

## Etudes génétiques de la minéralisation en fer de Nador (Maroc nord oriental)

Raouf Jabrane

## ▶ To cite this version:

Raouf Jabrane. Etudes génétiques de la minéralisation en fer de Nador (Maroc nord oriental). Planète et Univers [physics]. UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES FACULTE DES SCIENCES Département des Sciences de la Terre et de l'Environnement, 1993. Français. NNT: . tel-02660683

## HAL Id: tel-02660683 https://theses.hal.science/tel-02660683

Submitted on 30 May 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES FACULTE DES SCIENCES

## DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'ENVIRONNEMENT

# Etudes génétiques de la minéralisation en fer de Nador (Maroc nord oriental)



Thèse présentée en vue de L'obtention du grade de Docteur en Sciences

Par : Raouf JABRANE

Anneé Académique 1993

A la mémoire de mon ami J. SALEMINK. Et du professeur G. MARNELLI. A ma famille et mes camarades.

### **AVANT PROPOS**

Il est tout naturel d'evoquer les amis, les professeurs et ma famille, qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Ma grande reconnaissaance s'adresse tout particulièrement monsieur G. PANOU qui m'a accueilli dans son laboratoire et a accepté la direction de ce travail.

C'est de feu professeur G. MARINELLI que je dois la suggestion d'entreprendre ce travail. Je garderai toujours le souvenir de l'excursion à l'île d'Elbe, au cours de laquelle il m'a donné une leçon magistral de métallogénie.

Je garderai la mémoire de ce maître et espère que mon travail est digne de la confiance qu'il m'accordait.

J'ai contracté une dette importante envers un ami, disparu soudainement à l'âge du printemps, il s'agit de J. SALEMINK, ancien collaborateur du professeur J.VERKEAREN à l'UCL. C'est avec beaucoup de nostalgie que me souviens des nombreuses discussions, qui grandement contribué à l'emergence des idées présentées ici; c'est encore lui qui m'a initié à la microthermométrie. Je tiens à saluer sa mémoire.

Bien sûr, je dois beaucoup à monsieur le professeur J.VERKEAREN, qui n'a jamais refusé de m'aider; il m'a accordé de long entretiens, me faisant ainsi bénéficier de sa riche expérience et n'a pas hésité à m'offrir l'hospitalité dans son laboratoire pendant de long mois.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance la plus sincère, ainsi que tout le personnel de son service.

Je voudrai aussi exprimer ma reconnaissance au professeur A. BERNARD de l'intérêt qu'il a porté à ce travail. J'ai été vraiment sensible à sa gentillesse et à ses encouragements.

Je remercie très vivement les professeurs A.FAURE-MURET et D.FRIZON de LAMOTTE, de l'université Paris Sud Orsay, qui ont bien voulu m'aider à tous les niveaux. En particulier, la visite de la mine de Nador en compagnie de mademoiselle le professeur FAURE-MURET m'a été précieuse.

Mes remercièments et ma gratitude la plus sincère s'adressent à monsieurs les professeurs F.DIMANCHE de l'Université de Liège, J.MICHOT, L.DOYEN, I.GODFRIAUX, J.JEDWAB et A.HERBOCH, de leurs aide et concours divers.

Je suis également sincèrement reconnaissant à monsieur R.DERIE, de son soutient et aide efficace, ainsi qu'au personnel du service d'exploitation des Mines, particulièrement à THIERRY, PATRICIA et MONIQUE.

C'est avec un plaisir particulier que, je remercie madame N.LEJEUNE du service de coopération du rectorat de l'ULB, monsieur J.MARIE et madame C.DERIE du service de la Métallurgie et L.DUQUENNE du service de la géologie appliquée.

Je remercie de son soutient financier le Ministère de L'Education National du Maroc et de leur soutient logistique les ouvriers de la mine de Nador et de son directeur monsieur EL MANSOURI, ainsi monsieur Y. AZZA, du Ministère de l'Energie et des Mines du Maroc et monsieur S.KERCHAOUI.

Que mes amis KARIM, J. CLAUDE, MANUEL, PASCALE, CHRISTINE et PHILIPPE trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour leur amitié et leur aide précieuse.

Que mes amis FARID, et AZIZ, ainsi que ABDESSALAM, ABDERAZK, les ABDELLAH, NAZIHA, FOUZIA, NAIMA, KATIA et j'en passe, qui ont si bien su me prodiguer leur amitié, soutient et fraternité a des titres divers, sachent que je leur suis profondément reconnaissant.

Je n'oublierai bien sûr pas, ANITA, CAMILITA, CHRISTINE, PHILLIPPE, OUMNIA et MOUNJI. Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression la plus sincère d'amour et d'amitié.

Je me tourne vers ma Mère, a qui j'adresse l'amour filial et reconnasissant pour tout ce que je lui dois, d'affection, de douceur et d'amour ; j'y associe bien entendu mes sœurs et frères. Enfin, que tous ceux que je n'ai pas pu citer ici sachent que leur garde toute ma sympathie et une grande reconnaissance.

#### RESUME

Le massif de Nador a pris naissance au cours de la téctogénèse alpine. Il est le siège de la minéralisation en fer la plus importante du Maroc. Cette minéralisation est génétiquement liée à une intrusion granodioritique.

Cette dernière est d'origine mantélique, calco-alcaline de la série à magnétite et caractéristique des arcs volcaniques, et métallogéniquement fertile. La température et la pression de mise en place sont réspectivement situées entre 700°C et 750°C et entre 0,8Kb et 2,7Kb.

Le métamorphisme de contact a transformé les gréso-pélites en cornéennes à Bt et les calcaires en marbres, dont les pics thermiques à 600 bar (pression de charge) sont évalués respectivement à 580°C et à une température supérieur à 520°C.

La présence de minéraux métasomatiques dans les granodiorites, les gréso-pélites et les marbres évoque des échanges de matières entre un fluide métasomatique et ces dernières formations. Ces échanges ont eu lieu par percolation et à volume constant et ont donné naissance respectivement aux endoskarns, aux skarnoïdes et aux skarns. Durant tous les échanges de matières, il y a eu un apport important et systématique de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indépendamment des substrats et les paragénèses présentent aux départs. Dès lors, la métasomatose est considérée de type oxydé.

Trois stades ont été mis en évidence au cours de la métasomatose. Un stade anhydre qui se caractérise par des grenats (Ad60) et clinopyroxènes (salite) et par une température maximale de 550°C à 600 bar ; le second stade hydrothermal est composé de minéraux hydratés (amphiboles, micas, épidotes, scapolites et chlorites) et dont la température maximale a été estimé à 450°C ; enfin, un stade carbonato-siliceux de température maximale de 250 °C. Il est composé essentiellement de calcite et de quartz.

Les transformations métasomatiques observées à Nador ont été régies principalement par la température, la fO<sub>2</sub> et les potentiels chimiques de CaO, de FeO, et de K<sub>2</sub>O.

Le fluide métasomatique était probablement d'origine magmatique; sa composition a été profondément modifiée à la suite du mélange avec un fluide conné et il a été dilué plus tard par un fluide météorique vers 250°C. Ce fluide métasomatique était riche en sels (63% eq. NaCl) et composé essentiellement des NaCl, KCl, et de CaCl<sub>2</sub> et aussi, mais en quantité moindre des FeCl<sub>2</sub> et MgCl<sub>2</sub>.

L'évolution de certains paramètres dans le fluide est variable. Ainsi, entre les stades primaire et hydrothermal la fS<sub>2</sub> et les rapports en  $\frac{Na}{K}$  ont respectivement diminué de 10<sup>-4</sup> à 10<sup>-12</sup> et de l'intervalle 4,46 - 6,3 à 1 - 1,16 ; les valeurs de fO<sub>2</sub> et de XCO<sub>2</sub> ont eu une évolution plutôt irrégulières , mais ont globalement diminués de 10<sup>-22,7</sup> à 10<sup>-32</sup> et de 0,1

à une valeur inférieur à 0,05, respectivement ; par contre la  $X_{Mg}$  et le rapport  $\frac{f \text{ HF}}{f \text{ HCI}}$  ont respectivement augmenté de 0,11 - 0,12 à 0,26 - 0,27 et de 0,001 - 0,005 à 0,008 - 0,05.

La minéralisation ferrifère à Nador est d'origine métasomatique de type skarn, génétiquement liée à la métasomatose silicatés, qui a été elle même influencée par l'évolution suivie du magma granodioritique.

#### ABSTRACT

The Nador arose during the alpine tectogenesis. The biggest iron mineralizations of Marrocco are situated there; there are gentically linked to a granodioritic intrusion; originating from the mantle, its type being calcoalcaline in the magnetite series, this intrusion is characteristic of the volcanic belts, and potentially rich in valuable metal deposits.

The formation temperature and pressure have been estimated respectively between 700°C and 750°C, and between 0,8 and 2,7 kb. The contact metamorphism has converted pelitic sandstone into hornfels, and limestone rocks into marbles, the 600 bars "thermal peaks" of which having been estimated at 580°C, and at more than 520°C, respectively.

The presence of metasomatic minerals in the granodiorites, the pelitic sandstones and the marbles implies exchanges of constituents with a metasomatic fluid, by percolation and at constant volume, finally and respectively generating endoskarns, skarnoïds and true skarns. But all these matter transfer processes are characterized by a major iron intake, under the form of sesquioxide: the metasomatosis may be as oxidizing.

Three stages may be considered in the metasomatism process: the first one takes place in the absence of water, at 550°C max, under a pressure of 600 bars, and generates garnets (Ad6o) and climopyroxenes (salite); the second stage is hydrothermal; the maximum temperature is about 450°C, and hydrous minerals are formed, such as amphiboles, micas, épidotes, scapolites and chlorites; the third stage, finally, generates especially calcite and quartz at 250°C maximum.

The metasomatic transformations observed in Nador have been controlled mostly by temperature, oxygen fugacity, and chemical potentials of CaO, FeO and K<sub>2</sub>0.

The metasomatic fluid probably originated from the magma; its composition underwent deep modifications by blending first with a connate fluid, then, later, with a meteoric one, at about 250°C. The fluid was very concentrated (63% eq. NaCl) in soluble chlorides, principally NaCl, KCl and CaC1<sub>2</sub> and also, but in smaller amounts, FeCl<sub>2</sub> and MgCl<sub>2</sub>.

The accompanying variations of the fluid characteristics may be very different. From the primary till the hydrothermal stage, the sulfur fugacity and the  $\frac{Na}{K}$  ratio respectively decreased from 10<sup>-4</sup> till10<sup>-12</sup>, and from 4,5-6,3 till 1-1,16. The variations of f0<sub>2</sub> and XCO<sub>2</sub> were rather irregular, but globally decreased from 10<sup>-23</sup> till 10<sup>-32</sup> and from 0,1 till less than 0,5 respectively. The XMg and the  $\frac{fHF}{fHCI}$  ratios, however, increased, from 0,11 till 0,26 and from 0,001-0,005 till 0,008-0,05.

The iron-bearing mineralization in Nador has a skarn-type metasomatic origin, genetically linked with the silicated metasomatosis, which itself depended on the gradual evolution of the granodioritic magma.

## TABLE DES MATIÈRES

		Pages
AVANT PRO	DPOS_	<u>1</u>
CHAPITRE	I : LE CADRE GÉOLOGIQUE	11
l.1. La Ge	éologie régionale	11
l.1.1	Esquisse de la genèse de la Méditerranée	11
Occid	entale	
l.1.2	Les unités de la chaîne du RIF	14
1.1.2.1	L'édifice rifain	14
l.1.2.2	Le domaine interne	14
I.1.2.3	Le domaine des flyschs	17
l.1.2.4	Le domaine externe	19
I.1.2.4.1	Le Rif central	20
l.1.2.4.2	Le Rif externe basal	22
l.1.2.4.3	Le Rif externe «glisséô	23
l.2 <u>La G</u> é	éologie locale	25
I.2.1	Généralités	25
I.2.1.1	Localisation	25
I.2.1.2	Historique	26

1.2.2	Les unités géologiques du massif	27
I.2.2.1	Subdivisions	27
1.2.2.2	L'unité d'Ouiksane	27
1.2.2.2.1	Secteur de l'Adrar Ouiksane	27
1.2.2.2.2	Le secteur de Jbel Tazeka Azrou	30
1.2.2.3	L'unité du Jbel Harcha	37
1.2.2.3.1	Le secteur du Jbel Mekrane	37
1.2.2.3.2	Le secteur du Jbel Harcha	39
1.2.2.4	Synthèse	40
CHAPITRE I	I : <u>LA PÉTROGRAPHIE ET LE MÉTAMORPHISME</u>	43
II.1 <u>La pé</u>	trographie de l'encaissant	<u>43</u>
II.1.1	Nature	43
II.1.1.1	Les formations schisteuses	44
II.1.1.2	Les formations carbonatées	44
II.1.2	La géochimie	45
II.1.2.1	Les roches pélitiques	45
II.1.2.1.1	Les diagrammes des oxydes de Si, d'Al, de K et de N	Na
	en fonction de TiO <sub>2</sub>	47
II.1.2.1.2	Les diagrammes de Fe, de Mg et de Ca en fonction	on
	d'Al	48
II.1.2.1.3	Les diagrammes des oxydes de Mg et Ca en fonction	de
	la silice	48
II.1.2.1.4	Le diagramme des alcalins	50
II.1.2.1.5	Le diagramme de saturation en alumine	51
II.1.2.2	Les roches carbonatées	54
II.2 <u>La Pé</u>	trographie de l'intrusion	<u>58</u>
II.2.1	Descriptions macroscopiques	60

II.2.2	Descriptions microscopiques	62
II.2.3	Caractères géochimiques de la série magmatique	70
II.2.3.1	Le comportement des éléments majeurs et mineurs en fonction o	de la
	silice	70
II.2.3.2	Le comportement des Rb en fonction de K et Sr	74
II.2.3.3	Définition de la série magmatique	79
II.2.4	Classification	85
II.2.4.1	Classification selon les conditions rédox du magma	88
II.2.4.2	Classification selon l'origine et la nature du magma	89
II.2.4.3	Classification métallogénique	89
II.2.4.4	Classification géo-tectonique de l'intrusion	92
II.2.5	Estimation de la pression de mise en place des granodiorites	97
II.2.5.1	Le diagramme normatif Ab-Qz-Or	97
II.2.5.2	Géobarométrie sur base d'Al des amphiboles	97
II.2.6	Estimation de la température de mise en place	des
	granodiorites.	101
II.2.6.1	Diagramme normatif Ab-An-Qz	101
II.2.6.2	Géothermométrie de TAKAHACHI. M. (1987)	103
II.3 <u>Le m</u> e	<u>étamorphisme</u>	104
II.3.1	Le métamorphisme régional	104
II.3.2	Le métamorphisme de contact	105
II.3.2.1	Introduction	105
II.3.2.2	Le métamorphisme de contact dans les métapélites	105
II.3.2.2.1	Les cornéennes à chlorite et muscovite <b>106</b>	
II.3.2.2.2	Les cornéennes à biotites 106	
II.3.2.2.3	Faciès et conditions du métamorphisme <b>108</b>	
II.3.2.3	Le métamorphisme de contact dans les marbres dolomitiques	113
II.3.2.3.1	Description microscopique 113	
II.3.2.3.2	Faciès et conditions du métamorphisme 113	

CHAPITRE II	II : <u>LE MÉTAMORPHISME MÉTASOMATIQUE</u>		121
III.1	Définitions		121
III.1.1	La métasomatose		121
III.1.2	Terminologie		126
III.1.3	Classification		128
III.2	Pétrographie des différentes formations métasomations	tiques	de
	Nador		130
III.2.1	Les endoskarns		130
III.2.1.1	Descriptions		130
III.2.1.2	La minéralogie		132
III.2.1.3	La géochimie et les transferts qualitatifs de matière		147
III.2.1.3.1	Le comportement des éléments majeurs	147	
III.2.1.3.2	Le comportement des éléments mineurs	152	
III.2.1.4	Les transferts quantitatifs de matière	154	
III.2.1.4.1	Le bilan chimique à volume constant	154	
III.2.1.4.2	Le bilan chimique à élément constant	161	
III.2.1.5	Analyses paragénétiques	162	
III.2.1.5.1	Introduction	162	
III.2.1.5.2	Le choix du système	167	
III.2.1.5.3	Estimation des paramètres fixes	168	
III.2.1.5.4	La présentation paragénétique dans le système : C	aO-	
	FeO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H2O-O <sub>2</sub>	169	
III.2.2	Les skarns		173
III.2.2.1	Descriptions		173
III.2.2.2	La minéralogie		175
III.2.2.3	Le bilan chimique		179
III.2.2.3.1	Le bilan chimique à volume constant	179	
III.2.2.3.2	Le bilan chimique à élément constant	180	
III.2.2.4	Analyses paragénétiques		185
III.2.3	Les skarnoïdes		187
III.2.3.1	Descriptions		187
III.2.3.2	La minéralogie		194

III.2.3.3	La géochimie et les transferts qualitatifs de matières	206
III.2.3.3.1	Le comportement des éléments majeurs 206	
III.2.3.3.2	Le comportement des éléments mineurs 209	
III.2.3.4	Les transferts quantitatifs de matières	211
III.2.3.4.1	Le bilan chimique à volume constant 211	
III.2.3.4.2	Le bilan chimique à élément constant 214	
III.2.3.5	Analyses paragénétiques	214
III.2.3.5.1	La présentation paragénétique dans le système FeO (ou	
	MgO)-CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -O <sub>2</sub> <b>219</b>	
III.2.3.5.2	La présentation paragénétique dans le système K2O-	
	CaO-FeO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <b>228</b>	

III.2.4 Conclusion

<b>CHAPITRE I</b>	V : ÉTUDES MICROTHERMOMÉTRIQUES	<u>240</u>
IV.1 Les in	nclusions fluides	<u>240</u>
IV.1.1	Définitions	240
IV.1.2	Classification	241
IV.1.3 Princi	pes de la microthermométrie	244
IV.1.3.1	Le choix des inclusions	244
IV.1.3.1.1	Homogénéité du fluide	244
IV.1.3.1.2	Constance du volume	245
IV.1.3.1.3	Etanchéité chimique	245
IV.1.3.1.4	Origine	247
IV.1.4	Les bases théoriques de la méthode	247
IV.1.4.1	Enseignements tirés de la loi de phases	247
IV.1.4.2	Le système H <sub>2</sub> O pur	249
IV.1.4.3	Le système H <sub>2</sub> O-NaCl	250
IV.1.4.3.1	Comportement du système dans le d	omaine de
	basse température	250
IV.1.4.3.2	Comportement du système dans le domain	ne de haute
	température	251
IV.1.4.4	Le système H <sub>2</sub> O-NaCI-CaCl <sub>2</sub>	254
IV.2	Présentation et interprétation des données	<u>261</u>
IV.2.1	Introduction	261
IV.2.2	Estimation de la pression	263
IV.2.2.1	Estimation de la pression initiale de la phase fluid	de <b>265</b>
IV.2.2.2	Estimation de la pression finale	271
IV.2.3	Résultats d'analyses dans les granodiorites	279
IV.2.3.1	Caractéristiques des inclusions	279
IV.2.3.2	Evolution du fluide	281
IV.2.4	Résultats d'analyses dans l'endoskarn	281
IV.2.4.1	Les caractéristiques des inclusions	282
IV.2.4.1.1 L'e	ndoskarn à grenat et clinopyroxène	282
	a - dans le grenat	

b - dans le quartz

	c - dans le clinopyroxène	
IV.2.4.1.2	L'endoskarn à grenat et à scapolite <b>287</b>	
	a - dans la scapolite	
	b - dans l'apatite	
IV.2.4.1.3	L'endoskarn à clinopyroxène, phlogopite et	
	pistachite 290	
IV.2.4.2	Evolution du fluide	292
IV.2.5	Résultats d'analyses dans les skarnoïdes	297
IV.2.5.1	Caractéristiques des inclusions	297
IV.2.5.1.1	Les skarnoïdes à plagioclase et clinopyroxène 297	
	a - dans le clinopyroxène	
	b - dans le plagioclase	
IV.2.5.1.2	Les skarnoïdes à grenat, clinopyroxène et	
	scapolite 301	
	a - dans le clinopyroxène	
	b - dans la calcite	
IV.2.5.1.3	Les skarnoïdes à grenat et clinopyroxène <b>303</b>	
IV.2.5.2	Evolution du fluide	305
IV.2.6	Résultats d'analyses dans les skarns	308
IV.2.6.1	Caractéristiques des inclusions	308
IV.2.6.1.1	Les skarns à grenats <b>308</b>	
IV.2.6.1.2	Les skarns à grenat et à pistachite <b>311</b>	
IV.2.6.2	Evolution du fluide	311
IV.2.7	Résultats d'analyses dans le minerai	314
IV.2.7.1	Caractéristiques des inclusions	316
IV.2.7.1.1	Le minerai massif <b>316</b>	
IV.2.7.1.2	Le schisto-calcaire minéralisé <b>316</b>	
	a - dans le quartz	
	b - dans la calcite	
IV.2.7.2	Evolution du fluide	319

IV.2.8	Résultats d'a	analy	ses dans les	calca	ires		322	
IV.2.8.1	Les caractéri	stique	es des inclusio	ons			322	
IV.2.8.1.1	Les ca	alcaire	es marneux				322	
IV.2.8.1.2	Les m	arbre	s purs				325	
IV.2.8.1.3	Evolut	tion du	u fluide				328	
IV.3 <u>Les c</u> a	aractères phy	/sico-	-chimiques d	e l'en	semble du f	luide	-	<u>328</u>
IV.3.1	Introduction	l					328	
IV.3.2	Estimation	des	température	s de	formation	des	minéraux	
	métasomatio	ques	dans	les	différer	ntes	roches	
	métasomatis	sées					330	
IV.3.2.1	Estimation	des	températures	s de	formation	des	minéraux	
	métasomatiq	ues d	ans les endos	skarns			330	
IV.3.2.1.1	Les er	ndosk	arns à grenat	et clin	opyroxène		330	
IV.3.2.1.2	Les er	ndosk	arns à grenat	et sca	apolite		331	
IV.3.2.1.3	Les e	endos	karns à clir	nopyrc	oxène, phlo	gopite	e et	
	pistac	hite					332	
IV.3.2.2	Estimation	des	températures	de de	formation	des	minéraux	
	métasomatiq	ues d	ans les skarn	oïdes		332		
IV.3.2.2.1. Le	s skarnoïdes :	à plag	gioclase et clir	nopyro	xène		332	
IV.3.2.2.2. Le	s skarnoïdes :	à grer	nat, clinopyrox	kène e	et scapolite		332	
IV.3.2.2.3. Le	s skarnoïdes :	à grer	nat et clinopyr	oxène	•		333	
IV.3.2.3. Es	stimation de	es te	empératures	de	formation	des	minéraux	
	métasomatiq	ues d	ans les skarn	S		334		
IV.3.2.3.1 .Le	es skarns à gre	enat e	t pistachite				334	
IV.3.2.3.2. Le	es skarns à gre	enat					334	
IV.3.3. Evolut	tion du fluide e	en fon	ction des para	agenè	ses métasor	natiqu	es <b>337</b>	

## IV.3.4.Estimation de quelques paramètres chimiques du fluide 338

IV.3.4.1	Le stade primaire	338
----------	-------------------	-----

3

IV.3.4	.1.1	Fraction molaire de $CO_2$ (XCO <sub>2</sub> )	338		
IV.3.4	.1.2	Estimation des fugacités en oxygène (fO	2) et en		
		soufre (fS <sub>2</sub> )	340		
IV.3.4	.1.3	Estimation du rapport Fe/Fe+Mg du fluide	340		
IV.3.4	.1.4	Estimation des teneurs en fluor et en chlore	342		
IV.3.4	.1.5	Estimation du rapport NA/K du fluide	344		
IV.3.4	.2	Le stade hydrothermal	348		
IV.3.4	.2.1	Estimation de la fraction molaire de CO <sub>2</sub>	348		
IV.3.4	.2.2	Estimation des fugacités d'oxygène (fO2) et c	le soufre		
		(fS <sub>2</sub> )	355		
IV.3.4	.2.3	Estimation du rapport Fe/Mg	355		
IV.3.4	.2.4	Estimation des teneurs en fluor et en chlore	356		
IV.3.4	.2.5	Estimation du rapport Na/K dans le fluide			
IV.3.5		Conclusion	356		
СНАР		· PÉTROLOGIE DE LA MINÉRALISATION	360		
CHAP	PITRE V	/ : <u>PÉTROLOGIE DE LA MINÉRALISATION</u> Juction	360 360		
<b>CHAP</b> V.1 V 2	PITRE V Introd Morph	/ : <u>PÉTROLOGIE DE LA MINÉRALISATION</u> uction pologie du gisement	360 360 362		
<b>CHAP</b> V.1 V.2 V.3	PITRE V Introd Morph Pétros	/ : <u>PÉTROLOGIE DE LA MINÉRALISATION</u> luction nologie du gisement graphie de la minéralisation	360 360 362 363		
CHAP V.1 V.2 V.3 V.3.1	PITRE V Introd Morph Pétrog	/ : <u>PÉTROLOGIE DE LA MINÉRALISATION</u> luction nologie du gisement graphie de la minéralisation Descriptions macroscopiques	360 360 362 363 363		
CHAP V.1 V.2 V.3 V.3.1 V.3.2	PITRE V Introd Morph Pétrog	7 : <u>PÉTROLOGIE DE LA MINÉRALISATION</u> Juction nologie du gisement graphie de la minéralisation Descriptions macroscopiques Descriptions microscopiques	360 360 362 363 363 364		
CHAP V.1 V.2 V.3 V.3.1 V.3.2 V.3.3	PITRE V Introd Morph Pétrog	<i>I</i> : <u>PÉTROLOGIE DE LA MINÉRALISATION</u> <u>Juction</u> <u>mologie du gisement</u> <u>graphie de la minéralisation</u> Descriptions macroscopiques Descriptions microscopiques Géochimie	360 360 362 363 363 364 368		
CHAP V.1 V.2 V.3 V.3.1 V.3.2 V.3.3 V.4	PITRE V Introd Morph Pétrod	/ : <u>PÉTROLOGIE DE LA MINÉRALISATION</u> Juction nologie du gisement graphie de la minéralisation Descriptions macroscopiques Descriptions microscopiques Géochimie dérations génétiques sur la minéralisation en fer	360 360 362 363 363 364 368 <u>de Nador</u>		<u>376</u>
CHAP V.1 V.2 V.3 V.3.1 V.3.2 V.3.3 V.4 V.4.1	PITRE V Introd Morph Pétrod	/ : <u>PÉTROLOGIE DE LA MINÉRALISATION</u> Juction mologie du gisement graphie de la minéralisation Descriptions macroscopiques Descriptions microscopiques Géochimie <u>dérations génétiques sur la minéralisation en fer</u> Généralités	360 360 362 363 363 364 368 <u>de Nador</u> 376		<u>376</u>
CHAP V.1 V.2 V.3 V.3.1 V.3.2 V.3.3 V.4 V.4.1 V.4.2	PITRE V Introd Morph Pétrod	<ul> <li>PÉTROLOGIE DE LA MINÉRALISATION</li> <li>Juction</li> <li>mologie du gisement</li> <li>graphie de la minéralisation</li> <li>Descriptions macroscopiques</li> <li>Descriptions microscopiques</li> <li>Géochimie</li> <li>dérations génétiques sur la minéralisation en fer</li> <li>Généralités</li> <li>Comportements du fer dans les fluides hydro-th</li> </ul>	360 362 363 363 363 364 368 <u>de Nador</u> 376 ermaux	377	<u>376</u>
CHAP V.1 V.2 V.3 V.3.1 V.3.2 V.3.3 V.4 V.4.1 V.4.2 V.4.3	PITRE V Introd Morph Pétrod	<ul> <li>PÉTROLOGIE DE LA MINÉRALISATION</li> <li>Juction</li> <li>nologie du gisement</li> <li>graphie de la minéralisation</li> <li>Descriptions macroscopiques</li> <li>Descriptions microscopiques</li> <li>Géochimie</li> <li>dérations génétiques sur la minéralisation en fer</li> <li>Généralités</li> <li>Comportements du fer dans les fluides hydro-th</li> <li>Origine du fer</li> </ul>	360 362 363 363 364 368 <u>de Nador</u> 376 ermaux	377 380	<u>376</u>
CHAP V.1 V.2 V.3 V.3.1 V.3.2 V.3.3 V.4 V.4.1 V.4.2 V.4.3 V.4.4	PITRE V Introd Morph Pétrod	<ul> <li>PÉTROLOGIE DE LA MINÉRALISATION</li> <li>Juction</li> <li>nologie du gisement</li> <li>graphie de la minéralisation</li> <li>Descriptions macroscopiques</li> <li>Descriptions microscopiques</li> <li>Géochimie</li> <li>dérations génétiques sur la minéralisation en fer</li> <li>Généralités</li> <li>Comportements du fer dans les fluides hydro-th</li> <li>Origine du fluide métasomatique</li> </ul>	360 362 363 363 364 368 <u>de Nador</u> 376 ermaux	377 380 383	<u>376</u>
CHAP V.1 V.2 V.3 V.3.1 V.3.2 V.3.3 V.4 V.4.1 V.4.2 V.4.3 V.4.3 V.4.4 V.4.5	PITRE V Introd Morph Pétrod	<ul> <li>Y: <u>PÉTROLOGIE DE LA MINÉRALISATION</u></li> <li><u>Juction</u></li> <li><u>nologie du gisement</u></li> <li><u>graphie de la minéralisation</u></li> <li>Descriptions macroscopiques</li> <li>Descriptions microscopiques</li> <li>Géochimie</li> <li><u>dérations génétiques sur la minéralisation en fer</u></li> <li>Généralités</li> <li>Comportements du fer dans les fluides hydro-th</li> <li>Origine du fer</li> <li>Origine du fluide métasomatique</li> <li>Modèle génétique de la minéralisation</li> </ul>	360 360 362 363 363 364 368 <u>de Nador</u> 376 ermaux	377 380 383 386	<u>376</u>

# CHAPITRE VI : <u>CONCLUSIONS GÉNÉRALES</u>

ANNEXES

### 398

#### Ι. Listes des auteurs qui ont étudié la Méditerranée occidentale et la chaîne du Rif 405 1.1 Listes des auteurs qui ont étudié la Méditerranée occidentale 405 1.2 Listes des auteurs qui ont effectué des travaux sur la chaîne du Rif 405 II.1 Carte d'emplacements des échantillons et des coupes géologiques à Nador 406 II.2 Liste des minéraux cités dans le texte 407 II.3 Procédés d'analyses 408 II.4 410 Résultats analytiques II.4.1 Résultats d'analyses des éléments majeurs 410 424 II.4.2 Résultats d'analyses des éléments mineurs II.4.3 Résultats d'analyses à la sonde 436 III.1 Données thermodynamiques 476 III.2 Rappel théorique thermodynamiques des notions 478 fondamentales IV.1 Détermination des isochores 482 IV.2 484 Détermination de la pression minimale de piégeage IV.3 Observations microthermométriques 487

### INTRODUCTION

« Il m'arrive de me demander si deux erreurs qui se combattent ne sont pas plus fécondes qu'une vérité qui régnât sans contexte. »

#### J.ROSTAND

L'objectif majeur de la recherche présentée dans ce mémoire, est d'apprécier l'influence des principaux facteurs physico-chimiques responsables de la formation des minéralisations en fer à Nador.

Plusieurs hypothèses ont déjà été suggérées par le passé; HEIM. A.(1934) avait le premier proposé une origine purement magmatique du gisement. DELIZAUR, J. (1952) avait accepté une origine hydrothermale, tandis que RHODEN, H.N et ERENO, I.(1962) défendaient plutôt l'hypothèse pneumatolytique. La structure stratifiée du gisement de la partie Est du massif a incité DUFLOT, H et al.(1984) à attribuer à la minéralisation une origine volcano-sédimentaire, avec une contribution hydrothermale.

Enfin, VILLAND ,J.C.(1977) et KERCHAOUI ,S.(1985) parlaient timidement de phénomènes métasomatiques du type skarn mais sans donner d'arguments.

Les techniques de laboratoire utilisées pour retracer la genèse de la minéralisation, comportent la microscopie, la géochimie des éléments majeurs, mineurs et en traces ainsi que la microthermométrie.

L'analyse pétrographique a permis de déterminer les paragenèses en présence et d'identifier les différents minéraux, ainsi que la présence ou l'absence de phénomènes métasomatiques.

La géochimie a été mise à contribution pour classer les roches et les minéraux présents. Les analyses chimiques des minéraux ont également servi pour élaborer les diagrammes de

phases des différentes paragenèses métasomatiques et ont donc permis de cerner leurs domaines de stabilité.

La microthermométrie a été utilisée principalement pour l'évaluation de la géothermométrie systématique de la plupart des paragenèses y compris la minéralisation proprement dite. Enfin, sur base des données microthermométriques, on a pu déterminer non seulement la nature et l'origine des fluides associés à ces paragenèses, mais aussi leurs évolutions dans le temps et dans l'espace.

Tenant compte de ces hypothèses, et en utilisant les différentes techniques mentionnées cidessus, nous avons établie un nouveau modèle de genèse de la mine de fer de Nador.

## CHAPITRE.I. : LE CADRE GEOLOGIQUE

« Parce que c'est tellement beau tout cela, quand on croit que c'est vrai » J.BREL

## I.1. LA GEOLOGIE REGIONALE

## I.1.1. Esquisse de la genèse de la Méditerranée occidentale

Situé au Nord du Maroc, le Rif fait partie intégrante de la chaîne alpine de Méditerranée occidentale. (Fig.I.1). La genèse de celle-ci a fait l'objet de plusieurs études pluridisciplinaires (voir ANNEXE.I.1.).



Quelles que soient les divergences d'interprétation contenues dans ces travaux un point paraît acquis : la genèse de la Méditerranée résulte d'un mouvement de l'Afrique par rapport à l'Europe. Le sens de ce mouvement, qui débute au Jurassique 180 Ma), est senestre, le long de l'accident transformante des Açores (lié à l'ouverture de l'océan Atlantique Sud) puis a partir de l'Eocène (50 Ma), le mouvement devient grossièrement Nord-Sud (BIJU-DUVAL, B. et al 1976a ; TAPPONNIER, P.1977 ; DERCOURT, J et al.1985).

TAPPONNIER, a proposé un modèle tectonique fondé sur le mécanisme de poinçonnement, lorsque la zone de subduction initiale plonge au nord (et le continent Nord se déforme) et sur l'écrasement, situation opposée à la précédente (dans ce cas, c'est le promontoire continental Sud qui se déforme). Ce modèle de déformation, est représenté sous forme d'un ensemble de schémas marquant chaque étape (depuis le Jurassique inférieur jusqu'au Quaternaire) sur la Fig.I.2.

Signalons, toutefois, un événement important, au cours du Miocène (Fig.I.2g) lorsque la vergence vers le Nord de l'Afrique entraîne, dans l'Ouest de la Méditerranée occidentale la formation de l'arc d'écrasement de Gibraltar par le refoulement vers l'Ouest de la plaque d'Alboran (ANDRIEUX, J. et MATTAUER, M.1973; FAURE MURET, A. et CHOUBERT, G.1975). La signature magnétique et gravimétrique particulière confirme l'individualité de cette plaque par rapport au reste de la Méditerranée occidentale (VANDEN BOCH, J, W, H.1974). Cette disposition peut être attribuée à la présence d'une croûte amincie de type continental (Fig.I.3.), (ANDRIEUX, J.1971; VIDAL, J, C, 1977; HERNANDEZ, J.1987).



Dans ce contexte de collision continentale, résultant de la dérive du bloc d'Alboran, apparaissent les phases paroxysmales rifaines impliquant la formation des différentes nappes responsables de la structure actuelle de la chaîne.



## I.1.2. LES UNITES DE LA CHAINE DU RIF

## I.1.2.1.L'édifice rifain

Constituant toute la partie septentrionale du Maroc sur une distance de 280 Km, le Rif, depuis Tanger à l'Ouest jusqu'à Mellilia à l'Est, est constitué d'un ensemble d'unités autochtones et de nappes, distinctes par leur stratigraphie, leur lithologie et par leurs structures. La forme générale de la chaîne est celle d'un arc qui se raccorde d'ailleurs aux cordillères bêtiques d'Espagne.

Le Rif s'est formé à la fin de la subduction de la plaque d'Afrique sous la plaque d'Alboran à l'Oligocène supérieur -Miocène inférieur (TAPPONNIER, P.1977).

L'édifice rifain présente les caractères classiques d'un orogéne. Il est constitué d'un empilement de nappes et d'écailles, au sein desquelles on peut distinguer du Nord au Sud, trois grandes domaines: Les domaines interne, le domaine des flysch et externe (Fig.I.4).

### I.1.2.2. Le domaine interne

Ce domaine est très tectonisé et comprend plusieurs écailles qui montrent une superposition de trois grands domaines structuraux ; Ainsi, du Nord au Sud on rencontre:

-1- Un ensemble hautement métamorphique, (ou Sebtides), représenté par le massif de péridotites des Bni Bouchera dont l'épaisseur dépasse 1 Km, surmonté par des gneiss du faciès granulite puis des gneiss et micaschistes du faciès amphibolites (KORNPROBST, J.1974) dont l'épaisseur est parfois voisine de 3 Km (FAURE MURET, A. et al.1971); (Fig.I.4).

-2- Une pile de nappes paléozoïques du Trias (appelées Ghomarides) qui reposent sur la zone précédente. Elle est constituée de matériaux du Paléozoïque supérieur également métamorphisés (mais dans le faciès schistes verts) surmontés par des nappes à matériaux paléozoïque (mais non métamorphique). On trouve localement des lambeaux de dolomies et de calcaires finement détritiques du Mésozoïque et du Tertiaire.

-3- La chaîne calcaire (ou dorsale calcaire) (FALLOT, P. 1937), s'étend de la Sicile jusqu'au Rif septentrional et se prolonge, au delà du détroit de Gibraltar, par la dorsale bêtique. Elle est caractérisée par la prédominance de faciès carbonatés et par un style tectonique en écailles imbriquées les unes sur les autres. La bordure interne de la chaîne comprend des termes argilo-conglomératiques et des dolomies gréseuses du Trias puis des calcaires blancs massifs du Lias, des calcaires à silex et des marnes appartiennent au Malm, des conglomérats et des marnes au Crétacé supérieur et enfin une série pélitiquo-gréseuse de

l'Eocène-Oligocène. A la partie externe de cette chaîne, les séries débutent par une formation de dolomies litées à 1500 m (EL HATIMI, N. et al. 1991). Elle est surmontée de calcaires noduleux rouges, de radiolarites et de silex, allant du Dogger au Crétacé supérieur. Ensuite vient une série oligocène transgressive, marno-calcaire avec des apports détritiques.

Les différents faciès traduisent des conditions de sédimentation de plus en plus profondes, lorsqu'on passe des écailles internes aux écailles externes. Cette constatation a amené BOUILLIN, J.P. (1986) à proposer un segment du talus continental Sud Européen, comme origine paléogéographique de la dorsale calcaire.

## I.1.2.3. Le domaine des flyschs

Le domaine des flyschs est entièrement allochtone et de multiples polémiques ont existé quant à son origine ; dans l'esprit de nombreux géologues, par exemple, le matériel sédimentaire qui forment aujourd'hui le flysch représente le remplissage d'un ancien sillon interne situé entre le Rif et les cordillères bêtique (DURAND DELGA, M et MATTAUER, M.1959, 1960, 1962 ; ANDRIEUX, J.1971), mais cette hypothèse a été abandonnée par ces mêmes auteurs.

Quoi qu'il en soit, ces flyschs sont actuellement fragmentés en diverses nappes déversées principalement sur les zones externes. Quatre grandes nappes sont connues ; principalement du haut vers le bat, on distingue :

-1- La nappe numidienne qui comporte les séries les plus jeunes, d'âges Oligocène à Burdigalien (WERNLI, R.1983), dont les masses gréseuses (flysch grossier) semble avoir migré plus loin que les autres nappes (Fig. .I.4).



-2- La nappe de Tisirène est caractérisée par une série puissante du Dogger - Sénonien (FAURE MURET, A. et al.1971). La base de cette série est formée de marno-calcaires rouges avec des radiolarites viennent ensuite des niveaux de calcaires marneux à calpionelles en

bancs alternant avec des marnes. Mais, la caractéristique principale de cette nappe est le développement au sommet d'un flyschs schisto-gréseux.

-3- La nappe de Mellousa et Chouamat, d'une épaisseur de plusieurs centaines de mètres, est formée d'un flysch Albo-Turonien à Eocène, schisto-gréseux. Elle est constituée de bancs de grés, quartzites, d'une série schisteuse bleutée avec des nodules ferrugineux et de bancs de phtanites et de calcaires microbréchiques.

-4- La nappe des Beni Idere comprend des termes allant du Cénomanien au Burdigalien. Elle est constituée par une série marno-calcaire puis marno-gréseuse à la base et de phtanites bitumineux (DURAND DELGA, M.1960) surmontés par des calcaires gréseux, des conglomérats et des marnes rouges ; cette entité est stratifié des niveaux de calcaires organogènes à nummulites (FAURE MURET, A. et al.1971). L'ensemble est coiffé par une alternance d'horizons de marnes grises sableuses, micacées et feldspathiques et de calcaires fins. Ce faciès tout à fait caractéristique appartient à l'Oligocène.

Le matériel de ses nappes de flyschs qui provient probablement du démantèlement du bloc d'Alboran (OLIVIER, P.1990), fut, et à partir du Jurassique, une limite majeure entre l'Afrique et l'Europe (BERNOULLI, D et LE MOINE, M.1980 ; BOUILLIN, J,P.1986).

La mise en place de toutes ces nappes s'est faite au cours du Miocène supérieur (ANDRIEUX, J. 1971 ; TAPPONNIER, M.1977. ; MONTENAT, C.1977 ; BOUILLIN, J.P. 1986).

## I.1.2.4. Le domaine externe

En 1965 et 1966, SUTER, G. Puis MARCAIS, J. et SUTER, G. introduisent une subdivision de ce domaine du Nord au Sud, ils distinguent les zones intrarifaine, mésorifaine et prérifaine.

Classiquement, la structure complexe de ce domaine externe est interprétée en termes de nappes déversées radialement en fait isopiques-tectoniques de type alpin. C'est le modèle transversaliste défendu par DURAND DELGA, M. et al.(1961, 1962) ; FAURE MURET, A. et al.(1971) ; ANDRIEUX, J.(1971) ; VIDAL, J,C.(1977) ; RAMPNOUX,J,P. et al.(1977) ; LEBLANC, D.(1975), 1979 ; SUTER, G.1950 a et b ; WINLDI, W.(1983) ; SAADI, M,. et DEMNATI, A.(1987) . Des données de terrains récentes, concernant les directions et le sens des transports, permettent de modifier ces conceptions en montrant qu'en bordure de l'avant pays stable, le massif des Temsamanes (Fig.I.4) représente, sur 20 Km de large, un couloir de cisaillement senestre, repris ultérieurement en charriage vers le Sud (FRIZON de LAMOTTE, D.1982, 1985, 1986, 1987).

Par ailleurs, dans la zone subbêtique, en Espagne, on retrouve un couloir de même nature d'une cinquantaine de Km de large, mais caractérisé par des cisaillements dextres et déversement vers le Nord (DE SMET, M. E.M.1984 ; GUZOU, J.C. et FRIZON de LAMOTTE, D.1988 ; FRIZON DE LAMOTTE, D. et al.1991).

Ce modèle, implique donc l'existence de grands déplacements E-W, à la limite des zones interne et externe. Ce décrochement fut responsable du déplacement de matériels de l'Est vers l'Ouest d'une zone de subduction à pendage Est (FRIZON de LAMOTTE, D. et al 1990, 1991). Le déversement postérieur vers le Sud combine les effets d'un raccourcissement N-S et d'un écoulement gravitaire latéral.

Sur base de ces données structurales, le Rif externe a été subdivisé en trois secteurs, du Nord au Sud on trouve le Rif central, le Rif externe basal et le Rif externe "glissé" (FRIZON de LAMOTTE, D.1985, 1987). C'est la présentation que nous retiendrons ici.

I.1.2.4.1. Le Rif Central

Il regroupe (Fig.I.5) l'ensemble schisto-gréseux de Ketama-Tanger constitué d'unités superposées par chevauchement et le massif des Temsamane Nord qui represente des

lanières accolées par décrochement. Les deux ensembles sont séparés par l'accident majeur de Nékor.

L'unité de Ketama-Tanger est un vaste anticlinorium constitué d'un empilement de plis déversés ou couchés vers le Sud-Ouest. La série stratigraphique, caractéristique d'un bassin profond, est puissante (3000 m), homogène et va du Trias jusqu'au Crétacé supérieur.

Les zones internes de cette unité (Ketama, Tanger interne et Melousa-Chouamat) montrent une nette affinité sédimentaire avec le domaine des flyschs.

Les zones externes, regroupant l'externe de Ketama-Tanger et la nappe de Ouezzane, montrent une sédimentation détritique également de type flysch qui se poursuit sans interruption jusqu'au Miocène supérieur.

Le massif de Temsamane Nord est composé d'un ensemble de lanières orientées ENE-WSW, juxtaposées par des décrochements le long desquels la translation longitudinale aurait eu lieu avant le déversement vers le Sud (FRIZON DE LAMOTTE, D.1985). Il se différencie de Temsamane Sud par l'absence du Crétacé supérieur et du Tertiaire et par



une évolution tectonique en deux étapes, respectivement à 25 Ma et à 8 Ma, (MONIE, P.et al.1984). Ce massif est affecté par un métamorphisme de faciès schistes verts. La série stratigraphique commence par un calcaire massif du Lias, une formation schisto-gréseuse du Jurassique moyen, et se termine par une alternance de calcaire à Entroques et des schistes du Tithonique. Le Crétacé débute par un ensemble marno-calcaire et des calcaires gréseux

à Orbitolines ; puis suivent des schistes à galets et conglomérats attribués au Barrémien. La série se termine par une formation schisto-gréseuse de l'Aptien-Albien.

Paléogéographiquement, la sédimentation reflète celle d'un talus continental ou d'une marge instable (WILDI, W.1983).

## I.1.2.4.2. Le Rif externe basal

Il regroupe un avant pays autochtone, dont les chaînes du Gareb et des Kebdana sont les derniers témoins septentrionaux et des fenêtres dont l'autochtonie est douteuse (Fig.I.4). Les fenêtres montrent deux types d'évolutions tectoniques en relation avec la position géographique de part et d'autre de l'accident de Nékor.

En effet, au NW de l'accident, les unités d'Izzarene et de Tifelouest et une partie de la ligne des Softs (Fig.I.5) sont en chevauchement et chacune se présente comme un anticlinorium débité en écailles, à vergence SW. La schistosité ne se développe que dans les parties internes (unité de Tifelouest). Par contre, au SE de l'accident de Nekor, l'ensemble comprenant l'unité Temsamane Sud et les fenêtres de Kouine, de Tamda, et l'Ain Aokka et l'unité de Senhaja (Fig.I.5). Dans Temsamane Sud, les plis hecto à kilométriques sont ouverts et légèrement déversés vers le Sud. Ils ont une orientation axiale moyenne N80. L'ensemble du Temsamane Sud et les fenêtres sont en décrochement et présentent des déformations synschisteuses et un épimétamophisme probablement du Miocène supérieur (FRIZON de LAMOTTE, D.1985).

Par ailleurs, toutes les fenêtres se caractérise par une sédimentation qui a donné naissance à un calcaire massif du Lias, le Dogger calcaro-marneux, une série schisto-gréseuse du Malm, puis une série marno-calcaire très réduite allant du Crétacé au Miocène moyen, par l'existence d'une formation antéschisteuse calcaro-marno-gréseuse d'âge Miocène moyen admettant des klippes sédimentaires. Cette dernière série discordante, est surmontée par un olistostrome à matrice marneuse du Miocène supérieur (VIDAL, J.C.1977) rattaché au Rif "glissé".

Enfin, signalons l'analogie qui existe entre le massif des Temsamane et le massif des Beni Bou Ifrour qui fait l'objet de cette étude. En effet, dans les deux massifs un accident (respectivement intra-Temsamane et intra-Beni Boul frour, Fig.I.5.), conjugué à l'accident majeur de Nekor, divise les massifs en zones Nord et Sud. Ces zones ont respectivement des histoires, structurale et paléogéographique, analogues (FRIZON DE LAMOTTE, D.1985).

I.1.2.4.3. Le Rif externe "glissé"

Comme son nom l'indique, ce domaine est composé d'un matériel allochtone qui recouvre à la fois l'Avant pays, les fenêtres et localement le Rif central.

L'olistostrome prérifain est un vaste ensemble, à structure chaotique, d'origine lointaine venant du Nord (VIDAL, J. 1971, 1983 ; ENNADIFI, Y.1974 ; WERNLI, R. 1983 ; CATTANEO, G.1991).

Les nappes gravitaires, surmontant l'olistostrome, sont la nappe d'Ouezzane et la nappe d'Aknoul (Fig.I.5), dont les séries sédimentaires les plus anciennes datent respectivement du Crétacé supérieur et de l'Albien, et les plus récentes sont du Miocène moyen et l'Oligocène.

La complémentarité stratigraphique de ces nappes et l'analogie tectonique de leurs assises avec l'unité de Tanger et de Ketama, suggèrent que ces nappes sont probablement des couvertures décollées et glissées sur ces unités (LE BLANC, D.1975, 1979 ; FRIZON DE LAMOTTE, D. et LEIKINE, M.1985).

## I.2. LA GEOLOGIE LOCALE

## I.2.1. Généralités

## I.2.1.1. Localisation

Le massif des Beni Bou Ifrour, qui fait parti du Rif nord oriental bien individualisé, est limité au Nord par le massif volcanique Mio-Pli-Quaternaire du Gourougou. Il est entouré des plaines Plio-Quaternaire de Nador à l'Est, de Kert à l'Ouest, et de Gareb au Sud (Fig.I.6). Il est orienté selon une direction générale NE-SW, son altitude s'élève progressivement vers le NW pour atteindre le point culminant de 969 m à Jbel Ouiksane.

Le réseau hydrographique assez simple se limite à des ravins de forte pente, qui drainent l'eau vers les plaines avoisinantes, particulièrement vers le NE par l'oued Ouiksane. La vallée de cet oued débouche dans la plaine de Nador, à hauteur du village de Seghanghane (ou Segangane). Vers l'Est, le drainage se fait par l'oued Khemis, dont la vallée est plus ouverte vers la plaine de Nador.

L'activité humaine est conditionnée à la fois par l'existence d'un important gisement de fer (qui était à l'origine des agglomérations) et surtout par la proximité de la ville de Mellilia (encore sous contrôle espagnol) qui représente la voie la plus accessible pour les échanges commerciaux avec l'Europe.

Le Rifain est avant tout un montagnard, généreux, chaleureux et amical pour qui sait respecter ses traditions et sa culture.

Le climat est méditerranéen, voire semi-aride. La végétation est liée au climat et à l'exposition des versants. Cette région a été soumise a un déboisement intense qui n'a laissé qu'une maigre couverture d'alpha et d'épineux.

Signalons, enfin que, en outre des photos aériennes au 1/15.000, la région est couverte par les feuilles topographiques de Segangane et de Nador au 1/50.000.

## I.2.1.2. Historique

En 1905 déjà, DEL VALLE, A a parcouru la région ; c'est lui qui a découvert les gisements de fer ; en 1917 il a publié la première description géologique des principales unités, en plus d'une esquisse géologique partielle au 1/100.000 ; FERNANDEZ, L.N.(1911) en donne surtout la description géographique.

MARIN, A. (1917) s'est intéressé à la description des roches éruptives, dont il détermine les principaux types, notamment les andésites, trachy-andésites et trachytes du Gourougou, qu'il considère d'âge Pliocène. L'abondance dans tout le massif des filons subvolcaniques l'incite à considérer l'existence d'un socle laccolitique continu dans tout le massif. En 1932, BLUMENTHAL, M. a effectué des recherches consacrées à la tectonique. Il a conclu que le massif de Beni Bou Ifrour est une entité faisant partie plutôt de la chaîne du Rif charriée vers l'Est que de l'avant pays.

Outre quelques travaux consacrés à des levés géologiques assez succincts de IREUEGAS, F et DEL VALLE, A.(1941, 1947), il a fallu attendre le congrès d'Alger en 1952 sous la direction de MARIN, A. MARCAIS, J. DE LIZAUR, J. et SUTER, G, pour que les connaissances géologiques de la région deviennent nombreuses et plus détaillées.

Lors de ce congrès, la tendance dominante était de rattacher le massif à l'avant pays autochtone. A cette même occasion, DE LIZAUR, J,R, a considéré les formations sédimentaires du Crétacé et du Jurassique supérieur comme étant de type flysch. Cette importante constatation de point de vue paléogéographique a été confirmée



plus tard par JEANNETTE, A.(1960) ; JEANNETTE, A. et HAMEL, CH.(1961) ; RHODEN, N,H. et ERENO, I.(1962) ; FAURE MURET, A. et al (1971).

A partir des années quatre vingt, des études structurales ont permis l'analyse le sens du transport tectonique FRIZON de LA MOTTE, D.(1985). Le massif des Beni Bou Ifrour est alors rattaché à celui des Temsamane par contre, dans sa comparaison structurale et stratigraphique avec les faciès environnants, KERCHAOUI, S.(1985) rattache le massif des Beni Bou Ifrour entre les Temsamanes et l'Avant pays.

Depuis MARIN, A.(1917) et FUSTER, J,M.(1956),les géologues ont montré peu d'intérêt à l'étude des roches magmatiques, si bien qu'il a fallu attendre le travail relativement détaillé de J.C. VILLAND en (1977) pour traiter à la fois des roches volcaniques et des roches intrusives. Cet auteur a été le premier a classé les roches intrusives dans la famille des granodiorites plutôt que dans celle des diorites, comme cela avait toujours été fait précédemment. Mais le travail le plus détaillé et le plus complet sur les roches volcaniques a été réalisé par HERNANDEZ, J.(1983), qui a mis l'accent sur la présence d'une série shoshonitique et d'une série calco-alcalines fortement potassique, qui caractérisent les marges continentales actives. L'âge des éruptions s'échelonne entre 4.9 et 9 Ma.

## I.2.2. Les unités géologiques du massif

#### I.2.2.1. Subdivision

Sur base de données stratigraphiques et structurales, on peut distinguée deux unités dans le massif de Beni Bou Ifrour. Au Nord, on trouve l'unité de Ouiksane, elle même subdivisée en secteurs ; secteur de l'Adrar Ouiksane à l'Ouest, et secteur du jbel Tazeka Azrou, à l'Est. Au Sud, on rencontre l'unité du jbel Harcha, comportant également le secteur du jbel Mekrane dans la partie nord et le secteur du jbel Harcha dans la partie sud de l'unité (KERCHAOUI, S.1985).

## I.2.2.2. L'unité de Ouiksane
# I.2.2.2.1. Secteur de l'Adrar Ouiksane

Ce secteur est limité au Nord et à l'Ouest par la cuvette d'Iyaddouyine, à l'Est par l'accident de l'Oued Ouiksane et au Sud par le contact tectonique majeur (Fig.I.7). Il est le siège de la plus grande et plus riche mine à ciel ouvert du gisement de fer de la région de Nador.

La base de ce secteur est constituée d'environ 200 m d'une alternance schisto-calcarogréseuse, du Malm. Elle repose en contact anormal majeur sur ce que, l'on appelle les schistes argentés du Néocomien (JEANNETTE, A.1961) du secteur de jbel Harcha (Fig.I.8). En se déplaçant vers le Nord, cette entité de base est surmonté par des calcaires à Entroques puis de schistes et de grés du Berriasien moyen qui constituent les crêtes et le flanc Nord du Jbel Ibaroudyine ; juxtaposée à la formation précédente une puissante série flysch d'une épaisseur d'environ 300m est datée du Berriasien inférieur ; les schistes de cette série sont caractérisés par la présence d'une nanoflore de Coccolithes. Vers le bas ces flyschs sont composés des schistes marneux intercalés à des bancs gréseux, dont l'épaisseur varie de quelques cm à quelques m ; au dessus de cette base, on rencontre des schistes rouges, verts, mauves et verdâtre couverts par une bande calcaire massive, de 5 m environ d'épaisseur ; viennent ensuite des niveaux de schistes et de calcaires massifs à Entroques (2m). Enfin, on rencontre de nouveaux des schistes, mais gréseux, surmontés par une barre calcaire verdâtre et des schistes verts.



Ces flyschs, qui représentent le flanc Sud du jbel Ouiksane, supportent une énorme masse calcaire du Jurassique supérieur (FAURE MURET, A.comm. oral) qui constitue le sommet du jbel Ouiksane. Le flanc Nord est complètement perturbé par l'exploitation du gisement et les

intrusions granodioritiques et de dykes d'aplites. Ce flanc était normalement représenté par une succession schisto-gréseuse englobant des lentilles de calcaires dont l'épaisseur atteignent 250 m (JEANNETTE, A. et HAMEL, C.1961).

La description des caractères structuraux met l'accent sur trois paramètres tectoniques les clivages, les plis et les accidents de chaque unité et secteur.

 Les clivages sont visibles sous forme de schistosité de flux (S1) parallèle à la stratification avec un pendage moyen 35° Nord. On rencontre également une schistosité de crénulation (S2) surtout du côté Ouest du secteur. Sa direction est N50 et son pendage est presque vertical.

- Les plis proprement dits sont rares. Il s'agit le plus souvent d'un ensemble d'écailles déversés vers le Sud, de direction E-W et de pendage Nord 30°. Cet écaillage serait l'œuvre d'une phase tectonique active au Tortonien supérieur (10 Ma) ou du moins post Miocène moyen (ANDRIEUX, J.1971 ; FRIZON de LAMOTTE, D.1982, 1985 ; KERCHAOUI, S.1985).

- Les accidents sont principalement les deux grandes failles subverticales décrochantes et senestre de direction N-S ; la faille d'Ait Rhanem à l'Est et la faille de l'oued Ouiksane à l'Ouest (Fig.I.7). Il existe également des failles normales et senestres de direction N-S à NE-SW et de pendage 35°W à S-W. La plus importante parmi celles ci est la faille de Ouiksane, décrite déjà par RHODEN, H et ERENO, I.(1962), responsable de la mise en place de ce que les mineurs appellent " l'intrusion centrale" granodioritique.

Enfin, un système de failles E-W à NW-SE subverticales à pendage Nord, est probablement responsable de la mise en place d'une deuxième génération de dykes intrusifs. **I.2.2.2.** Le secteur de Jbel Tazeka Azrou

Il est limité à l'Ouest par l'accident de l'oued Ouiksane et les plaines Mio-Plio-Qauternaires au Nord à l'Est et au Sud. Il est le plus vaste et contient la majorité des sites d'exploitation de minerai (Carrière d'Axara à l'Ouest, de Bokoya au Sud, d'Iberkanen et d'Afra à l'Est). Bien qu'elle ne soit pas gréseuse, toute la série du Jurassique supérieur est équivalente à celle du secteur de l'Adrar Ouiksane. Il en est de même de la série schisto-gréseuse du Berriasien inférieur et moyen. Néanmoins, les lentilles calcaires que l'on rencontre dans l'Adrar Ouiksane se trouvent au sommet de la série schisto-gréseuse, alors qu'on les trouve à la base de la même série dans le secteur de Tazeka Azrou. Toutefois, deux différences importantes sont à signaler. Il s'agit de la présence, d'une part, d'une série volcano-sédimentaire attribuée (mais pas avec certitude) au Berriasien supérieur (FAURE MURET, A comm orale) et d'autre part, d'une série schisto-gréseuse, discordante et affectée par la schistosité, avec des intercalations de calcaires molassiques; elle couvre surtout la partie Sud du jbel Tazka Azrou, et est attribuée au Miocène moyen (Fig.I.9), (KERCHAOUI, S.1985).

La série volcano-sédimentaire a été révélée pour la première fois par DUFLOT, et al (1984). La fraction volcanique est une tuffite, dont l'aspect est finement rubané et induré sous l'effet thermique des intrusions. Microscopiquement elle contient des éléments très fins (<100 µm) probablement pyroclastiques ; on distingue également des bandes claires composées essentiellement de plagioclases (albite-oligoclase) et de quartz très fin (corrosion très peu visible), des lits de séricite et parfois de biotite, de calcite, de chlorite, de pyrite et de leucoxène, souvent interrompues par la matrice.



Fig.I.8. Carte géologique (modifié) du massif de Nador. D'après KERCHAOUI S. (1985).

Ces tuffites forment un ensemble d'intercalations avec des niveaux schisto-gréseux (Fig.I.10).

Par ailleurs, la série Miocène de 50 à 70 m d'épaisseur est également formée d'alternances de schistes et de grés, mais est perturbée par la présence des niveaux de turbidites et de calcaires micro-conglomératiques. Dans la vallée d'Arhmir, la série est gréseuse au Sud et plus calcaireuse au Nord.



Enfin, une vaste zone, périphérique au secteur, est représentée par une série marneuse attribuée au Miocène supérieur (MOREL, J.L.1984), tronquée par des collines volcaniques plio-quaternaire (Fig.I.7).

Dans ce secteur, la structure change radicalement à partir de l'accident de l'oued Ouiksane. Cette structure méridionale est monotone et à pendage Est. Sur toute l'étendu du secteur on rencontre deux schistosités bien distinctes. Une première schistosité (S1) a une direction moyenne N-S et un pendage Est variable. Une deuxième schistosité (S2) de crénulation a une direction NE-SW et un pendage subvertical Est.



A grande échelle, la structure géologique est simple ; un ensemble de plis-écailles, à pendage 45°Est en moyenne et une direction N-S est déversé régulièrement vers l'Ouest. Cependant, l'examen microtectonique révèle la superposition d'au moins trois styles différents:

des plis majeurs réguliers d'axe N-S horizontal, sont liés à une étape de déformation d'âge oligocène supérieur (25 Ma) (ANDREUX, J.1971 ; FRIZON de LAMOTTE, D. et LEIKINE, M.1982) ;

- des plis écailles d'axe NW-SE sont déversés vers le S-SW. Visibles surtout dans la partie Sud du secteur (au Sud de l'axe Bokoya, j.Tazka Azrou) ; ils sont postérieurs à ceux de direction méridienne. Localement, cette tectonique se manifeste par des kink bands centimétriques à métriques. Ces plis sont probablement liés à une étape de déformation attribuée au Tortonien (10 Ma) (FRIZON de LAMOTTE, D.1985). Cette étape est également responsable des déformations synschisteuses observées dans le secteur d'Adrar Ouiksane ;

- enfin, des plis de direction NE-SW synchisteux, liés à une schistosité de crénulation (S2) correspond probablement au dernier stade de déformation de cette étape.

Des failles subhorizontales sont la manifestation la plus caractéristique de ce secteur. Ces failles listriques à vergence Ouest ont été mises en évidence par RHODEN, N.H et ERENO, I.(1962) et confirmées par plusieurs sondages. On dénombre trois failles listriques majeures : la plus large et la plus profonde est celle que les mineurs appellent la faille de Cherif ; elle s'étend sur environ 1600 m et atteint le niveau de la mer dans sa partie centrale ; la faille dite d'Iberkanen a 1000 m de longueur environ et de 200 m de profondeur par rapport au niveau de la mer; enfin, prés de la surface au niveau de 300 m on rencontre la faille d'Axara d'environ 500 m de longueur.

Ces accidents sont dus à une phase compressive de déformations NW-SE, datant du Messinien (KERCHAOUI, S et MOREL, J.L.1984 ; FAURE MURET, A. comm personnel) plutôt qu'à un effet gravitaire des nappes, comme l'avaient imaginé RHODEN, H.N et ERENO, I.(1962).

Associées probablement à ces failles listriques, des failles normales N-S à NE-SW à pendage 30° Ouest, appartienent à la même famille que celles rencontrées dans le secteur de l'Adrar Ouiksane. Elles sont probablement responsables de la mise en place de la granodiorite (faille de Ouiksane) et ont servi à l'acheminement des solutions hydrothermales et minéralisantes. C'est également leur rejeu qui à l'origine de l'alignement des volcans Plio-Quaternaires d'Afra et de Loma Mokhtar (Fig.I.7).

# I.2.2.3. L'unité du jbel Harcha

Cette unité est limitée à l'Ouest par la plaine de Kert, par l'accident de l'oued Ouiksane à l'Est, le contact anormal majeur au Nord, et la plaine du Gareb au Sud. Elle comprend au Nord le secteur du jbel Mekrane et au Sud le secteur du jbel Harcha, de l'unité. Ces deux secteurs sont séparés par la vallée de l'oued Ibourhardain (Fig.I.7).

L'unité du jbel Harcha est dépourvue de minerais ; par conséquent la description qui suit sera plus brève.

#### I.2.2.3.1. Le secteur du jbel Mekrane

Il est le plus réduit dans tout le massif (Fig.I.7). En parcourant le secteur dans une direction Nord-Sud, nous constatons que la lithostratigraphie des terrains commence par la série des " schistes argentés " du Néocomien dans la vallée de l'oued Ibaroudyine (Fig.I.11). Cette série est essentiellement schisto-marneuse et fossilifère (Aptychus et Ammonites) avec de rares niveaux schisto-calcaires et gréseux. Cet ensemble en écailles, chevauche une bande de calcaire marneux et gréseux dont l'âge n'est pas encore connu, mais que l'on attribue au Dogger (KERCHAOUI, S.1985). Ce contact tectonique anormal disparaît vers l'Est de la vallée en contact normal. En effet, sur le flanc Nord du jbel Mekrane, le Néocomien chevauche une série composée du haut vers le bas d'une bande de calcaire massif



à Calpionelles, attribuée au Tithonique, puis d'une zone calcaro-marneuse également fossilifère avec des niveaux de schistes chloriteux et des bancs de quartzites ; à la base, cette série devient schisto-marneuse. Cette formation est attribuée au Malm. En allant vers le Sud, le cœur de l'anticlinal est occupé par des calcaires dolomitiques à silex rouges (Fig.I.11).

Du point de vue structural, ce secteur est un anticlinal dissymétrique et écaillé. Les clivages représentent une schistosité de flux (S1) parallèle à la stratification, de direction moyenne NW-SE et de pendage moyen 45° Nord.

Les plis sont dominés par des écailles qui, affectent la couverture d'âge jurassique supérieur et le néocomien. Ces écailles sont postérieures à la schistosité. Elles sont souvent orientées NW-SE et à pendages Nord faible, en surface, mais presque verticales en profondeur. A l'Ouest du jbel Iberoudiené, KERCHAOUI, S.(1985) indique dans la série attribuée au Dogger la présence des plissements également post schisteux mais N40° à N60° et de plan axiale N80° et verticaux. Les failles cassantes les plus fréquents sont orientés NE-SW et ont un pendage Ouest variables. D'autres accidents de chevauchement grossièrement E-W, qui constituaient des zones de faiblesse permettant la montée des intrusions granodioritiques, sont visibles sur le terrain sous forme de grands dykes, parallèles au litage des couches sédimentaires.

# I.2.2.3.2. Le secteur du Jbel Harcha

Le fond de la vallée de l'Oued Ibourhardain qui constitue la limite Nord du secteur, représente sur le plan lithostratigraphique une ligne symétrique presque parfaite entre le secteur de jbel Harcha et le secteur de jbel Mekrane. Cependant, les séries qui sont attribuées au Dogger et au Malm dans le secteur de jbel Harcha sont respectivement marno-calcaires et schisto-gréseuses, alors que dans le secteur du jbel Mekrane. Elles sont schisto-calcaro-gréseuses et marno-calcaires (Fig.I.11).

D'autre part, au Sud du jbel Harcha, il existe une série constituée des bancs calcarénitiques conglomératiques et gréseuse à olistolithes, reposant sur les schistes argentés du Néocomien. Cette formation mollassique est attribuée au Miocène moyen.

En résumant la description structurale on peux dire que

- La schistosité (S1) est parallèle à la stratification de direction NE-SW. Dans les séries du Miocène moyen, la schistosité est associée à des microplis de même direction.

 L'architecture des plissements est très simple. Tout s'organise autour de l'anticlinal de jbel Harcha, dont les plis présentent une asymétrie compatible avec un déversement vers le SW d'axe presque E-W et de pendage 40° Nord.

- Deux accidents majeurs sont à signaler. Le plus important, mais encore hypothétique, a été proposé par FRIZON de LAMOTTE, D.(1985), le long de la vallée à l'emplacement même de l'Oued Ibourhardain ; c'est un accident décrochant dextre, d'orientation E-W et est considéré comme le conjugué de l'accident majeur de Nekor(Fig.I.5).

Un autre accident senestre, qui avait été révélé par JEANNNETTE, A. et HAMEL, C. (1961), est orienté NE-SW, à travers l'ensemble du jbel Harcha. On peut rattacher cet accident à

ceux de même orientation, dans les autres secteurs. Il serait donc lié à la compression Messinienne.

# I.2.2.4. Synthèse

Tant, sur le plan lithostratigraphique que structural, le massif des Beni Bou Ifrour comprend deux unités paléogéographiquement différentes.

L'unité du Nord semble se rapprocher de l'avant pays atlantique et Tellien (KERCHAOUI, S.1985) par ses séries Berriasien<sup>1</sup> et également par ses traits structuraux au Temsamane Nord (FRIZON de LA MOTTE, D.1985). L'unit, du Sud se rapproche plutôt au Temsamane Sud, par son âge miocène et sa structure (FRIZON de LAMOTTE, D.1985).

Par conséquent, expliquer le rapprochement des deux unités, on doit imaginer une translation de l'unité du Nord par rapport à celle du Sud au moins jusqu'au Miocène moyen, date à laquelle, elles se sont tectoniquement jointes, suivant, l'accident intra-Beni Bou Ifrour de type antiRiedel ; cette accident est l'expression conjuguée de l'accident senestre de Nékor (Fig.I.5).

Lors de la translation approximativement E-W, l'unité du Nord a subi à l'Oligocène supérieur (25 Ma) une déformation, après laquelle on observe la discordance du Miocène.

Trois des secteurs à (l'exception donc du secteur jbel Harcha) vont subir après le Miocène moyen, une étape de raccourcissement E-W, donnant des plis majeurs d'axe N-S déversés vers l'Ouest. Par contre, au cours du Tortonien (10 Ma) tout le massif va subir une déformation qui a donné naissance, d'une part, à des plis d'axes NW-SE à E-W, écaillés et à déversement vers le Sud et, d'autre part, à des plis d'axe N45° synschisteux responsables de la schistosité de crénulation.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> . A l'exception de la série volcano-sédimentaire qui n'existe nulle part ailleurs en Afrique du Nord.

Enfin, la dernière étape, la plus importante sur le plan métallogénique, est cassante et date du Messinien (6 Ma). C'est une étape compressive à vergence Ouest qui est responsable de la mise en place de la déformation et de la granodiorite et le rejeu des failles listriques et les failles normales qui leurs sont conjugués.

Par ailleurs, l'orthogonalité des structures dans l'unité Nord du massif, de part et d'autre de l'accident de l'oued Ouiksane, est probablement due à une rotation antihoraire de 90°du secteur du jbel Tazeka Azrou par rapport aux secteurs de l'Adrar Ouiksane et du jbel Mekrane, (FAURE MURET, A. Comm.pers ). En effet, ces derniers secteurs conservent la même orientation structurale que les massifs avoisinants (Temsamane par ex) alors que la structure du secteur du jbel Tazeka Azrou fait l'exception.

D'une manière générale, nous constatons que tous ces événements tectoniques semblent s'accompagner des mouvements de transport dans le massif, d'abord dans une direction longitudinale puis dans une direction transversale. Cette interprétation est en bonne harmonie avec la tectogènèse à l'échelle de toute la chaîne rifaine.

# CHAPITRE.II: LA PETROGRAPHIE ET LE METAMORPHISME

« Le réalisme ne peut se passer d'un minimum d'interprétation et d'arbitraire. Le meilleure des photographes trahit déjà le réél, elle naît d'un choix et donne une limite à ce qui n'en a pas ».

# A.CAMUS

# II.1.LA PETROGRAPHIE DE L'ENCAISSANT

Rappelant que la succession stratigraphique du massif de Nador comprend, à Ouiksane, 1500m environ de sédiments. Parmi ceux-ci on trouvent 600m des schistes argentés (ou satinés), gris foncé et vert grisâtre, qui occupent le flanc sud du jbel Ouiksane. Elle comporte aussi une série de type flysch d'environ 300m et de minces lits (1-2 dm) de quartzites, ces derniers représentent 5% à 10% environ de la série (DUFLOT, H. et al. 1984). Une puissante formation de calcaire sous forme de lentilles, dite calcaire de Ouiksane, d'environ 250m (JEANNETTE, A. et HAMEL, C.1961) affleure au sommet et aussi le long du flanc nord, englobée dans les schistes argentés. En cet endroit ces lentilles ont constituées le principal piège de la minéralisation en fer.

Vers l'Est, les sédiments d'Axara et de Setolasar ont une puissance dépassant 1200m. La série débute également par des schistes argentés d'environ 500m de puissance avec des passées quartitiques, surmontées par des bandes (ou couches) calcaires minéralisés, séparées elles-mêmes par des schistes argentés. La série comporte également des lits de tuffites épais de 50 à 80 m qui forment avec des niveaux schisto-gréseux et des lentilles calcaires un ensemble d'intercalations de quelques mètres d'épaisseur.

Vers le Sud et en périphérie l'ensemble est coiffé par une série miocène de schistes et de grés de 50m à 70m et par une série marneuse et de tufs.

Ainsi, l'encaissant du massif de Nador est un ensemble de deux formations majeures ; la plus importante est à dominance schisteuses et l'autre formation est carbonatée.

# II.1.1.Nature

#### II.1.1.1. Les formations schisteuses

Ces formations sont essentiellement gréso-pélitiques.

Sur le terrain, elles représentent un ensemble de niveaux endurés de quelques centimètres d'épaisseur et de couleur différente, qui reflète la prédominance d'un ou plusieurs minéraux. Ainsi, les niveaux noirs sont riches en matériaux argileux ; les niveaux vert-jaunâtre sont riches en micas blancs, en chlorites (Cht) et parfois en calcite (Cal) ; les niveaux blancs crème contiennent des proportions importantes de micas blancs, de feldspaths et de quartz (Qz). Dans son ensemble, la couverture est donc constituée d'un mélange en proportions variables, d'une part, en minéraux phylliteux (séricite, muscovite, chlorite et biotite) et, d'autre part, de minéraux carbonato-quartzo-felspathiques ; les feldspaths sont représentés par les plagioclases (2% à 35 % An) et l'orthose (Or), déterminés dans une cornéenne saine (AS8c) (voir l'Annexe.II.1 et l'Annexe.II.4.3).

D'une manière générale, la taille des minéraux est souvent inférieure à 0.1mm. Dans la plus part des cas, ils s'orientent suivant une schistosité parallèle à la stratification, mais, quand la proportion des micas et importante, on observe parfois une seconde schistosité à environ 45° par rapport à la stratification.

#### II.1.1.2. Les formations carbonatées

Ce sont des calcarénites suivant la nomenclature de FOLK, R.L. (1959) et des grainstones suivant celle de DURNHAM, R,J.(1962). Ces nomenclatures sont respectivement fondées sur les dimensions des grains et sur la maturité du sédiment, liée à la teneur résiduelle en micrite. La proportion de ces roches carbonatées dans le massif est relativement moins importante que celle des gréso-pélites. La taille des grains est généralement inférieure à 1mm, sauf lorsque la roche est métasomatique. Près de la minéralisation et de l'intrusion,

les roches sont respectivement jaunâtres et blanc grisâtre, indurées et recristallisées. En dehors de ces contacts leur couleur est généralement grise et elles contiennent de fossiles du Jurassique supérieur (Entroques, Calpionnelles).

Ces formations sont essentiellement constituées de calcite et également de dolomies ; en quantité plus faible, on y observe du Qz détritique et de la pyrite (Py). Une fraction marneuse est également présente principalement dans l'unité du jbel Ouiksane mais elle dépasse rarement 25 % de la roche. Parfois la fraction micritique est importante, surtout dans la zone Est et Sud-Est (voir localisation des échantillons S2C1 et BC3 sur Annexe II.1.); dans ce cas la schistosité (S1 // S0) est bien visible.

# II.1.2. Géochimie

Quel que soit son état original, une roche métamorphique a subi des modifications minéralogiques, chimiques et/ou structurales dont l'ampleur dépend du degré du métamorphisme; pour comprendre ces processus de transformations, il est essentiel de déterminer l'origine de la roche métamorphisée. Sur base de quelques outils géochimiques nous allons donc essayer de reconstituer l'origine de la couverture gréso-pélitiques du massif de Nador.

# II.1.2.1 Les roches pélitiques

Les roches grésopelitiques sont classées en cinq grandes catégories, sur base de deux critères. Le premier est le rapport entre la fraction phylliteuse et la fraction quartzo-feldspathique ; le second est le rapport entre la proportion de quartz plus les feldspaths alcalins (Fk) et celles des plagioclases (PI) (PETTIJOHN, E.J.1972, 1975 ; FONTEILES, M.1976). La définition de chaque groupe est indiquée sur le Tableau II.1. Ci-après:

GROUPES	COMPOSITIONS CHIMIQUES	REMARQUES
QUARTZITES	- SiO <sub>2</sub> > 95 %	

GRES LITHIQUES	- SiO <sub>2</sub> > 75 %	QUARTZ
	- MgO < 1 %	
	- Na2O ET CaO EN FAIBLES	PHYLLIIES
	PROPORTIONS	(+ -)
		FELDSPATHS
	- SATURATION EN ALUMINE < 50 %	
ARKOSES	- SiO <sub>2</sub> > 70	RICHE EN FELDSPATH
	- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 14 %	POTASSIQUE (F.K)
	- MgO < 0.75 %	
	- K <sub>2</sub> O > Na <sub>2</sub> O	
	- SATURATION EN ALUMINE > 66 %	
SHALES	- 40 % < SiO <sub>2</sub> < 70 %	RICHES EN PHYLLITES
	- 13.5 % < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 31.5%	
	- K <sub>2</sub> O > Na <sub>2</sub> O	
	- SATURATION EN ALUMINE 25 % < ET <	
	50 %	
GRAUWACKES	- SiO <sub>2</sub> < 77 %	RICHES EN PHYLLITES ET
	- MgO > 1 %	PLAGIOCLASES
	- CaO > 0.5 %	
	- Na <sub>2</sub> O > K <sub>2</sub> O	
	- SATURATION EN ALUMINE < 70 %	

**Tableau II.1**.Classification des roches grésopélitiques PETTITJOHN, E.J. (1975) etFONTEILLES, M. (1976).

Le Titane est un élément qui se fixe préférencialement dans les minéraux phylliteux (en faisant abstraction du Sph). Normalement en fonction de la teneur en TiO<sub>2</sub> l'abondance de ces minéraux dans la roche correspondrait donc à des corrélations positives (Fig. II.1 A, B, C et D). Cependant, la SiO<sub>2</sub>, l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le K<sub>2</sub>O, et le Na<sub>2</sub>O, se trouvent également dans les feldspaths et la présence de ces derniers dans la roche se tendraient plutôt par une

**II.1.2.1.1.** Les diagrammes des oxydes de Si, d'Al, de K et de Na en fonction de TiO<sub>2</sub>.

corrélation négative puisqu'ils ne contiennent pas de Ti. Ainsi, il est probable que les corrélations observées sur la Fig. II.1., s'expliquent surtout par la prépondérance de la fraction phylliteuse par rapport à la fraction quartzo-felspathique, dans les gréso-pélites.

# **II.1.2.1.2.** Les diagrammes des oxydes de Fe, de Mg, et de Ca en fonction de d'alumine.

Les roches pélitiques sont caractérisées géochimiquement par leurs teneurs relativement élevées en Al à cause de leurs richesses en minéraux phylliteux et feldspathiques. Des lors, les tendances négatives observées sur les diagrammes MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2</sup>, CaO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sur la Fig. II.2 A, B et C, indiqueraient soit la présence d'une fraction basique et d'une fraction carbonatée, soit celle de la seule fraction carbonatée mais dolomitique. L'échantillon BS1, (Voir localisation dans l'Annexe II.1) est particulièrement riche en Cht, et Py, d'origine hydrothermale, ce qui explique l'écart observé sur ces diagrammes par rapport aux autres échantillons.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Le fer total, exprimé en Fe<sub>2</sub>O<sub>3.</sub>



**II.1.2.1.3**. Les diagrammes des oxydes de Mg et Ca en fonction de la silice.

De ces diagrammes (Fig. II.3A et II.3B) il ressort également une corrélation négative, mais, contrairement a l'évolution de la fraction basique (si celle-ci existe réellement), celle de la fraction carbonatée semble peu dépendre de l'importance de la fraction quartzo-feldspathique. En outre, ces corrélations négatives entre SiO<sub>2</sub> et MgO et CaO respectivement corroborent l'idée de la présence effective d'une fraction carbonatée et d'une fraction quartzifère.





La Fig. II.4, montre que le rapport entre K<sub>2</sub>O et Na<sub>2</sub>O permet la distinction entre deux familles d'échantillons. L'une est caractérisée par un rapport K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O > 1 et une corrélation positive, (traduisant probablement l'abondance des phyllites et/ou des Fk). L'autre famille est caractérisée par un rapport K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O < 1 et une corrélation négative qui correspond à la fraction basique (vers le terme grauwacke).

Par ailleurs, si on se réfère à la classification indiquée sur le tableau II.1, on peut déduire qu'une roche dont le rapport  $K_2O/Na_2O > 1$  correspond soit à un grés-lithique, soit à une arkose soit à un shale. Par contre, la roche pour laquelle ce même rapport est inférieur à 1 doit correspondre à une grauwacke.

D'un autre côté, lorsqu'on observe le diagramme ternaire K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-CaO de la Fig. II.5. Nous constatons que la position des points représentent les différents échantillons permet non seulement d'apprécier la proportion de carbonates dans les sédiments mais également l'importance de la fraction phylliteuse par rapport à la fraction sodique dans le mélange et vice versa.



Les points de la fraction sodique s'alignent approximativement selon une droite, partant du pôle K<sub>2</sub>O. D'après FONTEILLES, M. (1981), lors de l'étude des roches du massif d'Agly (à

l'Est des pyrenées Francaise), l'intersection de cette droite avec le côté Na<sub>2</sub>O-CaO, renseigne sur la teneur en anortithe des PI contenus dans cette fraction (de 20 à 35 % à Nador).

Quoi qu'il en soit, tous ces diagrammes reflètent la présence d'un mélange d'au moins trois pôles sédimentaires, correspondant à une fraction phyllitique importante, une fraction quartzo-feldspathique et une fraction carbonatée.

II.1.2.1.5. Le diagramme de saturation en alumine

La saturation en alumine est représentée dans le diagramme situant les proportions d'oxyde d'aluminium en fonction de la teneur en alcalins (FONTEILLE, M.1976). Cette relation permet d'estimer la proportion relative en feldspaths par rapport aux micas blancs et aux argiles dans une série sédimentaire, pour autant que la roche ne contient pas trop de calcium dans les silicates et qu'il n'y ait pas d'apport de matière extérieure.

Si toute l'alumine se trouve dans les fedspaths, on dit que la saturation en alumine est de 100 %. Si elle se concentre exclusivement dans les phyllites, la saturation est comprise entre 25 % et 50 % ; en particulier, si les phyllites sont pauvres en alcalins (illite, chlorite, ou kaolinite) la saturation est inférieure à 33 %.

Sur base de cette nomenclature, FONTEILLE, M.(1976) avait circonscrit le domaine correspondant à chacun des groupes qui représentent l'ensemble des roches gréso-pélitiques (Fig. II.6). Ainsi, nous constatons que la majorité des roches gréso-pélitiques du massif de Nador qui ont été analysées tombent dans le domaine des métagrauwackes, avec également une tendance vers les métashales. Néanmoins, la position de l'échantillon A2S3 dans ce diagramme est ambiguë car son rapport en K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O est > 1 ; il devrait donc se trouver en dehors du domaine réservé aux métagrauwackes, à moins qu'une partie des alcalins soit proviennent de l'extérieur, ou encore que cette anomalie soit due à une erreur analytique.



Ajoutons que les échantillons BS1 et S3S7s (grenatite) sont probablement transformés par métasomatose.

Par conséquent, les interprétations géochimiques, qui ont fait l'objet d'une discussion dans les paragraphes précédents, nous permettent de nier, dans la couverture gréso-pélitique du massif de Nador, l'existence d'arkoses et de grès lithiques, particulièrement sur base de la saturation en alumine et de la teneur en magnésium de cette couverture.

Il est vraisemblable que la couverture sédimentaire du massif de Nador soit essentiellement constituée d'un mélange de grauwackes et de shales dilué par une fraction carbonatée. Nous constatons que les grauwackes sont plus alumineuses et alcalines comparées à la moyenne des 61 analyses géochimiques de grauwackes proviennent du monde entier (dont 28 analyses du Paléozoïque et du Mésozoïque des îles de la Nouvelles Zélande), données par PETTITJOHN, E.J. (1975).

# II.1.2.2. Les roches carbonatées

De nombreuses roches dolomitiques ont acquis leurs compositions actuelles par un processus de dolomitisation précoce ou tardif à partir des roches calcaires (READING, H.G.1978).

En effet, que ce soit les niveaux carbonatés de la série gréso-pélitique ou les carbonates massifs de Nador, la dolomitisation par action hydrothermale est fréquemment rencontrée dans le massif (UC1, BC1, BC2c, BC3, BC4, ALC1, AF2C2c,...). Néanmoins, dans de nombreux marbres, la dolomite est prise dans la même schistosité que les calcaires et présentent un caractère régional, probablement lié à la diagenèse.

