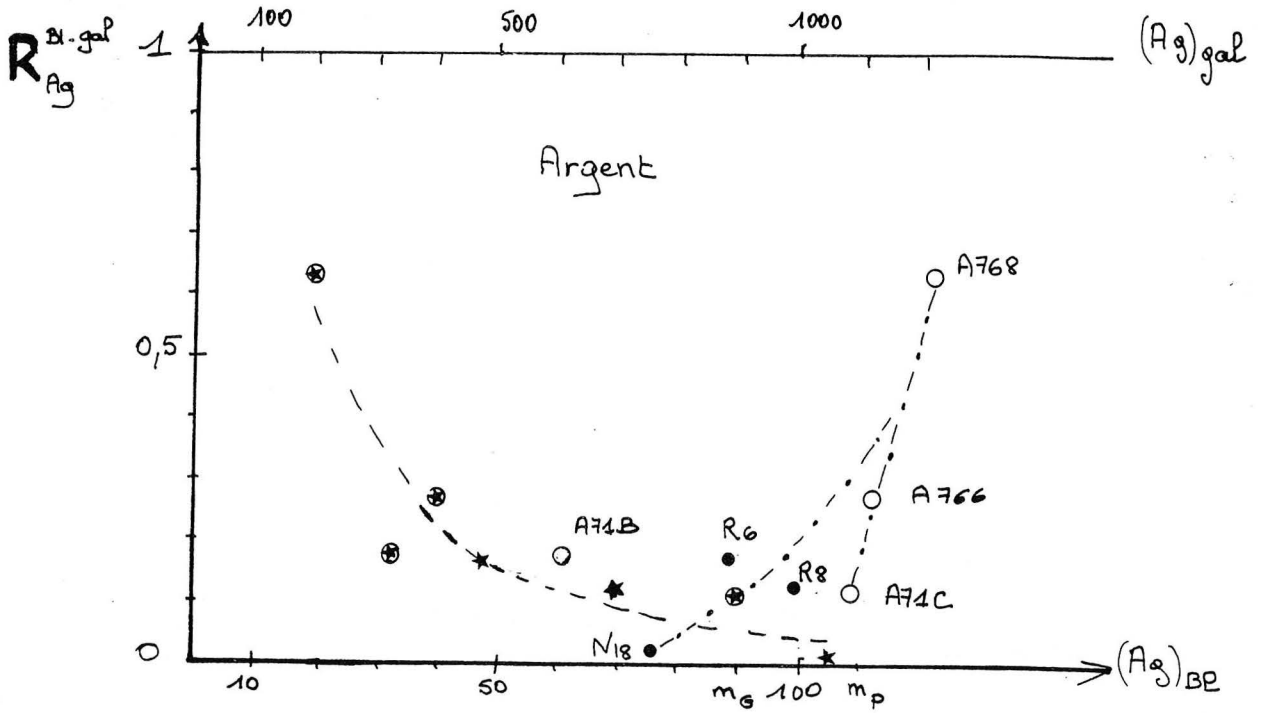
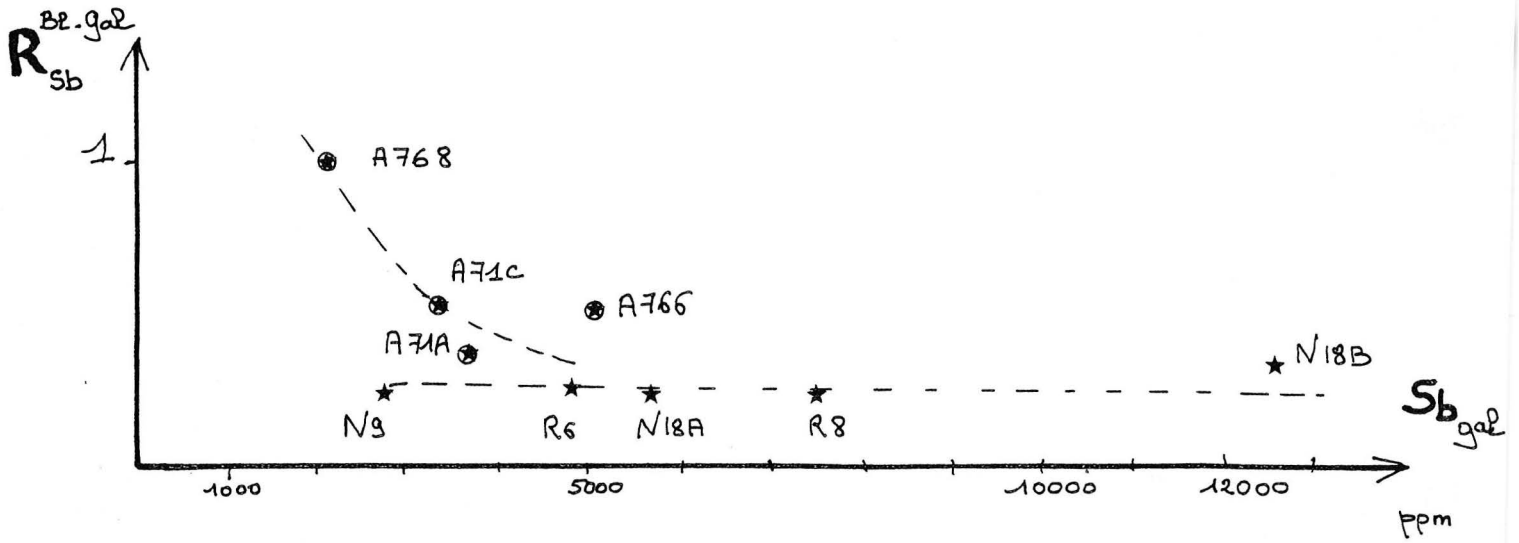
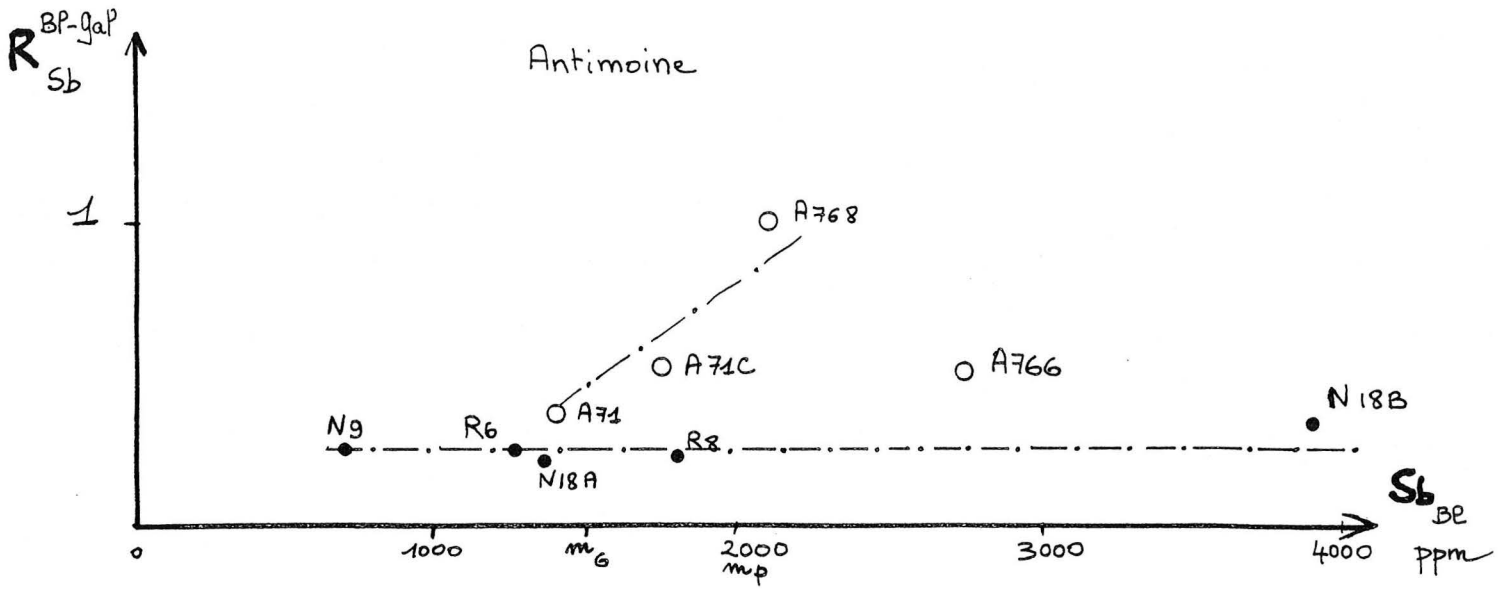
L'utilisation de ces diagrammes restera assez indicative en raison des restrictions de précision et d'homogénéité.

Coefficients de partage entre blende et galène
 exprimés en fonction des teneurs dans les blends (—•—•—)
 des teneurs dans les galènes (---)

Grésolles ● ★

Le Poyet ○ ⊙





• Commentaire des résultats obtenus pour In, Sb, Ag, Cu

* Indium

Parmi les analyses obtenues, il faut éliminer deux points (N18B, A71C) : leurs teneurs en indium dans la galène correspondent à une pollution constatée par ZnS.

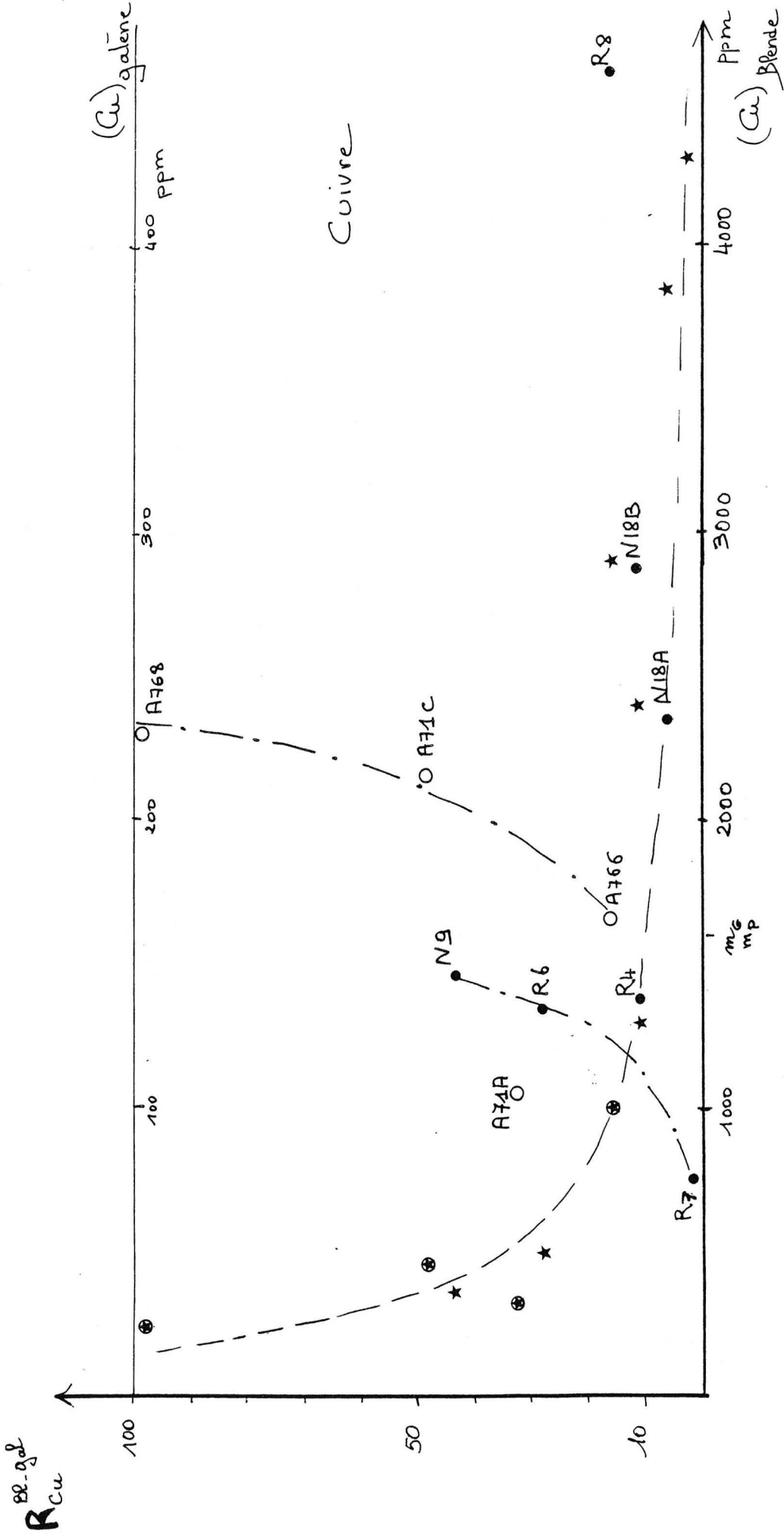
L'appréciation d'une allure générale de R_{In}^{Bl-Gal} en fonction des teneurs dans les blends est assez difficile en raison du petit nombre d'échantillons. Il nous faut aussi anticiper sur l'observation à la sonde pour indiquer que l'échantillon R4,1 montre des zonations importantes : on remarquera également que la valeur obtenue pour la température est différente de la valeur trouvée pour les autres couples. On peut donc considérer que le couple étudié ne représente pas un équilibre des phases blende-galène. Dans la mesure où les autres résultats sont plus groupés (pour T comme pour K'), nous considérerons qu'ils représentent le même état d'équilibre moyen.

* Antimoine - Argent

On remarquera pour l'antimoine que le domaine étudié correspond à un coefficient de partage constant uniquement pour la mine de Grézolles. Cette remarque peut d'abord amener une restriction aux hypothèses de Ghosh : celui-ci considère en effet que la généralité de l'allure des répartition implique un mécanisme indépendant des conditions de formation. Ceci peut provenir de la simplification dans le calcul de D où l'on remplace le liquide par la phase β , alors que dans le calcul général de MacIntire, les activités des éléments majeurs dans le liquide interviennent dans le calcul $D_i^{\alpha-L}$ et ne s'éliminent pas dans le rapport entre les deux phases solides.

Mais l'obtention d'un coefficient de partage constant pour l'antimoine est surprenant pour une autre raison : les solutions solides de Sb dans ZnS sont considérées comme trop faibles (< 1 ppm) pour correspondre aux teneurs analysées et on suppose couramment que celles-ci sont dues à la présence de micro-inclusions de cuivre gris. La galène, au contraire, est supposée admettre une proportion importante d'antimoine en solution solide.

Nous avons tout d'abord contrôlé sur un échantillon du Poyet la présence de



quelques petites inclusions (2 ou 3 μ) de cuivre gris dans une blende observée à la microsonde. En considérant un rapport de surface de 10^{-5} et une teneur maximale du cuivre gris en As et Sb, de 0,5 et 0,3 g/g, nous avons calculé l'influence de ces inclusions sur la teneur mesurée dans la blende : la correction est de l'ordre du ppm, c'est à dire l'ordre de grandeur supposé des solutions solides de Sb dans la blende.

On peut donc supposer que les inclusions jouent effectivement un rôle dans les teneurs mesurées dans la blende. Une telle constatation explique assez mal la constance du coefficient de partage blende-galène, à moins d'admettre, à l'échelle d'une phase macroscopique, l'établissement d'un équilibre dans des conditions communes à plusieurs échantillons et pour un élément particulier. On trouve un contre exemple dans le cas de l'argent, avec des valeurs beaucoup plus disparates du coefficient de partage.

* Cuivre

Nous terminons par le cas du cuivre, élément suffisamment important dans chaque phase pour être dosé de façon précise.

Nous devons envisager l'influence possible des inclusions de chalcopryrite.

Une observation à la microsonde d'une inclusion importante, repérée au microscope optique, montre qu'il n'y a pas de répartition anormale de Cu, Fe en dehors de cette zone bien délimitée. Nous n'avons pas suffisamment de scannings de cuivre pour juger de l'abondance de micro-inclusions. La similitude de la répartition statistique du cuivre entre les deux mines, la cohérence des résultats d'analyses avec le domaine des solutions solides possibles ($< 1\%$) nous conduisent à admettre une répartition uniforme de cet élément. Nous avons d'ailleurs éliminé deux échantillons où l'excès de cuivre correspondait directement à l'abondance de chalcopryrite repérable au microscope optique.

Les variations du coefficient de partage en fonction des teneurs dans la blende montrent une tendance croissante avec une séparation des points représentatifs des deux mines. L'allure de la courbe en fonction des teneurs dans la galène correspond au cas théorique de lacunes dans la blende : résultat vraisemblable obtenu également pour les autres éléments. Nous retiendrons ce résultat comme une preuve de cohérence des analyses à l'échelle macroscopique.

ANNEXE : RESULTATS ACTIVATION NEUTRONIQUE

- HISTOGRAMMES,
- DROITE de HENRY,
- DIAGRAMMES,

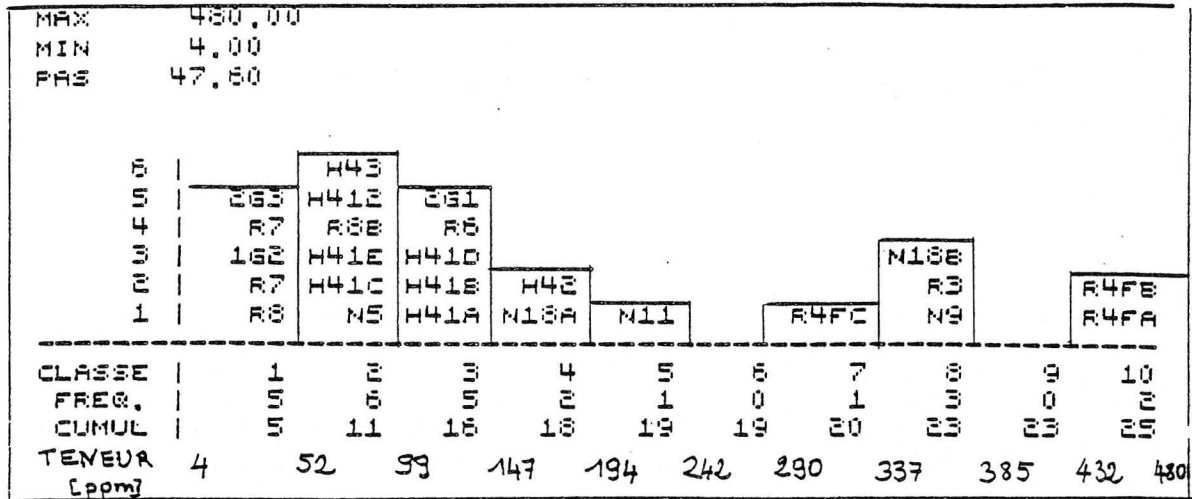
G A L E N E S

| n° éch. | ppm Cd | In | Cu | Mn | As | Sb | Ga | ppm Ag | Zn % | m éch. | notes références |
|---------------|-----------|---------------|------------|------|------------|--------------|---------------|------------|------------------|-----------|---------------------|
| R4F1B R6 | <105 | 0,54 <0,05 | 128 48 | | 31 <12 | | <0,48 <4,7 | | <0,007 <0,056 | | |
| R7A R8B | <66 | <0,1 <0,04 | 426 290 | | <3,7 <7 | | <1,38 <1,7 | | 0,097 <0,034 | | |
| N9 N18A | | 0,012 0,03 | 33 383 | | <3 <4,2 | | 2687 5670 | | <0,84 <0,95 | | |
| N18B | <30 | 0,17 | 241 | 0,22 | 9 | 12599 | 0,42 | 1044 | 0,71 | | |
| N17 grès D | | | | | | | | | | | |
| A71A A71C | <61 | 0,04 0,21 | 32 44 | | 325 20 | 3600 3289 | <1 0,39 | 322 903 | <0,02 0,15 | | |
| A72 A766 | <57 | 0,025 | 100 | | <6 | 5150 | <5,5 | 394 | <0,04 | | |
| A768 | <28 | 0,014 | 23 | | <4 | 2050 | <4 | 188 | <0,02 | | |

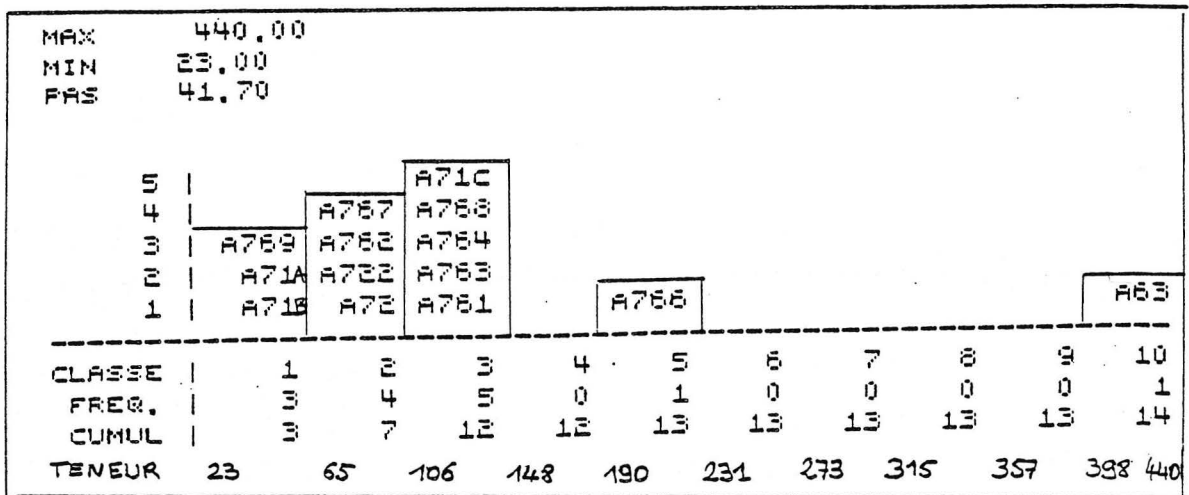
HISTOGRAMMES

RÉPARTITION DES TENEURS
EN INDIUM

GRESOLLES



LE POYET



GRESOLLES

TENEURS EN SB

MAX 3939,00
MIN 0,00
PAS 393,90

| | | | | | | | | | | | |
|---|------|------|----|------|------|-----|------|--|------|------|--|
| 7 | H42 | | | | | | | | | | |
| 8 | H41A | | | | | | | | | | |
| 9 | 162 | | | | | H43 | | | | | |
| 4 | R4FC | | | | H412 | 261 | | | | | |
| 3 | R4FB | | | R7 | R6 | R8B | | | | | |
| 2 | R7 | N9 | R8 | H41B | H41E | | | | | | |
| 1 | R8 | R4FA | N5 | N18A | N11 | 263 | H41D | | H41C | N18B | |

| | | | | | | | | | | |
|--------|-----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|
| CLASSE | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| FREQ. | * 7 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 |
| CUMUL | * 7 | 9 | 12 | 16 | 21 | 22 | 23 | 23 | 24 | 25 |

TENEUR 393 786 1179 1572 1965 2358 2751 3144 3537
PPM * *échantillons non analysés*

TENEURS EN AS

MAX 926,00
MIN 210,00
PAS 71,60

| | | | | | | | | | | |
|---|----|-----|----|------|------|------|------|------|--|-----|
| 5 | | | | H43 | | | | | | |
| 4 | | | | H412 | R8 | H41D | | | | |
| 3 | | | | 261 | 162 | H41C | H41E | N18B | | |
| 2 | R7 | R8B | R6 | R4FC | H41A | H42 | N18A | | | |
| 1 | R8 | R7 | N9 | R4FB | N11 | H41B | R4FA | N5 | | 263 |

| | | | | | | | | | | |
|--------|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|
| CLASSE | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| FREQ. | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 3 | 3 | 1 | 0 | 1 |
| CUMUL | 2 | 4 | 7 | 11 | 17 | 20 | 23 | 24 | 24 | 25 |

TENEUR 210 282 353 425 496 568 640 711 783 854 926

TENEURS EN CU

MAX 4608,00
MIN 723,00
PAS 388,50

| | | | | | | | | | | |
|----|----|------|------|------|------|------|----|--|--|-----|
| 10 | | | | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | |
| 1 | R7 | R4FC | H41A | H41B | 263 | | | | | |
| 1 | R7 | R4FB | R4FA | N11 | N18A | N18B | R8 | | | R8B |

| | | | | | | | | | | |
|--------|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| CLASSE | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| FREQ. | 2 | 3 | 3 | 3 | 2 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 |
| CUMUL | 2 | 11 | 17 | 20 | 22 | 23 | 24 | 24 | 24 | 25 |

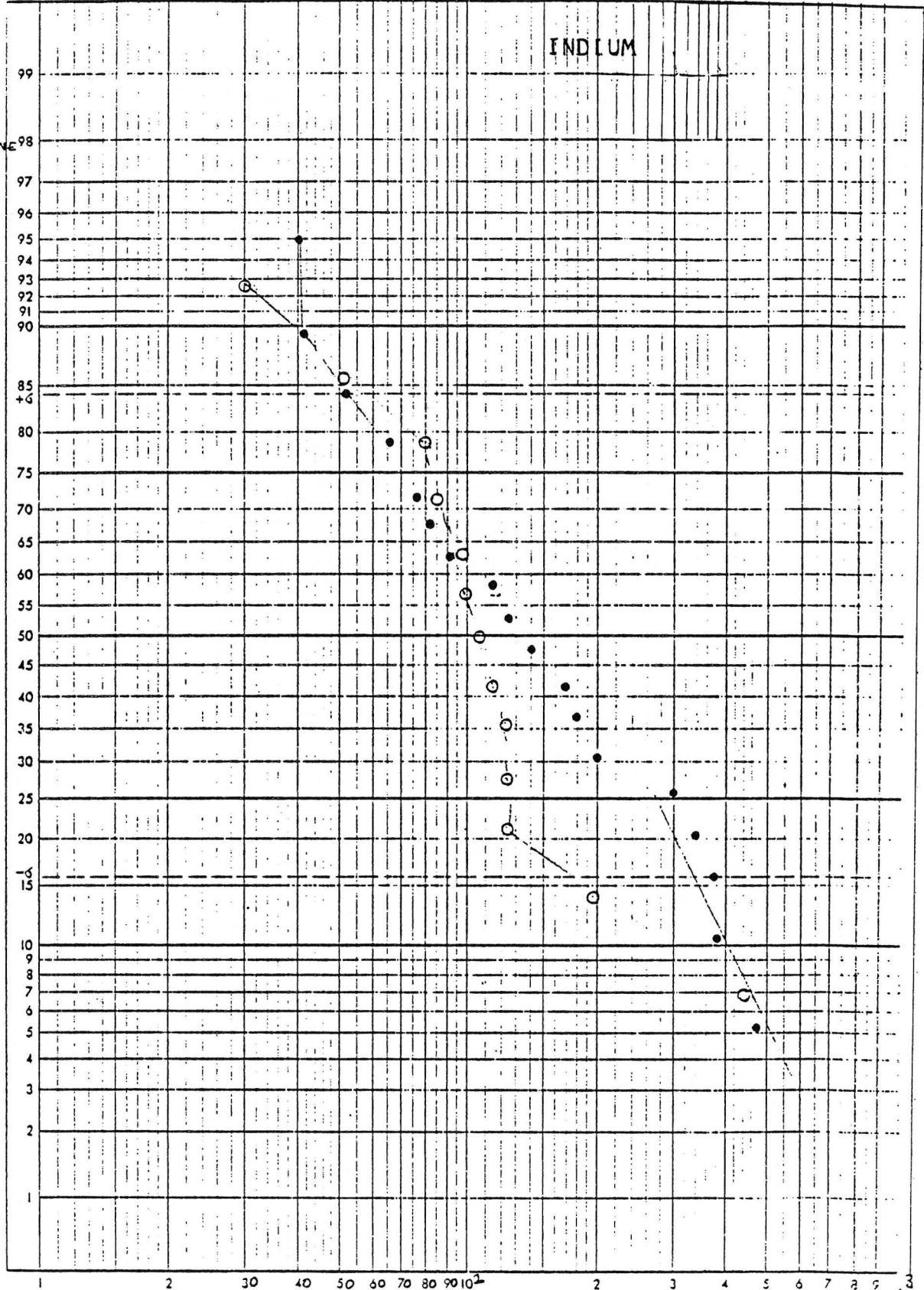
TENEUR 723 1111 1500 1878 2277 2665 3054 3442 3831 4219 4608

Handwritten notes in the top right corner, including the number '187' and some illegible text.