Dans les Pyrénées Orientales, FONTEILLES, M. et al (1973) avaient constaté que la dolomitisation hydrothermale se caractérise par une série de bandes parallèles au sein d'une plage de dolomite, qui n'ont pas la même orientation optique que celle de la calcite hôte, qu'ils désignent par le terme de pseudomacles. Ce phénomène n'a pas été observé à Nador ; la dolomite d'origine hydrothermale s'y trouve effectivement, mais sous forme de veines.

Le marbre dolomitique a donc des caractères lithologiques acquis précocement dans une séquence d'événements totalement indépendants de l'histoire des phénomènes métasomatiques.



Huit échantillons (UC5c, U3S1s, U3S2s, AC2c, A3C2s, A3C3s, A3C4c, et S3C1s) représentatifs des différents marbres rencontrés dans le massif de Nador, ont été analysés (voir localisation en Annexe II.1.). Ils sont respectivement constitués de Cal + (Dol) + (Qz) ; Cal + Dol + Tc + Tr + Qz + Cht ; Cal + Dol + Dp + Tr ; Cal + Dol + Fo + Sp + Cht + Py + Mt ; Cal + Dol + Py + Ba + Ga ; Cal + Sp + Fo + Cht + Serp ; Cal + Fo + Sp + Cht ; et Cal + Dol + Dp + Fo + Serp ; la liste des minéraux cités est reproduite en Annexe.II.2.

Bien que la population des marbres choisis soit restreinte, certaines tendances géochimiques méritent d'être signalées.

Portées sur le diagramme CaO-MgO de la Fig. II.7, sur lequel on a ajouté la composition théorique des minéraux présents dans ces marbres, la majorité des points se placent à l'intérieur de l'espace limité par ces derniers minéraux. Cela indique que les transformations

subies par les marbres sont pratiquement isochimiques, sauf pour A3C2s riche en barytine (Ba) hydrothermale. L'écart des points par rapport à la droite de mélange calcite-dolomite est probablement dû à la dilution par des silicates.



Le Sr est considéré comme un élément préviligié pour l'étude des carbonates. Sur le diagramme MgO-Sr de la Fig. II.8A, nous constatons une répartition qui indiquerait une corrélation négative; cette corrélation est probablement induite par la dolomitisation (DEJONGHE, L.1987). Les échantillons U3C5c et U3S2s sont particulièrement riches en Sr (Annexe.II.4.2) quoique leurs teneurs en dolomite ne soient pas négligeables. WEBER, J.N. (1964) dans ses études sur les roches dolomitiques avait déjà constaté que les dolomies secondaires étaient particulièrement riches en Sr, comparées aux primaires. Autrement dit,

un apport extérieur de Sr est probablement à l'origine de l'anomalie observée dans les échantillons analysés.



Certes, la dolomitisation peut être responsable de la libération du Sr contenu dans les calcaires, mais, cela dépend de l'événement qui est à l'origine de la dolomitisation. L'absence d'une corrélation négative nette sur le diagramme MgO-Sr, (Fig. II.8A) résulte probablement de la dualité entre des événements géologiques différents à l'origine de la dolomitisation. D'ailleurs, la corrélation négative entre Sr et Mg n'est pas toujours observée lors de l'étude des autres marbres (LEAKE, B.E. et al.1975).

Ainsi, nous sommes conduit à proposer qu'un apport extérieur pourrait être à l'origine ou avoir contribué à l'enrichissement en Sr.

D'ailleurs, le comportement du Sr dans les carbonates n'est pas aussi singulier qu'on peut le penser. Le diagramme CaO-Sr ne montre aucune corrélation (Fig. II.8B) et pourtant on devait s'attendre à une tendance positive, à moins que le nombre d'analyses soit insuffisant. Pourtant LEAKE, B.E. et al. (1975) avaient rencontré la même dispersion malgré le nombre élevé d'analyses (n=40).

D'autre part, RONOV, N.N. et ERMISHKINA, V.A.(1959) ont étudié le rapport de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MnO de 6000 échantillons carbonatés provenant de plateformes russes et ont obtienu une valeur moyenne de 75. Le rapport moyen de nos analyses est de 14. Selon ces derniers auteurs, une valeur faible du rapport Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MnO caractérise le dépôt en eau peu profonde. Mais, pour l'échantillon UC5, on trouve une valeur (0,1) si basse qu'un apport de Mn d'origine exhalative, notamment dans les tufs, pourrait être évoqué (DUBRU, M. 1986). Cet apport de Mn peut être également dû à la dolomitisation (DEJONGHE, L.1987).



Pour le reste des éléments, que ce soit les majeurs ou les mineurs, leurs teneurs pourraient être contrôlées par la fraction argileuse et les impuretés (LEAKE, E.B. et al 1975 ; DUBRU, M. 1986; DELIAN, F.1983)

# **II.2. L'ETUDE PETROGRAPHIQUE DE L'INTRUSION**

L'intrusion est une granodiorite (VILLAND, JC.1977). Les masses principales se présentent sous forme de petits batholites ou sous forme de dykes. Ces intrusions très ramifiés et qui se rejoignent les uns les autres en profondeur ont tendance à s'orienter en surface, selon les principales directions tectoniques, c'est-à-dire selon les directions N-S et NE-SO (Fig. I.8). L'intrusion de Ouiksane, la plus importante, s'étend sur 3Km carrés et est souvent peu visible, car recouverte par des éluvions et des terrils. L'apophyse principale est bien dégagée dans les carrières de Ouiksane. Les mineurs l'appellent l'intrusion centrale ;

son altitude est d'environ 400m. Au nord de l'intrusion centrale on rencontre le dyke de l'oued Ouiksane qui se prolonge sur plus de deux kilomètres en direction E-W, et a plus de 3m de largeur. Ce dyke serait de la venue la plus tardive (RHODEN, N.H. et ERENO, I.1962), car il n'est pas recoupé par les failles listriques.

Vers le Sud, l'intrusion affleure entre j.Mekrane et j.Ouroufounas sous forme d'un dyke de plusieurs centaines de mètres de longueur, parallèle à la stratification. Il existe également d'autres dykes transverses et parallèles mais de petite taille. Au fur et à mesure qu'on se dirige vers l'Est, les dykes deviennent beaucoup plus fréquents enchevêtrés, et formant un réseau complexe qui a rendu l'exploitation du minerai extrêmement difficile. Ces dykes ont parfois une épaisseur de quelques cm. Par contre, plus à l'Est, sur les monts Afra et Loma-Mokhtar, l'intrusion prend une grande extension et est fortement altérée ; elle est relativement fraîche au Sud près de Bouhraoua.

En général, les dykes sont logés dans de nombreux plans de rupture qui affectent les schistes associés à des brèches.

# II.2.1. Descriptions macroscopiques

Que la roche soit équigranulaire, microgrenue ou aplitique, l'aspect extérieur de l'intrusion granodioritique dépend de l'état d'avancement de son altération. A l'œil nu les roches fraîches ont une couleur grise légèrement verdâtre ; elles sont dures et à cassures conchoïdales. Les minéraux ferromagnésiens se détachent du fond en gros cristaux ; ainsi, l'hornblende se présente sous la forme de baguettes vertes de taille variable qui peut atteindre 1cm (F75), la biotite est franchement noire ; les feldspaths par contre, se distinguent par leur couleur blanchâtres.

Suivant le type d'altération, lorsque les minéraux ferromagnésiens disparaissent par calcification et/ou par silicification. La roche devient homogène mais conserve sa résistance au choc du marteau ; elle devient friable lorsque l'altération est dominée par la séritisation et la chloritisation et dans ce cas, son aspect devient tacheté et sa couleur passe au brun.

# **II.2.2.** Descriptions microscopiques

De façons générale, les granodiorites du massif de Nador sont assez homogènes, si l'on ne tient pas compte, des variations texturales et des variations locales de la proportion en ferromagnésiens qui sont plutôt liées à l'altération (et non à des faciès magmatiques, comme il a été décrit précédemment par VILLAND, J.C.(1977) et KERCHAOUI, S.(1985)). La texture équigranulaire fréquemment observée est l'œuvre de la métasomatose alcaline notamment par albitisation et adularisation; il s'agit donc d'événements post-magmatiques. En dehors de l'altération, on observe principalement deux faciès, l'un (le plus fréquent) est microgranodioritique, l'autre est porphyrique de type aplite que l'on rencontre dans les dykes. Certaines roches contiennent des cristaux idiomorphes des pyroxènes (salite) en coexistance avec l'hornblende (Hb) et de la biotite (Bt).

Le contenu minéralogique des microgranodiorites et des aplites, est identique. Ainsi, la roche fraîche montre une mésostase (ou matrice) microgrenue constituée essentiellement de minéraux xénomorphes, d'Or, de Qz, et de PI. Dans les microgranodiorites, la taille moyenne des grains de l'Or et du Qz est d'environ de 0.06 mm ; pour les PI la taille est de 0.1 mm plus petite dans les aplites. Dans cette mésostase se dégagent des phénocristaux automorphes de PI, de Hb, de Bt et rarement de pyroxènes (échantillons, AI4f, AI9). Ces derniers échantillons n'ont été rencontrés que localement au Nord de la carrière d'Axara, entre les niveaux 290m et 300m d'altitude (Annexe II.1).

Les minéraux accessoires sont classiques ; il s'agit essentiellement d'apatite (Ap), de sphène (Sph), de magnétite (Mt), de pyrite (Py) et de zircon (Zr).

Dans l'ensemble, les plagioclases représentent 40% à 50% de la roche ; les phénocristaux ont une taille moyenne de 2mm, et correspondent à une basicité variable allant de l'andésine au labrador (An34 à An65), (Annexe II.4.3). Dans les deux faciès, il n'est pas rare de constater une inversion de zonage (plagioclases plus basiques en périphérie qu'au centre du minéral

et vice-versa). Cette récurrence de zonalité est probablement due au courant de convection du magma avec enrichissement en Ca à haute pression (grande profondeur) et enrichissement en Na à basse pression (SALEMINK, J. comm.pers). D'autre part, le cœur de certains plagioclases est de forme ronde et homogène par rapport à la périphérie, (Fig. II.9A). Pour, PIWINSKII, A.J.(1968), CHAPELL, B.W.(1978) et SALEMINK, J.(1985), cette structure indique une température d'origine d'un magma granodioritique comprise entre son solidus et son liquidus et les cœurs des plagioclases correspond à des reliques qui ont partiellement fondu. Mais, il est fort probable que cette structure est tout simplement due à des modifications dans la vitesse de cristallisation de ces plagioclases liées à des changements physiques au sein du magma. D'ailleurs, cette texture est rencontrée dans beaucoup de granitoïdes dont la genèse de l'origine de leur magma, est complétement différente (MARINELLI, G. comm. pers.).

L'altération la plus courante des plagioclases se fait vers la séricite, qui se localise principalement au centre du minéral. Elle est intimement liée à l'albitisation, indiquant ainsi une activité importante du Na par rapport au K. (Fig.II.9B). Cette altération est typique des plagioclases d'origine magmatique (TAKAHASHI, M.1987).

D'autres altérations peuvent être rencontrées comme celles des chlorites et de la calcite, mais elles sont locales et peu fréquentes.



L'orthose est xénomorphe, intergranulaire et présente parfois des macles de Carlsbad. Sa proportion dans la roche est couramment comprise entre 20% et 25%.Dans les microgranodiorites, la taille moyenne des cristaux de ce minéral est de 0.6mm, mais elle peut atteindre 1cm dans les faciès grenus ; dans ce dernier cas, l'Or est d'origine métasomatique (Fig. II.9B). La texture équigranulaire est probablement post-magmatique et secondaire ; elle 57 est due à la métasomatose alcaline qui se manifeste d'abord par une albitisation et ensuite par une adularisation. Ces feldspaths potassiques, se caractérisent souvent par la présence des macles d'albite et de pericline qui, à peine visible, caractérisent l'adulaire. Ils présentent un angle 2V relativement faible (45°).

L'analyse chimique d'un orthose magmatique dans l'échantillon UI5 (Annexe II.1) montre une diminution de l'albite du centre (26,6%) vers la péripherie (17,6%) (Annexe II.4.3). Cette variation résulte de la dualité entre les potentiels du Na et du K, dont il a été précédemment question (Fig. II.9B).

Dans les aplites, l'Or se rencontre essentiellement dans la mésostase ou elle a été mise en évidence par la méthode de colorations de surface (PANOU, G. 1973). L'altération n'affecte apparemment pas l'orthose qui est souvent intacte.

Les amphiboles sont également fréquentes et représentent fréquemment 10% à 15% de la roche ; elles ont des taille variable (3mm en moyenne), une couleur verte, se présentent en aiguilles prismatiques et en sections basales, avec des macles binaires. Elles englobent souvent les PI, les Ap et les Bt. Ces Hb appartiennent à la famille des edénites selon la classification de LEAKE, E.B. (1978) et DEER, W.A. et al (1966) (Fig. II.10, A, B, C). L'actinolite (Act) de l'échantillon A214 de texture légèrement équigranulaire est probablement une amphibole secondaire. Il faut remarquer que les Hb de l'aplite BI1c sont plus riches en titane (2,5%) que celles des microgranodiorites (1,49%). Comme les plagioclases, certains Hb montrent des structures rondes dans leurs parties centrales.



L'altération la plus fréquente de ces Hb est une transformation en Cht + Qz + Sph + Mt (Fig. II.11) mais il n'est pas rare d'observer leur transformation en Bt + Mt + Sph. La carbonatation est également fréquente mais plus tardive par rapport à la chloritisation et la biotitisation.

En général, lorsque la carbonatation existe, l'Hb est remplacée et presque éliminée en libérant du Sph et des oxydes de fer ; dans ce cas, la Bt primaire n'existe également pas.



La biotite est automorphe et représente environ 10% de la roche, qu'elle soit granodioritique où aplitique. Elle est de couleur brune claire à verdâtre et peut atteindre 5mm de long. Géochimiquement, elle est plus proche de l'annite (Ani) que de la sidérophylite (Spt) (XFe=0,38 et Aliv=2,5).

Contrairement a l'affirmation de VILLAND, J.C.(1977), la Bt est moins résistante à l'effet de l'altération que l'Hb, même si certaines Bt se tansforment ou disparaissent complètement (UI3,AI5f,ASK2,SI2f...), en donnant naissance à des Cht, Cal, Mt, Py et Ep. Dans plusieurs échantillons on a constaté des biotites de néoformations nées aux dépens principalement de l'Hb, (F75, ASK1, UI5) et rarement de PI (Fig. II.12A, B et C). Cette Bt de néoformation, de couleur brun foncé, est de taille généralement plus petite et plus pléochroïque que la Bt magmatique. La nuance de sa couleur est fonction des teneurs en Mg et Ti (DEER, W.A. et al 1966). Ainsi, dans toutes les altérations potassiques associées à des gisements de porphyry copper, la Bt de néoformation se distingue de la Bt primaire par son enrichissement relatif en Mg (Mg/Fe > 1,5 et Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> < 0,3) et en Ti (MOORE, W.J. et NASH, J.T. 1974 ; BRIMHALL, G.H. 1977 ; BRIMHALL, G.H., AGEEC, C et STOFFREGEN, R. 1985).
En outre, la proportion de Si+Aliv (atomique) y est plus élevée que dans la Bt magmatique (MOORE, W.J. et GZAMANSKE, G.K. 1973). Cette biotitisation est facilitée par des tunnels parallèles à l'axe C de l'Hb, qui pendant la phase hydrothermale servent de conduits pour les ions à diffusion rapide, (BRIMHALL, G.H.,AGEEC, C et STOFFREGEN, R.1985). D'autre part, lorsque la biotitisation est accompagnée de Mt et Py, la température de ce stade de la phase hydrothermale est voisine de 450° à 550°C (BEANE, R.E.1974). Enfin, signalons que la biotitisation est antérieure à l'adularisation.

Le quartz cristallise le dernier, postérieurement à l'Or; il est xénomorphe. Sa proportion varie entre 10% et 15% et la taille des grains varie entre 0,1mm et 0,2 mm, mais il arrive qu'exceptionnellement de rencontrer des phénocristaux de ce minéral dépassant 3mm (AI9) ; leur proportion varie entre 1% et 3%. Ce dernier type de Qz est probablement secondaire.

Les minéraux opaques sont constitués essentiellement de magnétite (Mt) xénomorphe et de Py généralement automorphe. Ces minéraux sont parfois absents, en particulier lorsque la roche a subi une chloritisation ou une carbonatation intense.

Les minéraux accessoires identifiés sont l'Ap, le Sph, et plus rarement le Zr. L'Ap est toujours automorphe et intacte. Le Sph est de petite taille quand son origine est secondaire. (0,3mm en moyenne) et automorphe lorsqu'il est primaire; mais est relativement grande taille (0,6 mm) et il est xénomorphe. Le Sph secondaire est généralement liés à la décomposition des Hb.



# II.2.3. Caractères géochimiques de la série magmatique

Les échantillons choisis pour les analyses chimiques comprennent en général toutes les catégories de roches intrusives présentes sur le terrain, notamment les roches intrusives moyennement sont intensément altérées.

# II.2.3.1. Le comportement des éléments majeurs et mineurs en fonction de la silice

Tant pour les microgranodiorites que pour les aplites, les nuages de corrélation en fonction de la teneur en silice des éléments majeurs représentés sur les diagrammes de type HARKER (Fig. II.13A, B, C, et D) ne montrent aucune discrimination. Le comportement des divers éléments peut s'expliquer par du fait que les deux faciès sont probablement cogénétiques et que la cristallisation fractionnée ne constitue pas le processus dominant de la différenciation magmatique ou, tout au moins, que ce processus a subi des perturbations au cours de son déroulement.

Les microgranodiorites ont des teneurs plus élevées en silice que les aplites. Pourtant, ces dernières ont une composition proche de celle du liquide résiduel de la cristallisation magmatique et devraient donc être plus riches en silice, à moins que la pression de l'eau soit relativement élevée pendant le stade final (LUTH, W.C.1969). En effet, l'élévation de la pression de l'eau réduit la saturation en silice d'un magma granitique ou granodioritique (LUTH, W.C et al.1964 ; LUTH, W.C. 1969 ; LIPMAN, W.1966 ; WINKLER, H.G.F.1965 ; 1979). La présence fréquente de substances très volatils (HCl, HF, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>), au stade terminal de la cristallisation magmatique peut influencer la position du minimum thermique et le déplacer vers le pôle albitique dans le système Qz-Ab-Or (WINKLER, H.G.F. 1965 ; 1979 ; MANNING, D.A.C.1981; SCHWARTZ, M.O.1991).

En ce qui concerne les éléments mineurs, leur comportement est légèrement différent. Ainsi, comparées aux aplites les microgranodiorites ont des teneurs plus élevées en Sr et Ba, et dans



une moindre mesure, en  $P_2O_5$  (Fig. II.14A, B, C, D et Fig. II.15A, B, C). L'enrichissement en Ba et Sr est probablement lié à l'albitisation des microganodiorites. En effet, lors de la métasomatose alcaline, le Sr se substitue au Ca des plagioclases, alors que le Ba se substitue au K des feldspaths alcalins (GOLDSHMIDT, V.M.1937 ; DEER, W.A et al.1966).



Le Zr, le Ti, et le P sont des éléments caractéristiques des minéraux accessoires, et plus spécialement des Zr, Sph, et l'Ap respectivement ; ces minéraux caractérisent le stade précoce de la cristallisation magmatique (SMIRNOV, V.1982). Par conséquent, les aplites, produits tardifs de la cristallisation, seront pauvres en ces éléments. Il faut, cependant, noter que l'altération post-magmatique peut y provoquer soit un appauvrissement soit un enrichissement en ces éléments ; la formation de Sph par l'altération des Hb dans les deux faciès est un exemple de remobilisation de Ti et non pas un enrichissement (Fig. II.12.A), par contre, l'Ap a probablement subi une légère lixiviation dans les microgranodiorites. Le zircon est apparemment resté intact ; toutefois, le Zr est capable de remplacer plusieurs autres éléments tels que les Ti, Nb, Ta, terres rares et surtout le Hf, particulièrement après une métasomatose alcaline (VLASOV, K.A.1966). Dès lors, des minéraux accessoires comme le Sph, l'Ep, etc. peuvent contenir ces éléments.



Par ailleurs, les échantillons UI3c, UI6c, UI5 et UI9, montrent des teneurs relativement élevées en Pb et Zn, (Fig. II.16, A, B, et C) reflétant la présence des sulfures, notamment dans l'aplite BI1c qui a une teneur relativement élevée en Co; cet élément est compatible et peut remplacer partiellement le fer dans la pyrite. La teneur en Co de la pyrite de cet échantillon est de 400 ppm (Annexe II.4.3).



# II.2.3.2. Le comportement du Rb en fonction de K et Sr

L'isomorphisme entre K et Rb est classiquement admis (HEIR, K.S et ADAMS, J.A.S.1964 ; HEIR, K.S et BILLINGS, G.K.1970) et considéré comme un bon indicateur de la différenciation tardive du magma. Les micas semblent contenir plus du Rb que les feldspaths.

La similarité des propriétés ioniques et atomiques du K et Rb explique la tendance du Rb à s'incorporer dans les minéraux potassiques, ce qui exclut la formation de minéraux propres à ce métal. AHRENS, S.L.H. et al.(1959) a définit un rapport K/Rb entre 100 ppm et 300 ppm pour les roches communes, alors que HEIR, S. et TAYLOR, S.R.(1959) admettent une moyenne de 230 ppm pour la plus part des roches. Pour SHAW, D.M. (1968) le rapport K/Rb dans les granito des est limité entre 100 et 200. Sur la Fig. II.17A les points représentatifs des deux faciès granodioritiques de Nador montrent que ce rapport est légèrement supérieur à la moyenne, exprimant ainsi une affinité avec la série potassique (voir paragraphe II.2.3.3). Les points représentant l'échantillon UI1O s'écarte largement de l'ensemble des autres points. La texture microscopique totalement équigranulaire de cet échantillon résulte de la métasomatose alcaline potassique (détermination par des tests de colorations, PANOU, G.1973). L'échantillon est dépourvu de biotite, à part une légère séritisation des plagioclases. Bien que l'analyse à la sonde du Fk ne montre pas d'appauvrissement notable en K et étant donné la proportion relativement faible du Rb (100ppm en maximum) qui peut s'introduire



dans le réseau du Fk, il est probable que cet enrichissement soit dû à cette substition. Ce Rb s'est échangé avec le K lors de la métasomatose alcaline (LIEGOIS, J.G.1988 ; SALEMINK, J et VERKAEREN, J.1991 ; SAUNDERS, C.M. et TUACH, J.1991).

D'autre part, il a été souvent constaté dans les diagrammes binaires une grande extension suivant l'axe défini par l'élément compatible. Elle correspond à un processus de cristallisation, alors qu'une grande extension suivant l'axe défini par l'élément incompatible (hygromagmaphile) correspond à une fusion partielle (COCHERIE, A.1984 SALEMINK, J. et VERKAEREN, J.1990). Dès lors, une cristallisation fractionnée est définit par une corrélation négative entre ces éléments. Ainsi, en mettant le Ti en tant qu'élément compatible et en portant sa teneur en fonction de celles Sr, Rb et Ba, élément hygromagmaphiles, nous constatons que seuls les points du diagramme log Ti-log Sr traduisant une tendance qui peut être assimilée à une corrélation négative (Fig. II.17B) par contre sur les diagrammes C et D DE LA FIG.II.17 les points sont relativement plus étendus suivant les axes du Rb et le Ti. les processus de cristallisation fractionnée ou de fusion partielle ont probablement joué un rôle important dans la genèse du magma, mais ont été suivies d'autres événement, notamment la contamination crustale et/ou la métasomatose post-magmatique, ce qui expliquerait les dispersions constatées sur la Fig. II.17.

A plusieurs reprises, nous avons rencontré des enclaves pélitiques incorporées dans les deux faciès granodioritiques de Nador (Fig. II.18A et B) entre Ouiksane et Axara, et au S-E du massif (zone de bouhraoua). Toutefois, ces enclaves sont souvent anguleuses et donc peu affectées par le magma, la contamination n'a donc probablement joué un rôle important dans la genèse de ces roches magmatiques.

D'autant plus que le processus de la contamination nécessite une énergie thermique énorme pour la digestion de l'encaissant, ce qui n'est vraisemblablement pas le cas à Nador, en tout cas pas pour des profondeurs de cet ordre.



Le magma granodioritique de Nador fut probablement généré par une fusion partielle du manteau supérieur. Cependant, la métasomatose post-magmatique, notamment alcaline, est responsable des modifications texturales et géochimiques observées dans les granodiorites

de Nador. Il s'agit bien entendu d'une hypothèse qui nécessite d'autres arguments appuyés sur un échantillonnage plus serré et systématique et des outils géochimiques plus performants (isotopes du Sr, éléments en traces,...).

### II.2.3.3. Définition de la série magmatique

En examinant le diagramme SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O (Fig. II.19A), nous constatons que la majorité des points se concentre dans le domaine des magmas shoshonitiques riche en K à l'exception de deux échantillons (BI1c et UI1O) qui s'écartent légèrement de ce domaine et se trouvent dans le domaine des magmas intermédiaires. L'échantillon UI10 ne montre a première vue aucun signe d'altération et pourtant sa texture équigranulaire reflète l'action d'une métasomatose alcaline. Par contre l'échantillon BI1c de texture porphyrique est en apparence totalement intact. Des observations microscopiques d'autres lames du même échantillon ont révélé la présence de veines d'Ab associées à la Cal d'origine métasomatique. D'autre part, l'emplacement des points dans le domaine de la série tholéitique sur les diagrammes de MIYACHIRO, A. (1974) reproduit sur les Fig.s II.19B et 19 C est plutôt attribuable aux oxydations du fer et d'une chloritisation post-magmatique.

Sur le diagramme ternaire A-F-M de la Fig. II.20, tous les points se placent dans le domaine des séries calco-alcaline et shoshonitique. Nous sommes probablement en présence de deux lignées dans la même série magmatique.

Le strato volcan du Gourougou (Fig. I.6), considéré comme l'équivalent volcanique des roches intrusives de Nador, (VILLAND, J.C.1977), est caractérisé par la présence d'une série shoshonitique dans laquelle semblent se dessiner deux lignées, l'une franchement shoshonitique allant des absarokites aux trachytes, l'autre à la limite des laves calcoalcalines potassiques ; elles divergent à partir des shoshonites vers des latites moins potassiques puis vers des rhyolites (HERNANDEZ, J.1983). Ces laves montrent une évolution tout à fait particulière du rapport Fe/Mg, qui se traduit d'abord par une décroissance relative régulière dans les absarokites (résultent d'un fractionnement continu de la magnétite), puis par une

augmentation marquée dans les shoshonites, au cours de laquelle la magnétite ne cristallise plus ou en faible proportion.

La dernière étape de leur évolution se caractérise par une croissance faible et régulière dans les latites et est probablement liée à un nouvel enrichissement, une fois encore en fer, dans le liquide résiduel, résultant d'un nouveau fractionnement dans les latites et autres types de laves (HERNANDEZ, J.1983). Cet auteur présente deux hypothèses ; ou bien ces magmas constituent des ensembles de liquides indépendants, ayant évolué chacun dans des conditions de fO<sub>2</sub> différentes ; ou bien c'est la fO<sub>2</sub> elle-même qui a subi des variations importantes au cours des processus magmatiques. Si des variations de la fO<sub>2</sub> ont effectivement eu lieu, ils devraient normalement se répercuter sur la minéralogie de ces laves. HERNANDEZ, J. (1983) a constat, des récurrences dans l'évolution du rapport du Fe/Mg+Fe (X<sub>Fe</sub>) des pyroxènes, particulièrement dans les laves basiques du Gourougou. Les pyroxènes des shoshonites et des andésites basiques montrent une croissance de leurs X<sub>Fe</sub> en fonction de la silice suivie d'une décroissance dans les laves latitiques puis une augmentation régulière vers les laves acides.

Cette évolution est l'inverse de celle que l'on peut observer dans d'autres séries shoshonitiques (LEFEVRE, C.1979), où l'enrichissement en fer est peu marqué, surtout dans les laves les plus riches en silice (NICHOLLS, J. et CARMICHAEL, I.S.E.1969) ; ces variations sont probablement liées à des évolutions différentes de fO<sub>2</sub>.



Il est vrai que cette évolution ne concerne pas directement la genèse des intrusions de Nador. Mais, par analogie, l'hypothèse de variation de la fO<sub>2</sub> dans les intrusions est peut être avancée ; malheureusement le nombre d'échantillons analysés est trop faible pour la confirmer, d'autant plus qu'on ne dispose pas de tous les termes de l'évolution magmatique de l'intrusion. Les fluctuations, observées sur les Fig.s II.19 et 20 sont accentuées par l'altération postmagmatique (métasomatose alcaline, oxydation et chloritisation).

A titre comparatif avec les intrusions de Nador nous présentons ci-dessous les caractères chimiques définissant une série shoshonitique type, données par LEFEVRE, C. (1979) et MORRISON, G.W.(1980) :

- basaltes voisins de la saturation rarement à Quartz où
  - Nepheline normative ;
- faible enrichissement en fer (A-F-M plat) ;
- fortes teneurs en alcalins :  $Na_2O + K_2O > 5\%$ ;
- rapport K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O > 0,6 pour 50% de SiO<sub>2</sub>;
  - > 1 pour 55% de SiO<sub>2</sub> (selon, GIROD,

M.1978 ce rapport est égal à 1).

- fort accroissement des teneurs en K<sub>2</sub>O et SiO<sub>2</sub> si les teneurs en SiO<sub>2</sub> faibles, mais accroissements nuls ou négatifs pour des teneurs supérieures à 57% en SiO<sub>2</sub>;

- teneur faible en TiO<sub>2</sub> < 1,3%;

- teneurs fortes et variables, de 14% à 19%, en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ;
- rapport  $Fe_2O_3/FeO > 0.5$ .

Les caractères chimiques des granodiorites de Nador sont les suivants :

- un enrichissement relatif en fer (Fig. II.20.) ;
- une teneur en  $Na_2O + K_2O = 8,44$ ;
- un rapport  $K_2O/Na_2O = 1,O2$  pour SiO<sub>2</sub> >55%.

 $= 4,59 \text{ pour SiO}_2 > 50\%$ ;

- une teneur en  $TiO_2 = 0,598$ ;
- une teneur en  $AI_2O_3$  variant entre 14% et 17% ;
- un rapport Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO > 5,52 (ce rapport est vraisemblablement exagéré par l'altération).

Nous constatons que l'ensemble de ces données est compris à l'intérieur des normes définies par LEFEVRE, C. (1979) et MORRISON, G.W.(1980). Etant donné l'influence de facteurs généralement post-magmatiques, on peut considérer sans grande erreur que la série de Nador est d'origine calcoalcaline avec probablement des affinités shoshonitiques.



Enfin, la composition en eau de ce magma varie entre 2% et 5% en poids (BURNHAM, C. W.1979). Toutefois, la présence des pyroxènes automorphes dans certains échantillons de Nador peut témoigner d'une origine assez profonde et d'un magma pauvre en eau (SALEMINK, J. comm.pers.).

Dès lors, un magma de composition granitique saturé en eau atteint rapidement son solidus à cause de sa pente négative (BURNHAM, C.W.1967 ; 1979 ; CANN, J.R.1970) et on peut s'attendre à ce que ce magma ne montre pas une intense différenciation ; dans ce cas, le lieu de sa mise en place est plus profond (ROBB, L.J.1983).

## **II.2.4.** Classification

# II.2.4.1. Classification selon les conditions rédox du magma

Sur base, d'une part, de la composition minéralogique (opaques et silicates), et d'autre part, des données géochimiques deux grands types de granitoïdes, qui semblent avoir suivi des évolutions en fO<sub>2</sub> diamétralement opposées, ont été considérés par ISHIHARA, S.(1977 ; 1981).

La fO<sub>2</sub> est extrêmement dépendante de la stabilité des molécules d'eau dans le magma. Ainsi, chaque fois qu'une dissociation de ces molécules au cours de l'évolution du magma a lieu, la fO<sub>2</sub> augmente (CZAMANSKE, G.K et WONES, D.R.1973) et les conditions de formation de la Mt sont favorisées: c'est le cas de la série à magnétite qui provient probablement du manteau supérieur (ISHIHARA, S.1977 ; 1981).

Par contre, l'incorporation du carbone crustal dans le magma réduit la fO<sub>2</sub> et favorise plutôt la stabilité de l'IIm au détriment de la Mt: c'est le cas de la série à ilménite qui provient de la fusion partielle de la croûte terrestre (ISHIHARA, S.1977 ; 1981).

Les différences dans la fO<sub>2</sub> des magmas conduisent donc à des évolutions différentes sur les plans minéralogique et géochimique. Ainsi, la série à Mt a une susceptibilité magnétique supérieure à  $10^{-4}$  emu/g, le rapport Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO est > à 0,5 à  $\delta^{34}$ S >0 (delta isotopique du soufre) ;  $\delta^{18}$ O (delta d'oxygène) est faible, les éléments lithophiles diminuent au cours de l'évolution, la teneur en Mt varie entre 0,1% et 2% en volume et on trouve également des Ilm, Ht, Py, Cpy, Sph, et Ep. La Bt de cette série possède un rapport Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO élevé et un faible indice de réfraction ; le rapport Fe/Fe+Mg (X<sub>Fe</sub>) de l'amphibole et de la Bt diminue avec l'élévation de la teneur en silice dans la roche (ISHIHARA, S.1981).

Par contre, la série à IIm possède une susceptibilité magnétique inférieure à  $10^{-4}$  emu/g, le rapport Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO < est 0,5, le  $\delta^{34}$ S est < 0, le  $\delta^{18}$ O est élevé et les teneurs en éléments lithophiles augmentent au cours de l'évolution du magma. Du point de vu minéralogique la série contient moins de 0,1% en volume d'IIm, associée à de la pyrrothite (Po), au graphite (Gp), au grenat, à la muscovite (Mst) et parfois de la monazite (Mz). Le rapport Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO de la Bt est faible mais celle-ci a un indice de réfraction plus élevé que dans la série à Mt. Le rapport FeO/FeO + MgO dans la Bt et dans l'amphibole augmente avec la teneur en SiO<sub>2</sub> (ISHIHARA, S.1981). On estime que la fO<sub>2</sub> dans cette série se situe sous la valeur du tampon Qz-Fa-Mt (BURNHAM, C.W et OHMOTO, H.1980). Ces mêmes auteurs estiment également que le rapport des fugacités de SO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O dans les fluides en équilibre avec le magma de la série à Mt est largement supérieur à celui de la série à IIm. Les granitoïdes de la série à Mt possèdent également un rapport CI/F plus élevé que ceux de la série à IIm (ISHIHARA, S. 1977b). En effet, l'Ap des granitoïdes de la série à Mt contient entre 0,1% et 0,5% en poids de chlore. Par contre, ce rapport est < à 0,03% dans la série à IIm (CZAMANSKE, G.K et al.1981).

Du point de vue métallogénique, les granitoïdes de la série à Mt sont souvent associés à des gisements de sulfures de types Porphyry coppers, des gisements volcaniques de types Kuroko et à des Skarns, tandis que les gisements de type Greisen à cassitérite, wolframite, béryl et fluorine sont souvent associés aux granitoïdes de la série à IIm (ISHIHARA, S.1977 ; 1981).

Ces généralités étant définies nous pouvons classer les granodiorites de Nador. Un brève synthèse des études minéralogique et géochimique relatifs à ces intrusions permet quelques constatations de réaliser une série de constatations intéressantes: la présence de la Mt modale (au lieu de l'IIm), ainsi, que des Py, et Sph. On constate aussi que le rapport Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO est> 5 et les analyses des Bt (Annexe 4.3) montrent que leur teneur en AIIV est élevée par rapport au AIVI, le déficit de charges pouvant être contre-balancé par une teneur

plus importante en Fe<sup>3+</sup>. Dans une telle éventualité, ces Bt auraient un rapport Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>3+</sup> + Fe<sup>2+</sup> plus élevé (VAN MARCKE de LUMMEN, G.1983).

Que se soit pour les Bt ou les Hb, le rapport XFe est relativement bas ; par contre, les éléments lithophiles ne montrent aucune évolution significative en fonction de SiO<sub>2</sub>. Enfin, le chlore des Ap varie de 0,0% à 0,94% en poids.

Nous concluons donc que les intrusions de Nador ont plutôt une affinité pour la série à Mt, provenant d'un magma où la fO<sub>2</sub> est relativement élevée.

## II.2.4.2. Classification selon l'origine et la nature du magma

Il est couramment admit que les granites résultent du passage à l'état magmatique d'un matériau solide d'origine mantélique où crustale. Suivant la nature de ce matériau source, WHITE, A.J.R. et CHAPPELL, B.W.(1977) ont distingué des granitoïdes de type S dont le matériel source provient de la fusion partielle de la croûte scialytique et des granitoïdes de types I dérivés d'une différenciation poussé de magmas nés de la fusion partielle de matériaux du manteau supérieur.

Les granitoïdes de type S peuvent renfermer deux micas, des grenats, et de la cordiérite. Ils sont enrichis en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et K<sub>2</sub>O (ils peuvent être peralumineux) et leurs teneur en Na<sub>2</sub>O reste < 3,2% (SONNET, P.1981) et le rapport Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO est généralement faible (WHITE, A.J.R. et al 1977 ; BECKINSAL, R.D.1979), montrant des variations chimiques et géochimiques irrégulières (WHITE, A.J.R et CHAPPELL, B.W.1977). Ils possèdent des valeurs de Sr<sub>87</sub>/Sr<sub>86</sub> initialement élevées. En raison de leur origine, les granites de type S ne sont pas accompagnés, lors de leur mise en place, d'un cortège de roches basiques représentant des termes moins différenciés de la lignée magmatique à laquelle ils appartiennent.

Les granites de type I sont dépourvus de minéraux riches en aluminium ; leur composition normative comporte du diopside (Dp) (SONNET, P.1981). Leur teneur en Na<sub>2</sub>O est > 3,2% et

leur teneur en métaux alcalins et en calcium est élevée comparées à celle de l'alumine. Relativement au granite de type S, ils ont des rapports Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO élevé et Sr<sup>87</sup>/Sr<sup>86</sup> plus bas, qui montrent qu'il n'y a pas de contribution de matériaux crustaux. Contrairement aux granites de type S, les granites de type I montrent des lignées de différenciation et présentent des compositions chimiques beaucoup plus régulières dues à leur source basique plus homogène.

Notons que ces critères de classification en type I ou en type S doit être utilisés avec prudence. Ainsi, les granodiorites du massif de Nador s'apparentent à la fois aux granites des types I et S. En effet, leurs teneur en Na<sub>2</sub>O est > 3,2% et ils ont un rapport Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO> 5 ; ils ne présentent pas de termes de différenciation et selon la norme renferment du Dp (Annexe II.3). Leurs compositions chimiques sont irrégulières, et ils sont dépourvus de minéraux à caractère peralumineux. Dans certains endroits, ces granodiorites contiennent des enclaves de l'encaissant.

Toutefois, ces granodiorites sont plus proches des granites de type I que de ceux du type S, d'autant plus qu'actuellement on admet qu'il existe une bonne corrélation entre les granodiorites de la série à Mt et les granites de type I, alors que, celles de la série à IIm sont corrélées aux deux types (ISHIHARA, S.1981) ; malheureusement on ne dispose pas de la valeur du rapport Sr<sup>87</sup>/Sr<sup>86</sup> pour confirmer ce choix.

Nous avons signalés ci-dessus que les granites de types Mt proviennent de la fusion partielle du manteau supérieur (ISHIHARA, S.1977 ; 1981). Il est donc possible que le site initial de la chambre magmatique et son contenu à Nador soient d'origine beaucoup plus profonde ; les termes acides ont évolué jusqu'en surface sans probablement subir de contamination ni de différenciation notables.

## II.2.4.3. Classification métallogénique

Dans la nature certains granitoïdes sont associés à des minéralisations et d'autres pas Pour distinguer les granitoïdes " stériles" et " fertiles " plusieurs critères ont été proposés et utilisés. Ainsi, TAUSON, L.V. (1974) ; CRESEY, S.C.(1977) ; OBA, N. et MIYAHISA, M. (1977) évoquent le rôe joué par différenciation magmatique et suggèrent que les granitoïdes les plus évolués sont ainsi les plus fertiles.

On peut également évoquer l'influence de l'eau ; ils semblerait que les granitoïdes saturés en eau sont plus productifs que les granitoïdes non saturés. On pourrait rapprocher cette influence de l'eau au degré du métamorphisme régional (du cadre géologique) (AUTRAN, A et al.1970 ; FONTEILLES, M. et GUITARD, G.1968a ; FONTEILLES, M.1973) ; en d'autre termes, ces auteurs estiment que les granitoïdes fertiles sont associés à des faciès faiblement métamorphiques, et donc riches en eau l'inverse étant également vrai.

Sur base des données géochimiques MASSON, D.R et McDONALD, J.A.(1978) ont conclu que les granitoïdes associés aux porphyry coppers de la zone SW du Pacifique sont pauvres en potassium, sauf si l'influence de la fH<sub>2</sub>O et/ou de fO<sub>2</sub> devient prépondérante.

En outre, MASSON, D.R. et FEISS, P.G.(1979) suggèrent que les granitoïdes fertiles sont caractérisés par un rapport Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+CaO relativement élevé(variant entre 1,33 et 1,72) et une teneur en SiO<sub>2</sub> supérieure ou égal 60% pour les stériles ce même rapport varié entre 1,23 et 1,56.

BALDWIN, S.A et PEARCE, J.A. (1982) ont constaté que, d'une manière générale, les granitoïde fertiles se caractérisent par une large anomalie négative en niobium, yttrium, thorium, terres rares lourdes et MnO. Tenant compte de cette constatation, ils ont défini sur un diagramme Y - MnO, des domaines spécifiques pour chacun des deux groupes.

Enfin, signalons des tentatives de classification sans succès fondées sur des teneurs en halogènes (CI,F) et en eau, dans les Bt et les Ap (KESLER, S.E. et al 1975a ; PARRY, W.T. et JACOBS, P.D.1975).

L'application du diagramme discriminant de BALDWIN, J.A et PEARCE, J.A. (1982) aux granodiorites de Nador nous montre que la plupart des échantillons sont situés dans le domaine des granitoïdes productif des marges continentales actives (Fig. II.21). Les échantillons qui sont placés en dehors de ce domaine sont ceux qui ont été légèrement enrichis en Mno au cours de la carbonation. Rappelons que toutes les roches de Nador concernées ont subi à des degrés divers une phase hydrothermale de carbonatation, pendant laquelle le manganèse s'est incorporé dans la structure cristalline de la Cal. De façon caractéristique, les veinules de calcite qui parcourent les échantillons étudiés sont fluorescentes aux U.V, ce qui est justement indicatif de la présence du MnO dans la calcite (JEDWAB, J. comm .pers.).

Une telle approche chimique pourrait en principe permettre le choix entre le caractère fertile ou stérile des granitoïdes.

Cependant, on se heurte au problème de l'échantillonnage qui aurait dû permettre d'isoler le stade magmatique et des phénomènes métasomatiques et d'altérations hydrothermales ; mais un tel échantillonnage est impossible. Cependant, la métasomatose pourrait être présentée comme un argument en soit de la fertilité, puisque tous les granitoïdes associées génétiquement à des gisements passent souvent par ce stade.

Il est évident que la métasomatose serait une condition nécessaire mais non suffisante de la fertilité. En effet, plusieurs granitoïdes ont subi des métasomatoses alcalines sans qu'ils soient liées à des gisements.



Toutefois, même si dans notre cas la discrimination est moins évidente, le diagramme Y-MnO nous permet d'observer l'existence d'un lien génétique entre la minéralisation et la granodiorite. Par conséquent, les processus de la mise en place de la minéralisation sont probablement contemporains et appartiennent à la même histoire géologique que les granodiorites, qui seraient apparu en premier lieu.

### II.2.4.4. Classification géo-tectonique de l'intrusion

Suivant PEARCE, J.A. et al.(1984), il est possible de connecter les suites granitiques aux sites géotectoniques où il prennent naissance. Ces auteurs distinguent, en effet, quatre grands groupes représentant respectivement par des granites de ride océanique (G.R.O.), des granites d'arcs volcaniques (G.A.V.), des granites intraplaques (qu'ils soient continentaux ou océaniques) et des granites de collision. Chacun de ces groupes est caractérisé par l'histoire de sa propre genèse. L'édifice de cette classification est plus spécialement fondé sur la présence et les teneurs d'éléments mineurs et en traces, notamment des Rb, Nb (ou Ta) et Y (ou Yb). A l'exception du Rb, ces éléments présentent l'avantage d'être relativement peu mobiles lors des processus de déformation et de rétromorphose.

Il faut signaler que, ces outils géochimiques ont un pouvoir discriminant acceptable mais à condition de les utiliser avec prudence. Ainsi, plusieurs événements géologiques peuvent concourir lors par exemple, de la métasomatose potassique, (qui est accompagnée d'un enrichissement en Rb) mais aussi lors de la chloritisation et de l'argillitisation (pendant lesquelles on observe au contraire un appauvrissement en ce même élément). Ces éléments discriminants peuvent être dilués par la présence de cumulas magmatiques, ou par l'influence de contaminations crustales intenses ou encore par la présence de phases volatiles importantes au cours de l'évolution magmatique (PEARCE, J.A et al.1984). Néanmoins, l'incertitude concernant la classification fondée sur ces facteurs ne se pose réellement que lorsque la composition des granites en ces éléments est proche des limites discriminântes dans les différents diagrammes. Ces facteurs sont absents dans les granodiorites de Nador.

Il est aussi utile de préciser que cette classification ne permet pas de distinguer entre les G.A.V, les granites de post-collision (post-COI) et les granites de syn-collision (syn-COI). Ces deux derniers types sont des sous-groupes des granites de collision (PEARCE, J.A et al.1984). Récemment TIEBLEMENT, D. et CANABIS, B.(1990), ont proposé des diagrammes ternaires Rb/100-Y/44(ou Tb)-Nb/16 (ou Ta), qui offrent une meilleure discrimination entre les granites post-COL, syn-COL et anorogéniques.

Idéalement, l'application de cette dernière classification n'est valable que lorsque les granites en question ont des teneurs en SiO<sub>2</sub> supérieure ou égale à 65% (sans eau) et des teneurs en Ta < 35ppm. Nous avons appliqué ces méthodes discriminantes aux granodiorites de Nador et, même si les conditions d'application ne sont pas pleinement satisfaites (présences d'altérations), il existe une certaine logique quant à l'emplacement des échantillons dans les différents diagrammes envisagés.

En se réfèrent aux Fig.s II.22A, B et C, il apparaît clairement que les granodiorites de Nador n'appartiennent ni aux G.I.P ni aux G.R.O (a-b-c). Par contre, l'incertitude persiste quant à la distinction entre les G.A.V. et G.R.O (d). Pourtant, en s'appuyant sur les diagrammes de la Fig. II.23A et B, sur laquelle nous avons également représenté les granites post-COL (d'Oman, de Querigut et d'Adamello) et les granites anorogéniques (Grandes Rousses) dont les origines est connue (PEARCE, J.A.et al.1984) on peut affirmer que les G.R.O(d) sont également exclues.

Les granodiorites de Nador appartiennent donc soit aux G.A.V. soit aux G.COL (G.syn-COL, G.post-COL et G. anorogéniques). Cette incertitude résiduelle est partiellement levée par l'usage du diagramme ternaire de THIEBLEMONT, D. et CANABIS, B.(1990). Cette présentation permet de localiser, (Fig. II.24) la majorité de nos roches dans le domaine spécifique des granites syn-Subduction (l'équivalent des G.A.V.) et des granites post-COL.



L'écart important observé pour l'échantillon UI1O est encore une fois, explicable par l'influence de la métasomatose alcaline, responsable de l'enrichissement de cette roche en Rb et Y comparativement à l'ensemble des granodiorites.

Toutefois, ce diagramme ne permet pas de trancher entre l'appartenance aux G.A.V. et aux G.post-COI. Par ailleurs, même s'il est admis que ces granites sont soit du types I (PITCHER, W.S.1983) soit du type M (mantelliques) (ALABASTER, T.1983), le processus de leur formations fait encore l'objet de controverses, particulièrement concernant leur appartenance éventuelle au groupe G.post-COL. Les roches de ce groupe ont été générées par cristallisation fractionnée à partir soit d'un magma calco-alcalin associé tardivement à des

subductions (LIEGOIS, J.P.1987), soit par un magma issu de la fusion partielle de matériaux crustaux, induit par la phase de décompression adiabatique qui normalement accompagne la collision (PITCHER, W.S.1983 ; HARRIS, N.B.W et al.1986), soit encore d'un magma qui provient du mélange entre de matériaux crustaux et mantelliques lors des contaminations (ALLEGRE, C.J. et BENOTHMANE, D.1980 ; DOWNES, H. et DUTHOU, J.L.1988), soit enfin suivant deux nouveaux modèles proposés par TIEBLEMENT, D. et CANABIS, B. (1990). Ces auteurs invoquent, deux origines possibles ; soient la première le magma provient d'une fusion partielle d'un réservoir dans la croûte qui avait une composition andésitique ou "grauwackeuse" ; suivant la seconde le magma résulterait d'un mélange entre de basaltes transitionnels à métaux alcalins caractérisés par un rapport Tb/Ta< 1 et d'un constituant riche en Rb issu de la croûte continentale supérieure.



Nous avons remarqué précédemment que les granodiorites de Nador proviendraient vraisemblablement de la fusion partielle d'un matériau mantellique ; l'ascension du magma a dû probablement s'effectuer sans changement importante de composition, ou tout au moins avec des modifications non perceptibles dans les ganodiorites. Cette hypothèse, ne fait pas partie des différentes suggestions concernant la genèse du magma donnant naissance aux

granites post-COL. Il est donc probable que les granodiorites de Nador appartiennent plutôt à la catégorie des G.A.V.



II.2.5. Estimation de la pression lors de mise en place des granodiorites

# II.2.5.1. Le diagramme normatif Ab-Qz-Or

L'étude de ce système permet dans une certaine mesure d'estimer les conditions de pression régnant lors de la mise en place du magma granitique ; l'altération post-magmatique peut, bien entendu, en fausser considérablement les résultats. En outre, cette estimation ne tient pas compte de la présence d'autres volatiles que l'eau (HF, HCl, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) qui peuvent jouer un rôle important dans l'abaissement du minimum thermique du système (MINNING, D.A.C. et al.1984 ; WINKLER, H.G.F.1979). La présence d'une proportion importante

d'anorthite peut également amener à des valeurs erronées lorsque les pressions sont basses (LIPMAN, P.W.1966).

Dans le cas des intrusions de Nador, les points portés sur le diagramme Ab-Qz-Or montrent une tendance presque linéaire vers la zone située entre les minimums thermiques des isobares 1,5 Kb et 3 Kb (Fig. II.25). Comme nous l'avons déjà remarqué précédemment l'écart observé par rapport à la tendance générale de l'aplite BI1c est sans aucun doute dû à l'albitisation. De façon caractéristique, les analyses à la sonde dans cette roche montrent deux types de plagioclases ; l'un est carrément de l'albite d'origine métasomatique, tandis que l'autre plagioclase est de l'abradorite d'origine magmatique (Annexe 4.3). Dès lors, nous considérons, d'une part, que la pression totale d'eau, régnant au cours de la cristallisation du magma granodioritique de Nador, se situe probablement entre 1,5 Kb et 3 Kb et que, d'autre part, ce magma à une origine profonde (environ 20 et 25 Kb), est sous saturé en eau mais pas tout à fait sec.



#### II.2.5.2. Géobaromètrie sur base d'Al des amphiboles

A titre de comparaison nous proposons ce géobaromètre pour pouvoir réduire la fourchette probable de la pression totale de cristallisation du magma granodioritique. Il s'agit d'une fonction linéaire simple entre la pression totale et l'Al totale des amphiboles (HOLLISTER, L.S. et al.1987), définie par l'équation suivante:

 $P (en Kb) = 5,64 AI_{tot} - 4,76 \pm 1Kb$ 

L'application rigoureuse de ce géobaromètre n'est possible que lorsque les amphiboles en question sont intactes et que l'ensemble des minéraux coexistant avec les amphiboles (PI, Bt, Or, Qz, Mt, Sph, et Ap) proviennent du même magma calco-alcalin. On doit prendre en considération non seulement la composition de la bordure en alumine de ces minéraux, mais également la teneur en anorthite en bordure du plagioclase coexistant ; dans le cas idéal, cette teneur doit se situer entre 25% et 35% en An, ce réduit l'activité d'An par rapport à l'activité d'aluminium dans les Hb (HOLLISTER, L.S. et al.1987 ; BLUNDY, J.D. et HOLLAND, T.J.B.1990). Remarquons que en-dessous de 2Kb, ce géobaromètre n'est plus fiable étant donné que les solidus d'Hb deviennent sensibles à la température.

BLUNDY, J.D. et HOLLAND, T.J.B.(1990) ont contesté l'indépendance de ce géobaromètre vis-à-vis de la température et ils ont proposé une nouvelle fonction linéaire à des températures préalablement fixées ; ainsi, à la température de 700°C, correspondant au solidus du granite (PIWINSKI, A.J.1975), l'équation prend la forme suivante:

 $P (en Kb) = 5,03 AI_{tot} - 3,53 \pm 0.5Kb$ 

On a calculé la teneur moyenne en Al élémentaire dans huit amphiboles fraîches provenant de deux microgranodiorites UI1 et UI5 (voir Annexe II.1) ; la moyenne des huit valeurs est de 1,25 atomique (voir Annexe II.4.3). Malheureusement, on ne dispose pas de la teneur d'Al en bordure des amphiboles et dans un tel cas, l'erreur commise serait de  $\pm 0.5$  Kb (HOLLISTER, L.S. et al.1987). Qui plus est l'activité de l'An n'a pas été prise en compte.

On obtient, par application de l'équation d'HOLLISTER, L.S. et al.(1987) un intervalle des pressions qui sont comprises entre 0,8 Kb et 3,8 Kb ; en utilisant la méthode de BLUNDY, J.D. et HOLLAND, T.J.B.(1990) à 700°C, on obtient une valeur de 2,7 Kb qui correspond à une profondeur d'environ 10 km. Dans les conditions des températures entre 700°C et 800°C, le solidus d'un magma calco-alcalin hydraté est probablement à son maximum par conséquent, nous pourrons considérer que, toutes les autres conditions restant égales par ailleurs, la pression de 2,7 Kb représente également un maximum de cristallisation. Pour conclure sur les résultats obtenus par les différentes méthodes géobaromètriques, nous pouvons en résumé considérer que la pression totale régnant lors de la mise en place du magma générateur des granodiorites de Nador est comprise entre une valeur minimale de 0,8 Kb (déduit de la méthode d'HOLLISTER, L.S. et al. (1987)) et une valeur maximale de 2,7

Kb

## II.2.6. Estimation de la température de mise en place des granodiorites

## II.2.6.1. Diagramme normatif Ab-An-Qz

A l'aide des projections sur le diagramme normatif Ab-An-Or des courbes cotecticales des granitoïdes définies expérimentalement à différentes pressions et des isothermes qui leur sont associées, on peut estimer un domaine de températures susceptible de correspondre à celui de la formation des granitoïdes.

En portant la composition normative des différents échantillons de garnodiorites de Nador sur ce même diagramme, nous constatons que la plupart des points représentatifs de nos échantillons sont situés au-dessus des courbes cotecticales à 2 Kb et 5 Kb (Fig. II.26).

A 2 Kb toutes les points correspondant à des échantillons de microgranodiorites fraîches et une aplite sont limitées inférieurement par l'isotherme 685°C et supérieurement par les isothermes d'environ 700°C à 750°C.

A 5 Kb la température est de 750°C ou supérieure. L'écart par rapport aux roches intactes, observé pour certains échantillons serait principalement dû à la métasomatose alcaline et à la carbonatation.



II.2.6.2. Géothermomètrie de TAKAHACHI, M.(1987)

Ce géothermomètre est fondé sur l'activité de l'Orthose (Or) dans les plagioclases, en équilibre avec le Fk. Il est définit par l'équation:

T° (K)/10<sup>3</sup> = 76,2/[56,2 + 3158,44-152,4(InXAn<sup>PI</sup> .XOr<sup>PI</sup>+23,7)<sup>1/2</sup>]

avec XAnPI = fraction molaire de l'anorthite dans les PI

XOrPI = fraction molaire de l'orthose dans les PI

Bien que ce géothermomètre soit d'apparence simple, son application nécessite le respect de certaines conditions, à savoir:

- Le plagioclase doit être en équilibre avec le Fk.

- La composition originale en Or des PI doit être préservée

- La teneur en An est inférieure à 50%, domaine où les coefficients d'activité peuvent être négligés.

- La composition du Fk coexistant avec le Pl doit être de l'ordre de 60% à 80%.

 La pression totale d'équilibre doit être inférieur à 5Kb car pour des pressions supérieures à cette valeur, le géothermomètre devient sensible aux variations de pression et celle-ci ne peut donc plus être négligée.

L'erreur relative commise par cette méthode serait de ± 28°C (TAKAHACHI, M.1987).

Dans, le cas présent, toutes les conditions étant remplies, notre choix s'est porté sur deux Pl appartenant à deux microgranodiorites, UI1c et F75. Pour éviter la confusion entre les Fk d'origine magmatique et post-magmatique, on s'est basé sur la taille, la présence des macles et la composition chimique. En effet, les Fk d'origine pot-magmatique sont relativement de grande taille et montrent des macles d'albite- pericline ; en plus, la composition correspond à celle du Fk presque pure (>90% Or).

La composition des PI de UI1c et F75 est respectivement égale à An<sub>49,7</sub>.Ab<sub>48,6</sub>.Or<sub>1,6</sub> et An<sub>35</sub>.Ab<sub>62</sub>.Or<sub>0,5</sub>. Les Fk qui leurs sont probablement en équilibre avec ces PI ont une composition de Or<sub>80,7</sub>.Ab<sub>19,3</sub> et Or<sub>76,9</sub>.Ab<sub>22,6</sub>.An<sub>0,5</sub> respectivement.

Les résultats ainsi obtenus nous fournissent un intervalle de température allant de 770°C (pour l'échantillon UI1c) à 780°C, (pour l'échantillon F75). Ces températures sont légèrement supérieures à celles obtenues par le diagramme normatif Ab-An-Qz (685°C et 750°C respectivement, à 2Kb). Les écarts entre les deux couples de valeur sont probablement dus aux erreurs commises par application de chacune des deux méthodes.

### **II.3. LE METAMORPHISME**

## II.3.1. Le métamorphisme régional

Il est de type épizonal (de faibles température et pression) et est à l'origine du développement de la sér, de la Cht, de la Cal et parfois de l'Ab.

La schistosité est partout bien marquée, particulièrement dans les pelites. Les bancs calcaires sont parfois affectés par la schistosité et peu recristallisés. Dans, les bancs de quartzites, le métamorphisme régional se traduit par un boudinage qui affecte l'ensemble de la série jurassico-crétacée (Voir chapitre I.).

## II.3.2. Le métamorphisme de contact

### II.3.2.1. Introduction

Etudier une auréole de contact revient à mettre en évidence une succession d'assemblages stables de minéraux, caractéristique d'élévation de température à pression supposée constante, dans des roches favorables du point de vue de leur composition chimique.

Dans cette étude, nous ne considérerons que les formations gréso-pélitiques et les marbres dolomitiques. Les alternances schisto-calcaires (barrégiennes) se prêtent mal à l'étude du métamorphisme de contact, car dans ces roches il peut y avoir un contrôle local des réactions

métamorphiques de carbonatation par des circulations de fluides riches en eau, qui dilue le CO<sub>2</sub> (SONNET, P.1981). Or, l'H<sub>2</sub>O et le CO<sub>2</sub> jouent un rôle important dans l'équilibre des associations minérales au sein respectivement des pélites et des marbres. De plus, pour certaines roches, il est souvent difficile de faire la part entre les phénomènes purement thermiques et métasomatiques ; les diffusions, par exemple sont assez courantes au contact des pélites et des marbres (ZAHN, A.1987).

Dans le massif de Nador, l'intrusion granodioritique a induit un métamorphisme de contact dans les grésopélites et dans les calcaires qui se manifeste par la formation respectivement de cornéennes micacée et différents marbres dolomitiques.

## II.3.2.2. Le métamorphisme de contact dans les métapélites

Bien que les roches produites par l'effet thermique soient extrêmement perturbées par l'hydrothermalisme, on peut constater que l'évolution du métamorphisme prograde s'est propagée du Sud vers le Nord. En effet, l'auréole de contact est composée de cornéennes à Cht-Mst au Sud, qui se transforment progressivement en des cornéennes à Bt.

## II.3.2.2.1. Les cornéennes à chlorite et muscovite

Il est difficile de cartographier avec exactitude les limites à cause des terrils d'exploitation et des perturbations des terrains par les dykes qui les traversent.

Les cornéennes se trouvent à une distance d'environ 300m des intrusions granodioritique. Mécaniquement, elles sont peu résistantes au choc du marteau, et se débutent suivant leurs plans de clivages. La schistosité est bien visible et matérialisée surtout par la présence de minéraux argileux, de minuscules paillettes de muscovite (Mst) et de grains de Qz aplatis de 0,6 mm de long.

La Cht est plus diffuse et de couleur brune. la Py est le seul minéral accessoires visible, principalement dans la zone pauvre en minéraux argileux. Signalons que dans la zone plus

claire, il n'est pas exclu de trouver de l'Ab, mais l'origine, de ce minéral doit probablement être attribuée au métamorphisme régional.

## II.3.2.2.2. Les cornéennes à biotite

Elles sont les plus abondantes dans l'auréole de contact et s'étendent entre 100m à 300m environ de l'intrusion. Cette carapace métamorphique est en réalité un ensemble de cornéennes dont la Bt est le minéral ubiquiste.

En se rapprochant de l'intrusion, on constate une succession des transformations des faciès métamorphiques. On assiste au passage des cornéennes caractérisées par la paragenèse Cht + Bt + Mst (échantillons, AS4c, AS5c, A3S7s, BS2, ES12s,..) puis ... une zone caract,ris,e par l'association Bt + Fk + And (échantillons AS6, AS10,..), et ensuite, à une zone où la paragenèse est constituée de Bt + Mst + Fk + Cor (échantillons AS8, A3S1s..). Cette évolution reflète évidement le métamorphisme thermique progressif au cours duquel la roche devient compacte, très résistante au marteau, et présente des cassures conchoïdales.

Microscopiquement ces cornéennes ont conservé la schistosité des roches d'origine. L'ensemble des roches est composé d'une succession de lits sombres millimétriques à centimétriques et clairs. Ils sont constitués de Qz ovoïde associé à l'Ab, au Fk, et à l'Andalousite (And).

La zone micacée est riche en Bt et Mst, associés au Fk et à la cordiérite (Cord) relique. La détermination de cette dernière a soulevé de grandes difficultés, car elle est souvent retromorphosée et il ne subsiste que des minéraux d'altérations communément appelés pinnites (Pin), qui heureusement conservent la structure originale du minéral disparu (Fig. II.27A.).
Les analyses chimiques de certains minéraux dans une cornéenne à Bt type (AS8c), montrent que l'Ab est presque pure (Ab<sub>96</sub>.An<sub>2</sub>.Or<sub>2</sub>.), l'Or est relativement riche en Na (Or<sub>81</sub>.Ab<sub>19</sub>), la Mst est phengitique (Ph) avec un rapport Si/Al<sup>IV</sup> = 3,47, 1,26% de MgO et 1,11% de FeO ; enfin, une seule analyse dans une Bt métamorphique issue d'une cornéenne métasomatisée (US2) montre un rapport X<sub>Fe</sub> = 0,472 avec des teneurs relativement élevées (3%) en TiO<sub>2</sub> (Annexe II.4.3).

Les minéraux accessoires sont les tourmaline (Tm), Zr, Py, et Mt. Quand la coréenne est plus calcique, on rencontre également de l'Ep, de l'Ap, et du sph (échantillons AS1, A2S1..).

En dehors de l'altération, la calcite peut parfois devenir importante dans ces cornéennes ; la Cord n'a pas été observée.

Dans l'ensemble des cornéennes les minéraux d'altérations les plus abondants sont la Cal (souvent sous forme de veines) la Cht (en rosette ou de pseudomorphe) et la clinozoïsite (Cz).

Dans beaucoup de cornéennes on rencontre également des pyroxènes (A3S5s, A3S14s, A3S15c, A3I4s, ES2s..), des grenats (U3S4s, A3S6s, A3S11s, ES9s..) des amphiboles (ES1s,S3S1s..), des phlogopites (AS16c, AS2c,..), des pistachites (AS7c, TAS1,..), et des scapolites (US2, A3S4s, ES3s, ES10s, ES11s, ES12s,..). Tous ces minéraux, se présentent sous forme soit de veines, soit de fronts de réactions qui, contrairement aux minéraux d'origine isochimique, ne respectent pas la lithologie originale de la roche, invoquant ainsi la présence d'un fluide métasomatique. En conséquence, ces minéraux ne sont pas directement liés au métamorphisme de contact, mais plutôt au métamorphisme métasomatique, contrairement à ce qui a été dit jusqu'à présent par divers auteurs (JEANNETTE, A.1960; RHODEN, H.N. et ERENO, I.1963 ; JEANNETTE, A. et al. 1964 ; VILLAND, J-C.1977 ; DUFLOT, H. et al. 1984 ; KERCHAOUI, K.1986). Par ailleurs, la composition chimique de ces minéraux reflète un apport extérieur de matière, comme nous le démontrerons au chapitre III.

Il n'a pas été observé de wollastonite (Wo) qui avait pourtant été fréquemment décrite par VILLAD, J.C.(1977). Néanmoins, une seule analyse à la sonde dans une zone microcristalline de l'échantillon US2 (métasomatique) a fourni une composition proche de celle de la Wo (Annexe 4.3).

II.3.2.2.3. Faciès et conditions du métamorphisme

Les différentes cornéennes décrites précédemment (paragraphes II.3.2.2.1 et II.3.2.2.2) sont avant tout définies par leurs paragenèses (les minéraux en contact mutuels).

Quatre assemblages en présence du Qz et Pl ont pu être observés dans le massif de Nador dont l'évolution peut être suivie selon une direction grosso modo du Sud-Nord, qui corresponde à une élévation de température: (1) Cht + Mst (Phengite) ; (2) Cht + Mst + Bt ; (3) Mst + Fk + And ; (4) Bt + Mst + Fk + Cord (Fig. II.27A et B).

Ces transformations progressives se sont produites de façon isochimique, en réponse principalement aux variations de la température, de la pression et du potentiel de l'eau.

Dans le massif de Nador, la pression lithostatique, regnant au moment du développement de l'auréole de contact, peut être estimé à 600 bar environ, correspondant à un recouvrement de 2000m. Cette pression de charge (p totale) est considérée comme minimale et équivalente à la pression exercée par l'eau dans les pores de la roche (KERRICK, D.1974).



Dans le système pelitique de nombreuses réactions peuvent conduire l'apparition de la Bt ce qui entraîne un certain nombre de difficultés dans l'établissement d'équilibres correctement calibrés et facilement utilisables. Toutefois, la réaction chimique probable, qui serait à l'origine de la paragenèse (II.1) et qui a été suggéré par ERNST, W.G. (1963a) est la suivante:

#### Cht + Mst (Ph) $\Leftrightarrow$ Mst + Bt + Qz + H<sub>2</sub>O (II.1)

D'après, cet auteur l'apparition de Bt + Mst est plus favorisée à basse pression et à température croissante et vice et versa. Ceci est en accord avec les expériences de VELDE, B. (1967) qui confirme la diminution de la composition phengitique dans les micas à basse pression (ERNST, W.G.1963a), au fur et à mesure que la température augmente indépendamment de la composition de la roche (CIPRIANI, C. et al.1971), pour autant qu'il y existe suffisamment de Fe + Mg pour permettre la substitution du silicium dans le site tétraédrique (SONNET, P.1981).

On désigne par réaction chimique continue, lorsqu'elle subit l'influence de la solution solide (FeO-MgO, par ex) ; elle est discontinue lorsqu'elle est indépendante de cette solution solide (THOMSON, A.B.1976).

Contrairement à la précédente réaction, la seconde paragenèse a été bien étudiée. Elle a évoluée de manière réversible (WINKLER, H.G.F.1979), guidée par la réaction discontinue:

$$Mst + Qz \Leftrightarrow Fk + And + H_2O$$
 (II.2)

Le dernier auteur suggère pour cette réaction une température de 580°C à pression de 1000 bars. A la même pression EVANS, B,W.(1965b) trouve une température de 570°C mais, de 540°C à 600 bar, BOWMAN, J.R. et ESSENE, E.J.(1982) ont définie à 900 ± 300 bar un intervalle de température de 540°C à 570°C. Enfin, sur la Fig.II.28 nous avons port, les données de HELGESON, H.C. et al.(1978) et nous avons constaté, ainsi qu'à 600 bar, que la température serait de 530°C, ce qui est en bon accord avec les données précédentes.

La dernière paragenèse rencontrée à Nador a été engendrée par la réaction suivante:

 $Mst + Bt + Qz \Leftrightarrow Fk + Cord + H_2O$ (II.3)

Cette paragenèse est très importante car elle marque le passage du faciès à Hb au faciès à pyroxène (WINKER, H.G.F.1967; 1979). A 1 Kb, la température correspondante est de 595°C (Fig.II.28) ; cette température est déduite des moyennes des données de HAACK (dans WINKLER, H.G.F.1967). La température à 600 bars est de 580°C environ.

La réaction (II.3) dépend fortement du rapport FeO/MgO dans les minéraux présents et une augmentation, par exemple, de ce rapport dans les Cord augmente la température de stabilité de l'assemblage Cord + Fk (THOMSON, A.B.1976). Ainsi, lorsque le système est dépourvu de fer ( $X_{MgO} = 1$ ), on trouve, par extrapolation (Fig. II.28) une température de 500°C à 600 bar (SEIFERT, F. et SCHREYER, W.1976). Dans ces conditions, cette température correspondrait donc à la température minimale atteinte au cours de cette réaction. Dès lors, nous pouvons admettre que l'apparition de l'assemblage Cord + Fk a eu lieu à 600 bars dans le domaine compris entre 500°C et 580°C.



Il n'est pas étonnant de constater que cette réaction a eu lieu dans des conditions de pression et de température fort proches de celles définies par la réaction (II.2), puisque les deux

réactions marquent l'entrée dans le faciès à pyroxènes (WINKLER, H.G.F.1967 ; 1979 ; VERKAEREN, J.1974).

Par conséquent, nous considérons qu'à 600 bar la température maximale atteinte à Nador serait légèrement supérieure à 580°c et correspondrait donc au début du faciès des cornéennes à pyroxènes.

#### II.3.2.3. Le métamorphisme de contact dans les marbres dolomitiques

#### **II.3.2.3.1.** Description microscopique

Les observations microscopiques montrent que les différents marbres rencontrés présentent la même texture de recristallisation, caractéristique du métamorphisme isochimique. La taille des grains dépend de la nature du minéral. Ainsi, la Cal et la Dol ont une taille moyenne de 5mm. Outre l'Or, les silicates hydratés comme la trémolite (Tr) la phlogopite (Pht), la serpentine (Serp), et la Cht, ont des dimensions situées entre 1mm et 2mm. Par contre, les silicates anhydres comme le diopside (Dp) et la forstérite (Fo) sont toujours automorphes, avec une taille moyenne de 0,2mm. Le spinel (Sp) ne dépasse presque jamais 0,2 mm.

La phase hydrothermale est responsable des transformations observées des Fo en Serp, des Sp et des Pht en Mt (Fig. II.29).

Les analyses chimiques des minéraux, effectuées à la sonde, montrent des compositions variables. Ainsi, par rapport à la composition théorique de la Fo (Fo<sub>94</sub>.Fa<sub>6</sub>), le Sp, la Pht et la Serp (Antigorite) présentent une légère augmentation en FeO au dépend du MgO. Au contraire, le Dp a une teneur relativement élevée en MgO. Comparée à la composition théorique, la teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diminué dans les Sp mais a augment, dans la Serp et le Dp. Les minéraux opaques du métamorphisme isochimique sont constitués essentiellement de Py (Annexe II.4.3.).

II.3.2.3.2. Faciès et conditions du métamorphisme

Comme dans le cas des gréso-pélites, les minéraux présents dans les marbres reflètent, d'une part, les conditions thermiques du métamorphisme et, d'autre part, le rôle qu'a joué la phase fluide au cours de la décarbonatation.

L'évolution des différentes paragenèses dans les marbres impurs est généralement suivie dans le système CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (MOORE, J.N et KERRICK, D.M.1976 ; SUZUKI, K.1977 ; BOWMAN, J.R et ESSENE, E.J.1982).

Malheureusement, ce type d'étude ne permet pas de fixer d'une manière précise les conditions physico-chimiques du métamorphisme à cause de l'influence de la phase fluide. Cette dernière est principalement composée de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> et de ce fait, le diagramme T-XCO<sub>2</sub> se prête mieux pour Fig.r l'évolution des assemblages présents à pression fixe.

Ainsi, à Ptot=PH<sub>2</sub>O=500 ± 100 bar on a représenté sur la Fig. II.30 (HALL, D.L.1985) les différents équilibres effectivement observés, d'autres paragenèses susceptibles d'être rencontrées à Nador et également le chemin suivi au cours de l'élévation thermique correspondant aux différentes paragenèses rencontrées. Nous pouvons, ainsi, constater sur ce diagramme que l'apparition du Talc (Tc) amorce le début du métamorphisme par l'équilibre suivant d'après SLAUGHTER,J. et al.(1975):

 $3Dol + 4Qz + H_2O \Leftrightarrow Tc + 3Cal + 3CO_2$  (1)

avec  $XCO_2 < 0.5$  et  $T < 400^{\circ}C$ 

En réalité, cette réaction n'a pas été observée dans nos échantillons d'une manière individuelle. Tout au plus, avons-nous rencontré du Tc stable dans l'échantillon U3S1 mais, en présence de Qz de Dol de Cal et de Tr. Dès lors, l'apparition du Tc a probablement eu lieu en même temps que celle du Tr quoique indépendamment.



Cette, situation correspond probablement au point invariant (I) (BOWMAN, J.R. et ESSENE, E.J.1982). La réaction responsable de l'apparition de la Tr a également été proposée par SLAUGHTER, J. et al.(1974) :

 $8Qz + 5Dol + H_2O \Leftrightarrow Tr + 3Cal + 7CO_2$  (3)

avec  $0.5 < XCO_2 < 0.85$  et  $396^{\circ}C < T^{\circ} < 430^{\circ}C$ 

Dans des conditions physico-chimiques que approximativement les mêmes que précédemment a eu lieu l'apparition de la Pht (U3C4s) aux dépends de l'Or détritique par déstabilisation thermique. La réaction probable à l'origine de l'apparition de la Pht a été proposée par WILLIAMS JONES, A.E.(1981):

 $3Dol + Fk + H_2O \Leftrightarrow Pht + 3Cal + 3CO_2$  (2)

avec  $XCO_2 < 0.8$  et  $T < 430^{\circ}C$ 

On considère que la composition du fluide au début du métamorphisme est proche du point invariant (I) (Fig. II.30) Cette situation est possible surtout lorsque la roche a précédemment subi un métamorphisme de déshydratation, notamment un métamorphisme régional (HALL, D.L.1985).

L'absence de la Tr en présence de la Pht indique que le point invariant (II) (Fig. II.30) n'a pas été atteint. La composition de  $X_{CO2} = 0,84$  serait probablement un maximum atteint à ce niveau du métamorphisme thermique. L'occurrence de la Fo et du Sp aux dépens de la Cht (échantillons, AC2c, A3C3s, A3C4c) d'une part et l'absence d'autre part de la paragenèse Tr + Sp + Fo suggère que la réaction (19) (Fig. II.30) n'a probablement pas eu lieu et par conséquent l'évolution thermique passe plutôt à gauche du point invariant (VI) dans le sens d'une dilution du fluide en XCO<sub>2</sub> (Fig. II.30).

La réaction responsable de l'apparition de la Fo et du Sp est très bien connue et a été étudiée par plusieurs auteurs (RICE, J.M.1977 ; HELGESON, H.C et al.1978 ; WIDMARK, E.T.1980 ; BOWMAN, J.R et ESSENE, E.J.1982), elle obéit à l'équation :

 $Cht + Dol \Leftrightarrow Fo + Cal + Sp + CO_2 + H_2O$ (4)

avec  $XCO_2 < 0,45$  et  $T < 520^{\circ}C$ 

Ce stade, lorsque la température a augmentée de 50°C par rapport à la réaction précédente, elle correspond en même temps à une séquence de décarbonatation d'environ  $X_{CO2} = 0,35$ . La température de 520°C représente probablement le minimum thermique atteint, étant donnée l'absence de la Dol dans nos échantillons. Dès lors, le pic thermique dans les marbres serait probablement supérieur à 520°C.

Rappelant que dans les roches gréso-pélitiques on a obtenu un pic thermique au environ de 580°C. L'écart de températures obtenu entre les gréso-pélites et les marbres résulte probablement de l'incertitude dans la composition du fluide et de ce fait dans la détermination des conditions pysico-chimiques à l'aide du diagramme T-XCO<sub>2</sub>.

Une fois ce pic thermique atteint dans les marbres, l'évolution est régi non seulement par une diminution de la température mais, également, par une dilution encore importante du fuide au cours de laquelle la XCO<sub>2</sub> devient inférieure à 0,05. Dans ces zones appauvries en CO<sub>2</sub>, la Fo apparaît aux dépens du Dp suivant la réaction de SLAUGHTER, J. et al. (1974) :

$$Dp + 3Dol \Leftrightarrow 2Fo + 4Cal + 2CO_2$$
 (5)

avec  $0 < XCO_2 < 0.05$  et  $400^{\circ}C < T < 454^{\circ}C$ 

Dans notre cas la limite inférieure de XCO<sub>2</sub> au cours de cette réaction est de 0,02 environs puisque l'ultime stade de l'évolution se caractérise par l'apparition de Dp + Tr en absence du Qz et que la limite inférieure en CO2 pour l'équilibre de cette dernière paragenèse est de

0,018 environ. Dès lors, cette paragenèse est apparue à la faveur de la réaction proposée par SLAUGHTER, J. et al. (1974) :

 $Tr + 3Cal \Leftrightarrow 4Dp + Dol + CO_2 + H_2O$  (6)

avec 0,018 < XCO<sub>2</sub> < 0,05 et T < 450°C

Notons, que dans le domaine où les trois dernières réactions sont possibles, a également eu lieu la phase hydrothermale, notamment celle responsable de la serpentinisation et la transformation des Sp et Pht en Mt (WALTHER, J.V. et HELGESON, H.C.(1980). Par conséquent le fluide généré pendant cette phase est caractérisé non seulement par son rôle oxydant mais également par sa pauvreté en CO<sub>2</sub>.

# CHAPITRE III: LE METAMORPHISME METASOMATIQUE

« La nature des choses en général, la nécessité qui résulte de la constitution des choses, les lois dans la signification la plus étendue, sont les rapports qui dérivent de la nature des choses »

### MONTESQUIEU

### III.1.DEFINITIONS

### III.1.1. La métasomatose

La métasomatose, au sens large du terme se caractérise principalement par un échange (apport et/ou départ) de matières entre la roche et le milieu extérieur, le vecteur de cet échange est un fluide ; les échanges chimiques directs entre solides (par diffusion) sont extrêmement lents et peu significatifs, même à l'échelle géologique (FONTEILLE, M.1978).

Les assemblages de minéraux d'origine métasomatique se présentent théoriquement sous forme de zones monominérales, biminérales et/ou triminérales. Dans un tel système, le nombre de phases minérales est toujours inférieur au nombre de constituants. Entre ces différentes zones il existe une discontinuité chimique permanente (ZHARIKOV, V.A. 1970 ; SMIRNOV, V.I.1976 ; EINAUDI, M et al.1981 ; EINAUDI, M. et BURT, D. 1982 ; VANDER AUWERA, J.1988).

La disposition de ces zones dans les fractures est souvent symétrique. Contrairement aux paragenèses d'origine isochimique, lors d'une métasomatose, le système est ouvert et contrôlé non seulement par la température et la pression mais également par les potentiels chimiques des éléments non volatils (KORZHINSKII, D.S.1959). L'hypothèse fondamentale de la métasomatose introduite par KORZHINSKII, est celle de l'équilibre chimique local. Du fait du déséquilibre chimique entre la roche et le fluide qui la traverse, celle-ci subi des transformations irréversibles et l'équilibre n'est réalisé que dans un domaine élémentaire ; cet

équilibre est donc différent d'un point à l'autre et il y a un état d'équilibre mosaïque défini localement par tous les paramètres intensifs (température, pression, potentiel chimique) (VERKAEREN, J. 1974 ; DUBRU, M.1986).

L'importance et l'intensité des échanges au cours de la métasomatose sont régies par le processus petrogénétique dominant. Trois processus majeurs peuvent être invoqués: le métasomatisme de diffusion, de percolation et d'agitation, selon que le fluide est immobile ou en mouvement laminaire ou encore en turbulence, par rapport au solide qu'il traverse.

Au cours de la métasomatose de diffusion, la vitesse d'écoulement du fluide dans les fissures est inférieure à celle de la diffusion des constituants (KORZINSKII, D.S.1959; 1965; 1970; THOMPSON, J.B.1959; VIDAL, R.1969; BURT. D.1972; BRADY, J.B. 1975; FONTEILLES, M. 1978). La composition est constante car constamment renouvelée. Les constituants dans la charpente solide sont contr''lés par les phases minérales présentes. Tant que ces éléments sont localement et pour longtemps tamponnés, la diffusion de certaines phases minérales est amorcée ; elle induit un gradient de potentiels chimiques (de constituants donnés) entre la solution saturée dans les pores et la solution dans les fissures.

Ainsi, le phénomène de diffusion est déclenché dés qu'un gradient de potentiels chimiques est présent. Ces potentiels chimiques des constituants augmentent au fur et à mesure que l'on se dirige en direction de leur source.

La diffusion se caractérise également par la variation continue et graduelle de la composition des solutions solides des minéraux formés au cours de la métasomatose (SALEMINK. J. 1985). Généralement la métasomatose de diffusion produit des zones très peu épaisses, bien définies et rarement monominérales (DUBRU, M. 1986).

Dans la métasomatose de percolation, le fluide est en mouvement laminaire à travers la roche sous l'effet d'un gradient de pression.

Si le fluide n'est pas en équilibre chimique avec la roche, il réagit avec celle-ci. Dès ce moment, dans les zones réactionnelles se produisent simultanément la dissolution des anciens minéraux, devenus instables, et la cristallisation de minéraux métasomatiques plus stables.

Paradoxalement dans ce déséquilibre globale, un équilibre local prend naissance (KORZINSKII, D.S.1959) ; il se traduit par l'apparition d'une succession de zones monominérales différentes qui se propagent loin de l'ancien contact et aussi longtemps que les milieux restent chimiquement incompatibles (FONTEILLES, M.1978).

Contrairement à la diffusion, l'épaisseur des zones est généralement importante atteignant parfois quelques centaines de mètres. La limite entre ces zones peut être nette ou diffuse (HOFMANN, A. 1972).

Les caractéristiques principales de la métasomatose de percolation sont, d'une part, le développement d'états de déséquilibre chimique qui se perpétuent dans le temps tant que persiste le phénomène (FONTEILLES, M. 1978) et, d'autre part, l'activité (ou potentiel chimique) des constituants responsables de la métasomatose, qui, dans chaque zone, reste constante mais augmente brusquement au passage d'une zone à l'autre en direction de la source de ces constituants (fluide ou substrat). Les solutions solides peuvent rester constantes ou varier brusquement en fonction des conditions physico-chimiques imposées et de la vitesse d'écoulement du fluide (FLETCHER,R.C. et HOFMANN,A.W. 1974). Par contre, dans la diffusion, les zones sont en équilibre de part et d'autre d'un front et l'activité des constituants dans chaque front augmente progressivement au fur et à mesure qu'on s'approche de leur source et vice versa. En outre, dans la métasomatose de percolation les zones de réactions peuvent mettre en contact des paragenéses incompatibles (SALEMINK, J. 1985).

En métasomatose d'agitation (LINDGREN, W.1933 ; NORTON, D. et CATHLES, L.M. 1973 ; SALEMINK, J. 1985), le gradient de pression ou éventuellement de température est

suffisamment important pour que le mouvement du fluide dans les fractures et les accidents ait un régime turbulent.

Si l'équilibre local est maintenu et les vitesses de réactions sont rapides, il se produit au contact du fluide simultanément des dissolutions et des cristallisations de nouveaux minéraux (SALEMINK, J. 1985).

Dans cette métasomatose d'agitation, les compositions chimiques des minéraux et des solutions solides restent constantes tout au long du processus, car le fluide est constamment renouvelé.

En absence de la diffusion et de la percolation, ce type de métasomatose se caractérise, en outre, par la présence d'une seule zone de réaction, qui peut être monominérale ou biminérale.

En réalité, il existe souvent dans la nature une transition entre les différents mécanismes métasomatiques ; le type de métasomatose qui sera prépondérant dépendra de la perméabilité de la roche, du gradient de pression dans le fluide et de la vitesse d'écoulement du fluide.

D'autre part, suite aux travaux classiques sur les mécanismes de la métasomatose, KORZINSKII, D.S. (1959) distingue deux types principaux de constituants : les constituants parfaitement mobiles (Cm) dont les potentiels chimiques sont imposés de l'extérieur du système au même titre que la température et la pression, comme paramètres intensifs et facteurs d'équilibre, et les constituants inertes (Ci) dont les potentiels chimiques sont, au contraire, tamponnés par l'assemblage minéral dans lequel ils apparaissent et donc fixés à l'intérieur du système. Parmi ces derniers, on peut distinguer :

 les constituants inertes déterminants qui sont ceux dont les relations mutuelles déterminent la variété minéralogique de la paragenése ; - les constituants parfaitement inertes (ou indifférents) qui n'interviennent pas dans la métasomatose ;

- les constituants isomorphes qui sont ceux qui se substituent aux autres constituants sans modifier la paragenèse minérale ;

- les constituants en excès qui sont présents dans presque tous les minéraux des paragenéses, soit combinés avec un constituant parfaitement mobile, soit exprimés en minéral commun à toutes les paragenéses (KORZINSKII, D.S.1959. THOMPSON, J.B. 1959; 1970).

Par ailleurs, la règle des phases de GIBBS stipule que le nombre des phases (P) est fixé, d'une part, par le nombre des constituants (C) dans une roche donnée, additionné des deux facteurs physiques principaux (pression et température) et, d'autre part, par le nombre des degrés de liberté (V) qui représente le nombre de paramètres intensifs. Dans un système fermé, l'équation de cette règle a pour forme générale :

 $V + P = C + 2 \qquad (III.1)$ 

Si la composition chimique d'un système fermé est fixée, le potentiel chimique de tous les constituants non volatils est également fixé. Dans ce cas, le degré de liberté est nul et le nombre maximum de phases qui peuvent coexister sera égale à C + 2.

Or, dans les systèmes géologiques, il est tout à fait courant que la pression et la température varient indépendamment (dans les limites d'un domaine donné). Si dans ce cas, on attribue la valeur deux au degré de liberté, on aboutit à la règle de phases de GOLDSHMIDT :

### P = C (III.2)

Cependant, dans un système ouvert, la composition chimique de la roche subit des modifications en réponse aux interactions entre le fluide métasomatique et la roche.

Lorsqu'un élément passe à l'état mobile, le système acquiert un degré de liberté de plus et le potentiel chimique du constituant mobile n'est plus contrôlé par l'assemblage minéralogique mais est imposé de l'extérieur au système. Dans ce cas, le potentiel chimique mobile (Um) est un paramètre intensif, externe au système au même titre que la pression et la

température. Ces paramètres peuvent varier indépendamment l'un de l'autre sans modifier la composition minéralogique de l'assemblage dans son domaine de stabilité. Par conséquent, le nombre de degré de liberté vaut V =  $C_m$ +2 et le nombre des constituants C =  $C_i+C_m$ . Dès lors, la règle des phases de GIBBS devient :

$$(C_m+2) + P = (C_m+C_i) + 2$$
  
d'ou  $P = C_i$  (III.3)

Le nombre maximum de phases qui peuvent coexister au cours de la métasomatose est défini par le nombre de constituants inertes dans le système. Ceci explique pourquoi le nombre de phases métasomatiques est souvent réduit, notamment dans les Skarns.

### III.1.2. Terminologie

Plusieurs roches d'origine métasomatique sont communément appelées à tort ou à raison des Skarns.

Il semble qu'à l'origine, ce terme a été emprunté au jargon des mineurs suédois de Persberg et ne désignait qu'un assemblage de silicates calciques sans valeur (la gangue du minerai de fer) (GEIJER, P. et MAGNUSSON, N.H. 1952 ; PHAN, K.D. 1969 ; BURT, D. 1972). Dès lors, de terme skarn dans son sens primitif, n'impliquerait aucune hypothèse sur l'origine des silicates et leur mode de formation ni même sur les minéralisations qui leurs étaient associées.

Actuellement, skarn est le nom donné aux roches métasomatiques développées aux dépends de roches carbonatées ; ils sont généralement constitués de silicates de Ca, Fe, Mg, et Al; sont caractérisés par une granulométrie grossière (comparée à celle des cornéennes) et surtout par leurs associations à des gisements de Fe, Cu, Zn, Pb, W, Mo, Sn, Au, B, Be (ZHARIKOV, V.A. 1970 ; PHAN, K.D. 1969 ; BURT, D. 1972 ; EINAUDI, M. et Al 1981).

Ces gisements étaient jadis appelés de contact (COTTA, B.V.1864), de Skarn (TORNEBORHN, A.E. 1875), de métamorphisme de contact (GRODDECK, A.V.1879), de pneumatolyse (VOGT, J.H. L.1895) de métasomatose de contact (LINDGREN, W. 1905), de tactites (HESS, F.L. 1919) et pyromètasomatiques (LINDGREN, W. 1922). Parmi ces noms, le terme skarn s'est actuellement imposé et est de plus en plus fréquemment utilisé. Les termes pyrométasomatisme et métasomatisme de contact sont encore rencontrés chez certains auteurs anglo-saxons et russes respectivement.

Si la métasomatose se fait sans apport notable de substances extérieures et plus spécialement si en plus, la série sédimentaire initiale est calcairo-schisteuse ; on parle alors de skarnoïdes (RUDNIK, V.A. 1961 ; PHAN, D.K. 1969 ; ZHARIKHOV, V.A. 1968 ; VIDAL, R. et HEWITT, D.A.1973 ; HARRIS,N.B. et EINAUDI, M.T. 1982 ; BURT , K.J. 1982) ou, éventuellement de skarn de réaction (BROCK, K.J. 1972 ; EINAUDI M.T. et al. 1981) ou encore de skarn bimétasomatiques de diffusion (KORZINSKII, D.S. 1965 ; 1970) ou enfin, de bandes à silicates calciques (VIDAL, R.1969 ; VIDAL, R. et HEWITT, D.A. 1973).

Dans la présente étude, ces différents termes seront définis et employés en fonction de la nature de la roche métasomatisée. Ainsi, on utilisera le terme skarn pour désigner tout assemblage métasomatique calco-silicaté ou magnésio-silicaté dans une roche carbonatée quel que soit le mécanisme de la métasomatose (par diffusion, percolation et/ou agitation).

Le terme minerai de skarn inclus la minéralisation associée à la métasomatose, mais indépendamment de la nature du substrat.

D'autre part, on désignera par skarnoïdes le résultat de la métasomatose dans toute roche sédimentaire alumino-silicatée quelque soit le mécanisme de cette métasomatose. Ces roches du fait de leur aspect rubané et de leur paragenèse assez semblable à celle des cornéennes risquent d'être confondues avec ces dernières. Toutefois, les skarnoïdes se caractérisent par la taille des minéraux, relativement grande comparée à celle des cornéennes, et par la présence de zones minérales à nombre réduit de phases

métasomatiques (P≤3). En outre, les différentes zones sont souvent sécantes aux plans de stratification de la roche originale.

Enfin, on réservera le terme endoskarn à toute roche intrusive qui a subi la métasomatose calco-silicatée ou magnésio-silicatée quel que soit le mécanisme de celle-ci.

# III.1.3. Classification

Bien que les classifications des skarns soient communément axées sur l'abondance du métal exploité (ZHARIKOV, V.A.1970 ; BURT, D.1972 ; SMIRNOV, V.I.1976 ; EINAUDI, M.T. et al. 1981 ; KWAK, T.A.P. 1987), d'autres classifications ont aussi été suggérées.

Sur base de la composition chimique, certains auteurs distinguent les skarns calciques des skarns magnésiens (KORZHINSKII, D.S. 1964 ; ZHARIKOV, V.A. 1970 ; 1991 ; EINAUDI, M.T.et al. 1981 ; et BURT, D.M.1982) ou encore établissent leur classification suivant l'état d'oxydation des minéraux des skarns (EINAUDI, M.T.et al. 1981 ; KWAK, T.A.P. 1987) ou suivant l'origine de l'intrusion (SHIMAZAKI, H. 1980) ou enfin, suivant la position des skarns par rapport à l'intrusion ; dans cette dernière classification, les skarns sont classés en proximaux ou en distaux (MEINERT, L.D. 1980b).

Bien que les classifications fondées sur l'état d'oxydation des skarns soient jusqu'à présent les plus discriminantes, elles sont partielles, car limitées aux skarns à W, Mo et Sn.

On pourrait les étendre à l'ensemble des skarns et distinguer deux classes , les skarns de type oxydés (O) et les skarns de type réduits (R) dont les caractéristiques sont résumées sur le tableau III.1.

Il faut, cependant, noter que dans beaucoup de cas, cette classification théorique reste virtuelle du fait de la complexité engendrée par la métasomatose et les superpositions des différentes catégories de skarns au cours de leur évolution.

 Tableaux III.1.Classification fondée sur l'état d'oxydation des skarns.

SKARNS DE TYPE OXYDÉ (O)		SKARNS DE TYPE RÉDUIT (R)
Minéraux transparents		
- Grenats :	- Ad 70 à 100 %	- Ad 10 à 30 %
	-Sp 0à 10%	-Sp 5à 40%
- Pyroxènes :	- Hd 10 à  30 %	- Hd 70 à 100 %
	-Jo0à 10%	-Jo 5à 20%
- Amphiboles :	- Riche en Mg	- Riche en Fe <sup>2+</sup>
- Olivines :	- Riche en Fo	- Pauvre en Fo
- Epidotes :	- Pst, Clz	- Allanite (All)
- Chlorites;	- Serp, Mg-Cht	- Fe <sup>2+</sup> - Cht
Minéraux opaques		
	- Mt; Ht; Py; Cpy;	-po ; ilvaite;
	-Bismuthinite(Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	-Bismuth,(Bi)
	-molybdenite(MoS <sub>2</sub> )	-Spht, Ga
Paramétres		
+ fO <sub>2</sub> :	- élevée	- faible
+ X <sub>Fe3+</sub> :	- > 0,3	- < 0,3 (KWAK,A.T.P 1987)
+ X <sub>Mn</sub> :	- faible	- élevée
$+\frac{X_F}{X_F}$ :	- faible	- élevé
X <sub>OH</sub>		
$+\frac{X_{Mg}}{X_{Mg}}$	- élevé	- faible
X <sub>Fe</sub>		
$+\frac{Eu^{2+}}{Eu^{3+}}$ :	-faible	- élevé
+ ∆S <sup>4</sup> :	- positive	- négative (EINAUDI,M.T. et al 1981)
+Inclusions	-rares et pauvres en	- abondantes et fluides et riches en $CH_4$
Carbonées :	CH <sub>4</sub> et N <sub>2</sub>	et N <sub>2</sub>
		- type I et S (EINAUDI, et BURT,D. 1982)
+ Granitoïdes:	- type I	- Série à IIm
	- Série à Mt	

**III.2. PETROGRAPHIE DES DIFFERENTES FORMATIONS METASOMATIQUES** 

# **DE NADOR**

La métasomatose dans le massif de Nador a affecté non seulement les roches carbonatées mais également la granodiorite et les gréso-pélites. En conséquence, le résultat des échanges de matière entre le fluide et ces différentes formations géologiques est la présence de SKARNS (SK), ENDOSKARNS (ESK) et SKARNOIDES (SKD), rencontrés dans le massif.

### III.2.1.Les endoskarns

### III.2.1.1. Description

On rencontre ces roches dans les microgranodiorites et les aplites. Trois catégories d'endoskarns peuvent être distinguées :

- les endoskarns primaires, généralement massifs à l'échelle microscopique, sont composés de minéraux anhydres notamment Cpx et Gr (Fig. III.1 A et B).

On les rencontre dans la carrière Ouest de Ouiksane (U3I2s) au Nord de la carrière d'Axara et près de la zone de Chérif dans la région de Sétolazar (annexe II.1). Parfois, les Gr sont absents et les roches ne contiennent que le Cpx comme seul minéral anhydre (échantillons, A3I5c, et S3I3s).

Les endoskarns secondaires, généralement veineux, sont plutôt composés de minéraux hydratés. Il s'agit de veines de Sc (S3I1s), de Pht et Pst (A3I5c), de Cpx et Act (S3I3s) et de Pst et Cal (A3I1s). Ces différents endoskarns sont respectivement représentés sur la Fig. III.2.



- il est très fréquent de rencontrer dans les mêmes échantillons des endoskarns secondaires superposés aux primaires ; ils forment une troisième catégorie et sont distingués comme mixtes. Ainsi dans l'endoskarn à Cpx et Act, on rencontre non seulement des veines d'Act pur traversant la zone à Cpx, mais également des veines de Cpx qui sont probablement postérieures à l'endoskarn primaire (ou phase anhydre) mais pas nécessairement contemporaines à l'endoskarn secondaire (ou phase hydratée) (Fig. III.3A). Il existe d'autres cas, entrant dans la même catégorie, en particulier la superposition d'une zone à Act et Ht à une zone grenato-pyroxénite (Fig. III.3B). Enfin, signalons que dans l'échantillon A3I5c nous pouvons observer que les veines à Pht, qui traversent la zone à Cpx, se présentent à la fois sous forme isolée (Fig. III.3) ou associée aux Pst, Qz et Cal (Fig. III.3D). Cette roche très complexe n'a été rencontrée qu'au Nord de la carrière d'Axara, au niveau 315 m, où elle se présente à l'affleurement en bande mince (épaisseur moyenne 50 cm), intercalée entre l'intrusion granodioritique et la minéralisation.

Macroscopiquement, les endoskarns primaires sont de couleur verdâtre à cause du pyroxène, alors que la partie où le grenat prédomine est brunâtre.

Dans les endoskarns secondaires et mixtes, la couleur verdâtre est beaucoup plus prononcée à cause de la présence de Cht, Pht, Pst etc.

A l'échelle du massif, les endoskarns primaires sont spatialement situés en dessous des endoskarns secondaires et mixtes.

Les coupes géologiques réalisées sur pratiquement l'ensemble du massif de Nador (leurs orientations sont indiquées dans l'annexe II.1) montrent que les endoskarns à Gr et Cpx se situent entre 180 m et 240 m au dessus du niveau de la mer dans la région de Ouiksane et d'Axara (Fig. III.4 et 5), alors qu'à l'Est dans la région de Setolazar, ils sont beaucoup plus profonds, jusqu'à 90 m en-dessous du niveau de la mer (Fig. III.6). Dans la même région les endoskarns à Gr et Sc sont situés à 30 m au-dessus du niveau de la mer.











## III.2.1.2. La minéralogie

A l'exception peut-être des scapolites tous les minéraux présents dans les endoskarns sont communs, quoique différents de point de vue textural et géochimique, des minéraux de leurs substrats granodioritiques.

Les minéraux caractéristiques sont les Cpx, Gr, Sc, Hb, Pht, Pst et Cal ; les minéraux opaques sont les py, Mt et Ht.

- LES CLINOPYROXENES par leurs compositions se situent entre le Dp et la ferro-Salite (Fig. III. 7A).

Ils sont de couleur verd*f* tre, souvent automorphes, leur composition chimique varie entre Dp95 Hd5 et Dp46 Hd53 ; les compositions proches de la première se rencontrent dans les endoskarns secondaires (A3I5S, S3I1s) tandis que celles proches de la seconde dans les primaires (U3I2s) (Fig. III.7B).

La teneur maximum en johansenite (Jo) est de 3,26% dans (U3I2s). Les Cpx de petite taille sont souvent des ferro-salites et sont soit disséminés dans la matrice de la roche et en inclusions solides dans les plagioclases (PI), soit sous forme de veines (Fig. III.3A). Il s'agit probablement des Cpx secondaires, déjà signalés auparavant.

Le Cpx est le résultat de la première transformation liée au processus métasomatique affectant le substrat granodioritique (Zone externe) ; cette transformation est concomitante à la déstabilisation des Bt et des Hb (Fig. III.8A et B).

Enfin, signalons que les Pl associés aux Cpx de l'endoskarn à Pht et Pst sont particulièrement riches en Mg, dont la teneur varie entre Dp 95 et 70.

- LES GRENATS sont jaunâtres et automorphes. Ils se caractérisent surtout par leur zonage qui est composé d'une alternance de zones isotropes et anisotropes, parallèles aux faces des cristaux.

Ce zonage est probablement lié au rapport en  $\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}$  dans les grenats (VERKAEREN, J.

1971). Cette hypothèse est corroborée par des observations plus récentes qui montrent que les grenats isotropes sont souvent purs (BROCK, K.J. 1972; ENAUDI, M.T. 1977; UCHIDA, E et HYAMA, J.T.1982; KATO, Y.1991) et que les anomalies optiques des grenats sont liées au degré du désordre en fonction de la distribution du Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>- Al<sub>2</sub>0<sub>3</sub> dans le réseau (NAGAI, Y 1981; JAMTVEIT, B. 1991).

Généralement, on attribue la variation du rapport  $\frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}$ à des oscilations du potentiel chimique de ces éléments dans la solution (VERKAEREN, J. 1971).

Récement, JAMTVEIT, B. (1991) a attribué la zonation des grenats aux changements de densité du fluide et de la cinétique. Ces deux changements sont respectivement causés par la sursaturation et par la vitesse du transport de la matière dans le fluide (JAMTVEIT, B. 1991). Une diminution, par exemple, de la densité favorise le pôle grossulaire.

Le mécanisme à l'origine des ces variations reste encore obscur ; cependant, une dualité entre le thermométamorphisme et la métasomatose est probablement responsable de cette oscillation. Cette dualité se manifeste dés que l'apport en fer à travers les fractures par la solution métasomatique se réduit où s'arrête, par *«auto-imperméabilisation »* (MARINELLI, G. Comm pers.). Le potentiel chimique du fer est plus élevé au départ dans les grenats. A mesure que l'apport de fer diminue, le potentiel chimique de Al<sub>2</sub>0<sub>3</sub> augmente en même temps et devient prépondérant dans les grenats, mais cette fois par thermométamorphisme. Le cycle peut se reproduire avec la réouverture des fractures.





Dans les endoskarns primaires à Gr et Cpx, des analyses à la sonde d'un grenat zoné intact (U3I2s) ont montré les compositions moyennes suivantes Ad<sub>69</sub>.Gs<sub>30</sub>.Sp<sub>1</sub> au centre, Ad<sub>74</sub>.Gs<sub>25</sub>.Sp<sub>1</sub> en periphérie. Au sein du même échantillon, d'autres



grenats sont constitués d'une partie centrale à composition purement andraditique (Ad<sub>99</sub>), alors qu'en bordure, ils s'enrichissent en Gr (Ad<sub>74</sub>.Gs<sub>22</sub>) (annexe II.43).

Ainsi, nous constatons que des variations importantes de composition se produisent non seulement entre les endoskarns primaires et mixtes mais également au sein d'un même échantillon. Ce phénomène résulte probablement de l'effet *«d'auto-imperméabilisation ».* 

De l'ensemble des analyses, il ressort que les grenats des endoskarns se situent plutôt vers le pôle andraditique (Fig. III.9). La formation des grenats est postérieure à celle des Cpx et se réalise principalement à leurs dépends (Fig. III.1A et B).

Par rapport au substrat, la zone monominérale des grenats, lorsqu'elle est visible, succède à celle des Cpx et elle occupe la partie centrale des veines (zone interne). L'altération fréquemment rencontrée des grenats est en Cht (Chamosite) et en Cal ; parfois, ils se transforment en Act, Mt, Ht et Pst.

- LES SCAPOLITES sont incolores et de grande taille (2 mm environ). Elles forment souvent des zones monominérales et entourent aussi souvent tous les minéraux antérieurement formés (Fig. III. 2A). Elles correspondent au dipyre (Di) et leurs compositions chimiques sont homogènes et équivalente à 74% de marialite<sup>3</sup>.

Les Sc se forment principalement aux dépens des plagioclases. La zone monominérale des Sc est presque dépourvue de plagioclases et l'origine du minéral est trahie par des reliques à peine visibles. Par contre, des reliques de Cpx, Hb et Gr sont visibles ou même parfaitement intactes. La majorité des ferromagnésiens sont altérés par la Cht et occupent surtout les minuscules cassures et clivages des Sc (Fig. III.2A). Ajoutons que, la calcification des Sc est l'altération la plus fréquente.

- LES HORNBLENDES sont vertes, avec un pléochroïsme intense et une texture fibreuse, caractéristique des Hb métasomatiques (Fig. III.3B). Leur composition chimique est très variable suivant les différents endoskarns ainsi qu'au sein même d'un échantillon.

Selon la classification de LEAK, B.E.(1978), la composition de ces Hb varie entre celles de la ferro-pargasite (Fpg) et de la ferro-actinolite (Act) en passant par la ferro-hornblende ((Fe-Hb) (annexe III.4.3).

Dans l'endoskarn primaire l'analyse d'une Hb massive et intacte (échantillon U3I2s) a donné une composition edenitique au centre, mais Mg-Hb en bordure. Il est probable que les Hb

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> La solution solide des scapolites est entre la marialite (3NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.NaCl) et la méionite (3CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.CaCO<sub>3</sub>).
d'origine magmatique soient restées stables au cours de la métasomatose pendant laquelle ces Hb se sont enrichies en Mg. Cet enrichissement témoigne d'une élévation de la fO<sub>2</sub> (VAN MARCKE DE LUMMEN, G. 1983 ; SALEMINK, J. Comm pers.), notamment lors de la métasomatose.

L'altération la plus courante de ces Hb les transforme en Cht (Chamosite) et également en Cal, lorsque la carbonatation est intense (Fig. III.2D).

- Les PHLOGOPITES n'ont été rencontrées que dans un seul échantillon (A3I5c) sous forme massive et automorphe ou en cristaux très fins et xénomorphes ; les deux formes sont intimements liées. Leurs couleur et pléochroïsme varient principalement dans les teintes vertes (Fig. III.3D).

L'analyse chimique d'une Pht massive donne un rapport élevé en  $\frac{Mg}{Fe}$  = 3.59 et une teneur relativement faible en Ti <sub>atomique</sub> = 0,15. Les veines de Pht sont soient monominérales, mais peuvent aussi contenir du Qz et de la Cal ou des Cht, Cal et Py.

La Pht massive est associée aux Cpx et Pst. Sa position spatiale par rapport aux substrats est externe (près du contact) ou «relativement interne » (Fig. III. 3 C et D). Chronologiquement, les veines de Pht se sont formées après la zone à Cpx, mais avant la formation des veines à Pst et des veines à Cal.

Les Cpx et Hb (relique) sont les principaux minéraux dont dépend la formation du Pht (Fig. III.8B).

L'altération des Pht est rare mais, lorsqu'elle existe, elle se fait en Cht.

- Les EPIDOTES sont peu abondantes dans les endoskarns ; leur présence est plus marquée dans l'endoskarn à Cpx, Pht et Pst.

Microscopiquement, elles sont sous forme massive, automorphes et/ou en veinules. Elles sont caractérisées par leurs couleur et pléochroïsme dans les teintes jaunes.

L'analyse chimique d'une épidote massive, associée à la Pht dans l'échantillon A3I5c, donne 35% Pst.

Les épidotes sont souvent liées aux Plagioclases et aux Cpx dont ils dérivent. Dans certaines veines (échantillon S2I3s) l'Epidote est associé à l'Act et la Cal.

 Les CHLORITES sont des minéraux ubiquistes de couleur verte à structure microscopique fibreuse. Elles se présentent en rosettes lorsqu'elles occupent les vides intergranulaires ; sinon elles prennent la forme des minéraux pseudomorphosés. Ces derniers sont généralement des ferromagnésiens.

Leur composition chimique est homogène  $0.6 < X_{Fe} < 0.7$ ; elles appartiennent au groupe de la chamosite et sont classées parmi les brunsvigites (Bgt) (HEY, M.H. dans DEER, W.A et al.1982

- Les CARBONATES se présentent sous forme de veines ou de remplacement. C'est de la Cal presque pure à teneur en FeO, MgO et MnO faible, inférieure à 2% en chacun de ces oxydes. On rencontre occasionnellement des carbonates contemporains des minéraux anhydres, mais ils sont beaucoup plus abondants quand ils sont associés aux minéraux hydratés.

Le QUARTZ est peu fréquent comme minéral secondaire dans l'ensemble des endoskarns
; on le trouve en faibles proportions dans les interstices des minéraux métasomatiques.
Lorsqu'il existe, il est de forme légèrement arrondie, et de taille plus petite que le Qz d'origine magmatique.

- Le SPHENE et l'APATITE sont des minéraux accessoires, réputés stables tout au long du processus métasomatique.

Pourtant, on constate que dans certains cas le Sph est également calcifié, notamment dans l'endoskarn à Cpx, Pht et Pst. Par contre, l'Ap est toujours intacte et, dans l'endoskarn à Gr

et Cpx, elle est relativement abondante à la fois sous forme automorphe et xénomorphe, à bordure arrondie. Sa taille peut atteindre 2,4 mm.

- Les MINERAUX OPAQUES varient selon la nature de l'endoskarn ; ainsi, on recontre la Mt et la Py dans l'endoskarn primaire à Cpx et Gr, dans la partie interne des veines (Fig. III.1A) et dans les interstices des Gr. La Mt est plutô xénomorphe alors que la Py est automorphe.

Dans l'endoskarn mixte à Gr, Cpx et Act on ne rencontre que l'Ht lamellaire, dans la partie interne de la veine et l'espace intergranulaire (Fig. III.3B). L'endoskarn à Cpx, Pht et Pst ne contient que de la Py comme minéral opaque.

# III.2.1.3. La géochimie et les transferts qualitatifs de matière.

Les éléments majeurs et mineurs ont été analysés dans quatre échantillons. Ils s'agit de U3I2s, A3I5c, S3I1s et S3I3s qui représentent respectivement les endoskarns à Gr et Cpx, à Cpx, Pht et Pst, à Gr et Sc, et à Cpx et Act.

L'objectif de cette étude géochimique est d'observer la variation des éléments de l'ensemble des endoskarns par rapport aux substrats granodioritique frais.

# III. 2.1.3.1. Le comportement des éléments majeurs

Pour rendre compte du comportement des différents oxydes au cours de la formation des endoskarns, nous avons pris comme référence l'oxyde CaO (présent dans presque tous les minéraux métasomatiques des endoskarns) car il traduit le mieux l'évolution du processus métasomatique entre le substrat et l'endoskarn .

Les diagrammes binaires des différents oxydes en fonction du CaO montrent que les teneurs en SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O et TiO<sub>2</sub> accusent une diminution globale dans les endoskarns, comparée à celles du substrat. Cette diminution peut être simplement due au type de représentation (pourcentage relatif des éléments). Un apport en éléments mobiles peut modifier le rapport de tous les éléments présents, notamment du TiO2 et de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réputés immobiles (VERKAEREN, J. 1971 ; NESBIT H.W. 1979 ; FONTEILLES, M. 1978 ; VAN MARCK DE LUMMEN, G.1983 ; MIDDELBURG, J.J. 1988). La diminution de la teneur en Na<sub>2</sub>O est probablement réelle, puisque les plagioclases deviennent plus basiques dans les différents endoskarns (annexe II.4.3).

L'écart important observé pour la teneur en silice, comparée à celle du substrat est ambigu car, sous le microscope, il n'a pas été observé de diminution importante de la quantité de Qz ou d'autres silicates, présentent dans les endoskarns, à moins que cet écart soit également relatif (Fig. III.10A, B, C et D). Le comportement des autres éléments majeurs dépend étroitement de la nature de l'endoskarn et donc de sa paragenèse.

Ainsi, les teneurs en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et MnO augmentent au cours du processus métasomatique dans l'endoskarn à Gr et Cpx (Fig. III.11A et B et Fig. III.12C), qui est induit par la présence relativement importante de Gr, Mt et l'Ap. Cette augmentation reflète également des conditions plus oxydantes (VAN MARCK DE LUMMEN, G. 1983 ; PARAK, T.1985). Dans l'endoskarn à Cpx, Pht et Pst, la teneur élevée en Fe<sup>3+</sup> est plut"t due à la présence importante de Pst.

Les augmentations des teneurs en FeO, MnO, MgO et K<sub>2</sub>O par rapport à celles du substrat sont aussi étroitement corrélées à la présence de l'Act, des Gr, de la Pht et du Fk respectivement dans les endoskarns à Gr et Act, à Cpx, Pht et à Gr et Sc (Fig. III.12A, B, C et D).

Nous constatons, que la majorité des éléments ont des teneurs tamponnées par les paragenèses des différentes endoskarns. Cette mobilité est néanmoins inégale d'un élément à l'autre et ce dans l'ensemble des endoskarns. En outre, nous verrons lors de l'étude du bilan chimique quantitatif, que pour certains éléments cette mobilité n'est qu'apparente.



III.2.1.3.2. Le comportement des éléments mineurs

Pour caractériser de façon qualitative les variations des différents éléments mineurs au cours des transformations métasomatiques, le procédé reste le même que pour les éléments majeurs. Notre choix d'élément repère s'est porté sur le Sr en tant qu'élément se substituant au Ca et pouvant donc bien refléter l'inertie des éléments lors de la formation des endoskarns.

Les diagrammes binaires réalisés pour certains éléments montrent que leur comportement dépend plutôt de la nature de l'endoskarn tant pour les éléments liés aux minéraux transparents (Fig. III. 13) que pour ceux liés aux minéraux opaques (Fig. III.14). Ainsi, à l'exception de l'As dont la teneur dans l'ensemble des endoskarns augmente légèrement par rapport aux substrats, on constate une diminution concomitante des teneurs en Ga, Sc et Rb dans les endoskarns U3I2s et S3I3s, qui ont été appauvris en feldspaths, par rapport aux substrats. Par contre, la présence en quantité importante de Fk dans l'endoskarn à Gr et Sc est à l'origine de l'enrichissment en Ba.

L'apport du W, qui enrichit les endoskarns par rapport aux substrats, est probablement dû au fait que cet élément peut visiblement exister sous forme d'inclusions de scheelite dans les Gr (SALEMINK, J. 1985) ou dans le Sph (KWAK, T.A.P.1987).

Ainsi, selon les diagrammes, des éléments tels que les Ga, Rb et Sc ont été en partie lessivés, alors que le Ba et le W ont été apporté dans certains endoskarns (Fig. III.13 et 14). Parmi tous ces éléments, l'As est le plus mobile, tandis que la quantité de Nb, Pb et Zn n'a presque pas varié au cours des transformations métasomatiques.



### III.2.1.4. Les transferts quantitatifs de matière.

Etablir un bilan consiste à évaluer l'importance des transferts de matière lors de la formation des différentes roches métasomatiques et donc à préciser les éléments «importés » et «exportés » par référence à la roche du départ, au cours des transformations métasomatiques.

Pour cela, il est nécessaire de disposer d'un point de comparaison commun à chaque zone ou à chaque roche métasomatique ou éventuellement colonne métasomatique (qui comprend l'ensemble des zones métasomatiques successives, depuis le substrat jusqu'à la zone interne).

Ce point de référence est soit obtenu en utilisant un volume unitaire de roche, en supposant que les transformations se soient réalisées à volume constant, soit en utilisant comme référence un élément «*immobile* » (dont la quantité n'a pas varié) au cours de l'ensemble des transformations (VAN MARCKE DE LUMMEN, G. 1983 ; CHELLETZ, A.1984 ; VANDER AUWERA, J. 1988; MIDDELBURG, J.J. et al.1988).

**III.2.1.4.1.** Le bilan chimique à volume constant.

Les transformations à volume constant sont encore contestées. Si beaucoup d'auteurs estiment que les transformations métasomatiques s'effectuent sans variation de volume (LINDGREN, D.S. 1918 ; GARDNER, L.R et al.1978), d'autres affirment que le volume n'est pas nécessairement constant et peut évoluer soit vers une augmentation soit vers une diminution (COOPER, J.R.1957 ; BURT, D.M, 1972 ; FONTEILLES, M.1978). Quoiqu'il en soit, nous supposerons que, pour ces calculs, le volume est resté constant tout au long des transformations métasomatiques.

Afin que les calculs concernant les différentes zones soient réalistes, il faut que celles-ci soient suffisamment étendues pour qu'on puisse les analyser en roche totale et que des mesures de densité soient possibles. Par contre, les zones métasomatiques étudiées ne doivent pas être trop étendues (surtout dans le cas de roches schisteuses), afin d'éviter les erreurs dues aux hétérogénéités de composition de la roche originelle.

Dans le cas des endoskarns de Nador, le facteur d'hétérogénéité est négligeable puisque la composition des granodiorites est presque homogène. Cependant, les zones sont généralement oblitérées par des altérations tardives et souvent trop peu étendues pour pouvoir y réaliser des analyses en roche totale et mesurer leur densité. A cause de ces contraintes, nous avons dû nous contenter de calculer les variations chimiques entre des granodiorites fraîches (microgranodiorite sensu stricto ou aplite suivant le cas) et l'endoskarn correspondant.

Les calculs ont été effectués en comparant le nombre de moles par unité de volume de chaque oxyde présent dans l'endoskarn au nombre de moles de l'oxyde correspondant dans la granodiorite.

Le nombre nM de millimoles d'oxyde par cm<sup>3</sup> peut être estimé par la relation de VAN MARCKE DE LUMMEN, G. (1983):

$$nM = \frac{\% enpoids del' oxyde. 10^{3}.d}{poidsmol \acute{e} culaires del' oxyde}$$

avec

Le nombre de millimoles d'oxydes par cm<sup>3</sup> dans chaque roche a ensuite été exprimé en pourcentage de gain par rapport à la granodiorite fraîche.

Les résultats ainsi obtenus ont été résumés dans les tableaux III.1 et III.2, selon que l'endoskarn a respectivement été construit sur une granodiorite ou sur une aplite.

 $<sup>^4</sup>$  La détermination de la densité a été effectuée au moyen d'un pycnomètre en utilisant le toluène comme liquide d'immersion





MICROGRANODIORITE		ENDOSKARN		
N° d'ech :	UI1c	U3I2s (Gr et Cpx)		
DENSITES	2,66	3,1 g / cm <sup>3</sup>		
SiO <sub>2</sub>	60,9	51,48		
TiO <sub>2</sub>	0,68	0,36		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,2	10,39		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,83	11,88		
FeO	1,23	2,2		
MnO	0,081	0,2		
MgO	2,06	12,86		
CaO	3,57	3,49		
K <sub>2</sub> O	3,97	2,83		
Na <sub>2</sub> O	3,96	2,83		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,49	0,86		
PROPORTIONS MILLIMOLAIRES D'OXYDES				
SiO <sub>2</sub>	1015	858		
TiO <sub>2</sub>	8,5	4,5		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	158,82	101,8		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,93	74,25		
FeO	17,08	30,55		
MnO	1,140	2,81		
MgO	51,5	43,75		
CaO	63 <b>,</b> 75	229,64		
K <sub>2</sub> O	42,23	37,12		
Na <sub>2</sub> O	63 <b>,</b> 87	45,64		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,45	7,81		
NOMBRES	DE MILLIMOLLE	ES PAR Cm <sup>3</sup> DE ROCHE		
SiO <sub>2</sub>	2701	2660		
TiO <sub>2</sub>	22,61	14		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	422,61	316		
$Fe_2O_3$	63,65	230		
FeO	45,43	95		
MnO	3,03	8,71		

**TABLEAUX III.2** : Bilan à volume constant dans la microgranodiorite.

MgO	136,99	135,6
CaO	169,6	712
K <sub>2</sub> O	112,33	115
Na <sub>2</sub> O	169 <b>,</b> 89	141
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11,83	24,2
% DE GAIN C	U DE PERTE PA	R RAPPORT A LA ROCHE DE DEPART
SiO <sub>2</sub>		-2
TiO <sub>2</sub>		-38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		+261
FeO		+109
MnO		+187
MgO		-1
CaO		+320
K <sub>2</sub> O		+2,4
Na <sub>2</sub> O		-17
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		+104

Bien entendu le bilan chimique sera d'autant plus précis que l'endoskarn est proche du substrat et provient du même échantillon.

**TABLEAUX III.3** : Bilan à volume constant dans les Aplites.

MICROGRANODIORITE			ENDOSKARNS		
N° d'ech :	AI7f	AI5c	S3I1s	S3I3s	
		Cpx, Pht, Pst	Gr et Sc	Cpx et Act	g/Cm <sup>3</sup>
DENSITES	2,8	2,84	2,79	2,87	

SiO <sub>2</sub>	57,74	50,72	54,39	51,53	
TiO <sub>2</sub>	0,74	0,37	0,57	0,41	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,23	10,06	14,93	10,84	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,21	6,93	2,37	1	
FeO	5,95	1,42	0,73	8,4	
MnO	0,059	0,23	0,062	0,27	
MgO	2,83	5,45	1,69	2,52	
CaO	4,81	6,84	7,34	12,5	
K <sub>2</sub> O	4	3,35	9 <b>,</b> 52	3,62	
Na <sub>2</sub> O	4,15	1,52	3,46	2,04	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,23	0,54	0,25	0,09	
PROPORTI	ONS MILLIMOLAI	RES D'OXYDES			
SiO <sub>2</sub>	962,33	845,33	906,5	859	
TiO <sub>2</sub>	9,25	4,62	7,12	5,12	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,25	98,62	146,4	106,3	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,56	43,31	14,81	6,25	
FeO	82,63	19,72	10,13	116,7	
MnO	0,83	3,23	0,87	3,8	
MgO	70,75	136,25	42,25	56 <b>,</b> 25	
CaO	85,89	122,14	131	223	
K <sub>2</sub> O	42,55	35,63	101	38,5	
Na <sub>2</sub> O	66,93	24,51	55	33	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,09	4,9	0,81	0,8	
NOMBRES DE	MILLIMOLLES A	ELEMENT CONSTANT (	SiO <sub>2</sub> )		
SiO <sub>2</sub>	2964	2400	2529	2465	
TiO <sub>2</sub>	26	13,12	19,86	14,7	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	418	280	408	305,1	
$Fe_2O_3$	21,17	123	41,32	18	
FeO	231	56	28,26	335	
MnO	2,32	9,17	2,42	11	
MgO	198	387	117,87	161 <b>,</b> 5	
CaO	241	347	365,5	640	
K <sub>2</sub> O	119	101,2	282	110	
Na <sub>2</sub> O	187,4	69,6	156	95	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,85	13,91	2,26	2,3	
% DE GAIN	% DE GAIN OU DE PERTE PAR RAPPORT A LA ROCHE DE DEPART				

SiO <sub>2</sub>	-11	-6	-9	
TiO <sub>2</sub>	-50	-24	-43	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-33	-2,4	-27	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+481	+95	-15	
FeO	-75	-88	+45	
MnO	+295	+4,31	+374	
MgO	+95	-40,5	-18,5	
CaO	+44	+52	+165,6	
K <sub>2</sub> O	-15	+137	-7	
Na <sub>2</sub> O	-63	-17	-50	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	+138	-61	-61	

Bien entendu le bilan chimique sera d'autant plus précis que l'endoskarn est proche du substrat et provient du même échantillon.

A l'exception du MnO, les variations quantitatives sont en général en accord avec les variations globales qualitatives tout au moins en ce qui concerne les tendances (Fig. III.15).

Cependant et contrairement à ce que l'on pouvait s'attendre si on tient compte des résultats du bilan chimique quantitatif, les diminutions des teneurs en SiO<sub>2</sub> sont presque négligeables. Etant donné l'apport de matière, ces variations ne sont probablement qu'apparentes et liées au calcul des teneurs en pourcentages de l'ensemble des éléments ; cette explication est probablement vraie pour les TiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reputés immobiles.

Comparés aux ferromagnésiens d'origine magmatique, les métasomatiques sont légèrement appauvris en TiO<sub>2</sub> (annexe II.4.3) ; il en est de même pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (contrôlé également par l'Or) dont la proportion après la métasomatose est relativement réduite par rapport à celle du substrat, à l'exception de l'endoskarn à Gr et Sc dans lequel l'or métasomatique est associée à la Sc.Nous constatons également que les MnO et CaO ont plutôt été apportés par le fluide dans l'ensemble des endoskarns, sauf encore une fois, dans l'endoskarn à Gr et Sc, où le MnO reste quasi immobile. Cet endoskarn est dépourvu de ferromagnésiens dans lesquels le MnO se substitue au FeO. L'enrichissement en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est lié aux Gr et Pst ; le FeO et



MgO sont surtout contrôlés par les Cpx, Act et Pht. Il est à noter que l'endoskarn à Cpx et Act est le seul dans lequel la quantité de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soit restée inchangée alors que celle de FeO a fortement augmenté par apport extérieur. Cela reflète probablement des conditions de fO<sub>2</sub> faibles par rapport a celles des autres types d'endoskarns.

Comme nous l'avons signalé précédemment, la néoformation d'Or dans l'endoskarn à Gr et Sc est à l'origine de l'enrichissement en K<sub>2</sub>O. Cette Or est géochimiquement caractérisé par une faible proportion en Ab (Or<sub>90-91</sub>. Ab<sub>9-11</sub>) comparée à l'Or magmatique (Or<sub>75-82</sub>.Ab<sub>25-18</sub>).

Les gains ou pertes en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont contr'ilés par la variation de la proportion d'Ap ; cette variation est également constatée par les observations pétrographiques. La solubilité de l'Ap est étroitement liée à l'acidité de la solution (MARINELLI, G. comm. pers.)

L'endoskarn à Gr et Sc et l'endoskarn à Cpx et Act se sont probablement formés dans des conditions de pH inférieures à celles des autres endoskarns où il y a eu plutôt un enrichissement en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

En résumé, on peut considérer qu'au cours de ces transformations métasomatiques, les CaO, FeO et MnO ont été en grandes parties mobilisées (parfaitement mobiles) ; par contre, la SiO<sub>2</sub> est restée inerte.

Les autres éléments ont eu des comportements irréguliers dépendant des paragenèses minérales présentes (Fig. III.13).

III.2.1.4.2. Le bilan chimique à élément constant

En tenant compte des observations précédentes sur l'inertie de certains éléments au cours des transformations des granodiorites en endoskarns, il semble acceptable d'effectuer les calculs de transfert de la matière par rapport à l'élément le plus inerte en l'occurrence la SiO<sub>2</sub> (ou éventuellement les TiO<sub>2</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

La méthode consiste à calculer la proportion millimolaire de SiO<sub>2</sub> dans le substrat, qui est ensuite ramenée à celle dans la roche transformée.

A ce stade, le nombre de millimoles à SiO<sub>2</sub> constant des différents oxydes est déduit du facteur entre le rapport en SiO<sub>2</sub> du substrat et de l'endoskarn et la proportion millimolaire dans le premier. On détermine ensuite le % de gain ou de perte d'oxyde par rapport au substrat. La proportion millimolaire est donnée par la relation :

$$nM = \frac{\% enpoids del' oxy de 10^{3}}{poids moléculaires del' oxy de}$$

Les résultats ont été résumés dans les tableaux III. 4 et 5 correspondant aux transformations métasomatiques réalisées aux dépends respectivement de microgranodiorite et d'aplite.

Bien que des écarts dans le % de gains existent entre cette technique d'établissement de bilans chimiques à élément constant et la méthode à volume constant, une similitude certaine existe entre les deux diagrammes correspondant (Fig. III. 15 et 16). Cette analogie confirme les conclusions tirées à partir des résultats de la méthode à volume constant appliquée aux processus métasomatiques ayant eu lieu lors des transformations des granodiorites en différents endoskarns.

Les transferts de CaO sont assez importants, le CaO étant primordial dans la genèse des différents endoskarns. Son apport semble contrôler toutes les réactions, bien que son rôle soit parfois (cas de l'endoskarn à Gr et Sc) subordonné à celui de K<sub>2</sub>O (Fig. III.15c).



### III.2.1.5. Analyses paragénétiques

### III.2.1.5.1. Introduction

Les représentations graphiques de l'équilibre de phases pour des systèmes conformes aux conditions (restrictions) d'application de la loi des phases de GIBBS, J.W (1878) ont largement été discutées dans la littérature.

Sur base de cette règle de GIBBS, SCHREINEMAKERS, F.A.H. (1915 ; 1925) a réalisé des études particulièrement détaillées concernant la construction de diagrammes de pression-température pour des équilibres invariants, univariants etbivariants. Les concepts 151

géométriques introduits par cet auteur sont connus comme les lois de SCHREINMACKERS et ont été amplement développés ensuite, spécialement en ce qui concerne les systèmes minéralogiques (NIGGLI, P. 1954 ; MOREY, G.W. 1957 ; KORZHINSKII, D.S. 1959 ; ZEN, E.AN ; 1966 a et b ; 1967 ;

MOHR, R. E. et STOUT, J.H.1980 ; USDANSKY, S.I.1989 ; CHENG, W et GREENWOOD, H.J. 1990).

Quand un système est constitué d'un nombre de phases (au point invariant) supérieur à celui permis par la règle de phase de GIBBS, on se heurte à des difficultés d'ordre topologiques (ou conFig.urations). En effet, les topologies impliquent la détermination des limites imposées par les considérations thermodynamiques sur les combinaisons et les arrangements possibles des points invariants (variance=0) et des lignes univariantes (variance =1).

KORZHINSKII, D.S. (1959) a désigné ces systèmes comme des multisystèmes qui, en termes de règle de phase, possédent formellement un degré de liberté négatif. En d'autres termes le multisystème est un ensemble d'équilibres chimiques composé de plusieurs points invariants à P (phases) supérieur à C (constituants) + 2.

De ce fait toutes les phases présentes ne peuvent être en même temps et mutuellement en équilibre (SALEMINK, J. 1987b).

Le multisystème peut être résolu soit par le couplage entre les différents points construits individuellement (KORZHINSKII, D.S. 1959), soit en considérant le multisystème comme un ensemble (ZEN, E.AN. 1966 ; 1967).

Le réseau de courbes (ou droites) univariantes reliées entre elles par des points invariants constitue une solution potentielle qu'elle soit réelle ou pas.

Dans un multisystème à C+3 phases on peut passer d'une solution potentielle à une autre par «transpositionô qui consiste à changer la parité (c'est à dire modifier l'orientation des segments univariants stables de 180°) d'un point invariant sans modifier les autres points (MOHR, R.E. et STOUT, J.H. 1980).

MICROGRANODIORITE		ENDOSKARN
N° d'ech :	UI1c	U3I2s ( à Gr et Cpx )
SiO <sub>2</sub>	60,9	51,48
TiO <sub>2</sub>	0,68	0,36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,2	10,39
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,83	11,88
FeO	1,23	2,2
MnO	0,081	0,2
MgO	2,06	12,86
CaO	3,57	3,49
K <sub>2</sub> O	3,97	2,83
Na <sub>2</sub> O	3,96	2,83
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,49	0,86
PROPORTIO	NS MILLIMOLAIRES D	'OXYDES
SiO <sub>2</sub>	1015	858
TiO <sub>2</sub>	8,5	4,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	158,82	101,8
$Fe_2O_3$	23,93	74,25
FeO	17,08	30,55
MnO	1,140	2,81
MgO	51 <b>,</b> 5	43,75
CaO	63,75	229,64
K <sub>2</sub> O	42,23	37,12
Na <sub>2</sub> O	63,87	45,64
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,45	7,81
NOMBRES D	E MILLIMOLLES A EL	EMENT CONSTANT (SiO <sub>2</sub> )
SiO <sub>2</sub>	1015	1015
TiO <sub>2</sub>	8,5	5,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	158,82	120
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,93	87,61
FeO	17,08	36
MnO	1,14	3,32
MgO	51,5	51,62
CaO	63 <b>,</b> 75	271
K <sub>2</sub> O	42,23	43,8

# TABLEAUX III.4 : Bilan à élément constant dans la microgranodiorite.

Na <sub>2</sub> O	63 <b>,</b> 87	53,85
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,45	9,2
% DE GAIN OU	DE PERTE PAR RAP	PORT A LA ROCHE DE DEPART
SiO <sub>2</sub>		-
TiO <sub>2</sub>		-37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		+266
FeO		+110
MnO		+191
MgO		+0,23
CaO		+325
K <sub>2</sub> O		+3,71
Na <sub>2</sub> O		-16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		+107

### TABLEAUX III.5 : Bilan à élément constant dans les aplites.

MICROGRANODIORITE		ENDOSKARNS			
N°d'ech :	AI7f	AI5c	S3I1s	S3I3s	
DENSITES	2,8	2,84	2,79	2,87	
SiO <sub>2</sub>	57,74	50,72	54,39	2,87	
TiO <sub>2</sub>	0,74	0,37	0,57	0,41	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,23	10,06	14,93	10,84	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,21	6,93	2,37	1	
FeO	5,95	1,42	0,73	8,4	
MnO	0,059	5,45	0,062	0,27	
MgO	2,83	5,45	7,34	2,52	
CaO	4,81	6,84	7,34	12,5	
K <sub>2</sub> O	4	3,35	9,52	3,62	
Na <sub>2</sub> O	4,15	1,52	3,46	2,04	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,23	0,54	0,25	0,09	
PROPORTIONS 1	MILLIMOLAIRES D'O	XYDES			
SiO <sub>2</sub>	962,33	845,33	906,5	859	
TiO <sub>2</sub>	9,25	4,62	7,12	5,12	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	149,31	98,62	146,4	106,3	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,56	43,31	14,81	6,25	
FeO	82,63	19,72	10,13	116,7	
MnO	0,83	3,23	0,87	3,8	
MgO	70 <b>,</b> 75	136,25	42,25	56 <b>,</b> 25	

CaO	85,89	96,33	131	223
K <sub>2</sub> O	42,55	35,63	101,3	38,5
Na <sub>2</sub> O	66,93	24,51	55,8	33
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,09	4,9	0,81	0,8
NOMBRES DE MILI	LIMOLLES A ELEMEN	T CONSTANT (SiO <sub>2</sub> )		
SiO <sub>2</sub>	962,33	962,33	962,33	962,33
TiO <sub>2</sub>	9,25	5,22	7,7	5 <b>,</b> 73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	149,31	111,44	152,25	119
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,56	48,94	15,4	7
FeO	82,63	22,28	10,53	130,7
MnO	0,83	3,65	0,9	4,25
MgO	70 <b>,</b> 75	154	44	63
CaO	85,89	109	136,24	249,76
K <sub>2</sub> O	42,55	40,26	105,35	43,12
Na <sub>2</sub> O	66,93	27,7	58	37
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,09	5,54	0,84	0,9
% DE GAIN OU DE	E PERTE PAR RAPPO	RT A LA ROCHE DE	DEPART	
SiO <sub>2</sub>		_	-	-
TiO <sub>2</sub>		-44	-17	-38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-25	-2	-20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		+547	+103	-7
FeO		-73	-81	+58
MnO		+340	+8,43	+412
MgO		+118	-38	-11
CaO		+27	+59	+191
K <sub>2</sub> O		-5	+148	-1
Na <sub>2</sub> O		-59	-13	-45
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		+165	-60	-57

Dans un multisystème à C+3 phases, le maximum de phases pouvant coexister est C+2 ; le maximum de points invariants possibles est donc égale

 $\int_{c+3}^{c+2} = C+3$ 

 $(\int$  = le symbole des combinaisons). Le nombre de courbes univariantes est

$$\int_{c+3}^{c+1} = \frac{1}{2(c+3)(c+3)}$$

Ces courbes univariantes sont séparées par des assemblages bivariants dont le nombre est

$$\int_{c+3}^{c} = \frac{1}{6(c+3)(c+3)(c+1)}$$

La construction des diagrammes de phases dans un multisystème à C+3 phases est réalisée par des diagrammes informatisés basés sur la méthode de ZEN, E.AN. (1966).

Ces programmes initialement utilisés pour la construction des topologies des diagrammes pression - température par VIELZEUF, D et al (1982 ; 1984) ont ensuite été adaptés pour tous les types de diagrammes par SALEMINK, J. (1987a).

Les résultats de la construction géométrique confrontés avec les données thermodynamiques permettent le choix de la topologie (ou conFig.uration) réelle.



III.2.1.5.2. Le choix du système

Rappelons que, seuls les constituants parfaitements mobiles et les constituants inertes déterminants jouent un r"le important dans les réactions métasomatiques et l'édification de la chimiographie du système (l'ensemble minimal des éléments fondamentaux dans lequel toutes les paragenèses du système peuvent être engendrées).

De ce fait, le TiO<sub>2</sub> et le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, par exemple, qui se rencontrent principalement dans le Sph et l'Ap sont exclus en tant qu'éléments indifférents. On peut également éliminer les éléments qui interviennent dans des séries isomorphes, notamment le Na<sub>2</sub>O qui dans les plagioclases remplace le CaO ; il en est de même de MgO et MnO qui se substituent au FeO dans les ferromagnésiens et de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui peut prendre la place d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Après ces simplifications, le système est ramené à CaO-FeO- K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O.

Par ailleurs, les potentiels chimiques des constituants parfaitement mobiles étant des variables intensives (au même titre que la pression et la température), peuvent être utilisés comme coordonnées dans des diagrammes de phases  $\mu$ - $\mu$  à p et T constantes (KORZHINSKII, D.S.1959 ; BURT, D.1972).

III.2.1.5.3. Estimation des paramètres fixes

Sur base de la charge stratigraphique, la pression a été fixée à 600 bars.

L'estimation de la température peut se faire par la présence ou l'absence de certains assemblages minéraux dans les roches métasomatiques. Ainsi, l'absence de l'assemblage Wo+An et la présence de Gr de composition intermédiaire (Ad<sub>50</sub>), correspond (à 500 bars) à une température maximale de 600°C (MEINERT, L.D.1982 ; HALL, D.L.1985). La présence de Gs+An sous une pression de 1±0,3Kb indique une température minimale de 450°C. Pour des solutions solides (Gs<sub>70-85</sub> et An<sub>75-85</sub>), cette température minimale est de l'ordre de 490°C (BOWMAN, J.R.et ESSENE, E.J.1984). Par contre, selon ces derniers auteurs, la présence de l'assemblage Gs+Qz représente une température minimale de 550°C, qui peut atteindre 585°C pour Gs<sub>75</sub>+Qz. Expérimentalement CHATTERJEE, N.D.(1967) a montré que la température maximale de stabilité pour des épidotes riches en Pst dans les skarns est située entre 565°C et 600°c.

Enfin, la température maximale atteinte lors du métamorphisme de contact à Nador a été estimée à plus de 580°C (Chapitre II).

Dès lors, nous considérons que la température moyenne pour les paragenèses primaires des endoskarns est de 550°C environ.

L'absence de CO<sub>2</sub> visible dans les inclusions fluides (chapitre IV) indique que  $XCO_2 \le 0,1$  (KERRICK, D.M. 1977), mais l'absence de l'akermanite (Ak) indique que  $X_{CO2} > 0,02$ 

(BOWMAN, J.B.et ESSENE, E.J. 1984) ; la rareté de la vesuvianite (Vs) suggère une limite entre 0,05≤CO₂≤0,1 pour des températures supérieures à 500°C (HALL, D.L. 1985).

Enfin, étant donné la présence d'Ht et de Mt, la fO<sub>2</sub> est fixée à  $10^{-22}$  proche du tampon Ht-Mt à la température de 550°C et à laquelle Hd et Act sont stables (VAN MARCK DE LUMMEN, G ; 1983).

III.2.1.5.4.La présentation paragénétique dans le système CaO- FeO - SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -  $H_2O$  -  $O_2$ 

L'étude du bilan chimique a montré que les oxydes FeO et CaO sont parfaitement mobiles. Dès lors, un diagramme de phases  $a_{FeO}$ - $a_{CaO}$  est tout à fait adapté pour représenter les domaines de stabilités des endoskarns les plus fréquents à Nador.

Etant donné que la phase fluide, toujours présente, est composée essentiellement de H<sub>2</sub>O, l'eau sera considérée systématiquement en excès.

Cinq phases minérales principales, constituant la majorité des endoskarns, peuvent être intégrées dans le système ; il s'agit des Qz, Pl, Cpx, Gr et Act.

Pour la quantification du diagramme  $a_{FeO}$ - $a_{CaO}$ , seule la solution solide des Gr (Ad<sub>50</sub>.Gs<sub>50</sub>) est prise en compte et considérée comme idéale (HOLDAWAY, M.J.1972).

Les données thermodynamiques (voir annexe III.1) relatives à Ad et Hd ont été prises dans les résultats expérimentaux respectivement de KURSHAKOVA, L.D. (1971) et de GUSTAFSON, W.I.(1974), alors que celles des Gs, An, Qz, FeO et CaO proviennent des tables de ROBIE, R.A.et al.(1978) et celles d'Act proviennent des données d'ERNST, W.G.(1966). Les coefficients de fugacité de H2O ( $\delta_{H2O}$ ) ont été tirés des tables d'HELGESON, H. et KIRKHAM, D.M. (1974).

Le calcul thermodynamique des différentes réactions métasomatiques possibles est fondé sur des équations d'état simplifiées, qui expriment la variation de l'énergie libre (G), concernant les réactions entre fluides et solides (annexe III.2).

Par ailleurs, les observations microscopiques ont révélé que l'apparition du Cpx est probablement la première transformation métasomatique réalisée aux dépens des Hb magmatique (Fig. III.8A). A leur tour, les Cpx se transforment en Gr en présence des PI dans les endoskarns primaires ou en Act dans les endoskarns mixtes. Parfois, les Gr se forment également aux dépens de PI.

Enfin, comme nous l'avons déjà signalé, l'Act peut se former aux dépens des Gr, notamment dans les endoskarns à Gr, Cpx et Act (Fig. III.3B).

L'apparition des Cpx peut se résumer par des réactions métasomatiques qui ont probablement eu lieu au contact du substrat :

$$Hb_{(magmatique)} + 2CaO \Leftrightarrow 4Hd + FeO + H_2O \qquad (III.4)$$

et

$$2Qz + CaO + FeO \Leftrightarrow Hd$$
 (III.5)

Les grenats (Ad50.Gs50) ont été formés à partir soit des Cpx et des PI soit directement à partir des Cpx ou des PI suivant les réactions métasomatiques ci-dessous :

$$3CaO + 2Hd + An + 1/2 O_2 \Leftrightarrow 2Gr$$
 (III.6)

et

An + 4Qz + 5CaO + 2FeO<sub>5</sub> + 
$$1/2 O_2 \Leftrightarrow 2Gr$$
 (III.7)

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Le fer est supposé sous forme ferreux dans le système.

Trois réactions métasomatiques peuvent donner naissances à l'Act à partir de l'Hd et/ou du Gr en présence du Qz ou encore directement à partir du fluide. Dans ce dernier cas l'Act est souvent sous forme de veines ou veinules (voir Fig. III.5C et III.3A) :

$4Hd + H_2O + FeO \Leftrightarrow Act + 2CaO$	(111.8)
$4Hd + H_2O + FeO \Leftrightarrow Act + 2An + 8CaO + O_2$	(111.9)
5FeO + 2CaO + H₂O + 8Qz ⇔  Act	(III.10)

Dès lors, dans l'ensemble de toutes ces transformations métasomatiques, trois évolutions notées A, B et C sont possibles.

Ainsi, dans le diagramme de la Fig. III.17, on a indiqué le trajet possible de chaque évolution. L'évolution (A) conduit aux domaines de stabilité des endoskarns à Gr, à Gr et Cpx et à Gr et Act. Cette évolution correspond d'abord à une augmentation du aCaO, suivie d'une augmentation de aFeO par rapport au substrat ; au cours de cette évolution (B) les aFeO et aCaO ont donc tous les deux augmenté par rapport au substrat. L'évolution (B) correspond à la formation des endoskarns à Cpx, à Gr et Cpx et enfin à Gr et Act.

Enfin, l'évolution (C) correspond à la formation des endoskarns à Cpx, à Cpx et Act (le Cpx est instable et se transforme en Act), puis de l'endoskarn à Gr et Act. Dans cette évolution l'augmentation s'effectue d'abord en aFeO (l' $a_{CaO}$  reste presque constant) ; la tendance est presque inversée dans le domaine de stabilité de l'endoskarn à Gr et Act, dans lequel on observe une augmentation importante en aCaO (l'  $a_{FeO}$  est presque constant).

Quel que soit le trajet envisagé, les trois évolutions convergent vers le domaine de stabilité de l'endoskarn à Gr et Act (Fig. III.17). Dès lors, la présence de la paragenèse Gr+Act, que nous avons d'ailleurs fréquement rencontrée (Fig. III.3B), indique que les aFeO et aCaO ont subi des augmentations significatives par rapport au substrat granodioritique. L'existence d'endoskarns où seule l'Act est présente reflète probablement une augmentation préférentielle du aFeO par rapport à celui de CaO. Inversement, la présence du Gr sans Act

correspond plut"t à une augmentation en aCaO plus importante comparée à celle du aFeO (tout au moins au début de l'évolution notée (A)).

Dans un diagramme T-fO<sub>2</sub>, réalisé dans des conditions physico-chimiques presque les mêmes que celles de Nador, on voit que le passage du domaine grenato-pyroxénique vers le domaine à Act dépend surtout de la diminution de la température (Fig. III.18). On peut également observer dans ce diagramme que l'introduction du MgO dans le système fait déplacer la stabilité des différentes paragenèses vers des fO<sub>2</sub> plus élevées



(MEINERT, L.D. 1982). Pour la description paragénétique des endoskarns à Cpx, Pht et Pst il est nécessaire d'ajouter le K<sub>2</sub>O et le MgO dans le système.

Les substrats des endoskarns et des skarnoïdes sont tous les deux silico-alumineux. Les topologies du même assemblage de minéraux dans ces deux formations métasomatiques seront identiques. Dès lors, la topologie concernant la paragenèse de l'endoskarn à Cpx, Pht et Pst sera discutée dans le cas des skarnoïdes (Paragraphe III.2.3.5.2). Rappelons simplement que l'endoskarn à Cpx, Pht et Pst est peu fréquent, mais plus complexe. En effet, on rencontre des zones massives à Sa, Pht et Pst, des veines à Pht (Fig. III.3C), des veines à Pht, Qz et Cal (Fig. III.3D des veines à Pht, Cht, Cal et Py et des veines tardives à Pst et à Cal (Fig. III.2B).

### **III.2.2. LES SKARNS**

### III.2.2.1. Descriptions

Les skarns sont trés peu fréquents et peu étendus ; le seul endroit o— on les a rencontré presque intacts est le flanc Ouest du Jbel Ouiksane. Ils sont intercalés soit entre des couches gréso-pélitiques soit entre des couches gréso-pélitiques et de minerais de fer (Fig. III.4).

Leurs substrats sont essentiellement constitués de marbres ou de calcaires marneux. Leurs paragenèses métasomatiques sont simples et composées de Cpx, de Gr et de Pst ; les Gr et Pst sont de loin les plus importants.

En l'absence de leurs substrats, les skarns sont difficilement différenciés des endoskarns ; cependant, ils sont moins durs que ces derniers.

Il existe également des skarns anhydres composés essentiellement de Gr et Cpx (échantillon U3S5s) et un skarn mixte composé de minéraux anhydres et hydratés, notamment, de Gr et Pst (échantillon U3S3s). Les deux types de skarns sont massifs, dépourvus de veines silicatées et de zones monominérales (Fig. III 19.A, B et C).

#### III.2.2.2. La minéralogie.

La minéralogie des skarns est plus simple que celle des endoskarns. Les silicates calciques sont essentiellement constitués de Cpx, de Gr et de Pst. Toutefois, dans les skarns à Gr et Pst (U3S3s), on a rencontré un cristal de vesuvianite (Vs), alors que dans le skarn à Gr, on trouve quelques rares cristaux de Sph et de l'Or. Ce dernier skarn est riche en Qz et oxydes de fer.

 Les CLINOPYROXENES sont de petite taille (de l'ordre de O,1mm), souvent automorphes et en faibles proportions par rapport aux Gr et Pst. Ils sont partout en transformation vers le Gr et probablement la Pst. La détermination de la composition chimique est rendue difficile par l'altération fréquente des Cpx en Cht et particulièrement en Cal.

- Les GRENATS sont les minéraux les plus abondants dans les skarns. Ils sont automorphes et leur taille dépasse parfois 1 mm. Comme les Gr des endoskarns, ils sont anisotropes. Leur composition chimique est homogène (Fig. III.20) ; toutefois, dans le skarn à Gr, la proportion en almandin (Al) de certains Gr, peut atteindre 6,3% (annexe II.4.3), contre 3% en moyenne (n=13).

La calcification des Gr est beaucoup plus fréquente que la chloritisation.

- Les EPIDOTES sont en quantité relativement importante. Elles sont généralement xénomorphes mais également automorphes quand elles cristallisent dans les pores intergranulaires. Elles se caractérisent par leur couleur et un pléochroïsme jaune. La couleur varie d'un jaune intense à clair, au sein parfois d'un même minéral (Fig. III.19B).

Cette variation optique correspond à des substitutions entre  $Fe^{3+}$  et AI (DEER, W.A. et al 1966). La teinte jaune intense est liée à un rapport  $Fe^{3+}/AI$  relativement élevé dans l'épidote.

La composition chimique des épidotes des skarns varie entre Pst<sub>30</sub>Cz<sub>70</sub> et Pst<sub>37</sub>Cz<sub>63</sub> (annexe II.43).

- Les CHLORITES sont de couleur vert foncé et sont fibro-radiées quand elles cristallisent dans le vide intergranulaire ; il existe aussi une variété cryptocristalline dans les clivages et cassures des minéraux, notamment des Cpx et des Gr, dont les Cht sont souvent l'altération. Elles sont fréquemment associées à la Cal, le Qz, l'Ht et la Gt (goethite).

La teneur en fer des chlorites (XFe) varie entre 0,5 et 0,572 et celle en silice (Si atomique) entre 6,60 et 6,214. Selon la nomenclature de HEY, M.H. (1954) (dans DEER, W.A. et al 1966), ces teneurs correspondent à une Brunsvigite (Bgt) du groupe chamosite (Cha), identique à la Cht rencontrée dans les endoskarns.





- L'ORTHOSE est automorphe et de forme souvent angulaire. Sa taille atteint parfois 1 mm de long. Il s'agit probablement d'une Or d'origine détritique étant donné sa dispersion et l'absence de liens génétiques avec les assemblages minéraux métasomatiques de la roche.

La composition chimique de cette Or est Or<sub>87</sub>.Ab<sub>13</sub>. Elle est frequemment altérée en Cal.

- Les MINERAUX OPAQUES sont essentiellement composés d'oxydes de fer notamment de Mt, Ht, Gt et Lepidocrocite (Lep). Ils sont intimement liés aux silicates, mais souvent logés dans les vides intergranulaires reflétant ainsi leur cristallisation tardive par rapport aux silicates.

Etant donné le nombre trés réduit d'échantillons de skarns, il est impossible de réaliser une étude géochimique crédible. Toutefois, les teneurs relativement importantes en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les deux types de skarns (annexe II.4.1), d'une part, la présence de minéraux alumineux (Gr, Or, Pst et Vs), d'autre part, indiquent que le substrat des skarns rencontrés à Nador est plut"t calcaire marneux.


III.2.2.3. Le bilan chimique.

On procède de la même façon que dans le cas des endoskarns, en utilisant des bilans à volume constant et à élément constant.

L'échantillon U3S2s étant le plus marneux parmi les roches carbonatées et provenant de la même zone que celle des skarns, est le substrat de référence.

**III. 2.2.3.1.** Le bilan chimique à volume constant.

Reportés sur des diagrammes, les résultats montrent que le comportement des différents oxydes est identique dans les deux skarns (Fig. III.21 A et B).

Le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est, de loin, l'oxyde le plus abondamment apporté par la solution métasomatique et éventuellement le plus mobile comparé aux SiO<sub>2</sub>, FeO et MnO.

Le pourcentage élevé de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> importé dans le skarn à Gr par rapport au skarn à Gr et Pst peut s'expliquer non seulement par les assemblages métasomatiques silicatés mais surtout par la présence dans le skarn à Gr, de l'Ht et de la Gt en quantité importante (qui sont partiellement mobiles).

Le gain observé en TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est probablement dû à l'héterogénéité du substrat.

Les résultats de calculs montrent également une légère diminution en MgO, CaO et K<sub>2</sub>O (tableau III.6) ; ces diminutions sont toutefois insignifiantes. Dès lors, ces derniers oxydes, auxquels il faut ajouter le Na<sub>2</sub>O, peuvent être considérés comme inertes.



# <u>TABLEAUX III.6</u> : Bilan chimique dans les marbres à volume constant.

Marbre		SKARNS		
N°d'ech :	U3S2s	U3S3s	U3S3s	
DENSITES	2,14	2,10	3,08	g/Cm <sup>3</sup>
SiO <sub>2</sub>	2,33	15,43	19,54	
TiO <sub>2</sub>	0,077	0,32	0,32	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,43	7,04	11,54	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	6,60	15,1	
FeO	0,58	5 <b>,</b> 51	2,52	
MnO	0,076	0,51	0,42	
MgO	6,05	4,88	0,91	
CaO	40,59	28,31	20,61	
K <sub>2</sub> O	2,96	1,98	1,75	
Na <sub>2</sub> O	0,46	0,42	0,36	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,12	0,35	0,35	
PROPORTIONS	S MILLIMOLAIRES	S D'OXYDES		
SiO <sub>2</sub>	39	257,16	325,7	
TiO <sub>2</sub>	0,96	4	4	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	69	113	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,62	44	94,4	
FeO	8	76 <b>,</b> 5	35	
MnO	1,07	7,18	5,91	
MgO	151	122	22,75	
CaO	725	505	368	
K <sub>2</sub> O	31,5	21	18,61	
Na <sub>2</sub> O	6 <b>,</b> 45	6,77	5,8	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,1	3,18	3,18	
NOMBRES DE MILLIMOLLES PAR Cm <sup>3</sup> DE ROCHE				

SiO <sub>2</sub>	83,46	540	1003		
TiO <sub>2</sub>	2,05	8,4	12,32		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	145	348		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4	92,4	287		
FeO	17	161	108		
MnO	2,3	15	18		
MgO	323	256	70		
CaO	1551	1060	1133		
K <sub>2</sub> O	67,4	44	57,31		
Na <sub>2</sub> O	14	14	18		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,4	6,7	10		
% DE GAIN OU DE	% DE GAIN OU DE PERTE PAR RAPPORT A LA ROCHE DE DEPART				
SiO <sub>2</sub>		+547	+1102		
TiO <sub>2</sub>		+315	+501		
			1001		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		+383	+1060		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		+383 +6500	+1060 +20400		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> FeO		+383 +6500 +847	+1060 +20400 +535		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> FeO MnO		+383 +6500 +847 +552	+1060 +20400 +535 +683		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> FeO MnO MgO		+383 +6500 +847 +552 -21	+1060 +20400 +535 +683 -78		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> FeO MnO MgO CaO		+383 +6500 +847 +552 -21 -32	+1060 +20400 +535 +683 -78 -27		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> FeO MnO MgO CaO K <sub>2</sub> O		+383 +6500 +847 +552 -21 -32 -35	+1060 +20400 +535 +683 -78 -27 -15		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> FeO MnO MgO CaO K <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> O		+383 +6500 +847 +552 -21 -32 -35 0	+1060 +20400 +535 +683 -78 -27 -15 +28		

III.2.2.3.2. Le bilan chimique à élément constant

Pour que ce bilan reflète le mieux possible la réalité, le choix du CaO comme oxyde de référence est le plus indiqué ; étant donné que le substrat est une roche calcaire, le CaO demeure constant au cours des échanges métasomatiques (Fig. III.22).

Les résultats de calculs sont résumés sur le tableau III.7. Dans les deux types de skarns, les comportements des différents oxydes sont en bon accord avec les résultats du bilan à volume constant.

La convergence des résultats obtenus par ces deux méthodes confirme donc le statut parfaitement mobile de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et partiellement mobile de SiO<sub>2</sub>, FeO et MnO. Par contre les CaO, MgO, K<sub>2</sub>O et Na<sub>2</sub>O ont un comportement parfaitement inerte.

Enfin, même si les teneurs en TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> montrent un certain gain par rapport au substrat, celui-ci doit probablement être attribué à l'hétérogéneité entre le substrat choisi comme référence et le substrat réellement métasomatisé. Dès lors, ces oxydes peuvent être considérés comme inertes.



# <u>TABLEAUX III.6</u> : Bilan chimique dans les marbres à volume constant.

Marbre		SKARNS		
N°d'ech :	U3S2s	U3S3s	U3S3s	
DENSITES	2,14	2,10	3,08	g/Cm <sup>3</sup>
SiO <sub>2</sub>	2,33	15,43	19,54	
TiO <sub>2</sub>	0,077	0,32	0,32	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,43	7,04	11,54	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	6,60	15,1	
FeO	0,58	5,51	2,52	
MnO	0,076	0,51	0,42	
MgO	6,05	4,88	0,91	
CaO	40,59	28,31	20,61	
K <sub>2</sub> O	2,96	1,98	1,75	
Na <sub>2</sub> O	0,46	0,42	0,36	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,12	0,35	0,35	
PROPORTIONS	MILLIMOLAIRES	D'OXYDES		
SiO <sub>2</sub>	39	257,16	325,7	
TiO <sub>2</sub>	0,96	4	4	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	69	113	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,62	44	94,4	
FeO	8	76,5	35	
MnO	1,07	7,18	5,91	
MgO	151	122	22,75	
CaO	725	505	368	
K <sub>2</sub> O	31,5	21	18,61	
Na <sub>2</sub> O	6,45	6 <b>,</b> 77	5,8	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,1	3,18	3,18	
NOMBRES DE MILLIMOLLES PAR Cm <sup>3</sup> DE ROCHE				

SiO <sub>2</sub>	83,46	540	1003		
TiO <sub>2</sub>	2,05	8,4	12,32		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	145	348		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4	92,4	287		
FeO	17	161	108		
MnO	2,3	15	18		
MgO	323	256	70		
CaO	1551	1060	1133		
K <sub>2</sub> O	67,4	44	57,31		
Na <sub>2</sub> O	14	14	18		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,4	6,7	10		
% DE GAIN OU DE	% DE GAIN OU DE PERTE PAR RAPPORT A LA ROCHE DE DEPART				
SiO <sub>2</sub>		+547	+1102		
TiO <sub>2</sub>		+315	+501		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		+383	+1060		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		+6500	+20400		
FeO		+847	+535		
MnO		+552	+683		
MgO		-21	-78		
CaO		-32	-27		
K <sub>2</sub> O		-35	-15		
Na <sub>2</sub> O		0	+28		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					
1203		+2/9	+317		

## III.2.2.4. Analyses paragénétiques.

Les paragenèses dans les skarns sont composées essentiellement de Cpx, Gr et Pst. Le statut parfaitement mobile de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la présence de Gr riche en Ad et d'épidote riche en Pst, annoncent d'ores et déjà une valeur de fO<sub>2</sub> relativement élevée.

Dans ces conditions, il est plus commode de representer le diagramme des phases en fonction de la fO<sub>2</sub>, notamment dans le référentiel aH<sub>2</sub>O-aO<sub>2</sub>. Ce diagramme est en réalité équivalent à ceux obtenus en portant en ordonnées la température et en abscisses la fO<sub>2</sub> (T-fO<sub>2</sub>), puisque la température évolue dans le même sens que le degré de déshydratation (BURT, D.M.1972 ; SALEMINK, J.1985 ; 1987).

La description paragénétique des skarns est définie dans un seul système. Le choix de ce dernier peut être simplifié en ne considérant que le terme ferreux extrême des minéraux. L'élimination des éléments qui n'ont pas participé à la formation des paragenèses des skarns, obéit aux règles utilisées dans le cas des endoskarns. Le système approprié est dès lors défini par FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>. Les minéraux intégrés dans ce système sont les Qz, Hd, Ad, Mt, Ht, Pst et Act. Bien entendu, H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub> sont considérés comme des phases en excès puisqu'ils représentent les coordonnées du diagramme (Fig. III.23).

Les données thermodynamiques relatives à la Mt et à l'Ht proviennent des tables de ROBIE, R.A.et al (1978).

Les observations microscopiques ont montré que le Cpx est la première phase engendrée par les interactions entre le fluide et le marbre.

La réaction probablement responsable de cette transformation peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Cal + SiO_2$$
 (fluide) + FeO (fluide)  $\Leftrightarrow$  Hd + CO<sub>2</sub> (III.11).

Au cours du processus métasomatique l'Hd se transforme généralement en Gr (Ad) suivant la réaction

$$9Hd + 2O_2 \Leftrightarrow 9Qz + 3Ad + Mt$$
 (III.12).

Localement et en présence de la Mt, l'Hd peut se transformer en Pst selon la réaction

$$6Hd + Mt + 1,5H_2O + 1,7O_2 \Leftrightarrow 3Qz + 3Pst$$
 (III.13).

Mais en l'absence de la Mt, la transformation de l'Hd en Ad et Pst est eventuellement possible suivant la réaction

 $10Hd + H_2O + 2,5O_2 \Leftrightarrow 8Qz + 2Ad + 2Pst$  (III.14).

176

Il faut ajouter que la réaction (III.14) est envisagée même si elle n'a pas été réellement observée dans nos échantillons. Par contre, on a fréquemment observé la pseudomorphose des Gr en Pst et la réaction est probablement du type

 $4Mt + 4,8Ad + 7,2Qz + 3,6H2O + O2 \Leftrightarrow 7,2Pst$  (III.15).

Enfin, la présence fréquente d'Ht dans les skarns résulte probablement de l'oxydation de la Mt :

 $4Mt + O2 \Leftrightarrow 6Ht$  (III.16).

Au cours des processus métasomatiques conduisant à la formation des skarns à Nador, deux évolutions sont envisagées (Fig. III.23). La température de départ de ces évolutions est située aux environs de 550°C, conformément aux estimations citées précédémment (paragraphe III2.1.5.3).

Rappelons, toutefois, que ces estimations ont été fondées respectivement sur la présence ou l'absence de certains assemblages minéraux et des solutions solides, notamment, l'absence de Wo+An et la présence de Gr de composition intermédiaire. Dans ces conditions, la température maximale est fixée à 600°C pour une pression de 500 bars (MEINERT, L.D. 1982 ; Hall, D.L. 1985). En outre, la présence de l'assemblage Gs+Qz représente une température minimale de 550°C à 1ñ0,3 Kb (BOWMAN, J.R. et ESSENE , E.J. 1984).



Par ailleurs, l'absence des assemblages composés de Hd + Act ou Ad+Act dans les skarns indique que les fO2 sont situées au dessus du tampon Qz-Fa-Mt.

Enfin, l'introduction du MgO dans les ferromagnésiens provoque le déplacement du système vers des fO2 élevées (MEINERT, L.D. 1982).

Il semble donc que l'évolution (A) (sur la Fig. III.23) soit beaucoup plus réaliste et plus conforme aux observations pétrographiques et géologiques. Il est probable que les skarns se sont formés à des fO2 plus élevées que les endoskarns. On peut constater également que la diminution de la température joue un r"le important au passage de skarns à Gr à des skarns à Gr et Pst.

### III.2.3. Les skarnoïdes

### III.2.3.1. Descriptions

La métasomatose dans les roches gréso-pélitiques est de loin la plus abondante et la plus variée, étant donné la quantité importante de ces roches par rapport aux granodiorites et calcaires dans le massif de Nador.

La plupart de ces skarnoïdes sont pourvues d'au moins deux minéraux métasomatiques. Dès lors, les différents types de skarnoïdes seront distingués suivant l'assemblage minéral prépondérant dans la roche.

On peut ainsi définir quatre groupes de skarnoïdes, selon le minéral le plus abondant dans l'assemblage, en l'occurence, les PI, Fk, Gr et Pht.

Le groupe de skarnoïdes à PI est composé de trois sous-groupes : les skarnoïdes à PI et Cpx, qui sont les plus répandues (échantillons A3I4s, A3S5s, A3S14s, A3515s, ES2S); les skarnoïdes à PI, Cpx et Act (échantillons S3I2s, U3S1s, ES6, ES12s, A3S12s) et les skarnoïdes à PI et Pst (échantillons AS7c, TAS1). Ces derniers sont peu fréquents.

Le groupe de skarnoïdes à Fk est composé de trois sous-groupes : les skarnoïdes à Fk (échantillons A3S7s, ES4s, ES8s); les skarnoîdes à Fk et Sc (échantillons A3S3s, A3S10s, ES10s) et les skarnoïdes à Fk, Sc et Cpx (échantillons ES5s, A3S8s).

Le groupe des skarnoïdes à Gr comprend quatre sous-groupes: les skarnoïdes à Gr (échantillons A3S11s, S2S1) ; les skarnoïdes à Gr , Cpx et Sc (échantillons S3S1s, US2) ; les skarnoïdes à Gr et Cpx (échantillon ES9s) et ceux à Gr, Act et Pst (échantillons A3S2s, S3S2s, S3S4s).

Enfin, dans le groupe des skarnoïdes à Pht il n'y a qu'un seul type : les skarnoïdes à Pht, Pst et Cpx (échantillons AS2c, A3S13s, A3S16c).

Tous ces types de skarnoïdes sont représentés dans les différentes coupes géologiques des Fig.s III.4, 5, 6 et 24.

Le skarnoïde à Pht, Pst et Cpx (qui n'est pas reprise par les coupes géologiques) est localisée dans la partie Nord de la carrière d'Axara.

La majorité des skarnoïdes sont localisées dans le domaine central du massif, composé des régions d'Axara, de Bokoya et de Setolazar (annexe II.1). Cette répartition est sans aucun doute liée à l'abondance des roches gréso-pélitiques qui constituent le substrat des skarnoïdes.

Sur les Fig.s III.5 et 6, on peut constater que les skarnoïdes se localisent soit dans une succession de ces roches composant un seul corps métasomatique, soit sous forme d'un seul type de skarnoïdes bien individualisé.

Dans le cadre de ce travail, le terme colonne métasomatique sera reservé à un ensemble de skarnoïdes (dont le nombre est supérieur à deux), sans que celles-ci soient réellement en contact direct.

La colonne métasomatique la plus importante rencontrée est située au N.O. d'Axara (Fig. III.5) ; elle a une épaisseur de 270 m et une hauteur de 70 m. Cette colonne est composée, de bas en haut, des skarnoïdes à Fk, Sc et Cpx ; à Fk ; à Gr et Cpx et à PI et Cpx (Fig. III.5). Plus haut, entre le niveau 280 m et la faille d'Axara, une autre colonne est formée de skarnoïdes à PI et Cpx et à PI, Cpx et Act.

Par ailleurs, en tenant compte de la nature et de la chronologie des minéraux dans les différentes skarnoïdes, on peut distinguer deux grandes catégories de skarnoïdes, les anhydres et les mixtes.

Les skarnoïdes anhydres sont généralement composées de minéraux anhydres d'origine primaire (Fig. III. 25A, B, C et D). Par contre les skarnoïdes mixtes sont composées de minéraux anhydres et hydratés ; les minéraux hydratés se sont généralement formés postérieurement (Fig. III.26 A, B, C, et D).

Macroscopiquement, les skarnoïdes sont caractérisées par la présence de veines métasomatiques sécantes à la stratification des roches gréso-pélitiques. Ces veines ont des dimensions qui varient entre un cm et plus d'un dm ; par contre, les zones de croisement de ces veines peuvent s'étendre sur des dizaines, voire des centaines de mètres. Cependant, lorsque les veines sont parallèles à la stratification, elles sont difficilement observées. La difficultés est d'autant plus grande que les veines sont de même couleur que l'encaissant.



Les couleurs des skarnoïdes dépendent des minéraux métasomatiques présents. Ainsi, les skarnoïdes à Pht, Pst et Cpx sont vert foncé et les paillettes de Pht sont dans ce cas facilement visibles à l'oeil nu. Les veines de Fk sont blanc crème et parfois de quelques mm d'épaisseur (échantillon ES4s).



III.2.3.2. La minéralogie.

La déscription des minéraux sera présentée globalement pour l'ensemble des skarnoïdes . Nous indiquerons, bien entendu, les cas où des différences notables entre certains caractères dans divers types de skarnoïdes ont été observés. Nous essayerons également, quand cela est possible, de comparer les compositions chimiques des minéraux de skarnoïdes avec celles des minéraux de même nature rencontrés dans les endoskarns et les skarns .  Les CLINOPYROXENES sont présents dans la plupart des skarnoïdes mais dans des proportions variables. Ils sont sous forme massive et/ou sous forme de veines et veinules (Fig. III.25A et Fig. III.28A et B). Ils sont fréquemment en éventail quand leur texture est massive.

Leur composition chimique varie entre Dp et Sa, exception faite d'une analyse réalisée dans un Cpx de skarnoïde à Pht, Pst et Cpx (échantillon A3S16c) qui a donné une composition d'augite.

Comme dans les endoskarns, la composition chimique des Cpx dans les skarnoïdes mixtes est plus riche en MgO que dans les skarnoïdes anhydres (Fig. III.27A et B). Dans l'ensemble des skarnoïdes, les Cpx sont plus magnésiens que dans les endoskarns.

Dans les diverses skarnoïdes observées, les Cpx se concentrent aux contacts des substrats gréso-pélitiques (Fig.s II.28). Toutefois, dans la skarnoïde à Gr, Cpx et Sc (S3S1s) la zone des Cpx est plus interne (au milieu de la veine par rapport à celle des Gr (Fig. III.25B). Dans ce cas, les Cpx se seraient formés probablement postérieurement aux Gr.

Les transformations métasomatiques des Cpx, dépendent de l'assemblage minéral dont ils font partie. Ainsi, dans la skarnoïde à PI, Cpx et Act, les Cpx se transforment en Act et Py. Par contre, dans la skarnoïde à Gr, Cpx et Sc, leurs transformations s'effectuent en Gr, Sc et Cal. Dans l'échantillon S3S1s (le seul échantillon dont la zonalité des minéraux est bien visible dans les veines), les Cpx se sont probablement formés aux dépens des Gr. Enfin, dans le skarnoïde à Pht, Pst et Cpx, ils se transforment probablement en Pst.

La Chloritisation et la calcification sont les deux altérations les plus fréquentes de Cpx.

 Les GRENATS sont généralement massifs et se caractérisent par la présence de nombreuses inclusions solides qui représentent des reliques d'anciennes stratifications.
Microscopiquement, ils sont identiques aux Gr des endoskarns et des skarns. Sur le plan géochimique, les analyses révélent que les compositions chimiques aux centres des Gr sont purement andraditiques, notamment dans la skarnoïde à Gr, Cpx et Sc (S3S1s), alors qu'en périphérie de ce même Gr, la proportion en Ad varie entre Ad55 et Ad65. Les variations peuvent s'expliquer par le même phénomène «d'auto-imperméabilité », évoqué lors de la description des Gr dans les endoskarns (paragraphe III.2.1.2).