Handwritten notes in the bottom right corner, including the number '187' and some illegible text.

DROITES DE HENRY

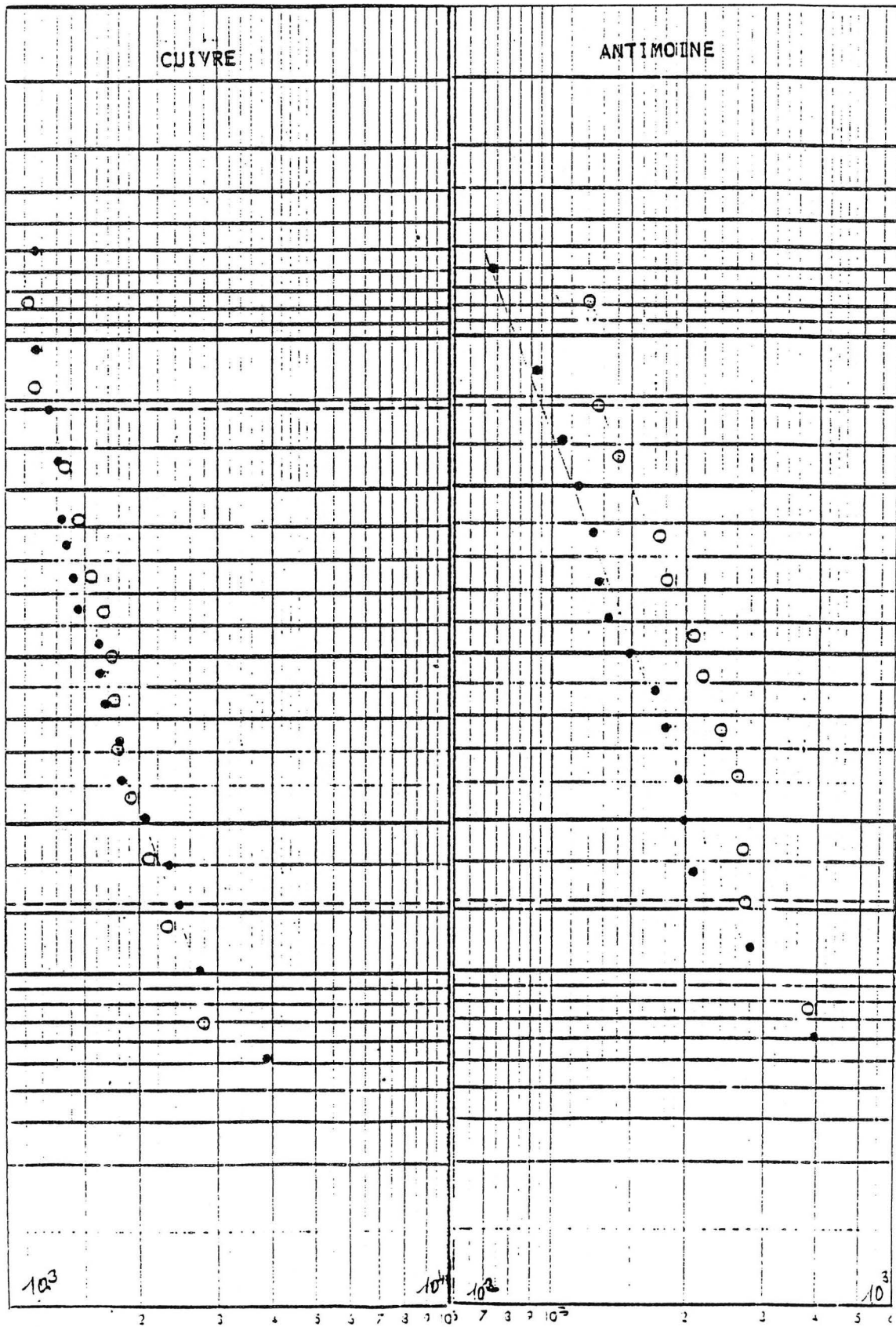
fréquences
cumulées
construites
point par
point
échelle/GAUSSIENNE



FRÉQUENCES
ÉCHELLE LOG →

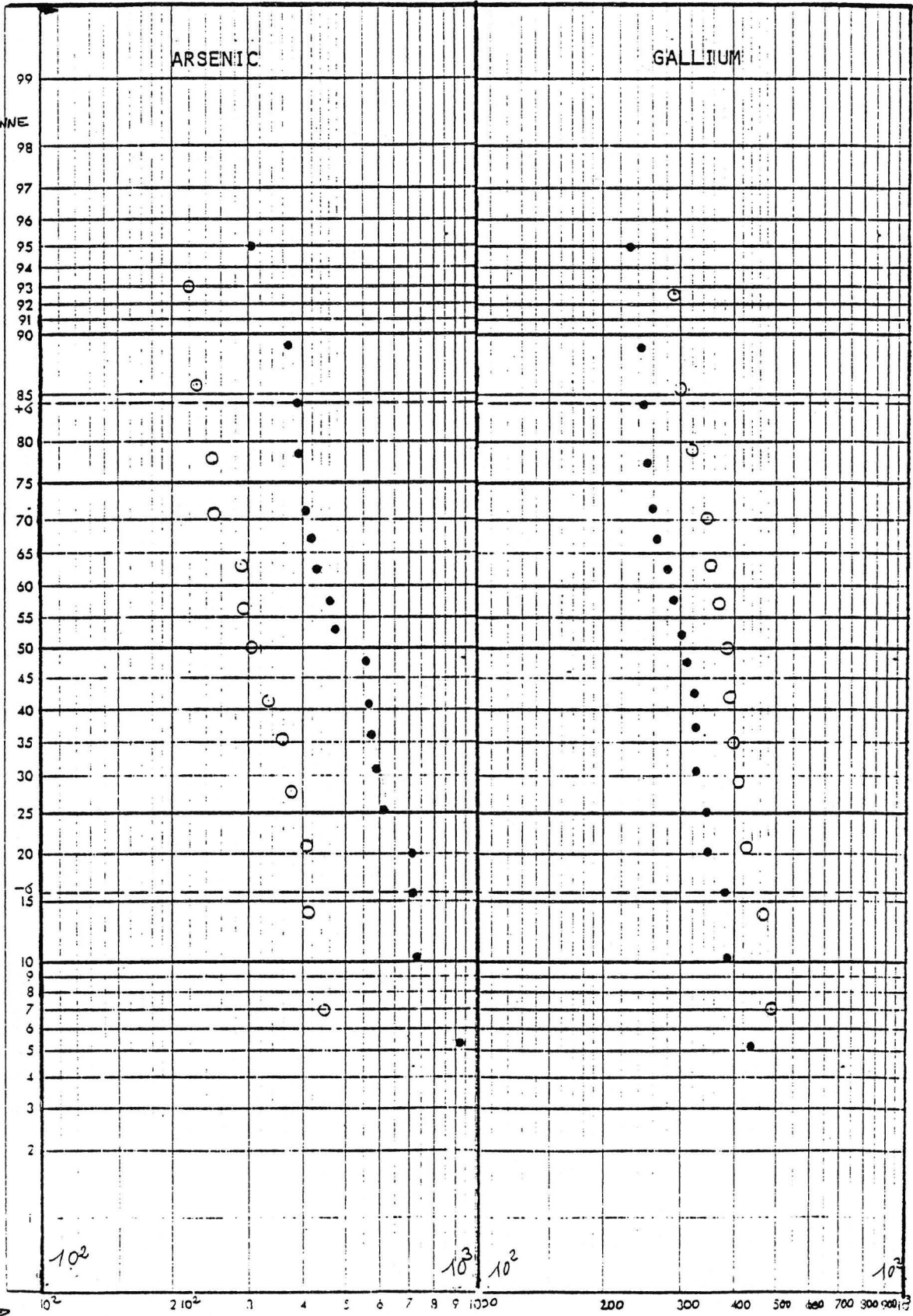
Grésolles ●
Le Poyet ○

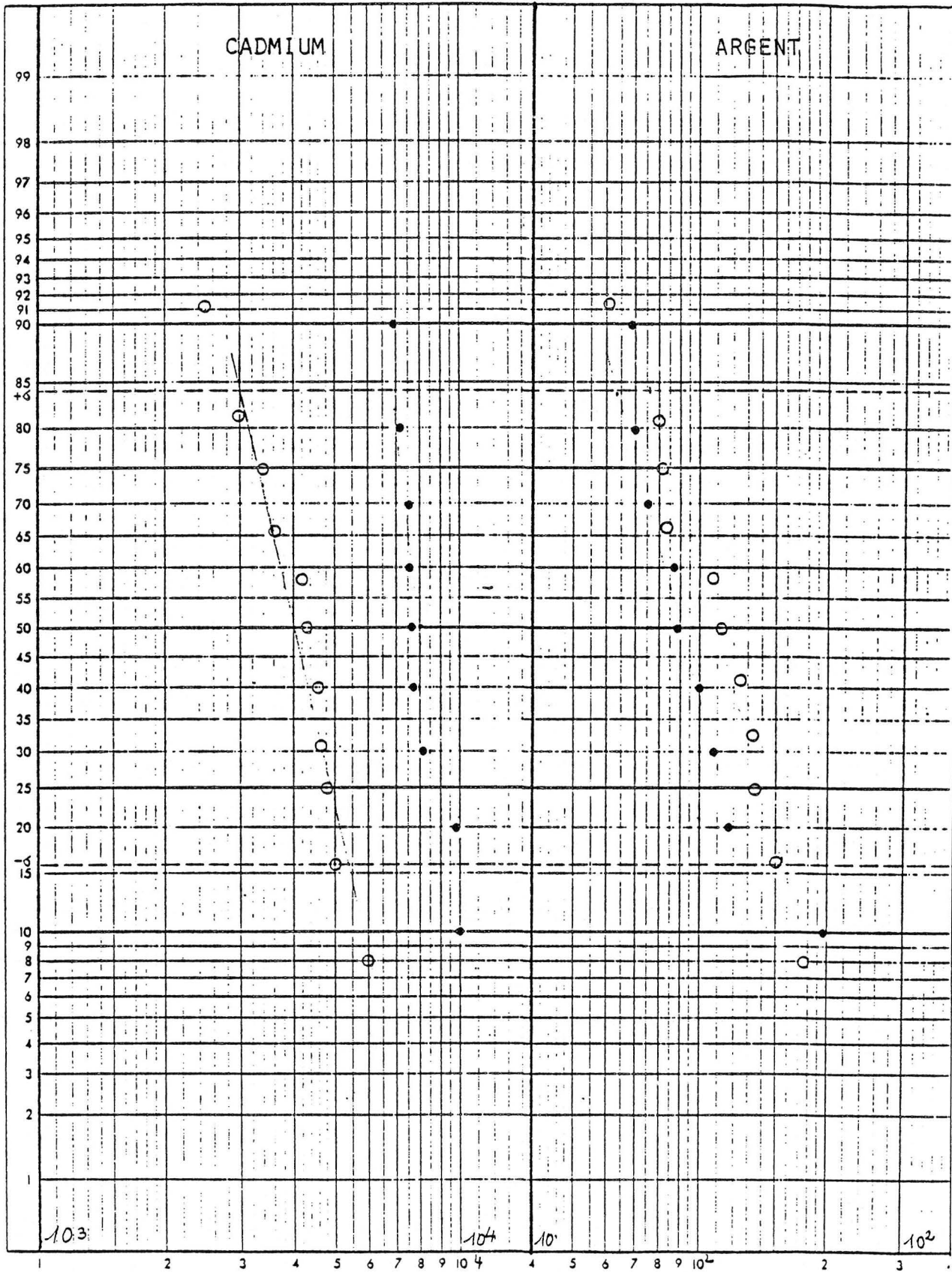
Pm.



Grésolles ●
 Le Poyet ○

requences
umulées
onstruites
point par
point -
helle/GAUSSIENNE





r 2052

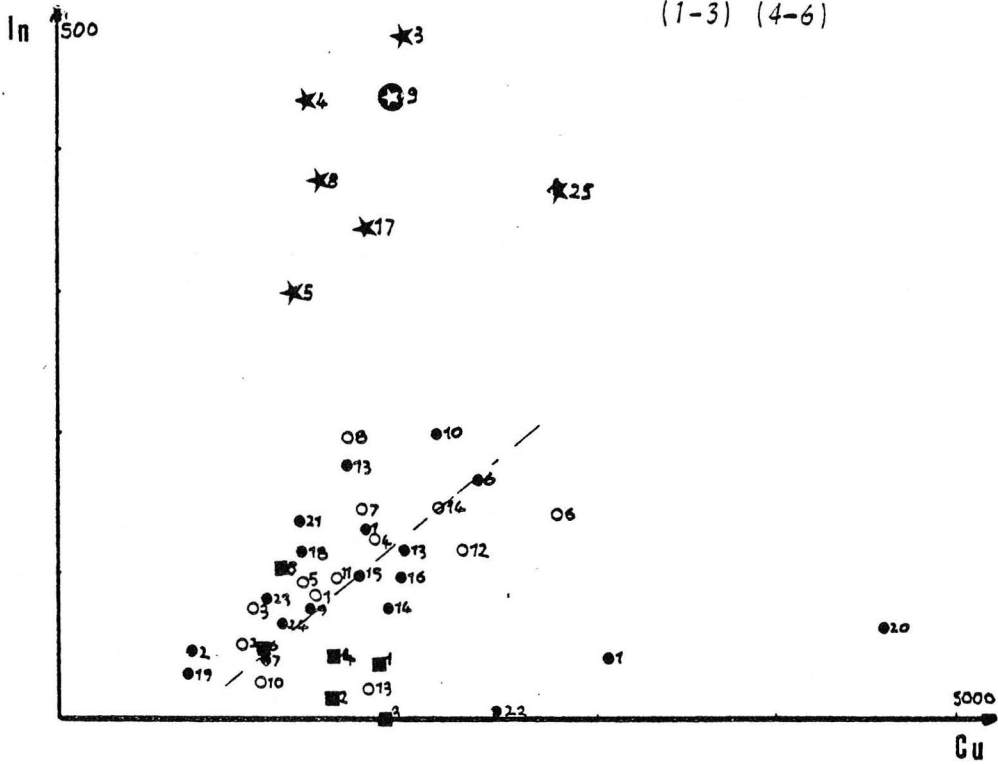
Grésolles ●
Le Poyet ○

Grésolles ● (★ In ≥ 300ppm)

Le Poyet ○ (⊙ " ")

Dubost Marcilleux ■

(1-3) (4-6)

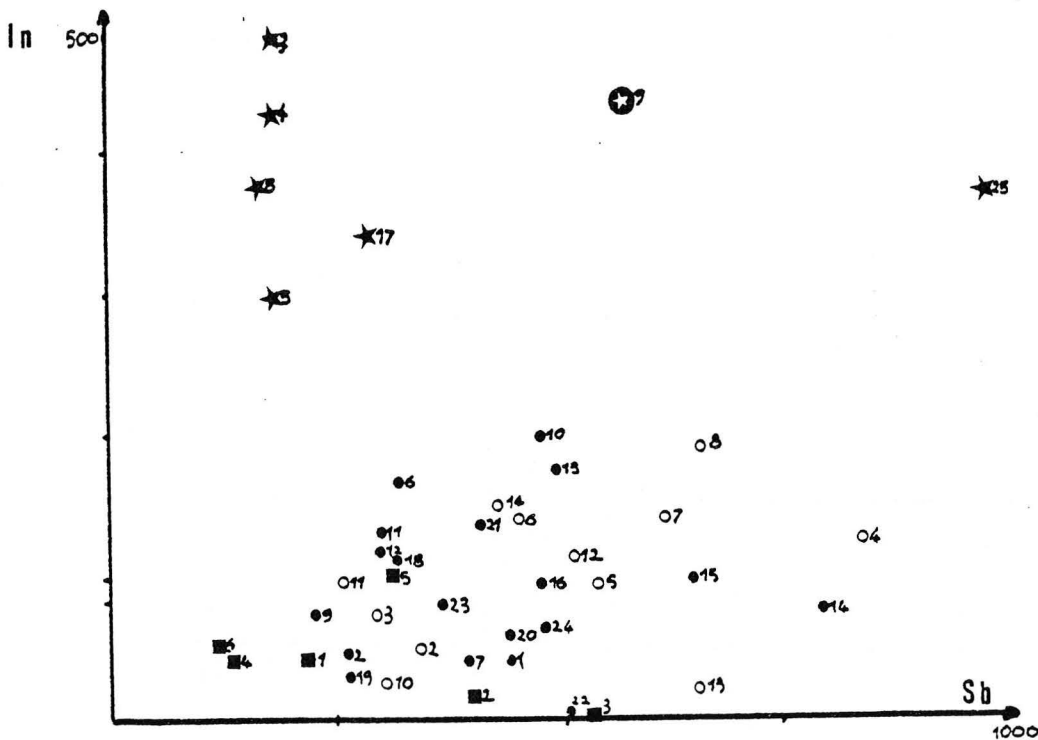


Grésolles ● (★ In ≥ 300ppm)

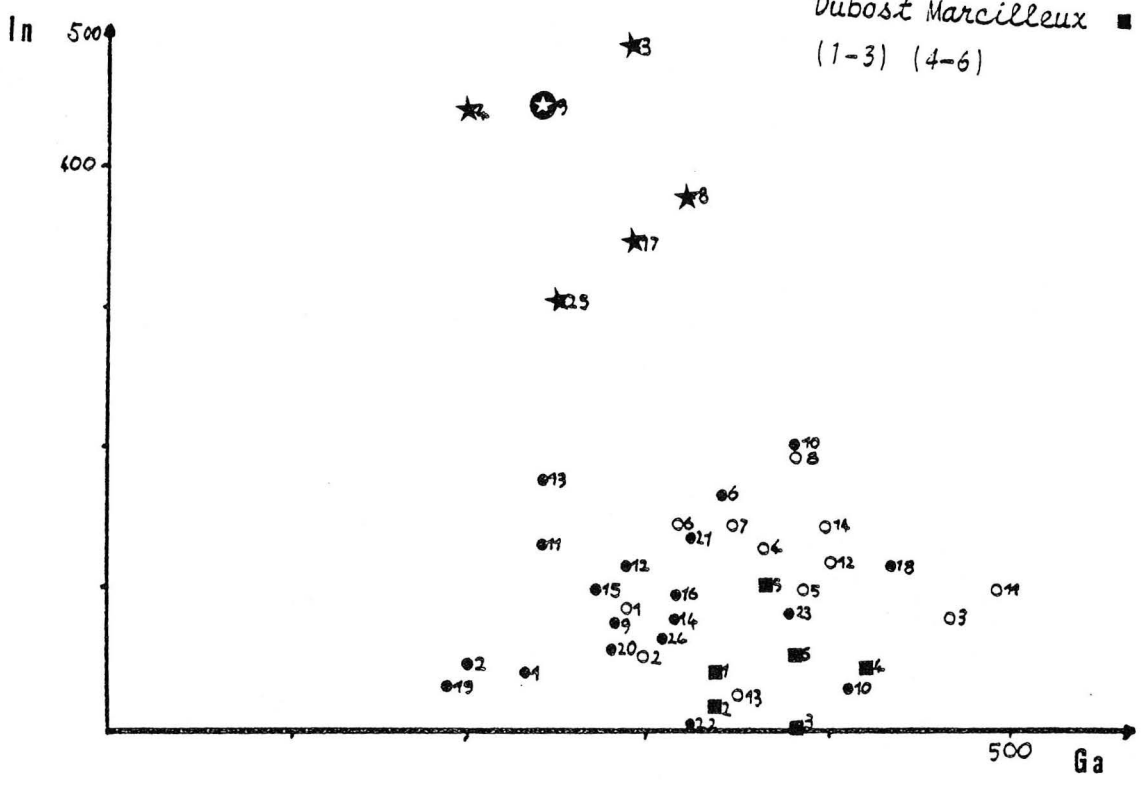
Le Poyet ○ (⊙ " ")

Dubost Marcilleux ■

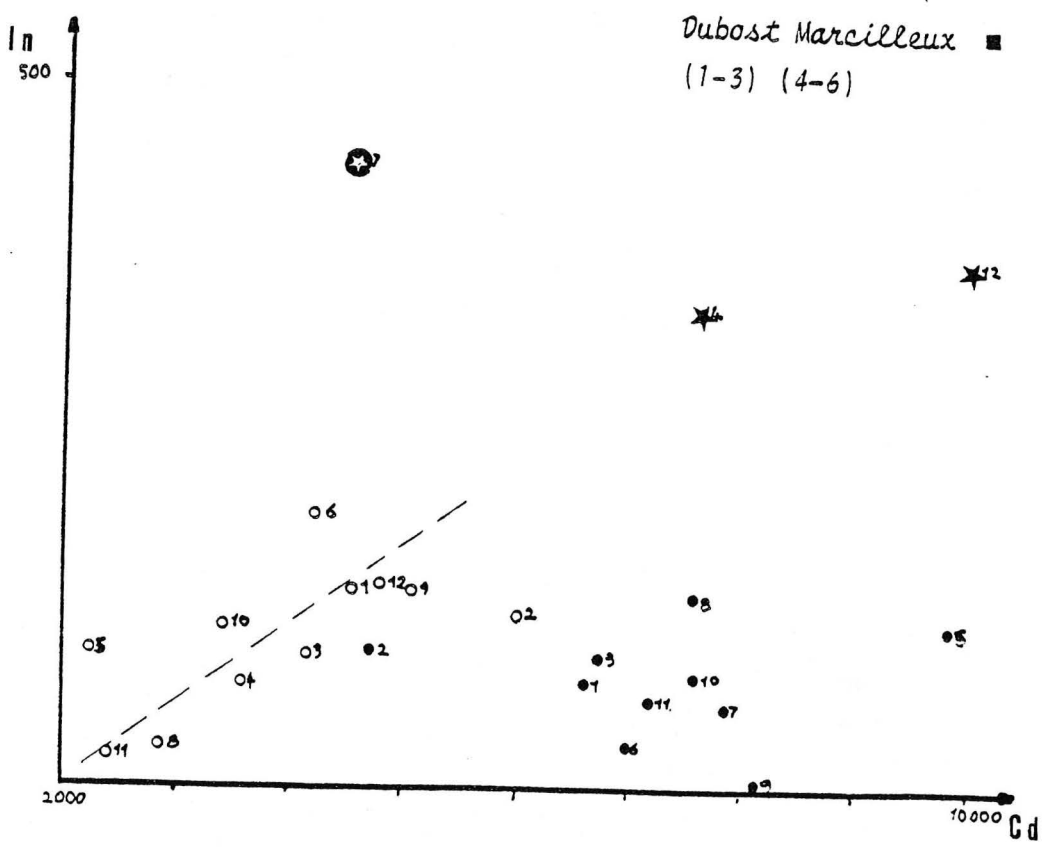
(1-3) (4-6)



Grésolles ● (★ $In \geq 300ppm$)
 Le Poyet ○ (⊕ " "
 Dubost Marcilleux ■
 (1-3) (4-6)