Dans l'ensemble, la composition chimique des Gr dans les skarnoïdes est plus proche de celle de ces minéraux dans les endoskarns que de celle des Gr dans les skarns (Fig. III.29).

La convergence de composition chimique entre les Gr des endoskarns et skarnoïdes est probablement due au fait que leurs substrats sont, dans les deux cas, silico-alumineux.

La formation des Gr par voie métasomatique s'effectue aux dépens du Fk ou Pl ou Cpx. Par contre, leur transformation dans les skarnoïdes en Sc et Pst sont fréquentes (Fig.III. 26B et D).

Enfin, les Gr s'altèrent préferentiellement en Cal et Cht.



Les FELDSPATHS sont présents dans presque toutes les skarnoïdes mais dans des proportions variables. Ainsi, les skarnoïdes à PI, Cpx et Act et à Pht, Pst et Cpx sont dépourvus de Fk. Inversement, les PI n'existent presque pas dans les skarnoïdes à Fk. Dans les skarnoïdes à Gr, à Gr, Cpx et Sc et à Gr, Act et Pst, on peut rencontrer les Fk et les PI.

L'une des caractérisitiques optiques des feldspaths dans les skarnoïdes est la rareté des macles.

Le Fk montre parfois des extinctions ondulantes et des surfaces striées qui correspondent probablement à de l'adulaire (Adl). Il est souvent sous forme de veines, notamment dans les skarnoïdes à Gr, Cpx et Sc et à Fk (Fig.III. 25D)



La composition chimique des PI est très variable d'un échantillon à l'autre (Fig. III.30). Cette variation se manifeste même au sein d'un même échantillon. On peut, par exemple, observer

que la teneur en An des PI dans l'échantillon A3S14s (skarnoïdes à PI et Cpx) augmente systématiquement, au fur et à mesure que l'on s'éloigne du substrat (cornéennes à Bt), entre An<sub>20</sub> et An<sub>57</sub>.

Les mêmes variations sont également observées dans d'autres échantillons, notamment dans les skarnoïdes mixtes (AS7c, US2).

A noter que dans les skarnoïdes à Pht, Pst et Cpx et à Pl et Pst, la composition des Pl est relativement très acide et varie entre An<sub>5</sub> et An<sub>15</sub>.

Dans l'ensemble des skarnoïdes les PI sont relativement pauvres en An comparés aux endoskarns (Fig. III.30). Que ce soit dans les skarnoïdes ou les endoskarns, les Fk sont presque purs et de composition proche du pôle de l'Or (Fig. III.30).

Les PI proviennent directement de la transformation du substrat. Par contre, les Fk se sont formés postérieurement aux PI et parfois aux dépens de ces derniers. En effet, en présence de Qz, les PI sont soit entourés d'une couronne de Fk (déterminée par des tests de coloration) soit de Gr. Toutefois, les Fk dans les veines se forment probablement aux dépens du substrat.



Enfin, les PI sont généralement altérés en Cal, alors que les FK restent intactes, même si l'altération est intense.



- Les AMPHIBOLES se présentent sous la forme massive ou fibreuse. Cette dernière se caractérise par un pléochroïsme intense (dans les teintes vert foncés) alors que celui des amphiboles massives est p*f*le (dans les teintes vert clair). Quelle que soit la forme des amphiboles (amph), leur formation est concomitante au stade hydrothermal et postérieure à la formation des PI, Cpx et Gr auquels elles sont souvent associées (Fig. III 26A et D). Rappelons que la formule générale des amphi peut s'écrire, selon la forme proposée par LEAK, B.E (1978) :

A, B, C, et T sont respectivement des sites, cavité, cubiques, octaédriques (trois), et tétraédriques (deux).

A= NaA, K . B= NaB, Ca, Li, Fe, Mg, Mn. C= Fe<sup>2+</sup>, Mg, Mn, Al<sup>VI</sup>, Fe<sup>3+</sup> et T= Si, Al<sup>IV</sup>, Ti, Fe<sup>3+</sup>.

En se basant sur la classification de LEAK, B.E. (1978), toutes les amph que nous avons observées dans les skarnoïdes appartiennent au groupe calcique puisque  $(Ca+Na)_B > 1,34$  et Na<sub>B</sub> < 0,67. En outre,  $(Na+K)_A < 0,5$  et Si>6,75 ; cela indique que les amph des skarnoïdes appartiennent à deux grandes familles ; d'une part, à celle de l'Hb (Mg-Hb ; Fe-Hb ; Tr-Hb et Fe-Act-Hb) et, d'autre part, à celle de l'Act (Tr - Fe-Act).



D'autre part, les teneurs en Mg et Si des amph massives sont de l'ordre de  $0,67 < X_{Mg} < 0,71$ et 6,96< Si atomique <7,23 (échantillon ES15s) alors que ces même teneurs dans les amph fibreuses sont respectivement de  $X_{Mg}=0,43$  et Si=7,43 (échantillon S3S1s). Dès lors, les amph 191 massives (Fig. III. 26A) sont des Mg-Hb et les amph fibreuses (Fig. III. 26D) sont des Fe-Act-Hb ; ces dernières sont plus riches en Si.

Dans les skarns amphibolitiques du Mt du Ginevro (Île d'Elbe), DIMANCHE, F. (1969 ; 1970) avait également constaté que les amph s'enrichissent en Si pendant le stade hydrothermal, au fur et à mesure que la température diminue. Il est par conséquent probable que dans les skarnoïdes les amph fibreuses se soient formées postérieurement aux amph massives. Dans leurs associations minérales les amph se forment principalement aux dépens des Cpx et elles s'altérent souvent en Cht et en Cal.

- Les SCAPOLITES sont fréquentes dans les skarnoïdes et comme dans les endoskarns, forment des zones monominérales.

Elles se caractérisent par la présence d'un grand nombre d'inclusions solides de minéraux reliques. Elles sont souvent de grande taille, tabulaires ou xénomorphes mais rarement sous forme de veines (Fig.s III.26B et 28D).

La composition chimique est variable d'un échantillon à l'autre et au sein d'un même échantillon (annexe II.4.3). Dans ce dernier cas les variations sont surtout marquées entre les Sc veineuses et tabulaires. Rappelons que le pourcentage en meionite (Me) est déterminé par le rapport atomique dans une unité formulaire proposé par SHAW, D.M. 1960a):

$$\% Me = \frac{Ca + Fe^{2+} + Mg + Mn + Ti}{Na + K + Ca + Fe^{2+} + Mg + Mn + Ti}$$

Ce pourcentage est en moyenne de 32% pour les Sc tabulaires (n=nombres d'analyses=8) et de 40% pour les Sc veineuses (n=2). Ces dernières, plus tardives, reflètent probablement une importance croissante de l'activité du Na.

Bien que les Sc des skarnoïdes soient également des dipyres (entre 20% et 40% de Me), elles sont beaucoups plus calciques que les Sc des endoskarns (26% de Me).



L'activité du Na dans le fluide générateur des endoskarns était probablement plus élevée que dans celui des skarnoïdes et c'est l'inverse pour l'activité du Ca.



Dans tous les skarnoïdes les Sc sont localisées aux contacts des cornéennes. Elles se forment aux dépens de plusieurs minéraux, notamment des PI, Cpx, Gr et parfois des Fk. Habituellement, la Cal envahit le réseau des Sc lors des phases d'altérations tardives.

- Les MICAS, qui sont des minéraux métasomatiques, n'ont été rencontrés que dans les skarnoïdes à Pht, Pst et Cpx.

Ils sont de grande taille, jusqu'à 1 cm de long. Ils se présentent sous forme d'amas monominéraux ou associés au Cpx au Pst et aux minéraux opaques (Gt, Py et Cpy), le Qz et l'Ap (Fig. III.26C et Fig. III.31A, B et C).

Leurs compositions chimiques sont identiques à celles des micas des endoskarns et correspond à la Pht. Par contre, l'écart en XFe comparé à celui des micas isochimiques dans les cornéennes est très important. Les micas de ces dernières sont plus ferreux, comparés non seulement aux micas métasomatiques, mais également aux micas d'origine magmatique (Fig. III.32).

La Pht se forme souvent aux dépens des Cpx qui leur sont associées. Au cours des phases d'altérations, la Pht reste généralement intacte, sauf si la carbonatation est intense.

- Les EPIDOTES se présentent selon le type de skarnoïdes soit sous forme d'amas monominéraux, notamment dans les skarnoïdes à PI et Pst et à Pht, Pst et Cpx

(Fig. III.26C et Fig. III.31B), soit, au contraire, éparpillés individuellement dans la roche ou éventuellement sous forme de veines.

La proportion en Pst dans les épidotes varie fortement et peut même doubler d'un échantillon à l'autre. Ainsi, dans la skarnoïde à PI et Pst (échantillon AS7c), la proportion en Pst varie entre 22% et 41%. Dans la skarnoïde à Gr, Act et Pst (échantillon A3S2s), où l'épidote est dispersée dans toute la roche, les teneurs en Pst varient entre 22% et 31%. Enfin, la composition en Pst d'une épidote sous forme de veine (AS7c) est de 32%.

Par comparaison avec les autres formations métasomatiques, les compositions chimiques des épidotes dans les skarnoïdes sont plus dispersées et dans l'ensemble plus alumineux que dans les endoskarns et les skarns (Fig. III.33). Cette dispersion dans les skarnoïdes resulte probablement de l'hétérogénéité du substrat gréso-pélitique.

Habituellement, les épidotes se forment aux dépens des Gr et des Cpx. Elles coexistent souvent de façon stable avec le Qz, les oxydes de fer et les sulfures. Les épidotes s'altèrent fréquement en Cal et parfois en Cht.



- Les CHLORITES sont des minéraux ubiquistes, de forme cryptocristalline ou fibroradiée.

Leurs compositions chimiques indiquent leur appartenance au groupe de la Chamosite (Cha) et, plus précisément, de la bt (HEY, M.H. 1954 dans DEER, W.A et al 1966). Il faut cependant noter que la Cht dans la skarnoïdes à Gr et Cpx (échantillon ES9s) est moins ferreuse ( $X_{Fe}$ =0,55) que celle existant dans la skarnoïde à Gr, Act et Pst (échantillon A3S2s), dont le rapport  $X_{Fe}$  vaut 0,68.

Enfin, la composition chimique des Cht dans les skarnoïdes est intermédiaire entre celles dans les endoskarns et les skarns (Fig. III.34).



- Les MINERAUX OPAQUES sont intimement liés aux silicates métasomatiques, notamment dans les interstices intergranulaires. Ils sont composés essentiellement de Py (annexe II.4.3) souvent xénomorphe. Dans les skarnoïdes à Pht, Pst et Cpx la quantité de Mt et Gt est beaucoup plus importante que celle de la Py. Dans certaines skarnoïdes, on rencontre également la pyrrhotine (Po) associée soit à la Py soit à la Py et à la Cpy notamment dans les skarnoïdes à Pht, Pst et Cpx (A3S15s).

Signalons, enfin la présence en quantité relativement importante d'Ap associée à la Py (Fig. III.31c) dans la skarnoïde à Pht, Pst et Cpx (échantillon A3S16c).

## III.2.3.3. La géochimie et les transferts qualitatifs de matières.

Les analyses ont été effectuées sur douze échantillons de skarnoïdes de types différents (annexe II.4.1).

Les caractéristiques géochimiques dans l'ensemble des skarnoïdes seront définies par rapport au substrat gréso-pélitique de manière à déterminer le comportement de certains éléments lors de la métasomatose.

III.2.3.3.1. Le comportement des éléments majeurs.

Les données analytiques relatives aux gréso-pélites et aux différentes skarnoïdes ont été reportées dans un tétraèdre ouvert dont le sommet et la base sont respectivement occupés par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CaO - K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O - MgO+FeO<sub>total</sub>. Deux domaines sont ainsi mis en évidence, celui près du sommet Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comprend les gréso-pélites et le second domaine, vers la base, renferme les skarnoïdes (Fig. III.35). L'effet de la métasomatose est manifeste ; les skarnoïdes sont plus riches en éléments calco-alcalins et ferro-magnésiens, comparées aux substrats gréso-pélitiques. Toutefois, ces enrichissements sont mal proportionnés ; plus importants pour les éléments ferro-magnésiens et le CaO, ils le sont moins pour les éléments alcalins.



III2.3.3.2. Le comportement des éléments mineurs.

Pour mieux illustrer le comportement des éléments mineurs entre les roches gréso-pélitiques et les skarnoïdes, on a réalisé une série des diagrammes binaires en fonction du gallium (Ga).

La géochimie et la distribution du Ga sont intimement liées à celles de l'aluminium, que se soit dans les processus magmatiques, de sédimentation ou d'altération (SEN, N. et al 1959 ; WALENCZAK, Z. 1959 ; BORISENOK, L.A. et SAUKOV, A.A. 1960). Le facteur principal du choix du Ga comme élément de référence est le fait que l'Al2O3 est parmi les éléments majeurs les plus caractéristiques des roches gréso-pélitiques. Dès lors, nous constatons que dans l'ensemble, les compositions en éléments mineurs dans les gréso-pélites et les skarnoïdes sont proches (Fig.s III.36 et III.37).



Le comportement des éléments mineurs est conforme aux paragenèses présentes dans les différents types de skarnoïdes Néanmoins, on conclut que le Nb et le Sc ont été généralement lessivés, par comparaison avec la composition des roches gréso-pélitiques, lors de la métasomatose. Pourtant, ces deux éléments sont en principes contr"lés par les minéraux ferro-magnésiens, notamment, les micas et les amphiboles (WEDEPOHL, K.H. 1965 ; PHAN, K.D. 1967). Cependant, la skarnoïde à Fk et Sc (échantillon ES10s) est dépourvue de minéraux ferro-magnésiens métasomatiques, alors qu'il possède la valeur la plus élevée en Sc métal (Fig. III.36D).



Il est donc probable que le Nb et Sc soient également fixés par des minéraux autres que les ferro-magnésiens notamment le Fk.

Certains éléments de transition, le Pb et l'As en particulier, sont principalement contr'ilés par les minéraux opaques notamment les sulfures. Ainsi, les skarnoïdes à Pl et Pst (échantillons AS7c et TAS1c) sont particulièrement riches en Co, Ni et As, contenus probablement dans la Py (Fig. III.37, D, E et F).

## III.2.3.4.Les transfert quantitatifs de matières

#### III.2.3.4.1. Le bilan chimique à volume constant

Les résultats obtenus montrent de grandes variations dans les transferts de matières entre les différentes skarnoïdes (tableau III.7). Ces variations sont surtout liées à l'hétérogéneité du substrat et aux paragenèses présentent dans chaque skarnoïde. Compte tenu de l'hétérogéneité du substrat, on peut considérer la SiO<sub>2</sub>, le TiO<sub>2</sub> et l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme inertes tout au long du processus métasomatique (Fig. III.38).



Toutefois, dans les skarnoïdes à PI et Cpx (échantillon A3S15s) et à Gr (S2S1) les quantités de TiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> emportés représentent respectivement des diminutions de 54% et 34% et 57%.

On suppose que, outre l'hétérogéneité des substrats, la destruction lors du stade hydrothermal des Sph et des PI en Cal est probablement le facteur à l'origine de la réduction des teneurs en TiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans ces skarnoïdes. Il faut ajouter que la quantité de TiO<sub>2</sub> et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lessivée reste toujours très faible, comparée aux matières importées.

De même, à l'exception du skarnoïde à Fk et Sc, on peut constater que dans l'ensemble des skarnoïdes le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le FeO, le MnO et le CaO ont été systématiquement apportés par le fluide (sauf pour la skarnoïde à Gr, où le FeO est partiellement immobile) (Fig. III.38).

Généralement, dans les skarnoïdes pourvues de Cpx, d'Act et de Pht, le MgO est aussi apporté par le fluide mais, si tel n'est pas le cas, le MgO est partiellement immobile. A ce propos, signalons que, dans la skarnoïde à Gr et Cpx (échantillon ES9s), le MgO est partiellement immobile et que dès lors le bilan chimique en MgO devrait dans ce cas être positif conformément à la paragenèse présente, d'autant plus que la Cht présente dans cette skarnoïde a un rapport X<sub>Fe</sub>=0,55. Or, le bilan est négatif. Malheureusement, nous n'avons pas la composition des Cpx dans cette skarnoïde et cette paradoxale constatation pourrait être attribuée à une erreur analytique (Fig. II.38E).


Lors de la métasomatose les micas métamorphiques, notamment la Mst et la Bt, sont systématiquement détruits au voisinage des zones métasomatisées de la roche.

Dès lors, si les conditions physico-chimiques sont favorables à la formation du Fk ou de la Pht, le K<sub>2</sub>O apporté par le fluide est contr<sup>«</sup>lé par ces minéraux.

Le Na<sub>2</sub>O est en général emporté, la libération du Na<sub>2</sub>O étant compensée dans les PI par l'apport du CaO.

Le comportement du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est surtout contrôlé par la présence de l'Ap ; ce minéral est en général peu affecté par la métasomatose (VERKAEREN, J.1971 ; VAN MARCKE DE LUMMEN, G.1983) ; cependant l'Ap dans la skarnoïde à Pht, Pst et Cpx est vraisemblablement de néoformation est caractérisée par la forme arrondie et la grande taille

des grains. Dans cette skarnoïde,  $P_2O_5$  a probablement été remobilisé et recristallisé sous forme d'Ap. Lorsque le bilan chimique de  $P_2O_5$  est négatif l'Ap est absente dans la roche.

III. 2.3.4.2. Le bilan chimique à élément constant

Le bilan chimique à volume constant, nous permet de considérer la SiO<sub>2</sub> comme parfaitement inerte, tout au long du procesus métasomatique et quel que soit le type de skarnoïde. Il semble donc raisonable de choisir la SiO<sub>2</sub> comme référence pour calculer le bilan à élément constant (tableau III.8).

Bien que de légères différences dans les pourcentages de grains soient à signaler entre les deux méthodes de calcul, on obtient dans l'ensemble des résultats similaires (Fig. III 39).

La convergence des deux méthodes suggère que l'hypothèse du volume constant correspond probablement à la réalité.

Il faut rappeler que cette conclusion a déjà été tirée lors de l'étude des bilans chimiques dans les endoskarns et les skarns.



#### III.2.3.5. Analyses paragenétiques

Rappelons que seuls les éléments inertes et parfaitement mobiles déterminent l'apparition des différentes paragenèses.

Pour le choix du système, on suivra le même raisonnement d'élimination d'éléments que précédemment (paragraphe III.2.1.5.4), notamment pour les éléments isomorphes et indifférents.

Deux systèmes seront adoptés pour représenter la majorité des skarnoïdes rencontrées à Nador. Ils sont respectivement représentés par :

FeO (ou MgO) - CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub> et K<sub>2</sub>O-CaO-FeO (ou MgO)-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O.

Tenant compte des résultats des bilans chimiques, d'une part, et les différentes paragenèses présentes dans les skarnoïdes, d'autre part, on peut présenter dans les diagrammes de phases tous les skarnoïdes en fonction des potentiels de CaO, FeO (ou MgO) et K<sub>2</sub>O.

Les paramètres fixes sont ceux déjà utilisés précédemment (paragraphe III.2.1.5.3) et sont respectivement égaux à p=600 bar, T=550°C,  $X_{H2O}$ =0,95 et fO<sub>2</sub>=10<sup>-22</sup> bar

**III.2.3.5.1**. La présentation paragénétique dans le système: FeO(ou MgO)-CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>.

Bien qu'en réalité les compositions chimiques des minéraux des skarnoïdes ne soient pas stochiométriques, on ne va tenir compte (par souci de simplification) que des termes extrêmes des minéraux engendrés par le système. Ainsi, les clinopyroxènes, les amphiboles, les plagioclases, les grenats et les épidotes seront respectivement représentés par l'hédenbergite (Hd) l'actinote (Act), l'anorthite (An), le grossulaire (Gs) et la clinozoïsite (Cz). Etant donné la complexité de sa composition chimique, la scapolite (Sc) n'a pas été intégrée dans les systèmes.

Les données thermodynamiques relatives à la Cz sont extraites des tables d'HELGESON, H.C. et al (1978) et celles concernant les diopside (Dp), tremolite (Tr) et MgO proviennent des tables de ROBIE, R.A. et al (1978).

Notons que les potentiels chimiques en FeO et CaO au début de la métasomatose étaient probablement plus faibles dans les cornéennes que dans les fluides métasomatiques.

Les échanges de matière, notamment en FeO et CaO, se dérouleront de manière à imposer des augmentations de potentiels chimiques de ces éléments dans le substrat.

Deux évolutions sont possibles conformément aux données géologiques de Nador (Fig. III.40) ; l'évolution (A) correspond au passage des skarnoïdes à PI et Cpx vers les skarnoïdes à Gr, Act et Pst. Elle est caractérisée par les augmentations des aFeO et a CaO ; l'évolution (B) qui tend, au contraire vers la skarnoïde à PI, Cpx et Act se caractérise par des augmentations beaucoup plus importantes de aFeO comparées à celles de aCaO.

La paragenèse An+Hd occupe le domaine le plus large dans le diagramme, reflétant ainsi l'importance de la skarnoïde à Pl et Cpx par rapport aux autres skarnoïdes de Nador. Par contre, la paragenèse An+Cz, qui correspond à la skarnoïde à Pl et Pst, est peu fréquente, comparée à la paragenèse An+Act, alors que son domaine de stabilité est relativement plus large. Nous verrons plus loin que les solutions solides, notamment dans les grenats et les épidotes, modifient grandement l'espace occupé par ces domaines.

Si on remplace dans le système FeO par MgO, Hd et Act seront respectivement remplacées par Dp et Tr et une nouvelle conFig.uration est possible. Cette nouvelle conFig.uration (en pointillé sur la Fig. III.40) n'est en fait que l'inverse de l'ancienne topologie autour de son point invariant [Hd]. Cette observation importante a déja été mise en évidence dans les skarnoïdes de Costabonne (Pyrennées orientales) par VAN MARCKE DE LUMMEN, G.(1983). En effet, par transposition successives des points invariants externes d'une topologie donnée (d'un système qui contient soit FeO soit MgO) VAN MARCKE DE LUMMEN, G. (1983) avait constaté que le passage d'un système ferreux à un système magnésien revient à effectuer une rotation de 180° autour d'un point invariant, interne (Hd dans notre cas). La topologie (ou conFig.uration) ainsi obtenue est la seule solution potentielle réelle et qui, en outre, conserve les pentes des droites univariantes (VAN MARCK DE LUMMEN, G. 1983).

Dans le cas des skarnoïdes de Nador, la topologie du système magnésien est en accord avec les données thermodynamiques mais pas avec les observations géologiques. Selon cette topologie (Fig. III.40), les cornéennes (non représentées dans les diagrammes aFeO-aMgO-aCaO) se seraient transformées par métasomatose en amphiboles avant les clinopyroxènes.

Cependant, jusqu'à présent nous n'avons pas observé de telles transformations métasomatiques à Nador. La conFig.uration réelle est probablement située entre les systèmes extrêmes ferreux et magnésien puisque l'introduction d'une quantité variable de MgO par exemple dans les minéraux d'un système ferreux entraîne des déplacements progressifs de certains équilibres (ou eventuellement des domaines de stabilité) depuis les positions occupées dans la topologie des termes extrêmes ferreux jusqu'à celles des termes extrêmes magnésiens (VAN MARCKE DE LUMMEN, G. 1983).

Par ailleurs, si l'on tient compte des solutions solides dans le système ferreux, des grenats et des épidotes, qu'on considère idéales (HOLDAWAY, M.J. 1972; LIOU, J.G. 1973) et égales respectivement à Ad50.Gs50 et Pst50.Cz50, on obtient une topologie conforme aux données thermodynamiques et aux observations géologiques (Fig. III.40).

Cette topologie n'est en réalité que le résultat d'une opération composée d'une rotation de 180° autour du point invariant [Hd] de l'ancienne topologie du système ferreux, (Fig. III.40) suivi d'une translation vers le bas des aFeO et aCaO d'environ - 100kJ/mole (Fig. III.41). On peut constater dans cette nouvelle topologie que les domaines de stabilité des paragenèses An+Ep et Gr+Ep, qui correspondent respectivement aux skarnoïdes à PI et Pst et à Gr et Pst, conformément aux observations géologiques, sont effectivement réduits, alors que le domaine de la paragenèse An+Act s'est élargi. En outre, et sans contradictions avec les observations géologiques, deux évolutions métasomatiques sont possibles.



Bien entendu, toutes les paragenèses mises en évidence par les conFig.urations précédentes ont pris naissance lors des interactions entre les fluides métasomatiques en déséquilibre avec un substrat gréso-pélitique, notamment les cornéennes à Bt.

Les skarnoïdes à PI et Cpx sont probablement apparus en premier lieu à la faveur de la réaction métasomatique suivante :

$$2Bt + 8 Qz + 7CaO \iff An + 6Hd + K_2O + 2H_2O \qquad (III.17)$$

La présence du Cpx en l'absence de PI, notamment dans les veines (Fig. III.28), est probablement due à la réaction :

 $2Qz + FeO + CaO \Leftrightarrow Hd$  (III.18)

Il faut cependant rappeler que les Cpx massifs sont chronologiquement primaires et sont apparus en premier lieu lors des échanges entre les fluides et les cornéennes à Bt.

Cette transformation n'est apparemment possible que dans les cas ou le rapport  $x_{Fe}$  des Bt (ce rapport est en général identique dans les Cpx) est élevé (supérieur à 0,5) ou éventuellement lorsque la fO<sub>2</sub> est élevée (VAN MARCKE DE LUMMEN , G.1983).

Dans le cas contraire, la transformation de la Bt des cornéennes s'effectue d'abord en amph puis en Cpx.

Dans tous les skarnoïdes à PI et Cpx de Nador les rapports  $X_{Fe}$  des Cpx sont inférieurs à 0,45 (une seule analyse donne  $X_{Fe}$ = 0,54 ; voir annexe II.4.3). Dès lors, on peut considérer que la fO<sub>2</sub> était nécessairement élevée et constituait le facteur important présidant à la transformation directe des cornéennes à Bt en Cpx.

Les réactions métasomatiques à l'origine de l'apparition des Gr et de l'Act sont identiques à celles déjà évoquées dans le cas des endoskarns (paragraphe III.2.1.5.4).



La formation de l'épidote (Ep) est généralement fonction de la déstabilisation des Gr, Act et An. Deux réactions métasomatiques sont envisagées:

$$4Gr + Act \Leftrightarrow 7FeO + 10CaO + 14Qz + 2Ep \qquad (III.19)$$

et

$$2An + Act \Leftrightarrow 3FeO + 6Qz + 2Ep$$
 (III.20)

Cependant, un problème se pose sur l'origine de l'Ep dans la skarnoïde à PI et Pst (échantillon AS7c). En effet, dans cette roche, le Qz est quasiment absent de la paragenèse métasomatique et on n'y trouve pas des reliques de minéraux ferromagnésiens.

Néanmoins, la présence de la Cal et de l'Ep dans le même assemblage est significative. Cet assemblage est rencontré sous forme de «pochesô dans les cornéennes à Bt (Fig. III.42). Ces «pochesô initialement riches en calcaire, constituaient probablement un lieu d'échange avec les cornéennes à Bt par un phénomène de double diffusion (VAN MARCKE DE LUMMEN, G. 1983). Au cours de cette diffusion le CaO aura tendance à migrer des «poches » calcaires vers l'extérieur (cornéennes à Bt) tandis que d'autres éléments comme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO ou SiO<sub>2</sub> le feront en sens inverse.

Dans ce mini-système, le aCaO est tamponné par la réaction donnant naissance à la Cal:

 $CaO + CO_2 \Leftrightarrow CaCO_3$  (III.21)

Les données thermodynamiques de la Cal sont prises des tables de ROBIE, R.A. et al (1978) et le coefficient de fugacité du CO2 ( $\partial_{CO2}$ ) est extrait des tables de MEL'NIK, Y.P. (1972). Les paramètres thermodynamiques fixes étant les mêmes (p=600 bars, T=550°C, X<sub>H2O</sub>=0,95, et f<sub>CO2</sub>=30 bar), le potentiel de saturation en Cal est a<sub>CaO</sub>= -48kJ/mole ; il semble donc que l'Ep ne peut être stable qu'à des aCaO inférieures à -48KJ/mole.

Dans le cas contraire la Cal se formera au détriment de l'Ep. La réaction probablement à l'origine de la formation de l'Ep dans ces conditions est

An + CaO + FeO + H<sub>2</sub>O  $\Leftrightarrow$  Ep (III.22)

Cette situation, où la diffusion agit entre roches carbonatées et silico-alumineuses (cornéennes par exemple) est un phénomène assez fréquent dans la nature (FONTEILLES, M. 1962 ; THOMSON, A.B. 1975 ; ZAHM, A.1987).

## **III.2.3.5.2.** Présentation paragénétique dans le système :K<sub>2</sub>O-CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O.

Dans beaucoup de skarnoïdes à Nador des minéraux potassiques sont présents, parfois en quantité importante notamment le Fk. Le bilan chimique a montré que dans ces skarnoïdes le K<sub>2</sub>O est parfaitement mobile. Dès lors, en tenant compte du aK<sub>2</sub>O imposé par le fluide, on pourrait représenter les évolutions métasomatiques possibles sur des diagrammes de phases  $a_{K2O}-a_{CaO}$ .

Les minéraux intégrés dans le système considéré sont les Bt, Or, An, Hd, Act, Gs et Qz. Les paramètres thermodynamiques fixes sont maintenus constants et le Qz est considéré en excès.

Les données thermodynamiques relatives à l'Or et au K<sub>2</sub>O proviennent des tables de ROBIE, R.A.et al (1978) et celles se rapportant à la Bt sont extraites des tables d'HELGESON, H. et al. (1978).

La représentation paragénétique des différentes paragenèses engendrées par le système montre une fois de plus l'importance de la skarnoïde à PI et Cpx représentée par la paragenèse Bt+An+Hd (la Bt étant d'origine métamorphique)

(Fig. III.43). Trois évolutions sont possibles (voir coupes géologiques des Fig.s II.5 et 6) :

L'évolution (A), sur la Fig. III.43, caractérise le passage de la skarnoïde à PI et Cpx (pargenèse An+Bt+Hd) à la skarnoïde à PI, Cpx et Act (le Cpx étant instable, se transforme en Act). Le trajet (B) correspond à l'évolution métasomatique à partir de la skarnoïde à PI et Cpx vers les skarnoïdes à Gr et Cpx (paragenèse Bt+Hd+Gs) et à Gs



et Act. Cette dernière paragenèse, correspond en réalité à la skarnoïde à Gr, Act et Pst, étant donné que l'Ep est également stable dans ce domaine (voir plus loin).

Dans le cas de l'évolution (C), la transformation de la skarnoïde à PI et Cpx s'effectue vers les skarnoïdes à Fk et Cpx ou à FK, Sc et Cpx (la Sc pseudomorphe des FK et Cpx) et à Gr, Act et Pst (paragenèse Gs+Act).

Les observations géologiques montrent que certaines skarnoïdes sont réccurrantes notamment celles à Fk et à Pl et Cpx (Fig. III.5). La réccurrence de ces skarnoïdes, qui caractérise d'ailleurs la métasomatose de percolation (SALEMINK, J. comm. pers.) peut s'expliquer par des variations régressives et locales des  $a_{K20}$  et  $a_{Ca0}$ , intervenant d'une manière indépendante ou les deux à la fois .

En réponse aux interactions entre les fluides et le substrat gréso-pélitique, plusieurs réactions métasomatiques sont mises en jeu. Ainsi, au contact des cornéennes à Bt apparaît souvent la paragenèse Hd+Pl par la réaction métasomatique déjà évoquée plus haut et qui, rappelons-le, s'écrit:

 $2Bt + 8Qz + 7CaO \iff An + 6Hd + K_2O + 2H_2O \qquad (III.17)$ 

Si le a<sub>CaO</sub> augmente (aK<sub>2</sub>O restant faible), l'Act apparaît préférentiellement suivant l'évolution (A) (Fig. III.43).

La réaction métasomatique est de la forme:

$$4Hd + Bt + 4Qz + CaO \iff An + 2Act + K_2O \quad (III.23)$$

Signalons que, parallèlement à l'augmentation du  $a_{CaO}$ , la teneur en An augmente probablement dans le PI. En effet, nous avons constaté lors de la description géochimique des minéraux de PI (paragraphe III.2.3.2) que la teneur en An augmente, au fur et à mesure que l'on se déplace vers le centre des fractures métasomatisées (zones internes).

Nous avons constaté qu'en présence du Qz, le PI devient instable (voir réaction III.7 dans le cas des endoskarns).

Lorsque le aCaO est élevé, le PI se transforme préférentiellement en Gr, suivant la réaction (III.24) ci-dessous:

An + Qz + 2CaO 
$$\Leftrightarrow$$
 Gs (III.24)

Cette transformation pourrait avoir lieu au cours de l'évolution (B). Par contre, si le  $a_{K2O}$  est plus élevé, le Fk peut apparaître à la faveur de la réaction (III.25):

An +  $4Qz + 2K_2O \Leftrightarrow 2Or + CaO$  (III.25)

Correspondant à l'évolution (C). Contrairement à la réaction (III.24), la réaction (III.25) dépend des deux potentiels aK2O et aCaO. En outre, cette dernière réaction qui marque le passage vers le domaine de stabilité du Fk est très importante, car elle partage le système en deux domaines à An et à Fk (Fig. III.43) et explique probablement pourquoi, il existe deux grandes catégories de skarnoïdes, l'une à Pl et l'autre à Fk.

Cependant, même en présence du Qz, le Pl acide (Ab) peut être stable en coexistence avec le Fk (VAN MARCKE DE LUMMEN, G. 1983).

Dans le domaine à Fk, l'apparition du Gs se fait justement aux dépens de l'Or, probablement par la réaction suivante :

 $2Or + 3CaO \Leftrightarrow Gs + 3Qz + 2K_2O$  (III.26)



L'évolution du système vers les a<sub>CaO</sub> plus élevés induit la formation de l'assemblage Gs+Act. Nous avons vu que l'apparition de cette paragenèse est le résultat de deux réactions métasomatiques indépendantes (voir réactions III.23 et III.24 ci-dessus). Néanmoins, nous avons observé, il est vrai dans une seule skarnoïde (échantillon S3S4s), que le Gr et l'Act 219 sont intimement liés. Dès lors, il n'est pas exclu que leur formation puisse résulter d'une seule réaction , qui pourrait être de la forme:

 $4Hd + Bt + 5Qz + 3CaO \Leftrightarrow 2Act + Gs + K_2O$  (III.27)

Comme dans le cas des endoskarns, les différentes évolutions métasomatiques envisagées reflètent non seulement des réalités géologiques mais aussi des variations de potentiels, notamment des élévations de aCaO et/ou aK<sub>2</sub>O.

Quelle que soit l'évolution métasomatique, on converge vers le domaine où les skarnoïdes à Gr, Act et Pst (paragenèse Gs+Act) sont stables.

Il va sans dire que l'augmentation du aCaO au cours des échanges joue donc un rôle prépondérant à l'édification des différentes skarnoïdes.

Par ailleurs, si on considère le système purement magnésien, celui-ci se déplace vers les plus faibles valeurs de aCaO (VAN MARCKE DE LUMMEN,G. 1986). Enfin, selon le même auteur, l'introduction du Na<sub>2</sub>O dans le système, n'entraîne pas de modifications dans la topologie, mais provoque le déplacement des équilibres parallèlement à eux- mêmes vers des valeurs plus élevées du aK<sub>2</sub>O.

Les skarnoïdes à Pht, Cpx et Pst n'ont pas été décrites jusqu'à présent ; la présence de cette paragenèse notamment dans les endoskarns, nécessite la prise en considération de la présence du MgO dans le système. On passera par conséquent au système puremment magnésien et dans ce cas, les minéraux ferreux cèdent la place aux minéraux magnésiens. Rappelons que l'adjonction de multisystèmes peut se faire par l'intermédiaire de points invariants communs (VAN MARCKE DE LUMMEN,G. 1983). Dès lors et étant donné l'absence de Gr dans les skarnoïdes à Pht , Cpx et Pst, on peut remplacer le grenat (Gs) par l'épidote (Cz) dans le système considéré.

Il résulte de ce procédé simple que toutes les réactions chimiques autour du point invariant [Gs] seront identiques à celui de [Cz].

Les données thermodynamiques de la Pht sont prises des tables de HELGESON, H et al.(1978).

Dans ces conditions, la topologie résultante montre que la paragenèse An+Pht+Dp+Cz, qui correspond à la skarnoïde à Pht, Cpx et Pst, est stable vers les aK<sub>2</sub>O et aCaO relativement élevés (voir diagramme aK<sub>2</sub>O - aCaO de la Fig. III.44). Ce domaine est probablement plus large que celui résultant de l'observation de la réalité géologique. En effet, nous avons signalé que la skarnoïde à Pht, Cpx et Pst est peu fréquente et uniquement localisée dans la zone nord de la carrière d'Axara.

Toutefois, l'introduction du Na<sub>2</sub>O et du FeO dans le système devrait normalement déplacer les équilibres du système vers des valeurs de  $a_{K2O}$  et  $a_{CaO}$  plus élevées (puisque la prise en considération du Na<sub>2</sub>O dans le système augmente le  $a_{K2O}$  des équilibres alors que le MgO diminue le  $a_{CaO}$  de ces équilibres). Ce déplacement est d'autant plus important que par sa composition le PI présent dans la skarnoïde à Pht, Cpx et Pst (échantillon, A3S13s) est carrément de l'Ab (Ab<sub>91</sub>.An<sub>5</sub>.Or<sub>4</sub>). En outre, les X<sub>Fe</sub> dans la Pht et le Cpx des skarnoïdes est en moyenne égal à 0,23 et 0,2 respectivement. Enfin, le pourcentage en Pst dans les épidotes est en moyenne égal à 30% (annexe II.4.3).

Tenant compte de ces facteurs, les skarnoïdes à Pht, Cpx et Pst (et éventuellement les endoskarns à Pht, Cpx et Pst) sont vraisemblablement stables dans un domaine beaucoup plus restreint où les  $a_{K2O}$  et  $a_{CaO}$  sont élevés.

#### III.2.4. Conclusion

En se référant à la classification donnée au paragraphe III.1.3 (voir tableau III.1), on peut d'ores et déjà affirmer que la métasomatose à Nador est du type oxydé. En effet, dans

l'ensemble des formations métasomatiques étudiées, les minéraux ferro-magnésiens métasomatiques sont en général plus magnésiens que ferreux. Les grenats sont fréquemment plus riches en Ad. Les minéraux opaques sont composés essentiellement de Py, de Mt et d'Ht . Les minéraux des milieux réducteurs sont absents, notamment le graphite et l'ilvaïte. Notons également, l'absence d'inclusions fluides carbonées (voir Chapitre IV) et l'association des formations métasomatiques avec des granodiorites de la série à Mt. Enfin, dans toutes les formations métasomatiques étudiées à Nador, le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est systématiquement apporté par les fluides.

Cette conclusion est très significative du point de vue métallogénique, puisquq'elle indique la nature et la catégorie des gisements (voir paragraphe II.2.4.1 et tableau III.1) qui pourront être rencontrés notamment dans les gisements de skarns ferrifères.

Par ailleurs, l'absence de zones métasomatiques bien définies rend plus délicats les renseignements à propos du mécanisme dominant de la métasomatose à Nador.

Toutefois, la présence des grandes étendues des formations métasomatques, et notamment les skarnoïdes qui représentent un réseau enchevêtré de veines métasomatiques de différentes dimensions indiquent, que la quantité de matières transportées représente plusieurs centaines de kilos par mètre cube de roche transformée.

Le mécanisme dominant de la métasomatose ne peut donc pas être la diffusion mais plutôt la percolation ou l'agitation (voir paragraphe III.1.1).

Néanmoins, dans la métasomatose par agitation le nombre de phases minérales métasomatiques n'est qu'exceptionnellement supérieur à l'unité. Dès lors, la métasomatose par agitation peut être également exclue, puisque le nombre de phases métasomatiques dans les roches transformées est à Nador souvent supérieur à deux.

Il semblerait donc que la métasomatose par percolation est le mécanisme dominant à l'origine des tranformations observées.

Dans ce cas, les variations des potentiels chimiques s'effectuent en réalité par sauts (et non de façon continue comme nous les avons présentées dans les diagrammes a-a) d'une paragenése à l'autre (FLETCHER, R.C.et HOFMANN, A.W.1974 ; GUY, B.1984).

Les apports de matières par le fluide dépendent de la nature du substrat. Ainsi, dans les endoskarns les CaO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (exception faite de l'endoskarn à Cpx et Act où le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est inerte) sont presque systèmatiquement apportés.

Dans les skarns, l'apport systématique concerne les SiO<sub>2</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans les skarnoïdes, les enrichissements du substrat sont plus importants et plus variés et concerne surtout les CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO et MnO (ce dernier est inerte dans la skarnoïde à Fk et Sc).

Sur le plan géochimique, la composition de certains minéraux dépend également de la nature du substrat. Ainsi, les Cpx et PI sont plus calciques dans les endoskarns que les skarnoïdes, contrairement aux Sc. Les épidotes sont plus dispersées et alumineuses dans les skarnoïdes que dans les endoskarns et les skarns. Les grenats dans les endoskarns et les skarnoïdes ont des compositions presque identiques mais, dispersées dans l'ensemble contrairement aux grenats contenus dans les skarns qui sont presque homogènes et composés en moyenne de Ad60.

Les considérations paragenétiques et l'ensemble des transformations observées, montrent que la température, la fO<sub>2</sub>, les  $a_{CaO}$ ,  $a_{FeO}$  et  $a_{K2O}$  sont les paramètres intensifs les plus déterminants dans l'édification de la pluspart des formations métasomatiques.

Enfin, la présence très fréquente des Sc dans plusieurs paragenèses d'endoskarns et de skarnoïdes montre que ce minéral joue un rôle non négligeable dans les transformations paragénétiques lors de la phase hydrothermale, et notamment dans la modification des fluides métasomatiques, comme nous le verrons au chapitre IV.

## **CHAPITRE IV : ETUDES MICROTHERMOMETRIQUES**

# «Ce qui est simple est toujours faux, ce qui ne l'est pas est inutilisable » P.VALERIE

## IV.1.LES INCLUSIONS FLUIDES

## IV.1.1. Définitions

Au cours de sa formation un minéral peut piéger dans son réseau cristallin une faible quantité du fluide qui l'a généré. Ce piégeage est généralement dû à la croissance discontinue des cristaux (ROEDDER, E. 1984). Cette situation est à la base des études microthermométriques. Pourvu qu'elles restent intactes, les inclusions sont donc des témoins directs du paléofluide qui a donné naissance aux minéraux hôtes.

L'étude des inclusions fluides en microthermométrie consiste à mesurer les températures de changement de phase, lors de leur refroidissement et de leurs réchauffements en partant de la température ambiante.

Au cours du refroidissement ces changements de phases observés sous microscope [muni d'une platine chauffante qui permet de faire varier la température d'un échantillon de - 180°C jusqu'à + 600°C pour l'appareil LINKAM TH 600] (SHEPHERD, T. 1981) et la présence de gaz dans le système H<sub>2</sub>O - sels se définissent par :

- la température de début de fusion (TDF) qui détermine le point eutectique du système ;
- la température de fin de fusion (TFF) qui détermine la salinité des solutions non saturées en sels. Car dans le cas des solutions saturées, c'est la température de dissolution d'un ou plusieurs minéraux fils<sup>6</sup> (TDS) qui détermine la salinité au cours du réchauffement. Enfin et au cours de cette dernière, la disparition de la phase aqueuse, caractérise la température

 $<sup>^{\</sup>bf 6}$  Un minéral fils est un solide qui s'est formé ultérieurement au dépend de la solution piégée.

d'homogénéisation (TH) et elle est totale lorsque toutes les phases présentes dans l'inclusion s'homogénéisent (THT).

#### IV.1.2.Classification

Etant donné le nombre important de variétés d'inclusions fluides existant dans la nature, plusieurs classifications ont été décrites d'abord par SORBY, H.C. (1858) et ensuite par YERMAKOV, N.B. (1965) ; ROEDDER, E. et COOMBS, D.S. (1967) ; ROEDDER, E. (1981d) ; WEISBROD, A. (1981d) ; SHEPHERD, T. et al. (1985).

Par souci de simplicité, tout en conservant la généralité nous allons adopter la classification de WEISBROD, A. (1981).

Bien qu'elle ne concerne au départ que les inclusions contenues dans des roches magmatiques, nous supposerons qu'elle reste valable pour les roches métamorphiques et sédimentaires. WEISBROD, A. (1981) a définit cinq grands groupes ou types, caractérisés suivant le contenu dominant de l'inclusion, à savoir :

- 1. Le groupe L : ce sont des inclusions riches en liquides parfois jusqu'à 100 %, donc sans ou avec peu de phases solides. Elles s'homogénéisent surtout en phase liquide. Ces inclusions caractérisent les gisements hydrothermaux et le métamorphisme moyen (Fig. IV.1).
- 2. Le groupe V : Ce groupe englobe des inclusions dont la phase vapeur est importante à la température ambiante, la présence des solides étant secondaire.
  Elles s'homogénéisent en phase vapeur. Ces inclusions caractérisent les gisements pneumatolytiques et le métamorphisme de très haut grade.
- 3. Le groupe C : Dans ce cas les inclusions sont constituées de deux phases liquides et de un ou plusieurs constituants gazeux à la température ambiante. Généralement le liquide 1 (L1) est l'eau, le liquide 2 (L2) est

carbonique (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, etc). La phase gazeuse est soit carbonique, soit un mélange avec N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, $\dot{a}$ 

Ces inclusions s'homogénéisent en phase liquide ou vapeur et caractérisent les gisements pétrolifères et le métamorphisme de faible grade.

- 4. Le groupe S : Dans ce groupe, au moins une phase solide coexiste avec une phase liquide et éventuellement une phase vapeur à la température ambiante. La phase solide peut être un minéral fils et/ou captif<sup>7</sup>. Généralement, la phase liquide est plus abondante que la phase vapeur et dans la plupart des cas l'homogénéisation en phase vapeur n'est pas rare surtout quand il s'agit d'un fluide en ébullition. Ce groupe caractérise surtout les gisements de porphyry copper ou molybdénite et les skarns.
- 5. Le groupe G : Le contenu des inclusions de ce groupe est très variable mais on se trouve toujours en présence de verres volcaniques. Elles peuvent avoir plusieurs constituants gazeux (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, à). Le groupe caractérise les gisements associés aux manifestations volcaniques.

 $<sup>^{7}</sup>$  Un minéral captif est un fragment de solide déjà cristallisé au moment du piégeage.



Tous ces groupes d'inclusions fluides cités ne sont pas séparés par des barrières infranchissables et des inclusions de type intermédiaires peuvent exister.

#### IV.1.3. Principe de la microthermométrie

#### IV.1.3.1. Le choix des inclusions

Certaines conditions sont particulièrement intéressantes pour l'analyse des résultats des mesures et donc la détermination des paramètres physico-chimiques régnant dans les fluides lors du piègeage. Pour qu'il en soit ainsi, il faut que les données fournies soient crédibles et proches de la réalité. ROEDDER, E. et BODNAR, R.J. (1980) ; ROEDDER, E. (1981) ; WEISBROD, A. (1982) ; ROEDDER, E (1984) ; SCHEPHERD, T et al (1985) ont suggéré et toujours insisté sur quatre conditions que doivent remplir les inclusions intéressantes :

- homogénéité des inclusions fluides ;
- constance du volume ;
- étanchéité chimique ;
- origine de l'inclusion.

#### IV.1.3.1.1. Homogénéité du fluide

Des inclusions sont considérées homogènes lorsque le rapport volumique entre les différentes phases qu'elles contiennent est constant, ce qui n'est pas le cas des inclusions qui ont subi des étranglements (neking down). En effet, si le minéral hôte est soluble dans le fluide, un processus de recristallisation est déclenché dans le but de réduire l'énergie de surface du système (ROEDDER, E. 1984). Ce phénomène provoque au sein d'une inclusion mère une répartition anormale par étranglement de son contenu, les inclusions ainsi formées ont des rapports volumiques non uniformes (Fig. IV.2). Bien entendu des mesures sur de telles inclusions sont à éviter puisqu'elles ne sont pas représentatives des inclusions homogènes, et leurs résultats conduisent à des interprétations erronées.



IV.1.3.1.2. Constance du volume

Certaines inclusions peuvent laisser échapper une partie ou la totalité de leurs contenu à cause d'une variation brutale de température ou de la présence de microfractures plus larges à haute température ou dues au contenu lui-même de l'inclusion. En effet, HOLLISTER, L.S. et BURRUSS, R.C. (1976) ; BURRUSS, R.C. et HOLLISTER, L.S. 1979 ont constaté que les inclusions riches en méthane décrépitent plus facilement lors de leur réchauffement artificiel.

Donc, pour vérifier s'il y a eu perte de la matière il suffit de comparer le rapport volumique des phases dans la même inclusion avant et après la mesure, à la température ambiante. Ce rapport est modifié quand il y a décrépitation.

## IV.1.3.1.3. Etanchéité chimique

Bien qu'on admet généralement que la plupart des inclusions se comportent comme un système fermé, plusieurs auteurs pensent qu'une diffusion de H<sub>2</sub> par exemple soit possible ; HOLLISTER, L.S. et BURRUSS, R.C. (1976) ; ROEDDER, E. et BODNAR, R.J. (1980) se fondent sur la petitesse du rayon moléculaire d'H<sub>2</sub>.

Par ailleurs ROEDDER, E. et SKINNER, B.J. (1968) ont montré expérimentalement que la composition des inclusions dans le quartz reste inchangée souvent jusqu'à des pressions de 4 kb et des températures de 410°C. Mais d'autres part, DUBUSSY, J. et al (1984) ont montré que même si la diffusion existe pour des fluides du système C-O-H, elle n'affecte les données P-V-T-X des inclusions que dans un ordre de grandeur identique à celui de toutes les incertitudes d'origine analytique expérimentale et de modèle.

## IV.1.3.1.4. Origine

Pour connaître l'histoire d'un fluide par microthermométrie, il est essentiel de rattacher d'une part, la formation de l'inclusion à un épisode géologique défini en des lieux précis et, d'autre part, la naissance de l'inclusion par rapport au minéral hôte. Autrement dit, l'inclusion doit être définie dans le temps et dans l'espace.

Une inclusion qui s'est formée au cours de la cristallisation de son minéral hôte est dite **primaire** (P). Par contre, les inclusions fluides qui se forment postérieurement à la cristallisation complète du minéral sont dites **secondaires** (S) ; on attribue généralement le développement de ces inclusions aux contraintes mécaniques ou thermiques et les microfractures qui en résultent

pourraient ainsi être remplies par le fluide environnant ; ce fluide est entraîné dans un cristal et parfois recoupe la génération primaire, si elle existe.

ROEDDER, E. (1976a) a distingué une troisième classe génétique intermédiaire dite **pseudo-Secondaire** (PS) qui se forme de la même façon que les inclusions secondaires mais les microfractures se produisent avant la cristallisation complète du minéral hôte. Ces inclusions peuvent être également entraînées mais ne dépassent jamais la limite du cristal qui les héberge (Fig. IV.3.).



## IV.1.4. Les bases théoriques de la méthode

#### IV.1.4.1. Enseignements tirés de la loi des phases

Etant donné que les coefficients de dilatation thermique et de compressibilité des minéraux sont faibles, leur volume et donc celui de leurs inclusions, peuvent être considérés comme constant. L'évolution dans l'espace P,T sera donc isochore. Cela signifie également que la densité de l'inclusion restera globalement constante. Comme nous l'avons déjà signalé, la composition chimique dans des conditions normales de l'inclusion ne varie pas. L'évolution dans l'espace p,T est donc aussi isoplèthe.

Ainsi, et pour une composition donnée, quelque soit le nombre de phases présentes dans l'inclusion, toute évolution à la fois isoplèthe et isochore est représenté par une ligne univariante sur un diagramme p-T (KRIERSCHELLEN, A.D. 1988). D'autre part, d'après la règle de phase de Gibbs, on constate que pour une composition donnée, la variance maximale correspond au nombre minimal de phases. En effet :

V = C + 2 - P avec	V =	variance
	C =	le nombre de constituants indépendants
	P =	le nombre de phases

la variance maximale, pour une inclusion n'existe que lorsqu'elle atteint sa THT (température d'homogénéisation totale). Or, le nombre de constituants C dans l'inclusion lui impose C - 1 conditions physico-chimiques et puisque son volume est constant, cela imposerait C conditions à l'inclusion. Dans ce cas, la variance se réduit dès lors à : V + C = C + 2 - P, or P = 1, d'où V = 1. Les inclusions fluides monophasées sont donc des systèmes à un degré de liberté quelque soient le nombre de constituants du fluide.



## IV.1.4.2. Système H<sub>2</sub>O pur

Dans beaucoup d'inclusions, l'eau est le constituant majeur. Il est donc normal que la description du système constitué d'eau pure soit prise comme référence pour les systèmes à solutions mélangées.

Si nous considérons une inclusion de H<sub>2</sub>O pure, piégée à P et T données, la localisation de ce point dépend du trajet et de l'homogénéisation de l'inclusion considérée. En effet, au moment où l'homogénéisation est atteinte, trois trajets le long des isochores sont possibles suivant que l'homogénéisation s'effectue en phase liquide, vapeur ou critique. Ces évolutions sont illustrées sur les Fig.s IV.4 - IV.5 - IV.6 et IV.7.

L'ensemble de ces trajets a été décrit par SHEPHERD, T. et al (1985) par un diagramme température en fonction de la densité pour différentes pressions (Fig. IV.8). Ces évolutions sont également représentées sur un schéma global à trois dimensions dressé par BURRUSS, R.C. (1981) sur la Fig. IV.9.

Ainsi en microthermométrie on peut déterminer la densité d'un fluide constitué d'eau pure si l'on connaît son TH, et son mode d'homogénéisation à l'aide des tables de POTTER, R.W. et BROWN, D.L. (1977) ou graphes de FISHER, J.R. (1976).

#### IV.1.4.3.Le système H<sub>2</sub>O - NaCI

Dans le système H<sub>2</sub>O-NaCl on rencontre cinq phases immiscibles, à la température eutectique, une phase liquide, une phase vapeur et trois phases solides : la glace, la halite (NaCl) et l'hydrohalite (NaCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O), substance anisotrope monoclinique et incolore (CRAWFORD, M.L. 1981 ; SHEPHERD, T et al 1985).

IV.1.4.3.1.Comportement du système dans le domaine de basses températures

Théoriquement le système NaCl-H<sub>2</sub>O se caractérise par un point eutectique à la température TE = -20,8°C (POTTER, R.W. 1977). A des températures plus basses, l'hydrohalite (hH), la glace (G) et la vapeur (V) coexistent, et à des températures plus élevées que celle de l'eutectique, cinq cas sont envisagés suivant la composition en poids équivalent de NaCl (Fig. IV.10). Dans le cas de l'inclusion A contenant 5 % en poids équivalent NaCl, la glace disparaît déjà à - 4,5 %. La présence du sel a donc provoqué une dépression de la température de fin de fusion (TFF) de la glace. Cette température est par conséquent une mesure de la salinité d'un

fluide. Ce paramètre peut être déterminé soit graphiquement (ROEDDER, E. 1962a ; CLYNNE, M.A. et POTTER, R.W. 1977 ; CRAWFORD, M.L. 1981) soit par la relation simple de POTTER, R.W. et al (1977):

 $\pi$  = 1,76958T - 4,2384.10<sup>-2</sup>T<sup>2</sup> + 5,2778.10<sup>-4</sup>T<sup>3</sup>  $\pi$  = poids en % équivalent NaCl T = 0° - TFF

En pratique l'hH est lente à cristalliser et lors du refroidissement il se forme un assemblage métastable G + H (halite) au lieu de l'assemblage hH. Cependant lors du réchauffement cet assemblage aura un eutectique métastable vers - 28°C (Point M de la Fig. IV.10).

Enfin la présence d'autres sels modifie les données du système décrit ci-dessus. En effet, si l'on ajoute par exemple du KCl ou FeCl<sub>2</sub>, le point se situera à - 23,5°C et - 37°C respectivement (SHEPHERD, T. et al 1985 ; GLYNNE, M.A. et POTTER, R.W. 1977). L'abaissement du point de fusion est non seulement proportionnel à la quantité du sel (poids en % equivalent NaCl) mais dépend également de sa nature (Fig. IV.11).



#### IV.1.4.3.2 .Comportement du système dans le domaine de haute température

L'évolution cryométrique dépend essentiellement du contenu en sels des inclusions et de leur densité. En effet, suivant que l'on se trouve dans les domaines de salinité inférieure à 23,3 % en poids éq. NaCl (Fig. IV.12), ou entre 23,3 % et 26 % en poids éq. NaCl (Fig. IV.13), ou enfin supérieure à 26 % en poids éq. NaCl (Fig.IV.14), le trajet suivi par les inclusions et leurs modes d'homogénéisation en phase liquide ou en phase vapeur dépend du lieu d'interception soit avec la courbe d'ébullition soit avec la courbe de rosée respectivement. Remarquons que dans le domaine sursaturé en NaCl, la fusion de l'hH étant incongruente, hH  $\rightarrow$  H + L, trois trajectoires peuvent être considérées selon l'ordre de dissolution de la halite par rapport à la phase vapeur (Fig. IV.14). Notons enfin que la température au point critique TCX la plus élevée correspond aux inclusions dont la salinité est la plus élevée.



Le point critique d'un fluide augmente donc avec la salinité. Phénomène déjà décrit par KEEVIL, N.B. (1942) ; SOURIRAJAN, S. et KENNEDY, G.C. (1962) ; TAKENOUCHI, S. (1964) ; PICHAVANT, M. et al (1982) ; BOWERS, T.S. et HEGELSONS, H.C. (1983).



IV.1.4.4. Le système H<sub>2</sub>O - NaCl - CaCl<sub>2</sub>

La présence de CaCl<sub>2</sub> dans un sustème H<sub>2</sub>O-NaCl provoque non seulement une diminution importante du point eutectique (- 52°C) mais ajoute au système un sel hydraté, l'antarcticite (CaCl<sub>2</sub>6H<sub>2</sub>O (At)). Il y a donc six phases dans le système L, V, hH, At, G et H, susceptibles de se former (Fig. IV.15). Au point eutectique, l'inclusion fluide est constituée de L + V + G + Ht + hH et



dès que la température s'élève, At commence la première à fondre et l'inclusion devient granulaire et de couleur légèrement brunâtre caractéristique du système. Au fur et à mesure qu'on augmente la température At continue sa dissolution et l'inclusion évolue suivant la courbe cotectique (Fig. IV.16) et si elle ne contient qu'une faible quantité de sel, l'hH va se dissoudre à son tour et l'inclusion quitte cette frontière et rentre dans le domaine G + L + V pour rejoindre le 240
pôle de l'eau au point (A). Par contre, si l'inclusion a une salinité moyenne, la glace se dissout avant l'hH et le trajet se termine dans le domaine hH + L + V au point (B). Enfin, si l'inclusion est saturée en sel, la trajectoire suivie est la même que celle de l'inclusion B, au moins jusqu'à la fusion de la glace, puis évolue à travers le champ de l'hH jusqu'à la fusion de ce dernier, elle franchit la courbe péritectique et continue son évolution jusqu'à la dissolution totale de la halite au point (C).

D'autres complexes chlorurés comme MgCl<sub>2</sub> et FeCl<sub>2</sub> sont souvent présents dans les inclusions fluides mais en quantité relativement faible. Leurs systèmes se caractérisent par leur propre point eutectique à - 33,6°C et à - 35°C et leur chlorure hydraté MgCl<sub>2</sub>12H<sub>2</sub>O et FeCl<sub>2</sub>6H<sub>2</sub>O respectivement. Ces derniers se forment lorsque la quantité de sel est supérieure à 30 % en poids (SHEPHERD, T. et al 1985). Pour que la description des différents systèmes dans les inclusions

soit générale, on va brièvement décrire les systèmes non chlorurés ou carbonés. Parmi ces derniers le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O est le plus important et le plus compliqué chimiquement à cause de la grande différence entre H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>. En effet, la molécule de H<sub>2</sub>O est non seulement plus petite que la molécule de CO<sub>2</sub>, mais est fortement dipolaire, contrairement à CO<sub>2</sub> qui ne possède qu'un moment quadripolaire. Ce système développe au moins cinq phases dans les basses températures à savoir : G, L, clathrate (CO<sub>2</sub>5,75H<sub>2</sub>O) minéral incolore et isotrope (WEISBROD, A. 1982) et CO<sub>2</sub> (solide-liquide-vapeur). Théoriquement au cours du refroidissement, la clathrate commence déjà à se former à - 28°C, trahie par une texture radiale autour du CO<sub>2</sub> liquide et ce n'est qu'à la température de - 48°C que sa formation est complète ; finalement à - 102°C, le CO<sub>2</sub> cristallise à son tour sous forme de croissant.

Au cours du réchauffement, le premier liquide apparaît à  $-57^{\circ}$ C, lorsqu'on atteint - 1,5°C, les cristaux de glace se dissolvent, et à la température de + 9°C, la clathrate se dissout en même temps qu'apparait soudainement du CO<sub>2</sub> liquide.



Enfin des systèmes comme H2O-NaCI-NaHCO3 (nahcolite) et H2O-NaCI-Na2CO3 ne



sont pas rares et se caractérisent par des points eutectiques aux environs de 21°C ; cependant, mais en l'absence de NaCl, leur point eutectique est proche de 0°C.



# IV.2. PRESENTATION ET INTERPRETATION DES DONNEES

## IV.2.1. Introduction

Pour pouvoir faire apparaître des maxima ou des modes pour les différentes inclusions fluides tant pour les salinités que pour les températures d'homogénéisation totale, nous utiliserons des histogrammes de ces paramètres.

Les maxima seront décrits par la suite pour la construction des isochores correspondant à leurs conditions de formation.

On tracera aussi des diagrammes TH-salinité qui permettent non seulement de discerner des groupements d'inclusions fluides qui ne sont pas évidents dans les histogrammes, mais qui rendent également compte de l'évolution des fluides qui ont généré ces inclusions. Ainsi SHEPHERD, A.T. et al (1985) en se basant sur un tel diagramme bivariant ont dégagé un modèle théorique pour interpréter les différentes évolutions continues possibles.

En effet, partant d'un fluide de composition (A), six évolutions les plus fréquentes ont été considérées (Fig. IV.17) :

- Si le fluide (A) se mélange avec un ou plusieurs fluides de basse température et basse salinité, l'évolution du fluide suit le trajet 1. La précipitation des minéraux consommant des sels peut provoquer le même effet.
- Si le mélange se fait à température constante entre le fluide (A) et des fluides de salinités différentes, l'évolution suivra les trajets 2' ou 2", suivant que le fluide est respectivement de basse ou de haute salinité.
- Si le mélange s'effectue entre le fluide (A) et d'autres fluides de températures plus basses et de hautes salinités, l'ensemble suit le trajet 3. Cependant, l'ébullition ou la condensation peuvent conduire au même trajet puisqu'elles provoquent toutes deux une séparation physique progressive du fluide en une phase liquide, souvent riche en sel, et une phase vapeur plus pauvre.



- Si le fluide (A) subit un simple refroidissement (sans mélange) l'évolution s'effectue suivant le trajet 4.
- Parfois des microfractures peuvent être provoquées au niveau du minéral hôte, cela conduit à des fuites du contenu des inclusions. Dans un tel cas, on enregistre des températures anormalement élevées. (trajet 5). On peut enregistrer également des hautes salinités si l'inclusion est sursaturée.
- Enfin le «*neking down* » est un phénomène qui peut conduire à de fausses interprétations des trajet 6' ou 6'' puisqu'il modifie le rapport des phases présentes.

Remarquons que sans changement de salinité le «*neking down* » aboutit à la même évolution du fluide que l'effet d'un simple refroidissement et en particulier que l'effet d'une fuite. On a vu

plus haut que ces accidents peuvent parfois être révélés en vérifiant les rapports volumiques de phases de mêmes générations, ce qui évite toute confusion dans l'interprétation.

Par ailleurs, lorsque les fluides sont de densité légèrement différente, leur mélange s'effectue de manière assez lente (HENLY, R.W. et Mc NABB, A. 1978). Par conséquent, les points qui marquent le trajet suivi sont parfois dispersés et peu nets.

# IV.2.2. Estimation de la pression

En se basant sur les données microthermométriques, plusieurs méthodes ont été utilisées pour estimer la pression de piégeage. Malheureusement, la plupart sont soit dépendantes d'une autre estimation, soit trop conditionnelles, soit encore simplement inefficaces. Toutes ces méthodes ont été décrites par ROEDDER, E. et BODNAR, R.J. (1980), et brièvement par ROEDDER, E. (1984).

Etant donné que la pression est un paramètre déterminant, nous allons essayer d'élucider son évolution tout au moins partiellement.

# IV.2.2.1.Estimation de la pression initiale de la phase fluide

En raisonnant sur le système simple H<sub>2</sub>O-NaCl, on peut estimer la pression de la phase aqueuse au moment de sa mise en place, en concomitance à la mise en place de l'intrusion. A ce stade de l'évolution, le système devient pratiquement univariant (HOLLAND, H.P. 1972 ; ROEDDER, E. 1971d ; AISSA, M. 1987), ce qui signifie que pour un magma donné, la pression du fluide engendré est déterminée pour chaque température.

Si le système de mise en place du magma est considéré comme fermé, cela ne concerne bien sûr pas le transfert de la chaleur du magma vers l'encaissant (BURNHAM, C.W. 1967, 1972, 1979 ; GUSTAFSON, L.B. et HUNT, J.P. 1975). Cette perte de chaleur, même légère, compte tenu de la pente fortement négative du solidus de la granodiorite vers les basses pressions, provoque une élévation de la pression de la phase aqueuse qui va dès lors dépasser la pression lithostatique et provoquer la fracturation hydraulique des roches encaissantes y compris celle de la granodiorite. Cette surpression va donc être résorbée par l'effet de fracturation.

Par ailleurs, lors de la la mise en place d'une intrusion acide et saturée en eau, l'exsolution de la phase fluide, provoquerait un changement considérable de volume. En effet, BURNHAM, C.W. et DAVIS, N.F. (1971) ont trouvé que le volume molaire de l'eau dans un magma albitique est de 22 cm<sup>3</sup> par mole à 800°C et 1 Kb, alors que celui de l'eau pure dans les mêmes conditions de températue et de pression, est de 78 cm<sup>3</sup> par mole. Par conséquent, si la pression lithostatique est inférieure à celle du fluide, ce dernier provoquerait probablement des fracturations et des bréchifications dans les roches encaissantes.

D'autre part, et malgré le caractère séduisant de ces hypothèses elles sont déficientes et ambiguës sur l'origine et la quantité d'eau nécessaire pour développer une surpression d'une telle importance. En effet, la quantité en eau d'un magma granodioritique même au stade terminal de sa cristallisation est insuffisante (TUTTLE, O.F. et BOWEN, L. 1958 ; THOMPSON, A.B. et TRACY, R.J. 1979 ; BURNAM, C.W. 1979 ; CLEMENS, J.D. et WALL, V.J. 1981 ; CLEMENS, J.D. 1984 ; CLEMENS, J.D. et VIELZEUF, D. 1987 ; VIELZEUF, D. et HOLLOWAY, J.R. 1988) pour extraire une phase fluide capable de provoquer des fracturations dans l'encaissant (MARINELLI, G. commun. pers.). En d'autres termes, ces fractures sont probablement dues à d'autres phénomènes géologiques notamment la cristallisation du magma lui-même lors du passage progressif de son état liquide à son état solide.

Cette évolution s'accompagne d'une augmentation de l'espace vide puisque l'entropie diminue. Si l'encaissant est riche en eau (généralement le métamorphisme régional est de faible grade), ce volume en excès provoquerait non seulement des fracturations au niveau de l'encaissant mais permettrait le transfert de matière vers l'intrusion induit par le gradient thermique (MARINELLI, G. commun. pers.). C'est probablement le passage d'un système fermé vers un système ouvert qui est responsable de la résorption de la pression de mise en place de l'intrusion. L'histoire ultérieure de tout le processus métasomatique sera par conséquent régie par la phase fluide ; la preuve en est que la plupart des intrusions acides dans le monde lorsqu'elles rencontrent un toit qui a subi un métamorphisme régional intense et est donc pauvre en eau et imperméable, ce contact n'engendre pas de gisements utiles mais plutôt des transformations minérales purement isochimiques de l'encaissant.

D'autre part, lorsqu'on trace l'isochore présumée concomitante de cette phase et le solidus de la granodiorite, leurs points d'intersection permettent d'évaluer la pression de mise en place de l'intrusion (HOLLAND, H.D. 1972 ; AISSA, M. 1987).

Cette méthode est théoriquement la plus simple et relativement précise. Cependant, une erreur importante peut être commise dans le choix et la précision de l'isochore.

Les résultats expérimentaux obtenus dans la phase aqueuse à haute température ont montré que HCl<sup>o</sup> est le complexe chloruré le plus dominant et le plus stable (HELGESON, H.C. 1964 ; HELGESON, H.C. et al 1978, 1981 ; FRANTZ, J.P. et MARSHALL, W.L. 1984 ; FRANTZ, J.P. et POPP, R.K. 1979 ; VOLFINGER, M. et PASCAL, M.L. 1989). C'est aussi le premier à se dissocier quand la température diminue (BURNHAM, C.W. 1979 ; SALEMINK, J. comun. pers.).

Par ailleurs, la phase aqueuse dans un magma granodioritique, contenant 3 %  $H_2O$  et 0,1 % de chlore sous une pression totale de 0,6 Kb contiendrait au départ environ 8 % en poids éq. NaCl (BURNHAM, W.L. 1979). Cette valeur correspond a peu près aux conditions de Nador, puisque la pression lithostatique (Ps) est estimée à 0,6 Kb (profondeur à 2 km environ).

En conséquence, l'isochore appropriée doit correspondre à la TH la plus élevée et à la salinité  $\pi$  la plus basse (le calcul des isochores sera basé sur la méthode de ZHANG, Y.G. et FRANTZ, J.D. (1987), voir Annexe IV.1.

Le quartz étant un minéral hôte du stade final de la cristallisation du magma peut être considéré comme un *«minéral solidus »* (AISSA, M. 1987). Pour le quartz de la granodiorite grenue de Nador, notre choix s'est porté sur une inclusion primaire à THL = 425°C et  $\pi$  = 10 % en poids éq NaCl. Le point de rencontre ainsi obtenu entre l'isochore et le solidus correspond à p<sub>F</sub> = 1660 bars et T = 700°C (Fig. IV.18).

En traçant dans un plan p-T la courbe critique du système H<sub>2</sub>O-NaCl au delà de 400°C avec le solidus de TUTTLE et BOWENS (1958) qui correspond au minimum cotectical du système quartz-albite-orthose, HOLLAND, H.D. (1967) et HOLLAND, H.D. et MALININ, S.D. (1979) avaient trouvé les valeurs  $p_F = 1400$  et T = 730°C.

Dans les conditions valables pour les porphyry coppers BODNAR, R.J. (1982) avait trouvé que des inclusions du même système dont  $\pi$  = 10 % NaCl et THL = 430°C sont piégés à T = 750°C et p =2800 bars.

En résumé, les valeurs p-T trouvées pour notre pression sont apparemment plausibles et réalistes, même si les fluides dont il est question dans notre cas sont plus complexes. En outre, la présence du potassium ne devrait pas changer significativement l'estimation ; il en est de même du calcium et du magnésium sauf si leur teneur était élevée.

D'autre part et à titre indicatif, nous pouvons déduire le minimum de cette pression par voie géotechnique, puisque des fracturations ont eu lieu tant dans les schistes encaissants que dans la granodiorite de Nador (présence d'endoskarn). Pour cela, on se base sur la loi de TERZAGHI, K. VAN (1943) et (1945) sur les contraintes effectives, qui stipule que la pression d'eau dans les pores et fractures provoquerait la même réduction de la contrainte principale.



Si la tension thermique est négligée, on a :

Or, d'après le critère de MOHR-COULOUMB (ou limite de stabilité) (dans GOODEMAN, R.E. 1989), la contrainte principale verticale effective s'exprime par la relation suivante :

$$G_{1'} = 2 \operatorname{Ctg}\left(45 + \frac{\phi}{2}\right) + G_{3'} \operatorname{tg}^{2}\left(45 + \frac{\phi}{2}\right)$$
 (III.2)

avec :

G'3= la contrainte minimale horizontale effective en bar

C = la force de cohésion en bar

 $\varnothing$  = l'angle de frottement interne en degrés

Comme d'après la loi de TERZAGHI,  $G'_3 = G_3 - P_f$  (III.3) avec :

 $G_3$  = contrainte horizontale minimale,

en combinant les équations (1) et (3) dans (2) on a :

$$G_{1} - P_{f} = 2 \operatorname{Ctg} \left( 45 + \frac{\phi}{2} \right) + (G_{3} - P) \operatorname{tg}^{2} \left( 45 + \frac{\phi}{2} \right)$$
  
et donc :  $P_{f} = \frac{2 \operatorname{Ctg} \left( 45 + \frac{\phi}{2} \right) + G_{3} \operatorname{tg}^{2} \left( 45 + \frac{\phi}{2} \right) - G_{1}}{\left[ \operatorname{tg}^{2} \left( 45 + \frac{\phi}{2} \right) - 1 \right]}$  (III.4)

Sachant que  $G_1 = H.\gamma$  et comme dans notre cas H = 2000 m

et  $\gamma$  = poids volumique = 30 K.N/m<sup>3</sup> pour des schistes cornés (in GOODMAN, R.E. 1989), on aura G<sub>1</sub> = 60.000 K.N/m<sup>2</sup> = 600 MPa = 600 bars

et que, d'autre part,

$$\frac{G_3}{G_1} = \frac{v}{1 - v}$$
 (III.5)

v = coefficient de Poisson

= 0,25 (selon DREYER, W. 1972 ; BUDARAVI, S. 1983) on obtient finalement  $G_3 = 200$  bars environ.



Les valeurs de  $\emptyset$  et C sont données par MOGI, K. (1966) pour un granite à micas soit 48°C et 550 bars respectivement.

En remplaçant ces valeurs dans l'équation (III.5) on trouve  $P_f = 626$  bars qui représente la pression minimale pour amorcer des fractures au niveau du granite. Cette valeur est tout à fait compatible avec celle trouvée graphiquement en appliquant le même critère (Fig. IV.19). Nous

constatons d'ailleurs sur ce graphique que le déviateur initial ( $2\alpha$  sur la Fig. IV.19) est relativement faible ( $\alpha = 21^{\circ}$  environ); cela signifie que la pression dans les pores doit être élevée, puisque la translation du cercle est importante. En effet, la pression totale minimale du fluide serait :

 $p_F = p_S$  (pression lithostratigraphique) +  $p_f$ = 600 + 626 = 1226 bars.

Ensuite, les fractures en extension seront dominantes (COX, S.F. et al 1986). Effectivement, on constate sur le terrain que la majorité des dykes sont logés dans des fractures extensives, ce qui signifie également que le massif granodioritique est légèrement sphérique et peu profond (KOÏDE, H et BHATTACHARJI, S. 1975).

# IV.2.2.2.Estimation de la pression finale

En tenant compte des paramètres disponibles, le géobaromètre le plus approprié pour notre cas doit être choisi parmi les géobaromètres de RODDER, E. et BODNAR, R.J. (1980) et BODNAR, R.J. (1983). Bien que KLEVISOV, P.V. et LEMMLEIN, G.G. (1959) et LYAKHOV, V.V. (1973) soient les initiateurs de la première méthode, leur démarche ne tenait pas compte de la variation du volume du minéral fils lors de l'augmentation de la température ni de l'expansion thermique du minéral hôte ; d'ailleurs, leurs résultats ne correspondaient pas à la réalité géologique.

Dans la méthode de RODDER, E. et BODNAR, R.J. (1980) qui consiste à calculer la densité du fluide aqueux à l'homogénéisation totale, et à reporter, la valeur ainsi obtenue dans les tables de URUSOVA, M.A. (1975) et les tables de POTTER, R. et BROWN, D. (1977) (pour les hautes et basses salinités respectivement). A chaque valeur de densité correspond a une pression donnée. Cette méthode, dans laquelle on ne considère que les inclusions dont la TDS sont supérieures à la TH et qui suppose que l'inclusion contient 1000 g d'H<sub>2</sub>O, ne fournit que la pression minimale de piégeage (annexe IV.2).

La méthode de BODNAR, R.J. (1983) qui consiste également à calculer la densité à l'homogénéisation totale, a l'avantage d'être plus simple, puisque deux paramètres (THT et  $\pi$ ) suffisent pour déterminer la densité et est cohérente, même si on ne tient pas compte de l'expansion thermique.

Nous avons appliqué systématiquement l'une ou l'autre méthode pour toutes les formations métasomatisées à Nador suivant les données disponibles (annexe IV.2).

La détermination de la composition de fluides aqueux sursaturés à la température ambiante est respectivement donnée par les relations de POTTER, R.W. et al (1977).

 $\pi = 26,218 + 7,2.10^{-3}T + 1,06.10^{-4}T^2$  (sursaturation)

avec  $\pi = \%$  en poids équivalent NaCl ;

et T = TDS en degrés Celsius.

puis  $\pi = 1,76958.T-4,2384.10^{-2}T^{2}+5,2778.10^{-4}T^{3}$  (sous saturation)

avec  $T = 0^{\circ}$  - TFF en degrés Celsius.

Enfin, signalons que même si d'autres sels sont présents, on assimile, dans les deux méthodes, le système à celui de H<sub>2</sub>O-NaCl. En effet, POTTER, R.W. et CLYNNE, M.A. (1978a) ont montré que les propriétés du système Na-K-Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>-Br-H<sub>2</sub>O peuvent être estimées à  $\pm$  1% par les valeurs déterminées à la même TFF pour le système H<sub>2</sub>O-NaCl.

Les résultats pour lesquels nous avons utilisé les données de HASS, J.L. (1976), POTTER, R. et BROWN, D. (1977) et URUSOVA, M.A. (1975) relatifs aux granodiorites, endoskarns, skarnoïdes, skarns et minerais sont successivement résumés dans les tableaux IV.1 à IV.5. On constate que l'écart de pressions dans les endoskarns est relativement faible et qu'en moyenne, les pressions sont supérieures à celles obtenues pour les granodiorites. Pourtant, on devrait enregistrer la même gamme de pressions, puisque la chute de pression provoquée par les fracturations a pour effet de ramener la pression du fluide à la pression lithostatique et que toutes les inclusions choisies dans les granodiorites soient primaires. Par conséquent, la

pression régnant lors de la formation des endoskarns serait légèrement supérieure à la pression lors de la précipitation du quartz de la granodiorite, sauf si le quartz est de néoformation.

Par contre, les valeurs basses de pressions que ce soit pour les skarnoïdes, les skarns ou les minerais sont vraisemblablement dues aux minéraux de néoformation et reflètent probablement le stade tardif de leur métasomatose.

D'autre part, nous constatons également que toutes ces valeurs de pressions minimales obtenues pour les différentes formations géologiques de Nador sont effectivement inférieures à la pression du fluide qui régnait vraisemblablement, tout au moins lors des métasomatoses primaires, et seraient égale à la charge que nous considérons comme pression constante tout au long de l'histoire du fluide.

# IV.2.3. Les résultats d'analyses dans les granodiorites

A l'exception de l'échantillon Al6f d'aplite très altérée par les phases carbonatées qui a été prélevé dans un dyke au niveau 290 m à l'Est de la carrière d'Axara et au contact de la minéralisation, la plupart des échantillons dans lesquels on a rencontré et analysé des inclusions sont des granodiorites grenues avec une légère altération carbonatée. Ils sont localisés essentiellement dans les zones de Ouiksane et d'Axara<sup>8</sup>.

# IV.2.3.1. Les caractéristiques des inclusions

Toutes les inclusions analysées étaient logées dans du quartz. Leur homogénéisation se fait toujours en phase liquide ce qui est d'ailleurs une généralité pour toutes les formations que nous aurons à étudier par la suite dans l'ensemble du massif (annexe IV.3).

Les résultats d'analyses des inclusions fluides dans les granodiorites de Nador ont une grande variation des valeurs que ce soit pour leurs température d'homogénéisation (TH) ou leur salinité

<sup>8</sup> voir Chapitre I

( $\pi$ ). Même si les observations microscopiques révèlent la présence des inclusions primaires et secondaires. Malheureusement les diagrammes discriminants ne montrent pas de groupements



évidents (Fig. IV.20 A à C). Néanmoins, en se basant sur les observations microscopiques, on constate que les inclusions génétiquement primaires sont riches en NaCl et probablement en KCl, CaCl<sub>2</sub>, magnétite et hématite, ces derniers sont reconnaissables à leur forme cubique et rectangulaire et leur couleur noire et rouge respectivement (Fig. IV.20 D).

## IV.2.3.2. Evolutions du fluide

Le diagramme bivariant de la Fig. IV.20 C nous permet tout de même de faire deux constatations importantes sur l'évolution du fluide. En effet, certains points autour de 10% et 23% en poids éq. NaCl s'alignent verticalement suggérant soit un simple refroidissement soit un neking down . Mais ce dernier phenomène est exclu, car le rapport des phases dans les inclusions est inchangé. D'autre part, nous constatons (dans son ensemble), sur le diagramme que le fluide évolue grosso modo d'une zone où la température et la salinité sont élevées vers une autre zone où ces deux paramètres ont des valeurs relativement faibles ce qui peut probablement être attribué soit à l'influence d'une dilution par un fluide météoritique ou d'origine métamorphique, soit à la précipitation des minéraux consommant le sel.

Par ailleurs, les températures de piégeage déterminées sur base d'isochores construites de manière à couvrir tout le champ dans lequel le fluide a probablement évolué (Fig. IV.21) occupent un domaine allant, à 600 bars, de 465°C à 235°C. La température de 465°C correspond vraisemblablement à la formation du Qz primaire ; le domaine limité entre 283°C et 335°C serait (à p=Cte) la zone de formation du Qz secondaire ; enfin, la température de 235°C est celle du piégeage du fluide tardif et dilué, puisqu'il s'agit d'inclusions secondaires.

## IV.2.4. Les résultats d'analyses dans l'endoskarn

Dans le cadre de ce travail, nous définissons comme endoskarn, toute roche intrusive transformée par la métasomatose (voir chapitre III).



# IV.2.4.1.Caractéristiques des inclusions

IV.2.4.1.1. L'endoskarn à grenat et clinopyroxène

Les inclusions les plus représentatives ont été rencontrées dans l'échantillon U3I2S d'origine granodioritique à grain grenu, prélevé dans la carrière Ouest de la zone de Ouiskane. Les analyses ont été effectuées dans les Gr, les Cpx et les Qz. Tous ces minéraux sont métasomatiques primaires.

#### a) dans le grenat

Les inclusions sont elliptiques et de petites tailles (Fig. IV.22) ; leur phase vapeur est constante et occupe environ 5% du volume total. Leur contenu est essentiellement du NaCl et de l'eau, mais des oxydes de fer sont également présents ; il s'agit probablement de Mt. Les résultats d'analyses sont présentés sous forme d'histogrammes et diagrammes TH-salinité. Les points sont peu dispersés et correspondent à une famille d'inclusions caractéristiques du stade primaire de l'endoskarn. Cette famille est définie par deux maximum à 500°C et environ 56% en poids éq. NaCl (Fig. IV.22 A à C).

## b) dans le quartz

D'après les observations microscopiques, nous avons constaté au moins deux groupes d'inclusions probablement l'une primaire, l'autre secondaire. Ces dernières inclusions se caractérisent surtout par leur disposition en traînées et l'absence totale de minéraux fils ou captifs. Par contre, les inclusions primaires en contiennent une quantité relativement importante. En effet, nous avons calculé par la relation de POTTER, R. et al (1977) une quantité importante de KCI entre 38% et 46% en poids éq. NaCI en présence de NaCI et de minéraux captifs, constitués de Mt et d'Ht. Toutefois, dans l'ensemble, les inclusions dans le Qz sont irrégulières et possèdent une phase vapeur constante qui occupe 5% environ du volume total (voir Fig. IV.23 D).



Nous avons utilisé le même procédé que pour l'étude des inclusions dans la granodiorite. Nous constatons que les TH ont des distributions plus larges que celles des salinités (Fig. IV.23 A et B). En admettant encore une fois que ces données sont en nombre suffisant pour déduire des conclusions, l'histogramme des salinités présente deux pics et confirme donc l'existence effective de deux familles d'inclusions distinctes. Celles-ci sont nettement plus visibles sur la Fig. IV.23 C. La première génération d'inclusions s'est formée approximativement à 400°C et 50% en poids éq. NaCl. Par contre, la deuxième génération s'est formée en moyenne à 180°C et 15% en poids éq. NaCl.

#### c) dans le clinopyroxène

Dans l'ensemble, les inclusions ont une forme allongée, leurs tailles varient entre 4 et 12 µm et se disposent d'une manière isolée, en amas ou en traînées. Ces dernières sont probablement secondaires et possèdent une phase dont le volume estimé visuellement est de 5% environ du volume total. Par contre, les inclusions qui se répartissent en amas ou sont isolées ont une phase vapeur de 10% environ (Fig. IV.24 D et Annexe IV.3). Mais la particularité de ces inclusions est la présence de quantités relativement importantes de CaCl<sub>2</sub> et/ou de MgCl<sub>2</sub>, conjoitement au de NaCl et probablement au KCl. Enfin, des cristaux de Mt ne sont pas rares.