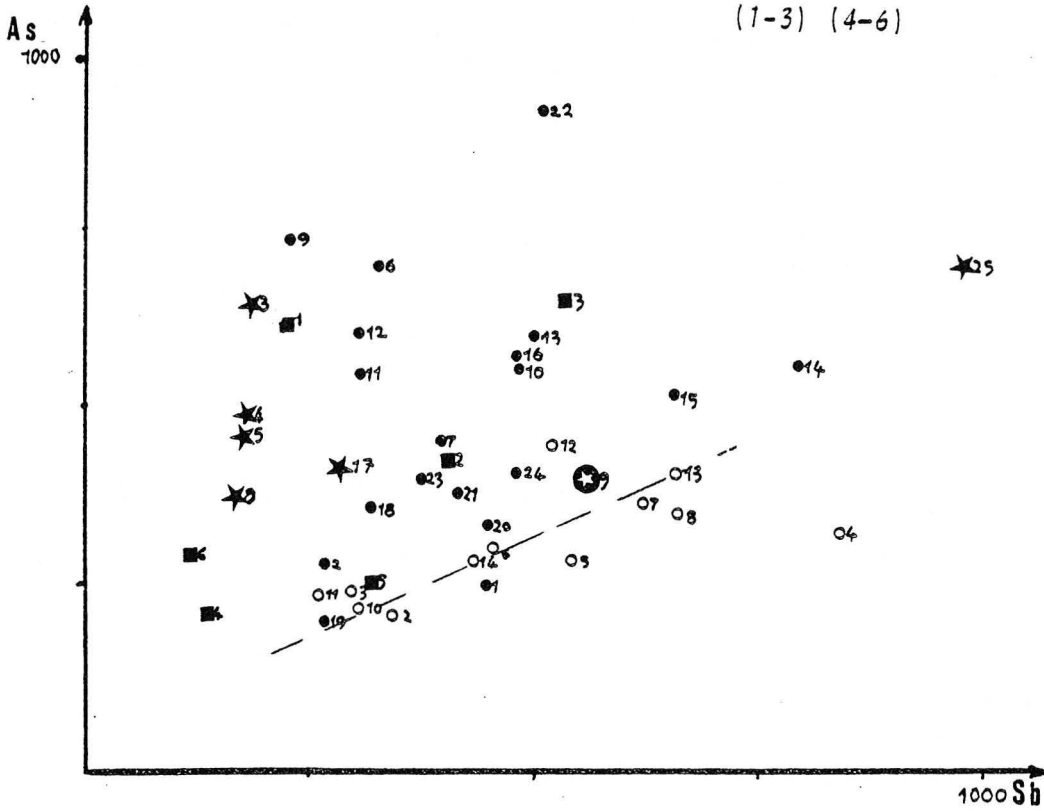
Grésolles ● (★ $In \geq 300ppm$)
 Le Poyet ○ (⊕ " "
 Dubost Marcilleux ■
 (1-3) (4-6)



Grésolles ● (★ In ≥ 300ppm)

Le Poyet ○ (⊕ " ")

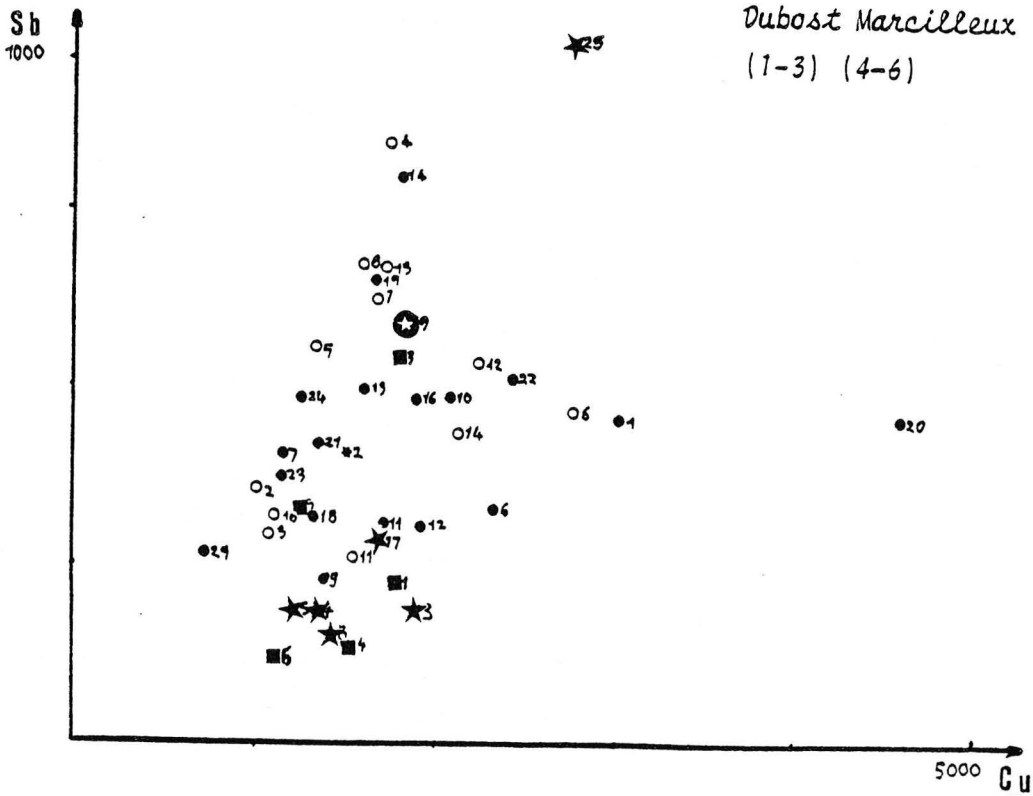
Dubost Marcilleux ■
(1-3) (4-6)

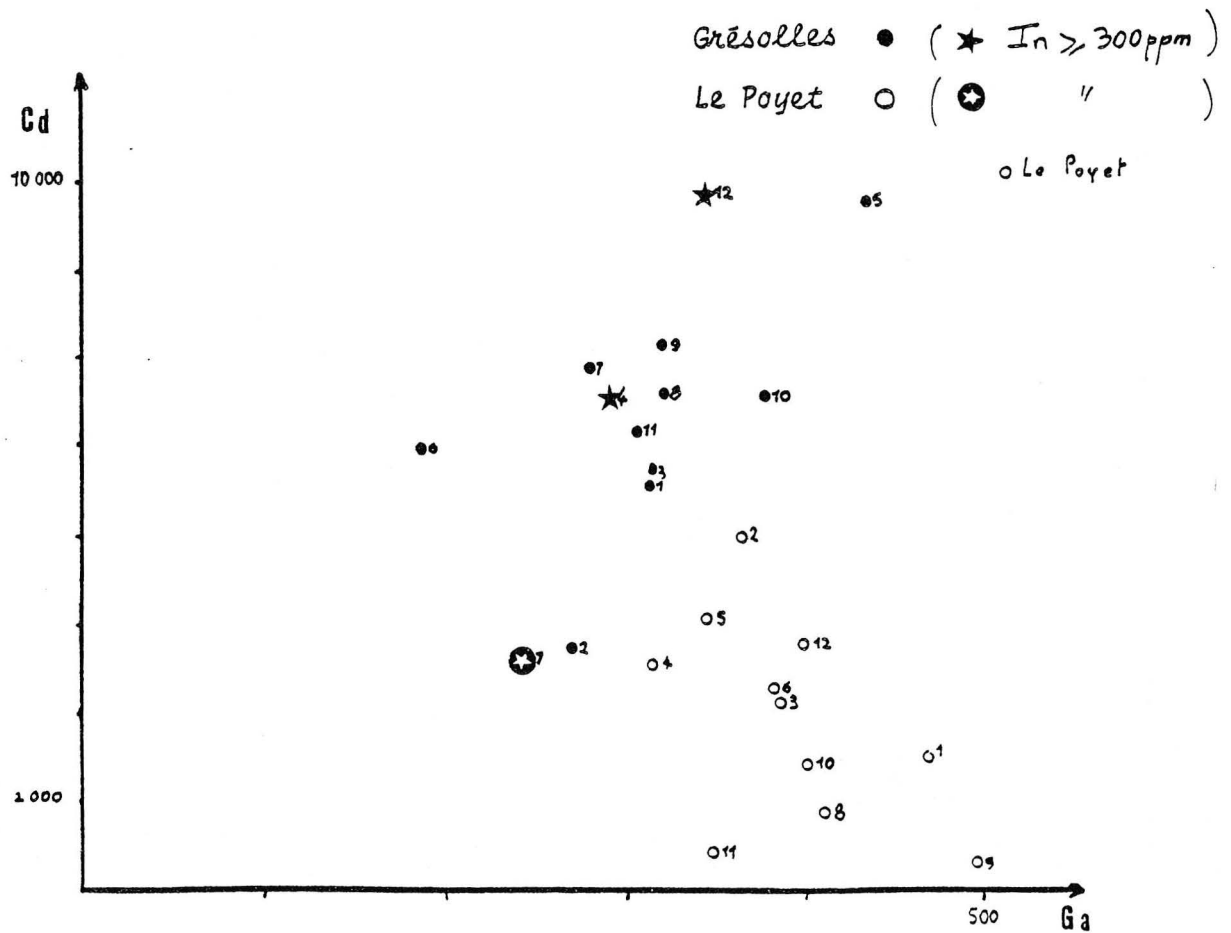
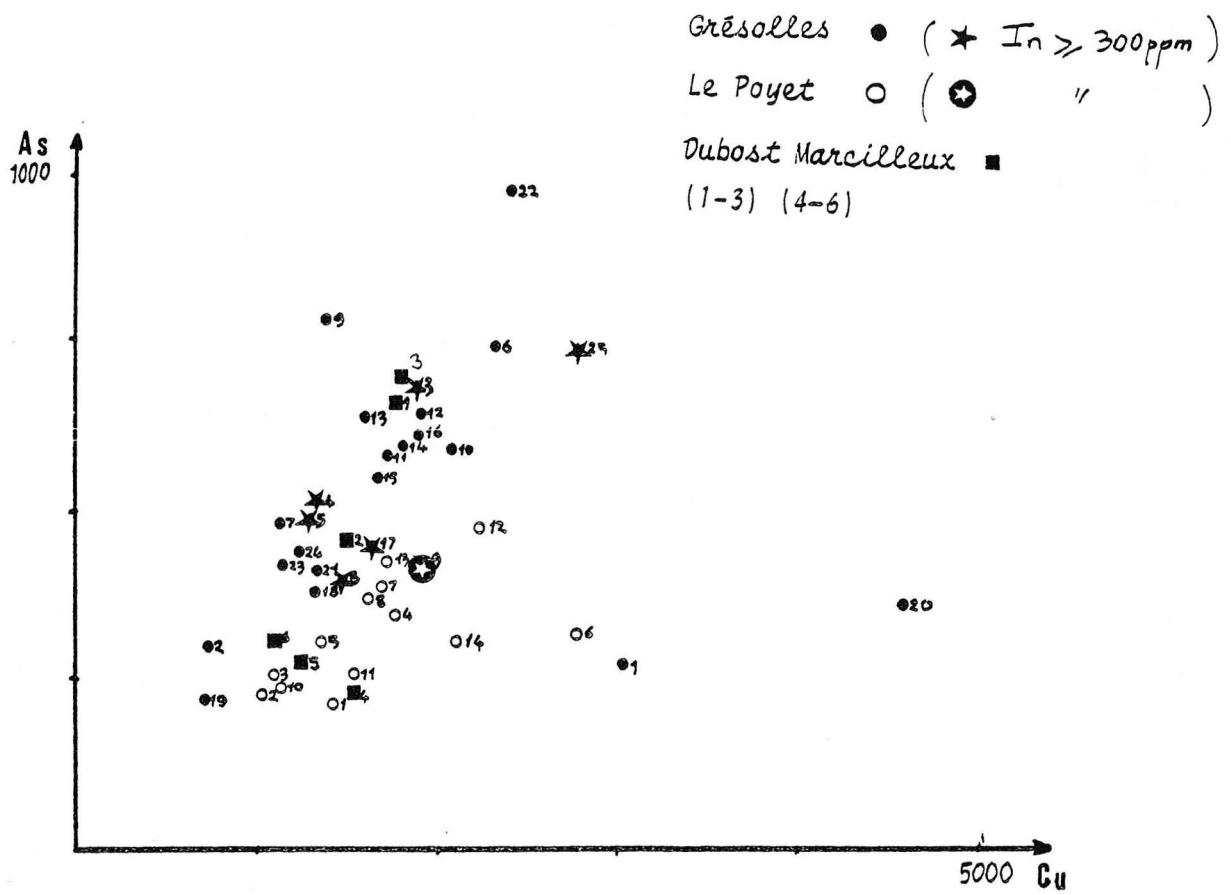


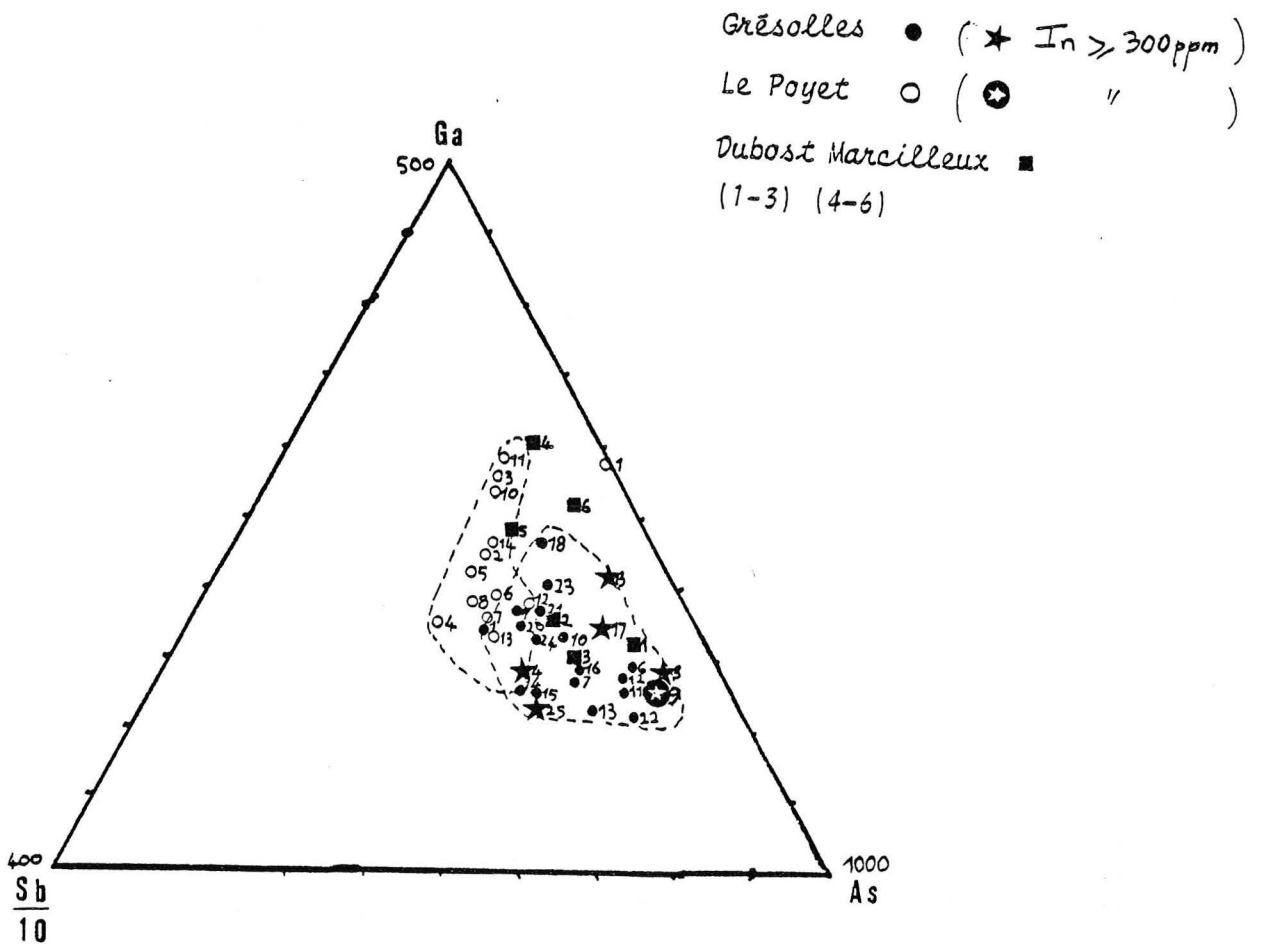
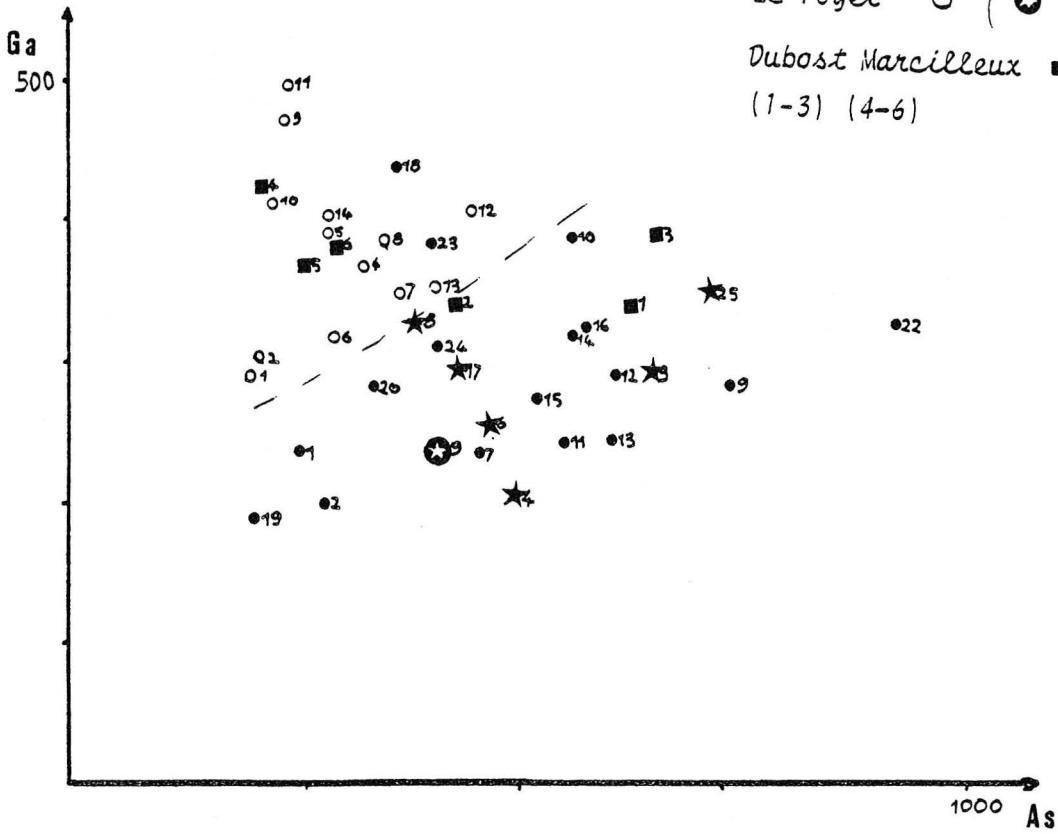
Grésolles ● (★ In ≥ 300ppm)

Le Poyet ○ (⊕ " ")

Dubost Marcilleux ■
(1-3) (4-6)



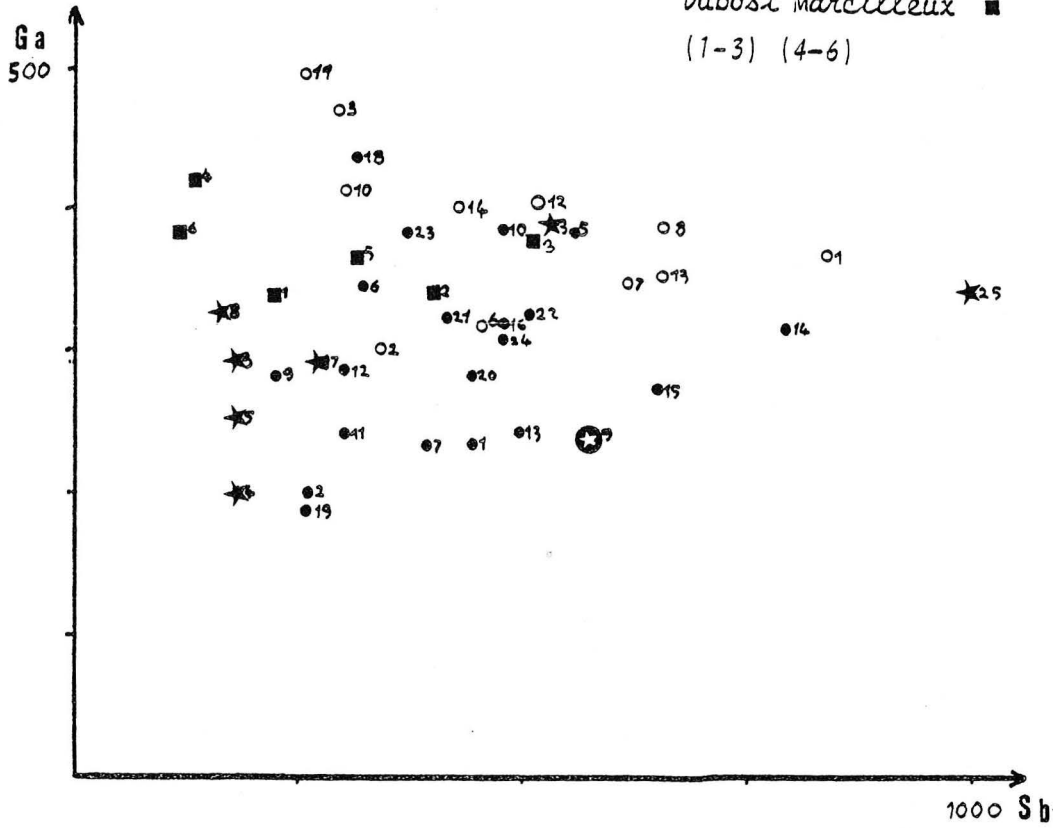




Grésolles ● (★ In ≥ 300ppm)

Le Poyet ○ (⊕ " ")

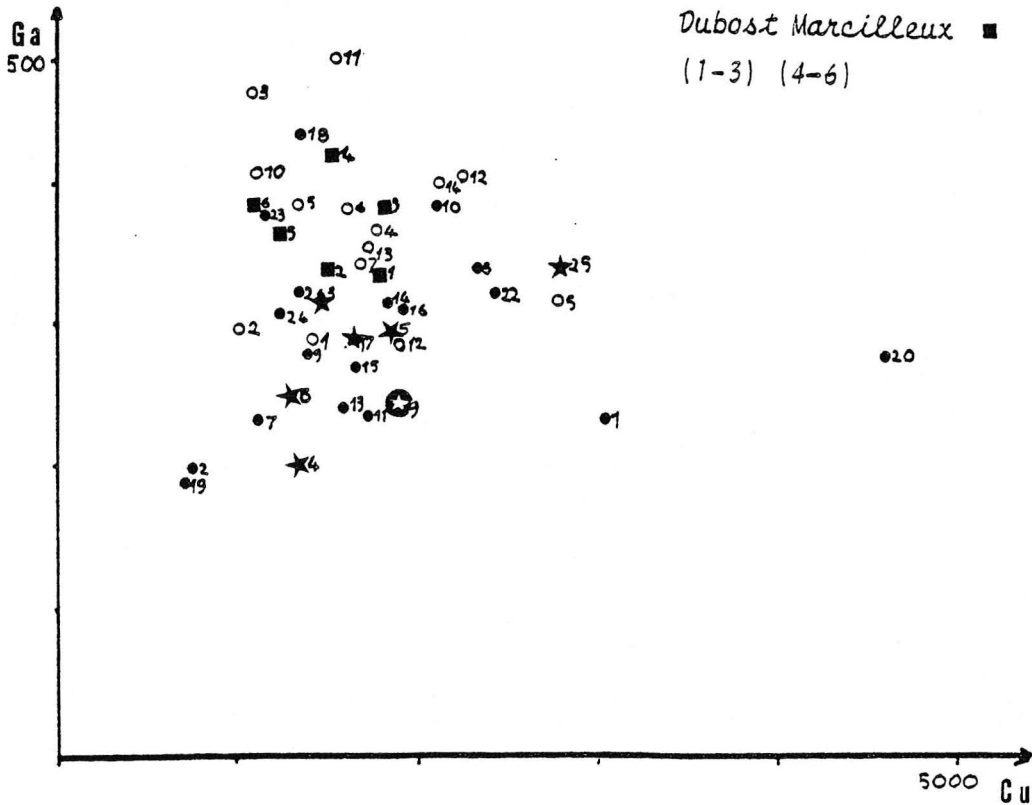
Dubost Marcilleux ■
(1-3) (4-6)

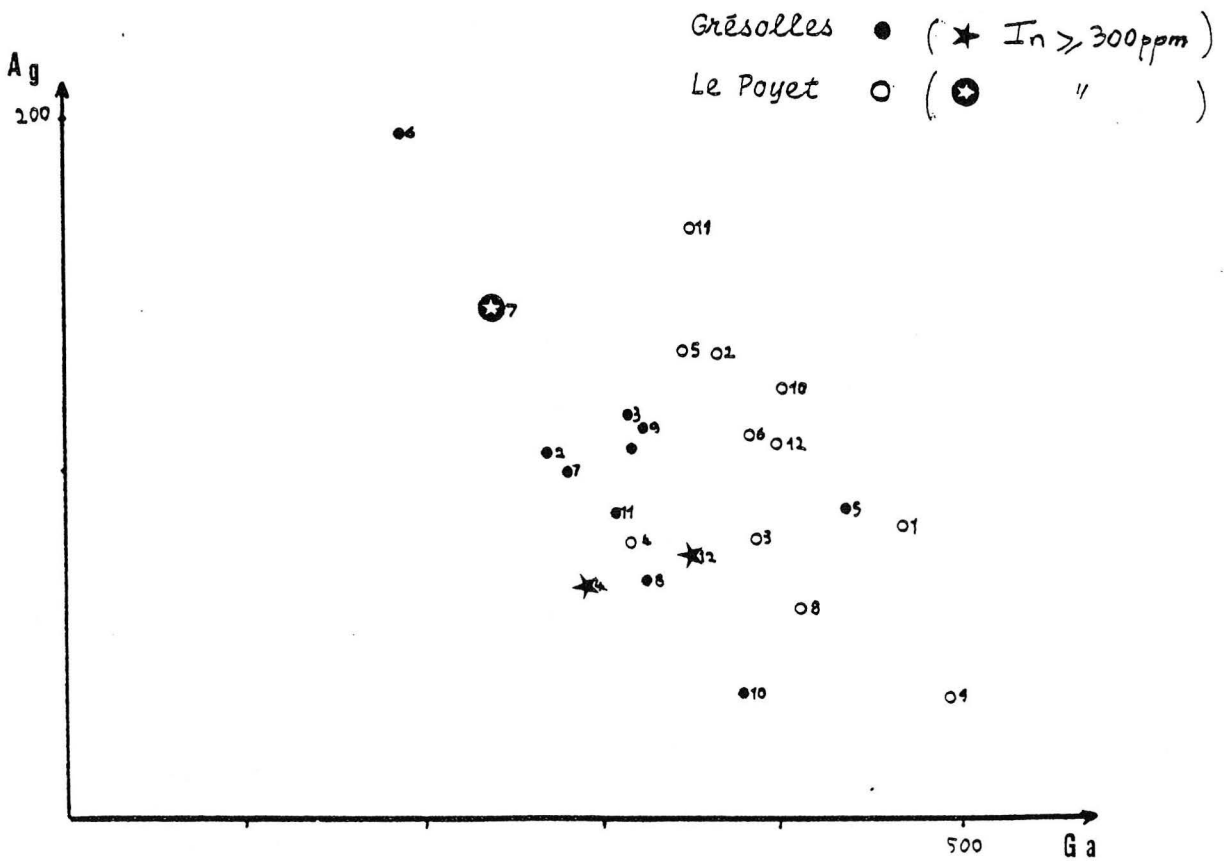
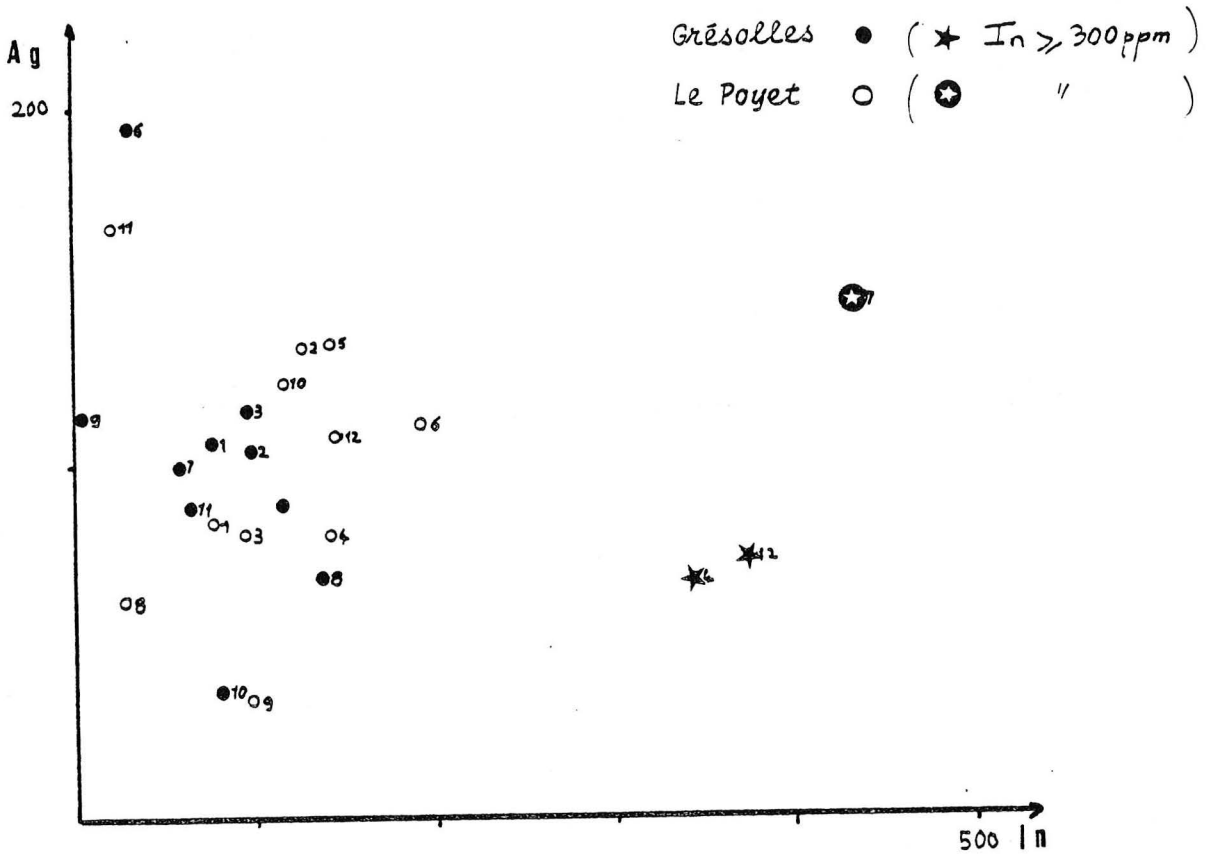


Grésolles ● (★ In ≥ 300ppm)

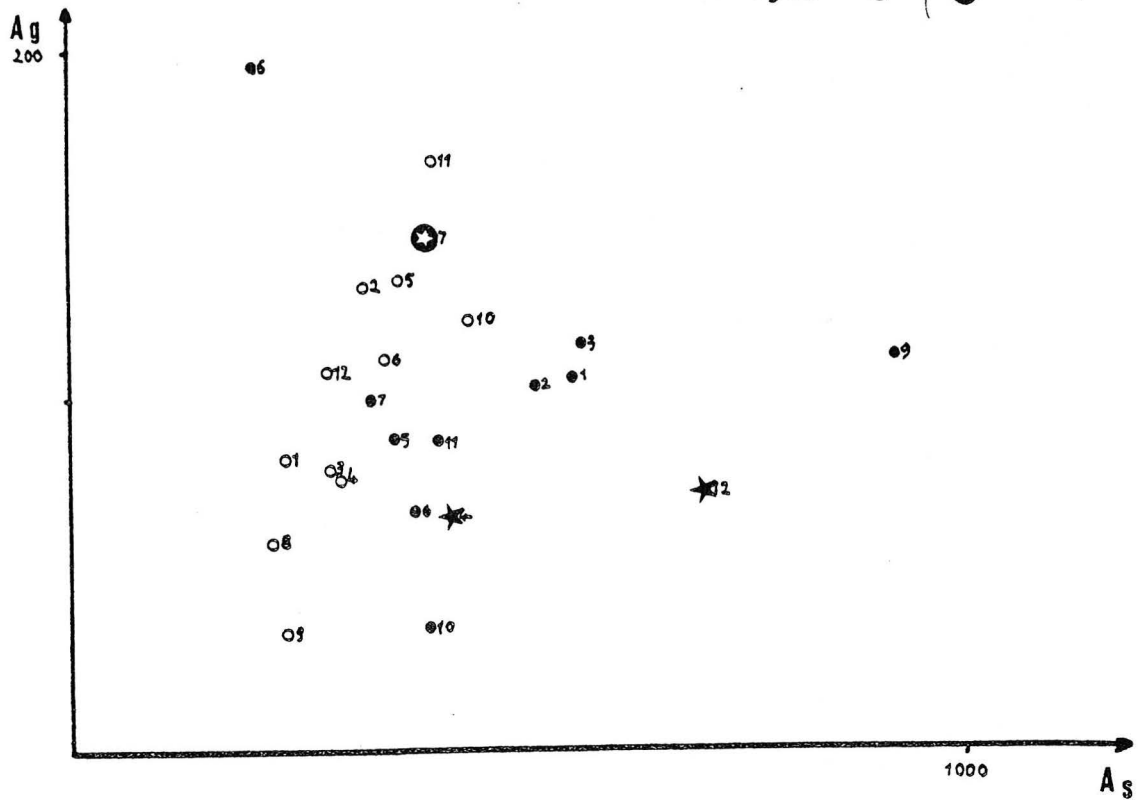
Le Poyet ○ (⊕ " ")

Dubost Marcilleux ■
(1-3) (4-6)

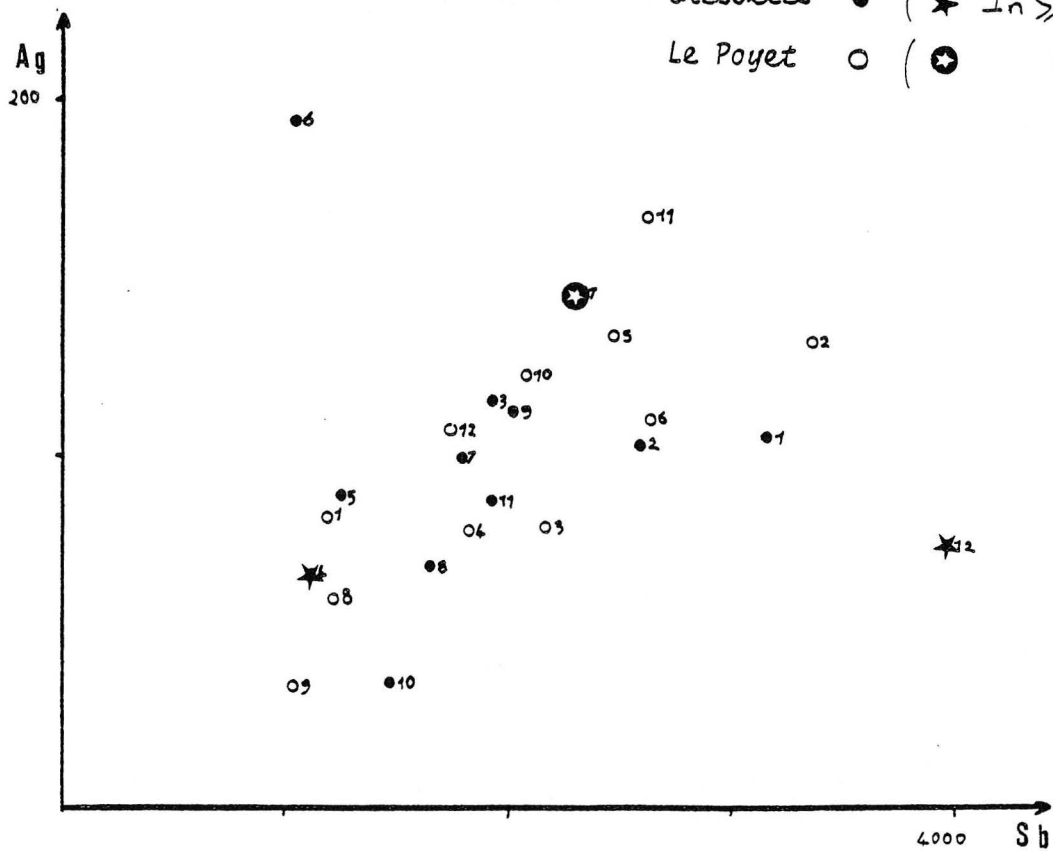




Grésolles ● (★ In \geq 300ppm)
Le Poyet ○ (⊙ " ")



Grésolles ● (★ In \geq 300ppm)
Le Poyet ○ (⊙ " ")



CHAPITRE 4

ELEMENTS TRACES DANS ZNS
COMPORTEMENT A L'EHELLE DU CRISTAL

OBSERVATION DES DISTRIBUTIONS ELEMENTAIRES
A L'ECHELLE DU CRISTAL

INTRODUCTION : METHODE D'OBSERVATION

Les premiers essais effectués au BRGM avaient mis en évidence la présence de teneurs locales en Indium importantes, de l'ordre de 1 %, sur un échantillon de Grézolles (Grandchamp). L'ordre de grandeur de ces teneurs permettait donc d'envisager l'étude de la répartition élémentaire dans le domaine de détection de la sonde.

a) Observation qualitative - scanning

L'étude de quelques échantillons du Poyet et de Grézolles a montré immédiatement que les zones contenant jusqu'à 1 % d'Indium sont rares et qu'il fallait une recherche systématique patiente pour repérer les zones favorables. Ainsi, un échantillon du Poyet (A58) passé sur l'ancienne sonde BRGM [CAMECA MS46], dans des conditions ordinaires, ne donnait aucun résultat pour l'Indium. Un deuxième essai sur la sonde CAMEBAX 3^e génération, dans les conditions maximales de tension et d'intensité [$U = 15 \text{ KeV}$, $I = 1500 \text{ nA}$], montre l'existence de quelques zones contenant 0,2 % In (% poids) révélables sur scanning. En raison de la lenteur des opérations de repérage, nous avons dû réduire le nombre d'échantillons étudiés à trois au Poyet, cinq à Grézolles, un à Juré.

Outre les restrictions imposées par la limite de détection de la sonde, nous ne disposons pas de guides susceptibles de diriger la recherche point par point ; par exemple, certaines zonations révélées par attaque HNO_3 ont montré une répartition intéressante (Grézolles, R4.2) ou totalement négative (Poyet). Inversement certaines sections, apparemment homogènes, ont montré une répartition hétérogène de l'Indium. Enfin un échantillon, globalement riche en Indium (H4.2 177 ppm Grézolles) n'a montré, sur la section explorée, que trois points de teneur décelable.

b) Appréciation quantitative

Nous disposons des résultats d'analyse sur la sonde automatique du BRGM, avec seulement quelques points d'analyse pour la plupart des sections afin de confirmer l'attribution des répartitions suggérées par les scannings à des concentrations réelles des éléments étudiés et non à d'éventuelles perturbations dues aux effets de matrice, tels que présence d'un minéral voisin différent ou effet d'une fissure.

Pour un échantillon particulièrement intéressant de Grézolles (R4,2), nous disposons de quelques traversées, à pas de 2 ou 4 μ , permettant de suivre la répartition des quatre éléments principaux à travers la zonation.

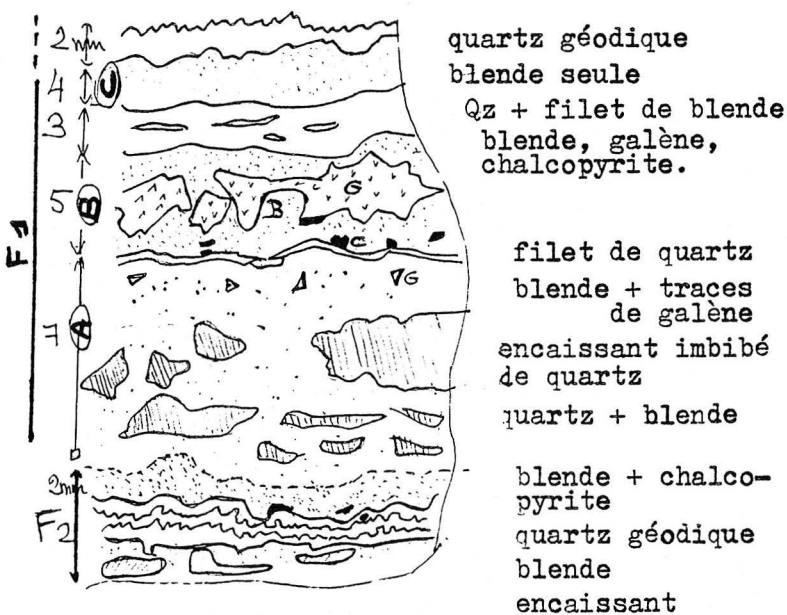
L'étude à la microsonde permet donc une étude des répartitions élémentaires dans le domaine de concentration 1 % - 0,1 %, mais entre 0,1 et 0,01 % on n'obtient qu'une indication de détection. En dessous de ce domaine, il serait intéressant de disposer d'un moyen ponctuel plus performant, tel que la sonde ionique.

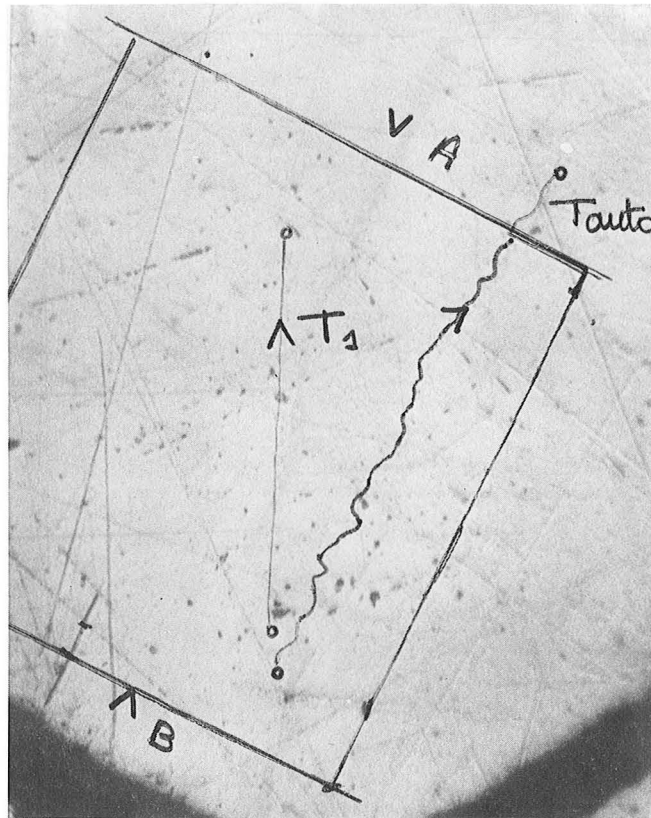
I. OBSERVATION D'UNE ZONATION A L'ECHELLE DU CRISTAL (Ech. R4,2 Grézolles)

L'échantillon R4,2 se présente comme une alternance de couches de quartz et de minerai composé de blende, galène, chalcopryrite. La zone supposée la plus interne (F_1A) renferme des bribes d'en-

caissant dont les formes seules sont encore distinctes dans l'ensemble complètement quartzifié.

La zone la plus externe (F_1C), suivie d'une couche de quartz géodique, est particulièrement riche en blende ; l'attaque de celle-ci par HNO_3 dilué montre le plus souvent des cristaux maclés polysynthétiques mais révèle aussi une section favorable à l'étude. Il apparaît en effet une zonation assez importante repérée sur la figure (p 205) par les photos A et B.

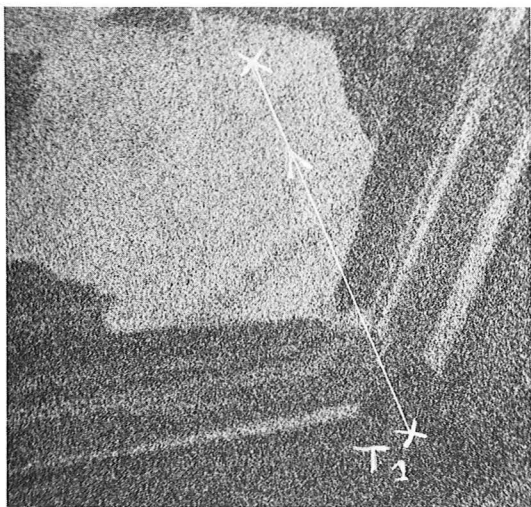




X 156

Cd

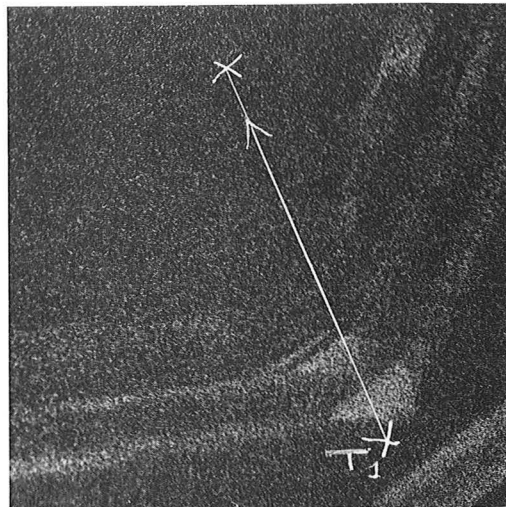
VA



B

In

V



200μ

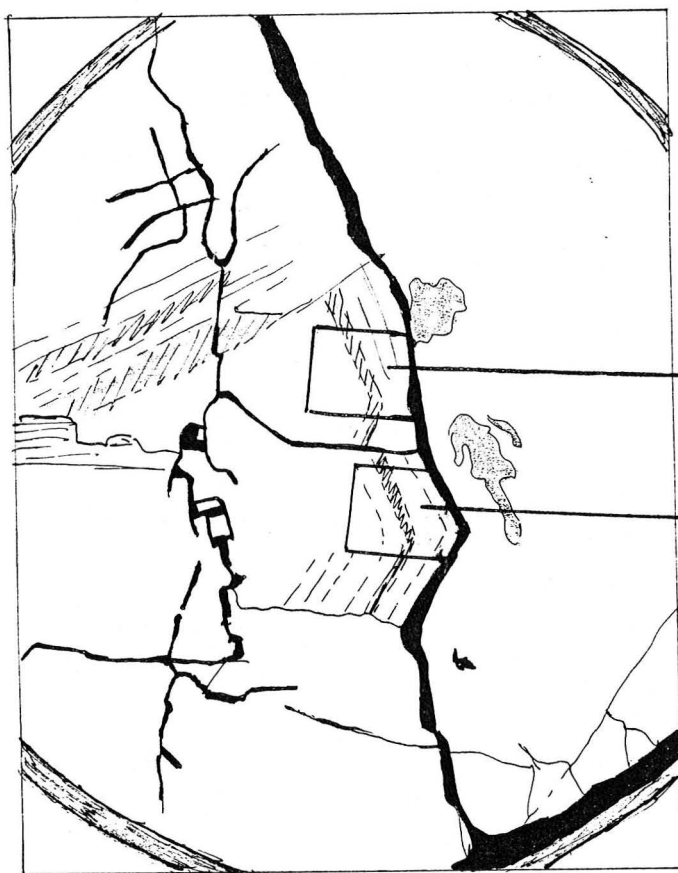
R 4,2 Cr B

Traversées :

T₁ 20 points intervalle de 4μ

Tanto 50 points intervalle de 2μ

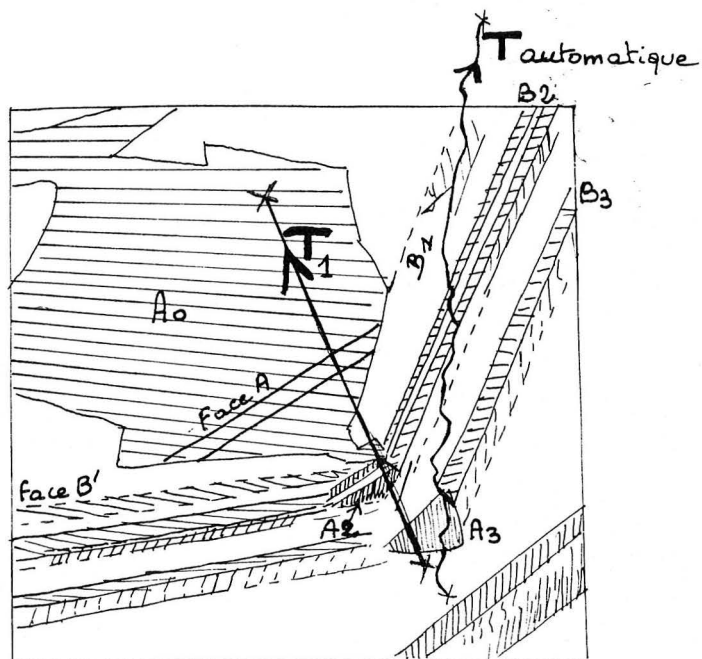
Repérage sur la section R4,2



cercle n°1
notation R4,2 C1

photo A

photo B



Répérage des traversées (T1 Tauto)
numérotation des faces A et B

Cette zonation se retrouve sur les scannings des éléments Cd et In à des teneurs suffisantes pour être dosées. Nous allons décrire en détail la répartition de ces éléments ainsi que de Cu et Fe, en fonction des directions de croissance matérialisées par la zonation.



1. Etude détaillée de la section R4,2 C1B

1.1. Description de l'image X

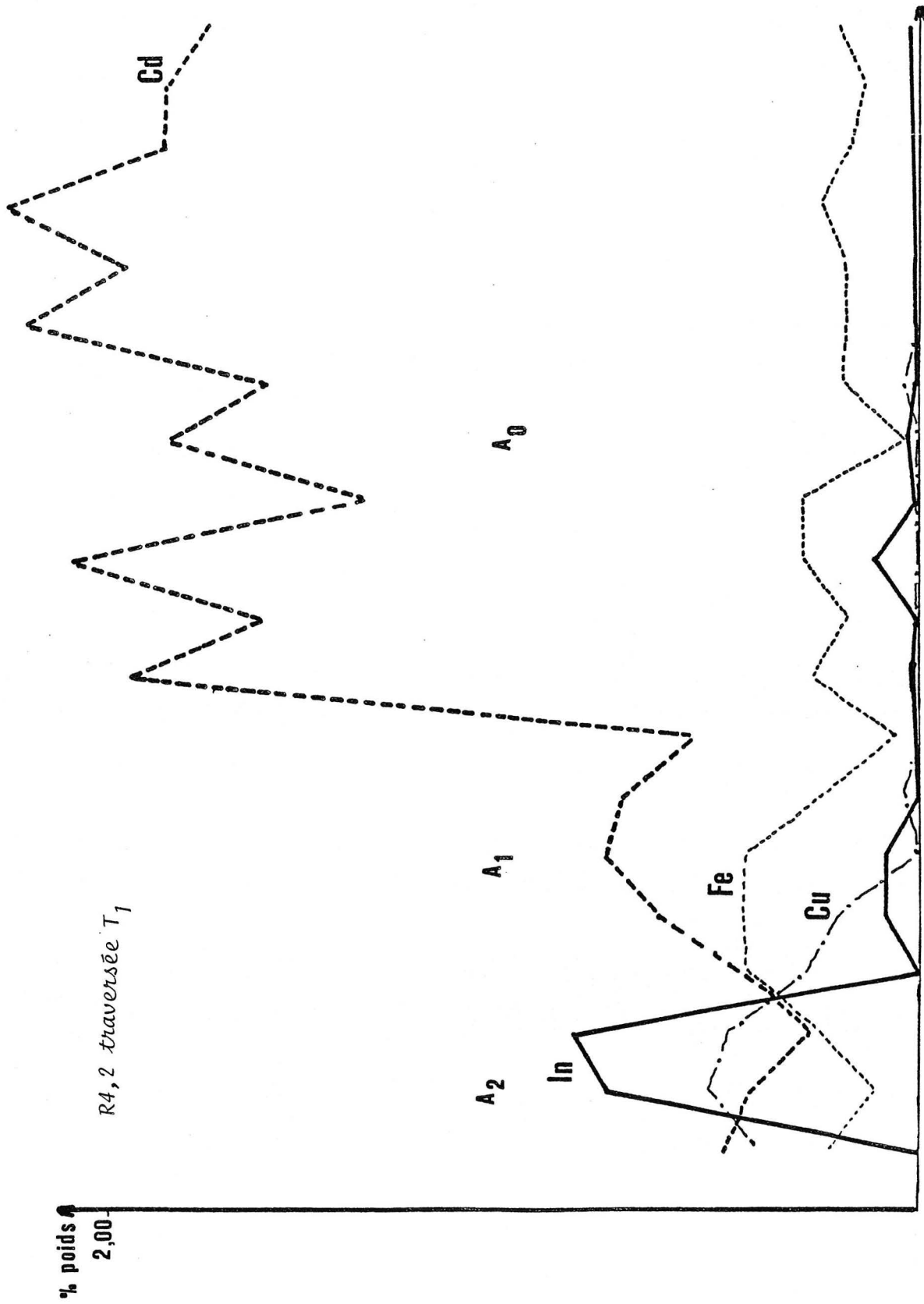
Le scanning du cadmium montre l'existence d'une zone centrale (A_0) particulièrement riche en cet élément, marquée d'une légère zonation suivant une direction que nous appellerons (A). La zone A_0 est limitée par deux directions bien nettes (B et B') puis par un contour polygonal irrégulier.