Que ce soit pour les TH ou pour les salinités, les distributions de ces paramètres ne présentent pas de groupements évidents (Fig. IV.24 A). Dès lors, dans le diagramme bivariant, on peut suggérer la présence d'une famille de basse température et salinités dont les moyennes respectives sont de l'ordre de 180°C et 12% en poids éq. NaCl. Ces dernières inclusions pourront être considérées comme génétiquement secondaires. Par conséquent, les sommets et groupements définis en moyenne par des TH de 350°C et 250°C et de salinités moyennes de 50% et 25% en poids éq. NaCl, pourront être considérées comme représentatifs des inclusions de deux générations primaires et/ou secondaires la et/ou lb/lla respectivement sur la Fig. IV.24 A à C.



## IV.2.4.1.2.L'endoskarn à grenat et scapolite

L'échantillon S3I1S étudié est d'origine aplitique et appartient à un dyke métasomatisé. Il a été prélevé au Sud-Est du puits Chérif dans la zone de Setolazar. Les analyses ont été effectuées sur la scapolite et l'apatite vraisemblablement contemporaines sur base texturale microscopique.

## a) dans la scapolite

D'après leurs dispositions, les inclusions sont soit primaires, soit pseudosecondaires, leurs formes sont très irrégulières et leurs tailles varient entre 3 et 12  $\mu$ m (annexe IV.3). Certaines inclusions décrépitent au cours de l'échauffement artificiel avant d'atteindre l'homogénéisation. Elles contiennent probablement du CO<sub>2</sub>, mais la composition majeure est constituée de H<sub>2</sub>O et de NaCl, avec accessoirement de la Mt comme minéral captif. La phase vapeur représente 5% environ du volume total et reste constante (Fig. IV.25 D).

L'histogramme des TH présente une distribution dissymétrique et trop dispersée, contrairement à celui des salinités qui présente un pic à 40% en poids éq. NaCl (Fig. IV.25 A et B). Dès lors sur le diagramme TH-salinité les points correspondants forment (Fig. IV.25 C) un nuage presque vertical visualisant ainsi la grande variation au niveau des températures. Ceci est dû probablement au fait que le domaine de stabilité de la Sc est large (SHAW, D.M. 1960 ; KOTEL'NIKOU, A.R. 1978 ; SALEMINK, J. commun. pers.).

#### b) dans l'apatite

Les observations microscopiques montrent que ces inclusions se répartissent soit en amas, soit sont isolées et se présentent sous forme généralement losangique. Elles appartiennent à la génération primaire ou pseudosecondaire. Leur contenu est constitué essentiellement d'eau et de NaCl. A la température ambiante leur phase vapeur occupe 5% environ du volume total Fig. IV.26 D.

L'existence d'une seule famille d'inclusions est indiscutable.



Elle peut être mise en évidence soit par les histogrammes, soit par l'intermédiaire du diagramme bivariant (Fig. IV.26 A à C). Les deux modes statistiques situent la températur à 250°C et la salinité à 35% en poids éq. NaCl.

# IV.2.4.1.3.L'endoskarn à clinopyroxène, phlogopite et pistachite

Les analyses ont été effectuées sur l'échantillon A3I5C prélevé dans un dyke aplitique au contact du minerai, au niveau 315 m au nord de la carrière d'Axara. Les inclusions les plus abondantes se trouvent dans la calcite souvent sous forme de veines (annexe IV.3).

En prenant comme critère leurs dispositions en traînées, on peut dire que les inclusions sont vraisemblablement secondaires, leur contenu est dépourvu de halite et d'oxyde de fer. La phase vapeur occupe 5% environ du volume total à la température ambiante.

Signalons la présence d'autres inclusions qui sont dépourvues de phase vapeur et sont constituées à température ambiante de l'eau liquide uniquement (Fig. IV.27 D). Dans l'ensemble, les inclusions sont presque losangiques et de tailles relativement petites qui varient entre 4 et 7 µm.

Les histogrammes des inclusions permettent de supposer l'existence d'une seule famille dont les modes statistiques sont à 250°C et 20% en poids éq. NaCl. Cette famille est encore plus visible sur le diagramme bivariant (Fig. IV.27 A, B et C).

# IV.2.4.2. Evolutions du fluide

Les paragenèses métasomatiques dans l'endoskarn sont le résultat de l'interaction entre le fluide et la roche intrusive. Par conséquent, les conditions pression-température des inclusions primaires apparentées à ces paragenèses seront presque contemporaines à la formation de leurs minéraux hôtes.



Pour déterminer ces conditions, nous avons calculé une isochore pour chaque famille mise en évidence, sauf lorsque la distribution est trop étendue. Dans ce dernier cas, on a calculé une isochore selon le nombre de groupements définis dans l'ensemble des points en se basant sur les moyennes des TH et  $\pi$  (Fig. IV.28).

Plusieurs conclusions peuvent être déduites de cette dernière Fig. En particulier, nous constatons que la température de formation des Gr est la plus élevée (538°C) à 600 bars. Par contre, celle des Cpx est largement inférieure (375°C). Or, l'étude microscopique a montré dans l'échantillon U3l2s que les Gr se sont formés aux dépens des Cpx, (voir CHAPITRE III) ; les endoskarns seraient donc formés à des températures plus élevées que 538°C, et les Cpx analysés seraient probablement secondaires. D'autre part dans ces mêmes endoskarns les deux familles d'inclusions primaires dans le Qz représentent la précipitation de ce dernier minéral dans deux épisodes, à 415°C et 215°C, alors que dans la granodiorite, la formation secondaire (ou de deuxième épisode) du Qz se situe dans le domaine situé entre 283°C et 335°C à 600 bars. Cet intervalle représente dans les endoskarns le domaine de formation de Sc. En outre, la limite inférieure de ce domaine coïncide avec l'isochore de l'Ap qui s'est donc formée à 280°C sous la pression de 600 bar. Enfin, les isochores de la Cal et du Cpx secondaire reflètent un stade tardif de l'évolution du fluide associé à ces minéraux.

Cependant, le fluide associé à la Cal de l'endoskarn à Cpx, Pht et Pst se situe dans le même domaine de température (287°C) que les Sc à 600 bar mais sa salinité est deux fois plus faible que celle des fluides générateurs des Sc. Cette chute de concentration saline est illustrée sur la Fig. IV.29 sous forme d'un palier presque horizontal. Cette réduction est probablement due à l'activité de NaCl responsable de la précipitation des Sc, qui d'ailleurs précède ce palier. Néanmoins, le mélange isothermique avec un fluide très pauvre en NaCl pourrait provoquer le même résultat, surtout à ce stade, où les endoskarns sont riches en veines de minéraux hydratés (Pst + Pht + Cht) ; le potentiel chimique de l'eau est donc élevé.





En réalité, les deux propositions ne s'excluent pas si leurs contributions sont décalées dans le temps. En effet, la précipitation des scapolites n'empêcherait pas un mélange isothermique avec un fluide moins salin ; ces facteurs auront donc une influence directe sur l'évolution du fluide primaire qui avait déjà déposé des clinopyroxènes primaires, des Gr, des Qz et des Cpx secondaires au fur et à mesure que la température diminue, sans modification apparente de la salinité. La diminution de salinité ne se manifeste qu'à partir du moment où la précipitation des Sc devient importante. L'appauvrissement en sel du fluide qui en résulte peut être accentué par un mélange avec un fluide météoritique ou d'origine métamorphique qui provoquerait une dilution importante. D'après le trajet représenté sur la Fig. IV.29, le fluide ainsi formé va subir un simple refroidissement pendant lequel le Qz secondaire s'est déposé.

En résumé, nous constatons que dans les endoskarns, la paragenèse primaire est constituée d'une zone grenato-pyroxénite qui s'est formée à une température supérieure à 538°C, sous la pression de 600 bars, suivie d'un léger dépôt de Qz aux environs de 415°C, puis le Cpx secondaire à la température de 375°C à 600 bars également, ensuite, une phase de scapolitisation s'est établie, probablement concomitante au stade hydrothermal, pendant lequel la Pst et la Pht (probablement au début de ce stade) se sont formées. Enfin, l'évolution se termine par le stade final de silicification aux environs de 215°C à 600 bars.





## IV.2.5. Résultats d'analyses dans les skarnoïdes

Rappelons que les skarnoïdes sont définies comme des roches schisteuses, qu'elles soient pélitiques, gréso-pélitiques ou calco-pélitiques, qui ont subi la métasomatose quelqu'en soit le mécanisme (chapitre III).

## IV.2.5.1 Les caractéristiques des inclusions

## IV.2.5.1.1 Les skarnoïdes à plagioclase et clinopyroxène

Les analyses sont réalisées sur des Cpx et des PI qui forment des veines métasomatiques dans des cornéennes à Bt. L'échantillon A3S14s étudié se trouve près du contact de l'intrusion au NO d'Imnassen dans la zone d'Axara.

## a) dans le clinopyroxène

On observe sous microscope que les inclusions se disposent en amas, que leur forme est presque carrée (Fig. IV.30) et que leur taille varie entre 3 et 7  $\mu$ m (annexe IV.3). L'une des caractéristiques de ces inclusions est le volume relativement important de la phase gazeuse, estimé à environ 15% à la température ambiante. Elles contiennent également des sels, et de la Mt et probablement du CO<sub>2</sub> mais en quantité insignifiante. Elles sont vraisemblablement de la génération primaire.

La distribution est un peu ambiguë, surtout pour l'histogramme des TH. Néanmoins, sur le diagramme bivariant un petit nuage se forme à 490°C et 55% en poids éq. NaCl (Fig. IV.30 A à C).

## b) dans le plagioclase

Les inclusions se présentent en traînée et en amas mais ne dépassent jamais la limite des grains de PI. Nous sommes donc en présence d'inclusions probablement pseudosecondaires ; leurs tailles sont variables et atteignent 15  $\mu$ m, (annexe IV.3), leur forme est approximativement



losangique (Fig. IV.31 D). L'estimation visuelle de leur phase vapeur à température ambiante conduit à la conclusion qu'elles sont identiques à celles contenues dans les Cpx du même échantillon.



Au cours du refroidissement artificiel dans une inclusion, on a observé qu'à -30°C une tache blanche apparaît qui ressemble à la clatharte (CO<sub>2</sub> 15/4 H<sub>2</sub>O) ; mais en l'absence d'analyses qualitatives, l'identification reste simplement probable. Seule la présence de NaCl comme 276
minéral fils dans ces inclusions est évidente. La quantité de ce minéral n'est pas aussi importante que dans les pyroxènes, provenant pourtant du même échantillon. Cela implique probablement une modification de la composition du fluide, d'autant plus que les analyses microscopiques ont montré que les PI pseudomorphosent les Cpx . Signalons enfin l'absence de minéraux captifs.

La présence d'une famille d'inclusions dans ce cas est tout à fait évidente que ce soit par observation des histogrammes ou du diagramme bivariant (Fig. IV.31 A à C). Cette famille se caractérise par des modes statistiques à 325°C et à 20% en poids éq. NaCl.

IV.2.5.1.2.Les skarnoïdes à grenat, clinopyroxène et scapolite

Ces skarnoïdes sont constituées essentiellement de Gr et de Sc et se sont formés sur des cornéennes à Bt. On y trouve également des Cpx, des Amph et de la Cal. Les mesures ont été effectuées sur le Cpx et la Cal dans l'échantillon S3S1s qui a été prélevé dans la zone de Setolazar au S-E du puits Chérif.

#### a) dans le clinopyroxène

La taille des inclusions est relativement importante et atteint 25 µm. Elles sont génétiquement primaires et constituées d'eau + halite + sylvite ? + magnétite ? et d'autres sels non identifiés (Fig. IV.32 D). A la température ambiante, leur phase vapeur représente 15% du volume.

La mise en évidence de groupements est moins marquée par les histogrammes que par le diagramme bivariant. Sur ce dernier, on observe en effet un groupe de points qui matérialise normalement une famille d'inclusions (Fig. IV.32 A à C). Cette famille primaire se caractérise par des moyennes de TH et  $\pi$  qui sont respectivement égales à 380°C et 40% en poids éq. NaCl.



#### b) dans la calcite

Sur base des observations microscopiques, nous constatons que la répartition des inclusions est sous forme isolée ou en traînées. Les inclusions isolées sont composées de minéraux fils (généralement de halite) et de minéraux captifs, probablement la Mt. Par contre, les inclusions en traînées ne contiennent ni minéraux fils, ni minéraux captifs mais sont composées essentiellement d'eau. En outre, nous constatons que ces dernières sont presque arrondies alors que les inclusions isolées ont une forme elliptique (Fig. IV.34 D). Dans les deux groupes, la taille des inclusions varie de 3  $\mu$ m à 9  $\mu$ m et à la température ambiante la phase vapeur est constante et de 5%.

Enfin, il est évident que nous sommes en présence de deux générations d'inclusions qui sont considérées comme génétiquement primaire et secondaire, correspondant respectivement aux inclusions isolées et en traînées.

Bien que nous ne possédions que peu de mesures sur la salinité, et tenant compte des données microscopiques, nous pensons qu'il existe deux familles d'inclusions. En effet, si nous manquons de mesures de salinité aux TH élevées, cela n'exclut pas leurs existences. Nous avons donc une famille primaire de haute température et haute salinité, de moyennes respectives de 400°C et 45% en poids éq. NaCl, puis une deuxième famille secondaire de basse température et basse salinité de moyennes respectives de 125°C et 4% en poids éq. NaCl (Fig. IV.33 A à C).



### IV.2.5.1.3.Les skarnoïdes à grenat et clinopyroxène

Dans ces skarnoïdes, les minéraux métasomatiques se présentent sous forme de veines. La roche originale est une cornéenne à biotite. Les mesures ont été effectuées sur des Cht provenant de l'échantillon ES9s qui se trouve également localement à Imnassen dans la zone de Setolazar. Dans ces formations la plupart des Cht sont le résultat d'altérations des Gr.

Les inclusions piégées dans la chlorite représentent un ensemble homogène, vraisemblablement primaire. Elles se caractérisent par l'absence totale de minéraux fils et captifs et par une phase vapeur qui occupe 10% environ du volume total à la température ambiante. Leur taille varie de 6 à 18 µm et leur forme est irrégulière (Fig. IV.34 D).

L'étude de la distribution des inclusions montre effectivement la présence d'une famille dont les modes statistiques se situent à 225°C et 20% en poids éq. NaCl (Fig. IV.34 A à C). Signalons que dans d'autres formations de skarnoïdes (annexe IV.3), des analyses ont également été réalisées mais malheureusement les mesures de salinité font défaut.



#### IV.2.5.2. Evolution du fluide

Comme au paragraphe IV.2.3 et IV.2.4, sur les différentes familles d'inclusions ainsi décrites, nous avons calculé les isochores correspondantes qui sont portées ensuite sur un plan pressiontempérature (Fig. IV.35). Sur cette Fig., nous constatons qu'à 600 bars, les Cpx se sont formés à 500°C dans les skarnoïdes à PI et Cpx alors que les PI sous la même pression ont une température de formation d'au moins 350°C (cette température est probablement sous-estimée, car les PI sont contemporains des Cpx). Dans les skarnoïdes à Gr, Cpx et Sc, la carbonatation débute à 428°C et est probablement contemporaine à la formation de Cpx. Ces derniers ont une température de formation de presque 100°C plus basse que celle des skarnoïdes à Cpx et PI. Tenant compte du stade primaire de la famille d'inclusions dans les Cpx des skarnoïdes à Gr, Cpx et Sc, nous considérerons donc que dans l'ensemble des skarnoïdes, des Cpx secondaires se sont formés à 375°C). Enfin, dans les skarnoïdes à Gr et Cpx, on remarque que la chloritisation est présente dans tous les skarnoïdes et se situe aux environs de 262°C à 600 bars.

Par ailleurs, lorsqu'on suit l'évolution du fluide responsable de la formation des paragenèses métasomatiques dans les skarnoïdes, nous constatons que l'allure générale de cette évolution suit des parcours semblables à ceux observés dans les endoskarns (Fig. IV.36).

En effet, au départ le fluide primaire dépose des Cpx et des Gr et, au fur et à mesure qu'il s'infiltre dans les roches pélitiques, nous constatons que ce fluide perd non seulement sa chaleur mais également sa salinité. Après la formation de la Cal et du Cpx secondaire, le fluide change brutalement de composition sans modification apparente de température. Ce changement brutal est dû probablement à la transformation hydrothermale des Pl en Sc, puis, le fluide va subir de nouveau une diminution mais cette fois de température et de salinité, pendant laquelle la Cht s'est formée. Le fluide a dû probablement se mélanger avec un fluide météoritique ou d'origine métamorphique responsable de la dilution.





# IV.2.6. Les résultats d'analyses dans les skarns

On désigne par skarn, toute roche carbonatée qui a été transformée par une métasomatose de haute température quelque soit le mécanisme de la métasomatose (voir chapitre III).

# IV.2.6.1.Caractéristiques des inclusions

Les skarns les plus fréquents que l'on aie rencontrés sont localisés dans la zone de Ouiksane. Les analyses ont été faites essentiellement sur des Cal appartenant à des skarns à Gr, échantillon U3S5s et des skarns à Gr et Pst, échantillon U3S3s provenant de la carrière Ouest.

# IV.2.6.1.1. Les skarns à grenats

La disposition des inclusions est sous forme d'amas ou d'inclusions isolées. Elles contiennent rarement des minéraux fils et sont complètement dépourvues de minéraux captifs (Fig. IV.37 D). Elles sont primaires, leur phase vapeur à la température ambiante est estimée entre 5 et 10% du volume total. Cette variation peut être le résultat du *«neking down »*.

La distribution des inclusions est évidente, les histogrammes et le diagramme bivariant montrent nettement un seul groupe de points représentant une seule famille (Fig. IV.37 A à C), dont les modes statistiques sont de 225°C et 10% en poids éq. NaCl.

# IV.2.6.1.2.Les skarns à grenat et pistachite

Les observations microscopiques nous montrent un groupe d'inclusions primaires riches en minéraux fils de halite et parfois de minéraux captifs. Elles se disposent

généralement en amas. Nous constatons également l'existence d'un deuxième groupe d'inclusions en traînées qui ne contient ni minéraux fils ni minéraux captifs. Ces inclusions se caractérisent également par leur forme elliptique (Fig. IV.38 D). Dans les deux groupes la taille varie de 3 à 12  $\mu$ m et la proportion de la phase vapeur est en général de 5% du volume total à la température ambiante.

La distribution des TH est unimodale, alors que celle des salinités est bimodale. Sur base de l'histogramme des TH (Fig. IV.38 A), nous ne pouvons conclure qu'à l'existence d'un ou deux groupes d'inclusions. Néanmoins sur l'histogramme des salinités et sur le diagramme bivariant des Fig.s IV.38 B et C, nous constatons respectivement deux modes statistiques et deux nuages de points matérialisant vraisemblablement deux familles d'inclusions dont les TH moyennes sont presque identiques (250°C), mais de salinités moyennes très différentes de 35% et 12% en poids éq. NaCl ; elles correspondent respectivement à la famille primaire et à la famille secondaire.





#### IV.2.6.2. Evolutions du fluide

Les isochores que nous avons tracées correspondent aux familles d'inclusions décrites aux paragraphes précédents. Elles nous permettent de conclure qu'à 600 bars la carbonatation dans les skarns se situe entre 265°C et 290°C (Fig. IV.39). La température de 190°C est probablement celle du fluide tardif associé au skarn. Malheureusement, par manque de données, nous ne possédons pas d'isochores sur les paragenèses primaires des skarns et donc de renseignements sur leurs conditions de formation et sur l'évolution du fluide au départ. Cependant, compte tenu du système, ouvert dans l'ensemble, nous considérons que le changement brutal de salinité au niveau du fluide associé à ces skarns est le résultat des mêmes événements décrits pour les autres formations métasomatiques. Autrement dit, il suffit probablement que la formation des Sc s'opère dans les endoskarns et skarnoïdes pour provoquer ce changement de salinité, d'ailleurs presque sur le même endroit des diagrammes bivariant TH-Salinité précédents, que celui de la Fig. IV.40, sans exclure bien entendu l'effet du mélange et du refroidissement.





## IV.2.7. Les résultats d'analyses dans le minerai

La minéralisation en fer à Nador se trouve sous deux formes. Une forme massive, lorsqu'elle se substitue aux roches carbonatées, et une forme schisteuse lorsqu'elle se substitue aux roches schisto-calcaires. Les analyses microthermométriques ont été effectuées sur des Cal syn et/ou postminéralisation dans les minerais massifs riches en Mt. Les échantillons UM1c et UM4c de ce minerai ont été prélevés dans la carrière Est de la zone de Ouiksane au niveau 317 m au Nord et au niveau 356 m au Sud respectivement.

De même sur le minerai schisteux constitué essentiellement de Gt, de Qz, de Cal et de Cht (parfois absente), on a analysé des inclusions dans la Cal et dans le Qz, tous deux probablement post minéralisation proprement dite. Les échantillons ont été prélevés dans la carrière d'Afra à l'Est du massif (annexe IV.3).

# IV.2.7.1 Les caractéristiques des inclusions

## IV.2.7.1.1. Le minerai massif

Même en l'absence de données suffisantes sur la salinité, nous avons admis que les groupes d'inclusions existent en nombre suffisant. Autrement dit, l'absence ou la rareté de mesures de l'un des paramètres n'exclut pas l'identification de groupes d'inclusions. D'après la distribution des points qui sont représentés sur les Fig.s IV.41 A, B et C, il existe probablement deux familles d'inclusions. En effet, sous le microscope, on observe des inclusions souvent isolées de taille relativement importante qui varie entre 5 et 20 µm et qui sont riches en minéraux fils de halite (Fig. IV.41 D). Par contre, dans d'autres grains de Cal, on observe des inclusions qui sont souvent en traînées et dépourvues de minéraux fils ( elles ne sont pas présentées sur la Fig. IV.41 D). Dans les deux groupes, la phase vapeur est constante et occupe 10% environ du volume total à la température ambiante. Ceci dit, les inclusions primaires ou de température et salinité relativement haute, se définissent par des modes statistiques de 350°C et 40% en poids éq. NaCl et les inclusions secondaires présentent des modes à 180°C et 10% en poids éq. NaCl.



# IV.2.7.1.2. Le schisto-calcaire minéralisé

## a) <u>dans le quartz</u>

Les inclusions sont primaires et dépourvues de minéraux fils et captifs, leur taille est variable (Fig. IV.42 D) et leur phase vapeur est d'environ de 5% à la température ambiante.

Les histogrammes que nous avons construits montrent nettement les distributions unimodales des inclusions (Fig. IV.42 A et B) qui reflètent effectivement la présence d'un seul groupement ; cette constatation est encore plus évidente sur le diagramme de la Fig. IV.42 C. Les modes statistiques de cette famille sont de 260°C et 13% en poids éq. NaCl.

### b) dans la calcite

A part le fait que ces inclusions ont des dimensions relativement faibles, entre 4  $\mu$ m et 8  $\mu$ m, elles sont très semblables à celles trouvées dans le Qz.

Que ce soit sur les histogrammes ou le diagramme bivariant, la mise en évidence d'une seule famille d'inclusions est incontestable (Fig. IV.43 A à C). Les maxima de TH et  $\pi$  sont de 275°C et 15% en poids éq. NaCl.

# IV.2.7.2. Evolutions du fluide

Rappelons que dans le minerai massif, la Cal hôte est probablement syn-génétique ou s'est déposée au stade terminal de la minéralisation. Par contre, les minéraux hôtes dans le minerai schisteux sont sous forme de veines recoupant la minéralisation.



En tenant compte de l'ordre génétique de chaque famille d'inclusions pour lesquelles nous avons tracé des isochores, nous pouvons conclure que la minéralisation en fer de Nador à 600 bars s'est déposée principalement à 370°C (Fig. IV.44). Cette température de précipitation est probablement sous-estimée, car le fluide, présumé primaire dans les inclusions, est dépourvu de minéraux captifs tels que des oxydes de fer ou des sulfures. Ces minéraux captifs sont théoriquement en suspension dans le fluide générateur de la minéralisation et auraient été préalablement entraînés dans l'édification du gisement. Enfin, à cause de sa température de formation, la Cal est probablement contemporaine à la carbonatation primaire dans les skarnoïdes, dont la température est évaluée à 428°C. D'autre part, les températures de formation de la Cal et du Qz secondaire sont respectivement de 328°C et 280°C. Cette dernière température est tout à fait cohérente à la silicification secondaire dans les granodiorites.



Par ailleurs, sur la même Fig. IV.44, les isochores montrent que la Cal secondaire est associée à un fluide dont la salinité est presque trois fois plus faible que celle du fluide associé à la Cal primaire. Il est donc incontestable que des événements responsables du changement de la composition du fluide se sont produits à ce stade. Ils ont déjà été évoqués lors de la description des autres formations métasomatiques. Puis, le fluide termine son évolution par une diminution de température et de salinité jusqu'à atteindre 213°C et 10% en poids éq. NaCl respectivement (Fig. IV.44 et Fig. IV.45).





## IV.2.8. Les résultats d'analyses dans les calcaires

Dans ces formations nous avons effectué des mesures sur des calcaires marneux qui proviennent essentiellement de la carrière d'Afra et sur des marbres purs dont les échantillons ont été prélevés au Sud de la carrière Ouest, au niveau 406 m de la zone de Ouiksane (annexe IV.3). Bien entendu, les inclusions ont été rencontrées principalement dans la Cal.

## IV.2.8.1.Les caractéristiques des inclusions

IV.2.8.1.1.Les calcaires marneux

Les inclusions sont génétiquement primaires et se caractérisent surtout par leurs dimensions relativement importantes qui varient de 21 à 35  $\mu$ m; leurs formes sont irrégulières (Fig. IV.47 D) et leur phase vapeur est constante et représente 5% environ du volume total, à température ambiante.

Que ce soient les TH ou les  $\pi$  (salinité), les histogrammes correspondants montrent des distributions unimodales. De même, sur le diagramme bivariant nous observons un seul groupement de points (Fig. IV.46 A à C) mettant en évidence une seule famille d'inclusions dont les modes statistiques sont de 200°C et 15% en poids éq. NaCl.

### IV.2.8.1.2.Les marbres purs

Dans ce cas toutes les inclusions sont réparties en traînées vraisemblablement secondaires. Elles sont pauvres en sel, leur taille est extrêmement variable (Fig. IV.47 D)-. La phase vapeur est constante et occupe 5% environ du volume total à la température ambiante.



En utilisant les mêmes arguments que précédemment, nous constatons sur les Fig.s IV.47 A, B et C une seule famille d'inclusions dont les modes statistiques sont de 150°C et 10% en poids éq. NaCl.

En réalité nous sommes en présence dans le même minéral hôte d'au moins deux autres catégories d'inclusions qui ont été dévoilées tant visuellement que par les mesures de l'un ou l'autre de leurs paramètres.

En effet, lors des mesures, nous avons observé un groupe d'inclusions de petites tailles (inférieures à 2 µm) se disposant en traînées et qui sont dépourvues de phase vapeur. Malheureusement, nous n'avons pas pu réaliser de mesures sur ces inclusions à cause justement de leur petite taille. Par contre, l'autre catégorie est plus inhabituelle et regroupe des inclusions probablement primaires. Elles sont caractérisées par leur TDF anormalement élevée qui, d'après BORISENKO, A.S. (1977), correspondent aux points eutectiques du système H<sub>2</sub>O-NaHCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Malheureusement, les mesures sont incomplètes pour être étudié en détails (annexe IV.3).



#### IV.2.8.2. Evolutions du fluide

Sur base des isochores que nous avons calculées pour chaque famille d'inclusions, nous constatons que la Cal dans les calcaires marneux à 600 bars s'est déposée à 235°C Fig. IV.48. Ce dépôt ne correspond à aucune phase de carbonatation déjà rencontrée précédemment, à moins qu'elle ne soit liée à la seconde phase et constitue sa limite inférieure. Cette hypothèse n'est pas plausible, car dans toutes les formations (ou presque) nous avons constaté que des veines de calcite recoupent toutes les paragenèses présentes, y compris des veines de Cal et du Qz, qui, comme nous l'avons vu, se sont déposés pendant la seconde phase.

D'autre part, l'isochore des inclusions dans le marbre fournit une TPG (température de piégeage) du fluide de 180°C sous la même pression. Ce fluide, associé aux calcaires, se caractérise non seulement par des faibles températures, mais également par des faibles salinités qui varient entre 15% et 4% en poids éq. NaCl. En outre, il est riche en eau et peut être composé de complexes carbonatés (Nahcolite). Il est donc probable que ce fluide ait subit un mélange avec un fluide météoritique plus froid responsable de ces réductions (Fig. IV.48).





# IV.3. CARACTERES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ENSEMBLE DU FLUIDE

## IV.3.1 Introduction

La description microthermométrique nous a permis de constater que, d'une part, la majorité des inclusions rencontrées appartiennent au groupe S (inclusions fluides qui contiennent au moins une phase liquide) (Fig. IV.1) et que, d'autre part, ces inclusions s'homogénéisent en phase liquide.

Par ailleurs, une phase fluide plus chaude que l'encaissant et à faible pH est mise en place et devient progressivement agressive et ; par conséquent l'échange de matières avec l'encaissant s'intensifie. Au moment où l'équilibre local est atteint, lors de ces échanges de matières (KORZHINSKII, D.S. 1959), des dépôts de minéraux métasomatiques se succèdent suivant des conditions physico-chimiques appropriées.

# IV.3.2. Estimation des températures de formation des minéraux métasomatiques dans les différentes roches métasomatisées

L'étude microthermométrique systématique que nous avons effectuée sur les différentes formations géologiques de Nador, nous a permis de déterminer non seulement la composition et l'évolution du fluide générateur, mais également les températures de formation (Tf) des différentes phases minérales et métasomatiques qui ont piégé ce fluide et sur lesquelles des analyses ont été réalisées. Par conséquent, si on prend comme référence les données microthermométriques et la chronologie de déposition par voie texturale de ces phases minérales, on peut estimer ou délimiter le domaine des températures de formation des autres phases minérales coexistantes. Nous avons omis la description de la minéralisation, car le nombre de phases présentes est très réduit.

# IV.3.2.1.Estimation des températures de formation des minéraux métasomatiques dans les endoskarns

#### IV.3.2.1.1.Les endoskarns à grenat et clinopyroxène

Ce sont les seuls endoskarns formés aux dépens des granodiorites grenues. Les minéraux métasomatiques sont représentés essentiellement par de l'Ad, le Cpx (salite, Sa), le Qz, la Py, la Pst, la Cht (chamosite), la lépidocrocite (Lep) et de la Cal. Les températures de formation (Tf) ont été déterminées dans des cristaux d'Ad, de Qz et de Sa, elles sont, à la pression constante de 600 bars égales à 538°C, 415°C et 375°C respectivement. Or, d'après l'examen microscopique (Chapitre III), nous avons constaté, d'une part, que les grenats se forment aux dépens des Cpx primaires, et que, d'autre part, les chamosites (Cha) sont postérieures à l'Ad + Qz + Sa secondaire + Py. Cette dernière est probablement contemporaine à la Pst, le Qz et la Cal (primaire ?). Par conséquent les Sa primaires dans ces endoskarns ont une Tf au moins de 538°C à 600 bar. En outre, la contemporaineté de la Pst, la Cal, la Py avec le Qz, nous permettent de suggérer une Tf proche de 415°C. Enfin, la Cha et la Lep sont probablement déposées à une Tf inférieure à 375°C sous une pression de 600 bars supposée constante.

### IV.3.2.1.2. Les endoskarns à grenat et scapolite

Les minéraux métasomatiques dans ces endoskarns sont constitués d'adulaire (AdI), de Sa, d'Ad, de Sc (dipyre), d'Ap, de Cal et de Cha. Les Tf, que nous possédons concernant la Sc et l'Ap, sont égales à 335°C et 280°C respectivement sous la pression de 600 bars. Sur base des examens microscopiques, nous avons constaté que la Sc (dipyre) englobe tous les minéraux d'Ad, de Sa et d'adulaire. Nous avons observé également que la Cha est le produit d'altération de ces mêmes minéraux y compris la Sc. Malheureusement, le domaine des Tf de cette dernière, est large, cela indique approximativement que la Cha à 600 bars a été déposée à une température inférieure à 335°C. La température de dépôt de la Cal est encore moindre car ce minéral est postérieur à la Cha.

IV.3.2.1.3.Les endoskarns à clinopyroxène, phlogopite et pistachite

Les paragenèses métasomatiques sont constituées essentiellement de Pht, de Pst, de Gr (Ad 50), de Sa, de Cal et de Py.

Il y a probablement plus d'une génération de Cal ; toutefois la Cal que nous avons analysée et dont la Tf est de 287°C à 600 bars est nettement postérieure à tous les autres minéraux présents que nous avons déjà cités ci-dessus. Cela signifie que ces minéraux se sont formés à des températures supérieures à 287°C, sous la même pression.

IV.3.2.2.Estimation des températures de formation des minéraux métasomatiques dans les skarnoïdes

IV.3.2.2.1.Les skarnoïdes à plagioclase et clinopyroxène

Dans ces formations, on trouve principalement comme minéraux métasomatiques, de la Sa, le Pl (An50), la Py, la Cal et en faible proportion la Cha et le Qz. Les Tf ont été mesurées par la Sa et le Pl et sont évaluées à 500°C et 350°C respectivement sous pression de 600 bars. Les observations microscopiques montrent que les Pl se sont formés antérieurement à la Py et la Cal. Ces derniers sont probablement synchrones. Autrement dit, la Py et la Cal se sont déposées à une température inférieure à 350°C sous pression de 600 bars ; ceci est également vrai pour la Cha et le Qz puisqu'ils sont encore plus tardifs.

IV.3.2.2.2.Les skarnoïdes à grenat, clinopyroxène et scapolite

Les paragenèses métasomatiques de ces skarnoïdes sont caractérisées par l'Adl, l'Ad, la Sa, la Sc (dipyre), l'Act, la Py, la Cal et la Cht.

Les relations texturales microscopiques entre ces différentes phases minérales montrent que l'Adl est probablement antérieure à la Sa et la Cal (primaire). Ces dernières ont des Tf à 600

bars respectivement égale à 393°C et 428°C. Or, l'Ad est probablement contemporaine à l'Adl. En outre, la Sa en l'absence de l'Ad se transforme en Act + Cal d'une part et en Py + Cal d'autre part. Par contre, en présence de l'Ad, la transformation se fait en Sc. Enfin, l'Ad à son tour s'est partiellement transformée en Cha + Py + Cal.

En se basant sur cette chronologie de formation des différents minéraux métasomatiques et en se référant aux Tf de la Sa et la Cal (primaire), nous pouvons conclure de toute évidence que l'Adl et l'Ad se sont formées à des températures supérieures à 428°C sous la pression de 600 bars. Par contre, l'Act, la Py, la Cha et la Cal (secondaire) ont des Tf inférieures à 393°C à la pression de 600 bars également.

IV.3.2.2.3.Les skarnoïdes à grenat et clinopyroxène

Ces formations sont définies par les mêmes paragenèses métasomatiques que les autres skarnoïdes mais beaucoup sont plus riches en Ad, Adl et Cha. Malheureusement, nous n'avons déterminé que la Tf de la Cha (262°C à 600 bars) qui est tardive par rapport à l'Ad, l'Adl, la Sa, le Pl (An<sub>30</sub>), le Qz et la Py. Néanmoins, l'analyse texturale microscopique montre des veinules de Cal postérieures à cette Cha. On en déduit donc que leur Tf à 600 bars est inférieure à 262°C.

# IV.3.2.3.Estimation des températures de formation des minerais métasomatiques dans les skarns

### IV.3.2.3.1.Les skarns à grenat et pistachite

Dans ces formations, les phases minérales métasomatiques sont constituées principalement de Cal, de Gr (Ad50), de Sa, de Pst, de Cha, d'Ht et de Lep. La Tf que nous avons déterminée à 600 bars ne concerne que la Cal et est de 290°C. L'estimation des Tf des autres minéraux coexistants est d'autant plus compliquée qu'il y a plusieurs générations de calcite. Mais, étant donné que la Cal analysée se trouve surtout dans les vides et interstices des Gr, associée à la Cha, au Qz (en faible quantité) et la Gt, il est clair que cette Cal est formée postérieurement à l'Ad, à la Sa, à l'Ht et à la Pst.

Par conséquent, les Tf de ces minéraux sont supérieures à 290°C, alors que la Cha, la Lep et le Qz, associés à la Cal, se sont probablement, déposés à une Tf au maximum égale à 290°C à 600 bars.

### IV.3.2.3.2.Les skarns à grenat

Leur paragenèses sont presque identiques à celle des skarns à Gr et à Pst, mais dépourvues de Pst et de Sa ; de plus, la proportion du Qz dans ce cas est relativement plus importante. Etant donné que le minéral de référence est de la Cal tardive, dont la Tf à 600 bars est égale à 265°C, les renseignements sur les Tf des silicates calciques primaires sont ambigüs et évidemment supérieurs à 265°C. Comme il existe une paragenèse constituée de Qz + Lep + Cal sous forme de veines traversant tous les minéraux précédents, Nous concluons que celle-ci de veines s'est formée à des températures inférieures à 265°C sous la pression de 600 bars.

Sur le tableau IV.6, nous avons représenté les limites probables des températures de formations des différents minéraux de l'ensemble des formations métasomatiques.


# IV.3.3. Evolutions du fluide en fonction des paragenèses métasomatiques

Lorsqu'on trace les températures de formations des différents minéraux métasomatiques en fonction de la salinité du fluide générateur, on peut révéler l'existence probable de trois stades majeurs qui se succèdent au cours de l'évolution du fluide (Fig. IV.50).

En effet, vers les hautes températures et salinités que nous appelons le stade anhydre nous constatons que, la présence de phases anhydres. Vers les moyennes températures et salinités la proportion des phases hydratées devient prépondérante ; c'est le stade hydrothermal. Vers les basses températures et salinités la formation des carbonates et des quartz est dominante ; c'est le stade carbonato-siliceux. Chacun de ces stades engendre plusieurs phases minérales dépendant ainsi des conditions physico-chimiques régnantes lors de leur formation. D'ailleurs

lorsqu'on trace les isochores primaires <sup>9(\*)</sup> des différentes paragenèses, on constate que l'évolution de l'ensemble est constituée effectivement de trois stades majeurs (Fig. IV.51).

Le stade primaire se situe approximativement entre 390°C et 540°C à 600 bars ; pendant cette période, les phases minérales anhydres sont prépondérantes et particulièrement les Cpx et Gr. Succède ensuite le stade hydrothermal relativement plus étendu ; il est limité approximativement entre 380°C et 260°C. Ce stade engendre non seulement la minéralisation en fer, mais celle de la majorité des phases hydratées à 600 bars. Pendant ce stade ont lieu des épisodes récurrents de carbonatations et de silicifications ; c'est aussi pendant ce stade qu'a eu lieu la scapolitisation. Le stade final, relativement restreint, donne essentiellement naissance à la Cal et au Qz, entre 235° et 215°. Par ailleurs, au fur et à mesure que la température diminue et parallèlement à des dépositions minérales (silicates, carbonates et opaques), le fluide subit inévitablement des modifications de composition. Toutefois, le facteur minéralogique n'est probablement pas le seul responsable mais l'influence d'un mélange avec un fluide météoritique ou métamorphique est tout à fait réaliste, étant donné l'allure en «chaise que prend l'évolution (Fig. IV.52). Lorsqu'on examine les modifications du fluide en corrélation avec chaque stade, nous constatons qu'au stade anhydre le fluide est riche en NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> et probablement FeCl<sub>2</sub> et MgCl<sub>2</sub> (mais en quantité moindre) (annexe IV.3), puis ces complexes chlorurés, jouant le rôle des «locomotives », libèrent en grande partie leurs éléments alcalins et alcalino-terreux pendant le stade hydrothermal. L'évolution s'achève au stade final dans lequel le fluide est parfois pauvre en chlorures et est plutôt dominé par des complexes carbonatés, particulièrement sous forme de nahcolite.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> l'isochore primaire correspond aux inclusions primaires.







### IV.3.4. Estimation de quelques paramètres chimiques du fluide

#### IV.3.4.1. Le stade primaire

# IV.3.4.1.1. Fraction molaire de CO<sub>2</sub> (X<sub>CO2</sub>)

Comme nous l'avons déjà signalé (paragraphe III.2.1.5.3), l'absence de CO<sub>2</sub> dans les inclusions fluides suggère que la fraction molaire en CO<sub>2</sub> dans le fluide n'a pas dépassé la limite de 0,1 (KERRICK, D.M. 1977). De même, la rareté de la vésuvianite dans les skarns de Nador imposerait un intervalle de 0,05 à 0,1 pour XCO<sub>2</sub> à des températures supérieures à 500°C et une pression de l'ordre de 500 bars (HALL, D.L. 1985). Cet intervalle (0,05 - 0,1) est probablement celui de XCO<sub>2</sub> au cours du stade primaire.

**IV.3.4.1.2.** Estimation des fugacités en oxygène (fO<sub>2</sub>) et en soufre (fS<sub>2</sub>).

L'occurrence de l'assemblage Gr(Ad<sub>40</sub>) + Cpx(Hd<sub>25</sub>) à T = 527°C et p = 1Kb ± 0,3 correspond au domaine -22,7<log fO<sub>2</sub><-19 (BOWMAN, J.R. et ESSENE, E.J. 1984). D'autre part, l'association, Ad<sub>60</sub> + Hd<sub>10</sub> fréquente à Nador, est stable à log fO<sub>2</sub>>-20, à T = 550°C, p = 500 bars et X<sub>CO2</sub> = 0,1 (MENEIRT, L.D. 1982).

L'absence de Hd pur et de graphite à T = 527°C, p = 1 Kb  $\pm$  0,3 et X<sub>CO2</sub> = 0,15 indique que log fO<sub>2</sub> est supérieur à -22,7. Dans les mêmes conditions, selon ces derniers auteurs, l'association fréquente de la pyrite (Py) à des silicates calciques métasomatiques au lieu de la pyrrhotine (Po) (ce qui est le cas à Nador) indique que log f<sub>S2</sub> = -4.

**IV.3.4.1.3.** Estimation du rapport  $\frac{Fe}{Fe + Mg}$  du fluide



Ce rapport peut être approximativement évalué sur base des données expérimentales d'UCHIDA, E. (1981). Ces données concernent le partage Fe-Mg entre les clinopyroxènes et le fluide environnant dans le système CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>-HCI-H<sub>2</sub>O à T =  $600^{\circ}$ C et p = 1Kb (Fig. IV.53).

Les moyennes en  $X_{Mg}$  des Cpx, dans les endoskarns et les skarnoïdes sont respectivement égales à 0,64 (n=17) et 0,7 (n=20). Ces valeurs correspondraient, selon les données d'UCHIDA, E. (1981), à  $X_{Mg}$  = 0,11 et  $X_{Mg}$  = 0,12 dans les fluides métasomatiques.

Bien que les données expérimentales d'UCHIDA, E. (1981) ne correspondent pas à des conditions physiques identiques à celles de Nador, on peut considérer que les fluides étaient plutôt riches en fer au stade primaire.

IV.3.4.1.4. Estimation des teneurs en fluor et en chlore

Le fluor et le chlore sont des constituants en traces communs aux micas, amphiboles et apatites ; ils s'y substituent généralement dans ces minéraux au groupement hydroxyl. Dans ces minéraux, la variation du rapport  $\frac{F}{Cl}$  est un indicateur potentiel de l'activité relative de HF et HCl dans les fluides hydrothermaux. La variation de ces activités joue un rôle prépondérant dans la concentration ou inversement dans la dissolution, sous forme de complexes chlorurés de métaux utiles et sous l'action du chlore et du fluor contenu dans les fluides. Plusieurs travaux ont été réalisés concernant l'échange entre le fluor et le chlore dans la roche et le fluide environnant (TROLL, G. et GILBERT, M.C. 1972 ; MUNOZ, J.L. et LUDINGTON, S.D. 1974 ; 1977 ; LATIL, C. et MAURY, R. 1977 ; MUNOZ, J.L. et SWENSON, A. 1981 ; MUNOZ, J.L. 1984 ; VOLFINGER, M. et al. 1985 ; VOLFINGER, M. et PASCAL, M.L. 1989 ; ZHU, C. et SVERJENSKY, D.A. 1991).

Par ailleurs, on a observé et théoriquement expliqué, que dans les phases naturelles d'amphiboles et de biotites, les liaisons Fe-F et Mg-Cl sont énergétiquement défavorisées par rapport à celles entre Fe-Cl et Mg-F (RAMBERG, H. 1952 ; CAMERON, M et GIBBS, G.V. 1973 ; MUNOZ, J.L. et LUDINGTON, S.D. 1974 ; JACOBS, D.C. et PARRY, W.T. 1979 ; ZAW KHIN, U. et CLARCK, A.H. 1978 ; MUNOZ, J.L. ; 1984 ; DUBRU, M. 1986). Dès lors, les amph et les Bt magnésiennes sont plus riches en fluor, qu'en chlore.

En dépit des controverses sur les échanges entre les amph et le fluide et l'imprécision des données expérimentales (TROLL, G. et GILBERT, M.C. 1972 ; WESTRICHT, H.R. 1981 ; WALTHER, J.V. 1983), celles-ci permettent de se faire une idée très vague, des fugacités de HF et HCI dans le fluide. Les analyses à la sonde dans l'Ap sont semi-quantitatives à cause des interférences entre le phosphore et le fluor. Il semble par conséquent plus indiqué d'étudier les échanges des halogènes entre les micas et le fluide environnant, d'autant plus que ce partage a fait l'objet de nombreux travaux.

Dans le cas des micas trioctaédriques de la série phlogopite-biotite, MUNOZ, J.L. (1981 ; 1984) a formulé une relation d'échange global qui pourrait exister entre le fluide et le mica sous la forme :

 $OH - mica + HX \Leftrightarrow X - mica + H_2O$ 

Où X = F, Cl

Si l'on admet avec MUNOZ, J.L. et LUDINGTON, S.D. 1974 ; UKHIN, Z. et CLARCK, A.H. 1978 ; MUNOZ, J.L. 1981 ; 1984 ; ZHU, C. et SVERJENSKY, D.A. 1991, que le mélange entre les F, CI et OH dans le site hydroxyl est idéal, on aura à l'équilibre la relation :

$$\log K = \log \left(\frac{X_X}{X_{OH}}\right) \operatorname{mica} + \log \frac{aH_2O}{a_{HX}}$$

avec :

- log K = logarithme décimal de la constante d'équilibre
- log  $\frac{X_X}{X_{OH}}$  = logarithme du rapport des fractions molaires en halogène et OH dans le mica
- log  $\frac{(3-\frac{Si}{Al})}{1,75}$  = logarithme du rapport des activités dans le fluide.

D'autre part, il est plus convenable de définir une seule valeur numérique qui pourrait exprimer l'enrichissement relatif en halogènes dans le mica. MUNOZ, J.L. (1984) a introduit une valeur, qu'il a appelé «*intercept value* » (IV), soit IV(F) et IV(CI) respectivement pour le fluor et le chlore. Cette grandeur définit l'enrichissement relatif (en fluor et en chlore) corrigé par rapport à la composition du mica ; IV (F) et IV(CI) sont calculés en fonction des fractions en phlogopite (Pht), en annite (An) et en sidérophyllite (Sid) dans le mica.

Pour atteindre une estimation directe du rapport des fugacités fHCl/fHF du fluide, il est possible de remplacer les «*intecepts values* » IV(F) et IV(Cl) par une seule valeur IV(F/Cl), combinaison des deux premières, grâce à la relation ci-dessous, donnée par MUNOZ, J.L. (1984) :

$$\log \frac{f_{\rm HCl}}{f_{\rm HF}} = -\frac{3051}{\rm T^{\circ}K} + \rm IV(F) - \rm IV(CI)$$
$$= -\frac{3051}{\rm T^{\circ}K} + \rm IV(\frac{F}{Cl})$$
avec IV ( $\frac{F}{Cl}$  = 3,45X<sub>Mg</sub>+0,41X<sub>An</sub>+0,2X<sub>Sid</sub>-log  $\frac{X_F}{X_{Cl}}$ +5,0

et  $X_{Mg} = \frac{Mg}{Mg + Fe^{2+}}$ 

X<sub>Sid</sub>= Fraction en sidérophyllite dans le mica

$$= \left[\frac{(3 - \frac{Si}{Al})}{1,75}\right] [1 - X_{Mg}] \qquad (GUNOW, A.J. et al. 1980, dans MUNOZ, J.L. 1984)$$

X<sub>An</sub> = Fraction en annite dans le mica

$$= 1 - (X_{Mg} + X_{Sid})$$

X<sub>F</sub> et X<sub>Cl</sub> sont les valeurs obtenues par analyses du mica, par unité formulaire sur base de 22 oxygènes (annexe II.4.3). Pour mieux estimer le rapport  $\frac{f_{\rm HCl}}{f_{HF}}$  dans le fluide au stade primaire, on se contentera des données dans les Bt d'origine magmatique, présumées en équilibre avec le fluide à 550°C. Dès lors, le fluide du stade primaire à Nador serait probablement caractérisé par un rapport  $\frac{f_{\rm HCl}}{f_{HF}}$  compris entre 0,001 et 0,005 (Fig. IV.54A).



**IV.3.4.1.5.** Estimation du rapport  $\frac{Na}{K}$  du fluide

Connaissant le coefficient de partage entre le fluide et les micas, on peut estimer le rapport  $\frac{Na}{K}$  du fluide dans des conditions physiques données.

En effet, le coefficient de partage de Na entre la phlogopite et le fluide peut être extrait des données expérimentales de VOLFINGER, M. (1975 ; 1976). Les expériences avaient été réalisées à 800°C, 600°C et 500°C sous une pression de 1Kb ; la molarité du fluide varie entre 0,01 et 1,5 M (Fig. I. 55). Ces considérations sont aussi valables pour des fluides dont la molarité varie entre 0,5 et 20 M (PASCAL, M.L. et ROUX, J. 1982, dans DUBRU, M. 1986).

Comme précédemment (paragraphe IV.3.4.4), on prendra dans le cas de Nador, les données des Bt magmatiques pour évaluer le rapport  $\frac{Na}{K}$  d'un fluide qu'on pourrait assimiler à celui ayant existé au stade primaire. Cette assimilation n'est probablement pas irréaliste étant donné que la Bt appartient à la même série Bt-Pht dans laquelle le Na est en trace et que le mélange entre les électrolytes sodique et potassique dans le fluide est supposé idéal (PASCAL, M.L. 1984). Le rapport  $\frac{Na}{K}$  calculé dans cinq Bt des granodiorites de Nador est compris dans l'intervalle 0,05 et 0,11. A p = 1Kb et T = 600°C cette fourchette correspondrait dans le fluide à un rapport Na/K compris entre 4,46 et 6,3 (Fig. IV.55).

Le fluide présent au stade primaire (fluide précoce), serait donc relativement riche en sodium (comparé au potassium), conclusion en accord avec les résultats obtenus généralement par microthermométrie. En effet, les cristaux de KCl sont rarement exprimés. L'absence se sylvite (KCl) dans les inclusions fluides implique un rapport  $\frac{Na}{K}$  atomique = 0,08 maximum dans le fluide (HALL, D.L. 1985).



Cependant, dans l'endoskarn à Gr et Cpx, où les cristaux de NaCl et KCl coexistent dans les inclusions fluides du Qz, le rapport  $\frac{NaCl}{KCl}$  dans le fluide est plus faible et varie entre 1,26 et 1,4 (annexe IV.3). L'écart observé par rapport au résultat estimé est probablement dû aux approximations que nous avons dû introduire en considérant notamment le coefficient de partage de Na entre la Pht et le fluide, identique à celui concernant la Bt.

#### IV.3.4.2. Le stade hydrothermal

IV.3.4.2.1. Estimation de la fraction molaire de CO2

La présence des épidotes ferrifères (Pst  $\ge$  30) à 400°C et 1 Kb, correspond à X<sub>CO2</sub> < 0,05 dans le fluide (DECHOMETS, R. 1986). Les teneurs des épidotes en Pst dans les endoskarns, les skarnoïdes et les skarns sont respectivement de 34 % (n=1), 29,2 % (n=14) et 34,2 % (n=7). En présence des Qz et Cal, la transformation des Gr (X<sub>Ad</sub>=0,3) en Ep (33 % de Pst) à p = 500 bars et à température variant entre 375°C et 400°C, correspond à l'intervalle de X<sub>CO2</sub> 0,03 et 0,05 (HALL, D.L. 1985).

Enfin, la transformation de la forsterite en serpentine dans les marbres, à T =  $425^{\circ}$ C et p = 1 Kb, se produit à X<sub>CO2</sub> < 0,05 (WALTHER, J.V. et HELGESON, H.C. 1980).

Ces transformations étant observées à Nador pendant le stade hydrothermal, on considère par conséquent que X<sub>CO2</sub> était inférieur à 0,05.

IV.3.4.2.2. Estimation des fugacités d'oxygène  $(fO_2)$  et de soufre  $(fS_2)$ 

Pour estimer la  $fO_2$ , on va se baser sur certains assemblages présents dans la minéralisation de Nador notamment pyrrhotine (Po) + magnétite (Mt), qui tamponne ce paramètre. Quant à la  $fS_2$ , elle sera estimée sur base de la composition de la Po. En effet, TOULMIN, P. et BARTON, P.B. (1964) ont montré par une relation empirique que la composition de la Po dépend pour une

pression donnée de la  $fS_2$  et de la température. En plus, BARTON, P.B. et SKINNER, B.J. (1967 ; 1979) ont montré que l'effet de la pression est d'importance secondaire.

Rappelons que la formule stoechiométrique de la Po est déficitaire en fer (ce qui est la conséquence de l'absence d'atomes de fer dans son réseau cristallin) et s'écrit généralement sous forme Fe<sub>1-x</sub>S, avec 0<x<0,2 (TOULMIN, P. et BARTON, P.B. 1964).

La variation de la composition de la Po peut être finement estimée par la forme du pic 102, obtenu par diffractométrie des rayons X (ARNOLD, R.G. 1962 ; TOULMIN, P. et BARTON, P.B. 1964). Toutefois, cette estimation n'est valable que pour la Po hexagonale caractérisée par un pic 102 unique et symétrique. La Po hexagonale est la seule forme stable au-dessus de 308°C (KISSIN, S.A. et SCOTT, S.D. 1982), tandis que en dessous de cette température, la Po monoclinique est la plus stable (en réalité on a toujours un mélange des formes monoclinique et hexagonale caractérisé par des dédoublements de pic). Enfin, signalons que la substitution de fer par combinaison d'une quantité inférieure ou égale à 0,98 % en poids de Ni, 0,99 % en poids de Co et 0,6 % en poids de Cu n'affecte pas la valeur de d<sub>102</sub> (ARNOLD, R.G. et REICHEN, L.E. 1962).

L'expression qui permet d'établir le lien entre la composition en Po hexagonal et la valeur de d<sub>102</sub> a été donnée par YUND, R.A. et HALL, H.T. (1969) :

% atomique Fe = 45,212 + 72,86 (d<sub>102</sub>-2,0400) + 311,5 (d<sub>102</sub>-2,0400)<sup>2</sup>

Ou également en fonction de la fraction de FeS proposé par TOULMIN, P. et BARTON, P.B. 1964 :

% atomique Fe =  $\frac{100N_{\text{FeS}}}{2}$ 

avec

 $N_{FeS}$  = la composition de la Po en terme de la fraction molaire de FeS dans le système FeS - S<sub>2</sub>. Sur base de leurs résultats expérimentaux TOULMIN, P. et BARTON, P.B. (1964) ont établi une relation liant la fraction molaire (N<sub>FeS</sub>), la température et le log<sub>10</sub>fS<sub>2</sub>. L'équation ainsi obtenue peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\log_{10} f S_2 = (70,03-85,83N_{FeS}) \left( \frac{1000}{T} - 1 \right) + 39,30(1-0,998N_{FeS})^{1/2} - 11,9$$

T = température étant exprimée en degré Kelvin.

Dans le cas de Nador, deux échantillons A2M2c et A2M3c, prélevés au N-O de la carrière d'Axara, ont été analysés par diffractométrie au rayons X (avec un appareil Siemens du Laboratoire de Métallurgie à l'U.L.B.). Les pic 102 obtenus sont uniques et symétriques (Fig. IV.56). Les échantillons ont été également passés à la microsonde (semi-quantitative) afin de déterminer la quantité de Cu, Co et Ni dans la Po. Leurs teneurs moyennes sont respectivement de 600 ppm, 350 ppm et 200 ppm.

En introduisant les valeurs de d<sub>102</sub> ainsi obtenues (2,080 et 2,076 respectivement dans A2M2c et A2M3c) dans l'équation de YUND, R.A. et HALL, H.T. (1969), on obtient les résultats suivants :

% at Fe = 48,62 qui correspond à  $N_{\text{FeS}}$  = 0,972 ; pour  $d_{102}$  = 2.080

et

% at Fe = 48,31 qui correspond à  $N_{FeS}$  = 0,966 ; pour d<sub>102</sub> = 2,076

La formule stoechiométrique de la Po (sous forme  $Fe_{1-x}S$ ) étant déficitaire en fer, le terme 1-x pourra être défini en fonction de la fraction molaire  $N_{FeS}$  par la relation :

$$1-x = X_{\text{FeS}} = \frac{N_{\text{FeS}}}{2 - N_{\text{FeS}}}$$

Ainsi, les compositions des Po analysés dans A2M2c et A2M3c sont respectivement sous forme de Fe<sub>0,943</sub>S et Fe<sub>0,932</sub>S.



Fig. IV. 56 : Profil du pic 102 d'une pyrrhotine hexagonale à Nador.

Il est évident que, avec toutes les données obtenues, on peut, en appliquant la relation de TOULMIN, P. et BARTON, P.B. (1964), déterminer la fS<sub>2</sub> à toute température. Dès lors, pour  $N_{FeS} = 0,972$ , on obtient les valeurs -11,54 et -13,16 pour log fS<sub>2</sub> respectivement à 400°C et 350°C. Pour  $N_{FeS} = 0,966$ , les valeurs de log fS<sub>2</sub> aux mêmes températures sont -10,7 et -12,20.

Nous avons comparé ces résultats à ceux obtenus à partir d'une autre équation recommandée par BARKER, W.W et PARKS, T.C. (1986) et qui a l'avantage de tenir compte de la pression. Cette équation a été formulée par RAU, H. (1976) et peut s'écrire :

$$\frac{1}{2}\ln f_{\text{S2,1bar}} = A + B \frac{r^2 - 1}{r^2} - \ln \frac{r}{r - 1}$$

où r =  $\frac{S}{Fe}$  (rapport atomique)

A et B sont des paramètres sans dimensions dépendant de la température (T en °K) :

A = 10,508 - 
$$\frac{16348}{T}$$
 et B = 3,160 +  $\frac{22269}{T}$ .

Pour des pressions, températures et X<sub>FeS</sub> donnés, l'équation est sous la forme générale suivante :

$$\ln f_{\text{S2,p}} = \ln f_{\text{S2,1bar}} - \frac{2\Delta V_{\text{S}}(\text{P}-1)}{\text{RT}}$$

où : In  $f_{S2,p}$  = logarithme népérien de la fugacité du soufre à la pression constante.

 $\ln f_{S2,1bar}$  = logarithme népérien de la fugacité du soufre à une pression d'un bar.

R = constante des gaz parfaits = 8,31 J/°K mole

p = pression totale en bar

 $\Delta V_S$  = variation du volume au cours de la réaction considérée.

Suivant le modèle proposé par FROESE, E. et GUNTER, A.E. (1976) dans le système FeS - S (
S représente une molécule constituée d'un atome de soufre lié à une lacune) on considère la Po en équilibre avec la vapeur du soufre diatomique suivant la réaction:

 $\Box$  S (dans la pyrrhotine)  $\Leftrightarrow \frac{1}{2}S_2$  (dans la vapeur).

La  $\Delta V_S$  de cette réaction est considérée comme constante à basse pression et est égale à 1,44 J/bar (FROESE, E. et GUNTER, A.E. 1976).

Dès lors, par l'application de l'équation de RAU, H. (1976) à 600 bars on obtient les résultats suivants :

- pour N<sub>FeS</sub> = 0,972 ou X<sub>FeS</sub> = 0,943
   log f<sub>S2</sub> = -10,87 à 400°C
- et  $\log f_{S2} = -12,3 \text{ à } 350^{\circ}\text{C}$
- pour N<sub>FeS</sub> = 0,965 ou X<sub>FeS</sub> = 0,932
   log f<sub>S2</sub> = -10,23 à 400°C
- et  $\log f_{S2} = -11,63 \text{ à } 350^{\circ}\text{C}$

Nous constatons par conséquent qu'à une température et pour une composition de la Po hexagonale données, les valeurs de log  $f_{S2}$  obtenues par les deux méthodes sont cohérentes. L'écart entre les moyennes de log  $f_{S2}$  à 400°C (log  $f_{S2} = -11,07$  et -10,55 respectivement calculées par les méthodes de TOULMIN, P. et BARTON, P.B. (1964) et RAU, H. (1976)) est  $\Delta \log f_{S2} = -0,52$  et l'écart entre les moyennes du même paramètre à 350°C (log  $f_{S2} = -12,63$  et -11,96) est égal à -0,67.

Par ailleurs, la présence dans la minéralisation de Nador de l'association Po + Mt, notamment dans les échantillons A2M2c et A2M3c, nous permet d'estimer la  $f_{O2}$  en portant les valeurs moyennes calculées de log f<sub>S2</sub> dans des diagrammes bilogarithmiques log  $f_{O2}$  - log  $f_{S2}$  réalisés à 450°C et p = 500 bars et à 350°C et 200 bars par BOWMAN, J.R. et al. (1987). On prendra les valeurs moyennes de log f<sub>S2</sub> déduites de la méthode de RAU, H. (1976), car cette dernière tient compte de la pression et est de ce fait considérée comme étant plus précise (BARKER, W.W. et PARKS, T.C. 1986 ; KRIERSCHELLEN, A.D. 1988). Ainsi, par extrapolation à 400°C, la valeur de log  $f_{S2}$  = -10,55 correspond au log $f_{O2}$  = -30.



(Fig. IV.57A) et à 350°C au log  $f_{S2} = -11,96$  correspond log  $f_{O2} = -31,80$ . On peut donc considérer que, au cours du stade hydrothermal les fugacités du soufre ( $f_{S2}$ ) et d'oxygène ( $f_{O2}$ ) étaient approximativement égales à  $10^{-10,55}$  et  $10^{-30}$  à 400°C et  $10^{-11,96}$  et  $10^{-32}$  à 350°C respectivement.

IV.3.4.2.3.Estimation du rapport 
$$\frac{Fe}{Mg}$$

Il existe un certain nombre de données expérimentales sur la répartition du Mg et du Fe entre les micas et le fluide. Des expériences réalisées à 500°C, 550°C, 600°C et 700°C et à des basses pressions, ont permis de quantifier le partage du rapport X<sub>Mg</sub> entre les micas de la série biotite-phlogopite et le fluide (SHULIEN, S. 1980). Les valeurs de X<sub>Mg</sub> résultant des analyses des micas provenant des endoskarns et des skarnoïdes de Nador sont respectivement de X<sub>Mg</sub> = 0,78 et  $\overline{X} 2 = 0,77$  (moyenne de dix analyses). Dans les diagrammes à différentes températures présentés par SHULIEN, S. (1980), il existe un incrément de X<sub>Mg</sub> dans la solution valant approximativement 0,01, ce qui correspond à une élévation de température de 50°C pour une même valeur de X<sub>Mg</sub> dans les micas. Ainsi, on peut estimer par extrapolation le rapport X<sub>Mg</sub> du fluide à 400°C. Les fluides ayant donné naissance aux endoskarns et skarnoïdes seront donc définis par des rapports X<sub>Mg</sub> respectivement de 0,26 ± 0,01 et 0,25 ± 0,01.

Même si ces fractions, comparées à celles obtenues pour stade primaire, montrent un léger enrichissement en magnésium, le fluide dans son ensemble reste encore riche en fer.

IV.3.4.2.4. Estimation des teneurs en fluor et en chlore

A partir des données théoriques et expérimentales concernant l'estimation du rapport des fugacités des fluor et chlore présentés au paragraphe IV.3.44, on peut limiter le domaine de log

 $<sup>\</sup>frac{f_{\rm HF}}{f_{\rm HCl}}$  à l'intervalle 0,008 et 0,05 (Fig. IV.54B).

**IV.3.4.2.5.** Estimation du rapport  $\frac{\text{Na}}{K}$  dans le fluide

Les données expérimentales de VOLFINGER, M. (1976) concernant le partage de Na entre la Pht et le fluide ont été obtenues à des températures de 500°C, 600°C et 800°C (Fig. IV.55). A partir de ces résultats, on peut par extrapolation linéaire à pente constante déduire le rapport  $\frac{Na}{K}$  dans le fluide à 400°C. Dans la Pht de l'endoskarn (A3I5c) et des skarnoïdes, ce rapport Na/K vaut respectivement 0,022 (n=1) et 0,04 (n=10) (annexe II.4.3). Toujours par extrapolation à 400°C (Fig. IV.55), le même rapport dans les fluides générateurs des endoskarns et des skarnoïdes serait respectivement de 1,58 et 1. Le fluide en contact avec la granodiorite est donc plus sodique que le fluide imprégnant les formations gréso-pélitiques. Cette constatation est en accord avec les analyses microthermométriques et minéralogiques et notamment avec les teneurs relativement importantes en Na, mesurées dans les scapolites des endoskarns comparées à celles des skarnoïdes.

#### IV.3.5. Conclusions

Bien que la composition du fluide métasomatique ait été simplement estimée, les valeurs ou intervalles obtenus pour les différents paramètres semblent plausibles.

Nous avons constaté qu'il s'agissait d'un fluide riche en eau dans lequel les quantités de CO<sub>2</sub> étaient faibles.

La présence de minéraux hydratés jusqu'aux phases ultimes du processus hydrothermal confirme la persistance de ce fluide riche en eau tout au long des transformations métasomatiques. Du stade primaire au stade hydrothermal, les évolutions des paramètres dans le fluide se caractérisent par des diminutions des  $f_{O2}$ ,  $f_{S2}$ ,  $\frac{Na}{K}$  et  $X_{CO2}$ . Cependant, ces diminutions ne sont probablement régulières que pour les log  $f_{S2}$  et  $\frac{Na}{K}$ . Les valeurs de ces

deux derniers paramètres ont diminué respectivement de -4 (T=550°C) à -12 (T=350°C) et de l'intervalle 4,46-6,3 (T=600°C) à 1-1,58 (T=400°C). Par contre, les diminutions des valeurs de  $f_{O2}$  et X<sub>CO2</sub> dans le fluide ne sont probablement pas régulières. Même si l'on a constaté que le log f<sub>O2</sub> et X<sub>CO2</sub> ont été réduits respectivement de -22,7 (T=550°C) à -32 (T=350°C) et de 0,1 au maximum à une valeur inférieure à 0,05, des variations en sens opposé de la f<sub>O2</sub> sont nécessaires pour expliquer les transformations de la Mt en Ht (oxydation) et l'Ht en Mt (réduction) dans la minéralisation (voir chapitre V) ; de même, des augmentations probablement locales de X<sub>CO2</sub> sont également nécessaires pour expliquer la présence des phases carbonatées que nous avons observées au fur et à mesure que la température diminue (Fig. IV.51).

Par ailleurs, on peut conclure qu'entre les deux stades (le stade primaire et le stade hydrothermal), les valeurs de X<sub>Mg</sub> et de log  $\frac{f_{\text{HF}}}{f_{HCl}}$  dans le fluide ont plutôt subi des augmentations. La X<sub>Mg</sub> a légèrement augmenté de l'intervalle 0,11 - 0,125 (T=600°C) à 0,25 ± 0,01 -0,26 ± 0,01 (T=400°C) et le paramètre log  $\frac{f_{\text{HF}}}{f_{HCl}}$  a fortement augmenté de 0,001 - 0,005 (T=550°C) à 0,008

- 0,05 (T=400°C).

Signalons enfin que ces variations de la composition du fluide sont en général conformes aux analyses microthermométriques, géochimiques et minéralogiques.

# **CHAPITRE V : PÉTROLOGIE DE LA MINÉRALISATION**

« Ceux qui étaient les pôles de la science et dans l'assemblée des sages brillaient comme des phares. Ils n'ont su trouver leur chemin dans la nuit sombre ».

**Omar KHAYYAM** 

# V.1. INTRODUCTION

Le gisement de fer de Nador est considéré comme le plus important du Maroc tant en quantité qu'en qualité. Propriété de l'Etat depuis 1968, l'exploitation, qui s'étend sur une superficie de 36 km<sup>2</sup>, est confiée à la Société d'Exploitation des Mines du Rif (SEFERIF). Depuis le début de l'exploitation en 1914 (par des Sociétés espagnoles), la mine a produit environ 65.000.000 de tonnes de minerai. Dans les excavations (carrières) de Ouiksane la production annuelle dépassait 1.000.000 de tonnes d'un produit, dont la teneur en fer pouvait atteindre 70% (AGARD, J. 1957).

Les principaux secteurs miniers sont au N-O du massif et comprennent les gisements de Ouiksane (carrière Ouest et carrière Est séparées par la faille de Ouiksane) ; au Centre, on trouve les carrières d'Axara (exploitation à ciel ouvert) et d'Imnassen (exploitation souterraine). Cette dernière est la continuité d'Axara en profondeur, mais Axara est décalée vers l'Ouest par la faille listrique d'Iberkarnen (Fig. V.1).

Au Sud d'Imnassen se trouve le gisement de Bokoya (exploitation souterraine et à ciel ouvert) et à 0,5 km vers l'Est, on rencontre les exploitations souterraines de Setolazar. Enfin, tout à fait à l'Est se trouvent les mines souterraines d'Afra et d'Alicantina (Annexe II.1). Les exploitations ont atteint les niveaux 256 m à Ouiksane, 280 m à Axara, -25 m à Imnassen et Setolazar (Rapport SEFERIF, 1985). A Afra et Alicantina l'exploitation a atteint le niveau 25 m (JEANNETTE, A. 1957).



L'exploitation souterraine peut être localement adaptée aux conditions géologiques. Ainsi, dans le gisement de Ouiksane la méthode initiale d'exploitation par chambres et piliers a été remplacée par la méthode des Glory-holes. A Imnassen, l'exploitation se fait par abatage entre sous-niveaux (*sub-level stopping*). A Setolazar la présence d'un grand nombre de dykes perpendiculaires aux

couches calcaires minéralisées (Fig. V.1) impose l'exploitation par chambres et piliers. Enfin, à Afra et à Alicantina compte tenu de la faible teneur en fer (environ 45%), l'exploitation est presque artisanale et se fait par simple chassage en galeries isolées et dispersées dans la couche calcaire minéralisée de direction N20 à N30.

Signalons, que tout au long des divers déscriptions et analyses de la minéralisation dans ce chapitre, les points qui ont une coloration génétique seront évoqués.

### V.2.MORPHOLOGIE DU GISEMENT

La morphologie du gisement se caractérise par deux formes bien différentes. A l'Ouest, dans la zone de Ouiksane le gisement est sous forme de lentilles (Fig. III.4), par contre, au Centre et à l'Est du massif, le gisement est rubané (Fig. III.5, 6 et 24).

La forme des gisements semble en fait liée à la présence et la substitution de lentilles calcaires intercalées dans les gréso-pélites de Ouiksane. Ces lentilles de puissance moyenne (entre 10 et 15 m) sont localisées au sommet et au flanc N-O de l'intrusion ; elles y pénètrent d'environ 500 m et se terminent en biseaux entre les niveaux 300 m et 200 m environ (Rapport SEFERIF, 1985).

L'allure rubannée du gisement dans les secteurs miniers d'Axara, d'Imnassen, de Bokoya, de Setolazar et d'Afra-Alicantina s'explique par la présence à l'origine de deux couches calcaires parallèles, de direction N-S et de pendage Est qui ont subi la métasomatose ferrifère. Ces deux bandes minéralisées, qui s'étendent sur une longueur de 3 km, ont été tronçonnées et décalées

vers l'Ouest par les failles listiques principales et leurs satellites (Fig. V.1 et Fig.s III. 5, 6 et 24) et recoupées par les dykes granodioritiques postérieurs à la minéralisation. La puissance des couches minéralisées est en moyenne de 10 à 40 m. Leurs pendages sont de l'ordre de 25° à 30° Est et de 30° à 50° Est, suivant qu'elles se trouvent au-dessus ou en-dessous de la faille listique de Cherif. Les pendages sont de l'ordre de 60° Est au dessus de la faille listrique d'Iberkanen. Enfin, il faut noter la substitution du fer dans des couches calcaires minces (quelques centimètres) intercalées dans les formations schisto-calcaires notamment à Bokoya et Setolazar. Ce processus provoque une allure stratiforme à la minéralisation.

### V.3. PÉTROGRAPHIE DE LA MINÉRALISATION

#### V.3.1 Description macroscopique

Lorsque la substitution s'effectue dans les calcaires, le minerai est massif ; il devient diffus et sous forme de stockwerk dans les granodiorites, stratifié dans les gréso-pélites.

Le minerai massif est dense et noir, il est composé essentiellement de Mt (jusqu'à 85% en poids) et de Py (jusqu'à 10% en poids environ). Cependant, la proportion de sulfures sous forme de Py et Po peut parfois atteindre 20% en profondeur. Fréquemment, des veines de Py et de Cal parcourent le minerai massif, ces mêmes minéraux s'accumulent parfois dans le minerai sous forme de géodes. Les cristaux de Cal, de couleur blanche, peuvent atteindre 5 cm de long et ceux de Py sont de petites tailles en agrégats et rarement sous forme d'amas sphérique. Que le minerai soit massif ou stratifié, son oxydation modifie sa structure et sa couleur. Quand l'oxydation est intense, le minerai devient poreux et rougeâtre (présence importante de Gt et Lep). Au stade ultime de l'oxydation, le minerai devient friable (limoneux) et de couleur brune.

Enfin, signalons que, en périphérie du massif, le minerai s'enrichit en barytine, notamment à Afra-Alicantina.

#### V.3.2 Descriptions microscopiques

La minéralisation de Nador est composée essentiellement d'oxydes et de sulfures de fer. Les oxydes de fer sont la Mt, l'Ht, la Gt et la Lep. Les sulfures de fer sont la Py, la Po et la Mc (marcacite). On rencontre parfois des sulfures de fer et de cuivre représentés par la Cpy, la Dig (digénite) et la Bo (bornite). Enfin, la Cov (covellite) est le seul sulfure de cuivre que l'on ait observé dans les assemblages de la minéralisation.

Les oxydes de fer sont de loin les plus importants et représentent 80% de la minéralisation (minéraux de la gangue, non compris).

La magnétite est présente dans tout le minerai en substitution aux carbonates et silicates, notamment aux grenats (Fig. V.2). Cette dernière substitution est très significative du point de vue génétique ; elle indique le lien entre les silicates de la métasomatose et la minéralisation.

L'hématite est légèrement verdâtre et se présente sous forme massive et lamellaire. La forme massive est la plus fréquente et, dans ce cas, l'Ht est secondaire, elle se forme aux dépens de la Mt primaire (martilisation). Par contre, l'Ht lamellaire est primaire, elle se substitue localement à la Cal (échantillon UM8, S3I2s, SM1). A l'intérieur des lamelles on peut observer la transformation de l'Ht en Mt (Fig. V.2 b). Cette variété pseudomorphe porte le nom de mushkétovite. Chronologiquement, l'Ht lamellaire s'est cristallisée postérieurement à la Mt primaire et est contemporaine de la Py. Toutefois, on a observé de l'Ht sous forme de veinules (ou eventuellement de l'hydro-hématite) remplissant les cassures dans la Py (Fig. V.3A), mais, dans la zone de Ouiksane, les cassures sont occupées par des veinules de Cpy (échantillons UM1c, UM4c, UM5c).

La pyrite se présente sous forme automorphe ou xénomorphe, intergranulaire ou, englobant des plages de Mt. Une deuxième venue de Py, plus tardive sous forme de veines recoupe la Mt (échantillons UI6c, AM2c, AM4c, AM5c, S2M1c). Dans certains échantillons où la carbonatation (généralement de la Cal) est importante, la Py est quasi absente et transformée souvent en Cal et Ank (U3M2s, U3M3s, UC1c, U3M1s,

BM3s, BIM1c, S3M1s). Enfin, dans des zones intensément oxydées, notamment à l'Est du gisement (Afra et Alcantina), la Py est complètement transformée en goethite (Gt), lepidocrocite (Lep) et limonite (Li) (échantillons AFM1, AFM7, AFS2, ALM2, ALM3, ALM4c).

Contrairement à la Py, la proportion de Po dans le minerai peut atteindre 10 à 15%, surtout dans la zone située entre l'Est de la carrière de Ouiksane (échantillons UM6, UM3m au niveau 317 m) et au Nord et à l'Est de la carrière d'Axara (échantillons A2M2c, A2M3c, AM7c, AM8c au niveau 290 m).

La pyrrhotine est toujours xénomorphe intergranulaire ou sous forme de veines associées à la Mt.

Dans la carrière Est de Ouiksane la Po est systématiquement transformée en Mc. Cette transformation est accompagnée d'une réduction de volume de 29% FLEET, M.E. 1978, MUROWCHICK, j 1992). Le vide ainsi créé est généralement occupé par des minéraux tardifs, notamment l'Ank (Fig. V.3B). Cependant, dans la zone N-O de la carrière d'Axara et plus précisément au niveau 280 m, la Po peut être intact et semble en équilibre avec la Mt (échantillons A2M2, A2M3). A des niveaux plus élevés, la Po est transformée soit en Mc, soit en un mélange composé de Mc et de Py qui se caractérise par la texture communément appelée «*bird eyes* » (Fig. V.3C et 3D). 250 um En 250 Sections polies montrant les pseudomorphoses en magnétite des grenats (en A, B et C) et de l'hématite (en C) dans le minerai de Nador. 121 250 um V.2: FIGURE 0

La marcacite n'est pas seulement le produit de la transformation de la Po ; on peut l'observer parfois sous forme de veines associées à la Cal et formées aux dépens de la Py (échantillons

Al7f, A3M1s) ; elle peut alors être éventuellement massive, si la Py pseudomorphosée était massive (échantillons AM2c).



La chalcopyrite est souvent associée à la Py, la Mt et la Mc. Sa proportion dans le minerai dépasse rarement 3%. Elle est toujours xénomorphe et intergranulaire. Lorsque la Cpy se forme aux dépens des carbonates, elle est contemporaine de la Py massive.

Par contre, sa formation est postérieure à cette dernière, quand elle se forme aux dépens de la Mc (échantillons UM3m, UM6, A3C1s). Parfois, la Cpy qui se forme aux dépens de la Py, se transforme à son tour en Bo (échantillon SM1) ou plus fréquemment en un mélange composé de Cov et de Dig (échantillons UM3m, UM11, U3I2s) (voir Fig. V.4A, B et C). Les oxydations et hydratations supergènes ultimes (qui se manifeste le plus souvent vers l'Est) se caractérisent surtout par la présence en abondance de Lep, de Gt et de Li, aux dépens des

oxydes de fer et des sulfures.

La lepidocrocite se présente sous forme lamellaire (échantillons AFM2, AFC1c) ou en veines, associées parfois à la Cal (échantillons SM3v, AFM7c), ou enfin et fréquemment sous forme colloforme, associée à la Gt (échantillons AFM1, AFM3, AFM4, AFM5, AF2c, ALM1, ALM3c, AM3c, IBM1c, U3M3s) (Fig. V.4D).

La goethite se présente sous forme d'amas (échantillons U3M2s, UC1c, AM3c, A2M1c, A3C1s) ou sous forme collophorme.

La limonite est également abondante et sous forme cryptocristalline, elle occupe parfois toute la roche. Elle est fréquemment associée à la Gt et à l'Ank (échantillons AM3c, A3C1s, U3M2s, AFM5, AFM7c, ALM2c).

Signalons que vers l'extrême Est du massif on peut rencontrer de la galène (Ga) associée à la lep (échantillon AF2M1). La gangue est essentiellement composée de carbonates (Cal, Dol et Ank) et de Qz. Les silicates sont représentés par la Cht (échantillons AM10c, BM3c, B2M2c, SM1, S2M2) et la Pht (échantillons AM5, EM1s, A3S16c, A3S13s) et moins fréquemment par le talc (Tc) (Fig. V.3C).

Le Fk et la Sc sont également intacts et en équilibre avec la minéralisation (échantillons ES5s, ES10s, ES11s).



contre, certains silicates reliques ont presque complètement disparu, notamment la Bt, le Cpx 347

et l'Hb ou entièrement pseudomorphosés comme les Gn (échantillons U2M1c, Ul3c, U3M1s, U2M1c, Al3c, BM2, S2S1) (Fig. V.2).

### V.3.3 Géochimie

Six échantillons du minerai, prélevés dans les principales carrières d'exploitations (annexe II.1), ont été analysés chimiquement que ce soit aux niveaux des éléments majeurs ou à ceux des mineurs (Annexe II.4.1 et 2). Les échantillons UM4c, UM8 et EM2 ont une structure massive ; celle des échantillons BM3c, B2M2c et S2M2 est stratifiée.

Pour mieux illustrer les caractères géochimiques et le type du minerai de fer de Nador, nous avons procédé à une étude comparative avec différents minerais de fer, dont la genèse et les données géochimiques sont connues. Les données relatives à ces minerais proviennent essentiellement de ZITZMANN, A. (1977) et SMIRNOV, V.I. (1977).

Sur des diagrammes bilogarithmiques mettant en rapport certains éléments caractéristiques des minerais de fer, à savoir SiO<sub>2</sub>, MnO, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V et S, on peut constater que comparé aux minerais de fer d'origine hydrothermale ou magmatique (Fig. V.5A et C), le minerai de fer de Nador a des teneurs plus faibles en MnO et V. Dans ces nuages de corrélation, les teneurs en SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O5 et S ne permettent pas de discrimination entre les minerais de fer d'origines différentes (Fig. V.5).

En appliquant la même technique, nous avons également comparé les teneurs en Co et en Ni des Py des roches métasomatiques de Nador avec celles des pH d'autres gisements dont l'origine est connue. En effet, il ressort des travaux géochimiques que les teneurs en Co et en Ni de la Py semblent varier de façon plus ou moins nette en fonction du type de gisement (nuages distincts).


Ainsi, le rapport Co/Ni des Py d'origine magmatique ou hydrothermale est supérieure à 1, alors que le même rapport dans des Py d'origine sédimentaire est inférieure à 1 (HAWLEY, J.E. et

NICHOL, I. 1961 ; DAVIDSON, C.F. 1962 ; CAMBEL, B. et JARKOVSKY, J 1968 ; LOFTUS-HILLIS, G et SOLOMON, M 1967 ; DE KERSABIEC, A.M. et ROGER, G 1977).

Pour former les nuages de corrélation nous disposions des résultats analytiques (teneurs en Co, Ni, Cu) de 18 échantillons provenant des gisements d'origine magmatique, de 149 échantillons de gisements hydrothermaux et de 180 échantillons récoltés dans des gîtes métasomatiques du type skarn. Ces échantillons proviennent essentiellement des gisements de l'Europe centrale (CAMBEL, B et JARKOVSKY, J. 1968). Les données sur les gisements volcano-sédimentaires concernent les Py de la province de Huelva au S-O de l'Espagne (DE KERSABIEC, A.M. et ROGER, G 1977). Compte tenu du nombre élevé d'échantillons comparés et pour éviter la multiplication de points qui rendraient les diagrammes de nuages de corrélation difficilement interprétables, ces auteurs ont regroupé les données analytiques relatives aux échantillons d'une même origine en groupes plus homogènes ; chaque groupe n'est plus représenté que par un seul point moyen.

Les 18 échantillons provenant de gisements magmatiques forment 3 groupes, les 149 échantillons de gisements hydrothermaux sont «condensés en 8 groupes et les 180 échantillons de skarn en 9 groupes.



Sur les diagrammes de corrélations (Fig. V.6), les différents types de gisements forment des nuages bien distincts, à l'exception des volcano-sédimentaires et des hydrothermaux, qu'il est

impossible de distinguer par cette méthode. A titre d'exemple, signalons que les gisements d'origine magmatique, dont la Py a une teneur en Ni (et jusqu'à un certain point en Co) nettement supérieure à celle des Py provenant d'autres types de gisements.

Les points représentatifs des minerais de Nador se trouvent indiscutablement dans les nuages des skarns, ce qui est un argument en faveur de cette origine, sans bien entendu constituer une preuve formelle (Fig. V.6A).

Les nuages de corrélation du Cu en fonction du Ni sont uniformes et dès lors le Cu ne peut être retenu comme ayant valeur de critère de distinction génétique (Fig. V.6B). Afin de visualiser certaines différences géochimiques entre le minerai de fer et les autres formations géologiques présentes à Nador, nous avons comparé les teneurs d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb, Zn et Y ; ces éléments sont considérés comme totalement ou partiellement immobiles (VANMARCK de LUMMEN, G.1983

) au cours du processus métasomatique. Sur les différents diagrammes bilogarithmiques de la Fig. V.7, nous pouvons observer que les calcaires sont systématiquement pauvres en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb et en Y, tandis que toutes les autres formations géologiques forment des nuages communs assez homogènes.

A noter, que les points représentatifs des minerais de fer et des calcaires sont voisins; cette constatation est probablement à rapprocher de la substitution de la minéralisation, qui se fait préférentiellement et en grande partie aux formations calcaires, même lorsque celles-ci sont logées dans les intercalations schisto-calcaires.