La zonation à l'intérieur de A_0 n'apparaît pas sur le scanning de l'Indium, mais l'analyse montre qu'il y a effectivement augmentation de cet élément, accompagnée ou non de l'augmentation du cuivre.

La limite suivant B(B') de la zone centrale correspond à une diminution brutale des teneurs de tous les éléments traces et la croissance se poursuit suivant une direction perpendiculaire à B(B') avec des zonations riches en Cd et In, superposables ou légèrement décalées, notées B_1 B_2 B_3 .

Au sommet de la zone A_0 , on remarque une avancée perpendiculaire à la face B, matérialisée par un petit triangle riche en cadmium. Cette avancée correspond à la limite (AB) d'une face se développant perpendiculairement à la direction A. En s'éloignant du centre (fictif) du cristal d'une distance correspondant au début de la zone B_2 , apparaît une zone triangulaire (A_2) très riche en Zn, très pauvre en Cd. On remarque qu'elle commence par une petite variation parallèle à A, avec diminution de In, coïncidant avec une diminution de Cd dans B_2 . Cette variation ne paraît pas modifier la croissance de la face A. Par contre, la zone A_2 se termine en même temps que B_2 avec disparition de la face A.

Le même phénomène se reproduit avec de nouveau une zone pauvre en éléments traces coïncidant avec le développement d'une face A, puis une zone triangulaire A_3 de même caractéristique que A_2 .



Sens de la traversée 20 points espacés de 4μ →

1.2. Etude quantitative

Les traversées T_1 et T automatique sont repérées sur la figure (p^{204,205}). La première, avec un pas de 4μ , représente la variation des éléments traces dans une direction perpendiculaire à A. La traversée automatique, moins bien calée en direction, coupe obliquement les zones de type B et ne donne pas de façon précise l'évolution des teneurs. Elle donne toutefois une indication sur les teneurs dans chaque zone. Les résultats sont présentés sur la figure p²⁰⁷ en pourcentage poids. Le sens de chaque traversée est opposé au sens de croissance.

1.2.1. Zone centrale A_0

La partie centrale du cristal n'est traversée que par le premier parcours T_1 , c'est à dire que nous ne verrons les variations que dans une direction perpendiculaire aux faces A.

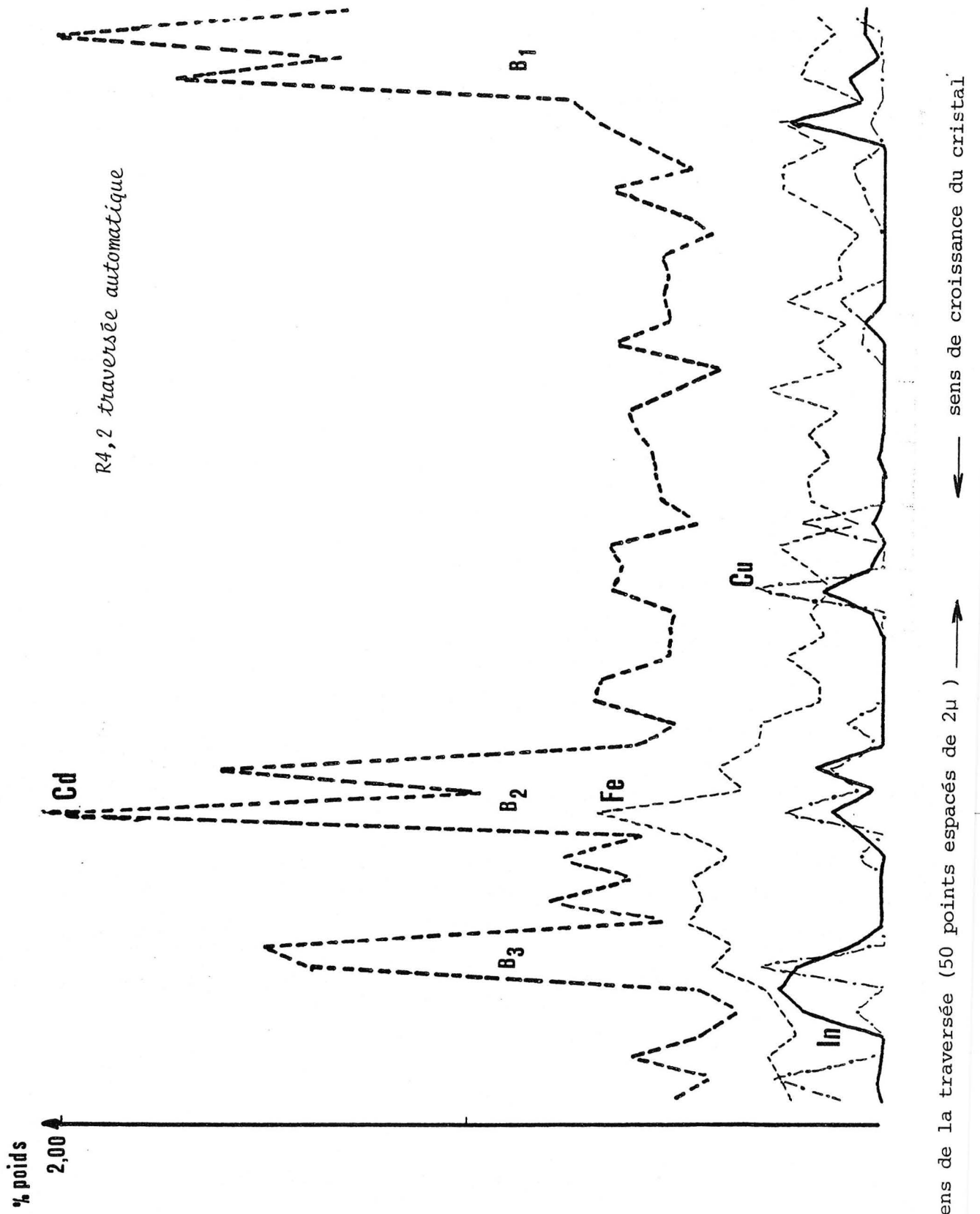
On constate une teneur élevée en cadmium, en moyenne 2 % poids et 1 % du total atomique. La teneur oscille autour de cette valeur avec une diminution plus importante visible sur le scanning sous forme d'une zone parallèle à A. On remarque après cette zone l'apparition de l'Indium à faible teneur (0,2 % poids), alors que la teneur en Cd est élevée, le cuivre non décelé ; la teneur Fe varie peu autour de 0,2 % poids, et est le plus souvent synchronisée avec celle du cadmium.

La zone A_0 se termine par une chute brutale des teneurs de tous les éléments traces.

Pour justifier une telle diminution, on peut supposer tout d'abord qu'il y a modification de la solution, variation de concentration ou de température. Nous reviendrons sur cette hypothèse dans l'étude des zonations parallèles à la face B. Quelle que soit la cause du mécanisme, il nous faut tenir compte de la zonation apparue, dans la zone A_0 , parallèlement à la face A. Une telle zonation implique un certain développement d'une face A riche en Cd, ce qui conduit à envisager un modèle différent de celui adopté pour les faces A_2 A_3 riches en In. L'hypothèse la plus simple consiste à admettre une différence de composition du fluide, mais elle n'est pas satisfaisante et nous la discuterons en fonction des résultats des zonations suivantes.

1.2.2. Zonations parallèles à la face B

La traversée automatique dont nous disposons n'a pas un tracé régulier et



recoupe obliquement les zones $B_{1,2,3}$. Il serait plus intéressant de disposer d'une traversée continue susceptible de faire apparaître la répartition à l'intérieur d'une zone.

Nous nous contenterons des valeurs absolues dans les différentes zones.

On remarque immédiatement que les teneurs en Cd dans les zones B_1, B_2, B_3 sont de l'ordre de 2 % poids, très proches des concentrations de la zone centrale, avec peut-être une décroissance de B_1 à B_3 , mais nous n'avons pas assez de points pour l'affirmer.

| | T automatique → | | | | | | | | | ← T ₁ | | | | |
|---------------------------|-----------------|------|------|----------------|------|------|------|------|----------------|------------------|------|------|------|------|
| Point n° sur la traversée | 7 | 8 | 9 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| Cd % poids | 1,37 | 1,49 | 0,51 | 0,56 | 2,04 | 0,94 | 1,59 | 0,6 | | 1,96 | 1,63 | 2,11 | 1,37 | 1,86 |
| Cd % atom. | 0,6 | 0,65 | 0,22 | 0,24 | 0,89 | 0,41 | 0,71 | 0,27 | | 0,88 | 0,71 | 0,93 | 0,61 | 0,82 |
| In % atom. | 0,09 | 0,03 | 0 | 0,02 | 0,06 | 0,01 | 0,07 | 0 | | 0,01 | 0 | 0,05 | 0 | 0,01 |
| Cu % atom. | 0,24 | 0,65 | 0 | 0 | 0,18 | 0,04 | 0,10 | 0 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | B ₃ | | | B ₂ | | | | | A ₀ | | | | | |

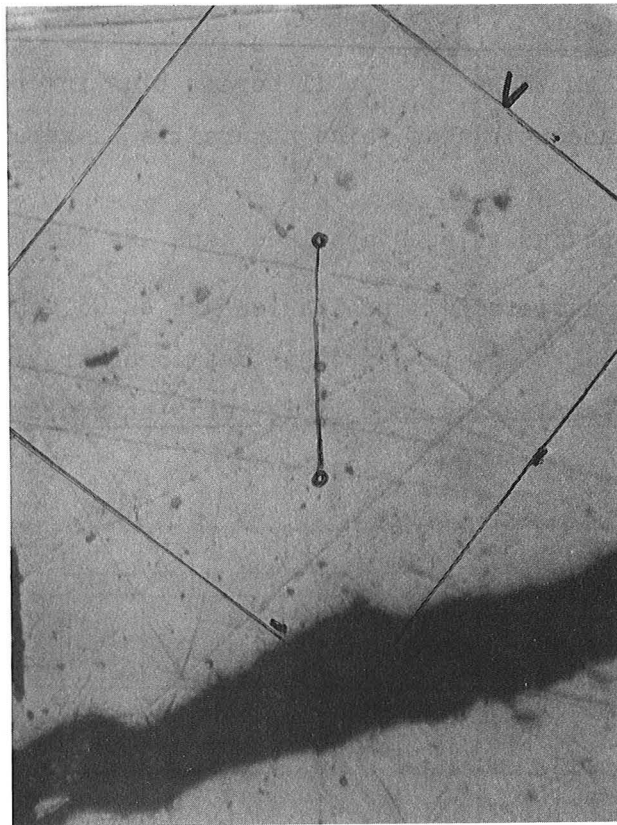
1.2.3. Variations dans la direction perpendiculaire à A

La traversée T₁ recoupe successivement les zones A₂ et A₃, mais elle contient très peu de points dans la zone pauvre en éléments traces ; il serait pourtant intéressant de connaître la répartition des traces à faible teneur pendant le développement de cette face.

En effet, la constatation de l'enrichissement en In, Cu correspond principalement à une phase de diminution de la face. A une exception près où les teneurs sont trop faibles, on constate la constance du rapport In-Cu.

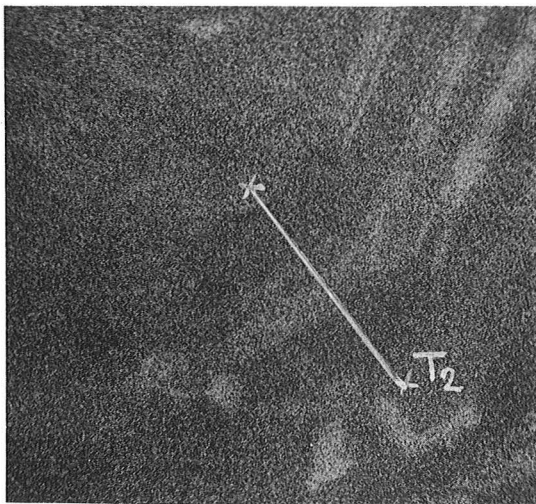
| | | | | |
|------------|----------------|------|----------------|------|
| Point n° | 6 | 5 | 3 | 4 |
| In % atom. | 0,03 | 0,03 | 0,38 | 0,33 |
| Cu | 0,15 | 0 | 0,38 | 0,41 |
| | A ₁ | | A ₂ | |

Enfin, dans ces zones, on observe la stricte opposition entre (In, Cu) d'une part et (Cd, Fe) d'autre part.



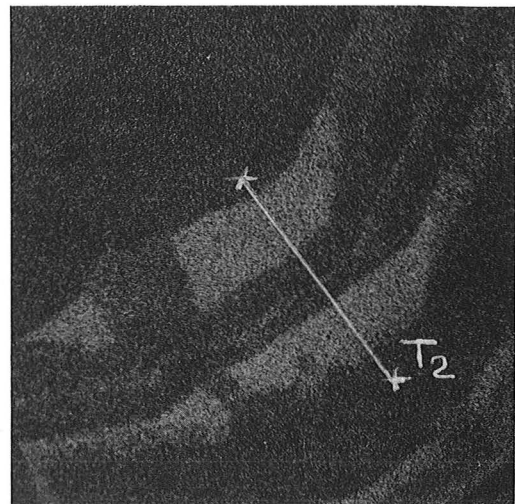
R 4,2 C₁ A

V



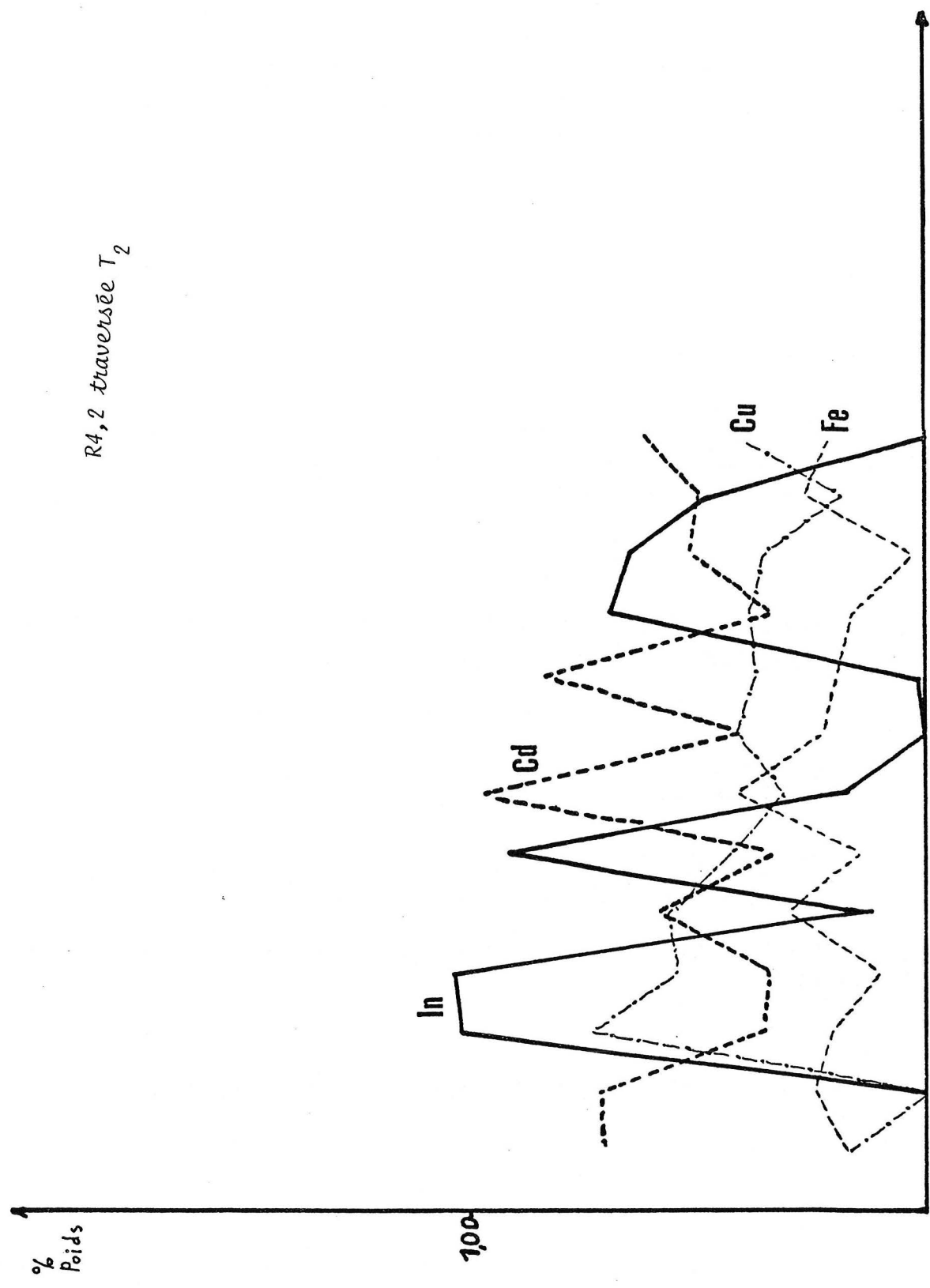
Cd 200 μ

V



In 200 μ

R4,2 traversée T₂



13 points, espacés de 4μ

1.3. Compléments par l'observation de la section R4,2 C1A

Les scannings et les résultats de la traversée T_2 (Fig. 2M-21) montrent que les trois zones coupées par T_2 sont de même type que les faces A, peut-être mieux développées. Nous ne tiendrons pas compte du volume global des traces qui a pu varier avec la concentration du liquide pour un cristal voisin, mais de l'allure des répartitions.

On constate une évolution du centre vers la périphérie, avec croissance globale de In, Cu en proportion constante.

| Point n° | 3 | 4 | 6 | 10 | 11 | 12 |
|------------|------|------|------|------|------|------|
| In % atom. | 0,45 | 0,45 | 0,40 | 0,30 | 0,28 | 0,20 |
| Cu % atom. | 0,42 | 0,44 | 0,34 | 0,31 | 0,28 | 0,15 |

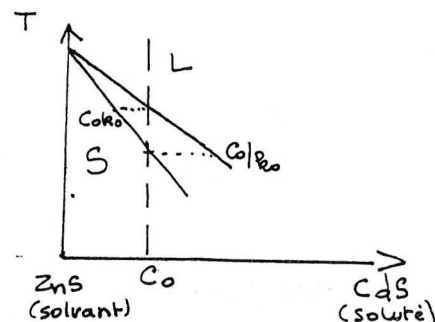
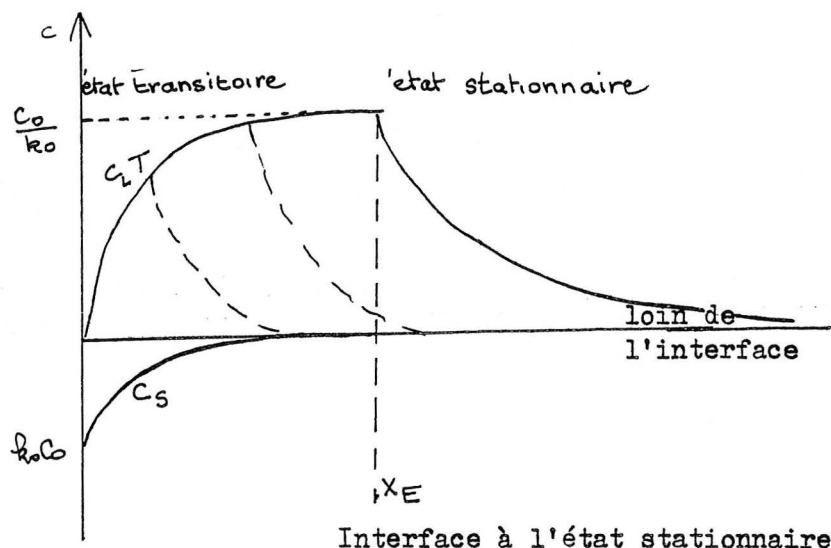
On peut remarquer que l'ordre de grandeur des teneurs (% poids) de In et Cu est le même que pour la première zone étudiée.

2. Interprétation

Nous commencerons par remarquer qu'à distance égale du centre (supposé) du cristal, nous trouvons la correspondance des zones B_2A_2 , B_3A_3 . Nous pouvons admettre que ces zones correspondent à un même moment de la croissance, donc à un même état du fluide (T, Ci) en dehors de la zone d'influence du cristal.

• Les variations de la composition en cadmium suivant une direction perpendiculaire à B peuvent s'expliquer, en première approximation, par un modèle simple de gradient de diffusion (cf. Tiller, Winegaard).
 On peut supposer que la teneur en Cd élevée dans le solide correspond à l'état stationnaire de croissance avec gradient de concentration alimenté par diffusion dans le liquide. Un tel modèle ne peut qu'être approximatif : outre la simplification de croissance linéaire, il suppose que la diffusion dans le liquide peut avoir une importance. Pour cela, il faudrait comparer la vitesse de déplacement du fluide, la vitesse d'établissement du régime de diffusion, et la vitesse de croissance du cristal.

Représentation des concentrations dans le solide et dans le liquide



Ceci est valable à condition que k_0 soit effectivement plus petit que 1 !

La connaissance de k_0 (à T, P voisines des conditions de formation) devrait permettre de juger de la vraisemblance des écarts de concentration constatés ici, de l'ordre de 0,33.

Enfin il faut justifier la rupture brusque de l'état stationnaire. L'appauvrissement local de la solution sans perturbation du système de diffusion entraînerait sans doute une décroissance moins brutale de la teneur et il faut donc envisager tout phénomène susceptible de rompre l'état de diffusion et qui ramènerait la composition C_0 dans le liquide au voisinage de l'interface. On peut envisager des convections, des variations de renouvellement du fluide ... Enfin, si l'ordre de grandeur des variations est supérieur à celui que peut expliquer ce modèle, il faudra envisager des variations répétées des teneurs dans la solution.

- L'interprétation des phénomènes observés dans la direction perpendiculaire à A est beaucoup plus difficile en raison de la superposition des effets. Il apparaît que la face A absorbe In Cu en proportions égales aux dépens du cadmium, mais que cela coïncide avec sa disparition progressive par rapport à l'avancement de la face B riche en Cd. Nous pouvons poser le problème en essayant de séparer les diverses influences, mais il paraît illusoire d'arriver à une conclusion sans le support d'une expérimentation.

En effet, la première interprétation consiste à lier la présence de In Cu dans une face A à une caractéristique de cette face (densité réticulaire moindre par exemple) susceptible de faciliter son absorption dans la face. Mais, dans le cas présent, on doit constater (sur T_2 par ex.) que, dans un même type de face,

on peut trouver le cadmium en quantité importante. Faut-il supposer alors que les teneurs en In Cu sont insuffisantes et laissent seul le cadmium en substitution dans le réseau ? De plus dans ces zones la face se développe, alors qu'elle diminue lorsqu'elle contient In Cu en pourcentage atomique voisin de la valeur 0,4.

Le modèle de Berthoud (1912) rappelé par Mr Johan relie la vitesse de développement de la face à ses caractéristiques cristallographiques et exprime la vitesse de croissance de la face (v) en fonction d'une concentration à l'interface (C^i) dépendant des indices de Miller de la face :

$$v = K_{hkl} \cdot [C_{hkl}^i - C_L^i]$$

il continue à utiliser d'autre part la formule de Nernst sur le développement de la face en fonction de la diffusion dans le liquide .

$$v = \frac{D}{\rho} \cdot (C_L^i - C_0) \quad \begin{array}{l} D = \text{coefficient de diffusion dans} \\ \text{le liquide} \\ \rho = \text{densité} \end{array}$$

d'où $v \left[\frac{\rho}{D} + \frac{1}{K} \right] = C_{hkl}^i - C_0$

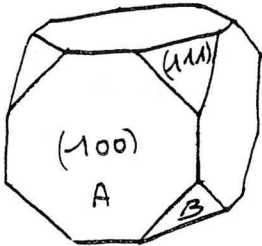
Ce modèle justifie un développement plus rapide quand la concentration C_{hkl}^i augmente mais n'explique pas la persistance de faces de type A contenant une quantité importante de cadmium. On peut supposer que la quantité de In Cu correspond à la vitesse de disparition de la face, mais on peut imaginer également qu'il s'établit un régime stationnaire et que la face disparaît par appauvrissement local de la solution

Pour interpréter cette répartition, il paraît nécessaire de disposer de résultats expérimentaux mettant en jeu séparément les phénomènes superposés : il faudrait connaître les coefficients de diffusion pour chaque élément, la répartition des concentrations en avant d'une interface, la capacité d'adsorption d'une face cristalline suivant l'élément présent, autant que questions qui laissent la place à un trop grand nombre de suppositions.

3. Identification des faces étudiées

La méthode la plus simple consiste à faire apparaître les clivages par attaque (HNO_3 concentré). Elle révèle rapidement macles et zonations, mais l'apparition des clivages est beaucoup moins nette. Nous avons repéré la présence de quelques clivages perpendiculaires apparemment bien distincts des rayures pré-existantes.

L'existence des clivages perpendiculaires, dont l'un est parallèle à la direction A, implique que section d'observation et face A soient des faces du cube et que les faces B soient celles de l'octaèdre.