## V.4 CONSIDÉRATIONS GÉNÉTIQUES SUR LA MINÉRALISATION EN FER DE NADOR

## V.4.1 Généralités

Les conditions dans lesquelles s'effectue le dépôt d'un minerai constituent un élément important de sa genèse. Parmi les principaux processus qui engendrent ces conditions, nous citons l'ébullition du fluide, qui a été proposé par plusieurs métallogénistes, notamment ELLIS, A.J. et MAHON, W.A.J. (1977) ; BARTON, P.B. et al (1977) ; CATHLES, L.M. (1977) ; WHITE, D.E. (1981) ; DRUMMOND, S.E. et OHMOTO, H. (1985). Au cours de l'ébullition, des quantités importantes de gaz acides (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> etc à ) peuvent être évacuées en dehors du système. Cette évacuation provoque une élévation du pH et la saturation dans le fluide non seulement en salinité, mais également en métaux (utiles). De ce fait, l'ébullition devient indirectement responsable du dépôt des minerais.

D'autres auteurs considèrent que la diminution de la température est le facteur principal du dépôt des minerais (CREAR, D.A. et BARNES, H.L. 1976 ; DOBROVOLSKAYA, M.G. et al 1991). Beaucoup de métaux, notamment ceux de transition qui représentent la majorité des gisements, deviennent insolubles à des basses températures.

La dilution de la solution minéralisante par un fluide météorique est également considérée comme une condition importante pour le dépôt d'un minerai TAYLOR, H.D. 1974 ; WHITENY, J.A et al 1985). La dilution provoque la dissociation des complexes chimiques des métaux qui sont généralement absents dans le fluide météoritique. Cette dissociation augmente, malgré la dilution, la concentration en métaux sous forme élémentaire et provoque le dépôt immédiat du minerai. L'élévation du pH de la solution lors des interactions avec l'encaissant est considérée comme un des facteurs déterminants pour les dépôts des minerais (ANDERSON, G.M. 1973 ; BARNES, H.L 1979 ; PERTSEN, N.N. 1991 ; ZHENG MING, H. 1991).

Les variations de la fO<sub>2</sub> de la solution minéralisante est aussi susceptible de provoquer le dépôt du minerai (BURT, D.M. 1972 ; SHIKAZONO, N 1974 ; NORMAN, D.I. et al 1976). Beaucoup de modèles, bâtis pour expliquer ces dépôts font intervenir aux moins deux paramètres. Pour le

dépôt de sulfures Pb-Zn de type skarn, SHIMIZU, M et HYAMA, J.T. (1982) accordent le rôle principal à la diminution de la température et de la fO<sub>2</sub>. Dans un gisement semblable, RUBIN, J.N. et KYLE, J.R. (1988) suggèrent que la diminution de la température suivie d'une dilution de la solution primitive sont les deux paramètres responsables du dépôt de la minéralisation. Concernant la formation d'un gisement de skarn aurifère, THEODORE, T.G et HAMMASTROM, J.M. 1991 ont considéré que la diminution de la température, suivie d'une augmentation de pH sont les seuls paramètres qui ont contrôlé le dépôt du minerai. Enfin, dans leur étude sur l'évolution des complexes chimiques dans des solutions hydrothermales, CREAR, D.A. et al (1985) ont proposé un facteur purement chimique qui contrôlerait la précipitation des métaux. Ces auteurs suggèrent que à haute température, la structure tétraédrique des complexes chimiques est la plus stable et la dominante. A basse température, c'est la structure octoédrique qui deviendrait stable et dominante. Le passage d'une structure tétraédrique à l'octoédrique serait responsable de la précipitation du minerai (voir également BRIMHALL, G.H. et CREAR, D.A. 1987).

### V.4.2 Comportements du fer dans les fluides hydrothermaux

Quelle que soit la nature du gisement, le fer joue souvent un rôle important dans la phase hydrothermale. Dans les fluides hydrothermaux en équilibre avec un magma granitique à basse pression, le fer est considéré comme le troisième cation, en importance (en excluant le Si) après les alcalins (BURNHAM, C.W. 1979). D'une façon générale le fer est incorporé dans les silicates ferromagnésiens, les oxydes et les sulfures.

Dans les inclusions fluides des skarns (W-Mo) de Tyrnyauz (Arménie ex-soviétique), NAUMOV, V.B. et SHAPENKO, V.V. (1981) ont estimé que, la concentration minimale en fer est de 7,3% ± 2,1% en poids. Les travaux expérimentaux sur les fluides hydrothermaux, qu'ils soient synthétiques ou naturels, ont montré que généralement, le fer est sous forme de complexes chimiques chlorurés (CREAR, D.A. et BARNES, H.L. 1976 ; CHOU, I.M. et EUGSTER, H.P. 1977 ; CREAR, D.A. et al 1978 ; BARNES, H.L. 1978 ; BOCTOR, N.Z. et al 1980 ; BISHOFF,

J.L. et al 1981 ; WHITNY, J.A. et al 1985 ; KWAK, T.A.P. et al 1986 ; HEMLEY, J.J. et al 1986 ; WOOD, S.A. et al 1987 ; McKIBBEN, M.A. et WILLIAMS, A.E. 1989 ; DAVIDSON, G.J. 1992).

Dans les fluides hydrothermaux, la nature de ces complexes chlorurés dépend largement des variations de températures. Ainsi, il semble qu'entre 50°C et 200°C, la forme Fe<sup>2+</sup> soit la plus stable ; par contre FeCl<sup>+</sup> est dominant entre 200°C et 300°C alors qu'à des températures supérieures à 300°C FeCl<sub>2</sub> est le chlorure le plus stable (BARNES, H.L. 1979 ; HEMLEY, J.J. et al 1986). En effet, CREAR, D.A. et al (1978) qui ont étudié la solubilité de l'assemblage Py-Po-Mt dans une solution composée de NaCl et d'eau, estiment que Fe<sup>2+</sup> et FeCl<sup>+</sup> sont dominants entre 200 et 250°C, Fe<sup>2+</sup>, FeCl<sup>+</sup> et FeCl<sub>2</sub> à 300°C et Fe<sup>2+</sup> et FeCl<sub>2</sub> à 350°C.

D'autre part, les travaux expérimentaux ont également confirmé que, dans un fluide riche en chlore en équilibre avec l'Ht à 400°C et à 600°C ; le FeCl<sub>2</sub> est la forme chlorurée la plus stable et la plus abondante (BOCTOR, N.Z. et al 1980).

Il apparaît donc évident que la solubilité du fer dépend de la température et de la salinité du fluide (Fig. V.8A et B). Mais, ce facteur n'est pas seul à influencer le comportement du fer. Une élévation de la pression du système de 1Kb à 2Kb réduirait la concentration du fer d'un ordre de grandeur de dix ou plus en dessous de 500°C ; par contre une diminution de la pression à 0,5 Kb a un faible effet sur la solubilité du fer mais, semble, tout de même provoquer une légère augmentation de la teneur en fer dans le fluide en équilibre avec un granite synthétique (R4) contenant de la Mt (Fig. V.8C) (WHITNEY, J.A. 1985).

#### V.4.3 Origine du fer

Le lien spatial entre l'intrusion et la minéralisation a incité plusieurs auteurs à considérer les intrusions et plus particulièrement des intrusions acides comme source unique des métaux utiles

(EASTWOOD, G.E.P. 1965 ; SANGSTER, D.F. 1972a ; HOLLAND, H. 1972 ; DESCARREUX, J. 1973 ; BURNHAM, C.W. 1979 ; HENRICH, C.A. et al 1992). La réalité est plus complexe. Ainsi, si les gisements d'étain de type skarn sont associés à des intrusions de nature acide et donc différenciées, les gisements de fer de type skarn sont généralement liés aux intrusions plutôt neutres à légèrement acides (EINAUDI, M.T. et al 1981 ; MAINERT, L.D. 1983 ; VERKAREN, J. comm. pers.).

De même, il a été également établi que les intrusions associées aux gisements de fer sont plus riches en sodium que celles associées aux gisements de cuivre qui sont riches en potassium (MEINERT, L.D. 1983 ; SHOUXI, HU. 1991).

On peut donc penser que s'il est vraisemblable qu'un lien génétique existe entre les intrusions et les gisements qui leurs sont associés spatialement (voir également paragraphe II.2.4.3), la nature de ce lien laisse perplexe, surtout lorsqu'on songe que dans la cristallisation magmatique, les minéraux ferro-magnésiens se forment et se déposent les premiers et que le peu de fer que l'on trouve dans les magma plus différenciés entre dans des phases solides de cristallisation précoce notamment la Mt. La preuve en est que les roches de cristallisation finale (aplites et pegmatites) sont très pauvres en fer.

Par ailleurs, plusieurs travaux expérimentaux ont montré que les solutions métasomatiques sont plus corrosives en présence de chlorures. Ainsi, HOLSER, W.T. et SCHNEER, C.J. (1961) ont mesuré la solubilité de la Mt dans l'eau pure et dans une solution diluée de HCI à des températures supérieures à 500°C. Ils ont obtenu respectivement 0,02 ppm et 300 ppm. De leur côté, RAYMAHASHAY, B.C. et HOLLAND, H.D. (1969) ont mesuré à 350°C des teneurs de plus de 100 ppm de fer dans une solution une fois molale (1m) de KCI se trouvant en équilibre avec Py-Mt-Ht et Po-Py-Mt. Pour ce même assemblage, CREAR, D.A. et al 1978 ont mesuré la solubilité du fer dans une solution de NaCI et ont montré que à 200°C par exemple, les teneurs



en fer dans la solution passent de 14 ppm à 70 ppm lorsque la molalité en NaCl augmente de 1 à 4.

Les solubilités de la Mt ont été étudiées dans des solutions chlorurées composées de HCI, KCI et CaCl<sub>2</sub> et celles de l'Ht dans des solutions 0,01 m à 0,15 m en HCI à des températures élevées

(400°C à 650°C) confirment l'augmentation importante des teneurs en fer dans les solutions chlorurées en fonction de la molalité (EUGSTER, H.P. et CHOU, I.M. 1979 ; BOCTOR, N.Z. et al 1980). En cinétique, c'est-à-dire pour l'évolution en fonction du temps DICKSON, F.W. (1969) avait mesuré pour un système formé d'une roche basaltique et d'eau de mer contenant initialement moins de 0,01 ppm de fer en 24 heures seulement. BISCHOFF, J.L. et al (1981) ont étudié séparément les interactions entre des grauwackes et, d'une part l'eau de mer et d'autre part, diverses saumures à 200°C et 350°C. En ce qui concerne le fer, lors des interactions à 200°C en l'eau de mer (teneur iniale en fer inférieure à 0,01 ppm) et la grauwacke (teneur iniale en fer de l'ordre de 53.958 ppm), après 124 jours la teneur en fer dans cette eau n'était que de 5,6 ppm. Certes, il y a eu une augmentation relativement importante de la teneur en fer dans l'eau de mer mais, qui est restée (à 200°C) quatre fois pus faible que celle obtenue par DICKSON, F.W. (1969) lors des interactions avec une roche basaltique. Dans les mêmes conditions expérimentales, mais en présence d'une saumure (teneur iniale en fer 1,4 ppm), les teneurs en fer dans la solution dans les mêmes conditions expérimentales étaient respectivement égales à 205 ppm et 1.875 ppm. Plus frappant encore sont les résultats de LONG, D.T. et ANGINO, E.E. (1982), qui a étudié les interactions à 90°C entre les schistes et de l'eau salée (NaCl, KCl et CaCl<sub>2</sub>); les résultats des analyses ont montré que la teneur en fer, qui était initialement de 30.000 ppm en moyenne dans les schistes, a été réduite à 10 ppm environ après 36 heures. enfin, WHITNEY, J.A. et al (1985) ont étudié les interactions entre une monzonite quartzitique synthétique dont la teneur en fer est de 0,6 m et une solution 1N de HCl. A 500 bar, la teneur en fer dans la solution était après quelques jours seulement, de 0,08 m à 400°C, de 0,235 m à 500°C, de 0,266 m à 600°C et de 0,167 m à 700°C.

Ces résultats sont, en fait, en accord avec la courbe mentionnée sur la Figure. V.8a où on peut observer que la teneur en fer dans la solution est maximale à 600°C. En admettant avec BARNES, H.L. et CZAMANSKE, G.K. 1967 qu'il faut une solution contenant un minimum de 10 ppm d'un métal donné pour constituer un gisement exploitable, il semble tout à fait possible et réaliste (notamment dans le cas de Nador) de concentrer des quantités importantes de fer dans une solution chlorurée lors des interactions avec les roches environnantes, y compris l'intrusion granodioritique.

Dans le cas de Nador, deux critères permettent de corroborer cette hypothèse. D'une part, nous avons observé que le fluide métasomatique était non seulement riche en complexes chlorurés mais contenait également du FeCl<sub>2</sub> (voir chapitre IV). D'autre part, les descriptions microscopiques du minerai nous ont permis d'observer d'une manière fréquente des formes reliques de grenats complètement transformés en Mt (Fig. V.2). En outre, les minéraux silicatés de la gangue, quand ils sont présents dans le minerai de Nador, sont constitués uniquement d'adulaire (AdI), scapolites (Sc) et de minéraux magnésiens, notamment les phlogopites (Pht), talc (Tc) et chlorites (Cht).

Au stade hydrothermal, la présence d'Adl et de minéraux riches en magnésium est principalement liée à la destruction à haute température de la biotite (Bt) que celle-ci soit d'origine magmatique ou métamorphique (MARINELLI, G. 1983). Or, des quantités énormes de FeCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> et KCl sont libérés dans le fluide lors de la destruction des Bt. Au stade hydrothermal, et au fur et à mesure que la température diminue, ces chlorures deviennent instables et précipitent sous formes d'oxydes de fer, de sulfures, de Pht, de Tc, de Cht et de l'Adl.

Nous considérons dès lors que la corrosion par le fluide métasomatique chloruré est la source principale du fer qui a donné naissance à la minéralisation. Le fer est le produit de la lixiviation des minéraux ferromagnésiens préexistants à la fois dans la granodiorite et les gréso-pélites de Nador.

### V.4.4 Origine du fluide métasomatique

L'identification de l'origine des fluides a toujours été la difficulté majeure rencontrée par les métallogénistes. Pour résoudre ce problème, la plupart des auteurs utilisent la méthode classique des rapports isotopiques de l'oxygène, de l'hydrogène, du soufre et du carbone (RYE, R.O. 1966 ; RYE, R.O. et al 1974 ; TAYLOR, H.P. 1973 ; 1979 ; WHITE, D.E. 1974 ; TAYLOR, H.P. et O'NEIL, J.P. 1977 ; OHMOTO, H et RYE, R. 1979 ; ROSE, A. W. et al 1985 ; BOWMAN,

J.R. et al 1985 ; SALEMINK, J. 1985 ; ZHU, S. et al 1991). Dans cette optique d'autres outils relativement récents ont été mis au point. Ils sont basés sur les rapports isotopiques du strontium (TAYLOR, R.P. et FRYER, B.T. 1983 ; DICKIN, A.P. et al 1986 ; FARMER, G.L. et DEPAOLO, D.J. 1987 ; VANDERAUWERA, J. 1988 ; NAKANO, T. et al 1990).

Toutefois, l'efficacité de ces méthodes n'est pas évidente, dans le contexte métallogénique qui nous concerne. Dans notre cas, le fluide métasomatique est mis en mouvement convectif à travers l'encaissant et l'intrusion, le vecteur étant principalement l'effet thermique de cette dernière. Le fluide métasomatique n'est que partiellement d'origine magmatique ; il est probable qu'une grande partie de ce fluide métasomatique prend sa source dans l'encaissant. Or, les échanges entre le fluide et l'intrusion encore chaude vont inévitablement modifier la signature isotopique du fluide (TAYLOR, H. 1979; FRANKLIN, J.M. et al 1980; NAKANO, T et al 1990; MARINELLI, G. comm. pers.) et on constate souvent que le fluide du mélange du fluide magmatique et du fluide de l'encaissant et les échanges qu résultent avec l'intrusion, est caractérisé par des rapports isotopiques correspondant à un fluide d'origine magmatique. Cette constatation est générale dans presque tous les gisements du monde, qu'ils soient du type porphyry coppers ou de type skarn. De ce fait, les fluides métasomatiques de hautes températures ont été considérés par beaucoup de spécialistes comme d'origine magmatique. Cette opinion est renforcée dans le cas de fluides hautement salins (50% en poids NaCl équivalent) à cause de la faible solubilité du chlore dans le magma et de son coefficient de partage très élevé en faveur de la phase aqueuse au cours de la ségrégation magmatique (BURNHAM, C.W. 1979; SANGER-VONOEPEN, P.et al 1989; LAYNE, G.D. et SPOONER, T.C. 1991 ; ZARAISKY, G.P. 1991 ; TOURET, J.L.R. et FREZZOTTI, M.L. 1993).

Sans aborder en détail les différents processus d'enrichissement en sel des fluides d'origine non magmatique, indiquons simplement que sous l'effet thermique de l'intrusion évoqué ci-dessus rien n'empêcherait par exemple la mise en mouvement des eaux connées qui sont largement riches en sel (WHITE, D.E. 1968 ; BISCHOFF, J.A. et al 1981 ; McKIBBEN, M.A. et ELDERS, W.A. 1985). les eaux connées se mélangent éventuellement avec la phase aqueuse d'origine magmatique qui s'échappe de l'intrusion, le fluide global ainsi constitué est à haute teneur en

chlorure. Dès lors, la haute salinité d'un fluide métasomatique associé spatialement à une intrusion n'indique pas nécessairement son origine magmatique (VERKAEREN, J. comm. pers.). Le voisinage n'est pas un critère d'origine retenu. D'autres arguments, suggérés notamment par OHMOTO, H. et al (1983) militent en faveur d'une contribution de l'eau de mer. Ils sont fondés sur le rapport SiO<sub>2</sub>/sulfures. Etant donné que l'eau de mer est sous-saturée en silicium, ce rapport doit être faible.

Pour expliquer le rapport  $\frac{Na_2O}{K_2O}$  élevé dans certaines intrusions, MEINERT, L.D. (1984) suppose que ce rapport est le résultat des interactions entre l'intrusion au stade terminal de sa cristallisation et l'eau de mer. Enfin, SANGER-VONOEPEN, P. et al (1989) après avoir analysé les inclusions fluides de la mine d'or de Rodalquilar (au S-E de l'Espagne), ont estimé que les basses teneurs en sel (3 à 5% en poids équivalent NaCl) observées dans certaines inclusions reflètent une source marine du fluide.

Dans le cas de Nador, nous avons observé que le fluide métasomatique d'une part, est riche en chlore (la teneur maximale atteint 63% en poids éq NaCl) et d'autre part, est caractérisé par un rapport  $\frac{Na}{K}$  relativement élevé (paragraphe IV.3.4.5). Cependant, dans une inclusion primaire dont le minéral hôte est un Qz magmatique, la salinité mesurée était relativement basse (10% en poids éq NaCl). Cette incluction a décrépité vers 560°C (Annexe IV.3). S'il est vrai qu'on a très rarement observé des inclusions de basse salinité et de haute température d'homogénéisation, il n'est pas exclu que cette basse teneur en sel soit justement la trace du fluide juvénile magmatique. En effet, cette teneur est du même ordre de grandeur que celles obtenues théoriquement et expérimentalement dans une phase aqueuse chlorurée en équilibre avec un magma de composition granodioritique (BURNHAM, C.W. 1979 ; SHINOHARA, H. et al 1989 ; MALININ, S.D. et al 1989).

Finalement, on peut conclure que le fluide de métasomatique a probablement été à un moment donné, dominé par le fluide magmatique, à la fin de la cristallisation de l'intrusion granodiorique. La composition de ce fluide magmatique a été ensuite probablement et profondément modifiée 362 lors de son mélange avec un fluide d'origine connée, qui se caractérise par des teneurs élevées en chlore et en sodium. Rappelons que le fluide métasomatique de Nador contenait du sodium sous forme de complexes carbonato-sodiques jusqu'au stade ultime de son évolution (paragraphe IV.2.8).

Le mélange des fluides est la cause première du déséquilibre avec l'environnement. Ce déséquilibre entre le fluide nouvellement créé et son encaissant est la condition fondamentale de l'évolution du processus métasomatique au fur et à mesure que la température diminue.

### V.4.5 Modèle génétique de la minéralisation

Généralement, les paramètres physico-chimiques d'un fluide qui agissent sur la solubilité d'un minéral ou d'un métal donné, sont aussi les mêmes qui déterminent sa précipitation ; il est évident que la nature de la minéralisation dépend de la composition initiale du fluide générateur.

La présence par exemple de SO<sub>2</sub> au lieu de H<sub>2</sub>S dans le fluide confère à ce dernier des propriétés oxydantes et acides et signifie que des réactions entre SO<sub>2</sub> et les complexes chlorurés comme FeCl<sub>2</sub> ne peuvent pas avoir lieu, car SO<sub>2</sub> est insoluble au dessus de 500°C.

Dans de contexte il semble que les fluides métasomatiques associés au granite de la série, à Mt soient beaucoup plus riches en SO<sub>2</sub> qu' en H<sub>2</sub>S (CARMICHAEL, I.S.E. et al 1974 ; BURNHAM, C.W. 1979 ; BURNHAM, C.W. et OHMOTO, H. 1980). Or, nous avons vu que, dans le cas de Nador, la granodiorite appartient à la série à Mt (paragraphe II.2.4.1). Par conséquent, il est vraisemblable que le fluide métasomatique avait un rapport SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S élevé, d'autant plus que les minéraux métasomatiques du stade primaire reflètent également un milieu oxydé (proche du tampon Mt-Ht). A ce moment le fluide étant plus riche en HCI (BURNHAM, C.W. 1979), en-dessous approximativement de 600°C et au fur et à mesure que la température diminue, les molécules de HCI commencent à se dissocier. Cette ionisation rend le fluide beaucoup plus corrosif et explique l'augmentation de la constante diélectrique de l'eau ; qui est inversement proportionnelle à la force électrostatique. A ce stade, le fluide est beaucoup plus

riche en chlorures alcalins qu'en produits ferro-magnésiens. L'activité prédominante des chlorures alcalins comparée à celle des autres chlorures (FeCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, à) définit ce qu'on appelle la phase alcaline (cf. paragraphe II.2.3.2) qui se marque surtout par la cristallisation des feldspaths (Ab et Or).

Dans l'intervalle entre 550°C et 450°C, les chlorures ferromagnésiens sont plus stables et abondants, et cette phase coïncide probablement avec une alimentation importante en eau connée.

Sur base des critères expérimentaux FeCl<sub>2</sub> semble représenter plus de 50% des chlorures présents dans la solution (KWAK, T.A.P. 1986). L'importance de ces chlorures se traduit à Nador par la cristallisation en premier de minéraux métasomatiques anhydres comprenant surtout des clinopyroxènes (salite) et des grenats (Ad60). La composition de ces minéraux reflète une activité relativement importante du fer ferrique (FeCl<sub>3</sub>) produit de l'oxydation du fer ferreux (FeCl<sub>2</sub>) inialement dominant dans la solution. Associé aux silicates, la Mt et l'Ht se forment localement et tardivement.

Sous 500°C environ, le SO<sub>2</sub> commence parallèlement à se dissocier par hydrolyse et forme H<sub>2</sub>S, suivant probablement la réaction suggérée par HOLLAND, H.D. (1967) ; BURNHAM, C.W. et OHMOTOI, H. (1980) :

$$4SO_2 + 4H_2O \Leftrightarrow H_2S + 3H_2SO_4 \tag{V.1}$$

Etant donné la combinaison préférentielle du fer et du calcium dans les silicates, la formation de sulfures et de sulfates, comme respectivement la pyrite et l'anhydride, n'est pas favorisée. Dans l'intervalle de température entre 450°C et 350°C, le fluide subit d'importantes modifications physico-chimiques. Cette évolution est caractérisée par la présence des minéraux hydratés (actinotes, épitotes, scapolites et chlorites). Les feldspaths continuent à se déposer mais comparés à ceux de la phase alcaline le FK est plutôt de l'Adl et les plagioclases sont plus

basiques. Cette modification au niveau des plagioclases indique non seulement une activité plus importante du calcium mais aussi un pH acide (ZARAISKY, G.P. 1991).

Au fur et à mesure que la température diminue, la solution devient de plus en plus riche en ions. La compétition entre les complexes chlorurés, devient importante dans le fluide. Cette évolution s'explique d'une part par la consommation progressive du chlore principalement lors de la cristallisation des Sc et, d'autre part, par la dissolution de silicates calciques et des carbonates qui libère dans le fluide des quantités importantes de calcium, qui forme du CaCl<sub>2</sub> suivant la réaction :

$$CaCO_3 + 2H^+ + 2CI^- \Leftrightarrow CaCI_2 + H_2O + CO_{\overline{2}}$$
(V.2)

La réaction de dissolution des carbonates est aussi responsable de la création de vides, provoqués par le dégagement du CO<sub>2</sub>, dont les vestiges à Nador sont les nombreuses géodes. En outre CaCl<sub>2</sub> produit de la réaction (V.2), est plus stable que FeCl<sub>2</sub> (KWAK, T.A.P. et HINTAN, T. 1981b ; DESCHOMETS, R. 1985 ; KWAK, T.A.P. 1987 ; RUBIN, J.N. et KYLE, J.R. 1988).

A ce stade (400°C environ<sup>\*</sup>) la formation de la Mt a aussi lieu probablement d'une manière significative et généralisée par la réaction suivante :

$$3 \operatorname{FeCl}_2 + 3 \operatorname{H}_2 \operatorname{O} + \frac{1}{2} \operatorname{O}_2 \Leftrightarrow \operatorname{Fe}_2 \operatorname{O}_3 + 4 \operatorname{H}^+ + 4 \operatorname{Cl}^-$$
(V.3)

Il est clair que suivant la réaction (V.3) la stabilité de la Mt est plus favorisée à  $fO_2$  et pH élevé. Dans un milieu oxydant, comme fut le fluide métasomatique de Nador, la Mt devient stable et se substitue aux formations carbonatées de préférence à celles préalablement skarnifiées ; la destruction des grenats (Ad 60) lors de cette substitution contribue à l'oxydation permanente de la solution minéralisante. Localement, l'Ht primaire peut se former (échantillon S3I2s) probablement lorsque la  $fO_2$  est au-dessus du tampon Mt-Ht par une réaction similaire à (V.3) :

<sup>\*</sup> La température de 370°C a été obtenue par analyse microthermométrique dans le minerai.

$$2\operatorname{FeCl}_2 + 2\operatorname{H}_2\operatorname{O} + \frac{1}{2}\operatorname{O}_2 \Leftrightarrow \operatorname{Fe}_2\operatorname{O}_3 + 4\operatorname{H}^+ + 4\operatorname{Cl}^-$$
(V.4)

Comme dans le cas de la Mt (réaction V.3), la stabilité de l'Ht augmente à pH élevé et à fO<sub>2</sub> élevée.

Par ailleurs, si nous avons fréquemment observé la transformation de la Mt en Ht l'inverse est très rare. Cette rareté doit être mise en rapport avec celle de l'Ht primaire dans la minéralisation. La réaction admise comme probable de ces transformations, classiquement est :

$$4_{\mathrm{Fe}_{3}\mathrm{O}_{4}} + \mathrm{O}_{2} \Leftrightarrow 6_{\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}} \tag{V.5}$$

Il est évident qu'en admettant cette évolution, il a dû exister un domaine large de température dans lequel la totalité de la minéralisation s'est déposée.

Etant donné que les oxydes primaires se sont formés antérieurement aux sulfures, les températures de formation de ces derniers doivent nécessairement être inférieures à 400°C. Dans cette optique, nous avons utilisé des géothermomètres, proposés par BEZMEN, N.I. et al (1975). Cette géothermométrie a été utilisée sur deux échantillons, AS2c et A3S1Ss, dans lesquels la Po et la Py coexistent (Annexe II.4.3). Pour le Ni, le géothermomètre est sous la forme suivante :

$$T^{\circ}c = \frac{1000}{1,315 + 0,356 \log K_{b}^{Ni}} - 273$$

avec,

 $\log_{D}^{\text{Ni}}$  = logarithme décimal du coefficient de partage du Ni entre Po et Py.

$$= \log \frac{(\frac{Coat\%}{Feat\%}) \text{ dans la Po}}{(\frac{Coat\%}{Feat\%}) \text{ dans la Py}}$$

Les températures ainsi obtenues pour AS2c (deux Py associées à une Po) sont de 293°C et 357°C et de 360°C pour l'échantillon A3S15s (Annexe II.4.3).

Pour le Co, le géothermomètre est sous forme ci-dessous :

$$T^{\circ}c = \frac{1000}{1,907 + 0,538.\log K_{b}^{Co}} - 273$$

366

avec,

 $\log_{D}^{Co}$  = logarithme décimal du coefficient du partage du Co entre la Po et la Py.

$$= \log \frac{(\frac{Coat\%}{Feat\%}) \text{ dans la Po}}{(\frac{Coat\%}{Feat\%}) \text{ dans la Py}}$$

Etant donné que dans l'échantillon AS2c, la teneur en Co de la Po est pratiquement nulle, la seule valeur de température obtenue concerne l'échantillon A3S15s est de 248°C. Cette valeur est anormalement basse et n'est manifestement pas en accord avec celle obtenue par le Ni. Elle ne peut pas être retenue. En effet, dans l'échantillon A3S15s, les Po et Py coexistent avec des clinopyroxènes (Cpx) encore stables et qui se sont normalement formés à des températures relativement élevées ; l'hypothèse de Cpx restés stable à des températures aussi basses que 248°C est en contradiction avec les observations précédentes. Il s'agit probablement d'une erreur analytique au niveau du Co dans l'échantillon A3S15s, par conséquent, nous pouvons admettre que les premiers Po et Py ont cristallisé à une température avoisinant 360°C. Dans cette gamme de température, H<sub>2</sub>S devient beaucoup plus stable dans le fluide et plus abondant que le SO<sub>2</sub> (BRIMHALL, G.H. et CREAR, D.A. 1987). Cependant, l'apparition en premier lieu de la Po indique que dans ce fluide la fH<sub>2</sub>S est restée faible. Le FeCl<sub>2</sub> étant disponible dans le fluide, les réactions probablement à l'origine de la formation de la Po et dans un milieu oxydé de la Py, sont respectivement :

$$\operatorname{FeCl}_{2} + \operatorname{H}_{2}S \Leftrightarrow \operatorname{FeS} + 2\operatorname{H}^{+} + 2\operatorname{Cl}^{-}$$
(V.6)

et

$$\operatorname{FeCl}_{2} + 2\operatorname{H}_{2}\operatorname{S} + \frac{1}{2}\operatorname{O}_{2} \Leftrightarrow \operatorname{FeS}_{2} + 2\operatorname{H}^{+} + 2\operatorname{Cl}^{-} + 2\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}$$
(V.7)

Il est évident que selon les réactions (V.6) et (V.7) la formation de la Po est favorisée à pH élevé et celle de la Py à pH et fO<sub>2</sub> élevés respectivement.

Parallèlement, il faut citer les transformations de la Po et de la Py qui sont les principaux sulfures présent en Mc. La transformation fréquente de la Po en Mc signifie que à la fois le pH de la solution était inférieur à 5 et la température voisine de 240°C (MUROWCHICK, J.B. 1992).

Très localement, d'autres transformations peuvent aussi être significatives, notamment la transformation de la Cpy en Dig qui elle-même s'est transformée en Cov. Ces transformations, qui ont déjà été signalées lors de la description microscopique (Fig. V.4B), indiquent respectivement des températures de 150°C et inférieures à 100°C (DIMANCHE, F. comm. pers.).

Les transformations terminales de la minéralisation se caractérisent par la présence abondante des hydroxydes (Gt et Lep), formés aux dépens des oxydes et des sulfures préexistants. Cette phase est probablement concomittante du mélange de la solution minéralisante à l'eau météorique plus froide. Cette dilution provoque non seulement une diminution brutale de la température mais également celle de l'activité du chlore dans la solution. Cette dernière cessant d'être chlorurée, ne peut plus transporter les métaux sous forme soluble ; cet événement marque par conséquent l'arrêt de la métallogenèse.

Par l'effet de la dilution et de l'oxydation engendrées par le mélange des fluides, des cations comme Na<sup>+</sup> et Ba<sup>2+</sup> qui sont encore présents dans la solution se combinent avec d'autres espèces anioniques qui prennent la relève du chlore, principalement HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Dès lors, le sodium est probablement sous forme de NaHCO<sub>3</sub> (bicarbonate) ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (carbonate) (voir paragraphe IV.2.8.1.2). Les ions Ba<sup>2+</sup> se combinent préférentiellement avec les ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et se déposent sous forme de barytine (Ba) (qui est présente sur presque toute la ceinture, en périphérie du gisement de fer à Nador).

Par ailleurs, sur base des critères minéralogiques, nous pouvons déduire que, tout au long du stade hydrothermal (qui engendre également le dépôt de la minéralisation), le pH de la solution varie d'un milieu acide vers un milieu basique ou neutre. En effet, nous avons fréquemment observé pendant le stade hydrothermal, la transformation des grenats en épidotes qui selon

DOBROVOLSKAYA, M.G. et al (1991) indique un pH acide (entre 4,6 et 5,5). De même la présence à Nador de plagioclases basiques reflète également un pH acide (ZARAISKY, G.P. 1991), tout au moins au début du stade hydrothermal. Enfin, nous avons aussi fréquemment observé, avant la fin du stade hydrothermal, la transformation de la Po en Mc, qui indique également un pH légèrement acide (MUROWCHICK, J.B. 1992).

Cependant, d'autres associations minérales à Nador indiquent plutôt un pH basique, notamment l'Adl et la Py ; la Pht et la Mt (dans ce cas le plagioclase est l'Ab). En outre, la présence fréquente d'une carbonation (Cal) indique non seulement un pH alcalin ou neutre, mais également des fluctuations rythmiques de celui-ci. Notons aussi que le domaine des températures de formation de la Cal à Nador s'étend sur tout le stade hydrothermal (Fig. V.9). Ces températures ont été déterminées sur base de l'équation qui relie la température à la fraction de MgCO<sub>3</sub> (X<sub>MgCO3</sub>) (Fig. V.9) présente dans la Cal considérée en équilibre avec de la Dol (RICE, J.M. 1977). La quantité mineure de MnCO<sub>3</sub> qui est souvent présent dans la Cal (Annexe II.4.3.), n'a pas d'effet significatif sur le géothermomètre (POWELL, R. et al 1984).

Enfin, le stade terminal de l'évolution métallogénique est stérile et composé essentiellement de Cal et de Qz. Il est donc probable que le pH de la solution minéralisante au cours de son évolution a oscillé dans un domaine proche de la neutralité.

Enfin, il est incontestable que le rapport entre les quantités d'oxydes et de sulfures est trés élevé dans le minerai de Nador ; l'activité du soufre total dans le fluide était donc probablement faible. La présence de l'assemblage Mt-Po-Py à 350°C et à pH légèrement acide ou neutre suggère une teneur minimale du soufre de  $10^{-3}$  molale (ou  $\Sigma$ S= $10^{-3}$ m) (RAYMAHASHAY, B.C. et HOLLAND, H.D. 1969). En dehors de toute considération physico-chimique, rappelons que la teneur minimale requise pour constituer un gisement est d'environ 10 ppm ( $\Sigma$ S= $10^{-3.5}$ m) (BARNES, H.L. et CZAMANSKE, G.K. 1967) ; en outre une valeur aussi faible par exemple que  $\Sigma$ S= $10^{-4}$ m à  $350^{\circ}$ C.



restreindrait largement le domaine de stabilité de la Py (DAVIDSON, G.J. 1992). Dans le cas de Nador, l'occurrence de la Py dans le minerai est fréquente. Nous pouvons par conséquent adopter une teneur en soufre total égale à  $10^{-3}$ m ( $\Sigma$ S= $10^{-3}$ m) dans le fluide métasomatique à Nador.

## V.4.6 Conclusion

Tenant compte des considérations et descriptions précédentes nous pouvons considérer que la T°, la fO<sub>2</sub>, le pH et la teneur en chlore sont les paramètres déterminant la formation de la minéralisation en fer de Nador.

Pour mieux encore illustrer le rôle de ces paramètres dans la genèse de la minéralisation, nous avons représenté à titre indicatif deux domaines possible de formation de la minéralisation respectivement à 300°C et à 350°C (Fig. V.10A et B) et les évolutions possibles de cette dernière à température et fO<sub>2</sub> variables (Fig. V.10C). Cette illustration a été fondée sur les estimations antérieurement discutées (aux paragraphes IV.3.4 et V.4.5).



La température et la fO<sub>2</sub> paraissent jouer le rôle essentiel lors de la mise en place de la minéralisation. En effet, c'est au cours de la diminution de la température que la solution est modifiée et entraîne des changements de pH, par dissociation des acides (notamment HCI). En outre, nous avons vu, au paragraphe V.4.5 que les réactions chimiques responsables de la formation de la Mt, de l'Ht (les minéraux les plus abondants dans le minerai) et de la Py dépendent directement des variations de la fO<sub>2</sub> (réactions V.3 ; 4 et 7). La teneur du chlore dans la solution est aussi un facteur important mais son rôle principal est d'agir en vecteur pour le transport des métaux, du fer principalement.

Enfin, nous pouvons observer que l'essentiel du minerai de Nador s'est formé dans un milieu relativement oxydé (proche du tampon Mt-Ht). Cette observation est importante du point de vue génétique. En effet, il est probable que l'état d'oxydation actuelle de la minéralisation a été influencé par les minéraux silicatés métasomatiques, formés antérieurement, et dont l'état d'oxydation est en rapport et est influencé par celui de la granodiorite. Autrement dit, si la minéralisation est de type oxydé, c'est probablement du fait que la granodiorite de Nador, qui lui est génétiquement associée, est de la série à Mt.

## CHAPITRE VI : CONCLUSIONS GENERALES

# «Il ne suffit pas que l'eau épouse la roche pour procréer, mais, il faut que la relation soit chaleureuse et amère » R.J

Depuis leur découverte en 1914, la genèse des gisements de fer de Nador a été l'objet de nombreuses controverses entre plusieurs métallogénistes. En guise de conclusion à cette étude, il paraît donc intéressant de concentrer les principaux résultats qui, pris dans leur ensemble, pourraient élucider cette genèse.

Le massif de Nador (ou de Beni bou Ifrour) est l'oeuvre de la tectogenèse alpine. Au cours de celle-ci, le massif a subi une déformation E-O à l'Oligocène supérieur (25 Ma). Au cours du Tortonien (11 à 10 Ma), il y a formation de plis écailles d'axe NO-SE déversées vers le S-SO, suivie d'une rotation horlogique de 90° du secteur de Tazeka-Azrou. Au Messinien (8 à 6 Ma), le massif va subir des compressions à vergence NO-SE, responsables des accidents listriques et du rejet des failles normales N-S à NE-SO. Ces dernières sont à l'origine non seulement de la mise en place de la granodiorite (microgranodiorite et aplite), mais également des voies d'acheminement de la solution métasomatique et minéralisante.

La granodiorite, fertile du point de vue métallogénique, provient probablement d'un magma calco-alcalin d'origine mantélique, appartient à la série à magnétite et occupe des sites géotectoniques caractéristiques des granodiorites des arcs volcaniques (G.A.V.). Elle a été mise en place à des températures et des pressions estimées respectivement entre 700° C et 750° C et entre 0,8 kb et 2,7 kb.

Les roches encaissant la granodiorite sont composées à 80% de formations gréso-pélitiques et à 20% de roches calcaires et calcaro-marneuses.

Avant la phase de métamorphisme de contact, les roches encaissantes ont subi un métamorphisme régional, caractérisé par le faciès schistes verts. Dans l'auréole de contact, les gréso-pélites se sont transformées en cornéennes à Bt, dont la température maximale de formation serait légèrement supérieure à 580°C et la pression de 600 bars environ. Ces conditions de contact correspondent au début du domaine de formation du faciès des cornéennes à pyroxènes. De même, les formations calcaires ont, à température croissante, été transformées en marbres à talc, à trémolite, à phlogopite, à forsterite, à diopside et à forsterite et spinelle. Cette dernière paragenèse marque, à 600 bars, le pic thermique qui a été évalué à une température supérieure à 520°C.

Sur base des critères géochimiques et texturaux, on a attribué au métamorphisme métasomatique des minéraux mis en évidence dans les cornéennes, qui ne sont donc pas directement liés au métamorphisme de contact (métamorphisme isochimique), comme on l'a toujours affirmé antérieurement à ce travail.

Rappelons que ces minéraux métasomatiques sont les grenats (riches en andradite), les clinopyroxènes (salite), les actinotes, les phlogopites, les épidotes (pistachite et clinozoïsite) et les scapolites (dipyre) ; leur présence évoque un fluide métasomatique dont les interactions par percolation avec la granodiorite, les marbres et les cornéennes sont à l'origine respectivement des endoskarns, des skarns et des skarnoïdes.

On a observé que la métasomatose dans ces trois formations métasomatiques est caractérisée par un stade anhydre (température maximale de 550°C et pression de 600 bars environ) représenté essentiellement par des grenats et clinopyroxènes, un stade hydrothermal (température maximale de 450°C environ) composé de minéraux hydratés (amphiboles, micas, épidotes, scapolites, et chlorites) et enfin, un stade carbonato-siliceux (température maximale de 250°C environ) caractérisé principalement par les calcite et quartz. La composition chimique de certains minéraux métasomatiques dépend de la nature du substrat. Ainsi, les plagioclases et les clinopyroxènes sont, contrairement aux scapolites, plus calciques dans les endoskarns que dans les skarnoïdes. Les Cpx sont plus magnésiens dans ces dernières que dans les endoskarns. De même les épidotes sont plus alumineuses dans

les skarnoïdes que dans les endoskarns et les skarns. Les grenats ont des compositions plus variées dans les endoskarns et les skarnoïdes que dans les skarns. Enfin, les feldspaths alcalins ont des compositions chimiques identiques dans les endoskarns et les skarnoïdes.

Les transferts de matières au cours de la métasomatose ont été calculés à volume et à élément constants et ont indiqué un apport important et systématique de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans les trois formations métasomatiques présents à Nador. Les bilans chimiques des autres oxydes dépendent souvent de la nature des paragenèses minérales et de celle des substrats métasomatisés. Ainsi, dans les endoskarns et les skarnoïdes les comparaisons avec les compositions des roches de départ indiquent que les CaO et MnO ont été largement apportés par le fluide métasomatique, alors que les TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>O ont été partiellement emportés ; de son côté, le SiO<sub>2</sub> est resté globalement inerte aux changements ; les échanges des autres oxydes dépendent de la paragenèse présente dans la roche. D'autre part, les bilans des transferts de matières dans les skarns prouvent un apport relativement important de SiO<sub>2</sub>, FeO et MnO. L'étude des échanges semble aussi indiquer un certain apport de TiO<sub>2</sub> et de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui n'est probablement qu'apparent; il serait plutôt dû à l'hétérogénéité du substrat. Tous les autres oxydes sont restés inertes. Dans son ensemble la métasomatose s'est déroulée dans un milieu relativement oxydé et est, de ce fait, selon la classification suggérée dans ce travail, considérée comme étant de type oxydé.

Les études paragenétiques ont montré que l'ensemble des transformations métasomatiques observées a été régi par la température, la fO<sub>2</sub> et les potentiels chimiques de CaO, de FeO et de K<sub>2</sub>O.

A Nador, le fluide métasomatique se caractérise par des teneurs élevées en sels (61% équivalent NaCl rencontrés dans une inclusion fluide logée dans un grenat d'endoskarn, la température d'homogénéisation étant de 580°C ; les sels dissous sont essentiellement les NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> et aussi, mais en quantité moindre, les FeCl<sub>2</sub> et MgCl<sub>2</sub>. Au fur et à mesure que la température diminue, ces derniers deviennent de plus en plus importants. L'évolution du fluide en fonction de la température et la salinité est conforme à l'existence des trois stades métasomatiques évoqués précédemment (anhydre, hydrothermal et carbonato-siliceux). Au cours de cette évolution, les estimations de certains paramètres du fluide ont

montré que la fS<sub>2</sub> a diminué de 10<sup>-4</sup> (T=550°C) à 10<sup>-12</sup> (T=350°C) et le rapport K a évolué de l'intervalle 4,46-6,3 (T=600 C) à 1-1,16 (T=400°C). Bien que les valeurs de fO<sub>2</sub> et de XCO<sub>2</sub> varient d'une façon plut"t irrégulière, elles diminuent aussi globalement ; fO<sub>2</sub> est passée de 10<sup>-22,7</sup> (T=550°C) à 10<sup>-32</sup> (T= 350°C) et XCO<sub>2</sub> de 0,1 au maximum à une valeur

inférieure à 0,05. Contrairement aux paramètres précédents, les XMg et le rapport  $f_{HCl}$  ont augmenté ; située inialement dans l'intervalle 0,11 - 0,12 (T=600°C), la teneur molaire XMg  $f_{\rm HF}$ 

est ensuite passée à 0,26 - 0,27 (T=400°C), tandis que le rapport  $f_{HCl}$  augmentait de 0,001 - 0,005 (T=550°C) à 0,008 - 0,05 (T=400°C).

Sur base des résultats d'analyses microthermométriques, on a suggéré que le fluide métasomatique de Nador était probablement d'origine magmatique. Après la fin de la cristallisation de l'intrusion granodioritique, la composition de ce fluide a été profondément modifiée à la suite du mélange (par convection) avec un fluide piégé dans l'encaissant, très riche en chlore et en sodium, qui serait très probablement un fluide conné.

Au début du stade hydrothermal, le FeCl<sub>2</sub> (sel de fer dominant dans le fluide) devient instable, d'une part à cause de la consommation du chlore lors de la cristallisation des scapolites et, d'autre part, à la suite de la formation importante du CaCl<sub>2</sub> lors de la dissolution des silicates calciques et de la calcite.

La fO<sub>2</sub> étant élevée (proche du tampon Mt-Ht) et la température avoisinant les 400°C, la cristallisation de la magnétite est favorisée. Elle est suivie par la formation d'une faible quantité de sulfures (pyrite et pyrrhotine). Aux environs de 250°C, le fluide métasomatique a probablement été dilué par un fluide météorique. C'est durant cette période que se situe également la formation abondante d'hydroxydes de fer (lépidocrocite et goethite).

En tenant compte de toutes les observations évoquées précédemment, on peut légitimement affirmer que la minéralisation ferrifère à Nador est d'origine métasomatique de type skarn.

Na

 $f_{\rm HF}$ 

On constate que l'état d'oxydation de la minéralisation est génétiquement lié à celui qui a présidé le processus de la métasomatose silicatée, qui est elle-même le résultat de l'évolution du magma granodioritique.

En résumé, nous représentons le modèle global, sous forme nécessairement schématique, sur la Fig. VI.1 qui retrace l'évolution tectono-métallogénique probable du massif de Nador.



# ANNEXES

# <u>Annexe</u>,I : <u>Listes des auteurs qui ont étudiés la Méditerranée occidentale et la chaîne du</u> <u>Rif</u>

## Annexe.I.1. : Liste des auteurs qui ont étudiés la Méditerranée occidentale

-A- Etudes de la géologie générale

MARIN, A. et al.(1930) ; CHEVALIER, J,P.(1961) ;GIERMANN, G. et al.(1971) ; GIGOUT, M. et al.(1977) ; GIROD, M. et GIROD, N.(1977) ; BOURGOIS , J.(1977) ; WERNLI, R.(1979, 1987) ; FAURE MURET, A. et CHOUBERT, G.(1983) ; CIRAC, P. et PEYPOUQUET, J,P.(1983) ; ROUCHY, J,M.(1981) ; HERNANDEZ, J.(1987) ; SAINT-MARTIN,J,P. et ROUCHY, J,M.(1990).

-B- Etudes tectoniques

GLANGEAUD, L.et al.(1970) ; ANDRIEUX, J.(1967) ; WILLIAMS, C,A et MCKENZIE, D.(1971) ; DURAND-DELGA, M.(1972, 1973, 1980) ; AUZENDE, J,M. et al.(1973, 1975) ; CHOUKROUNE, P. et al.(1973) ; FAURE MURET, A. et CHOUBERT, G.(1975) ; MATTAUER, M. et PROUST, F.(1976) ; AUBOUIN, J.(1977) ; DUMONT, J,P. et VIDAL ,J,C.(1977) ; TAPPONNIER, P.(1977) ; DUMONT, J,P. et MOREL, J,L.(1984) ; REHAULT,J,P. et al.(1984).

-C- Etudes géophysiques

GIERMAN, G.(1968) ; ROTHE, J,P.(1962-1971) ; BONINI, W,E. et al.(1973) ; CAROW, S.(1973) ; GADEANO, A. et al.(1973) ; BAYER, R, et al (1973) ; VANDEN BOSH,J,W,H.(1974) ; HATZFELD, D.(1978) ; NAJAHI, M.(1979).

### Annexe, I.2. Liste des auteurs qui ont effectués des travaux sur la chaîne du Rif

GENTIL, L.(1918) ; DAGUIN, F.(1927) ; MARCAIS, J.(1935, 1936, 1937, 1938, 1942) ; FALLOT, P.(1939, 1952) ; DURAND DELGA, M.(1969, 1972, 1973) ; MATTAUER, M.(1963, 1964) ; CHOUBERT, G. et al.(1964) ; HOUZAY, S,P.(1975, 1982) ; KORNPROBST, J.(1970, 1974) ; ANDRIEUX, J.(1967, 1968, 1971,) ; LEBLANC, D.(1971, 1973, 1975) ; VIDAL, J,C.(1971) ; RAMPNOUX, J,P. et al.(1977); FRIZON DE LAMOTTE, D.(1981, 1982, 1985, 1987 a et b) ; ELHATIMI, N.(1982) ; WERNLI, R.(1983) ; ELKADIRI, K.(1984) ; KERCHAOUI, S.et MOREL,J,L.(1984) ; KERCHAOUI, S.(1985) ; BOUILLIN, J,P.(1986) ; SAADI, M.et DEMNATI, A.(1987) ; OLIVIER, P.(1990) ; FRIZON DE MOTTE, D. et al (1991).



# Annexe.II.1.Carte d'emplacements des échantillons et des coupes géologiques à Nador.

383

## <u>Annexe</u> II.2. Liste des minéraux cités dans le texte

Non	Abréviation		
Actinolite	(At)	Limonite	(Li)
Adulaire	(Adl)	Illite	(Il)
Akermanite	(Ak)	Ilménite	(Ilm)
Albite	(Ab)	Magnétite	(Mt)
Allanite	(All)	Marialite	(Ma)
Almandin	(Al)	Marcacite	(Mc)
Amphibole	(Amph)	Méionite	(Mé)
Andalousite	(And)	Monazite	(Mz)
Andésite	(Ade)	Muscovite	(Mst)
Andradite	(Ad)	Oligoclase	(Ol)
Annite	(Ani)	Orthose	(Or)
Anorthite	(An)	Périclase	(Pér)
Augite	(Agt)	Pinnite	(Pin)
Apatite	(Ap)	Pistachite	(Pst)
Barytine	(Ba)	Plagioclase	(Pl)
Bytownite	(By)	Phengite	(Ph)
Biotite	(Bt)	Phlogopite	(Pht)
Bornite	(Bor)	Pycnochlorite	(Pyc)
Brucite	(Br)	Pyrite	(Py)
Brunsvigite	(Bgt)	Pyrrhotite	(Po)
Calcite	(Cal)	Quartz	(Qz)
Chamosite	(Cha)	Salite	(Sa)
Chalcopyrite	(Cpy)	Scapolite	(Sc)
Chlorite	(Cht)	Séricite	(Sér)
Clinohumite	(Clh)	Serpentine	(Serp)
Clinopyroxène	(Cpx)	Sidérite	(Sid)
Clinozoïzite	(Cz)	Sidérophylite	(Spt)
Cordiérite	(Cord)	Sillimanite	(Sil)
Covellite	(Cov)	Spessartine	(Spe)
Digenite	(Dig)	Sphalérite	(Spht)
Diopside	(Dp)	Spinelle	(Spl)
Disthène	(Di)	Spessartine	(Sp)
Dolomite	(Dol)		
----------------------	---------		
Dypire	(Dy)		
Edénite	(Ed)		
Epidote	(Ep)		
Feldspath potassique	(Fk)		
Ferro-actinolite	(Act)		
Ferro-hornblende	(Fe-Hb)		
Ferro-pargasite	(Fe-Pg)		
Forsterite	(Fo)		
Galéne	(Ga)		
Goetite	(Gt)		
Grenat	(Gr)		
Grossulaire	(Gs)		
Hédenbergite	(Hd)		
Hématite	(Ht)		
Hornblende	(Hb)		
Lepidocrocite	(Lep)		

(Sph)
(Tc)
(Tr)
(Tm)
(Wo)
(Zr)
(Zte)
(Vs)

#### Annexe II.3. Procédés d'analyses

Le fer total a été analysé par le plasma courant induit (I.C.P.) à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne. Le procédé de mise en solution et de dosage est résumé ci-dessous :

- 1. Dans une bouteille en téflon
  - 250 mg d'échantillon (Diamétre < 0,25 mm)
  - 15 ml HF + 4 ml HClO<sub>4</sub> (acide Perchlorique) Laisser 1 heure à l'étuve à 100°C
- 2. S'il y a un résidu non dissous
  - ajouter 5 ml HCl concentré dans la bouteille
  - replacer dans l'étuve à 100°C pendant encore 1 heure environ
- 3. Refroidir la bouteille durant 15 30 min
- Replacer le mélange dans becher propre en téflon et le chauffer dans un bac à sable à 170°C environ jusqu'à évaporation complète mélange acide (apparition d'une fumée blance)
- 5. Laisser refroidir le résidu et reprendre avec 10 ml HCl Conc. + 10 ml H $_2$ O. Chauffer ensuite dans un becher en verre, sur une plaque chauffante tout en agitant durant 10 min

Transvaser la solution dans une fiole de 100 ml et diluer avec l'eau jusqu'à
100

ml exactement.

7. Conserver la solution dans une bouteille en plastique

Le fer bivalent (Fe<sup>++</sup>) a été analysé par voie chimique en suivant le procédé de WILSON, A,D.(Bull,Géol, Sur, Gt Brit, 9, PP 56-58, 1955) Le principe de la méthode est le suivant : La roche est mise en solution dans l'acide fluorhydrique en présence d'un excès de vanadate d'ammonium  $(NH_4VO_3)$ . Ce dernier oxyde de fer ferreux en fer ferrique :

 $4H^{+} + VO_{2}^{+} + FeO \longrightarrow Fe^{3^{+}} + VO^{++} + 2H_{2}O$ 

(en milieu acide :  $NH_4VO_3 + 2H^+ \rightarrow NH_4^+ + VO_2^+ + H_2O$ )

L'excès de vanadate est alors titré en retour par une solution étalon de Fe<sup>++</sup>. La cation vanadyle ( $VO^{++}$ ) étant stable à l'air en milieu acide, on ne doit pas prendre de précautions spéciales contre l'oxydation des solutions.

Rem. : Le potentiel du système  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  (E°=0,77V) est abaissé par la présence de F<sup>-</sup> complexant  $Fe^{3+}$ ; l'oxydation par VO<sub>2</sub><sup>+</sup> [E°(VO<sub>2</sub><sup>+</sup>/VO<sup>++</sup>) = 1,00V] est ainsi quantitative.

Le mode opératoire suivi est résumé ci-après :

On attaque dans un récipient de polyéthylène ou de teflon, une prise de 0,5 g environ de roche très finement broyés, par 10 ml de HF concentré (40 %) auxquels on ajoute une quantité connue (p. ex. 0,100 g) de  $NH_4VO_3$ . Une fois l'attaque terminée (après une nuit par exemple), on ajoute 30 ml de  $H_2SO_4$  10N, et on transvase dans un becher contenant déjà 250 ml de solution saturée d'acide borique.

On obtient ainsi une solution limpide (les fluorures insolubles se transforment en fluoborates  $BF^-4$ ) à laquelle on ajoute quelques gouttes d'indicateur rédox; et que l'on titre ensuite par une solution de sel de Mohr M/30 :

 $4H_2SO_4 + 2NH_4VO_3 + 2Fe(NH_4)_2(SO4)_2 \longrightarrow Fe_2(SO4)_3 + 2VOSO_4 + 3(NH4)_2SO_4 + 4H_2O_3$ 

ou, plus simplement :  $4H^+ + VO^{-3} + Fe^{++} \longrightarrow Fe^{3^+} + VO^{++} + 2H_2O$ 

On détermine ainsi l'excès de vanadate en solution. Dans les mêmes conditions opératoires, on détermine le titre du vanadate seul (prise de 50 mg env.).

Les réactifs utilisés sont donc :

 $NH_4VO_3$  (117 p.a.) solide ; Fe(NH4)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O : sel de Mohr : solution N/3O (=M/3O), soit 13,07 g HF concentré (40 % poids)

 $H_2 SO_4 \ 10 \text{N}$  (275 ml  $H_2 SO_4$  conc. dans 11itre d'eau)

H3BO3 : acide borique saturé (environ 50 g/l)

Indicateur rédox : diphénylaminesulfonate de Ba, 0,3 % aq.

virage du vert (réd.) au violet (ox.)

100 mg de  $NH_4VO_3$  (M = 116,94) correspondant à 100. 71,85 /116,94 = 61,4mg FeO 1 ml de sel de Mohr M/30 (c'est-à-dire 0,333 micromole) correspond à 3,90 mg  $NH_4VO_3$ 

L'étallonage de la solution de sel de Mohr se fait par titrage au bichromate N/10, en milieu  $H_2SO_4$  1N, et en présence d'acide phosphorique (complexant de Fe<sup>3+</sup>, pour abaisser le potentiel du couple Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>).

Après ajoute d'un indicateur (diphénylaminesulfonate) on titre par une solution Cr207K2 jusqu'au virage violet.

La solution de bichromate (0,1N soit 30M) 4,903 g  $K_2Cr_2O_7$  est par obtenue par dissolution (séché à l'étuve à 120°C) dans 1000 ml d'eau. La solution se conserve longtemps.

Les manganèse, phosphore et titane ont été analysés par fluorescence X (spectromètre philips, laboratoire de Minéralogie et de Géologie appliquée à U.C.L.).

Le Silicium, Aluminium, Manganèse, Calcium, Potassium et Sodium ont été analysés par spectroscope plasma dans un (courant direct, D.C.P.) au Laboratoire d'Exploitation des Mines à l'U.L.B. en utilisant le même procédé de mise en solution cité en haut (que celui pour le fer).

# ANNEXE II.4.1. <u>Résultats d'analyses des éléments majeurs</u>

Tableau. II.1. : GRANODIORITES.

EL EN %	UI1	UI3c	UI5	UI6c	UI9f	UC3
SiO <sub>2</sub>	60,9	57 <b>,</b> 65	63,42	63,09	57 <b>,</b> 74	58,54
TiO <sub>2</sub>	0,68	0,47	0,45	0,32	0,76	0,48
Al <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	16,2	16 <b>,</b> 58	14,79	14,79	14,66	15,43
Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	3,83	3,46	0,92	2,37	3,29	1,19
FeO	1,23	1,56	0,73	0,23	2,45	1,94
MnO	0,081	0,17	0,16	0,23	0,16	0,089
MgO	2,06	1,59	3,48	1,11	0,93	1,69
CaO	3,57	6,12	5 <b>,</b> 76	3,15	6,80	8,37
к <sub>2</sub> 0	3,97	3,73	3,64	4,96	4,20	4,99
Na <sub>2</sub> O	3,96	4,31	3,65	3,19	4,36	4,76
P205	0,49	0,46	0,36	0,20	0,28	0,39
H <sub>2</sub> O+	1,57	2,51	3,17	2,64	4,66	2,18
н <sub>2</sub> 0-	0,96	0,81	0,21	0,41	0,37	0,22
TOTAL	99 <b>,</b> 5	100,42	99 <b>,</b> 9	99 <b>,</b> 69	100,66	99 <b>,</b> 27
Ар	1,1	0,99	0,78	0,44	0,61	0,85
Ilm	1,32	0,88	0,85	0,61	1,44	0,90
Mt	2,3	4,18	1,33	0,56	4,76	1,72
Or	23,88	21,76	21,38	29,38	24,68	29,23
Ab	34,11	36,02	30,71	27,07	36,69	36,99
An	14,77	14,69	10,87	11,42	7,98	5 <b>,</b> 95
Dp		9,67	13,55	2,62	7,04	13,51

Ну	3,44		2,12	1,13		
Ne						1,6
Qz	13,59	6,74	14,92	18,42	5,9	
Ht	2,32	0,54		1,99		
Sph						
Pv						
Wo		0,61			6,53	7,12

# Tableau II.2. : GRANODIORITES.

EL EN %	AI4f	AI7f	AI9	AIloc	BI1c	TAI1 -
si0 <sub>2</sub>	57,11	57 <b>,</b> 74	57 <b>,</b> 21	57 <b>,</b> 43	57 <b>,</b> 22	56 <b>,</b> 41
TiO <sub>2</sub>	0,56	0,74	0,56	0,60	0,64	0 <b>,</b> 75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,38	15 <b>,</b> 23	15 <b>,</b> 46	15 <b>,</b> 92	15 <b>,</b> 37	15 <b>,</b> 81
Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	1,23	1.21	1 <b>,</b> 55	1,80	5 <b>,</b> 06	1 <b>,</b> 56
FeO	0,32	5 <b>,</b> 95	0,13	0,22	0,24	0,25
MnO	0,11	0,059	0,049	0,11	0,082	0,042
MgO	2,74	2,83	3,35	2,22	3,16	1,6
CaO	8,24	4,81	9,55	4,41	7,42	4,76
к <sub>2</sub> 0	4,25	4,00	3,44	3,91	1,68	5 <b>,</b> 62
Na <sub>2</sub> O	3,98	4,15	4,91	3,79	4,99	4,73
P205	0,32	0,23	0,31	0,42	0,42	0,29
н <sub>2</sub> 0 <sup>+</sup>	5,02	2,27	1,90	7,86	3,01	3,19
н <sub>2</sub> 0-	0,27	0,31	0,39	0 <b>,</b> 57	0,45	0 <b>,</b> 57
TOTAL	99 <b>,</b> 53	98,31	98,80	99 <b>,</b> 26	99 <b>,</b> 74	101,34
Ap Ilm	0,68 0,89	0,50 0,12	0,65 0,36	0,93 0,70	0,90 0,67	0,62 0,60
Mt						

Or	24,54	23,73	19,57	23,34	9,73	32,56
Ab	32,92	35,26	39,22	32,40	14,3	5,21
An	11,29	11,16	9,62	15,03	16,2	9,66
Dp	16,49	7,97	19,87	3,11	16,2	9,66
Ну		2,54		2,85	0,76	
Ne			0,42			
Qz	2,74	7,39		10,05	6,64	
Ht	1,21	5,39	1,5	1,82	4,98	1,53
Sph	0,19	1,66		0,57	0,67	0,19
Pv			0,88			0,57
Wo	3,28		4,42			1,59

# Tableau II.3. : GRANODIORITES

EL EN %	US3c	SI3c	UI10	A2I4	F75	К110
SiO <sub>2</sub>	51,00	53 <b>,</b> 70	57 <b>,</b> 38	57 <b>,</b> 88	57 <b>,</b> 23	56 <b>,</b> 86
TiO <sub>2</sub>	0,74	0 <b>,</b> 72	0 <b>,</b> 52	0,61	1,09	0,74
Al <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	16,95	16 <b>,</b> 75	16,19	15 <b>,</b> 40	15 <b>,</b> 19	12,12
Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	1,62	1,44	1,36	1,96	2,00	0
FeO	0,21	0,25	0,63	1,25	2,27	7,32
MnO	0,15	0,19	0,061	0,066	0,087	0,097
MgO	1,61	0,6	3,33	1,55	1,52	5,21
CaO	7,64	7,74	6 <b>,</b> 67	8 <b>,</b> 37	6,03	6,73
к <sub>2</sub> 0	10,06	6 <b>,</b> 76	1 <b>,</b> 63	4,5	4,09	0,96
Na <sub>2</sub> 0	2,19	3,68	4,43	3,82	3,80	4,95
P205	0,32	0 <b>,</b> 35	0,29	0,49	0,23	0,21
н <sub>2</sub> 0 <sup>+</sup>	6,60	6,04	6,08	2 <b>,</b> 58	4,06	4,04
Н <sub>2</sub> 0 <sup>-</sup>	1,55	1,39	0,63	0,19	0,84	0,20
TOTAL	100,64	99,61	99 <b>,</b> 20	98,66	98,43	99 <b>,</b> 43

Ар	0,68	0,76	0,63	1,07	0,50	0,45
Ilm			0,72	2,45	2,88	
Mt		0,72	2,45	2,88		
Or	47,55	45,18	9,64	26,27	23,91	5,64
Ab		16,32	37,52	31,94	31,82	41,.68
An	6,55	6,25	19,49	11,44	12,18	7,98
Dp	9,68	3,65	10,46	9,43	10,69	19,36
Ну			2,68			3,35
Ne	9,8	7,82				
Qz			9,48	5,29	7,94	8,42
Ht	1,59	1,43	0,86	0,24		6,57
Sph						1,54
Pv	0,84	0,57				
Wo	6,85	10,25		6,61	1,55	

# Tableau II.4. : GRANODIORITES

EL EN	ALI3
sio <sub>2</sub>	62,43
TiO <sub>2</sub>	0,82
Al <sub>2</sub> 03	14,73
Fe <sub>2</sub> 03	2,9
FeO	0,51
MnO	0,09
MgO	1,27
CaO	3,73
к <sub>2</sub> 0	3,41
Na <sub>2</sub> 0	3,42
P205	0,50
н <sub>2</sub> 0 <sup>+</sup>	4,54
н <sub>2</sub> 0-	2,14
TOTAL	100,45

1,11
1,29
20,39
29,29
14,95
2,11
21,39
2,94
0,33

# Tableau II.5. : ENDOSKARNS.

EL EN %	U3I2s	A3I5c	S3I1s	S3I3s
sio <sub>2</sub>	51,48	50 <b>,</b> 72	54 <b>,</b> 39	51 <b>,</b> 53
TiO2	0,36	0,37	0 <b>,</b> 57	0,41
Al <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	10,39	10,06	14,93	10,84
Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	11,88	6,93	21,37	1
FeO	2,2	1,42	0,73	8,4
MnO	0,20	0,23	0,062	0,27
MgO	1,75	5,45	1,69	2,52
CaO	12,86	6,84	7,34	12,5
к <sub>2</sub> 0	3,49	3,35	9 <b>,</b> 52	3,62
Na <sub>2</sub> 0	2,83	1,52	3,46	2,04
P205	0,86	0,54	0,25	0,09
н <sub>2</sub> 0 <sup>+</sup>	3,16	10,96	4,83	4,09
н <sub>2</sub> 0 <sup>-</sup>	0,53	0,74	0,39	0,93
TOTAL	101,99	99,13	100,53	98,24

# Tableau II.7. : PELITES.

EL EN%	AS5	AS6	A2S1c	A2S2	A3S1s	A2S3
SiO <sub>2</sub>	63,01	60,98	54 <b>,</b> 09	59,88	56 <b>,</b> 84	64 <b>,</b> 9
TiO <sub>2</sub>	0,99	0,96	0,82	1,00	0,96	1,1
Al <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	16 <b>,</b> 77	16,13	16 <b>,</b> 62	16,00	16 <b>,</b> 22	18,3
Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	1,40	2,46	4,07	2,91	2,08	0,7
FeO	0,25	0,54	0,25	1,25	1,23	1
MnO	0,036	0,036	0,072	0,032	0,052	0,02
MgO	1,91	2,44	2,35	2,82	2,76	1,6
CaO	3,15	3,55	8,72	3,61	4,56	1,5
К <sub>2</sub> О	4,70	4,68	3,02	3,81	3,80	5 <b>,</b> 75
Na <sub>2</sub> O	5,49	4,36	4,78	4,99	4,46	3 <b>,</b> 25
P205	0,11	0,20	0,20	0,081	0,12	0,08
H <sub>2</sub> 0 <sup>+</sup>	1,90	1,25	4,85	1,76	6 <b>,</b> 30	1 <b>,</b> 55
H <sub>2</sub> 0 <sup>-</sup>	0,23	0,13	0,28	0,19	0,66	0,2
TOTAL	99,94	98 <b>,</b> 71	100,08	98,33	100,04	98,95

# Tableau II.8. : PELITES

EL EN %	A2S4	BS3	TAS2	A3S4s	BS1	BS2
SiO <sub>2</sub>	65 <b>,</b> 7	62 <b>,</b> 2	62,4	55 <b>,</b> 63	44,67	63,92
TiO <sub>2</sub>	1,2	1	1,05	0,8	0 <b>,</b> 62	1,04
Al <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	18	16,4	19,8	14,27	8,04	14,43
Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	0,8	2,4	1,4	1,14	0	1,62
FeO	0,15	2,2	0,19	1,13	23,36	0,32
MnO	0,03	0,032	0,02	0,15	0,28	0,052
MgO	1,56	2,5	0,4	3,04	6,23	1,61
CaO	0,8	3,1	2,1	8,02	4,33	2,97
к20	4	0,5	0,6	2,26	1,13	3,81
Na <sub>2</sub> O	3,8	7	7	2,00	0,48	4,16
P205	0,06	0,07	0,04	0,15	0,15	0,83
н <sub>2</sub> 0 <sup>+</sup>	3	2,9	3,8	10,15	8,57	4,8
Н <sub>2</sub> 0 <sup>-</sup>	0,6	0,6	0,45	0,53	0,52	0,61
TOTAL	99,70	100,9	99,25	99 <b>,</b> 27	99,27	99,54

#### Tableau II.9.: PELITES.

EL EN %	S3S7s	ES3s
SiO2	51 <b>,</b> 67	61,45
TiO <sub>2</sub>	0,37	1,07
Al <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	14,21	17,01
Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	10,72	0,25
FeO	1,57	5,04
MnO	0,44	0,052
MgO	1,85	2,3
CaO	8,29	1,43
к <sub>2</sub> 0	1,68	3,91
Na <sub>2</sub> O	0,81	2,72
P205	0,086	0,17
Н <sub>2</sub> О+	7 <b>,</b> 35	4,63
Н <sub>2</sub> 0-	0,52	0,38
TOTAL	99,56	100,41

#### Tableau II.10.: SKARNOIDES

EL EN %	US2	AS2C	A3S2s	A3S15s	A3S16c	ES9s
SiO <sub>2</sub>	51 <b>,</b> 46	39,64	50,86	54,62	44	54,32
TiO <sub>2</sub>	0 <b>,</b> 54	0,64	0,56	0,39	0,76	0,87
Al <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	11,98	7,76	11,28	9,59	14,21	14,22
Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	7,33	17 <b>,</b> 89	10,28	6 <b>,</b> 85	3,30	5,00
FeO	1 <b>,</b> 35	-	0,87	2,13	2,62	1.17
MnO	0,28	0,36	0,18	0,15	0,10	0,11
MgO	2,08	5 <b>,</b> 54	4,27	4,53	7,18	2,00
CaO	17,37	8 <b>,</b> 57	9,49	10,01	9,27	10,79
К <sub>2</sub> О	2 <b>,</b> 53	2,05	5 <b>,</b> 16	3,31	5 <b>,</b> 2	3,36
Na <sub>2</sub> O	2,38	0 <b>,</b> 5	1,40	4,17	1,66	4,45
P205	0,34	0 <b>,</b> 62	0,15	0,03	0,59	0,20
H <sub>2</sub> 0 <sup>+</sup>	1,11	15 <b>,</b> 73	4,66	4,81	10,56	4,22
H <sub>2</sub> 0 <sup>-</sup>	0,89	0,79	1,29	0,46	0,94	0,33
TOTAL	99 <b>,</b> 64	100,06	100,45	101,05	100,39	101,04

Tableau II.11.	:	SKARNOIDES
----------------	---	------------

EL EN %	ES10s	S3I2s	TAS1	S2S1	U3S1s	AS7c
SiO <sub>2</sub>	60 <b>,</b> 18	52 <b>,</b> 73	52 <b>,</b> 54	48,68	41,5	51 <b>,</b> 23
TiO <sub>2</sub>	0,93	0,48	0,92	0,40	0,32	0,82
Al <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	17 <b>,</b> 35	10 <b>,</b> 98	8,50	6,94	9,5	16,41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,66	7,24	16,06	15,40	0	4,75
FeO	0,06	5,47	0,22	0,28	7,7	1,47
MnO	0,028	0,27	0,13	0,32	0,58	0,11
MgO	1,83	3,69	3,97	2,01	5,26	1,7
CaO	1,53	14,14	4,44	9,13	11,14	7,97
к <sub>2</sub> 0	6 <b>,</b> 54	2,42	1,72	4,72	3 <b>,</b> 15	4,04
Na <sub>2</sub> O	4,86	3,49	2,09	0,62	0 <b>,</b> 55	4,82
P205	0,11	0,46	0,48	0,36	0,19	0,32
н <sub>2</sub> 0 <sup>+</sup>	3,46	5,01	5,91	10,48	21,33	5,44
Н <sub>2</sub> 0 <sup>-</sup>	0,38	1,42	2,02	1,48	0,74	0,63
TOTAL	100,91	100,8	99,00	100,82	101,95	99,78

#### Tableau II.12 : CALCAIRES

EL EN %	UCSc	U3CSc	U3S2s	AC2c	A3C2s	A3C3s
si02	1,08	2,48	2,33	1 <b>,</b> 52	1,15	1,20
TiO <sub>2</sub>	0,022	0,11	0,077	0 <b>,</b> 053	0,046	0,031
Al <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	0,46	2,47	1,43	0 <b>,</b> 76	0,44	0,56
Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	0,009	0	0,1	9,42	21,60	2,00
FeO	0,51	0,95	0,58	2,11	3,33	2,3
MnO	0,083	0,054	0,076	0,20	1,67	0,12
MgO	0,45	3,31	6,05	13,79	6,59	10,34
CaO	53,04	47,33	40,59	29,83	11,08	0,49
к <sub>2</sub> 0	0,07	0,11	2,96	0,058	0,050	0,059
Na <sub>2</sub> O	0,15	0,19	0,40	0,18	0,15	0,20
P205	0,21	0,19	0,12	0,62	0,045	0,050
Н <sub>2</sub> 0 <sup>+</sup>	43,46	40,39	42,88	39 <b>,</b> 71	16,39	40,65
н <sub>2</sub> 0 <sup>-</sup>	0,12	0,52	0,74	0,16	0,15	0,36
TOTAL	99,66	98,10	98,33	98,41	62,7	98,36

# Tableau II. 13 : CALCAIRES

EL EN %	A3C4c	S3C1s
SiO2	0,45	2,19
TiO <sub>2</sub>	0,062	0,056
Al <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	0,49	1,19
Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	0	0,83
FeO	3,08	1,11
MnO	0,17	0,17
MgO	13,28	12,18
CaO	39 <b>,</b> 17	40,00
к <sub>2</sub> 0	0,061	0,069
Na <sub>2</sub> O	0,18	0,19
P205	0,014	0,18
Н <sub>2</sub> 0 <sup>+</sup>	41,68	40,35
Н <sub>2</sub> 0 <sup>-</sup>	0,44	0,33
TOTAL	99 <b>,</b> 07	98,84

#### Tableau.II.14 : SKARNS

EL EN %	U3S3s	U3S5s
sio <sub>2</sub>	15 <b>,</b> 43	19,54
TiO <sub>2</sub>	0,32	0,32
Al <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	7,04	11,54
Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	6,60	15,1
FeO	5 <b>,</b> 51	2,52
MnO	0,51	0,42
MgO	4,88	0,91
CaO	28,31	20,61
к <sub>2</sub> 0	1,98	1,75
Na <sub>2</sub> 0	0,42	0,36
P205	0,35	0,35
P.F	29,04	23,87
TOTAL	100,39	97,29

# Tableau.II.15. : MINERAIS

EL EN %	UM4c	UM8	EM2	BM3c	B2M2c	S2M2
si0 <sub>2</sub>	3,21	1,53	0,99	3,59	2,85	4,92
TiO <sub>2</sub>	0,21	0,29	0,073	0,37	0,26	0,14
Al <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	2,21	0,77	0,8	5,90	1,47	0,71
Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	57	80,34	79	71,87	68,64	71 <b>,</b> 50
FeO	-	-	_	_	_	-
MnO	0,33	0,12	0,069	0,055	0,059	0,20
MgO	5,92	1,14	3,17	2,25	0,87	3,28
CaO	10,61	14,46	4,58	14,48	18,55	6,53
к20	0,053	0,045	0,063	0,048	0,065	0,05
Na <sub>2</sub> O	0,19	0,11	0,11	0,38	0,20	0,20
P205	0,39	1,30	0,69	1,18	0,75	0,30
P.F	17,89	7,24	6 <b>,</b> 57	1,49	2,78	14,01
S	0,1	2,24	1,12	0,63	0,00	0,072
Total	98,11	101,04	97,21	102,69	96,5	102,09

Le fer a été analysé par complexométrie.

le soufre a été analysé par gravimétrie.

# ANNEXE II.4.2 Résultats d'analyses des éléments mineurs

EL PPM	UI1	UI3c	UI5	UI6c	UI9f	UC3	US3c
Ga	20	19	18	18	16	18	16
Nb	11	10	14	10	7	9	9
Zr	199	216	209	151	162	173	192
Sr	466	547	445	290	264	393	198
Rb	89	71	81	129	132	93	372
Sc	12,2	10,3	11,3	15,63	15,6	6,45	11
Ве	2,56	2,72	2,4	1,62	2,21	1,91	0,87
V	73,8	53,3	73,8	17,1	91,6	92,4	48,5
W	9	1	5	3	7	18	9
Li	14,4	3,37	2,57	6,59	17	6,75	6 <b>,</b> 53
Y	16,3	21,6	23,9	8,94	14,3	11,6	8,03
Ва	1521	1533	1127	1589	856	823	1069
Pb	8	7	28	701	37	9	12
Zn	56	556	357	627	311	56	244
Cu	_	_	-	9,16	_	3,89	20,8
Со	10,3	5,39	_	6,36	11,8	1,96	-
Ni	14,6	0,242	1,11	6,12	3,87	6,39	4,56
Sn	3	13	1	4	11	11	6
As	1	1	1	1	1	1	1

#### Tableau.II.16. : GRANODIORITES

#### Tableau.II.17. : GRANODIORITES

EL PPM	AI4f	AI7f	AI9	AI10c	BI1c	TAI1	SI3c
Ga	17	16	20	17	19	24	21
Nb	5	7	6	7	9	8	8
Zr	165	170	212	183	152	204	188
Sr	351	274	404	274	252	147	273
Rb	76	104	18	100	54	129	273
Sc	15,4	14,4	15,8	16,5	11,3	13,3	10,8
Ве	1,32	1,13	1,78	1,83	1,34	1,25	1,89
V	76,5	68,3	82,4	82,4	53,2	78,5	54,1
W	8	8	7	8	13	18	13
Li	9,94	5,74	11	7,64	10,8	4,88	16,6
Y	13,2	14,7	15,3	17	18,5	14,7	19,3
Ba	609	1264	167	1342	167	931	1100
Pb	5	6	3	8	9	9	13
Zn	63	47	43	44	62	47	64
Cu	_	-	_	_	-	_	_
Со	0,042	11,6	_	-	40,9	_	_
Ni	4,2	6,06	_	3,84	12,5	0,149	2,79
Sn	1	6	3	12	12	4	0
As	1	1	1	1	4	1	1

#### Tableau II.18. : GRANODIORITES

EL PPM	UI10	A2I4	F75	К110	ALI3
Ga	25	21	20	18	19
Nb	6	9	9	3	8
Zr	192	235	181	98	196
Sr	223	564	415	253	316
Rb	564	93	99	4	145
Sc	15,2	9,79	11,1	27,2	13,3
Ве	1,54	2,28	2,55	1,26	1,74
V	76,2	52,7	80,1	179	81,6
W	13	9	7	3	7
Li	16,9	2,71	11,3	11,6	16
Y	13,2	12,6	12,5	15,5	15,6
Ba	131	1888	1232	46	970
Pb	6	8	13	10	8
Zn	49	65	139	80	71
Cu	_	-	2,89	4,74	_
Со	1,39	_	2,8	26,3	3,88
Ni	6,33	0,782	5,8	34,3	2,71
Sn	17	7	8	1	9
As	1	1	1	1	1

#### Tableau II.19. : ENDOSKARNS

EL PPM	U3I2s	A3I5c	S3I1s	S3I3s
Ga	10	14	18	10
Nb	11	6	8	5
Zr	90	82	178	108
Sr	256	278	232	190
Rb	56	135	214	16
Sc	5,21	8,63	13	4,83
Ве	1,09	1,44	1,58	0,895
V	50,3	121	78,5	19,9
W	14	15	16	10
Li	2,87	6,77	6,27	14,1
Y	16,5	15,7	15,3	8,69
Ba	719	350	1701	97
Pb	24	15	12	13
Zn	98	88	51	105
Cu	144	_	-	-
Со	43,6	17,7	10,2	8,52
Ni	7,88	9,48	7,42	2,75
Sn	45	5	0	5
As	11	30	6	4

# Tableau II.20. : PELITES

EL PPM	AS5	AS6	ES3Ss	A2S1c	A2S2	A3S1s	A3S4s
Ga	22	21	21	19	21	22	19
Nb	11	13	11	10	10	10	10
Zr	246	249	179	173	224	214	185
Sr	145	170	58	198	176	143	167
Rb	173	197	167	64	149	138	54
Sc	14,6	17,3	17,3	14,1	15,1	14	11,5
Ве	2,17	2,8	3,5	2,51	2,5	2,48	1,73
V	76,2	83,9	99,3	77,8	86,2	74,3	62 <b>,</b> 3
W	13	18	10	19	17	18	24
Li	7,79	11,6	30,7	7,98	5,42	14,1	3,03
Y	13,1	20,6	22	20,9	16,7	20,2	13,5
Ba	750	731	311	416	789	773	353
Pb	5	8	16	6	10	12	12
Zn	40	42	62	48	41	44	48
Cu	6,67	38	5,09	25,2	115	0,359	
Со	5,21	16,8	9,91	15	12,5	5,3	3,17
Ni	22	37,2	37,5	29,8	28,2	20,9	19,6
Sn	3	4	6	14	2	3	17
As	1	7	1	1	1	29	1

# Tableau II.21. : PELITES

EL PPM	BS1	BS2	S3S7s
Ga	8	25	22
Nb	5	11	10
Zr	33	245	272
Sr	20	125	98
Rb	17	135	264
Sc	_	15,2	2,59
Ве	1,33	2,25	0,029
V	45 <b>,</b> 8	76	68 <b>,</b> 4
W	3	12	34
Li	42,1	17,8	_
Y	14,1	19,1	122
Ba	92	639	983
Pb	10	8	7
Zn	108	50	40
Cu	-	7,24	-
Со	31,1	2	9,54
Ni	20,3	21	_
Sn	0	0	6
As	1	11	8

# Tableau II.22. : SKARNOIDES

EL PPM	US2	AS2c	A3S2s	A3S15s	A3S16c	ES9s	ES10s
Ga	12	11	11	11 12		22	20
Nb	8	4	8	4	5	12	10
Zr	73	39	87	185	87	153	162
Sr	123	37	142	172	118	203	152
Rb	38	79	228	10	292	99	186
Sc	2,48	2,61	7,72	5,93	9,17	11,4	18,9
Ве	0,889	1,09	0,96	2,15	1,16	2,61	1,84
V	59 <b>,</b> 8	45,3	51,5	57,8	46,4	98,6	90,9
W	5	11	14	66	75	61	54
Li	2,48	21,2	18,2	9,84	26,5	11,3	9,94
Y	12,1	22,6	24,8	23,8	12,1	16,5	16,7
Ba	137	67	362	100	327	512	1369
Pb	14	11	23	13	9	12	15
Zn	77	105	75	66	75	61	54
Cu	42,1	110	73,3	3,02	_	147	235
Со	16,8	46,5	27,1	11,5	14,9	36	9,68
Ni	21	41,6	34,4	14,1	19,9	35,4	34,8
Sn	17	8	12	0	14	13	8
As	17	27	37	3	3	14	22

# Tableau II.23. : SKARNOIDES

EL PPM	S3I2s	TAS1	S2S1	U3S1s	AS7c
Ga	12	14	8	7	18
Nb	4	9	3	2	11
Zr	89	67	37	78	175
Sr	188	133	74	100	368
Rb	49	66	380	130	47
Sc	6,3	6,82	1,33	6 <b>,</b> 97	14,1
Ве	1,29	1,17	0,66	1,68	2,02
V	58,8	67,8	29,3	42,8	67,5
W	30	7	41	4	14
Li	15,6	29,6	19,4	10,8	6,52
Y	14,2	16,9	18,2	15,3	19,5
Ва	230	276	684	126	166
Pb	9	21	17	52	9
Zn	103	93	182	431	57
Cu	10,8	13,6	-	1,57	-
Со	7,16	50,1	27,7	2,81	1907
Ni	5,91	40,3	7,55	1,92	25,9
Sn	9	8	8	28	22
As	9	148	12	1	1

# Tableau II.24. : CALCAIRES

EL PPM	UC5c	U3C5c	U3S2s	AC2c	A3C3c	A3C3s	A3C4c
Ga	5	6	5	6	11	7	6
Nb	0	1	0	0	0	0	0
Zr	10	105	87	10	17	14	9
Sr	133	1122	1044	47	317	141	93
Rb	7	42	28	4	18	4	3
Sc	_	2,1	1,62	_	_	_	-
Ве	_	_	_	_	_	_	-
V	17,4	21,9	13,9	31,4	7,09	12,4	27,4
W	6	12	9	4	8	10	11
Li	_	_	_	_	_	_	-
Y	0,886	4,9	3,16	2,12	5,26	0,66	1,26
Ba	38	145	91	0	18675	218	78
Pb	20	10	60	13	6484	72	22
Zn	96	67	271	126	152	67	88
Cu	_	_	_	25,2	652	-	-
Со	10,1	3,72	3,58	66,6	47,5	3,04	2,81
Ni	3,96	5,44	1,1	31,2	16,9	1,23	-
Sn	0	6	0	5	0	3	0
As	2	1	10	5	5	140	369

# Tableau.II.25. : CALCAIRES

EL	S3C1s
Ga	7
Nb	0
Zr	22
Sr	145
Rb	11
Sc	0,644
Ве	_
V	28
W	36
Li	_
Y	8,86
Ba	337
Pb	52
Zn	215
Cu	_
Со	2,96
Ni	2,96
Sn	2
As	156

# Tableau.II.26. : SKARNS

EL PPM	U3S3s	U3S5s
Ga	8	6
Nb	6	12
Zr	52	23
Sr	98	33
Rb	20	10
Sc	2,02	-
Ве	0,459	0,516
V	36,7	75 <b>,</b> 8
W	28	11
Li	8,07	-
Y	18	43,3
Ba	62	34
Pb	20	20
Zn	186	101
Cu	_	33,6
Со	52,8	141
Ni	6,63	32,3
Sn	36	54
As	1	16

|--|

EL PPM	UM4c	UM8	EM2	ВМ3с	B2M2c	S2M2
Ga	6	9	7	12	9	5
Nb	1	1	3	0	0	0
Zr	21	3	4	11	5	7
Sr	58	16	48	27	27	54
Rb	34	11	38	37	6	70
Sc	_	_	_	_	_	-
Ве	0,842	_	_	0,378	_	0,413
V	28,6	296	23,3	180	152	9,55
W	7	10	2	4	8	16
Li	6,63	3,38	3,38	32	3,32	9,5
Y	13,5	1,48	0,14	0 <b>,</b> 877	2,46	10,9
Ва	30	0	27	78	27	132
Pb	232	94	21	17	22	19
Zn	1612	757	159	168	159	161
Cu	_	179	-	_	_	-
Со	39,8	116	53,3	79 <b>,</b> 3	56,6	37,2
Ni	11,1	83,2	14,9	49,3	39,7	11,3
Sn	7	0	2	0	0	4
As	1	1	3	1	1	1

# Annexes II.4.3.

# Résultats d'analyses à la sonde

# 1. FELDSPATHS :

	UI1c	UI1c	UI1c	UI1c	<b>UI5</b> <sup>(*)</sup>	UI5	UI5	UI5	UI5
					ce	ce	ce	int	int
SiO <sub>2</sub>	64,00	63,08	54,52	53,52	63,99	64,66	64,22	64,61	64,10
$TiO_2$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$Al_2O_3$	18,45	18,59	27,56	28,73	18,36	18,57	18,49	18,38	18,43
FeO	0,12	0,00	0,29	0,32	0,13	0,11	0,10	0,10	0,10
MnO	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,00	0,00	10,35	11,45	0,18	0,15	0,14	0,14	0,12
Na <sub>2</sub> O	2,23	0,70	5,59	5,02	3,05	2,85	2,74	2,56	2,69
K <sub>2</sub> O	14,20	15,81	0,28	0,34	12,66	12,90	13,05	13,25	12,95
F	0,76	0,16	0,00	0,00	0,29	0,05	0,03	0,90	0,14
Cl	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,12	0,00	0,00
Total	99,79	98,34	98,63	99,42	98,68	99,28	98,89	100,01	98,52
Formules	de structures c	alculées sur	base de 8 o	xygènes					
Si	2,977	2,972	2,496	2,440	2,980	2,983	2,981	2,988	2,984
Ti	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000
Al	1,012	0,032	0,487	1,544	1,008	1,010	1,012	1,002	1,011
Fe	0,005	0,000	0,011	0,012	0,005	0,004	0,004	0,004	0,004
Mn	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	0,508	0,559	0,009	0,007	0,007	0,007	0,006
Na	0,201	0,064	0,496	0,444	0,275	0,255	0,247	0,229	0,243
Κ	0,843	0,950	0,016	0,020	0,752	0,759	0,773	0,781	0,769
F	0,112	0,024	0,000	0,000	0,043	0,007	0,004	0,132	0,020
Cl	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,009	0,000	0,000
FM	0,977	0,000	0,947	0,897	0,895	1,000	1,000	1,000	1,000

(\*) Uls/ce, Uls/int, Uls/Pe : analysés respectivement aux centres intermédiaires et périphériques du minéral.