D'après Gregor'iev (), l'apparition d'abord des faces de l'octaèdre puis du cube et éventuellement du rhombododécaèdre correspond à un milieu riche en soufre où le remplissage des faces à haute densité de soufre joue un rôle prépondérant. Il ne donne pas l'ordre de grandeur de cette "richesse" en soufre. Le deuxième mode correspond à un environnement moins sulfuré : sidérite, fluorite, barite, Pb Zn.

| densité Zn vs S | | |
|------------------------|------|---|
| tetraèdre (111) | 2,31 | 1 |
| octaèdre | | |
| cube (100) | 2 | 2 |
| rhombododécaèdre (101) | 1,41 | 3 |

Nous pouvons remarquer que le domaine de formation des blends est compatible avec le domaine (bT) de la sphalérite (et non de la wurtzite). Il y aurait donc plus facilement des lacunes de Zn et saturation en soufre. On sait que le plus souvent Cd remplace Zn en solution solide assez étendue, avec un accroissement linéaire de la maille. Il pourrait donc ne pas modifier l'ordre d'apparition des faces.

| densité Zn vs S | | |
|------------------|------|---|
| octaèdre | 2,31 | 2 |
| cube | 2 | 3 |
| rhombododécaèdre | 2,82 | 1 |

Si l'introduction de In Cu est effectivement préférentielle suivant la face (100) de moindre densité que la précédente on peut envisager l'hypothèse d'introduction couplée de ces éléments dans les vides tétraédriques du réseau.

thèse d'introduction couplée de ces éléments dans les vides tétraédriques du réseau.

4. Autres résultats obtenus à Grézolles

Les deux autres sections étudiées (R8, H4,2) n'apportent pas d'informations complémentaires.

Les teneurs en In sont faibles, et ne sont décelables que très localement ($\leq 0,20$ % poids). Le cadmium montre également des zonations. Il faut noter que la valeur maximum du cadmium (0,62 % atom.) est beaucoup plus basse.

D'autres éléments traces (Ga, As) apparaissent sporadiquement, à basse teneur ; leur répartition ne peut être étudiée au moyen de la sonde.

II. PRESENTATION COMPARATIVE DES OBSERVATIONS DU POYET

Trois sections du Poyet ont fait l'objet d'une recherche systématique de l'Indium : une seule montre une zone visible sur scannings. Ne disposant pas d'analyses quantitatives suffisamment nombreuses, nous signalerons les ressemblances ou les différences apparues au cours de nos observations.

La première remarque concerne l'Indium : lors d'un premier essai, cet élément n'avait pas été détecté. La reprise de l'échantillon A58 met en évidence une zone assez étendue (100 μ) contenant 0,25 % poids d'Indium (0,1 % atomique). Il est intéressant de noter que les comportements de In et Cd s'opposent à nouveau. On peut supposer que les hétérogénéités dans la répartition de l'Indium existent à des teneurs inférieures au seuil de détection de la sonde.

Nous constatons, sur la même section, de nombreuses zonations observables au microscope optique (Photop₁₈₋₂₁₉). L'une d'elles correspond à une importante zonation du cadmium avec répétition d'au moins cinq séquences. Il faudrait disposer de traversées pour étudier le comportement du cadmium dans un cas où la teneur en Indium est beaucoup plus faible. Peut-être pourrait-on justifier pourquoi l'Indium n'apparaît pas alors que les compositions moyennes (\approx 100 ppm) indiquent sa présence à des valeurs comparables à celles de Grézolles. Il est possible que l'Indium se manifeste dans les zones pauvres en Cd, mais avec une teneur non décelable à la sonde.

On peut remarquer que les valeurs maximales du cadmium sont plus élevées qu'à Grézolles. : 1,5 % au lieu de 1 % (atomique). Si ces teneurs représentent effectivement les valeurs de l'état stationnaire, on doit considérer que les solutions sont plus riches en cadmium au Poyet. Ceci peut modifier les facteurs cinétiques, et le rapport des comportements des divers éléments traces.

Pour deux des sections étudiées, le comportement du fer montre une faible variation, tantôt associée à celle du cadmium, tantôt indifférente. La moyenne de ces variations (\approx 0,2 % atom.) est voisine de celle de Grézolles.

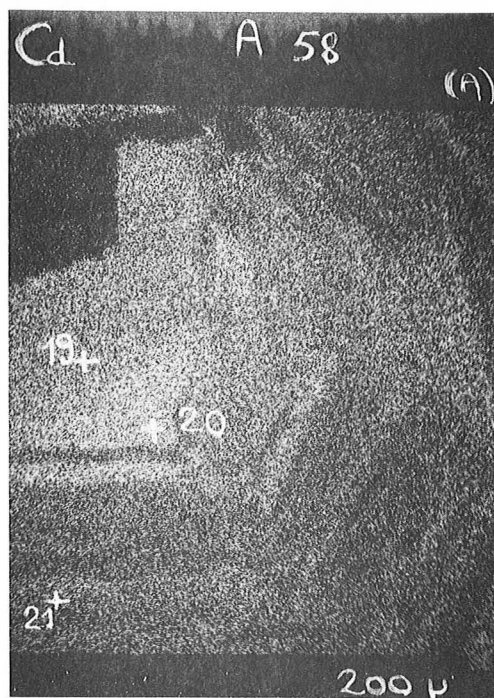
BLENDE

A 58



Fe

répartition homogène en dehors de l'inclusion de chalcoppyrite



Cd

importantes zonation



*zonation visible au microscope optique en LP.
Ø 1 à 2 mm
non analysée.*

Blende

localisation de
l'IMAGE X - Cd

LE POYET

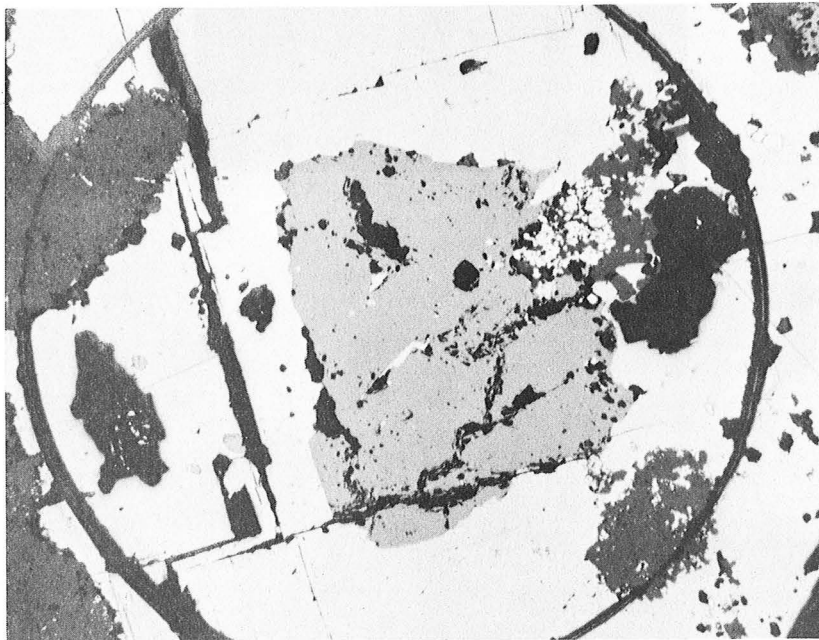
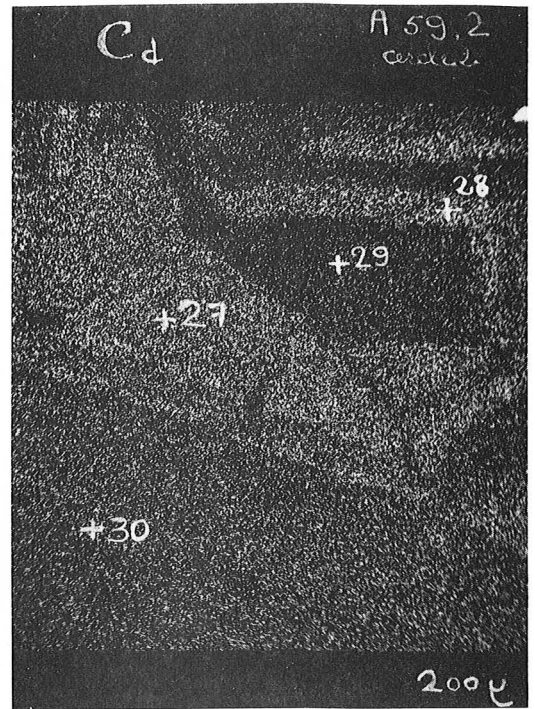


gallène
covelline
Cpy

cuivre gris

As
Local

A 59,2



exemple de prélèvement
impossible pour l'activation
neutronique.

Blende, galène et inclusions de
Cov, Py, CPy, Marc, Cugris.

On remarque un cas particulier (A59) où les teneurs varient de 0,09 % à 0,85 % (% atomique), alors que les teneurs en Cd gardent le même ordre de grandeur (0,16 - 1,4 %). Dans ce cas, les variations du fer semblent coïncider avec celles du cadmium en gardant un rapport constant et voisin de 1.

Sur d'autres points d'analyse, on retrouve la faible teneur en fer (0,09 %), alors que Cd atteint 0,6 %. On peut supposer, soit une variation de concentration de la solution, soit la présence ou l'absence d'un effet tampon sur les concentrations en fer.

Enfin nous signalons sur l'échantillon A72 la présence de gallium, en l'absence d'Indium, à faible teneur (0,1 % atomique), mais plus régulièrement que dans les autres sections.

Nous ne disposons pas de suffisamment de points de mesure pour commenter ces variations, ni justifier la constance du rapport $\frac{\text{Fe} + \text{Ga}}{\text{Cd} + \text{Cu}}$ (~ 3), teneur en pourcentage atomique.

Nous disposons de quelques analyses sur une section de Juré. L'étude de cette mine a été abandonnée en raison de l'abondance des échantillons de galène, du peu d'échantillons de blende, et des difficultés rencontrées pour prélever des phases pures.

L'échantillon étudié montre une teneur en Indium non négligeable (0,3 % atomique), avec une répartition moins nette mais globalement opposée à celle du cadmium (0,3 % seulement). Le fer reste peu variable (0,4 %), le cuivre paraît plus abondant (0,8 % atomique) ; globalement, le total des traces augmente avec l'apparition de In, Cu à teneur décelable. Sur quelques points, on note l'équivalence In Cu (0,35 - 0,39 % atomique) et on retrouve le rapport caractéristique des faces A (001), mais aussi un cas où le cuivre dépasse cette valeur.

Variations de In, Fe, Cd, Cu
en fonction du Total des traces (exprimé en % atomique
du total traces + 2n + S)

Le Poyet

| | % atomiques | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-------------|------|------|------|--------------|------|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | A58 | | | | A59 | | | | A72 | | | | | | | |
| | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 18 | 19 | 20 | 21 |
| In | 0 | 0 | 0,0 | 0,11 | 0,02 | 0 | 0,02 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,02 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fe | 0,1 | 0,05 | 0,04 | 0,04 | 0,10 | 0,05 | 0,85 | 0,13 | 0,59 | 0,83 | 0,22 | 0,09 | 0,23 | 0,33 | 0,25 | 0,24 |
| Cd | 1,05 | 1,52 | 0,57 | 0,20 | 0,58 | 0,59 | 1,04 | 0,16 | 1,38 | 1,27 | 0,27 | 0,66 | 0,11 | 0,16 | 0,06 | 0,04 |
| Cu | 0 | 0,02 | 0 | 0,16 | 0 | 0 | 0,21 | 0,0 | 0,14 | 0,11 | 0,52 | 0,03 | 0 | 0 | 0,03 | 0,07 |
| Autres traces | - | - | - | - | (Sb) (Ga) | (Ag) | Sb=0,21 Ag=0,09 | | | | | | Ga | 0,11 | 0,06 | 0 |
| Total traces % atom. | 1,15 | 1,59 | 0,68 | 0,51 | 0,7 | 0,64 | 2,12 | 0,24 | 2,11 | 2,21 | 1,01 | 0,8 | 0,34 | 0,55 | 0,34 | 0,46 |

In, Cd, Fe, Cu en % du total des traces

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|------|-----|----|------|----|------|----|----|----|------|----|------|----|----|----|----|
| In | 0 | 0 | 0 | 21,5 | 1 | 0 | <1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2,5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fe | 8,6 | 3,5 | 16 | 8 | 14 | 7,8 | 40 | 45 | 28 | 37,5 | 22 | 11,5 | 50 | 60 | 73 | 52 |
| Cd | 91,4 | 95 | 84 | 39 | 83 | 92,2 | 49 | 55 | 65 | 57,5 | 27 | 82,5 | 25 | 29 | 18 | 9 |
| Cu | 0 | 1,5 | 0 | 31,5 | 0 | 0 | 10 | 0 | 7 | 5 | 51 | 3,75 | 0 | 0 | 9 | 15 |
| | | | | | | | | | | | | | Ga | 25 | 11 | 0 |

Juré 2

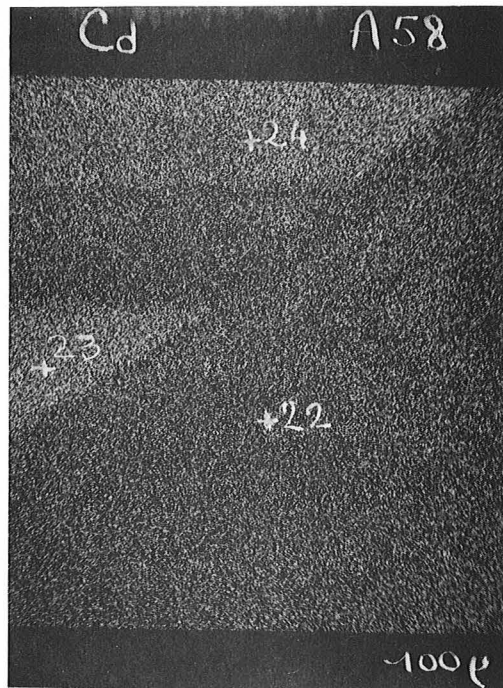
| point n° | photo A | | | photo B | | photo C | |
|-------------|------------|------|-----------|---------|------|---------|------------|
| | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 |
| In | 0,35 | 0 | 0,20 | 0,16 | 0,25 | 0 | 0,33 |
| Fe | 0,45 | 0,45 | 0,42 | 0,35 | 0,42 | 0,38 | 0,36 |
| Cd | 0,36 | 0,34 | 0,28 | 0,25 | 0,54 | 0,62 | 0,32 |
| Cu | 0,39 | 0,06 | 0,81 | 0,14 | 0,20 | 0,08 | 0,13 |
| TT | 1,55 | 0,85 | 1,8 | 0,9 | 1,41 | 1,08 | 1,14 |
| non comptés | + Sb As | +Ga | +Sb As | | | | +Ga +As |

Pourcentage Fe Cd In Cu / total traces

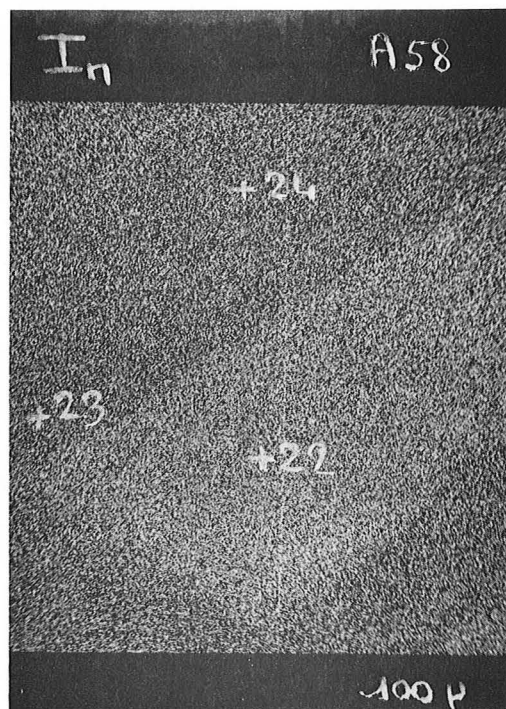
| | | | | | | | |
|----|------|----|----|------|----|----|------|
| In | 22,5 | 0 | 16 | 17,5 | 18 | 0 | 29 |
| Fe | 29 | 53 | 23 | 39 | 30 | 35 | 31,5 |
| Cd | 23 | 40 | 15 | 28 | 38 | 57 | 28 |
| Cu | 25 | 7 | 45 | 15,5 | 14 | 7 | 11,5 |

CONCLUSION

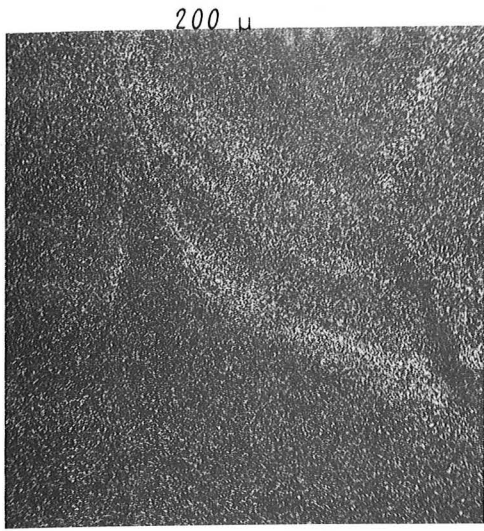
Ces observations confirment l'existence d'une relation privilégiée des faces A (001) avec l'introduction de In, Cu en proportions égales (0,4 % atomique). L'interprétation plus poussée de ces résultats ne peut se faire qu'en fonction de résultats expérimentaux où l'on aura dissocié les mécanismes, par exemple en étudiant séparément l'introduction des divers éléments traces sur des faces cristallines préalablement repérées, en faisant varier température, concentrations et vitesse de croissance. Il sera alors possible d'associer l'influence du mécanisme d'adsorption sur une face, d'un élément seul ou d'un couple (In, Cu), (Fe, Cd), l'influence des facteurs externes, propres au fluide ($T, C, fS_2, \nu_{\text{fluide}}$) sur l'établissement d'un régime de diffusion en avant des interfaces et, en particulier, sur la compétition des éléments (facteurs de diffusion différents) pouvant justifier certains décalages.



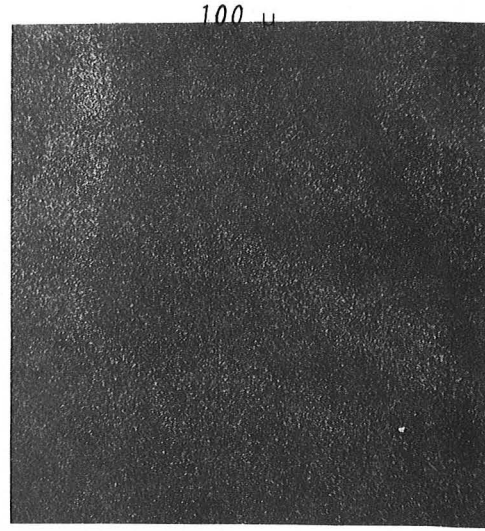
Blende
A 58



Concentration locale en Indium
0,2% (poids) au point n° 22



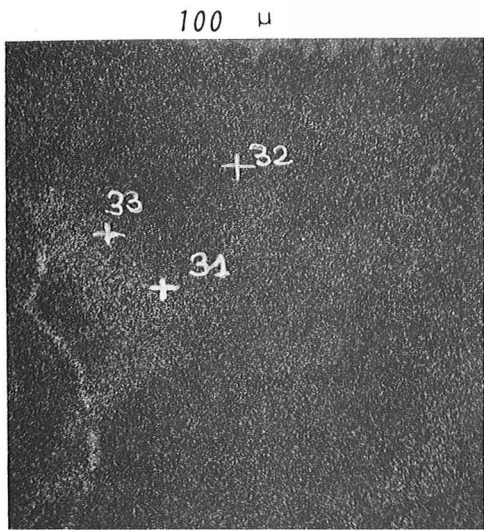
In



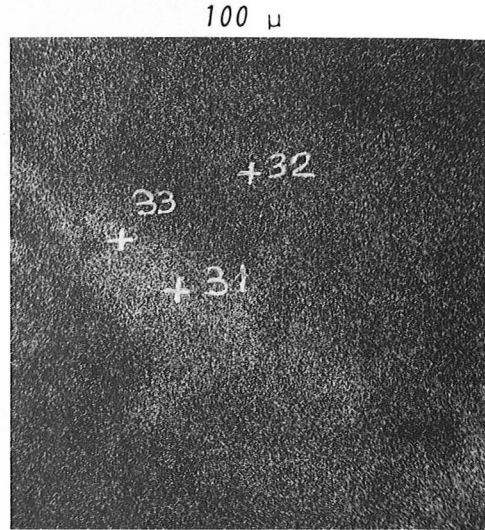
Cd

photo
C

points n°
34, 35

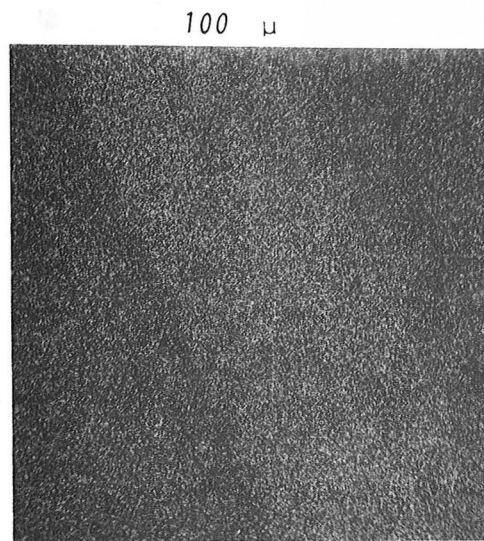


Cu

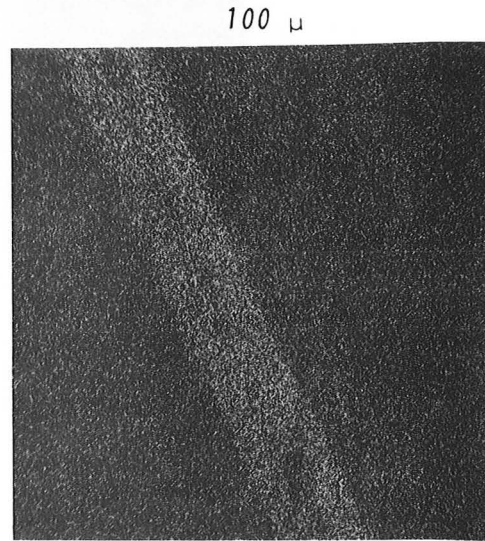


In

photo A



Fe



Cd

photo B

Echantillon R4,2 - 20 points d'analyse suivant la traversée T₁
13 points suivant la traversée T₂

| Section n° cercle n° point | R4,2 | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
| Élément | | | | | | | | | | | | | | | | |
| In | 0 | 0,33 | 0,38 | 0 | 0,03 | 0,03 | 0 | 0 | 0,01 | 0 | 0,05 | 0,00 | 0,01 | 0 | 0 | 0 |
| Ge | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,01 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fe | 0,19 | 0,08 | 0,22 | 0,39 | 0,40 | 0,38 | 0,20 | 0,05 | 0,24 | 0,15 | 0,26 | 0,25 | 0,03 | 0,16 | 0,15 | 0,15 |
| Cd | 0,22 | 0,18 | 0,12 | 0,19 | 0,29 | 0,34 | 0,33 | 0,25 | 0,88 | 0,71 | 0,93 | 0,61 | 0,82 | 0,71 | 0,99 | 0,97 |
| Sb | 0,05 | 0 | 0 | 0 | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0 | 0,01 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ga | 0,08 | 0,18 | 0,06 | 0,06 | 0,20 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,14 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,05 |
| Cu | 0,32 | 0,41 | 0,38 | 0,21 | 0,15 | 0 | 0,02 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,01 | 0 | 0 |
| Ag | 0 | 0 | 0 | 0,01 | 0,01 | 0 | 0,01 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| S | 50,81 | 50,31 | 51,59 | 50,87 | 50,00 | 50,49 | 50,66 | 50,57 | 49,46 | 50,04 | 50,14 | 51,15 | 50,71 | 50,35 | 51,26 | 50,44 |
| As | 0,12 | 0 | 0 | 0 | 0,02 | 0 | 0,04 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,02 | 0 | 0,02 | 0 |
| Zn | 48,22 | 48,50 | 47,26 | 48,27 | 48,88 | 48,73 | 48,73 | 49,14 | 49,40 | 49,05 | 48,49 | 47,98 | 48,42 | 48,77 | 47,58 | 48,49 |
| Total | 0,98 | 1,18 | 1,16 | 1,96 | 1,11 | 0,77 | 0,61 | | 1,44 | | 1,33 | | | | 1,16 | 1,07 |
| T ₁ | 0,73 | 1 | 1,1 | 1,89 | 0,87 | 0,75 | 0,55 | 0,3 | 1,43 | 0,86 | 1,19 | 0,86 | 1,72 | 0,88 | 1,14 | 1,02 |

| Section n° cercle n° point | 17 | 18 | 19 | 20 | T2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 11 | 12 | 10 | 13 |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| In | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,45 | 0,45 | 0,06 | 0,40 | 0,04 | 0,0 | 0,01 | 0,28 | 0,20 | 0,30 | 0 |
| Ge | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,03 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,01 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fe | 0,21 | 0,13 | 0,11 | 0,16 | 0,16 | 0,16 | 0,23 | 0,19 | 0,10 | 0,28 | 0,14 | 0,38 | 0,20 | 0,18 | 0,03 | 0,24 | 0,15 | 0,19 |
| Cd | 1,03 | 0,83 | 0,84 | 0,79 | 0,31 | 0,32 | 0,32 | 0,16 | 0,16 | 0,26 | 0,15 | 0,44 | 0,18 | 0,38 | 0,23 | 0,22 | 0,15 | 0,27 |
| Sb | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,02 | 0,01 | 0 | 0,08 | 0,02 | 0,01 | 0 | 0 | 0,7 |
| Ga | 0 | 0 | 0 | 0,17 | 0 | 0,03 | 0,03 | 0 | 0,03 | 0,01 | 0,12 | 0,03 | 0 | 0,08 | 0,10 | 0,01 | 0 | 0 |
| Cu | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,14 | 0 | 0 | 0,58 | 0,42 | 0,44 | 0,34 | 0,25 | 0,32 | 0,29 | 0,28 | 0,15 | 0,31 | 0,33 |
| Ag | 0,01 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,01 | 0 | 0 | 0 | 0,03 | 0 | 0 | 0,04 | 0 |
| S | 49,57 | 50,73 | 49,83 | 49,88 | 50,61 | 50,68 | 50,74 | 50,82 | 50,82 | 50,79 | 50,46 | 50,81 | 50,55 | 50,57 | 51,01 | 50,56 | 50,86 | 50,14 |
| As | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,04 | 0 | 0,11 | 0 | 0 | 0,11 | 0,05 | 0 | 0,04 | 0 | 0,6 |
| Zn | 49,18 | 48,32 | 49,22 | 49,00 | 48,78 | 48,74 | 47,83 | 48,01 | 48,02 | 48,02 | 48,38 | 48,00 | 48,56 | 48,39 | 48,06 | 48,59 | 48,19 | 48,84 |
| Total traces | id | id | id | 1,12 | | 0,58 | 0,58 | 1,42 | 1,16 | 1,58 | 1,16 | 1,19 | 0,89 | 1,05 | 1,98 | 0,86 | 0,95 | 1,02 |
| Fe+In +Cd+Cu | 1,24 | 0,96 | 0,95 | 0,95 | 0,61 | 0,55 | 1,38 | 1,13 | 1,03 | 1,43 | 1,03 | 1,16 | 0,7 | 0,86 | 1,87 | 0,81 | 0,91 | 0,79 |

SOLUTIONS SOLIDES DE CD CU IN FE DANS ZNS
CONFRONTATION THEORIE, EXPERIENCE, OBSERVATIONS

Nous avons considéré jusqu'à présent les éléments Cd, Cu, In, Fe du point de vue de leur répartition à l'état de traces dans le réseau de la blende. Nous pouvons maintenant confronter les résultats d'observation et les hypothèses avancées aux données expérimentales et théoriques concernant les mécanismes d'incorporation en solution solide.