Ab	19,3	6,3	48,6	43,4	26,6	24,9	24,0	22,5	23,8	
Or	80,7	93,7	1,6	1,9	72,6	74,4	75,3	76,8	75,6	
An	0,0	0,0	49,77	54,6	0,9	0,7	0,7	0,7	0,6	
	UI5	UI5	UI5	UI5	BI1c	BI1c	BI1c	BI1c	BI1c	BI1c
	int	Pe	Pe	Pe			ce	ce	ce	
SiO <sub>2</sub>	63,78	64,22	64,63	64,24	63,31	66,70	53,80	50,78	51,86	50,69
TiO <sub>2</sub>	0,04	0,04	0,00	0,14	0,07	0,00	0,00	0,06	0,00	0,01
$Al_2O_3$	18,49	18,42	18,56	18,37	22,52	20,08	28,36	30,89	29,85	31,00
FeO	0,08	0,11	0,11	0,18	0,13	0,08	0,22	0,33	0,34	0,35
MnO	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,00	0,00
CaO	0,07	0,10	0,04	0,09	3,81	0,96	10,04	11,99	11,58	12,62
Na <sub>2</sub> O	2,34	2,48	2,49	1,98	9,82	11,16	5,26	4,04	4,29	3,96
K <sub>2</sub> O	13,53	13,36	13,53	14,02	0,33	0,12	0,31	0,14	0,17	0,13
F	0,50	0,00	0,79	0,29	0,58	0,60	0,67	1,07	0,27	1,09
Cl	0,00	0,03	0,00	0,00	0,06	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00
Total	98,84	98,76	100,17	99,32	100,65	99,72	98,69	99,32	98,36	99,89
Formules of	de structure ca	lculées sur	base de 8 ox	ygènes						
Si	2,978	2,984	2,984	2,983	2,806	2,950	2,473	2,342	2,392	2,331
Ti	0,001	0,001	0,000	0,005	0,002	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000
Al	1,017	1,008	1,010	1,005	1,176	1,046	1,537	1,679	1,623	1,680
Fe	0,003	0,004	0,004	0,007	0,005	0,003	0,008	0,013	0,013	0,014
Mn	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,002	0,000	0,000
Ca	0,004	0,005	0,002	0,005	0,181	0,046	0,495	0,593	0,572	0,622
Κ	0,805	0,792	0,797	0,830	0,019	0,007	0,018	0,008	0,010	0,008
F	0,074	0,000	0,115	0,043	0,082	0,084	0,097	0,156	0,039	0,159
Cl	0,000	0,002	0,000	0,000	0,005	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
FM	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	0.814	0.860	1 000	1 000
1 191	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,014	0,000	1,000	1,000
Ab	20,8	21,9	21,8	17,6	80,9	94,8	47,7	37,5	39,7	35,9
Or	78,9	77,6	78,0	81,9	1,8	0,7	1,8	0,8	1,0	0,8
An	0,4	0,5	0,2	0,5	17,3	4,5	50,4	61,6	59,3	63,3

	BI1c	BI1c	BI1c	BI1c	BI1c	BI1c	R14	R14	R14	R14
	int	int	int	Pe	Pe	Pe				
SiO <sub>2</sub>	50,17	51,04	50,21	48,96	50,94	52,91	45,45	62,52	58,08	57,69
$TiO_2$	0,04	0,00	0,05	0,02	0,077	0,00	0,03	0,00	0,06	0,07
$Al_2O_3$	30,94	30,21	30,83	31,66	30,95	29,02	33,44	18,37	25,45	25,61
FeO	0,38	0,31	0,41	0,43	0,37	0,39	0,51	0,15	0,25	0,22
MnO	0,02	0,00	0,00	0,02	0,05	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
CaO	13,79	13,25	13,84	14,62	11,83	11,73	16,96	0,05	7,25	7,66
Na <sub>2</sub> O	3,98	4,24	3,74	3,46	4,12	5,13	1,78	2,02	7,40	7,13
K <sub>2</sub> O	0,12	0,13	0,09	0,15	0,18	0,23	0,09	13,81	0,40	0,38
F	0,63	0,41	0,10	0,73	0,55	0,12	0,62	0,58	0,37	0,00
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	100,07	99,59	99,29	100,07	99,09	99,57	98,88	97,52	99,27	98,75
Formules de	e structure ca	lculées sur	base de 8 oz	xygènes						
Si	2,305	2,345	2,310	2,258	2,344	2,416	2,133	2,968	2,630	2,618
Ti	0,001	0,000	0,002	0,001	0,002	0,000	0,001	0,000	0,002	0,002
Al	1,675	1,636	1,672	1,721	1,678	1,562	1,850	1,028	1,358	1,370
Fe	0,015	0,012	0,016	0,017	0,014	0,015	0,020	0,006	0,010	0,008
Mn	0,001	0,000	0,000	0,001	0,002	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Ca	0,679	0,652	0,682	0,722	0,583	0,574	0,853	0,003	0,352	0,372
Na	0,355	0,377	0,334	0,309	0,368	0,454	0,162	0,186	0,650	0,628
Κ	0,007	0,008	0,005	0,009	0,011	0,014	0,005	0,836	0,023	0,022
F	0,091	0,060	0,014	0,107	0,080	0,018	0,091	0,086	0,053	0,000
Cl	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
FM	1,000	0,981	0,952	0,956	0,941	1,000	0,983	1,000	0,924	1,000
Ab	34,1	36,4	32,7	29,7	38,2	43,6	15,8	18,2	63,4	61,4
Or	0,7	0,7	0,5	0,9	1,1	1,3	0,5	81,6	2,2	2,1
An	65,3	62,9	66,8	69,4	60,6	55,1	83,6	0,3	34,3	36,4

	R14	F75	F75	F75	F75	F75	F75	F75	U3I2s	U3I2s
SiO <sub>2</sub>	54,86	63,68	64,67	64,03	58,19	64,53	62,26	52,18	64,79	61,07
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00
$Al_2O_3$	27,53	18,83	18,48	18,73	25,49	18,61	18,70	29,46	18,75	24,32
FeO	0,24	0,10	0,13	0,10	0,25	0,12	0,05	0,16	0,17	0,15
MnO	0,00	0,02	0,00	0,04	0,04	0,03	0,00	0,00	0,09	0,04
MgO	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
CaO	10,04	0,10	0,21	0,17	7,43	0,03	0,06	11,84	0,07	6,02
Na <sub>2</sub> O	5,68	2,57	2,74	2,19	7,34	2,74	2,43	4,84	2,83	8,32
K <sub>2</sub> O	0,27	13,28	13,16	13,77	0,46	13,12	13,01	0,29	13,19	0,44
F	0,70	0,45	1,04	0,00	0,56	0,00	0,26	0,57	0,12	0,14
Cl	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Total	99,35	99,05	100,45	99,04	99,76	99,18	96,76	99,35	100,09	100,49
Formules d	le structure ca	lculées sur	base de 8 ox	kygènes						
Si	2,507	2,964	2,983	2,971	2,629	2,981	2,959	2,397	2,974	2,713
Ti	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000
Al	1,483	1,033	1,005	1,024	1,357	1,013	1,047	1,595	1,014	1,273
Fe	0,009	0,004	0,005	0,004	0,010	0,004	0,002	0,006	0,007	0,006
Mn	0,000	0,001	0,000	0,002	0,002	0,001	0,000	0,000	0,004	0,001
Mg	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,492	0,005	0,010	0,008	0,360	0,002	0,003	0,583	0,003	0,286
Na	0,503	0,232	0,245	0,197	0,643	0,245	0,224	0,431	0,252	0,716
K	0,016	0,788	0,774	0,815	0,026	0,773	0,789	0,017	0,772	0,025
F	0,101	0,066	0,151	0,000	0,080	0,000	0,039	0,083	0,017	0,020
Cl	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
FM	1 000	0 753	1 000	1 000	0 971	1 000	0 944	0 930	1 000	1 000
1 141	1,000	0,755	1,000	1,000	0,771	1,000	0,777	0,750	1,000	1,000
Ab	49,8	22,6	23,8	19,3	62,5	24,0	22,0	41,8	24,5	69,7
Or	1,6	76,9	75,2	79,8	2,6	75,8	77,7	1,7	75,2	2,4
An	48,7	0,5	1,0	0,8	35,0	0,2	0,3	56,5	0,3	27,9

	S3I1s	3311s S311s	lls S3I3s ce	S3I3s ce	S3I3s ce	S3I3s int	S3I3s int	S3I3s int	S3I3s Pe	S3I3s Pe
SiO <sub>2</sub>	64,10	63,25	42,39	43,57	42,91	43,01	42,30	42,52	43,30	43,28
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,18	18,39	36,67	35,71	36,17	36,11	36,28	36,32	35,50	35,39
FeO	0,13	0,05	0,15	0,15	0,28	0,16	0,22	0,12	0,31	0,27
MnO	0,00	0,00	0,00	0,08	0,05	0,06	0,02	0,01	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
CaO	0,00	0,00	20,28	19,60	20,21	20,24	20,35	20,22	19,63	19,84
Na <sub>2</sub> O	1,01	1,25	0,01	0,56	0,07	0,06	0,08	0,08	0,42	0,47
K <sub>2</sub> O	15,29	15,23	0,03	0,17	0,07	0,16	0,04	0,02	0,07	0,06
F	0,58	0,59	0,80	0,39	0,08	0,00	0,00	0,19	0,56	0,29
Cl	0,01	0,00	0,01	0,04	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Total	99,30	98,76	100,34	100,30	99,90	99,81	99,29	99,48	99,80	99,73
Formules	de structure ca	lculées sur	base de 8 oz	xygènes						
Si	2,995	2,977	1,977	2,025	1,997	2,001	1,981	1,988	2,024	2,021
Ti	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,004
Al	1,001	1,020	2,016	1,956	1,984	1,980	2,002	2,001	1,956	1,948
Fe	0,005	0,002	0,006	0,006	0,011	0,006	0,009	0,005	0,012	0,011
Mn	0,000	0,000	0,000	0,003	0,002	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,003	0,002	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000
Ca	0,000	0,000	1,014	0,976	1,008	1,009	1,021	1,013	0,983	0,992
Na	0,091	0,114	0,001	0,051	0,006	0,005	0,007	0,008	0,038	0,043
Κ	0,911	0,915	0,002	0,010	0,004	0,009	0,003	0,001	0,004	0,003
F	0,086	0,088	0,119	0,057	0,011	0,000	0,000	0,028	0,083	0,043
Cl	0,001	0,000	0,000	0,003	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
FM	1,000	1,000	1,000	0,856	0,827	1,000	1,000	1,000	0,991	0,859
Ab	9,1	11,1	0,1	4,9	0,6	0,5	0,7	0,8	3,7	4,1
Or	90,9	88,9	0,2	1,0	0,4	0,9	0,3	0,1	0,4	0,3
An	0,0	0,0	99,7	94,1	99,0	98,6	99,1	99,1	95,9	95,5

	S3I3s	S3I3s	S3I3s	S3I3s	S3I3s	ES1s	ES1s	ES9s	ES9s	ES9s
	Pe									
SiO <sub>2</sub>	42,96	43,68	42,87	46,04	44,85	56,27	59,27	97,20	58,98	59,90
TiO <sub>2</sub>	0,08	0,04	0,09	0,04	0,04	0,13	0,04	0,00	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,89	34,86	36,23	34,03	35,02	27,01	24,84	0,46	25,07	24,68
FeO	0,35	0,54	0,20	0,22	0,57	0,24	0,31	0,09	0,04	0,23
MnO	0,01	0,00	0,03	0,00	0,09	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	0,01	0,00	0,01	0,02
CaO	20,21	19,06	20,14	17,27	18,73	9,27	6,59	0,06	6,71	6,19
Na <sub>2</sub> O	0,27	0,89	0,28	1,73	0,28	5,51	6,75	0,04	6,94	7,11
K <sub>2</sub> O	0,03	0,07	0,01	0,07	1,63	0,30	0,61	0,03	0,32	0,37
F	0,74	0,19	0,00	0,53	0,18	0,04	0,90	1,01	0,00	0,44
Cl	0,00	0,49	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	100,54	99,82	99,85	99,95	101,39	98,90	99,32	98,90	98,08	98,94
Formules of	le structure ca	lculées sur	base de 8 ox	tygènes						
Si	2,001	2,045	1,994	2,132	2,066	2,554	2,682	3,979	2,974	2,701
Ti	0,003	0,001	0,003	0,002	0,001	0,004	0,001	0,000	0,000	0,000
Al	1,971	1,924	1,986	1,857	1,902	1,445	1,325	0,022	1,339	1,311
Fe	0,014	0,021	0,008	0,008	0,022	0,009	0,012	0,003	0,002	0,009
Mn	0,000	0,000	0,001	0,000	0,004	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000	0,000	0,001	0,001
Ca	1,009	0,956	1,004	0,857	0,925	0,451	0,320	0,003	0,326	0,299
Κ	0,002	0,004	0,001	0,004	0,096	0,018	0,035	0,002	0,018	0,021
F	0,109	0,028	0,000	0,078	0,026	0,005	0,129	0,131	0,000	0,063
Cl	0,000	0,039	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000
FM	1,000	1,000	1,000	0,869	1,000	0,814	0,963	1,000	0,790	0,885
Ab	2,4	7,8	2,4	15,3	2,4	50,9	62,5	42,5	63,9	66,0
Or	0,1	0,4	0,1	0,4	9,2	1,8	3,7	21,7	1,9	2,3
An	97,5	91,8	97,5	84,3	88,5	47,3	33,7	35,8	34,2	31,7
	S3S1s	A3S2s	A3S2s	A3S2s	A3S2s	A3S14s	A3S14s	A3S14s	A3S14s	
-------------------	----------------	---------------	--------------	--------	-------	------------------	--------	--------	--------	
						a <sup>(*)</sup>	b	c	d	
SiO <sub>2</sub>	63,59	64,64	63,64	63,87	64,11	60,80	54,53	53,03	55,88	
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,04	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	
$Al_2O_3$	18,58	17,90	18,11	18,21	18,32	23,40	27,87	28,51	26,52	
FeO	0,03	0,16	0,07	0,00	0,03	0,27	0,24	0,37	0,22	
MnO	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,52	10,20	11,46	8,43	
Na <sub>2</sub> O	1,04	0,26	0,20	0,19	0,21	7,44	5,12	4,65	6,73	
K <sub>2</sub> O	15,32	16,38	16,20	16,33	16,39	0,71	0,25	0,22	0,32	
F	0,48	0,34	0,00	0,16	0,00	0,00	0,45	0,31	0,00	
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	
Total	99,04	99,76	98,25	98,80	99,06	98,15	98,66	98,56	98,16	
Formules d	e structure ca	lculées sur b	oase de 8 ox	ygènes						
Si	2,978	3,009	2,996	2,995	2,994	2,751	2,499	2,442	2,559	
Ti	0,000	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	
Al	1,025	0,982	1,005	1,006	0,008	1,248	1,505	1,547	1,431	
Fe	0,001	0,006	0,003	0,000	0,001	0,010	0,009	0,014	0,008	
Mn	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,268	0,501	0,565	0,414	
Na	0,094	0,024	0,019	0,017	0,019	0,652	0,455	0,415	0,597	
Κ	0,915	0,973	0,973	0,977	0,976	0,041	0,014	0,013	0,019	
F	0,071	0,050	0,000	0,024	0,000	0,000	0,065	0,046	0,000	
Cl	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	
FM	0,753	1,000	1,000	0,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	
Ab	9,3	2,4	1,9	1,7	1,9	67,9	46,9	41,8	58,0	
Or	90,7	97,6	98,1	98,3	98,1	4,3	1,5	1,3	1,8	
An	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	27,8	51,6	56,9	40,2	

(\*)

a : veine b : analysé très près du substrat c : analysé près du substrat d : analysé loin du substrat

	A3S14s	A3S14s	A3S14s	A3S15s	A3S15s	U3S5s	US2	US2	US2	US2
	c	b	d	b						
SiO <sub>2</sub>	55,50	59,06	53,87	61,88	61,72	63,88	45,67	63,20	61,43	47,82
TiO <sub>2</sub>	0,03	0,00	0,00	0,00	0,08	0,01	0,00	0,00	0,13	0,00
$Al_2O_3$	27,07	24,60	28,44	23,18	23,45	18,97	34,52	18,85	18,56	32,63
FeO	0,17	0,15	0,19	0,27	0,15	0,01	0,43	0,04	0,73	0,18
MnO	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,08	0,01	0,00	0,00	0,01
MgO	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,28	0,00
CaO	9,28	5,80	10,90	4,03	4,37	0,02	17,67	0,05	0,29	15,69
Na <sub>2</sub> O	6,45	7,97	5,57	8,92	8,79	1,42	1,65	1,34	1,13	3,10
K <sub>2</sub> O	0,29	0,44	0,24	0,56	0,44	14,87	0,07	14,47	14,24	0,09
F	0,00	0,48	0,16	0,67	0,00	0,37	0,00	0,33	0,03	1,27
Cl	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,06
Total	98,81	98,50	99,39	99,53	99,03	99,64	100,02	98,28	96,84	100,85
Formules of	le structure cal	culées sur b	ase de 8 oxy	ygènes						
Si	2,530	2,685	2,457	2,776	2,764	2,966	2,108	2,968	2,936	2,207
Ti	0,001	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000
Al	1,455	1,318	1,529	1,226	1,238	1,038	1,878	1,043	1,046	1,775
Fe	0,007	0,006	0,007	0,010	0,005	0,000	0,017	0,001	0,029	0,007
Mn	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,020	0,000
Ca	0,453	0,282	0,533	0,194	0,210	0,001	0,874	0,002	0,015	0,776
Na	0,571	0,702	0,492	0,776	0,763	0,128	0,147	0,122	0,105	0,277
Κ	0,017	0,025	0,014	0,032	0,025	0,881	0,004	0,867	0,868	0,005
F	0,000	0,069	0,023	0,095	0,000	0,054	0,000	0,049	0,005	0,186
Cl	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,005
FM	0,830	1,000	0,971	0,979	0,879	0,838	0,949	0,584	0,596	1,000
Ab	54,8	69,5	47,4	77,5	76,5	12,6	14,4	12,3	10,6	26,2
Or	1,6	2,5	1,3	3,2	2,5	87,3	0,4	87,5	87,9	0,5
An	43,6	28,0	51,3	19,3	21,0	0,1	85,2	0,2	1,5	73,3

	AS7c	AS7c	AS7c	A3S7c	A3S7c	AS8c	AS8c	AS8c	AS8c
			ce	ce					
SiO <sub>2</sub>	60,76	58,90	58,11	64,04	63,21	67,61	63,84	63,76	63,79
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,06	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
$Al_2O_3$	24,28	25,14	25,62	21,72	22,28	19,88	18,48	18,28	18,63
FeO	0,13	0,08	0,06	0,03	0,47	0,10	0,02	0,08	0,05
MnO	0,00	0,04	0,05	0,03	0,00	0,01	0,00	0,10	0,00
MgO	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
CaO	5,49	6,71	7,62	2,71	3,45	0,38	0,00	0,00	0,00
Na <sub>2</sub> O	9,18	8,25	7,95	10,99	9,94	12,66	2,40	2,21	2,20
K <sub>2</sub> O	0,55	0,38	0,30	0,15	0,76	0,40	14,35	14,23	14,58
F	0,11	0,25	0,55	0,49	0,00	0,00	0,00	0,39	0,53
Cl	0,02	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01	0,03	0,00
Total	100,54	99,77	100,32	100,16	100,15	101,08	99,12	99,08	98,78
Formules	de structure ca	lculées sur	base de 8 oz	xygènes					
Si	2,705	2,650	2,615	2,843	2,809	2,949	2,971	2,979	2,967
Ti	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Al	1,274	1,333	1,359	1,136	1,167	1,022	1,014	1,007	1,021
Fe	0,005	0,003	0,002	0,001	0,017	0,004	0,001	0,003	0,002
Mn	0,000	0,001	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000
Mg	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Ca	0,262	0,324	0,367	0,129	0,164	0,018	0,000	0,000	0,000
Na	0,792	0,720	0,693	0,946	0,856	1,071	0,217	0,200	0,199
Κ	0,031	0,022	0,017	0,008	0,043	0,022	0,852	0,848	0,865
F	0,015	0,036	0,078	0,069	0,000	0,000	0,000	0,058	0,078
Cl	0,001	0,001	0,000	0,000	0,002	0,001	0,001	0,003	0,000
FM	0,833	1,000	0,952	0,915	1,000	1,000	0,395	1,000	1,000
Ab	73,0	67,6	64,3	87,3	80,5	96,4	20,3	19,1	18,7
Or	2,9	2,0	1,6	0,8	4,1	2,0	79,7	80,9	81,3
An	24,1	30,4	34,1	11,9	15,4	1,6	0,0	0,0	0,0

## 2. <u>PYROXENES</u>

	R14	U3I2s	U3I2s	U3I2s	A3I5c	A3I5c	S3I1s	S3I1s	S3I1s	S3I1s
SiO <sub>2</sub>	53,02	51,08	51,22	50,49	52,02	54,13	52,52	52,51	53,34	50,49
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,00	0,08	0,08	0,07	0,00	0,45	0,03	0,00	0,03
$Al_2O_3$	0,50	0,51	0,86	0,64	0,86	0,11	1,36	0,75	0,35	2,08
FeO	7,91	14,92	13,31	16,52	9,43	1,61	7,93	8,85	8,09	10,87
MnO	0,26	0,73	0,97	0,86	0,19	0,09	0,15	0,17	0,10	0,25
MgO	13,80	8,41	9,06	7,20	12,66	17,01	12,49	12,68	13,22	11,18
CaO	23,46	24,86	24,43	24,60	24,15	25,93	23,98	24,03	24,67	24,10
Na <sub>2</sub> O	0,39	0,23	0,26	0,23	0,41	0,01	0,40	0,33	0,20	0,20
K <sub>2</sub> O	0,03	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,01	0,02	0,04	0,01
F	0,10	0,00	0,00	0,61	1,56	0,00	0,92	0,89	0,39	0,37
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00
Total	99,49	100,75	100,22	101,24	101,38	98,90	100,24	100,27	100,39	99,58
Formules de	e structure ca	lculées sur	base de 6 oz	xygènes						
Si	1,989	1,970	1,970	1,966	1,965	1,992	1,975	1,983	1,994	1,993
Ti	0,001	0,000	0,002	0,002	0,002	0,000	0,013	0,001	0,000	0,001
Al	0,022	0,023	0,039	0,029	0,038	0,005	0,060	0,033	0,015	0,094
Fe	0,248	0,481	0,428	0,538	0,298	0,050	0,249	0,279	0,253	0,348
Mn	0,008	0,024	0,032	0,028	0,006	0,003	0,005	0,006	0,003	0,008
Mg	0,772	0,484	0,520	0,418	0,713	0,933	0,700	0,713	0,736	0,638
Ca	0,943	1,027	1,007	1,026	0,977	1,022	0,966	0,972	0,988	0,989
Na	0,028	0,017	0,019	0,017	0,030	0,000	0,029	0,024	0,014	0,015
Κ	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,002	0,000
F	0,012	0,000	0,000	0,076	0,187	0,000	0,109	0,107	0,046	0,044
Cl	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000
FM	0,249	0,511	0,469	0,575	0,299	0,053	0,266	0,285	0,258	0,358
Wo	47,8	51,0	50,7	51,0	49,0	50,9	50,3	49,3	49,9	49,9
En	39,2	24,0	26,2	20,8	35,8	46,5	36,5	36,2	37,2	32,2
Fs	13,0	25,0	23,1	28,2	15,2	2,6	13,2	14,5	12,9	18,0

	S3I2s	S3I2s	S3I2s	S3I2s	S3I2s	S3I3s	S3I3s	S3I3s	S3S1s	S3S1s
$SiO_2$	51,59	51,43	50,27	51,21	53,02	50,33	50,06	50,30	53,51	52,46
TiO <sub>2</sub>	0,08	0,12	0,08	0,29	0,12	0,02	0,13	0,04	0,04	0,00
$Al_2O_3$	1,67	1,33	1,48	2,41	1,56	0,93	1,05	1,29	0,26	0,22
FeO	8,99	9,93	10,84	5,44	3,74	15,92	16,30	14,07	7,54	9,10
MnO	0,34	0,41	0,35	0,14	0,09	0,41	0,32	0,33	0,37	0,15
MgO	12,45	11,56	11,01	14,38	15,62	7,74	7,69	8,98	13,41	12,45
CaO	24,75	24,55	24,48	25,17	24,86	24,38	23,71	23,85	24,73	24,52
Na <sub>2</sub> O	0,13	0,15	0,23	0,10	0,19	0,11	0,13	0,09	0,03	0,16
$K_2O$	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00
F	1,06	0,16	0,41	0,00	0,09	0,00	0,44	0,55	0,08	0,04
Cl	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	101,07	99,65	99,16	99,06	99,29	99,84	99,84	99,51	99,98	99,11
Formules d	e structure ca	lculées sur	base de 6 ox	ygènes						
Si	1,943	1,956	1,939	1,918	1,960	1,964	1,962	1,959	1,998	1,992
Ti	0,002	0,003	0,002	0,008	0,003	0,000	0,004	0,001	0,001	0,000
Al	0,074	0,060	0,067	0,107	0,068	0,043	0,049	0,059	0,012	0,010
Fe	0,283	0,316	0,350	0,170	0,116	0,520	0,534	0,458	0,235	0,289
Mn	0,011	0,013	0,011	0,005	0,003	0,013	0,011	0,011	0,012	0,005
Mg	0,699	0,655	0,633	0,803	0,861	0,450	0,449	0,521	0,747	0,705
Ca	0,999	1,000	1,012	1,006	0,985	1,019	0,996	0,995	0,989	0,997
Na	0,009	0,011	0,017	0,007	0,013	0,008	0,010	0,007	0,002	0,012
Κ	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
F	1,126	0,019	0,051	0,000	0,011	0,000	0,055	0,068	0,010	0,005
Cl	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
FM	0,296	0,334	0,363	0,179	0,121	0,542	0,548	0,474	0,249	0,294
Wo	50,1	50,4	50,4	50,7	50,1	50,9	50,0	50,1	49,9	50,0
En	35,1	33,0	31,6	40,5	43,8	22,5	22,6	26,2	37,6	35,3
Fs	14,8	16,6	18,0	8,8	6,0	26,6	27,4	23,6	12,5	14,7

	A3S14s	A3S14s	A3S14s	A3S14s	A3S14s	A3S14s	A3S14s	A3S15s	A3S1 A	3S16c
0.0	51.06	51.10	50 50	51.50	50.50	<b>51 5</b> 0	<b>51</b> 00	50.00	<b>51</b> 40	50 <b>50</b>
S1O <sub>2</sub>	51,36	51,13	50,56	51,50	50,52	51,78	51,99	50,29	51,48	53,72
	0,11	0,00	0,08	0,06	0,23	0,14	0,07	0,10	0,04	0,12
$Al_2O_3$	0,91	0,63	0,63	0,51	1,09	0,80	0,56	0,38	0,22	2,14
FeO	11,39	12,07	13,21	11,22	12,24	9,00	9,33	16,34	11,69	8,40
MnO	0,24	0,30	0,29	0,21	0,23	0,25	0,23	0,40	0,31	0,04
MgO	10,36	10,30	9,46	10,81	10,24	12,50	12,37	8,02	10,83	18,69
CaO	23,78	23,57	23,59	23,63	23,32	23,72	23,41	21,15	21,66	13,13
Na <sub>2</sub> O	0,35	0,32	0,25	0,27	0,50	0,26	0,33	0,12	0,19	0,50
K <sub>2</sub> O	0,00	0,02	0,03	0,00	0,01	0,00	0,04	0,00	0,00	0,15
F	0,76	0,00	0,22	0,00	0,00	0,15	0,45	0,53	0,46	1,77
Cl	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
Total	99,25	98,34	98,33	98,21	98,38	98,60	98,78	97,33	96,88	98,71
Formules de s	structure cal	culées sur ba	ase de 6 oxy	/gènes						
Si	1,982	1,984	1,979	1,990	1,962	1,976	1,988	2,010	2,019	2,002
Ti	0,003	0,000	0,002	0,002	0,007	0,004	0,002	0,003	0,001	0,003
Al	0,042	0,029	0,029	0,023	0,050	0,036	0,025	0,018	0,010	0,094
Fe	0,367	0,392	0,433	0,363	0,398	0,287	0,298	0,546	0,383	0,262
Mn	0,008	0,010	0,010	0,007	0,007	0,008	0,007	0,013	0,010	0,001
Mg	0,596	0,595	0,552	0,622	0,593	0,711	0,705	0,477	0,633	1,038
Ca	0,983	0,980	0,990	0,978	0,970	0,970	0,959	0,906	0,910	0,524
Na	0,026	0,024	0,019	0,020	0,038	0,019	0,024	0,009	0,015	0,036
Κ	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000	0,000	0,007
F	0,092	0,000	0,027	0,000	0,000	0,018	0,054	0,067	0,057	0,208
Cl	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004
FM	0,386	0,403	0,445	0,372	0,406	0,294	0,303	0,540	0,383	0,202
Wo	50,3	49,6	49,9	49,7	49,3	49,1	48,7	46,6	47,0	28,7
En	30,5	30,1	27,8	31,6	30,1	36,0	35,8	24,6	32,7	56,9
Fs	19,2	20,3	22,3	18,7	20,6	15,0	15,5	28,8	20,3	14,4

	US2	US2	US2	US2	U3S2s	U3S2s	U3S2s	U3S2s	S3C1s
SiO <sub>2</sub>	52,31	52,20	45,67	46,52	54,59	55,00	54,75	54,16	55,15
TiO <sub>2</sub>	0,06	0,00	0,00	1,48	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00
$Al_2O_3$	0,38	0,25	34,52	5,97	0,05	0,04	0,04	0,05	0,23
FeO	12,63	13,30	0,43	13,46	0,00	0,06	0,12	1,18	0,63
MnO	0,40	0,37	0,01	0,18	0,07	0,05	0,23	0,51	0,10
MgO	10,42	9,62	0,01	7,99	18,26	18,37	18,30	17,10	18,37
CaO	24,12	23,81	17,67	23,32	26,74	27,23	27,13	26,75	27,40
Na <sub>2</sub> O	0,16	0,15	1,65	0,68	0,00	0,04	0,00	0,04	0,02
K <sub>2</sub> O	0,04	0,01	0,07	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01
F	0,00	0,00	0,00	0,38	1,52	0,00	0,00	0,06	0,81
Cl	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
Total	100,52	99,69	100,02	100,03	101,24	100,81	100,59	99,85	102,70
Formules de str	ucture calcu	ılées sur bas	se de 6 oxyg	gènes					
Si	1,988	2,004	1,581	1,803	1,982	1,979	1,976	1,981	1,969
Ti	0,002	0,000	0,000	0,043	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Al	0,017	0,011	1,408	0,273	0,002	0,002	0,002	0,002	0,010
Fe	0,401	0,427	0,012	0,436	0,000	0,002	0,004	0,036	0,019
Mn	0,013	0,012	0,000	0,006	0,002	0,002	0,007	0,016	0,003
Mg	0,590	0,550	0,001	0,462	0,989	0,985	0,985	0,932	0,977
Ca	0,982	0,979	0,655	0,968	1,040	1,050	1,049	1,048	1,048
Na	0,012	0,011	0,110	0,051	0,000	0,003	0,000	0,003	0,001
Κ	0,002	0,000	0,003	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001
F	0,000	0,000	0,000	0,047	0,175	0,000	0,000	0,007	0,091
Cl	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
FM	0,412	0,444	0,949	0,489	0,002	0,003	0,011	0,053	0,022
Wo	49,4	49,8	98,0	51,7	51,2	51,5	51,3	51,6	51,2
En	29,7	28,0	0,1	24,7	48,7	48,3	48,2	45,9	47,7
Fs	20,9	22,3	1,9	23,6	0,1	0,2	0,5	2,6	1,1

	S3C1s	S3C1s	S3C1s	S3C1s	S3C1s	S3C1s	S3C1s
SiO <sub>2</sub>	54,62	54,30	58,09	54,78	53,99	55,09	54,36
TiO <sub>2</sub>	0,08	0,07	0,00	0,09	0,09	0,07	0,05
$Al_2O_3$	0,10	0,38	0,22	0,48	0,72	0,07	0,62
FeO	1,03	0,72	0,97	0,90	0,74	1,04	0,88
MnO	0,12	0,08	0,02	0,00	0,06	0,09	0,10
MgO	17,73	17,99	23,99	18,05	17,52	17,73	17,75
CaO	27,19	27,21	14,90	26,90	27,52	27,76	27,55
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,06	0,04	0,05	0,00	0,08
K <sub>2</sub> O	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01
F	0,00	0,00	0,08	0,00	0,10	0,11	0,37
Cl	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	100,87	100,75	98,37	101,24	101,78	101,96	101,75
Formules of	de structure cal	lculées sur b	oase de 6 ox	ygènes			
Si	1,973	1,962	2,060	1,967	1,955	1,973	1,956
Ti	0,002	0,002	0,000	0,002	0,002	0,002	0,001
Al	0,004	0,016	0,009	0,020	0,031	0,003	0,026
Fe	0,031	0,022	0,029	0,027	0,022	0,031	0,026
Mn	0,004	0,003	0,001	0,000	0,002	0,003	0,003
Mg	0,955	0,969	1,268	0,966	0,945	0,946	0,952
Ca	1,053	1,054	0,566	1,035	1,068	1,065	1,062
Na	0,000	0,000	0,004	0,003	0,003	0,000	0,005
Κ	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
F	0,000	0,000	0,009	0,000	0,126	0,012	0,042
Cl	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
FM	0,035	0,025	0,023	0,027	0,025	0,035	0,030
Wo	51,5	51,5	30,4	51,0	52,4	52,1	52,0
En	46,8	47,3	68,0	47,6	46,4	46,3	46,6
Fs	1,7	1,2	1,6	1,3	1,2	1,7	1,4

# 3. <u>GRENATS</u>

	U3I2s	U3I2s	U3I2s	U3I2s	U3I2s	U3I2s	U3I2s	U3I2s	U3I2s	U3I2s
			ce	ce	ce	int	int	int	Pe	Pe
SiO <sub>2</sub>	36,92	36,27	36,85	36,76	36,38	36,57	36,04	36,42	36,26	36,49
TiO <sub>2</sub>	0,31	0,20	0,16	0,31	0,26	0,19	0,32	0,31	0,16	0,10
$Al_2O_3$	8,86	5,18	7,05	6,75	5,64	5,39	5,43	5,62	4,06	4,88
$Fe_2O_3$	18,77	24,03	21,95	21,61	23,46	23,92	23,44	23,62	25,11	24,32
FeO	0,59	0,00	0,35	0,00	0,32	0,00	0,35	0,41	0,00	0,00
MnO	0,61	0,31	0,42	0,26	0,40	0,31	0,39	0,31	0,29	0,38
MgO	0,25	0,16	0,16	0,20	0,17	0,14	0,19	0,16	0,14	0,15
CaO	33,58	33,54	33,92	33,77	33,79	33,46	33,46	33,56	33,85	34,08
Na <sub>2</sub> O	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,02
K <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,02	0,01	0,01	0,04	0,01
F	0,00	0,84	0,22	0,24	0,00	0,52	0,00	0,20	1,33	0,00
Cl	0,04	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01
Total	99,96	100,53	101,13	99,89	100,45	100,54	99,65	100,63	101,23	100,46
Formules de	e structure ca	lculées sur	base de 24 c	oxygènes						
Si	5,964	5,981	5,958	6,001	5,952	5,999	5,949	5,957	6,000	5,985
Ti	0,037	0,025	0,020	0,038	0,032	0,023	0,040	0,038	0,020	0,012
Al	1,688	1,006	1,343	1,298	1,087	1,041	1,056	1,084	0,792	0,944
Fe	2,282	2,981	2,671	2,654	2,888	2,953	2,912	2,907	3,127	3,001
Fe	0,080	0,000	0,047	0,000	0,044	0,000	0,048	0,056	0,000	0,000
Mn	0,083	0,044	0,058	0,035	0,055	0,043	0,054	0,043	0,040	0,053
Mg	0,059	0,039	0,038	0,048	0,042	0,035	0,046	0,038	0,034	0,037
Ca	5,813	5,924	5,876	5,908	5,922	5,880	5,919	5,880	6,002	5,990
Na	0,008	0,000	0,004	0,000	0,003	0,006	0,000	0,008	0,000	0,008
Κ	0,000	0,001	0,001	0,000	0,005	0,005	0,002	0,002	0,008	0,003
F	0,002	0,436	0,110	0,126	0,000	0,270	0,000	0,101	0,695	0,000
Cl	0,012	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,004
FM	0,733	0,528	0,733	0,424	0,701	0,552	0,690	0,723	0,545	0,585
Al	1,3	0,0	0,8	0,0	0,7	0,0	0,8	0,9	0,0	0,0
Ру	1,0	0,7	0,6	0,8	0,7	0,6	0,8	0,6	0,6	0,6
Sp	1,4	0,7	1,0	0,6	0,9	0,7	0,9	0,7	0,7	0,9
Gr	38,8	23,6	30,6	31,3	25,5	23,8	24,7	24,4	21,1	24,2
Ad	57,5	75,0	67,0	67,3	72,2	74,9	72,9	73,3	77,6	74,3

429

	U3I2s	U3I2s	U3I2s	A3I5c	S3I2s	S3I2s	S3I2s	S3I2s	S3I2s	S3I2s
	Pe				ce	ce	ce	int	int	int
SiO <sub>2</sub>	36,66	36,33	36,66	36,19	37,08	37,22	37,21	37,15	37,45	37,24
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,04	2,83	0,94	0,29	0,34	0,43	0,29	0,20	0,21
$Al_2O_3$	7,13	5,16	7,28	10,05	10,07	9,97	10,01	9,86	10,10	10,46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,69	24,05	18,99	16,16	17,01	17,09	17,27	18,48	17,95	16,95
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	1,38	1,32	0,66	0,33	0,06	0,28
MnO	0,47	0,55	0,44	0,71	0,50	0,60	0,59	0,50	0,38	0,58
MgO	0,19	0,03	0,06	0,00	0,03	0,03	0,07	0,05	0,04	0,10
CaO	34,37	33,80	34,78	34,43	33,55	33,34	33,55	33,99	33,63	33,81
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00	0,04	0,02	0,00	0,03
$K_2O$	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00
F	0,36	0,61	0,48	1,13	0,00	0,00	0,30	0,90	0,87	0,42
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	100,88	100,60	101,56	99,63	99,91	99,91	100,13	101,61	100,67	100,08
Formules	de structure ca	ulculées sur	base de 24 c	oxygènes						
Si	5,948	5,982	5,879	5,896	5,965	5,985	5,977	5,933	6,001	5,976
Ti	0,000	0,005	0,342	0,115	0,035	0,041	0,052	0,035	0,024	0,025
Al	1,362	1,001	1,376	1,929	1,909	1,890	1,895	1,856	1,907	1,979
Fe	2,648	2,980	2,292	1,981	2,060	2,068	2,087	2,221	2,164	2,047
Fe	0,000	0,000	0,000	0,000	0,186	0,177	0,089	0,044	0,008	0,037
Mn	0,065	0,076	0,060	0,099	0,068	0,082	0,080	0,068	0,052	0,079
Mg	0,047	0,007	0,012	0,000	0,000	0,000	0,013	0,005	0,000	0,010
Ca	5,974	5,963	5,976	6,010	5,784	5,744	5,774	5,815	5,774	5,812
Na	0,000	0,007	0,012	0,000	0,000	0,000	0,013	0,005	0,000	0,010
Κ	0,002	0,000	0,000	0,004	0,000	0,001	0,000	0,007	0,000	0,000
F	0,185	0,320	0,246	0,585	0,000	0,000	0,152	0,453	0,440	0,211
Cl	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
FM	0,583	0,912	0,817	1,000	0,976	0,975	0,905	0,898	0,867	0,828
Al	0,0	0,0	0,0	0,0	3,1	3,0	1,5	0,7	0,1	0,6
Ру	0,8	0,1	0,2	0,0	0,1	0,1	0,3	0,2	0,2	0,4
Sp	1,1	1,3	1,0	1,6	1,1	1,4	1,4	1,1	0,9	1,3
Gr	32,9	24,6	34,7	47,4	43,9	43,1	43,3	41,1	42,8	45,6
Ad	65,3	74,0	64,1	50,9	51,8	52,4	53,6	56,8	56,1	52,1

	S3I2s	S3I2s	S3I2s	S3I2s	S3I2s	S3I2s	S3I2s	S3I2s	S3I2s	S3I2s
	Pe	Pe	Pe		ce	Pe	ce	ce	ce	int
SiO <sub>2</sub>	37,11	37,33	36,83	36,91	34,97	35,56	36,13	35,45	37,75	37,49
TiO <sub>2</sub>	0,37	0,66	1,53	0,51	0,00	3,22	2,02	0,00	0,05	0,00
$Al_2O_3$	10,32	10,02	7,92	9,95	0,03	4,97	7,92	0,76	13,14	12,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,73	16,64	20,17	17,39	31,07	21,29	18,22	29,61	13,41	15,05
FeO	1,26	1,23	0,15	1,29	0,34	1,57	1,56	0,00	0,17	0,00
MnO	0,41	0,50	0,43	0,43	0,16	0,34	0,42	0,15	0,50	0,44
MgO	0,08	0,02	0,04	0,07	0,01	0,03	0,15	0,06	0,08	0,06
CaO	33,86	33,28	33,65	33,91	32,41	33,03	33,27	33,39	34,77	35,34
Na <sub>2</sub> O	0,01	0,00	0,04	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
F	0,04	0,00	1,09	0,26	0,00	0,08	0,00	0,25	0,37	1,25
Cl	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	100,20	99,68	101,87	100,73	99,06	100,10	99,69	99,68	100,25	101,85
Formules de	e structure ca	lculées sur	base de 24 d	oxygènes						
Si	5.948	6.001	5.917	5.917	5.982	5.853	5.883	6.006	5.964	5.924
Ti	0.045	0.080	0.185	0.062	0.000	0.399	0.247	0.000	0.006	0.000
Al	1,949	1,898	1,500	1,880	0,006	0,963	1,519	0,152	2,447	2,272
Fe	2,018	2,013	2,438	2,098	4,000	2,636	2,232	3,774	1,594	1,790
Fe	0,169	0,165	0,020	0,174	0,049	0,216	0,212	0,000	0,022	0,000
Mn	0,056	0,068	0,059	0,059	0,023	0,047	0,058	0,022	0,067	0,059
Mg	0,020	0,005	0,010	0,016	0,003	0,008	0,037	0,015	0,020	0,015
Ca	5,815	5,732	5,792	5,823	5,941	5,824	5,804	6,060	5,886	5,982
Na	0,005	0,000	0,013	0,000	0,015	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
К	0,000	0,001	0,000	0,000	0,005	0,002	0,000	0,000	0,000	0,003
F	0,023	0,000	0,553	0,131	0,000	0,041	0,000	0,136	0,184	0,625
Cl	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,003	0,001	0,000	0,000	0,000
FM	0 919	0 980	0 889	0 935	0.966	0.972	0 880	0.603	0.821	0 795
Al	2.8	2.8	0.3	2.9	0.8	3.7	3.6	0,0	0.4	0.0
Pv	03	2,0 0.1	0.2	0.3	0.0	0.1	0.6	0.2	03	0.3
Sn	0.9	1.2	1.0	1.0	0.4	0.8	1.0	0.4	11	1.0
~r Gr	45.1	43.8	32.2	42.8	0,1	21.7	35.0	6, <del>1</del>	58.2	54.4
Ad	50.8	52,2	66 <b>.</b> 3	53,1	98,8	73,7	59,9	92,9	40.0	44.3

	U3S3s	U3S3s	U3S3s	U3S3s	U3S3s	U3S3s	U3S3s	U3S3s	U3S3s	U3S3s
			ce	ce	ce	int	int	int	Pe	Pe
SiO <sub>2</sub>	37,21	37,17	37,12	37,12	36,95	36,99	34,79	36,81	36,77	37,30
TiO <sub>2</sub>	0,58	1,55	0,59	0,87	1,11	0,71	0,94	0,96	1,13	0,84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,68	9,65	9,32	9,23	8,60	8,94	8,78	9,62	9,52	9,49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,21	16,18	18,33	18,56	19,21	19,36	17,73	17,91	17,27	17,82
FeO	0,84	2,63	1,46	1,45	1,38	0,82	1,86	1,50	1,70	1,68
MnO	0,73	0,68	0,64	0,62	0,60	0,60	0,60	0,52	0,61	0,48
MgO	0,16	0,16	0,15	0,15	0,11	0,12	0,47	0,12	0,12	0,17
CaO	34,10	30,53	33,96	34,06	34,05	33,77	33,25	33,69	33,72	33,86
Na <sub>2</sub> O	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00
K <sub>2</sub> O	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,00	0,02	0,03
F	0,36	0,39	0,06	0,28	0,31	0,73	0,00	0,55	0,04	0,00
Cl	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	101,97	98,93	101,64	102,35	102,34	102,07	98,44	101,74	100,92	101,68
Formules d	le structure cal	lculées sur l	base de 24 c	oxvgènes						
Si	5,909	6,039	5,912	5,889	5,882	5,907	5,761	5,876	5,889	0,923
Ti	0,069	0,189	0,071	0,104	0,133	0,085	0,117	0,116	0,137	0,100
Al	1,812	1,847	1,750	1,725	1,612	1,682	1,714	1,810	1,796	1,777
Fe	2,175	1,978	2,197	2,216	2,301	2,326	2,209	2,151	2,082	2,130
Fe	0,112	0,357	0,194	0,192	0,184	0,109	0,258	0,201	0,228	0,224
Mn	0,098	0,093	0,086	0,083	0,081	0,081	0,085	0,070	0,083	0,065
Mg	0,037	0,039	0,035	0,036	0,026	0,029	0,117	0,029	0,029	0,040
Ca	5,802	5,314	5,795	5,789	5,807	5,778	5,898	5,763	5,787	5,760
Na	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,018	0,001	0,000
K	0,005	0,000	0,002	0,002	0,002	0,006	0,002	0,000	0,005	0,007
F	0,180	0,099	0,029	0,142	0,157	0,367	0,000	0,275	0,023	0,000
Cl	0,004	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
FM	0.850	0.920	0.888	0.884	0.910	0.867	0.746	0.903	0.914	0.879
Al	1.9	6.3	3.2	3.2	3.1	1.8	4.1	3.3	3.8	3.7
Pv	0.6	0.7	0.6	0.6	0.4	0.5	1.9	0.5	0.5	0.7
Sp	1.6	1.6	1.4	1.4	1.3	1.4	1.3	1.2	1.4	1.1
Gr	40.6	36.3	39.4	38.3	35.8	36.3	38.3	39.4	40.7	40.1
Ad	55,4	55,1	55,4	56,6	59,3	60,0	54,4	55,6	53,7	54,5

	U3S3s	U3S5s	U3S5s	SS1c	SS1c	SS1c SS1c		SS1c
	Pe							
SiO <sub>2</sub>	37,18	37,30	37,71	35,34	36,54	36,52	36,53	36,43
$TiO_2$	0,98	0,31	0,31	1,77	1,41	0,82	1,00	1,60
$Al_2O_3$	10,54	10,59	10,89	6,90	9,37	9,38	9,63	9,25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,48	16,76	16,00	20,19	17,52	18,06	17,33	18,07
FeO	1,31	1,44	1,29	1,25	0,53	0,28	1,03	0,24
MnO	0,57	0,55	0,57	0,36	0,44	0,48	0,43	0,48
MgO	0,26	0,09	0,12	0,27	0,34	0,31	0,35	0,35
CaO	34,29	33,88	33,46	34,40	35,03	34,58	34,63	35,07
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03
K <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00
F	0,25	0,18	0,00	0,00	0,15	0,33	0,01	0,61
Cl	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	101,86	101,12	100,36	100,49	101,32	100,81	100,93	102,14

Formules de structure calculées sur base de 24 oxygènes

Si	5,879	5,935	6,001	5,771	5,831	5,865	5,844	5,799
Ti	0,117	0,037	0,037	0,217	0,169	0,100	0,121	0,192
Al	1,964	1,987	2,043	1,328	1,762	1,775	1,815	1,736
Fe	1,961	2,007	1,916	2,482	2,104	2,182	2,086	2,165
Fe	0,173	0,192	0,171	0,171	0,070	0,038	0,138	0,032
Mn	0,076	0,074	0,077	0,049	0,060	0,066	0,059	0,065
Mg	0,062	0,021	0,028	0,065	0,080	0,073	0,083	0,084
Ca	5,809	5,776	5,705	6,019	5,990	5,950	5,937	5,981
Na	0,000	0,004	0,003	0,000	0,000	0,007	0,000	0,009
Κ	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,004	0,000	0,001
F	0,125	0,092	0,000	0,000	0,074	0,169	0,006	0,306
Cl	0,000	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
FM	0,801	0,927	0,899	0,773	0,618	0,586	0,704	0,535
Al	2,9	3,2	2,9	2,8	1,2	0,6	2,2	0,5
Ру	1,0	0,3	0,5	1,0	1,3	1,2	1,3	1,4
Sp	1,3	1,2	1,3	0,8	1,0	1,1	1,0	1,1
Gr	44,5	44,9	46,6	31,9	42,3	41,6	42,7	40,5
Ad	50,4	50,4	48,8	63,5	54,2	55,4	52,7	56,6

	S3I2s	S3I2s	S3I2s	S3I2s	S3I2s	ES9s	ES9s	S3S1s	S3S1s	U3S3s
	int	int	Pe	Pe	Pe	ce	Pe	ce	Pe	
SiO <sub>2</sub>	37,92	35,65	36,52	37,84	36,08	35,25	37,03	35,31	37,41	36,90
TiO <sub>2</sub>	0,18	0,10	0,19	0,04	0,04	0,08	0,04	0,00	0,07	0,86
$Al_2O_3$	13,36	0,17	4,61	13,29	3,44	0,10	7,48	0,03	10,24	10,44
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,37	31,00	25,17	13,19	26,06	31,35	21,08	30,95	17,30	16,30
FeO	0,31	0,00	0,00	0,62	0,00	0,04	0,17	0,00	0,00	1,08
MnO	0,59	0,19	0,33	0,54	0,28	0,20	0,30	0,10	0,36	0,62
MgO	0,08	0,03	0,05	0,07	0,01	0,00	0,00	0,07	0,00	0,27
CaO	34,98	33,42	34,25	35,40	34,42	33,03	34,20	32,68	34,21	33,81
Na <sub>2</sub> O	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,04
K <sub>2</sub> O	0,03	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
F	0,47	0,91	0,00	0,00	0,58	0,13	0,00	0,57	0,44	0,20
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Total	101,31	101,51	101,12	100,98	100,90	100,19	100,34	99,72	100,06	100,53
Formules of	le structure ca	alculées sur	base de 24 o	oxygènes						
Si	5,940	5,992	5,965	5,931	5,978	5,967	5,996	6,018	6,004	5,901
Ti	0,022	0,012	0,023	0,005	0,005	0,010	0,005	0,000	0,008	0,104
Al	2,466	0,033	0,887	2,454	0,671	0,020	1,427	0,007	1,937	1,968
Fe	1,576	3,920	3,094	1,555	3,250	3,992	2,569	3,968	2,089	1,962
Fe	0,040	0,000	0,000	0,082	0,000	0,005	0,023	0,000	0,000	0,144
Mn	0,078	0,027	0,045	0,071	0,039	0,029	0,042	0,015	0,049	0,084
Mg	0,020	0,008	0,012	0,015	0,002	0,000	0,000	0,018	0,000	0,065
Ca	5,869	6,018	5,993	5,944	6,110	5,990	5,993	5,967	5,883	5,794
Na	0,006	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,011
Κ	0,006	0,002	0,002	0,000	0,003	0,003	0,003	0,000	0,003	0,003
F	0,234	0,482	0,000	0,000	0,303	0,071	0,000	0,309	0,225	0,100
Cl	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000
FM	0,856	0,766	0,788	0,908	0,960	1,000	1,000	0,445	1,000	0,779
Al	0,7	0,0	0,0	1,3	0,0	0,1	0,4	0,0	0,0	2,4
Ру	0,3	0,1	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	1,1
Sp	1,3	0,4	0,7	1,2	0,6	0,5	0,7	0,2	0,8	1,4
Gr	57,9	2,0	21,8	59,0	20,0	0,0	34,6	0,2	46,2	44,7
Ad	39,8	97,4	77,2	38,3	79,4	99,4	64,4	99,2	53,0	50,4

	S2S1	S2S1	S2S1
SiO <sub>2</sub>	34,99	34,63	34,86
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00
$Al_2O_3$	0,04	0,01	0,01
$Cr_2O_3$	0,00	0,02	0,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,51	31,45	31,43
FeO	0,23	0,41	0,08
MnO	0,19	0,27	0,21
MgO	0,09	0,02	0,07
CaO	33,38	33,42	33,39
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,02	0,00
K <sub>2</sub> O	0,01	0,00	0,01
Total	100,45	100,26	100,05

Formules de structure calculées sur base de 24 oxygènes	

Si	5,918	5,884	5,920
Ti	0,000	0,000	0,000
Al	0,008	0,002	0,001
Cr	0,000	0,002	0,000
Fe	4,010	4,022	4,016
Fe	0,033	0,059	0,011
Mn	0,027	0,038	0,030
Mg	0,024	0,005	0,017
Ca	6,050	6,085	6,074
Na	0,000	0,007	0,000
Κ	0,002	0,000	0,002
FM	0,716	0,951	0,706
Al	0,5	1,0	0,2
Ру	0,4	0,1	0,3
Sp	0,4	0,6	0,5
Gr	0,6	0,8	0,8
Ad	98,1	97,5	98,3

# 4. <u>AMPHIBOLES</u>

	UI1c	UI1c	UI1c	UI1c	UI1c	UI5	UI5	UI5	BI1c	R14
						a				
$SiO_2$	42,27	45,58	45,65	49,69	49,88	49,87	47,88	45,01	43,61	51,80
TiO <sub>2</sub>	2,20	1,55	1,75	1,13	0,94	1,42	1,27	1,65	2,55	0,25
$Al_2O_3$	11,88	7,79	8,11	4,98	4,82	5,81	5,80	8,20	9,55	1,35
FeO	12,57	13,63	13,89	11,29	11,49	13,12	12,51	13,62	15,03	7,87
MnO	0,17	0,29	0,29	0,18	0,10	0,23	0,29	0,30	0,20	0,18
MgO	13,41	13,67	13,39	16,30	16,11	14,12	14,85	12,88	12,42	13,49
CaO	11,57	11,71	12,08	12,18	12,06	11,46	11,92	11,43	10,29	20,90
Na <sub>2</sub> O	1,82	1,37	1,35	1,13	1,12	1,39	1,25	1,82	1,62	0,47
K <sub>2</sub> O	0,86	0,72	0,82	0,51	0,44	0,70	0,65	0,78	1,12	0,00
F	0,54	1,43	1,02	0,98	0,64	0,34	1,28	0,33	0,89	0,92
Cl	0,11	0,17	0,16	0,11	0,11	0,19	0,10	0,25	0,35	0,00
$H_2O$	1,89	1,92	1,93	2,00	2,00	1,92	1,96	1,89	1,88	2,02
Total	99,29	99,82	100,43	100,50	99,71	99,57	99,77	98,16	99,53	99,24
Formules de	e structure ca	lculées sur	base de 23 o	oxygènes						
Si	6,304	6,824	6,779	7,221	7,275	7,072	7,096	6,795	6,577	7,634
Ti	0,247	0,174	0,196	0,123	0,103	0,161	0,141	0,188	0,289	0,028
Al	2,088	1,375	1,420	0,853	0,829	1,033	1,014	1,459	1,698	0,234
Fe	1,567	1,707	1,725	1,372	1,401	1,656	1,551	1,720	1,895	0,971
Mn	0,022	0,037	0,037	0,022	0,013	0,030	0,037	0,038	0,026	0,022
Mg	2,980	3,050	2,964	3,532	3,503	3,175	3,281	2,899	2,792	2,963
Ca	1,849	1,878	1,922	1,897	1,884	1,852	1,893	1,848	1,663	3,300
Na	0,527	0,396	0,387	0,320	0,318	0,406	0,359	0,531	0,475	0,135
Κ	0,165	0,137	0,155	0,094	0,081	0,134	0,124	0,149	0,216	0,000
F	0,253	0,677	0,479	0,452	0,295	0,164	0,599	0,155	0,425	0,428
Cl	0,027	0,042	0,041	0,028	0,027	0,050	0,026	0,064	0,090	0,000
OH	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
FM	0,348	0,364	0,373	0,283	0,288	0,347	0,326	0,378	0,408	0,251

	U3I2s	UI2s	S3I1s	S3I2s	S3I2s	S3I3s	S3I3s	S3I3s	S3I3s	S3I3s
						а		а	a	
SiO <sub>2</sub>	48,61	44,91	50,59	47,09	45,29	42,88	37,00	48,46	34,97	47,05
TiO <sub>2</sub>	1,43	1,92	0,13	0,17	0,13	0,29	0,41	0,02	0,00	0,09
$Al_2O_3$	5,62	8,91	2,38	5,21	6,14	6,76	11,63	2,12	11,34	4,22
FeO	12,04	13,59	21,47	22,79	22,92	27,05	28,82	15,58	31,16	27,09
MnO	0,20	0,34	0,14	0,22	0,13	0,11	0,18	0,39	0,15	0,20
MgO	15,15	13,59	10,03	8,39	7,85	4,06	2,74	7,56	0,96	5,30
CaO	11,90	11,31	12,01	11,76	11,49	11,97	11,73	23,95	11,53	11,90
Na <sub>2</sub> O	2,13	1,77	0,37	0,73	0,80	0,63	1,17	0,18	0,95	0,45
K <sub>2</sub> O	0,55	0,74	0,24	0,48	0,62	1,16	2,55	0,00	3,21	0,69
F	0,12	0,34	0,63	0,00	0,70	0,26	0,61	0,40	0,00	0,06
Cl	0,14	0,24	0,05	0,22	0,28	1,13	1,88	0,00	3,03	0,46
$H_2O$	1,97	1,92	1,95	1,89	1,84	1,77	1,68	1,95	1,61	1,86
Total	99,85	99,59	100,01	98,95	98,19	98,09	100,40	100,59	98,90	99,36
Si	7,108	6,678	7,655	7,267	7,130	6,989	6,129	7,374	6,051	7,409
Ti	0,157	0,215	0,015	0,020	0,015	0,036	0,051	0,002	0,000	0,011
Al	0,968	1,562	0,425	0,948	1,139	1,299	2,271	0,380	2,312	0,783
Fe	1,472	1,690	2,717	2,942	3,018	3,687	3,992	1,983	4,509	3,567
Mn	0,024	0,043	0,018	0,029	0,018	0,015	0,025	0,050	0,022	0,027
Mg	3,303	3,011	2,261	1,931	1,842	0,987	0,677	1,714	0,248	1,244
Ca	1,864	1,802	1,948	1,945	1,938	2,091	2,082	3,904	2,137	2,007
Na	0,603	0,509	0,108	0,219	0,244	0,199	0,377	0,052	0,318	0,137
Κ	0,103	0,141	0,046	0,094	0,124	0,242	0,538	0,000	0,709	0,138
F	0,056	0,160	0,303	0,000	0,351	0,137	0,317	0,193	0,000	0,028
Cl	0,036	0,060	0,014	0,057	0,075	0,313	0,528	0,000	0,889	0,122
OH	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
FM	0,312	0,365	0,547	0,606	0,622	0,790	0,856	0,543	0,948	0,743

	S3I3s	ES1s	ES1s	S3S1s	US2
SiO	45 77	46 59	49 59	48 49	47 92
TiO <sub>2</sub>	0,24	0,70	0,60	0,13	0,07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,97	7,29	5,23	3,88	2,48
FeO	26,43	12,37	11,57	22,04	15,71
MnO	0,18	0,10	0,06	0,08	0,29
MgO	5,03	14,51	16,25	9,45	9,55
CaO	11,98	12,25	12,23	11,81	20,65
Na <sub>2</sub> O	0,57	0,82	0,79	0,00	0,23
K <sub>2</sub> O	0,75	0,77	0,57	0,29	0,07
F	0,57	0,82	0,79	0,00	0,23
Cl	0,65	0,21	0,16	0,15	0,00
$H_2O$	1,83	1,93	2,00	1,91	1,94
Total	98,97	98,75	99,98	98,84	99,15

Formules de structure calculées sur base de 23 oxygènes

Si	7,295	6,959	7,234	7,432	7,331
Ti	0,029	0,079	0,065	0,015	0,008
Al	0,933	1,283	0,900	0,700	0,447
Fe	3,522	1,546	1,412	2,826	2,010
Mn	0,024	0,012	0,008	0,010	0,037
Mg	1,195	3,231	3,533	2,158	2,177
Ca	2,047	1,961	1,911	1,940	3,384
Na	0,175	0,351	0,265	0,181	0,070
K	0,153	0,147	0,107	0,057	0,015
F	0,289	0,388	0,366	0,000	0,111
Cl	0,176	0,052	0,039	0,038	0,000
OH	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
FM	0,748	0,325	0,287	0,568	0,485

# 5. <u>BIOTITE</u>

	UI1c	UI1c	UI5	F75	U3I2s	US2
$SiO_2$	34,44	35,44	36,26	36,25	36,42	35,88
$TiO_2$	4,59	4,65	5,31	5,52	4,32	3,02
$Al_2O_3$	13,53	13,62	13,26	14,10	14,03	16,45
FeO	14,27	15,97	15,41	15,87	16,82	17,61
MnO	0,13	0,11	0,09	0,00	0,09	0,13
MgO	14,41	13,98	13,92	14,48	13,57	11,13
CaO	0,08	0,16	0,00	0,00	0,01	0,53
Na <sub>2</sub> O	0,44	0,577	0,18	0,32	0,32	0,21
$K_2O$	8,69	7,86	9,58	9,70	9,57	9,53
F	2,06	1,01	1,51	0,94	0,50	2,41
Cl	0,34	0,42	0,25	0,24	0,30	0,18
$H_2O$	3,41	3,50	3,54	3,60	3,55	3,48
Total	96,38	97,28	99,32	101,03	99,50	100,55
Formules de s	structure ca	lculées sur l	base de 22 d	oxygènes		
Si	0,440	5,491	5,541	5,422	5,528	5,494
Ti	0,546	0,542	0,610	0,621	0,493	0,348
Al	2,518	5,487	2,389	2,485	2,509	2,969
Fe	1,886	2,070	1,969	1,985	2,135	2,256
Mn	0,018	0,015	0,012	0,000	0,012	0,016
Mg	3,392	3,228	3,171	3,228	3,070	2,540
Ca	0,013	0,026	0,000	0,000	0,002	0,088
Na	0,134	0,172	0,054	0,094	0,095	0,062
Κ	1,750	1,553	1,868	1,850	1,853	1,862
F	1,028	0,494	0,731	0,444	0,242	1,167
Cl	0,090	0,110	0,065	0,062	0,077	0,046
OH	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
FM	0,359	0,392	0,384	0,381	0,412	0,472
XMg	0,64	0,6	0,61	0,62	0,59	0,52
XSid	0,17	0,18	0,14	0,17	0,18	0,31
XAn	0,19	0,22	0,25	0,21	0,23	0,16
log Xf/XCl	1,05	0,65	1,05	0,85	0,49	1,4
Na/K	0,076	0,11	0,029	0,05	0,05	0,033
log Na/K	-1,11	-0,95	-1,54	-1,3	-1,3	-1,48

# 6. <u>PHLOGOPITE</u>

	A3I5c	A3S13s	A3S14s	A3S16c	A3S16c	A3S16c	AS2c	AS2c	AS2c
SiO <sub>2</sub>	37,38	37,15	34,71	39,55	38,87	38,88	39,50	40,27	39,81
TiO <sub>2</sub>	1,37	3,59	4,99	0,97	1,82	1,54	0,58	0,55	0,75
$Al_2O_3$	14,58	13,51	16,62	13,19	13,38	13,23	14,10	13,92	13,17
FeO	9,75	13,05	10,86	9,87	11,33	9,78	9,62	8,29	9,74
MnO	0,10	0,00	0,00	0,04	0,01	0,07	0,07	0,00	0,06
MgO	19,65	16,22	15,46	20,90	18,74	19,87	20,69	22,40	20,94
CaO	0,00	0,00	0,13	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
Na <sub>2</sub> O	0,15	0,18	0,30	0,24	0,28	0,17	0,17	0,34	0,20
$K_2O$	10,24	9,89	9,72	9,85	9,81	9,43	9,10	9,12	9,11
F	1,37	1,49	0,67	2,51	1,49	2,40	4,68	4,53	2,40
Cl	0,22	0,32	0,11	0,28	0,32	0,26	0,13	0,12	0,18
$H_2O$	3,58	3,56	3,51	3,69	3,64	3,64	3,69	3,76	3,70
Total	98,39	98,97	97,07	101,11	99,69	99,27	102,32	103,30	100,06
Formules de s	structure cal	lculées sur ba	ase de 22 oz	xygènes					
Si	5,602	5,630	5,263	5,806	5,775	5,798	5,804	5,812	5,859
Ti	0,154	0,409	0,570	0,107	0,203	0,173	0,064	0,060	0,083
Al	2,575	2,413	2,971	2,282	2,343	2,325	2,442	2,367	2,285
Fe	1,222	1,654	1,377	1,211	1,408	1,220	1,183	1,000	1,199
Mn	0,013	0,000	0,000	0,005	0,001	0,008	0,009	0,000	0,007
Mg	4,388	3,665	3,494	4,572	4,150	4,416	4,532	4,818	4,595
Ca	0,000	0,000	0,021	0,004	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000
Na	0,044	0,054	0,088	0,068	0,080	0,050	0,047	0,095	0,056
Κ	1,957	1,912	1,881	1,844	1,859	1,793	1,706	1,679	1,711
F	0,647	0,713	0,320	1,166	0,701	1,130	2,176	2,068	1,119
Cl	0,056	0,082	0,029	0,069	0,082	0,065	0,031	0,030	0,044
OH	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
FM	0,220	0,311	0,283	0,210	0,253	0,218	0,208	0,172	0,208
XMg	0,78	0,69	0,71	0,79	0,747	0,78	0,79	0,82	0,80
XSid	0,10	0,12	0,19	0,05	0,08	0,06	0,074	0,053	0,05
XAn	0,08	0,19	0,1	0,16	0,17	0,16	0,13	0,13	0,15
log Xf/XCl	1,06	0,94	1,04	1,22	0,93	1,24	1,84	1,84	1,4
Na/K	0,022	0,028	0,046	0,037	0,043	0,027	0,027	0,056	0,033
log Na/K	-1,65	-1,55	-1,33	-1,43	-1,36	-1,57	-1,57	-1,25	-1,48

	AS2c	AS2c	U3C4s	U3C4s				
SiO <sub>2</sub>	40,16	40,57	37,65	37,61				
$TiO_2$	0,38	0,52	3,08	3,25				
$Al_2O_3$	13,70	12,74	13,93	14,21				
FeO	7,99	10,28	8,50	8,16				
MnO	0,09	0,03	0,20	0,19				
MgO	22,38	20,79	20,73	20,31				
CaO	0,12	0,00	0,00	0,00				
Na <sub>2</sub> O	0,44	0,35	0,17	0,19				
$K_2O$	10,24	10,06	10,40	10,27				
F	4,12	3,51						
Cl	0,14	0,19						
$H_2O$	3,74	3,72	3,66	3,65				
Total	103,49	102,76	98,33	97,87				
Formules de structure calculées sur base de 22 oxygènes								
Si	5,800	5,918	5,539	5,543				
Ti	0,041	0,057	0,341	0,360				
Al	2,333	2,190	2,414	2,469				
Fe	0,965	1,254	1,046	1,005				
Mn	0,010	0,004	0,025	0,023				
Mg	4,818	4,520	4,4546	4,461				
Ca	0,019	0,000	0,000	0,000				
Na	0,122	0,098	0,048	0,054				
Κ	1,886	1,872	1,952	1,930				
F	1,880	1,617						
Cl	0,035	0,046						
OH	4,000	4,000	4,000	4,000				
FM	0,168	0,218	0,191	1,187				
XMg	0,83	0,78						
XSid	0,05	0,037						
XAn	0,12	0,18						
log XF/XCl	1,73	1,54						
Na/K	0,064	0,052						
log Na/K	-1,19	-1,28						

## 7. <u>MUSCOVITE</u>

	A3I5c	A3I5c	A3S14s	AS8c
SiO <sub>2</sub>	43,11	40,78	42,38	46,00
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,01	0,11	0,50
$Al_2O_3$	35,54	32,08	34,19	33,93
FeO	0,46	1,38	3,22	1,11
MnO	0,08	0,05	0,00	0,00
MgO	0,18	0,37	1,05	1,26
CaO	1,02	4,29	0,05	0,00
$Na_2O$	0,25	0,29	0,32	0,64
$K_2O$	9,85	8,36	10,65	10,58
F	0,47	0,00	0,75	2,02
Cl	0,04	0,05	0,02	0,01
$H_2O$	3,54	3,42	3,53	3,69
Total	94,54	91,08	96,26	99,74

Formules de structure calculées sur base de 22 oxygènes

Si	6,025	5,971	5,947	6,212
Ti	0,000	0,001	0,012	0,050
Al	5,856	5,536	5,654	5,400
Fe	0,053	0,169	0,377	0,125
Mn	0,009	0,006	0,000	0,000
Mg	0,037	0,082	0,220	0,253
Ca	0,153	0,673	0,007	0,000
Na	0,068	0,082	0,087	0,168
Κ	1,756	1,561	1,906	1,823
F	0,208	0,000	0,332	0,864
Cl	0,010	0,013	0,005	0,003
OH	4,000	4,000	4,000	4,000
FM	0,630	0,681	0,632	0,330

# 8. <u>SCAPOLITES</u>

	S3I1s	S3I1s	S3I1s	S3S1s	A3S2s	US2	US2	US2	US2	US2
	а									
SiO <sub>2</sub>	55,69	55,71	56,71	56,13	53,67	50,80	55,11	52,76	54,11	52,77
TiO <sub>2</sub>	0,07	0,03	0,00	0,04	0,00	0,00	0,01	0,04	0,00	0,00
$Al_2O_3$	22,58	22,52	22,08	22,06	23,63	25,39	23,24	24,23	23,79	24,45
FeO	0,13	0,12	0,03	0,05	0,26	0,10	0,05	0,09	0,10	0,08
MnO	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,08
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	6,80	6,38	6,11	6,31	8,44	11,47	7,47	9,02	8,70	9,40
Na <sub>2</sub> O	8,68	9,05	9,06	8,78	7,53	7,38	9,78	8,59	9,05	8,53
$K_2O$	1,60	1,55	1,65	1,42	1,41	1,17	1,20	1,23	1,11	0,97
F	0,00	0,00	0,92	0,14	0,00	0,44	0,27	0,00	0,69	0,52
Cl	2,94	3,18	3,11	3,10	2,53	1,90	2,68	2,37	2,49	2,35
$H_2O$	0,93	0,92	0,93	0,93	0,92	0,92	0,93	0,92	0,93	0,92
Total	99,42	99,47	100,62	98,96	98,41	99,57	100,76	99,25	100,97	100,06

Formules de structure calculées sur base de 47 oxygènes

Si	15,558	15,586	15,781	15,743	15,140	14,317	15,268	14,825	15,034	14,776
Ti	0,014	0,007	0,000	0,009	0,000	0,000	0,002	0,008	0,000	0,000
Al	7,433	7,424	7,241	7,294	7,857	8,433	7,587	8,022	7,789	8,067
Fe	0,031	0,029	0,008	0,013	0,062	0,025	0,011	0,021	0,022	0,018
Mn	0,000	0,000	0,008	0,003	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,018
Mg	0,001	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001
Ca	2,035	1,913	1,821	1,895	2,550	3,463	2,218	2,714	2,589	2,819
Na	4,699	4,911	4,888	4,774	4,117	4,031	5,255	4,682	4,877	4,629
Κ	0,572	0,555	0,585	0,506	0,508	0,422	0,424	0,441	0,394	0,346
F	0,000	0,000	0,808	0,123	0,000	0,388	0,234	0,003	0,611	0,464
Cl	1,391	1,505	1,466	1,474	1,207	0,907	1,257	1,129	1,172	1,113
ОН	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
% Me	28	26	25	27	36	44	28	35	33	36
FM	0,957	1,000	1,000	1,000	0,890	1,000	1,000	0,937	1,000	0,963

	US2	US2	US2
		a	
SiO <sub>2</sub>	53,76	52,79	53,88
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,11
$Al_2O_3$	24,04	24,39	23,78
FeO	0,12	0,10	0,24
MnO	0,00	0,01	0,01
MgO	0,00	0,00	0,18
CaO	8,95	9,41	7,69
Na <sub>2</sub> O	8,69	8,19	9,63
$K_2O$	1,29	1,39	1,39
F	0,00	0,35	0,78
Cl	2,39	2,31	2,77
$H_2O$	0,93	0,92	0,92

Total	100,19	99,84	101,38

Formules de structure calculées sur base de 47 oxygènes

Si	14,953	14,796	14,992
Ti	0,000	0,000	0,022
Al	7,881	8,055	7,799
Fe	0,029	0,022	0,055
Mn	0,001	0,001	0,003
Mg	0,000	0,000	0,076
Ca	2,668	2,825	2,292
Na	4,686	4,449	5,195
Κ	0,456	0,498	0,493
F	0,000	0,313	0,689
Cl	1,129	1,095	1,307
OH	2,000	2,000	2,000
% Me	34	36	30
FM	1,000	1,000	0,432

# 9. <u>EPIDOTES</u>

	A3I5c	A3S2s	A3S2s	A3S2s	A3S2s	A3S15s	A3S16c	A3S160	e A3S16c	3S16c
$SiO_2$	36,62	36,67	36,97	37,17	37,37	37,46	36,75	37,01	36,60	36,15
$TiO_2$	0,00	0,13	0,31	0,07	0,04	0,11	0,02	0,05	0,00	0,03
$Al_2O_3$	20,20	21,61	22,50	24,68	24,57	25,18	21,17	22,89	22,34	21,6
$Fe_2O_3$	16,93	15,60	13,96	11,19	11,30	11,16	16,00	13,77	14,95	15,9
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO	0,07	0,13	0,02	0,06	0,13	0,06	0,12	0,01	0,00	0,06
MgO	0,00	0,00	0,03	0,05	0,00	0,01	0,06	0,13	0,02	0,04
CaO	23,53	22,89	22,82	23,22	23,50	21,32	22,95	23,46	23,66	23,8
Na <sub>2</sub> O	0,03	0,00	0,01	0,01	0,02	0,04	0,00	0,01	0,01	0,00
$K_2O$	0,00	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,00	0,10	0,00	0,00
F	0,14	0,95	0,65	0,00	0,12	0,63	0,00	0,00	0,49	1,01
Cl	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00
$H_2O$	1,62	1,65	1,65	1,64	1,65	1,65	1,62	1,64	1,65	1,66
<b>T</b> 1	00.15	00.65	00.07	00.10	00.54	0.7.65	0.0 (0)			100.05
Total	99,15	99,65	98,96	98,13	98,74	97,65	98,69	99,07	99,74	100,25
Formules de	e structure ca	lculées sur b	oase de 25 o	xygènes						
Si	5,969	5,953	5,984	5,966	5,976	6,036	5,974	5,949	5,904	5,864
Ti	0,000	0,016	0,037	0,008	0,004	0,013	0,002	0,005	0,000	0,004
Al	3,881	4,135	4,291	4,669	4,630	4,782	4,056	4,337	4,248	4,130
Fe	2,077	1,906	1,700	1,352	1,360	1,353	1,956	1,665	1,815	1,942
Fe	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,009	0,017	0,002	0,008	0,018	0,008	0,016	0,002	0,000	0,009
Mg	0,000	0,000	0,008	0,013	0,001	0,002	0,014	0,031	0,006	0,010
Ca	4,110	3,981	3,957	3,993	4,027	3,680	3,997	4,041	4,089	4,135
Na	0,009	0,000	0,002	0,003	0,007	0,013	0,000	0,004	0,002	0,000
Κ	0,000	0,003	0,004	0,006	0,007	0,004	0,001	0,021	0,000	0,000
F	0,070	0,490	0,333	0,000	0,060	0,321	0,000	0,000	0,249	0,519
Cl	0,002	0,000	0,007	0,001	0,000	0,004	0,000	0,000	0,003	0,000
OH	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
				0.67.1	0.5-5	0.57	0.5	0.5		0
FM	1,000	1,000	0,246	0,394	0,958	0,826	0,538	0,059	0,000	0,459
% Pst	34	31	28	22	23	22	32	27	30	31

	A3S16c	U3S3s	AS7c	AS7c						
							a		a	
$SiO_2$	36,86	33,64	34,15	33,12	33,62	34,75	34,23	33,11	36,69	36,45
$TiO_2$	0,53	0,10	0,21	0,15	0,00	0,19	0,22	0,07	0,07	0,12
$Al_2O_3$	22,18	19,58	18,96	19,37	18,99	19,99	18,37	18,56	21,13	19,72
$Fe_2O_3$	14,72	14,02	16,16	13,07	15,61	15,82	17,55	16,77	16,10	16,84
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO	0,13	0,03	0,12	0,14	0,07	0,05	0,10	0,08	0,21	0,12
MgO	0,11	0,48	0,23	0,66	0,26	0,23	0,13	0,16	0,00	0,00
CaO	23,80	18,23	19,51	18,38	18,89	20,72	19,66	18,75	22,82	22,64
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$K_2O$	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,01
F	0,00	1,25	0,21	0,93	0,00	0,72	0,55	0,03	0,80	0,19
Cl	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$H_2O$	1,64	1,49	1,49	1,46	1,46	1,55	1,51	1,45	1,65	1,60
Total	99,97	88,83	91,06	87,29	88,90	94,06	92,32	88,99	99,48	97,69

Formules de structure calculées sur base de 25 oxygènes

Si	5,903	6,087	6,024	6,075	6,041	5,967	6,008	5,978	5,969	6,022
Ti	0,063	0,013	0,028	0,021	0,000	0,024	0,028	0,009	0,008	0,015
Al	4,186	4,177	3,940	4,189	4,022	4,045	3,800	3,949	4,052	3,839
Fe	1,774	1,909	2,145	1,804	2,110	2,044	2,319	2,278	1,972	2,093
Fe	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,017	0,005	0,018	0,022	0,010	0,008	0,015	0,013	0,029	0,016
Mg	0,026	0,130	0,061	0,180	10,070	0,060	0,034	0,043	0,000	0,000
Ca	4,083	3,535	3,687	3,612	3,638	3,811	3,698	3,628	3,978	4,008
Na	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Κ	0,000	0,000	0,003	0,002	0,000	0,006	0,000	0,000	0,003	0,002
F	0,000	0,718	0,119	0,539	0,000	0,394	0,306	0,017	0,413	0,101
Cl	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001
OH	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
FM	0,403	0,037	0,228	0,111	0,130	0,116	0,309	0,228	1,000	1,0
% Pst	29	31	35	30	34	34	38	37	32	35

	AS7c	AS7c
	а	
SiO <sub>2</sub>	36,58	36,94
$TiO_2$	0,44	0,20
$Al_2O_3$	17,81	22,93
$Fe_2O_3$	19,65	13,56
FeO	0,00	0,00
MnO	0,01	0,16
MgO	0,00	0,00
CaO	23,22	23,53
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,00
$K_2O$	0,01	0,01
F	0,54	0,82
Cl	0,00	0,00
$H_2O$	1,62	1,66
Total	99,88	99,83

Formules de structure calculées sur base de 250xygènes

Si	6,001	5,943
Ti	0,054	0,024
Al	3,444	4,347
Fe	2,425	1,642
Mn	0,000	0,000
Mg	0,001	0,022
Ca	4,082	4,056
Na	0,000	0,000
К	0,002	0,002
F	0,278	0,420
Cl	0,000	0,001
OH	2,000	2,000
FM	1,000	0,949
% Pst	41	27

# 10. <u>CHLORITES</u>

	UI5	BI1c	U3I2s	U3I2s	ES9s	A3S2s	U3S3s	U3S3s	U3S5s
SiO <sub>2</sub>	26,81	28,79	25,92	26,14	26,72	25,81	25,11	24,93	27,50
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,04	0,14	0,00	0,11	0,05	0,00
$Al_2O_3$	16,59	15,41	16,94	16,49	15,78	17,16	13,63	12,61	15,81
FeO	22,42	25,81	35,20	34,10	28,30	33,38	26,76	27,22	25,98
MnO	0,58	0,11	0,54	0,46	0,22	0,28	0,00	0,05	0,47
MgO	17,31	15,55	8,31	8,61	12,72	8,93	11,56	11,43	14,61
CaO	0,06	0,21	0,15	0,37	0,17	0,17	0,17	0,16	0,08
Na <sub>2</sub> O	0,02	0,05	0,02	0,04	0,02	0,00	0,04	0,06	0,00
$K_2O$	0,03	0,57	0,11	0,08	0,22	0,02	0,08	0,03	0,14
F	0,18	1,36	0,00	0,34	0,00	0,00	0,62	0,51	0,11
Cl	0,01	0,02	0,00	0,03	0,04	0,00	0,09	0,06	0,02
$H_2O$	10,12	10,34	9,78	9,75	9,86	9,71	9,09	8,97	10,07
Total	94,15	98,21	96,97	96,45	94,20	95,46	87,26	86,08	94,80
Formules	de structure ca	lculées sur l	base de 28 o	oxygènes					
Si	5,860	6,185	5,838	5,915	5,999	5,846	6,147	6,214	6,080
Ti	0,000	0,000	0,000	0,007	0,024	0,000	0,020	0,010	0,000
Al	4,273	3,902	4,497	4,399	4,176	4,581	3,932	3,705	4,108
Fe	4,099	4,638	6,629	6,454	5,314	6,323	5,479	5,674	4,790
Mn	0,108	0,020	0,102	0,089	0,041	0,053	0,000	0,011	0,087
Mg	5,638	4,981	2,790	2,906	4,256	3,015	4,219	4,245	4,801
Ca	0,014	0,047	0,036	0,089	0,041	0,040	0,045	0,043	0,019
Na	0,009	0,021	0,008	0,015	0,008	0,001	0,017	0,029	0,000
Κ	0,010	0,156	0,031	0,023	0,063	0,006	0,026	0,011	0,039
F	0,125	0,924	0,000	0,245	0,000	0,000	0,478	0,399	0,077
Cl	0,003	0,008	0,001	0,012	0,014	0,000	0,036	0,027	0,009
ОН	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000
FM	0,427	0,483	0,707	0,692	0,557	0,679	0,565	0,572	0,504