I. RESUME DES MECANISMES DE FORMATION DES SOLUTIONS SOLIDES

1. Substitution d'un atome étranger de même valence

Ce mode de substitution a d'abord été étudié pour les solides ioniques et justifié par une similitude de rayon ionique (moins de 15 % de différence pour la règle de Goldschmidt). On a tenté par la suite d'expliquer les substitutions dans un solide covalent par similitude de rayon covalent, argument valable dans le sens d'une justification, mais pas d'une prévision (par exemple le rayon covalent du cadmium est plus proche de celui du plomb que du zinc). (tableau p 229)

La facilité pour deux composants de former des solutions solides complètes repose sur les similitudes de formule, de structure cristalline ; pour la solution solide obtenue, les propriétés physiques varient linéairement en fonction de la composition.

2. Introduction d'un atome étranger de valence différente

La substitution se fait de manière beaucoup moins étendue avec modification du réseau ; dans le cadre de l'étude des semi-conducteurs menée par Kröger (1964) on distingue :

| Elément | rayon ionique (Å) | | rayon covalent |
|-----------|-------------------|-------|----------------|
| | valence | rayon | |
| Antimoine | + 3 | 0,76 | 1,41 |
| Arsenic | + 3 | 0,58 | 1,21 |
| | + 5 | 0,46 | - |
| Bismuth | + 3 | 0,96 | 1,46 |
| Cadmium | + 2 | 0,97 | 1,48 |
| CUIvre | + 1 | 0,96 | 1,35 |
| | + 2 | 0,72 | - |
| Gallium | + 3 | 0,62 | 1,26 |
| Germanium | + 2 | 0,73 | 1,22 |
| | + 4 | 0,53 | - |
| Indium | + 3 | 0,81 | 1,44 |
| Fer | + 2 | 0,74 | 1,23 |
| | + 3 | 0,64 | - |
| Plomb | + 2 | 1,20 | 1,46 |
| Manganèse | + 2 | 0,80 | - |
| Argent | + 1 | 1,26 | 1,53 |
| Soufre | - 2 | 1,84 | 1,04 |
| Zinc | + 2 | 0,74 | 1,31 |

- les imperfections atomiques : l'introduction d'un cation étranger provoque une lacune du cation du composé initial, ou l'introduction d'un anion interstitiel ; on parle alors de conduction ionique.

- les imperfections électroniques : la substitution provoque un changement de valence de l'élément principal pour compenser la variation de charge ; il y a alors conduction électronique des électrons de valence.

3. Variation du mécanisme d'incorporation

Le mécanisme de formation d'une solution solide n'est pas fixé définitivement pour un type d'atome étranger et de réseau. L'incorporation avec formation de lacunes dépend des conditions de réaction, telles que milieu réducteur ou sulfuré. On équilibre ces réactions en utilisant les lacunes comme des constituants participant aux équilibres des réactions. Nous citerons à titre d'exemple l'incorporation de Ga dans CdS qui se produit avec formation de lacunes dans des conditions de sulfuration, avec mécanisme d'imperfections électroniques dans des conditions réductrices.

L'introduction couplée d'un autre élément peut modifier l'ordre de grandeur des solutions solides ; ainsi l'association Cu Ga S₂ correspond à une solution solide beaucoup plus étendue dans ZnS que chaque élément pris séparément. On peut envisager le remplacement d'un élément de valence II par une substitution couplée de type ionique avec un ion +1, un ion +3, mais surtout par un échange entre éléments donneur-accepteur d'électrons. L'introduction couplée dans ZnS (ZnS + T + M) d'un élément accepteur d'électrons M (Ag,Cu,Au) et d'un élément donneur T (Al,Sc,Ga,In) a été étudiée par Kröger et Dukhofil.

Dans le cas ZnS + Al + Cu, si la concentration en Al est supérieure à celle du cuivre, alors l'introduction de Al correspond à une lacune de Zn (Al_{Zn}V_{Zn})'; elle est caractérisée par l'émission d'une luminescence bleue de self-activation.

Le cas contraire correspond à une luminescence différente caractéristique de l'incorporation de Cu.

Enfin, si deux éléments sont équivalents, il y aura équilibre des substitutions :



II. ETUDE DU CADMIUM

1. Solutions solides de Fe Cd Mn dans ZnS

Nous avons regroupé le cas de Fe, Mn à celui de Cd qui est l'élément principal dans le minéral étudié. En tant qu'éléments de même valence que Zn, cadmium, fer, manganèse ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales qui ont montré l'existence de solutions solides étendues.

Pour une température assez élevée (600° C), on trouve jusqu'à 13 % de CdS, 42 % de FeS, 15 % de MnS exprimés en fraction molaire (Skinner, 1961). Pour ces solutions solides on vérifie une loi de variation linéaire de la maille en fonction des fractions molaires des éléments introduits :

$$\begin{aligned} \alpha &= 5,4093 + 0,000456 x \\ &+ 0,00424 y \\ &+ 0,00202 z \end{aligned}$$

$$\text{avec } x = [\text{FeS}] \quad y = [\text{CdS}] \quad z = [\text{MnS}]$$

Dans des conditions de fugacité de soufre élevées, contrôlées par l'équilibre $S_{11g} - S_{vap}$, on note l'incorporation dans le réseau de blende de 10 à 12 % de CdS ; au dessus de ces teneurs il y a formation de wurtzite (Maurel, 1978) ; le domaine de stabilité des solutions solides à structure de sphalérite augmente quand la température diminue ; en particulier le matériau étudié (basse température ; faible fS_2 ; faible teneur en Cd Fe) correspond bien au domaine de la sphalérite.

2. Utilisation des ces éléments pour l'étude de l'équilibre blende-galène

Les coefficients de partage de ces éléments à l'état de traces, ou de minéraux, ont été étudiés expérimentalement par Bethke et Barton (1971) dans le but d'une utilisation thermométrique pour un cas de substitution simple et sans grande perturbation du réseau. A condition d'obtenir des phases homogènes, à l'équilibre, pour des concentrations suffisamment diluées pour suivre la loi de Henry, on peut considérer que le coefficient de partage blende-galène ne dépend que de la température. Aux restrictions citées, il faut ajouter la validité de détermination de la pente $\left(\frac{d \text{Log}K}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H}{R \times 2,3}\right)$ dans un intervalle de température proche du domaine expérimental (600-800° C).

3. Restrictions apportées par les matériaux naturels

L'état naturel des teneurs en Cd contenues dans les blendes est très loin de ces valeurs : rares sont les teneurs supérieures à 1 % poids de Cd. On peut interpréter cette restriction en faisant intervenir la différence de stabilité des complexes chlorurés de Cd et Zn, étudiés à basse température, dans les conditions de solution aqueuse riche en H_2S ou en HS^- (Barnes). De même, les expériences de Mookherjee (1962) montrent une diminution des teneurs en Cd obtenues par synthèse en présence d'ions chlorure, compatible avec les valeurs naturelles.

4. Conclusion dans le cadre de l'étude

Du point de vue croissance du cristal, nous ne disposons pas d'une étude sur l'influence de l'adsorption des complexes du cadmium suivant les faces du réseau. Or cette possibilité augmente considérablement les interprétations possibles pour les zonations du cadmium. Nous avons d'abord utilisé le modèle le plus simple de diffusion dans le liquide avec perturbation du gradient de diffusion amenant une composition plus faible au niveau de l'interface ; ceci en supposant que le rapport $\frac{\text{soluté (CdS)}}{\text{solvant (ZnS)}}$ était plus faible dans le solide que dans le liquide. Cette hypothèse est vraisemblable dans le cadre d'un mécanisme simple, mais l'intervention du domaine de stabilité des complexes $CdCl_2$, $MnCl_2$, par exemple, peut modifier considérablement l'incorporation de CdS dans ZnS, et varier en fonction du pH, de la richesse en HS^- ou H_2S . Il nous paraît donc inutile d'accumuler les hypothèses sur ce modèle sans l'appui d'une investigation expérimentale suffisamment proche des conditions réelles.

On peut également interpréter la présence de zones par des variations dans les conditions physiques du fluide, faisant alterner des séquences riches ou pauvres, des conditions de transport, lessivage, dépôt. Il faudrait toutefois justifier le retour périodique à des conditions semblables.

Les paliers de teneurs maximum en Cd varient peu suivant les échantillons d'une même mine (0,6-1 % atomique à Grézolles), un peu plus d'une mine à l'autre (1,5 au Poyet). L'analyse globale nous donne l'importance relative des zones riches et des zones pauvres. On constate en effet que la teneur moyenne diminue de 8000 ppm à Grézolles à 4000 ppm au Poyet, ce qui montre bien l'importance des zones à faible teneur dans les mécanismes d'incorporation, importance ne pouvant être justifiée par des perturbations locales du fluide, mais plutôt par des variations de composition du fluide.

III. SUBSTITUTIONS COUPLÉES DU CUIVRE

Nous considérerons le cuivre dans l'optique d'une meilleure connaissance de son mode d'insertion dans la blende, et en particulier dans le cadre des substitutions couplées avec Al, Ga, In, en vue d'une modélisation du comportement de l'indium.

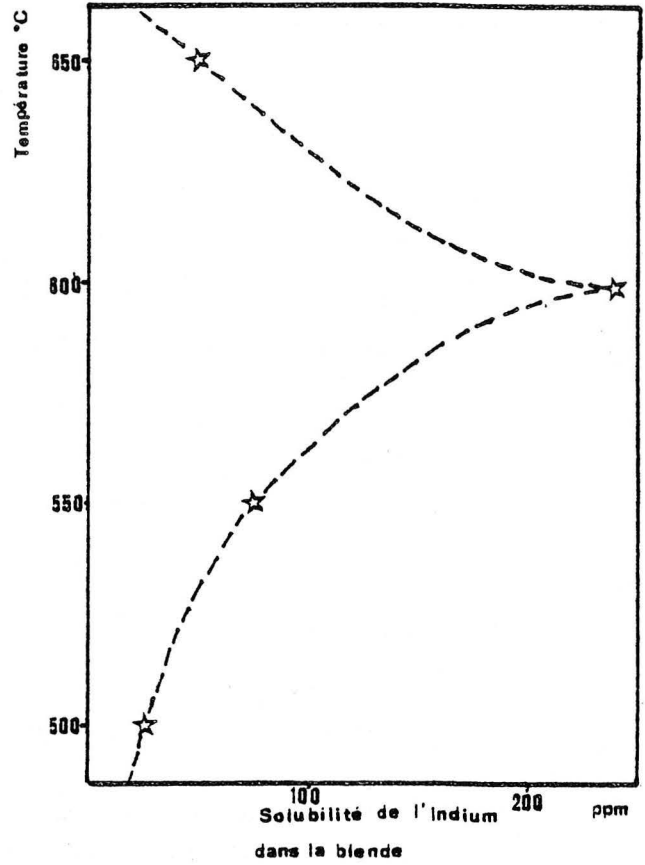
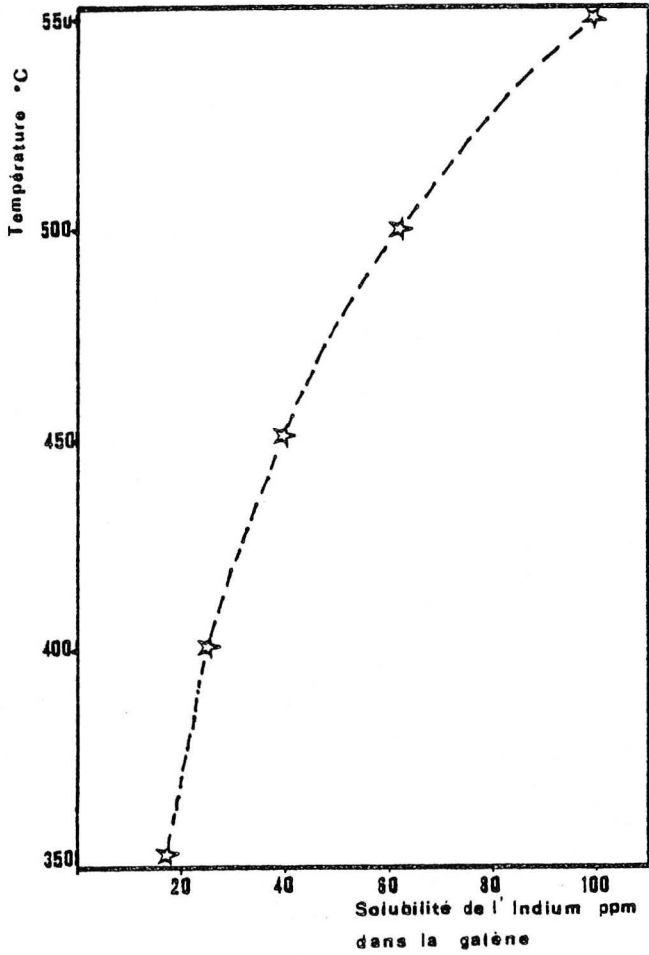
Le cuivre existe fréquemment dans les états de valence I et II. On peut considérer la formule de la chalcopyrite sous l'aspect $\text{Cu}^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{II}} \text{S}_2$ ou $\text{Cu}^{\text{I}} \text{Fe}^{\text{III}} \text{S}_2$, cette dernière représentant la nombreuse famille des "chalcogénides" $\text{Cu}^{\text{I}} \text{X}^{\text{III}} \text{S}_2$ à laquelle appartient la roquésite.

Du point de vue configuration électronique, Cu^{I} et Zn^{II} sont semblables et ne sont pas susceptibles d'effet de champ cristallin : Zn^{II} occupe de préférence une coordination tétraédrique ; de même Cu^{I} existe à l'état tétraédrique dans des composés autres que les sulfures. Ces similitudes justifient les possibilités de remplacement de Zn par Cu^{I} . Par contre, Cu^{II} montre une configuration d9 moins régulière, avec possibilité de liaison octaédrique ou tétraédrique.

L'introduction expérimentale de Cu dans ZnS offre de faibles possibilités : moins de 1 % en solution solide, même à 800° C Toulmin (Barnes), Craig et Kullerud (1973) ont étudié le système complet : Cu - Zn - S, mais plutôt à forte teneur en cuivre ; pour les basses teneurs, ils ne citent que des références à Fleischer (1955).

Le mode d'introduction de Cu dans ZnS suivant son état de valence a été étudié par Manning (1966). Reprenant la théorie de Kröger du dosage couplé, cet auteur étudie expérimentalement l'influence d'un élément donneur d'électrons sur l'état de valence et la position du cuivre dans le réseau de la sphalérite. L'observation d'une bande d'absorption dans le spectre d'une blende dopée en cuivre seulement caractérise la présence de Cu^{II} en interstice (dans les sites octaédriques). Le dopage par Al d'une blende préalablement dopée en Cu provoque la disparition de la bande d'absorption caractéristique du Cu^{II} . C'est donc que l'aluminium a cédé au moins un électron au Cu^{II} , fort accepteur d'électrons, réduit à l'état Cu^{I} . Ces expériences ne situent pas la position de Al dans le réseau : en effet, si Al est interstitiel, il peut céder trois électrons, et un seul s'il est en substitution ; du point de vue du cuivre, le résultat est le même.

Etude expérimentale des solubilités de l'Indium
dans blends et galènes
(p = 800 bars) -d'après KISSIN



En raison du caractère hautement covalent de Cu(I), de sa tendance à former des liaisons tétraédriques, il est probable que Cu(I) soit placé en substitution après diffusion de cations.

Nous essaierons d'étudier le comportement de l'indium dans le cadre d'un tel modèle. Nous n'étudierons pas le cas du gallium, étant donné le peu de résultats d'analyse dont nous disposons. Les teneurs recensées dans les blends de basse température correspondent à 100-1000 ppm, moins de 10 ppm pour celles de haute température. Nous noterons toutefois l'apparition de Ga, Cd sur les analyses à la sonde d'un échantillon du Poyet où le gallium atteint 0,1 % (atomique) en l'absence d'indium.

IV. ESSAI DE MODELISATION DU COMPORTEMENT DE L'INDIUM

Jusqu'en 1966, la bibliographie signale surtout la présence de l'indium dans des blends de haute température riches en fer, et justifie l'introduction de In^{3+} par une réaction du type $\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{2+} \leftarrow \text{Cu}^+ + \text{In}^{3+}$ (Anderson, 1953). L'exemple dont nous disposons est intéressant, puisqu'il s'agit d'une concentration locale importante en indium dans des blends de très basses températures, très pauvres en fer.

L'introduction expérimentale de In dans blends et galènes a été réalisée récemment par Kissin, dans des conditions de synthèse hydrothermale ($P_T = 800 \text{ b}$; $P_{\text{O}_2} / P_{\text{S}_2} = \text{cste}$ (non précisée)). Elle montre une solubilité assez faible, 25 à 200 ppm, de 500 à 600° C avec point de rebroussement pour cette température, puis décroissance quand T augmente, avec formation d'une phase à indium non identifiée par l'auteur. Dans la galène, les teneurs augmentent de 200 ppm à 300° C à 100 ppm à 500° ; la comparaison avec les échantillons naturels montre que les teneurs dans la blende sont plus élevées, celles des galènes beaucoup plus faibles (0,02 ppm !).

Nous remarquerons que les teneurs moyennes en In dans les blends où l'on ne détecte pas de concentrations locales sont de 80 à 100 ppm, c'est à dire qu'elles ne sont quand même pas très éloignées des possibilités d'admission dans le réseau, car la température n'est pas le seul facteur influent. Il serait particulièrement intéressant d'étudier expérimentalement le coefficient de partage entre blende et galène dans les mêmes conditions, car les différences avec les échantillons naturels sont aussi marquées pour la galène que pour la blende.

Dans ces conditions, il paraît vraisemblable d'expliquer les surconcentrations en In par un mécanisme du type substitution couplée de In, Cu. Des expériences analogues à celles de l'introduction de Al, Cu dans ZnS devraient être tentées prochainement à Orléans.

L'observation du comportement à l'échelle du cristal de minéraux naturels nous a montré l'existence d'une relation privilégiée entre In et Cu, puisqu'on les retrouve en proportions atomiques égales. La constatation de l'opposition avec la présence de Cd, l'introduction préférentielle suivant un type de face cristalline tendent à prouver l'influence des facteurs structuraux plus ou moins masqués par les zonations. L'interprétation plus poussée de ce comportement ne pourra évoluer qu'en fonction d'une approche expérimentale mettant en évidence l'introduction préférentielle des éléments concernés, à l'interface liquide solide d'un monocristal orienté. Il faut ensuite envisager un deuxième type d'expériences, dans des conditions proches des fluides hydrothermaux, pour étudier l'adsorption sélective des complexes, en dehors des phénomènes de zonation.

De l'observation actuelle, nous retiendrons que, lorsque l'indium est présent en quantité suffisante dans le liquide, il se fixe dans le liquide préférentiellement en compagnie du cuivre sur une face cristalline particulière (vraisemblablement (001)). Il faut donc tenir compte à la fois du mécanisme général expliquant la présence d'indium, et du mécanisme local justifiant une concentration et un mode de structure bien particulier.

Nous signalerons qu'à l'échelle du gisement, les teneurs moyennes en indium sont les mêmes à Grézolles et au Poyet et que les surconcentrations existent dans les deux cas, quoique beaucoup mieux représentées à Grézolles. On peut en déduire que, potentiellement, les quantités d'indium nécessaires à son introduction dans la blende ont existé dans les deux fluides. L'existence des surconcentrations ponctuelles en In est donc à rattacher à l'état local du fluide correspondant au mécanisme des zonations, puis, à l'intérieur de ce mécanisme, à l'incorporation sélective des éléments traces.

L'origine des teneurs en indium peut être attribuée à l'influence des roches basiques qui est mise en évidence par plusieurs arguments : δS^{34} proche de zéro, comportement des terres rares compatibles avec une répartition héritée de basaltes tholéïtiques, similitude des répartitions en cuivre pour les deux filons, et enfin teneur moyenne généralement élevée (0,2 ppm) dans les roches basiques.

C O N C L U S I O N S

C O N C L U S I O N

Nous pouvons maintenant dresser le bilan des méthodes utilisées dans l'étude d'un filon BPGC caractérisé par la présence d'indium en quantité appréciable. La démarche générale employée consiste à réunir des informations de plus en plus précises sur les filons, en fonction des données et des méthodes d'analyse accessibles.

Dans un premier temps nous avons voulu replacer les minéralisation dans leur contexte géologique avant d'envisager une étude des répartitions élémentaires en roche. La complexité des formations, leur état d'altération, ainsi que le peu d'informations fournies par une étude géochimique de sol nous ont dissuadé de poursuivre l'approche géochimique générale de l'environnement des filons. Nous avons alors axé notre étude sur les informations apportées par le minerai lui-même, extrait de son contexte puisque échantillonné sur des haldes.

Le choix de deux mines dans la concession de St-Martin-la-Sauveté résulte en partie de restrictions d'échantillonnage, mais également d'une hypothèse de départ sur la répartition de l'indium dans les blendes : les essais préliminaires à la microsonde montraient en effet une répartition d'indium en quantité supérieure à Grézolles qu'au Poyet. L'objectif ainsi défini consistait à établir une fiche comparative des deux mines, justifiant différences ou ressemblances significatives, puis de mettre en évidence des facteurs caractéristiques du comportement de l'indium.

I. CONTEXTE REGIONAL

L'étude pétrographique a mis en évidence un volcanisme basique important composé en grande partie de laves et tufs porphyriques, tufs lithiques et tufs soudés, et en moindre proportion de laves à olivine.

Le chimisme de ces roches est comparable à celui de laves calco-alcalines (andésites comportant de 55 à 60 % de silice) et en grande partie à celui de basaltes tholéïtiques à 50 % de silice. Cette détermination représente une première approche du volcanisme régional, cohérente avec l'utilisation en référence des lignées d'arc du Japon, mais restreinte par le peu de composants non modifiés et le caractère cumulatif d'une partie des échantillons. La faiblesse des teneurs en titane permet d'éliminer l'hypothèse de domaine stable continental ou océanique.

L'ensemble de la formation est affectée d'un métamorphisme de faciès schiste vert et montre une spilitisation partielle sur la plupart des échantillons étudiés.

En l'état actuel de nos connaissances tectoniques et stratigraphiques, nous considérons l'existence d'une première phase de volcanisme basique anté-viséenne, suivie d'un épisode sédimentaire important au Viséen inférieur. Cet épisode comporte poudingue, grès, grauwacke, schistes fins ; à la base, il est entrecoupé de petits épisodes volcaniques. Cet ensemble sédimentaire permet d'apprécier localement la polarité de la série par la présence d'un granoclassement bien visible dans les termes les plus grossiers, apparaissant en lame mince dans les termes fins.

Au Viséen moyen, on retrouve un épisode de volcanisme basique surtout tholéïtique, incluant une lentille calcaire fossilifère à St-Julien-d'Oddes. Tant pour des raisons d'analogie que de position stratigraphique, nous avons associé à cette formation l'ensemble des tufs et lentille calcaire de Grézolles.

Cette succession se termine par la formation des tufs rhyodacitiques du Viséen supérieur.

Les nombreux microgranites filoniens ou massifs n'ont pas fait l'objet d'une étude détaillée : nous n'avons donc pas d'éléments nouveaux à apporter aux hypothèses de mise en place déjà avancées dans des études régionales. Nous n'avons trouvé pour l'instant qu'un affleurement de leucogranite près de St-Martin ; le terrain paraît donc peu propice à la compréhension des relations entre le granite et les trois types de microgranites reconnus dans la région. Nous signalerons la présence d'un microgranite massif de type granophyrique, considéré comme associé à la mise en place du granite. Du point de vue métallogénique, la position

des filons disposés dans une zone externe de l'aurole de contact correspond à des minéralisations de basse température associées à la libération des fluides par le granite en cours de refroidissement. Les minéralisations de St-Thurin, situées dans une zone plus interne, correspondent effectivement à des paragenèses de plus haute température.

II. CONDITIONS DE FORMATION

Les paragenèses des deux mines présentent de nombreux points communs : blende, galène, chalcopryrite, pyrite, absence de pyrrhotite. La présence de l'équilibre bismuth-bismuthinite dans l'échantillon de galène de Grézolles apporte heureusement une restriction au domaine fS_2, T . Les températures correspondant aux différences de rapports isotopiques de S^{34} entre blende et galène fixent le domaine de formation entre 100 et 250° C pour les deux mines ; l'allure générale du domaine fS_2, fO_2, pH peut être étudiée pour une température moyenne de 150° C. L'observation de l'équilibre bismuth-bismuthinite réduit le domaine des conditions de formation à $fS_2 = 10^{-9}$ pour fO_2 dans l'intervalle $[10^{-51}, 10^{-49}]$. Dans le cas général le domaine s'élargit, mais l'analyse des teneurs en fer également basses pour chaque filon (0,5 à 1 % poids) réduit les variations de fS_2, T à un déplacement sur une courbe quasi linéaire, passant par le point particulier précédemment évoqué.

Devant une telle similitude, nous avons envisagé l'hypothèse d'un même type de fluide pour la formation de ces filons. Nous trouvons un argument complémentaire dans les résultats d'analyse du spectre des terres rares dans les fluorines du Poyet et dans l'unique échantillon de Grézolles ; l'allure du spectre obtenu suggère l'existence d'une solution minéralisante commune de composition renouvelée (réservoir infini) pour les deux filons, ainsi qu'un héritage des caractéristiques de roches basiques tholéitiques. Elles ne diffèrent en fait que par l'abondance de la fluorine au Poyet, sa rareté à Grézolles, et par les valeurs de δS^{34} notés dans les blends.

L'abondance de fluorine au Poyet peut s'interpréter par une évolution des fluides plus précoces à Grézolles qu'au Poyet. Dans le cadre de cette évolution, on peut justifier une augmentation de δS^{34} dans les blends entre Grézolles et Le Poyet (+ 0,5 à - 2,5) par une petite augmentation de fO_2 ou une distillation en milieu HS^- . Nous ne disposons pas d'analyses d'inclusions fluides pour apprécier

la composition en anions des solutions et nous situer par rapport au domaine de $H_2S - HS^-$. L'obtention de δS^{34} proche de zéro confirmerait l'origine magmatique des fluides. Nous pouvons maintenant présenter les résultats d'analyses des éléments traces dans les blends dans le contexte défini de solutions très voisines, ne différant que par des conditions de fugacité d'oxygène ou de pH.

III. ETUDE DES ELEMENTS TRACES

L'analyse par activation neutronique pour le dosage de l'indium dans blends et galènes offre, dans ce cas particulièrement favorable, un dosage sensible, rapide, sur une faible quantité de matière. Elle permet l'analyse simultanée de Cu, Cd, As, Sb, Ag. Nous l'avons utilisée dans le cadre d'une approche des éléments traces à l'échelle de l'échantillon, dans un but de comparaison statistique des répartitions élémentaires dans chaque minéralisation.

Les résultats concernant In et Cu montrent la similitude de répartition générale des teneurs sur l'ensemble des échantillons étudiés. Les répartitions statistiques sont quasiment identiques pour le cuivre : nous pouvons associer ce résultat à l'influence déjà notée d'un lessivage de roches basiques. Pour l'indium, les deux populations étudiées ne sont pas significativement différentes. Pour une moyenne (logarithmique) commune d'environ 100 ppm, on remarque quand même la présence en plus grand nombre d'échantillons anormalement riches (300 ppm) en In à Grézolles qu'au Poyet. Toutefois, l'anomalie existe dans les deux mines, et l'ordre de grandeur des quantités d'indium apporté par les solutions est le même dans chaque cas. Ce résultat suggère qu'il faut rechercher la cause de concentrations ponctuelles plus importantes, non dans les facteurs généraux de la formation, mais dans de petites variations locales.

Les résultats pour les autres éléments font apparaître des différences assez faibles pour As, Ga, Ag, plus importantes pour Sb, Cd. On retiendra la diminution de la teneur moyenne en cadmium de 8000 ppm à Grézolles pour 4000 ppm au Poyet, pour la comparer aux résultats de l'analyse ponctuelle où les valeurs maximum varient en sens inverse. Les corrélations obtenues entre éléments sont certainement affaiblies par l'utilisation de teneurs moyennes par échantillon : elles mettent en valeur des tendances générales sans pouvoir justifier un comportement

particulier. Nous retenons les coefficients de corrélation élevés ($> 0,8$) étant donné le nombre réduit d'échantillons. Il apparaît une corrélation positive entre (As, Cu), (As, Sb), (In, Cd), une corrélation négative pour (Ga, Cd) et (Ag, Ga). Nous avons obtenu également quelques coefficients de partage entre blende et galène qu'on peut supposer globalement en équilibre d'après les résultats de δS^{34} obtenus sur les mêmes couples. Pour l'indium, le partage est très fort en faveur de la blende $\frac{[In]^B}{[In]^G} \neq 10^4$, alors que pour Cu il n'est que de $10^{1,5}$ et pour Sb de $10^{-0,6}$. Les valeurs indiquées sont des moyennes pour In et Cu. Pour Sb, par contre, on constate une constance du coefficient de partage qui justifie pour cet élément une signification de l'analyse globale en dépit des hypothèses de répartition dans la blende sous forme d'inclusions. En exprimant les variations de K^{In} , K^{Cu} en fonction des teneurs de ces éléments dans blendes et galènes, nous obtenons une répartition cohérente avec les modèles d'interprétation des variations du coefficient de partage en fonction des lacunes induites par substitution d'un élément de valence différente. Il ne s'agit en aucun cas d'une justification puisque nous connaissons l'existence de répartitions hétérogènes pour l'indium.

Ces résultats nous donnent simplement une indication de cohérence des résultats d'analyse globale. Nous retiendrons qu'une telle analyse a permis de réduire les différences entre les deux mines à des facteurs locaux dans des contextes très voisins.

L'étude à la microsonde de plusieurs échantillons des deux mines met en évidence une répartition localement hétérogène de l'indium, pouvant atteindre 1 % poids. Les variations des répartitions ne sont malheureusement connues qu'au seuil de détection de la sonde, et, de ce fait, particularisent les comportements à des teneurs élevées. Nous avons étudié les comportements des quatre éléments principaux. Le cadmium présente de très belles zonations qu'on peut attribuer, soit à des variations de composition du fluide, soit à des variations fO_2 , pH modifiant l'état de stabilité des complexes de transport. En l'état actuel de notre travail, nous ne disposons pas d'informations suffisantes pour établir l'ordre de grandeur des variations qu'on peut obtenir par la perturbation des régimes stationnaires de diffusion. Ce mécanisme de zonation est suivi par l'ensemble des traces, alternance de zones pauvres, zones riches, mais avec une répartition locale différente. On constate une introduction privilégiée de In, Cu, en proportions atomiques égales suivant les faces (001), en opposition avec le cadmium. Le comportement du fer paraît indifférent.

La mise en évidence de cette relation In, Cu s'accorde bien avec les modèles de solutions solides dans ZnS établis pour Al Cu. Mais il y a encore loin du modèle de dopage de semi-conducteur à la réalité de la cristallisation hydrothermale. Nous remarquons par exemple que les mêmes faces peuvent absorber le cadmium en quantité importante quand l'indium est présent en faible quantité. Dans ces conditions, les variations de In et Cu ne sont plus liées. Nous concluons donc sur la nécessité d'une expérimentation de l'adsorption sélective des complexes formés par In, Cu dans des conditions hydrothermales, et d'abord, en dehors de tout mécanisme de zonation et de compétition avec d'autres éléments traces.

BIBLIOGRAPHIE

- AMEIL. M (1963) - Les tufs viséers et les microgranites de la région de Manzat (Puy de Dome).
DES - Paris -
- ANDERSON J.S (1953) - Observations on the geochemistry of Indium.
Geoch. Cosmoch. Acta 4.225
- BARNES. H.L (1967) - Geochemistry of hydrothermal ore deposits.
Holt- Rinchard and Winston. Inc 670 p
- BARTON P.B et TOULMIN JR.P (1966) - Phase relations involving sphalerite in the Fe Zn S system.
Econ. geol. vol 61, 1966, n°5 p.816
- BEBIEN J. (1970) - Etude pétrographique et géochimique des formations volcaniques dévonodiniennes de l'extrémité sudouest du faisceau synclinal du Morvan.
Thèse 3ème cycle NANCY
- BENABEN.P- cours sur l'activation neutronique ENSMSE.
- BERNARD-GRIFFITHS J. (65) Etude des terrains primaires et des microgranites dans la région de Saint Just en Chevalet.
3ème cycle - Clermont Ferrand
- BERTHOUD (1912) -
J. Chemi . 10. 624.
- BETHKE P.M. & BARTON PB. Jr. (1971) - Distribution of some minor elements between coexisting sulfide minerals.
Econ.Geol. 66, 140-163
- BLANC A. 1968 - Etude pétrographique des tufs anthracifères et des roches associées de la région de Roanne (Loire).
Thèse 3ème cycle. Paris.
- CARROUE (1959) - Anciens travaux de la concession pour plomb argentifère de St Martin la Sauveté (Loire).
BRGM R. 4026.
- CRAIG J.R et KULLERUD G. (1973) The Cu Zn S system.
Mineralium deposita, 8, 81-91.
- CUNEY M(1974) Le gisement uranifère des Bois Noirs - Limouzat -
MCF - Relations entre minéraux et fluides.
Thèse 3ème cycle -NANCY I
- CURRIE.A.Lloyd (1968) - Limits for qualitative detection and quantitative determination Application to radiochemistry.
Analytical chemistry vol 40, n° 3, march 1968 586-593.
- CZAMANSKE GK (1974) - The Fe S content of Sphalerite along the chalcopyrite - pyrite - bornite sulfur fugacity Buffer.
Econ. Geol. vol 69, 1974, pp 1328-1334.
- DEKEYSER W & AMELINCKX S - (1955) - Les dislocations de la croissance des cristaux.
Masson.
- DUGAIN F - MICHAUT C. (1974) Methodes rapides d'interprétations statistiques appliquées aux petites séries de mesures.
CR Aluminium Pechiney
révue de l'Aluminium n° 427-428

- FLEISHER 1955
Minor elements in some sulfide mineralogy.
Econ Geol 50th anniversary volume. Part II. 1905-1955.
- FONTEILLES.M. (1968) - Séries volcaniques paléozoïques de la Bruche (Vosges) et de la Brevenne (MCF)
Etude de la spilitisation.
Bull. BRGM Section II n°3
- FONTEILLES M. (1976) - Essai d'interprétation des compositions chimiques des roches d'origines métamorphique et magmatique du massif hercynien de l'Agly. (P.O)
Thèse d'état - Paris VI -
- GHOSH DASTIDAR PAJARI TREMBATH (1970) - Trace element partition coefficients between coexisting sulfides.
Econ. Geol v 55 n° 7 - p. 817
- GUICHARD F (1974)-Contribution à l'étude de la distribution des lanthanides dans la barytine.
Thèse 3ème cycle - Paris VI.
- GREENWOOD HJ. Editor.(1977).
Short course in application of thermodynamics to petrology and ore deposits.
Mineralogical association of Canada.
- GRIGOR'EV D.P. () - Ontogeny of minerals. translated from Russian.
Published by the Israël program for scientific Translations.
- GRUNER (1857) - Description géologique et minéralogique du département de la Loire.
- HOLLAND H.D - Some applications of thermochemical data to problem of ore deposits.
1959- I stability relations among oxides, sulfides sulfates and carbonates of ore and gangue metals.
Econ. Geol. vol 54 p 184-233
1965-II mineral assemblages and the composition of the ore forming fluids.
Econ. Geol. vol 60 p 1/01 - 1/66
- HAMPEL. (1961) - Rare metal handbook.
- JORON.JL. (1974) - Contribution à l'analyse des éléments en traces dans les roches et les minéraux par activation neutronique.
Thèse 3ème cycle - Paris Sud Orsay.
- KAJIWARA. Y and KROUSE. H.R (1974)-Sulfur isotope partitionning in metallic sulfide systems.
Canadian journal of earth Sciences, vol 8, 1971.
- KISSIN
An investigation of the solubility of Indium in hydrothermally synthesized galena and sphalerite.
- KIYOSU YASUHIRO. (1977) - Sulfur isotope ratios of ores and chemical environment of ore deposition in the Taishu Pb-Zn sulfide deposits, Japan.
Geochemical journal. vol 11 p 91-99 - 1977
- KROGER -(1964) The chemistry of imperfect crystals.
North Holland publishing company - Amsterdam 1964.

- KUNO H. Differentiation of basalt magmas.
- KUREPIN. V.A. (1978)- A thermodynamic model of heterovalent solid solution under conditions of local electroneutrality.
Trans from Geokhimiya, n° 1, p 16-33.
- KURTBAS K. (1972) - Les granites de la montagne bourbonnaise - thèse d'état NANCY
- LAVIGNE (1873) - Concession de Saint Martin la Sauveté.
- LE VAN TIET (1975) - Géochimie de l'Uranium et du Thorium dans les granitoïdes et formations associées de la montagne bourbonnaise.
Thèse d'état - INP Lorraine.
- LIOU JG, KUNIYOSHI, S, and ITO K. (1974)- Experimental studies of the phase relations between greenschist and amphibolite in a basaltic system.
Am Jour Sci v 274 p 613-632.
- LUDWICK M- Indium de 1863 à 1958
Indium corp of America. Research & Devel Office
60 E 42 nd street NY.
- MAC INTIRE (1963) - Trace element partition coefficients -
géochimie & cosmochimica Acta - 1963, vol 27 p 1209-1264.
- MAC LEAN et SHIMAZAKI (1976) - Coefficients de partage de Co Ni Cu Zn entre sulfures et liquides silicates.
Econ Geol vol 71 p 1049-1057
- MAMET B.(1968) Sur quelques microfaciès carbonifères du Morvan et du Forez.
Bull BRGM - section 1 n°2 - 1968.
- MANNING P.G. (1967) Optical absorption Studies of the mixed ion (Cu-Al) doping of sphalerite.
Canadian mineralogist 67
- MANNING PG (1966) Cu (II) in octahedral sites in sphalerite
Canadian mineralogist vol 8, part 5, 1966
- MAUREL C. (1978) Stabilité de la blende dans le système Zn - Cd - S -
Bull. Mineral, 101, 406-411, 1978.
- MARCHAND L, JOSEPH F, TOURAY JC, TREUIL M. - Critères d'analyse géochimique des gisements de fluorine basés sur l'étude de la distribution des lanthanides application au gîte de Maine (71 - Cordesse France).
Mineralium Deposita vol 11 n° 3 1976 p 357.
- MIYASHIRO A. (1973) Metamorphism and metamorphic belts. George, Allen & Unwin LTD
- OHMOTO.M. (1972) - Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits.
Econ Geol - vol 67 - n° 5, p. 551-578
- PETTIJOHN-POTTER-SIEVER - (1972) Sand and Sandstone springerverlag.
- RIPLEY and OHMOTO - (1977)- Mineralogic, sulfur isotope and fluid inclusion studies of the stratabound copper deposits at the Rayl mine (peru).
Econ geol v 72 p 1017-1041.
- RIBBE. Editor - SULFIDE MINERALOGY
vol. 1 nov 74 - Mineralogical Society of America. Short Course notes.

- ROBINSON. B.W. and OHMOTO. H. (1973) - Mineralogy, fluid inclusions and stable isotopes of the Echo Bay U-Ni-Ag-Cu Deposits. Norwest territories - Canada. Econ. geol. vol 63, 1973, pp 635-656
- SAKAI HITOSHI - (1968)- Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. Geochemical journal vol. 2, p 29-49
- SCOTT SD et BARNES H.L (1972) sphalerite wurzite equilibria and stoichiometry. geoch & cosmochimica Acta. 1972 vol 36 p. 1275-1296.
- SCOTT SD (1976) - Application of the sphalerite geobarometer to regionally metamorphosed terrains American Min, vol 61, p 661-670 - 1976.
- SMIRNOV GNEDENKO SOROLJUK -KOLMOGOROV dans FELLER - an introduction to probability theory & its application. (WILEY).
- SHUEY - Semiconducting ore minerals. Elsevier Scientific publishing CO.
- SKINNER B.J (1961) - Unit cell edges of natural and synthetic sphalerites Amer Mineralogist, 46, 1399-1411
- SKINNER B.J., BETKE PM (1961) the relation ship between unit cell edges and composition of synthetic wurtzite. Am Min, 46, 1382-1398
(1972)
- TAUSON VL, CHERNYSHEV, LV, & MAKEYEV AB - Phase relations and structural characteristics of mixed crystals in the system ZnS-MnS. Trans from geokhimiya, n°5, p 679-692, (1953)
- TILLER W,A., JACKSON KA, RUTTER J.W, and CHALMERS.B - The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. - Acta metallurgica vol 1, july 53 p 428.
- TOURLONIAS D, (1965) - Les cornes vertes de la montagne bourbonnaise - MCF- Thèse 3ème cycle Clermont Ferrand.
- VLASOV (1964) (Editor) vol 1 Geochemistry of rare elements vol 2 Mineralogy English trad. Israël program for scientific translations Moska (1964) (Nauka)
- WINEGARD. W (1971) Introduction à la solidification des métaux DUNOD.

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I -

Président honoraire : Mr le Pr J. BOLDIN

Président : M. le Pr D. GERMAIN

Premier Vice-Président : M. le Pr E. ELBAZ

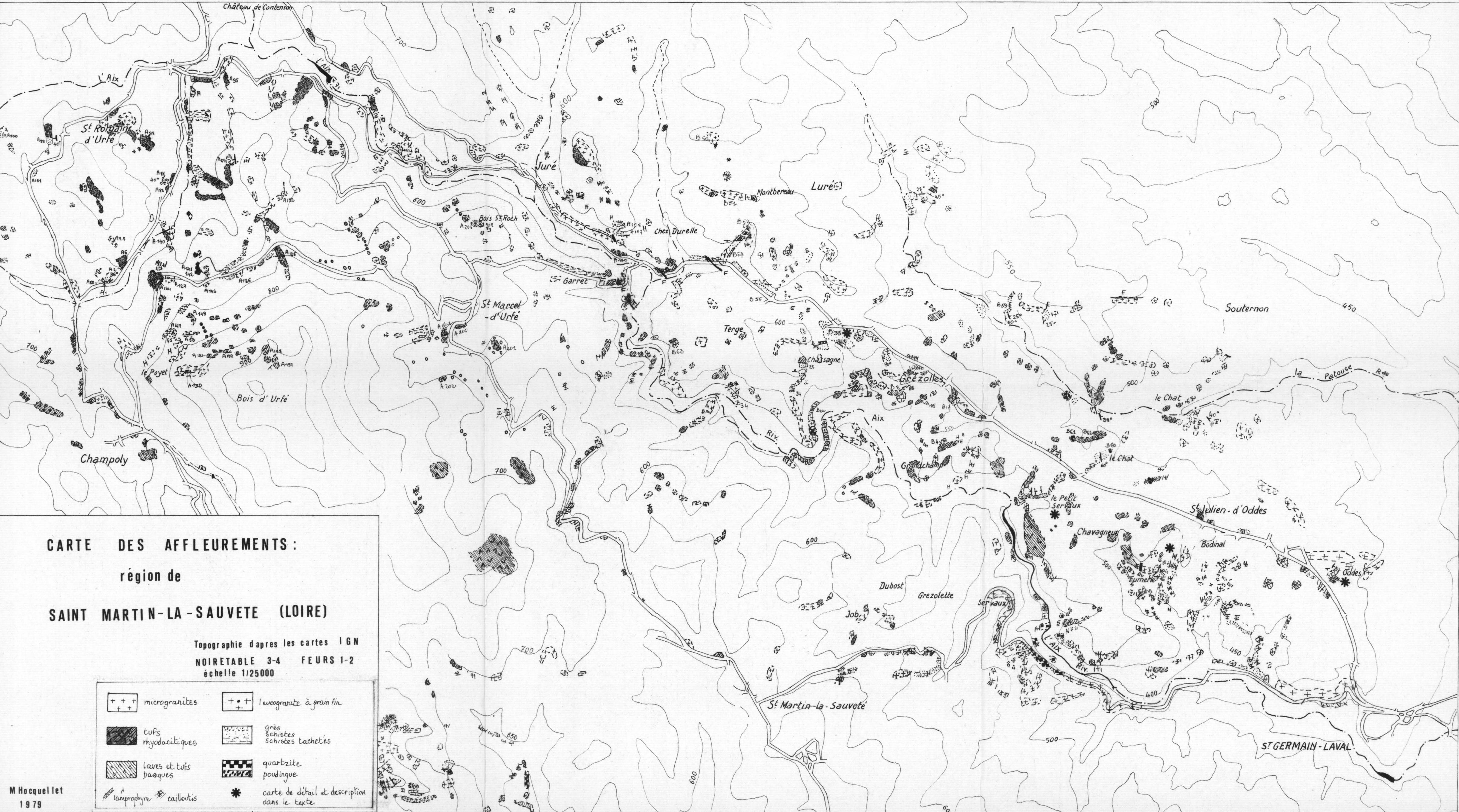
Deuxième Vice-Président : M. ROUSSET, Attaché de Recherche

Troisième Vice-Président : M. BRULA, Etudiant

Secrétaire Général de l'Université : M. J. RAMBAUD, Administrateur
Civil

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE (U.E.R.)

| | |
|--|--|
| U.E.R. de Médecine GRANGE-BLANCHE | : Monsieur Bernard SALLE, M.C.A. |
| U.E.R. de Médecine ALEXIS-CARREL | : Monsieur le Pr René MORNEIX |
| U.E.R. de Médecine LYON-NORD | : Monsieur J.P. NEIDHART, M.C.A. |
| U.E.R. de Médecine SUD-OUEST | : Monsieur le Pr Jean NORMAND |
| U.E.R. de Sciences Pharmaceutiques | : Monsieur le Pr C.A. BIZOLLON |
| U.E.R. de Techniques de Réadaptation | : Monsieur Alain MORGON, M.C.A. |
| U.E.R. de Biologie Humaine | : Monsieur Jean-Pierre REVILLARD, M.C.A. |
| U.E.R. I.R.E.P.S. | : Monsieur Albert MILLON, Profes- seur d'E.P.S. |
| U.E.R. de Sciences Odontologiques | : Monsieur le Dr Roger VINCENT |
| U.E.R. de Mathématiques | : Monsieur le Pr Philippe PICARD |
| U.E.R. de Physique | : Monsieur le Pr Jean DELMAU |
| U.E.R. de Chimie et Biochimie | : Monsieur le Pr Jean HUET |
| U.E.R. des Sciences de la Nature | : Monsieur le Pr René GINET |
| U.E.R. de Sciences Physiologiques | : Mle le Pr J.F. MORBE |
| U.E.R. de Physique Nucléaire | : M. le Pr Mark GUSAKOW |
| I.U.T. I | : Monsieur le Pr Albert VILLE |
| I.U.T. II | : Monsieur J. GALLET, Directeur E.N.S.A.M. |
| Observatoire de Lyon | : Monsieur Guy MONNET, Astronome Adjoint |
| U.E.R. de Mécanique | : Mademoiselle le Pr Geneviève COMTE-BELLOT |

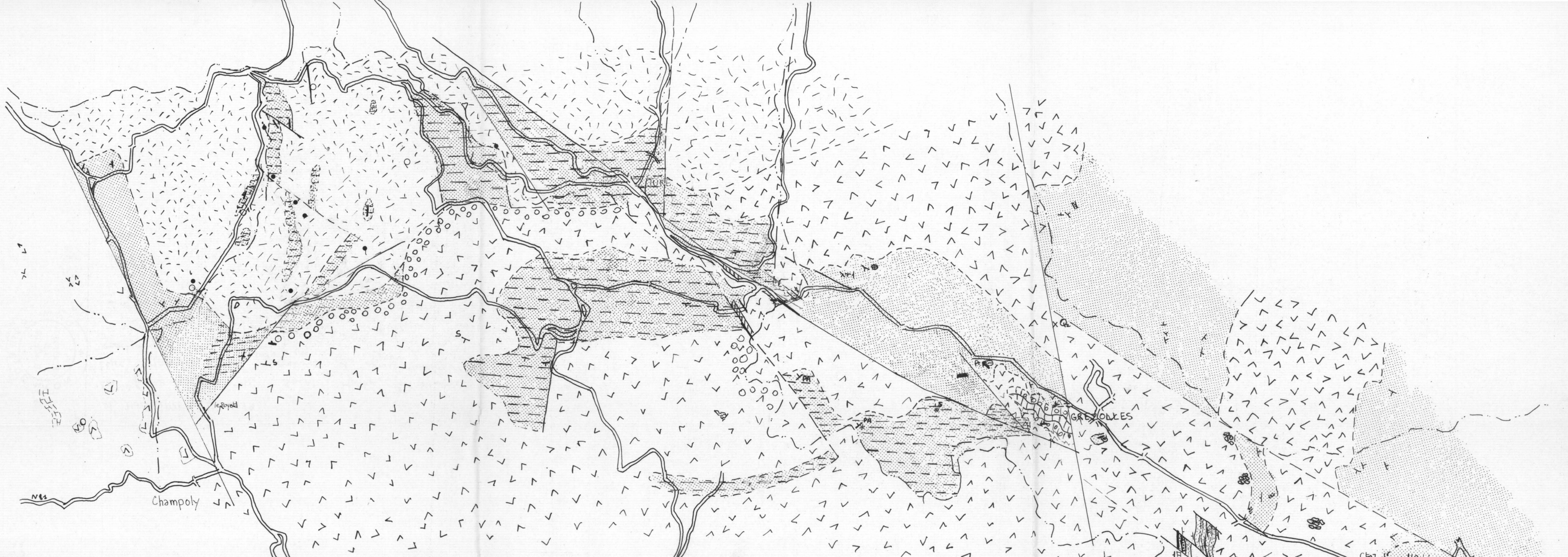


CARTE DES AFFLEUREMENTS :
région de

SAINT MARTIN-LA-SAUVETE (LOIRE)

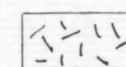
Topographie d'après les cartes IGN
NOIRETABLE 3-4 FEURS 1-2
échelle 1/25000

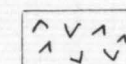
| | |
|------------------------|--|
| microgranites | leucogranite à grain fin |
| tufs rhyodacitiques | grès schistes schistes lachetés |
| laves et tufs basiques | quartzite poudingue |
| lamprophyre | carte de détail et description dans le texte |
| cailloutis | |




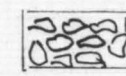
CARTE INTERPRETATIVE:
FORMATIONS VOLCANIQUES ET SEDIMENTAIRES
 de la région de Saint Martin-la-Sauvété

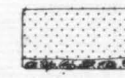
échelle 1/25000


 tufs rhyodacitiques

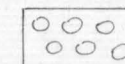
 laves et tufs basiques

 calcaires


 brèche grossière
débris volcaniques

 schistes et grès fins
poudingues

 schistes tachetés
et quartzites

 éboulis de roches basiques

● Biotite (○) présence (ou absence) dans les
tufs rhyodacitiques

 filon de lamprophyre

— faille
- - - faille probable

* lits grauwackeux
à grenats
muscovite