## 11. <u>SERPENTINES</u>

	S3C1s	S3C1s
SiO <sub>2</sub>	42,52	42,46
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,00
$Al_2O_3$	1,15	1,46
FeO	3,31	2,74
MnO	0,06	0,02
MgO	37,84	38,97
CaO	0,09	0,07
Na <sub>2</sub> O	0,10	0,01
$K_2O$	0,03	0,02
F	0,82	0,00
Cl	0,04	0,03
$H_2O$	12,47	12,59
Total	98,44	98,37

Formules de structure calculées sur base de 28 oxygènes

Si	8,125	8,033
Ti	0,000	0,000
Al	0,259	0,325
Fe	0,529	0,434
Mn	0,010	0,004
Mg	10,779	10,988
Ca	0,019	0,014
Na	0,038	0,004
Κ	0,007	0,004
F	0,496	0,000
Cl	0,012	0,008
OH	16,000	16,000
FM	0,048	0,038

## 12. <u>OLIVINES</u>

	A3C3s	A3C3s	A3C3s	A3C3s	A3C3s	A3C3s	A3C3s	A3C3s
SiO <sub>2</sub>	41,49	41,38	41,55	41,97	41,05	41,55	41,39	41,85
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$Al_2O_3$	0,02	0,05	0,00	0,03	0,00	0,03	0,06	0,04
FeO	4,77	6,10	6,18	4,61	7,05	6,86	6,46	3,40
MnO	0,33	0,48	0,50	0,38	0,50	0,56	0,45	0,21
MgO	53,03	51,72	51,33	53,13	49,86	50,19	50,70	53,98
CaO	0,03	0,05	0,03	0,05	0,03	0,07	0,07	0,05
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
$K_2O$	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
F	0,74	0,00	0,24	0,25	0,30	0,58	0,43	0,00
Cl	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	100,43	99,82	99,90	100,46	98,81	99,85	99,55	99,59

Formules de structure calculées sur base de 4 oxygènes

Si	0,998	1,000	1,005	1,003	1,009	1,012	1,008	1,000
Ti	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Al	0,001	0,002	0,000	0,001	0,000	0,001	0,002	0,001
Fe	0,096	0,123	0,125	0,092	0,145	0,140	0,132	0,068
Mn	0,007	0,010	0,010	0,008	0,010	0,001	0,009	0,004
Mg	1,900	1,863	1,851	1,892	1,826	1,822	1,840	1,923
Ca	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001
Na	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,002
Κ	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
F	0,056	0,000	0,019	0,019	0,023	0,045	0,033	0,000
Cl	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
FM	0,051	0,067	0,068	0,050	0,078	0,077	0,071	0,036
Fo	94,9	93,3	93,2	95,0	92,2	92,3	92,9	96,4
Fa	5,1	6,7	6,8	5,0	7,8	7,7	7,1	3,6

## 13. <u>DOLOMITE</u>

	A3S13s	A3S13s	A3S13s	SS1c	SS1c
FeO	5,76	6,45	7,04	12,21	12,31
MnO	0,55	0,39	0,3	1,26	0,90
MgO	33,61	32,2	30,61	29,08	27,02
CaO	59,4	58,72	57,98	56,13	56,57
FeO	3,26	3,71	4,12	6,95	7,15
MnO	0,31	0,22	0,17	0,71	0,52
MgO	19,03	18,52	17,94	16,57	15,70
CaO	33,64	33,78	33,99	31,99	32,84

Formules de structure calculées sur base de 2 cations (Fe2+, Mn2+, Mg2+, Ca2+)

Fe	0,088	0,100	0,111	0,187	0,193
Mn	0,008	0,006	0,004	0,002	0,014
Mg	0,951	0,920	0,897	0,828	0,785
Ca	1,210	1,210	1,220	1,150	0,980
XMg	0,475	0,448	0,414	0,414	0,392
XFe	0,035	0,040	0,074	0,074	0,077

	SS1c	SS1c	SS1c	SS1c	A3C3s	A3C3s
FeO	4,54	13,95	3,31	17,57	0,07	0,17
MnO	0,5	1,84	0,31	2,55	0,28	0,19
MgO	39,08	27,12	42,09	23,95	41,18	41,12
CaO	56,18	55,53	55,13	56,17	62,23	61,24
FeO	2,54	7,97	1,84	9,85	0,03	0,093
MnO	0,28	1,05	0,17	1,43	0,15	0,10
MgO	21,91	15,49	23,47	13,43	22,32	22,51
CaO	31,50	31,73	30,75	31,51	33,78	33,53

Fe	0,068	0,215	0,049	0,265	0,0008	0,002
Mn	0,008	0,029	0,004	0,040	0,004	0,002
Mg	1,095	0,774	1,17	0,67	1,116	1,125
Ca	1,130	1,140	1,100	1,130	1,210	1,200
XMg	0,547	0,387	0,585	0,335	0,558	0,562
XFe	0,027	0,086	0,019	0,106	0,000	0,000
	A3S3s	S3C1s	S3C1s	S3C1s		
FeO	0,55	1,19	7,56	0,9		
MnO	0,35	0,34	0,46	1,31		
MgO	27,69	44,38	37,7	42,45		
CaO	73,63	55,88	54,85	62,44		
FeO	0,30	0,65	4,22	0,47		
MnO	0,19	0,18	0,25	0,68		
MgO	15.02	24 52	21.08	22.29		
U	15,23	24,32	21,00	22,27		
CaO	15,23 40,51	24,32 30,87	30,67	32,79		

Formules de structure calculées sur base de 2 cations (Fe<sup>2+</sup>,  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ )

Formules de structure calculées sur base de 2 cations (Fe2+,  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ )

Fe	0,008	0,017	0,113	0,012
Mn	0,005	0,005	0,007	0,019
Mg	0,761	1,226	1,054	1,11
Ca	1,400	1,110	1,100	1,18
XMg	0,380	0,613	0,527	0,555
XFe	0,003	0,006	0,045	0,004

## 14. <u>CALCITE</u>

	UI5	BI1c	U3I2s	A3I5c	A3I5c	S3I1s	S3I2s
	<b>a</b> <sup>(*)</sup>						
FeO	6,04	0,4	0,11	0,28	0,06	1,57	0,00
MnO	3,01	0,34	0,23	1,00	0,09	0,8	0,19
MgO	1,31	0,11	0,00	0,00	0,00	1,06	0,00
CaO	91,72	97,29	102,57	104,29	103,20	99,60	100,46
FeO	3,32	0,23	0,06	0,15	0,03	0,85	0,00
MnO	1,65	0,19	0,12	0,53	0,04	0,43	0,10
MgO	0,72	0,06	0,00	0,00	0,00	0,57	0,00
CaO	50,54	55,76	56,06	55,56	56,1	54,37	56,14

Formules de structure calculées sur base de 2 cations (Fe2+, Mn2+, Mg2+, Ca2+)

Fe	0,089	0,006	0,001	0,004	0,0008	0,022	0,00
Mn	0,046	0,005	0,003	0,014	0,001	0,012	0,002
Mg	0,036	0,003	0,00	0,00	0,00	0,028	0,00
Ca	1,81	2,00	2,00	2,00	2,00	1,95	2,02
XMg	0,018	0,001	0,000	0,000	0,000	0,014	0,000
XFe	0,035	0,002	0,000	0,001	0,000	0,008	0,000

	<b>S3I3</b> s	S3I3s	ES9s	A3S2s
FeO	0,41	0,56	0,32	0,00
MnO	0,19	0,19	0,17	0,00
MgO	0,06	0,05	0,14	0,00
CaO	106,20	102,56	100,19	98,85
FeO	0,21	0,30	0,17	0,00
MnO	0,98	0,10	0,094	0,00
MgO	0,031	0,027	0,078	0,00
CaO	55,10	55,81	55,15	56,25

(\*) a : veine

Fe	0,005	0,008	0,004	0,00	
Mn	0,027	0,002	0,002	0,00	
Mg	0,001	0,001	0,004	0,00	
Ca	2,01	2,00	1,98	2,02	
XMg	0,000	0,000	0,002	0,000	
XFe	0,000	0,000	0,001	0,000	
	A3S15s	A3S16c	U3S3s	U3S3s	U3S5s
				a	
FeO	0,2	0,25	3,41	3,88	0,10
MnO	0,26	0,16	1,92	3,59	0,36
MgO	0,06	0,17	1,57	1,84	0,0
CaO	92,09	100,5	94,06	89,10	95,27
FeO	0,12	0,13	1,89	2,21	0,058
MnO	0,16	0,08	1,07	2,05	0,21
MgO	0,036	0,089	0,87	1,05	0,00
CaO	55,93	55,92	52,4	50,92	55,97
Formules de s	structure ca	lculées sur b	ase de 2 cat	tions (Fe <sup>2+</sup> , M	$Mn^{2+}, Mg^{2+}$

Formules de structure calculées sur base de 2 cations (Fe<sup>2+</sup>,  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ )

Formules de	structure ca	lculées sur	base de 2 cat	tions (Fe <sup>2+</sup> , N	Mn <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , O	Ca2+)
Fe	0.003	0.003	0.05	0.059	0.001	

Fe	0,003	0,003	0,05	0,059	0,001
Mn	0,004	0,002	0,029	0,057	0,005
Mg	0,001	0,004	0,043	0,052	0,00
Ca	2,01	2,01	1,88	1,83	2,01
XMg	0,000	0,002	0,021	0,026	0,000
XFe	0,001	0,001	0,020	0,023	0,000
	U3S5s	U3S5s	SS1		
FeO	0,21	0,21	2,96		
MnO	0,05	0,15	1,49		
MgO	0,02	0,12	1,90		

96,73

97,59

97,21

CaO

FeO	0,12	0,12	1,60
MnO	0,028	0,086	0,80
MgO	0,011	0,070	1,02
CaO	56,08	55,97	52,81

Formules de structure calculées sur base de 2 cations (Fe<sup>2+</sup>,  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ )

Fe	0,003	0,003	0,043
Mn	0,0007	0,002	0,022
Mg	0,0005	0,003	0,051
Ca	2,010	2,010	1,900
XMg	0,000	0,001	0,025
XFe	0,001	0,001	0,017

	U3S2s	U3S2s	U3S2s	U3S2s	A3C3s	A3C3s
FeO	0,09	0,04	0,0	0,09	0,0	0,09
MnO	0,18	0,13	0,09	0,0	0,12	0,08
MgO	0,43	0,44	0,53	0,7	1,74	2,14
CaO	103,78	95,63	104,64	99,42	100,06	101,73
FeO	0,048	0,023	0,0	0,05	0,0	0,048
MnO	0,097	0,076	0,048	0,0	0,066	0,043
MgO	0,23	0,25	0,28	0,39	0,96	1,15
CaO	55,87	55,89	55,91	55,80	54,87	55,00

Formules de structure calculées sur base de 2 cations (Fe2+,  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ )

Fe	0,002	0,0006	0,000	0,001	0,000	0,002
Mn	0,002	0,002	0,001	0,000	0,0018	0,001
Mg	0,011	0,012	0,014	0,019	0,048	0,057
Ca	2,010	2,010	2,010	2,00	1,97	1,98
XMg	0,005	0,006	0,007	0,009	0,024	0,028
XFe	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

	A3C3s	A3C3s	S3C1s	S3C1s	S3C1s
FeO	0,0	0,1	0,15	0,03	0,27
MnO	0,2	0,09	0,21	0,18	0,51
MgO	1,61	2,87	2,04	1,66	2,84
CaO	100,67	98,88	102,66	100,85	101,05
FeO	0,00	0,055	0,08	0,016	0,145
MnO	0,10	0,049	0,11	0,098	0,27
MgO	0,88	1,58	1,09	0,9	1,52
CaO	55,25	54,56	54,99	55,22	54,4
Formules de s	structure calo	culées sur b	base de 2 ca	tions (Fe <sup>2+</sup> , I	$Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+})$
Fe	0,000	0,001	0,002	0,0004	0,0039
Mn	0,0028	0,001	0,003	0,0037	0,0075
Mg	0,044	0,079	0,054	0,045	0,076
Ca	1,989	1,96	1,979	1,987	1,958
XMg	0,022	0,039	0,027	0,022	0,038
XFe	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	S3C1s				
FeO	0,06				
MnO	0,19				
MgO	1,52				
CaO	102,94				
FeO	0,032				
MnO	0,102				
MgO	0,81				
CaO	55,80				
Formules de s	structure calc	culées sur b	base de 2 ca	tions (Fe <sup>2+</sup> , I	$Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+})$
Fe	0,0008				
Mn	0,0028				
Mg	0,004				
Ca	2,008				
XMg	0,002				
XFe	0,000				
## 15. <u>SPHENE</u>

	UI1c	UI5	R14	R14	<b>R14</b>	R14	A3S15s	U3S5s	US2
				(c)	(p)				
SiO <sub>2</sub>	30,13	30,02	30,03	29,41	29,79	29,94	30,85	30,42	30,49
$TiO_2$	39,27	38,63	37,61	36,08	38,36	35,00	37,12	34,22	33,95
$Al_2O_3$	0,83	0,94	1,23	1,37	0,93	1,69	2,28	2,76	3,22
FeO	0,85	1,47	1,75	1,83	1,30	2,80	1,19	2,68	1,00
MnO	0,00	0,09	0,10	0,03	0,06	0,04	0,04	0,00	0,06
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04	0,00	0,03	0,02
CaO	28,28	28,07	27,64	26,92	27,96	27,63	24,32	28,15	28,08
Na <sub>2</sub> O	0,03	0,06	0,00	0,03	0,00	0,00	0,23	0,00	0,01
$K_2O$	0,01	0,02	0,00	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	0,03
F	0,00	0,96	1,69	1,09	1,15	1,08	0,13	2,13	1,12
Cl	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,02	0,00
$H_2O$	2,27	2,26	2,24	2,17	2,24	2,19	2,21	2,22	2,20
Total	101,67	102,52	102,30	98,93	101,83	100,40	98,47	102,63	100,20

Formules de structure calculées sur base de 20 oxygènes

Si	3,968	3,969	4,004	4,031	3,971	4,058	4,144	4,066	4,099
Ti	3,890	3,841	3,772	3,718	3,845	3,568	3,749	3,439	3,431
Al	0,129	0,147	0,194	0,221	0,146	0,270	0,362	0,435	0,511
Fe	0,094	0,163	0,195	0,209	0,145	0,317	0,134	0,300	0,112
Mn	0,000	0,010	0,011	0,003	0,007	0,005	0,005	0,000	0,007
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,007	0,000	0,006	0,004
Ca	3,991	3,976	3,949	3,953	3,992	4,012	3,500	4,031	4,044
Na	0,007	0,015	0,001	0,008	0,000	0,000	0,060	0,000	0,004
Κ	0,001	0,004	0,000	0,002	0,006	0,000	0,004	0,000	0,006
F	0,000	0,401	0,714	0,471	0,484	0,461	0,054	0,901	0,477
Cl	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,020	0,005	0,000
OH	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
FM	1,000	1,000	1,000	1,000	0,991	0,978	1,000	0,982	0,970

## 16. <u>SPINELLE</u>

A3C3s

$SiO_2$	0,00
$TiO_2$	0,19
$Al_2O_3$	63,62
$Fe_2O_3$	8,19
FeO	4,01
MnO	0,20
MgO	24,46
CaO	0,16
Na <sub>2</sub> O	0,02
K <sub>2</sub> O	0,00
F	0,00
Cl	0,00
Total	101,16

Formules de structure calculées sur base de 4 oxygènes

Si	0,000
Ti	0,003
Al	1,844
Fe	0,152
Fe	0,082
Mn	0,004
Mg	0,908
Ca	0,004
Na	0,001
Κ	0,000
F	0,000
Cl	0,000
FM	0,087

## 17. <u>TOURMALINE</u>

	AS8c	AS8c
SiO <sub>2</sub>	35,53	34,91
$TiO_2$	0,64	0,17
$Al_2O_3$	35,33	37,46
FeO	4,67	4,58
MnO	0,03	0,05
MgO	6,75	6,02
CaO	0,51	0,62
Na <sub>2</sub> O	2,53	2,46
$K_2O$	0,06	0,07
F	0,12	0,00
Cl	0,01	0,02
$H_2O$	3,13	3,12
Total	89,32	89,49

Formules de structure calculées sur base de 49 oxygènes

Si	11,490	11,235
Ti	0,156	0,041
Al	13,464	14,209
Fe	1,263	1,234
Mn	0,008	0,015
Mg	3,253	2,887
Ca	0,178	0,214
Na	1,586	1,535
Κ	0,026	0,027
F	0,126	0,000
Cl	0,006	0,013
OH	8,000	8,000
FM	0,281	0,302

## 18. <u>MAGNETITE</u>

	UI1	AS2c
SiO <sub>2</sub>	0,05	0,01
$TiO_2$	0,45	0,14
$Al_2O_3$	0,33	0,51
$Fe_2O_3$	69,12	70,54
FeO	31,95	32,24
MnO	0,09	0,03
MgO	0,05	0,04
CaO	0,00	0,05
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,00
$K_2O$	0,02	0,03
F	0,18	0,00
Cl	0,00	0,01
Total	102,24	103,60

Formules de structure calculées sur base de 32 oxygènes

Si	0,014	0,003
Ti	0,101	0,031
Al	0,117	0,179
Fe	15,664	15,744
Fe	8,048	7,997
Mn	0,024	0,008
Mg	0,021	0,017
Ca	0,000	0,017
Na	0,000	0,000
Κ	0,008	0,013
F	0,171	0,000
Cl	0,000	0,004
FM	0,997	0,998

## 19. <u>HEMATITE</u>

	UI1	BI1c	U3S3s
SiO <sub>2</sub>	0,04	0,04	0,18
TiO <sub>2</sub>	0,27	0,00	0,05
$Al_2O_3$	0,21	0,75	0,14
$Fe_2O_3$	99,71	99,58	108,52
FeO	0,39	0,43	0,05
MnO	0,00	0,06	0,06
MgO	0,00	0,02	0,01
CaO	0,01	0,44	0,06
Na <sub>2</sub> O	0,06	0,04	0,00
$K_2O$	0,03	0,00	0,01
F	0,47	0,23	0,20
Cl	0,00	0,00	0,00
Total	101,19	101,58	109,28

Formules de structure calculées sur base de 6 oxygènes

Si	0,002	0,002	0,009
Ti	0,011	0,000	0,002
Al	0,013	0,046	0,008
Fe	3,955	3,918	3,972
Fe	0,017	0,019	0,002
Mn	0,000	0,003	0,002
Mg	0,000	0,001	0,001
Ca	0,000	0,025	0,003
Na	0,006	0,004	0,000
Κ	0,002	0,000	0,001
F	0,079	0,038	0,031
Cl	0,000	0,000	0,000
FM	1,000	0,938	0,809

## **20.** <u>GOETHITE</u>

	A3S13s	U3S3s	U3S3s	U3S5s	U3S5s	SS1c	AS2c
$SiO_2$	1,91	2,14	1,72	1,74	2,30	1,81	3,01
$TiO_2$	1,40	0,15	0,00	0,21	0,04	0,19	0,20
$Al_2O_3$	0,75	1,64	0,82	1,57	1,80	0,35	0,78
FeO	86,01	89,66	92,30	90,96	89,26	89,89	88,08
MnO	0,05	0,10	0,07	0,07	0,04	0,00	0,00
MgO	0,56	0,74	0,31	0,77	0,65	0,04	1,02
CaO	0,83	0,80	0,56	0,54	0,78	0,13	1,70
Na <sub>2</sub> O	0,03	0,17	0,08	0,16	0,15	0,09	0,06
K <sub>2</sub> O	0,06	0,16	0,08	0,11	0,15	0,06	0,07
F	0,00	0,45	0,11	0,43	0,29	0,33	0,12
Cl	0,00	0,01	0,00	0,03	0,003	0,00	0,00
$H_2O$	8,04	8,33	8,26	8,34	8,31	7,96	8,41
Total	99,63	104,36	104,31	104,92	103,79	100,86	103,46

Formules de structure calculées sur base de 6 oxygènes

Si	0,141	0,151	0,124	0,123	0,163	0,136	0,213
Ti	0,078	0,008	0,000	0,011	0,002	0,011	0,011
Al	0,066	0,137	0,069	0,131	0,150	0,031	0,065
Fe	5,327	5,312	5,558	5,392	5,297	5,635	5,211
Mn	0,003	0,006	0,004	0,004	0,003	0,000	0,000
Mg	0,061	0,078	0,033	0,081	0,069	0,005	0,107
Ca	0,066	0,061	0,043	0,041	0,059	0,010	0,129
Na	0,004	0,023	0,011	0,022	0,020	0,013	0,008
Κ	0,006	0,014	0,008	0,010	0,014	0,006	0,007
F	0,000	0,101	0,026	0,096	0,064	0,078	0,027
Cl	0,000	0,001	0,000	0,003	0,003	0,000	0,000
OH	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
FM	0,989	0,986	0,994	0,985	0,987	0,999	0,980

## **21.** <u>SULFURES</u> (Py - Po - Cpy)

	AS2c	AS2c	AS2c	U3S2s	A3S16c	A3S16c	
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Fe	46,18	60,44	46,58	46,15	46,43	46,23	
Co	0,08	0,00	0,09	0,05	0,10	0,05	
Ni	0,13	0,03	0,04	0,04	0,00	0,30	
Cu	0,04	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	
Zn	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	
S	53,05	39,04	53,61	52,35	53,43	53,43	
Total	99,47	99,51	100,33	98,61	99,98	100,01	

	A3S16c	A3S15s	A3S15s	A3S14s	A3S14s	A3S14s	A3S14s	S3S1s	A3S2s
Cr	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Fe	46,27	59,41	46,30	46,14	46,13	43,22	29,14	46,52	46,16
Co	0,06	0,08	0,06	0,07	0,03	0,08	0,03	0,07	0,19
Ni	0,06	0,01	0,14	0,06	0,04	0,12	0,03	0,07	0,19
Cu	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,31	33,29	0,07	0,001
Zn	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,09	0,04	0,07	0,00
S	53,43	39,86	53,32	52,91	53,10	49,79	34,67	53,38	53,20
<b>T</b> ( 1	00.02	00.27	00.01	00.17	00.20	02 (1	07.00	100.12	00.60
Total	99,82	99,37	99,91	99,17	99,29	93,61	97,20	100,12	99,62
	A3S2s	ES9s	A3ISc	U3I2s	BI1c	S3C1s			

Cr	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
Fe	46,31	46,59	46,21	46,56	46,50	52,00
Co	0,02	0,05	0,06	0,13	0,04	0,07
Ni	0,07	0,09	0,07	0,00	0,03	0,06
Cu	0,01	0,00	0,02	0,03	0,00	0,07
Zn	0,00	0,06	0,06	0,00	0,00	0,03
S	53,26	53,48	53,03	53,57	53,08	37,34
Total	99,68	100,26	99,45	100,28	99,67	89,57

463

#### Annexe III.1: Données Thermodynamiques

#### H° J/mole MINERAUX S° J/mole.K|Vs J/bar.m Act=Ferro-Trém -10531720 691,06 28,15 -5810560 Ad=Andratite 288,27 13,23 An=Anorthite -4243040 199,30 10,08 -5150575 397,93 15,43 Bt=Annite Cz=Clinozoizite -6872843 13,62 295,27 3,70 Cal=Calcite -120920092,81 Cht=Chlorites -6872844 357,80 15,88 -3215360 143,30 6,57 Dp=Diopside 155,18 Dol=Dolomite -2324480 6,43 Ep=Epidotes -6264671 293 14,16 Gs=Grossulaire -6656700 255,50 12,53 -6233630 271,88 12,88 Gr=Grenats Ht=Hematite -826690 87,53 3,03 Hd=Hedanbergite -2867890 146,65 6,80 27,73 Hb=Hornblende -11452256 620,35 Mt=Magnetite -1120400 150,97 4,45 Or=Orthose -3967690 214,20 10,87 Pst=Pistachite -5656500 290,49 14,70 Pht=Phlogopite -6220120 318,10 14,96 Qz=Quartz -912010 41,46 2,27 Sa=Salite -3041625 144,97 6,68 Tr=Trémolite -12372792 549,69 27,32 -394070 CO2=Gaz.carb 214,07 à H2O=Eau(Vap) -242170 188,97 à 02=0xygène à 205,31 à CaO -635089 38,21 1,67 K20 -284512 122,50 3,28 MgO -601490 26,94 11,24 -272043 12 FeO 59,8

#### A- Les paramètres extensifs dans les conditions standard.

#### B- <u>Les coefficients de fugacité.</u>

T°c /P(Kb)	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9
200	0,366	0,236	0,19	0,20	0,24	0,30	0,38	0,50	0,66	0,89
250	0,86	0,54	0,43	0,45	0,51	0,62	0,77	0,97	1,25	1,62
300	1,66	1,05	0,82	0,83	0,92	1,09	1,32	1,63	2,05	2,59
350	2,763	1,752	1,35	1,35	1,48	1,71	2,03	2,46	3,03	3,75
400	4,083	2,622	2,02	1,99	2,16	2,45	2,87	3,43	4,14	5,04
450	5,416	3,594	2,78	2,73	2,93	3,29	3,80	4,47	5,33	6,40
500	6,481	4,589	3,61	3,53	3,76	4,18	4,78	5,56	6,54	7,76
550	7,259	5,528	4,45	4,35	4,61	5,10	5 <b>,</b> 77	6,65	7,75	9,09
600	7,848	6,358	5,27	5,17	5,46	6,00	6 <b>,</b> 75	7,71	8,90	10,34
650	8,297	7,057	6,03	5,95	6,28	6,86	7,67	8,70	9,97	10,50
700	8,646	7,633	6,73	6,68	7,04	7,67	8,53	9,62	10,95	12,54
800	9,137	8,487	7,89	7,95	8,39	9,10	10,04	11,22	12,63	14,29

#### b1-Coefficient de fugacité de $H_2O$ (*O*H2O x 0,1) ; (HELGESON, H.C.et KIRKHAM, D.H. 1974).

b2-0	Coefficient	de	fugacité	du	CO2	( <i>O</i> CO2);(MEL'NIK,	Υ.Ρ.	1972).

P(atm)/T(°K)	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
500	0,57	0,85	1,02	1,11	1,15	1,17	1,19	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
1000	0,63	0,95	1,16	1,29	1,34	1,37	1,38	1,38	1,37	1,37	1,37	1,37
1500	0,82	1,20	1,44	1,56	1,62	1,62	1,62	1,59	1,59	1,57	1,55	1,53
2000	1,16	1,60	1,85	1,95	2,00	1,95	1,91	1,86	1,82	1,78	1,76	1,71
3000	2,46	3,00	3,18	3,15	2,95	2,08	2,46	2,34	2,29	2,19	2,09	2,04
4000	5,49	5,60	5,60	5,18	4,67	3,89	3,55	3,31	3,16	2,95	2,75	2,63
5000	12,5	11,3	9,88	8,52	6,92	5,75	5,01	4,57	4,27	3,89	3,63	3,39
6000	28,4	22,1	17,4	13,9	10,5	8,32	7,24	6,31	5,75	5,13	4,68	4,27
7000	64,2	42,7	30,2	22,4	16,2	12,6	10,5	9,91	7,94	6,92	6,17	5,50
8000	143	81,4	51,8	35,7	24,6	18,6	15,1	12,6	10,7	9,12	7,94	7,08
9000	319	154	88,1	56,3	38,0	28,8	22,4	17,8	14,8	12,3	10,5	9,33
10000	703	289	148	80,3	56,2	41,7	31,6	24,6	20,0	16,2	13,5	11,8

#### Annexe III.2 : Rappel théorique des notions fondamentales de thermodynamiques

#### A2.1. Approximations thermodynamiques

Dans tout système fermé, la variation G de l'énergie libre de phases d'une réaction chimique est donnée par la relation :

$$\begin{split} \Delta G_{(p,T)} &= \Delta G_{(p,T)}(\text{Produits}) - \Delta G_{(p,T)}(\text{réactifs}) \\ \Delta G_{(p,T)} &= \Delta H_{(p,T)} - T \Delta S_{(p,T)} \\ & T T \\ \Delta G_{(p,T)} &= \Delta H_{(po,To)} + \Delta C_p \text{ Tof } dT - T \text{ Tof } \frac{\Delta C_P}{T} dT \\ & - T \Delta S_{(po,To)} + po\int \Delta V dp \quad (A2-1). \end{split}$$

avec

 $\Delta G_{(p,T)}$  = Variation de l'énergie libre de la réaction à p et T constants.

 $\Delta H_{(p,T)}$  = Variation de l'enthalpie de la réaction à p et T constants.

$$\Delta S_{(p,T)}$$
 = Variation de l'entropie à p et T constant.

 $H_{(po,To)}=Variation$  de l'enthalpie dans les conditions standards, c à d po = 1 bar et To = 298°K.

 $\Delta S_{(Po,To)} = Variation \quad de \quad l'entropie \quad dans \quad les \quad conditions$ standards (p et To).

 $\Delta V$  = Variation du volume à température constante.

$$= \frac{\partial G}{\partial p}$$

 $\Delta C_p$  = Variation de la capacité calorifique à pression constante. Si l'on considère que  $\Delta C_p$ = 0 (WOOD, B.J. et FRASER, D.G.1978; NORDSTROM, D.K. et MUNOZ, J.L. 1985; SALEMINK, J. 1985) l'équation (A2-1) se réduit à :

$$\Delta G_{(p,T)} = \Delta H_{(po,To)} - T \Delta S_{(po,To)} + po \int \Delta V dp$$
 (A2-2).

En l'absence de fluides intervenant ou produits par la réaction chimique, la variation du volume molaire 466 des phases solides en fonction de la pression peut être négligé. Dés lors, ne subsiste que la variation du volume due à la réaction chimique d'où :

$$\begin{array}{ccc} p & p \\ po \int \Delta Vs \ dp = \Delta Vs \ po \int \ dp = \ \Delta Vs \ (p-p_0) = \ \Delta Vs(p-1). \end{array}$$

Par conséquent, l'équation (A2-2) peut s'écrire

 $\Delta G_{(p,T)} = \Delta H_{(po,To)} - T \Delta S_{(po,To)} + \Delta Vs (p-1)$  (A2-3).

Par contre, en présence d'un fluide, la variation du volume molaire dépend fortement de la pression et de la nature du fluide. Dans ce cas, il faut ajouter le terme qui tient compte des variations de pression.

Ainsi, si le fluide est assimilé à un gaz parfait, le volume molaire initial est donné par la relation :  $V = \frac{RT}{p}$ ; R = constante des gaz parfaits

$$p$$
et  $po\int \frac{M_{TDS}}{V_{TDS}} dp = RTln \frac{X_B.\sigma_B}{X_A.\sigma_A}$ 
d'où
$$\Delta G_{(p,T)} = \Delta H_{(po,To)} - T\Delta S_{(po,To)} + \Delta Vs(p-p_0) + RTln$$

$$pMasse de la solution au moment de la dissolution du sel (A2-4).$$

Si le fluide n'est pas un gaz parfait, un facteur de correction de la pression intervient; ce facteur est le cœfficient de fugacité. La fugacité du fluide est liée à sa pression par la relation:

 $f = p. \sigma$ 

avec f = fugacité du gaz non parfait

 $\sigma$  = coefficient de fugacité

P = pression totale

d'où

 $\Delta G_{(p,T)} = \Delta H_{(po,To)} - T \Delta S_{(po,To)} + \Delta V s(p-p_0) + RT \ln f$  (A2-5).

Par ailleurs, si on considère que dans la réaction chimique interviennent deux fluides A et B:

$$cP + aA = dQ + bB$$

467

P et Q représentent les phases solides et a, b, c, et d les coefficients stoechiométrique. Si le mélange des fluides sous forme de gaz est idéal, la relation exprimant la fugacité s'écrit dans ce cas :

$$f_{A} = p.X_{A}. \sigma_{A}$$
 et  $f_{B} = p.X_{B}. \sigma_{B}$ 

avec  $X_A$  et  $X_B$  les fractions molaires respectivement des gaz A et B d'où à l'équilibre :

 $G_{(po,To)} = 0 = H_{(po,To)} - T S_{(po,To)} + Vs(p-p_0) + bRT ln f_B - aRT ln f_A$ ou

$$0 = H(Po,To) - T \quad S(po,To) + Vs(p-p_0)$$
  
+ RTln  $\frac{X_B.\sigma_B}{X_A.\sigma_A}$  (A2-6).

On peut éventuellement écrire l'équation (A2-6) en fonction des potentiels chimiques à p et T constantes.

Sachant que :

$$\mu_A = \mu_{AO} + aRT ln f_A$$

et  $\mu_{\rm B} = \mu_{\rm Bo} + bRT \ln f_{\rm B}$ 

 $\mu_A$  et  $\mu_B$  sont des potentiels chimiques respectivement des gaz A et B à p et T données.

 $\mu_{AO}$  et  $\mu_{BO}$  représente les potentiels chimiques des gaz A et B aux conditions standard. d'où à l'équilibre :

$$\Delta G_{(po,To)} = 0 = \Delta H_{(po,To)} - T \Delta S_{(po,To)} + \Delta V s(p-p_0) + b\mu_B - a\mu_A \qquad (A2-7).$$

#### A2-2 Exemples de calculs thermodynamiques

Prenant l'exemple d'une réaction chimique qui fait intervenir deux fluides, la vapeur d'H<sub>2</sub>O et l'O<sub>2</sub>. Soit la réaction suivante :

$$4Hd + 2Mt + 8Q_z + 2H_2O = 2Act + O_2$$

Au condition standard, po = 1bar et To = 298°K.  

$$\Delta H_{(po,To)} = 429340 \text{ J/mole}; \Delta S_{(po,To)} = 10,73 \text{ J/mole }^{\circ}K$$

et  $\Delta Vs_{(po,To)} = 2,04$  J/mole .bar

A l'équilibre :

 $0 = \Delta H_{(Po,To)} - T \Delta S_{(Po,To)} + \Delta Vs(p-1) + RT \ln f_{O2} - 2RT \ln f_{H_2O}.$ 

Si on considère que le mélange des gaz est idéal et que  $H_2O$  est un gaz réel. La fugacité de ce dernier est égale à :

 $f_{\text{H2O}} = p.X_{\text{H2O}} \cdot \sigma_{\text{H2O}}$ 

p étant la pression totale = 600bar dans notre cas;  $X_{H2O}$ = 0,95; R=8,31 J/mole et  $\sigma_{H2O}$  d'après les tables d'HELGESON, H.C. et KIRKHAM, D.H. (1974). d'où : log  $f_{O_2} = -19119 / T + 0,73 \ln 570.\sigma_{H2O}$ 

Par contre, si on veut représenter le diagramme des phases en fonction des potentiels chimiques, on doit utiliser l'équation (A<sub>2</sub>-7). A l'équilibre l'équation d'état pour la réaction chimique considéré devient tout simplement sous forme :

 $0 = \Delta H_{(po,To)} - T \Delta S_{(po,To)} + \Delta Vs(P-1) + \mu_{O2} - 2\mu_{H_2O}$ d'où à р = 600 bar et Т = 823°K 1bar et pour po =

on aura:

 $\mu_{O_2} = 2\mu_{H_2O} - 421731$ . J/mole

#### Annexe IV.1 : <u>Détermination des isochores</u>

Il s'agit de déterminer les paramètres d'une droite en fonction de pression, température et molalité d'après ZHANG, Y.G. et FRANTZ, D. (1987).

#### a. Pour un système binaire

p = AT + B p = Pression en bar

T = Température °C

avec:  $A = a_1 + a_2TH + 9,888.10^{-6}TH^2 + (a_3 + a_4TH)m$ 

 $m = molalité moles/kgH_2O$ 

TH = température d'homogénéisation

et  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  et  $a_4$  sont des constantes spécifiques pour chaque composés. Leurs valeurs sont données sur le tableau ci-dessous.

	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a4
H <sub>2</sub> O	2,857.10 <sup>1</sup> (7,191.10 <sup>-1</sup> )	-6,509.10 <sup>-2</sup> (2,532.10 <sup>-3</sup> )		
CaCl <sub>2</sub>	2,848.10 <sup>1</sup> (6,184.10 <sup>-1</sup> )	-6,445.10 <sup>-2</sup> (1,985.10 <sup>-3</sup> )	-4,159.10 <sup>-1</sup> (5,299.10 <sup>-1</sup> )	7,438.10 <sup>-3</sup> (1,742.10 <sup>-3</sup> )
KCl	2,846.10 <sup>1</sup> (4,337.10 <sup>-1)</sup>	-6,403.10 <sup>-2</sup> (1,397.10 <sup>-3</sup> )	-2,306.10 <sup>-1</sup> (1,679.10 <sup>-1</sup> )	3,166.10 <sup>-3</sup> (5,116.10 <sup>-4</sup> )
NaCl	2,873.10 <sup>1</sup> (4,076.10 <sup>-1</sup> )	-6,477.10 <sup>-2</sup> (1,324.10 <sup>-3</sup> )	-2,009.10 <sup>-1</sup> (1,597.10 <sup>-1</sup> )	3,186.10 <sup>-3</sup> (4,996.10 <sup>-4</sup> )

Les valeurs entre parenthèses sont des écarts types.

 $B = 6,1.10^{-3} + (2,385.10^{-1} - a_1)TH - (2,855.10^{-3} + a_2)TH^2 - a_3(TH + a_4TH^2)m$ 

#### b. Pour un mélange de plusieurs solutés, l'expression devient :

 $p = P(solution infiniment diluée) + \Sigma(\delta P/\delta mi)mi$ 

avec : P(solution infiniment diluée) =  $6,1.10^{-3} + (2,385.10^{-1}-a_1)TH - (2,855.10^{-3}+a_2)TH^2 + (a_1+a_2TH+9,888.10^{-6}TH^2)T$ 

i est l'indice de soluté envisagé,

et  $\delta P / \delta m i = -(a_{3i}TH + a_{4i}TH^2) + (a_{3i} + a_{4i}TH)T$ 

Si le mélange n'est constitué que de deux composés :

 $\delta P/\delta mi = 0$  et on retrouve l'équation du système binaire.

#### Annexe IV.2 : <u>Détermination de la pression minimale de piégeage</u>

#### a. Méthode de RODDER, E. ET BODNAR, R.J. (1980)

L'objectif est de calculer la densité du fluide aqueux à l'homogénéisation totale. Cette valeur sera ensuite portée dans la table de URUSOVA, M.A. (1975) pour les hautes températures et salinités ou les tables de POTTER, R. et BROWN, D. (1977) pour des salinités basses et moyennes. Chaque valeur de densité correspond à une pression donnée. Or la densité à l'homogénéisation totale est définie par la relation :

ρTDS =	$\frac{\text{pMasse de la solution au moment de la dissolution du sel}}{\text{Volume du sol. au moment de la dissolution du sel}} = \frac{\text{M}_{\text{TDS}}}{\text{V}_{\text{TDS}}}$	(1)
avec :		
MTDS	= Masse (H <sub>2</sub> O) + Masse(NaCl) = $1000 \text{ g} + \text{mTDS.M.M}_{NaCl}$	(2)
M.M <sub>Na</sub>	$_{C1}$ = Masse moléculaire de la halite = 58,44 gr	
mTDS	= molalité à TDS	
VTDS	$=$ VTH (1 + $\beta$ )	(3)
VTH	= Volume de la solution à TH	
	$= V_{NaCl} + V$ solution diluée	
β	= Coefficient du changement de volume de l'inclusion dû à l'expansion thermique	du minéral
	hôte, donné par SKINNER, B.J. (1966)	
V <sub>NaCl</sub>	= Volume de la halite	
	$= \nabla TH(mTDS - mTH)$	(4)
∀TH	= Volume molaire de la halite	
∀TH	$= V(1 + \alpha)$	(5)
V	= Volume molaire de la halite à 25°C	

 $= 27,015 \text{ cm}^3$  (ROBIE, R.A. 1966)

α = Coef. du changement de volume de la halite dû à l'expansion thermique. Les valeurs sont données par SKINNER, B.J. (1966).

et

V sol. saturée = 
$$\frac{\text{MTH}}{\rho \text{ TH}} = \frac{1000 + \text{mTH} \cdot \text{M NaCl}}{\rho \text{ TH}} 3$$
 (6)

avec :

MTH = Masse de la solution à TH ;

mTH = molalité à TH données par HASS, J.L. (1976)

 $\rho$ TH = densité à TH données par HASS, J.L. (1976)

donc :

$$\rho \text{TDS} = \frac{1000 + \text{mTDS} \cdot \text{M} \cdot \text{M} \text{ NaCl}}{(\text{mTDS} - \text{mTH})\overline{\text{V}}\text{TH} + \left[\frac{1000 + \text{mTH} \cdot \text{M} \cdot \text{M} \text{ NaCl}}{\rho \text{TH}}\right](1 + \beta)} g/cm^{3} 4$$
(7)

#### b. Méthode de BODNAR, R.J. 1983

L'équation pour le calcul de la densité est la suivante :

$$\label{eq:rho} \begin{split} \rho &= 0,9923 - 3,0512.10^{-2} T^2 - 2,1977.10^{-4} T^4 + 8,6241.10^{-2}.\pi - 4,1768.10^{-2} T\pi + 1,4825.10^{-2}.T^{2}.\pi + 1,4460.10^{-3}.T^3.\pi - 3,0852.10^{-9} T^8.\pi + 1,3051.10^{-2} T.\pi^2 - 6,1402.10^{-3} (T.\pi)^2 - 1,2843.10^{-3}.T.\pi^3 + 3,7604.10^{-3}.T^2.\pi^3 - 9,9594.10^{-9}.T^2.\pi^7. \end{split}$$

T = température d'homogénéisation totale en  $0^{\circ}/100$ 

 $\pi$  = salinité de la solution en poids %/10. éq. NaCl.

Cette équation polynomiale est représentée graphiquement dans un plan T-X (ci-après). Elle n'est pas valable pour des inclusions piégées à l'état critique ou précritique, car il existe des incertitudes dans les données dans ce domaine.



and the critical curve (Khaibullin et al., 1980; Sourirajan and Kennedy, 1962). Note that there is considerable disagreement between the two sources of critical curve data, particularly for salinities above about 5 weight percent NaCl.

Annexe IV.3:

**OBSERVATIONS MICROTHERMOMETRIQUES** 

# TABLEAUX IV.7 : <u>Résultat d'analyses microthermométriques des différentes formations géologiques du massif.</u> ROCHE : GRANODIORITE

#### MINERAL HOTE : QUARTZ

N° d'éch.	Taille	Répartition	% Liq aq	TDF	TFF	TDS	ТН	Eq. Pds %	Remarques
	en µm			en °C	en °C	en °C	en °C	NaCl	
UI3	7 8 7 6 5 12 10 13 18 10 14	Amas Amas Amas Amas Isolée Isolée Isolée Isolée Isolée Isolée Isolée	95 95 95 95 90 90 90 90 90 90 90	-52° -50°		342 350 330 >466 418	202 L 220 L 210 L 200 L 205 L 312 L 393 L 305 L 290 L 235 L 400 L	40,9 41,5 40,58 51,2 46,8	contient un autre solide insol. cube noir à -54°C → brunâtre,cube noir+transp. cube noir
R14	15 8 7 20 12 12 18 24 18 10 8	Isolée Amas Amas Isolée Isolée Isolée Amas Amas Amas Isolée Isolée	95 95 95 95 95 95 95 95 95 90 90 90	-47° -36° -50° -30° -30° -50° -50° -50° -50° -50° -50° -50°	-26° -28° -28° -4° -5° -24°,4 -33°,4	177 153 185 230 186	264 L 295 C 221 L 204 196 L 217 L 182 L 148 L 180 L 217 L 175 L	23 23 23 23 5,72 7,64 30,8 29,6 31,17 33,48 31,2	rectang. rouge + sel triangulaire au point critique

#### **ROCHE :** GRANODIORITE

#### **MINERAL HOTE :** QUARTZ

N° d'éch.	Taille en µm	Répartition	% Liq aq	TDF en °C	TFF en °C	TDS en °C	TH en °C	Eq. Pds % NaCl	Remarques
UI5	6	Amas	95				180 L		
	6	Amas	95				180 L		
	6	Amas	95				180 L		
	5	Amas	85				176 L		
	6	Amas	95				210 L		
	6	Isolée	95				550 L	13	
	6	Isolée	95				211 L		
	10	Isolée	95				227 L		
	5	Isolée	95				206 L		
	6	Isolée	95				200 L		
UI6c	11	Amas	95				226 L		
	7	Amas	95				223 L		
	6	Amas	95				224 L		
	10	Amas	95				225 L		
	10	Amas	95				228 L		
	6	Amas	95				223 L		
	5	Amas	95				223 L		

#### **ROCHE :** GRANODIORITE.

#### MINERAL HOTE : QUARTZ.

N° d'éch.	Taille en µm	Répartition	% Liq aq	TDF en °C	TFF en °C	TDS en °C	TH en °C	Eq. Pds % NaCl	Remarques
A19 AI6f	17 20 6 6 10 9 8 8 8 6 6 5 7 8 9	Isolée Isolée Amas Isolée Isolée Isolée Isolée Isolée Amas Amas Trainée Trainée Trainée	95 95 90 95 95 95 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90 90	-52° -61° -18° -18° -18° -18°	-30° -7° -7° -7° -7° -7°	337 388 572	420 L 220 L 215 L 414 L 390 L 368 L 342 L 425 L 190 L 200 L 235 L 244 L 246 L	40 44 6 4,3 10 10 10 10	Probablement syst NaCl- { H2O-CaCl2. Probablement deux sels. Minéral noir. Prés. d'un minéral noir. decripitation à 560°C.

## **ROCHE :** ENDOSKARN à Gr et Cpx. **MINERAL HOTE :** GRENAT.

N° d'éch.	Taille	Répartition	% Liq aq	TDF	TFF	TDS	ТН	Eq. Pds %	Remarques
	en µm			en °C	en °C	en °C	en °C	NaCl	
U3I2s	6	Isolée	95			* 500	510 L	57	oxyde de fer ? (tache noire).
	5		95						oxyde de fer ? (tache noire).
	6		95						
	4		95						
	5	Isolée	95	-52 ?			530 L ?		oxyde de fer ? (tache noire)
	6		95	-52 ?					oxyde de fer : (dene none).
	4	Isolée	95			* 520	515 L	56,1	
	10	Trainée	95						
	5	Isolée	95			540	500 L	60,9	neking down ?
	11	Isolée	95			*550	580 L	61	
									oxyde de fer ? (tache noire).

## **ROCHE :** ENDOSKARN à Gr et Cpx

#### MINERAL HOTE : CLINOPYROXENE.

N° d'éch.	Taille en µm	Répartition	% Liq aq	TDF en °C	TFF en °C	TDS en °C	TH en °C	Eq. Pds % NaCl	Remarques
U3I2s	10	Trainée	95	-62	-34		168 L	10	40% CaCl <sub>2</sub> .
	8	Trainée	95	-63	-33		164 L	10	40% CaCl <sub>2</sub> .
	8	Trainée	95	-64	-35		160 L	10	40% CaCl <sub>2</sub> .
	7	Trainée	95	-62	-30		169 L	13	37% CaCl <sub>2</sub> .
	9	Trainée	95	-63	-30		159 L	13	29% CaCl <sub>2</sub> .
	5	Trainée	95	-63	-32		167 L	12	38% CaCl <sub>2</sub> .
	5	Trainée	95	-38	-26		220 L	25	25% CaCl <sub>2</sub> .
	12	Amas	95	-38	-24		208 L	27	23% CaCl <sub>2</sub> .
	5	Amas	95	-64			230 L		Présence d'un sel.
	4	Isolée	95	-63					
	5	Amas	95	-64			132 L		
	6	Amas	95	-64			128 L		
	12	Amas	95	-64			128 L		
	6	Isolée	90	-64		271	248 L	35,88	
	8	Isolée	90			485	289 L	55,6	oxydes de fer.
	8	Isolée	90			480	250 L	51,8	
	10	Trainée	95				422 L		
	8	Trainée	95				370		
	6	Isolée	95			420	340 L	47	
	6	Isolée	95			504	340	56,8	tache rouge (Ht).

## **ROCHE :** ENDOSKARN à Gr et Cpx. **MINERAL HOTE :** QUARTZ.

N° d'éch.	Taille en µm	Répartition	% Liq aq	TDF en °C	TFF en °C	TDS en °C	TH en °C	Eq. Pds % NaCl	Remarques
U3I2s	10	Isolée	95		-10		150 L	14	
	5	Isolée	95			388	388 L	44	Minéral noir.
	6	Isolée	95	-32	-14		171 L	18,5	
	5	Amas	95		-9		115 L	12,88	
	5	Isolée	95				204 L		
	10	Isolée	95	-30	-10		160 L	14	Rectangle rouge.
	5	Amas	90		-10		120 L	14	
	8	Isolée	95		-12		175	15	
	6	Isolée	95		-9		203 L	12,88	
	5	Isolée	90		-10		165 L	14	
	5	Isolée	90				169		
	10	Isolée	95				221 L		
	6	Isolée	95				225 L		Présence d'un sel ?
	6	Isolée	95		-9	Kcl NaCl	210	12,88	
	12	Isolée	95			309/480	400 L	54	38,55% KCl.
	12	Isolée	95			480	330 L	52	
	10	Isolée	95			KCl NaCl	220 L		
	11	Isolée	95			400/>500	300 L	58	46% KCl.

## **ROCHE :** DYKE PORPHYRIQUE = ENDOSKARN à Gr et Sc. **MINERAL HOTE :** SCAPOLITE.

N° d'éch.	Taille en um	Répartition	% Liq aq	TDF en °C	TFF en °C	TDS en °C	TH en °C	Eq. Pds % NaCl	Remarques
	- F		0 <b>.</b>			017	200 X	<b>22</b> (0)	Wei
S311s	9	Amas	95			217	230 L	32,68	KCI.
	8	Amas	95			220	236 L	32,93	
	5	Amas	95			234	223 L	33,68	
	6	Amas	95			250	228 L	34,64	
	3	Isolée	95			200	227 L	31,89	Minéral hôte amph ?
	3	Isolée	95			295	250 L	37,56	Minéral hôte amph ?
	4	Isolée	95						
	9	Isolée	95			224	230 L	33	
	8	Isolée	95			300	256 L	37,91	
	14	Isolée	95			410	430 L	46,8	décrépitation.
	12	Isolée	95			368	211 L	43	décrépitation.
	12	Isolée	95			394	406 L	44,5	
	8	Isolée	95			330	316 L	40,58	
	8	Amas	95			350	317 L	41,5	
	9	Isolée	95			358	343 L	42,7	

## **ROCHE :** DYKE PORPHYRIQUE = ENDOSKARN à Gr et Sc. **MINERAL HOTE :** APATITE.

N° d'éch.	Taille	Répartition	% Liq aq	TDF	TFF	TDS	ТН	Eq. Pds %	Remarques
	en µm			en °C	en °C	en °C	en °C	NaCl	
S3I1s	7,5	Amas	95	-20	-17	264	248 L	35,5	Sel d'hydrohalite.
	6,5	Isolée	95	-20	-17	291	261 L	37,23	
	5	Isolée	95	-20	-17	260	245 L	35,25	
	4	Amas	95	-20	-16	265	242 L	35,57	
	9	Isolée	95	-20	-17	286	260 L	36,89	
	7	Amas	95	-20	-17	267	250 L	35,6	
	3,5	Amas	95	-20	-10 ?	260	245 L	35,25	
	4	Amas	95	-20	-15	288	258 L	36,91	
	5	Amas	95	-20	-17 ?	260	248 L	35,25	
	9,5	Amas	95	-20	-14	300	262 L	37,91	
	8	Amas	95	-20	-15 ?	271	255 L	35,90	

### **ROCHE :** ENDOSKARN à Cpx, Pht et Pst.

#### **MINERAL HOTE :** CALCITE (veinule).

N° d'éch.	Taille	Répartition	% Liq aq	TDF	TFF	TDS	ТН	Eq. Pds %	Remarques
	en µm			en °C	en °C	en °C	en °C	NaCl	
A3I5c	6	Trainée	95	-19	-16		235 L	20	
	5	Trainée	95	-19	-15		240 L	19,5	
	5	Trainée	95	-19	-14		274 L	18,3	
	4	Trainée	95	-19	-15		268 L	19,5	
	4	Trainée	95	-19	-13		257 L	18	
	5	Trainée	95	-19	-14		242 L	18,3	
	4,5	Trainée	95	-19	-14		239 L	18,3	
	5,5	Trainée	95	-19	-14		270 L	18,3	
	6	Trainée	95	-19	-14		238 L	18,3	
	6	Trainée	95	-19	-13		247 L	18,3	
	7	Trainée	95	-19	-14		236 L	18	
	7	Trainée	95	-19	-14		262 L	18,3	

## **ROCHE :** ENDOSKARN à Cpx, Pht et Pst.

#### **MINERAL HOTE :** CALCITE.

N° d'éch.	Taille	Répartition	% Liq aq	TDF	TFF	TDS	ТН	Eq. Pds %	Remarques
	en µm			en °C	en °C	en °C	en °C	NaCl	
A3I5c	6	Trainée	90				215 L		
	6	Trainée	90				211 L		
	5	Trainée	95				214 L		
	9	Trainée	90				209 L		
	10	Trainée	95				159 L		
	5,5	Trainée	90				210 L		
	6,5	Trainée	90				200 L		Minéral noir.

## **ROCHE :** ENDOSKARN à Cpx, Pht et Pst.

### MINERAL HOTE : Cpx.

N° d'éch.	Taille en µm	Répartition	% Liq aq	TDF en °C	TFF en °C	TDS en °C	TH en °C	Eq. Pds % NaCl	Remarques
A3I5c	8 7 5 5	Isolée Isolée Isolée Isolée	95 95 95 95				280 L		rect. rouge ou noir idem + cube de sel bordure non visible

## **ROCHE :** DYKE PORPHYRIQUE ; ENDOSKARN à Cpx et Amph. **MINERAL HOTE :** AMPHIBOLE.

N° d'éch.	Taille	Répartition	% Liq aq	TDF	TFF	TDS	ТН	Eq. Pds %	Remarques
	en µm			en °C	en °C	en °C	en °C	NaCl	
S3I3s	5	Isolée	95				201 L		Tache rouge Ht ?
	4	Trainée	95				198 L		
	2	Trainée	90				310 L		
	3	Trainée	95				210 L		
	5	Trainée	90				425 L		
	3	Trainée	90				420 L		
	2	Trainée	95				300 L		
	2	Trainée	95				164 L		
	4	Amas	90				290 L		
	3	Amas	90				315 L		
	3	Isolée	90				435 L		

## **ROCHE :** SKARNOÏDE à Pl et Cpx.

#### MINERAL HOTE : CLINOPYROXENE.

N° d'éch.	Taille	Répartition	% Liq aq	TDF	TFF	TDS	ТН	Eq. Pds %	Remarques
	en µm			en °C	en °C	en °C	en °C	NaCl	
A3S14s	5	Amas	85				346 L		minéral noir + sel
	5	Amas	85				344 L		
	5	Amas	85				354 L		tache noire Mt ?
	6	Amas	85				350 L		
	7	Amas	85				350 L		
	6	Amas	85			478	470 L	53,3	
	5	Amas	85			480	495 L	55	sel
	5	Amas	85			475	484 L	52,4	$KCl + CO_2 + minéral noir$
	3	Amas	85				250 L		

## **ROCHE :** SKARNOÏDE à Pl et Cpx.

#### MINERAL HOTE : CLINOPYROXENE.

N° d'éch.	Taille	Répartition	% Liq aq	TDF	TFF	TDS	ТН	Eq. Pds %	Remarques
	en µm			en °C	en °C	en °C	en °C	NaCl	
A3S14s	15	Amas	90				594		sel+min.noir ou CO <sub>2</sub> +min vert
	15	Amas	90				576		sel+CO <sub>2</sub> ? ou min noir
	9	Amas	90				506		sel ? + min noir ?
	15	Amas	90				>594		idem
	11	Amas	90				540 L		idem

## **ROCHE :** SKARNOÏDE à Pl et Cpx.

#### MINERAL HOTE : PLAGIOCLASE.

N° d'éch.	Taille en μm	Répartition	% Liq aq	TDF en °C	TFF en °C	TDS en °C	TH en °C	Eq. Pds % NaCl	Remarques
A3S14s	15 5 3 3	Trainée Trainée Trainée Trainée Trainée Trainée Trainée Trainée Trainée Trainée Trainée Trainée	85 85 85 85 85 85 85 85 85 85 85 85	-22 -22 -22 -22 -22 -14 -16 -15 -18 -19 -19			319 L 324 L 325 L 325 L 300 L 320 L 320 L 320 L 328 L 327 L 326 L 323 L	23 23 23 23 23 23 23 18 20 19 21 22 22	à -30° cristal blanc clathrate ?
		Trainée Trainée Trainée Trainée Trainée Trainée	85 85 85 85 85 85	-14 -16 -15 -18 -19 -19			320 L 330 L 328 L 327 L 326 L 323 L	18 20 19 21 22 22	

## **ROCHE :** SKARNOÏDE à Gr, Cpx et Sc.

#### MINERAL HOTE : CLINOPYROXENE.

N° d'éch.	Taille	Répartition	% Liq aq	TDF	TFF	TDS	ТН	Eq. Pds %	Remarques
	en µm			en °C	en °C	en °C	en °C	NaCl	
S3S1s	25	Isolée	85			324	375 L	39,69	oxydes de fer + $CO_2$ ?
	18	Isolée	85				252 L		sel ?
	24	Isolée	85				258 L		$NaCl + KCl + CO_2$ ?
						300	350 L	37,91	
						370	415 L	43,6	
						288	380 L	36,91	
						350	420 L	41,5	
						271	320 L	35,88	
						337	360 L	40	

## **ROCHE :** SKARNOÏDE à Gr, Cpx et Sc.

#### **MINERAL HOTE :** CALCITE.

N° d'éch.	Taille	Répartition	% Liq aq	TDF	TFF	TDS	ТН	Eq. Pds %	Remarques
	en µm			en °C	en °C	en °C	en °C	NaCl	
S3S1s	6,5	Trainée	95	-22	-2 ?		134 L	4	
	4	Trainée	95	-20	-1		140 L	1,2	
	4	Trainée	95	-20	-2		140 L	4	
	4	Trainée	95	-20	-2		146 L	4	
	3	Trainée	95	-20	-2		137 L	4	
	4	Trainée	95		-2		135 L	4	
	4	Trainée	95		-2		136 L	4	
	5	Trainée	95		-2		150 L	4	

#### **ROCHE :** SKARNOÏDE à Gr et Sc.

#### **MINERAL HOTE :** CALCITE.

N° d'éch.	Taille en μm	Répartition	% Liq aq	TDF en °C	TFF en °C	TDS en °C	TH en °C	Eq. Pds % NaCl	Remarques
S3S1s	3	Isolée	95	-28	25		450 L	?	reste minéral noir.
	5	Isolée	95	-28	25		440 L		reste minéral noir.
	6	Isolée	95	-28	25		430 L		
	5	Isolée	95	-28	25	400	404 L	45	
	4	Isolée	95	-28	25		401 L		
	4	Isolée	95	-28	25		380 L		
	4,5	Isolée	95	-28	25		382 L		
	4,5	Isolée	95	-28	25		381 L		
	4	Isolée	95	-28	25		400 L		
	4,5	Isolée	95	-28	25		398 L		
	5	Isolée	95	-28	25		337 L		
	5	Trainée	95				148 L		sel.
	5	Trainée	95				394 L		sel.
	4,5	Trainée	95	-42	-11		150 L	14,5	sel.
	9	Isolée	95			394	419 L	44,2	sel.
	5,5	Isolée	95				410 L		sel.
	6	Isolée	95	-42			?		sel.

## **ROCHE :** SKARNOÏDE à Gr et Cpx.

#### **MINERAL HOTE :** CHLORITE.

N° d'éch.	Taille	Répartition	% Liq aq	TDF	TFF	TDS	ТН	Eq. Pds %	Remarques
	en µm			en °C	en °C	en °C	en °C	NaCl	
ES9s	15,5	Isolée	90		-6		225 L	10	
	15	Isolée	90	-52	-6		232 L	10	rougeâtre à -52
	12	Isolée	90				229 L	10	
	6	Isolée	90		-14		220 L	18,3	
	6	Isolée	90		-14		210 L	18,3	
	15	Isolée	90		-14		211 L	18,3	
	18	Isolée	90		-14		227 L	18,3	
	10	Isolée	90		-14		231 L	18,3	
#### **ROCHE :** SKARNOÏDE à Gr, Act et Pst.

N° d'éch.	Taille	Répartition	% Liq aq	TDF	TFF	TDS	ТН	Eq. Pds %	Remarques
	en µm			en °C	en °C	en °C	en °C	NaCl	
A3S2s	20	Amas	95		-2 ?		146 L		
	10	Amas	95		-2 ?		164 L		
	10	Amas	95				150 L		
	10	Amas	95				175 L		NB : Il y a beaucoup d'inclusions qui ne contiennent
	10	Amas	95				174 L		pas de gaz.
	10	Amas	95				173 L		
	10	Amas	95				171 L		
	10	Amas	95				170 L		
	10	Amas	95				152 L		
	10	Amas	95				153 L		
	10	Amas	95				156 L		
	10	Amas	95				178 L		
	10	Amas	95				154 L		
	10	Amas	95				149 L		

# **ROCHE :** SKARNOÏDE à Pht, Pst et Cpx. **MINERAL HOTE :** CALCITE.

N° d'éch.	Taille	Répartition	% Liq aq	TDF	TFF	TDS	ТН	Eq. Pds %	Remarques
	en µm			en °C	en °C	en °C	en °C	NaCl	
A3S16c	10	Trainée	90				230 L		
	15	Trainée	95				228 L		
	9	Trainée	90				238 L		
	5	Trainée	90				226 L		
	6	Trainée	90				235 L		
	5	Trainée	90				232 L		
	6	Trainée	90				230 L		
	10	Trainée	90				228 L		
	4	Trainée	90				219 L		
	4	Trainée	90				210 L		

### **ROCHE :** SKARN à Gr.

N° d'éch.	Taille en µm	Répartition	% Liq aq	TDF en °C	TFF en °C	TDS en °C	TH en °C	Eq. Pds % NaCl	Remarques
U3S5s	11	Amas	95	-40			219 L		
	15	Amas	95	-40			216 L		
	5	Amas	95	-11	-3		225	5,2	
	6	Amas	95	-11	-4		225	5,72	
	5	Amas	95	-11	-6		218 L	10	
	6	Amas	95	-11	-6		222 L	10	
	6	Amas	95	-11?	-6?		218 L	10	
	10	Amas	95	-11?	-6?		220 L	10	
	8	Amas	95	-11?			196 L	10	
	11	Amas	95				189 L	10	
	10	Amas	95	-11	-6		215 L	10	
	9	Amas	95		-5		195 L	7,64	
	11	Amas	90		-6?			10	
	10	Amas	95		-6		225 L	10	
	4	Amas	95		-6		225 L	10	
	18	Isolée	95		+25?		226 L		
	20	Isolée	95				225 L		decrepitation.
	24	Isolée	95				256 L		

# **ROCHE :** SKARN à Gr et Pst. **MINERAL HOTE :** CALCITE (veine).

N° d'éch.	Taille	Répartition	% Liq aq	TDF	TFF	TDS	ТН	Eq. Pds %	Remarques
	en µm			en °C	en °C	en °C	en °C	NaCl	
U3S3s	10	Isolée	90				209 L		décrép. à 320°.
	12	Isolée	90				202 L		id à 370°, reste un sel.
	9	Isolée	95				200 L		
	6,5	Amas	95	-23	-10		160 L	14	
	8	Isolée	95	-23	- 9		155 L	12,88	
	5	Isolée	95	-21	-10	129	182 L	28,89	reste un solide.
	4	Amas	95	-23	- 9		150 L	12,88	
	4	Amas	95	-23	+4		155 L		
	4	Amas	95			326	274 L	40,45	
	3	Amas	95	-19			257 L		
	6,5	Amas	95	-20					
	6	Amas	95				160 L		

## **ROCHE :** SKARN à Gr et Pst.

N° d'éch.	Taille en μm	Répartition	% Liq aq	TDF en °C	TFF en °C	TDS en °C	TH en °C	Eq. Pds % NaCl	Remarques
U3S3s	10	Trainée	95	-40		254	173 L	34,85	cube transparent KCl ?
	7	Trainée	95	-40		315	195 L	39,00	idem
	8	Trainée	95	-40		274	194 L	36,10	
	5	Trainée	95	-40		300	198 L	37,91	
	9	Trainée	95	-40		302	230 L	38,00	
	8	Trainée	95	-40		268	212 L	35,75	
	7	Trainée	95	-40		301	219 L	37,87	
	5	Trainée	95	-40		310	230 L	38,63	
	6	Trainée	95	-40		270	200 L	35,88	
	5	Trainée	95	-40		265	199 L	35,57	
	4	Trainée	95	-40		262	190 L	35,31	
	5	Trainée	95	-40		270	186 L	35,88	
	6	Trainée	95	-40		271	189 L	35,90	
	5	Trainée	95	-40		270	194 L	35,88	
	6	Trainée	95	-40		272	192 L	35,93	
	5	Trainée	95	-40		269	190 L	35,84	
	5	Trainée	95	-40		264	189 L	35,41	
	5	Trainée	95	-40		266	188 L	35,61	

### **ROCHE :** SKARN à Gr et Pst.

N° d'éch.	Taille en µm	Répartition	% Liq aq	TDF en °C	TFF en °C	TDS en °C	TH en °C	Eq. Pds % NaCl	Remarques
U3S3s	10	Isolée	95	-40		226	261 L	33.29	
	10	Trainée	95	-40		230	263 L	33,48	
	6	Trainée	95	-40		222	265 L	32,95	
	5	Trainée	95	-40		230	276 L	33,48	
	4	Trainée	95	-40		224	267 L	32,97	
	7	Isolée	95	-24	-12		277 L	15	
	8	Isolée	95	-20	-10		175 L	14	
	10	Isolée	95	-20	- 7		256 L	10	
	9	Isolée	95	-22	- 5		225 L	7,64	
	10	Isolée	95	-21	- 7		307 L	10	
	8	Isolée	95	-38		220	230 L	32,93	
	11	Isolée	95	-39		220	230 L	32,93	
	9	Isolée	95				230 L		
	9	Isolée	95	-22	- 7		230 L	? 10	
	7	Isolée	95	-23	- 8		263 L	12,3	
	11	Isolée	95	-22	- 7		229 L	10	
	10	Isolée	95				305 L		
	10	Isolée	95				282 L		
	10	Isolée	95				280 L		

#### **ROCHE :** MINERAI MASSIF.

N° d'éch.	Taille en µm	Répartition	% Liq aq	TDF en °C	TFF en °C	TDS en °C	TH en °C	Eq. Pds % NaCl	Remarques
UM1c	7,5	Isolée	90			370	358 L	43,6	
	5	Isolée	90			270	294 L	35,88	
							200 L		
UM4c	20	Isolée	90	-20	-6		193 L	10	
	17	Isolée	90	-20	-6		172 L	10	
	12	Isolée	90	-20	-6		140 L	10	
							301 L		
							300 L		
							300 L		
							300 L		
							325 L		
							350 L		
							348 L		
							349 L		
							354 L		
							352 L		
							351 L		
							180 L		
							145 L		

## **ROCHE :** SCHISTO-CALCAIRE MINERALISE.

#### MINERAL HOTE : QUARTZ (veine).

N° d'éch.	Taille	Répartition	% Liq aq	TDF	TFF	TDS	ТН	Eq. Pds %	Remarques
	en µm			en °C	en °C	en °C	en °C	NaCl	
AFS2c	14	Isolée	95	-47	-10		249 L	14	
	12	Isolée	95	-47	-10		250 L	14	
	6	Isolée	95	-47	-10		259 L	14	
	5	Isolée	95		-10		220 L	14	
	4	Isolée	95	-47	-10		195 L	14	
	24	Amas	95	-20	- 5		233 L	7,64	

#### **ROCHE :** SCHISTO-CALCAIRE MINERALISE.

### **MINERAL HOTE :** CALCITE.

N° d'éch.	Taille en µm	Répartition	% Liq aq	TDF en °C	TFF en °C	TDS en °C	TH en °C	Eq. Pds % NaCl	Remarques
AFS2c	8	Amas	95	-48	-10		270 L	14	
	6	Amas	95	-48	-10		272 L	14	
	5	Amas	95	-48	-10		275 L	14	
	6	Amas	95	-48	-10		283 L	14	
	6	Isolée	95	-48	-10		286 L	14	
	8	Isolée	95		-10		286 L	14	
	4	Isolée	95	-67			220 L		

### **ROCHE :** SCHISTO-CALCAIRE MINERALISE.

N° d'éch.	Taille	Répartition	% Liq aq	TDF	TFF	TDS	ТН	Eq. Pds %	Remarques
	en µm			en °C	en °C	en °C	en °C	NaCl	
AFS3c	10	Isolée	95				266 L		
	7	Isolée	95				225 L		
	5	Isolée	95				355 L		
	10		95				365 L		

#### **ROCHE :** CALCAIRE MARNEUX.

N° d'éch.	Taille	Répartition	% Liq aq	TDF	TFF	TDS	TH	Eq. Pds %	Remarques
	en µm			en °C	en °C	en °C	en °C	NaCl	
AFC1c	21	Amas	95	-27	-11		173 L	15,6	
	25	Amas	95	-27	-10		204 L	14	tache brune
	25	Isolée	95	-27	-10		157 L	14	
	35	Isolée	95	-27	-10		210 L	14	

#### **ROCHE :** MARBRE.

N° d'éch.	Taille en µm	Répartition	% Liq aq	TDF en °C	TFF en °C	TDS en °C	TH en °C	Eq. Pds % NaCl	Remarques
UC6	15	Trainée	95	-20	-6		145 L	10	
	10	Trainée	95	-21	-5		145 L	7,64	
	5	Trainée	95	-20	-5		148 L	7,64	
	7	Trainée	95	-20	-4		154 L	5,72	
	17	Trainée	95	-20	-2		150 L	4	
	6	Trainée	95	-20	-3		144 L	5,2	
	6	Trainée	95	-20	-2		142 L	4	
	5	Trainée	95	-20	-5		145 L	7,64	
	5	Trainée	95	-20	-4		160 L	5,72	
	6	Trainée	95	-20	-6		154 L	10	
	4	Trainée	95	-20	-5		150 L	7,64	
	5	Trainée	95	-20	-4		153 L	5,72	
	6	Trainée	95	-20	-2		152	4	
	6	Trainée	95	-20	-6		146 L	10	
	7	Trainée	95	-20	-5		148 L	7,64	
	6	Trainée	95	-20	-6		150 L	10	
	7	Trainée	95	-20	-5		158 L	7,64	

#### **ROCHE :** MARBRE.

N° d'éch.	Taille en µm	Répartition	% Liq aq	TDF en °C	TFF en °C	TDS en °C	TH en °C	Eq. Pds % NaCl	Remarques
UC6/	7	Amas	95	-5	7		160 L		cristal transparent.
	5	Amas	95	-5	8		220 L		tache noire.
	5	Amas	95	-5	7		142 L		
	4	Amas	95	-5	7		156 L		
	4	Amas	95	-5	7		154 L		
	4	Amas	95	-5	7		155 L		
	9	Trainée	95				183 L		reste cristaux verts.
	4	Trainée	95	-5	7?		220 L		sel ? reste tache noire.
	7	Trainée	95	-5	12?		136 L		
	6	Trainée	95	-5	10?		162 L		
	6	Trainée	95	-5	8?		160 L		
	5	Trainée	95	-5	7?		159 L		
	8	Trainée	95	-5			154 L		
	9	Trainée	95	-5			129 L		
	5	Trainée	95	-5			130 L		
	6	Trainée	95	-5			128 L		
	6	Trainée	95	-5			129 L		
	5	Trainée	95	-5			130 L		
	5	Trainée	95	-5			132 L		

#### ROCHE : MARBRE.

#### MINERAL HOTE : CALCITE (veine).

N° d'éch.	Taille en µm	Répartition	% Liq aq	TDF en °C	TFF en °C	TDS en °C	TH en °C	Eq. Pds % NaCl	Remarques
S2C1c	5	Trainée	95				142		
	4	Trainée	95				132		
	4	Trainée	95				130		
	4	Trainée	95				130		
	4	Trainée	95				130		
	4	Trainée	95				140		
	4	Trainée	95				136		

**ROCHE :** MARBRE à TREMOLITE et DIOPSIDE.

N° d'éch.	Taille en µm	Répartition	% Liq aq	TDF en °C	TFF en °C	TDS en °C	TH en °C	Eq. Pds % NaCl	Remarques
U3S2s	25	Isolée	95				172 L		
	7	Isolée	95				185 L		
	6	Amas	95				190 L		
	5	Amas	95				180 L		
	7	Amas	95				178 L		
	6	Amas	95				179 L		
	6	Amas	95				183 L		
	6	Amas	95				170 L		
	7	Amas	95				184 L		

#### **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

A

- AGAR, J. (1957) Les gîtes minéraux et l'industrie minière de la zone Nord du Maroc Rapport n° 594/S.E.G.M. Maroc, (inédit).
- AHRENS, L.H., PINSON, W.H. et KEARNS, M. (1959) Association of rubidium and potassium and their abundance in igneous rocks and meteorites Geochim. Cosmo. Acta., 15, pp. 284-304.
- AISSA, M. (1987) Reconstitution dans système de paléocirculations hydrothémales et ces conséquences métallogéniques : le discrit de chassieres (Massif Central Français).-Thèse,I.N.P.L./E.N.S.G.App.Pros.Min/CNRS.,257p
- ALABASTER, T., PEARCE, J.A., ET MALPAS, J. (1983) The volcanic stratigraphy and petrogenesis of the Oman ophiolite complexe.-Cont.Min.Petr.,81, pp.168-183.
- ALLEGRE, C.J. et BENOTHMANE, D. (1980) Isotopic relationship in granitoid rocks and continental crust development : a chemical approach to orogenesis Nature, Londres, 286, pp. 335-342.
- ANDERSON, G.M. (1973) The hydrothermal transport and deposition of galena and sphalerite near 100 ℃ - Eco. Géol., 68, pp. 480-492.
- ANDRIEUX, J. et MATTAUER, M. (1973) Précisions sur un modèle explicatif de l'arc de Gibraltar -Bull. Soc. Géol. Fr. (7), XV, p. 115-118.
- ANDRIEUX, J. (1967) Métamorphisme épizonal et tectoniques superposés dans le sillon externe de la chaîne alpine d'Afrique du Nord : l'unité de Kétama (Rif, Maroc) C.R. Acad. Sc., Paris, 267, n° 7 ; p. 890-893.
- ANDRIEUX, J. (1971) La structure du Rif central Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc, nº 235, 155 p.
- ANDRIEUX, J. (1968) Sur le caractère "post-tectonique" de la mise en place des nappes "rifaines" (Rif, Maroc) - C.R. Somm. Soc. Géol. FR;, n° 7, p. 252-253, Paris.
- **ARNOLD, R.G. et REICHEN, L.E.** (1962) *Measurement of the metal content of naturally occuring metal* - *deficient, hexagonal pyrrhotite by an X-ray spacing method* - Am. Min, 47, pp.105-111.
- ARNOLD, R.G. (1962) Equilibrium relations between pyrrhotite and pyrite from 325 to 743 ℃ Eco. Geol. 57, pp. 72-90.
- AUBOUIN, J. (1977) Méditerranée orientale et Méditerranée occidentale : esuisse d'une comparaison du cadre alpin Bull. Soc. Géol. Fr., (7), t. 19, n° 3, p. 421-435.
- AUTRAN, A., FONTEILLES, M. et GUITARD, G. (1970) Relations entre les intrusions de granitoïdes, l'anatexie et le métamorphisme régional considérées principalement du point de vue du rôle de l'eau : cas de la chaîne hercynienne des Pyrénées orientales - Bull. Soc. Géol. Fr., (7), XII, n° 4, p. 673-731.

- AUZENDE, J.M., BONNIN, J. et OLIVET, J.L. (1973) *The origin of the western Mediterranean basin* J. Géol. Soc. Lond., 129 pp. 607-620.
- AUZENDE, J.M., BONNIN, J. et OLIVET, J.L. (1975) *La marge nord-africaine considérée comme une marge active* Bull. Soc. Géol. Fr., (7) XVII, p. 486-495.

- **BALDWIN, S.A. et PEARCE, J.A.** (1982) *Discrimination of productive and non productive porphyritic Intrusions in the Chilean Andes* - Eco. Géol. Vol. 77, pp. 664-674
- BARKER, W.W. et PARKS, T.C. (1986) The thermodynamics properties of pyrrhotite and pyrite : a reevaluation - Geoch. Cosno. Acta., 50, pp. 2185-2194
- BARNES, H.L. (1979) Solubilities of ore minerals In Barnes, H.L., ed. Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd ed. New-York, Wiley, pp. 404-460
- **BARNES, H.L. et CZAMANSKE, G.K.** (1967) *Solubilities and transport of ore minerals* In Geochemistry of ore deposits, Barnes, H.L. ed. New-York, Holt, Rinehart and Winston, pp. 334-381
- **BARTON, P.B. et SKINNER, B.J.** (1979) *Sulfide mineral stabilities* In Geochemistry of hydrothermal ore deposit (ed. H.L. Barnes), John Wiley and sons, pp. 278-403
- **BARTON, P.B. et SKINNER, B.J.** (1967) *Sulfide mineral stabilities* in Barnes H.L. (ed). Geochemistry of hydrothermal ore deposits, Holt. Rinehart and Winston, N.Y. pp. 278-403
- BARTON, P.B., BETHKE, P.M. et ROEDDER, E. (1977) Environment of ore deposit in the Creede minilg district, San Juan Mountains, Colorado : III. Progress toward interpretation of the chemistry of the ore forming fluid for the OH vein Eco. Geol., 72, pp. 1-25
- **BAYER, R., LE MOUËL, et LE PICHON, X.** (1973) Magnetic anomaly pattern in the western Mediterranean - Earth plan, Sc. Lett., 19, (2), pp. 168-176
- BEANE, R.E. (1974) Biotite stability in porphyry copper environment Eco. Geol., Vol. 69, pp. 241-256
- BECKINSAL, R.D. (1979) Granite magmatisme in the tin belt of south-east Asia In : Atherton M.P. et Tarney, J. eds., Origine of granite batholiths. Geochemical evidence : Orpington, Shiva, Pub. Ltd, pp. 34-44
- BERNOUILLI, D. et LE MOINE, M. (1980) Birth and early evolution of the Tethys : the overall situation
  In : Géologie des chaînes alpines issues de la Téthys Mém. BRGM n° 115, Orléans, pp. 168-179
- **BEZMEN, N.I., TIKHOMIROVA, V.I. et KOSOGOVA, V.P.** (1975) Pyrite-pyrrhotite geothermometer : partition of nickel and cobalt -Geokhiniya, 5, pp. 700-714
- BIJU-DUVAL, B., DERCOURT, J. et LE PICHON, X. (1976) La genèse de la Méditerranée La Recherche, 7, (71), p. 811-822

- BISCHOFF, J.L., RADTKE, A.S. et ROSENBAUER, R.J.(1981) Hydrothermal alteration of graywacke bybrine and seawater : roles of alteration and chloride complexing on metal solubilisation at 200 ℃ and 350 ℃ - Eco. Geol., 76, pp. 659-676
- BLUMENTHAL, M. (1932) Quelques observations stratigraphiques et tectoniques sur le Haut Kert Bull. Soc. Géol. Fr., n° 5, t. II, pp. 553-573
- **BLUNDY, J.D. et HOLLAND, T.J.B.** (1990) *Calcic omphibole equilibria and a new amphiboleplagioclase geothermometer* - Contr. Min. Petrol., 104, pp. 208-224
- BOCTOR, N.Z., POPP, R.K. et FRANTZ, J.D. (1980) Mineral solution equilibria IV solubilities and the thermodynamic properties of FeCl<sub>2</sub> in the system Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-HCl - Geochim. Cosmo. Acta., 44, pp. 1509-1518
- **BODNAR, R.J.** (1983) A method of calculating fluid inclusion volumes based on vapor bubble diameters and P-V-T-X properties of inclusions fluids - Econ. Geol., 78, pp. 534-542
- **BONINI, W.E., LOOMIS, T.P. et ROBERTSON, J.D.** (1973) *Gravity anomalies ultramafic intrusions and tectonics of the region around the strait of Gibraltar* - J. Geophys. Res., 78, pp. 1372-1382
- **BORISENOK, L.A. et SAUKOV, A.A.** (1960) *Geochemical of gallium* -Intern. Geol. Congress, 21th Coppenhagen, Rept. session, Norden Part 1, 96 p.
- BOUILLIN, J.P. 51986° \_Le bassin maghrébin : une ancienne limite entre l'Europe et l'Afrique à l'ouest des Alpes - Bull. Soc. Géol. Fr., (8), II, pp. 547-558
- **BOURGEOIS, J.** (1977) D'une étape géodynamique majeure dans la genèse de l'arc de Gibraltar : hispanisation des flyschs rifains au Miocène inférieur - Bull. Soc. Géol. Fr. (7), XIX, 5, pp. 1115-1119
- BOWERS, T.S. et HELGELSONS, H.C. (1983) Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of non-ideal mixing in the system H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl fluids at high pressures and temperature Geoch. Cosmo. Acta. 47, pp. 1247-1275
- BOWMAN, J.R., PARRY, W.T., KROPP, W.P., KRUER, S.A. (1987) Chemical and isotopic evolution of hydrothermal solutions at bingham, Utah -Eco. Geol., 82, pp. 395-428
- **BOWMAN, J.R. et ESSENE, E.J.** (1982) *P*-*T*-*XCO*<sub>2</sub> *Conditions of contact metamorphism in the black butte aureole, Elkorn, Montana* Am. Jour. Sci., Vol. 282, pp. 311-340
- BOWMAN, J.R., O'NEIL, J.R. et ESSENE, E.J. (1985) Contact skarn formation at Elkarn, Montana II : Origin and evolution of C\_O\_H skarn fluids - Am. J. Sci., 285, pp. 621-660

**BOWMAN, J.R. et ESSENE, E.J.** (1984) - Contact skarn formation at Elkhorn, Montana, I : P-T component activity conditions of early skarn formation - Am. Jour. Sci., 284, pp. 597-650

BRADY, J.B. (1975) - Chemical components and diffusion - Am. Jour. Sc., 275, pp. 1073-1088

- BRIMHALL, G.H. (1977) Early fracture controlled disseminated mineralization at Butte, Montana Econ. Géol. 72, pp. 37-59
- BRIMHALL, G.H. et CREAR, D.A. (1987) Orefluids : Magmatic to supergene Rev. Mineralogy, V. 17, pp. 236-322
- BRIMHALL, G.H., AGEE, C. et STOFFREGEN, R. (1985) *The hydrothermal conversion of hornblende to biotite* - Can. Min. Vol. 23, pp. 369-379
- BROCK, K.J. (1972) Genesis of garnet hill skarn, Calaveras country, California Geol. Soc. Amer. Bull., 83, pp. 3391-3404
- **BUDARAVI, S.** (1983) *Rock mechanics in mining practice* S. Africa Inst. Mini. MMetall. Monograph. Series, 5, 282 p.
- BURNHAM, C.W. et OHMOTO, H. (1980) Late stage processes of felsic magmatism In Ishihara, S and Takenouchi, S., ed., Granitic magmatism and related mineralization. Soc. Mini. Geol. Japan, Spec., 8, pp. 1-11
- BURNHAM, C.W. (1967) Hydrothermal fluids at the magmatic stage, in Geochemistry P. Abelson, éd., New-York, Wiley, pp. 377-396
- **BURNHAM, C.W.** (1972) *The energy of explosive volcanic eruptions* Earth Min. Sci. (The Pennsylvania State University), 41, pp. 69-70
- BURNHAM, C.W. et DAVIS, N.F. (1971) The role of H<sub>2</sub>O in silicate melts. I. P.V.T. relations in the system NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-H<sub>2</sub>O to 10 kilobars and 1000 ℃ Am. J. Sci., 270, pp. 54-79
- **BURNHAM, C.W.** (1979) *Magmas and hydrothermal fluids* In H.L. BARNES, ed., Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd ed., J. Wiley and sons, New-York, pp. 71-136
- **BURRUS, R.C. et HOLLISTER, L.S.** (1979) Evidence from fluid inclusions for a paleothermal gradient at the geothermal test wells sites, Los Alamos, New Mexico Volc. Geoth. Res., 5, pp. 163-177
- **BURRUS, R.C.** (1981) Analysis of phase equilibria in CO-H-S fluid inclusions Mineral Assoc. Can. Short course handbook 6, pp. 39-74

**BURT, D.M.** (1972) - *Mineralogy and geochemistry of Ca-Fe-Si skarn deposits* - Inpublished P.H. thesis, Harvard University, 200 p.

- CAMBEL, B. et JARKOVSKY, J. (1968) Geochemistry of nickel and cobalt in pyrrhotines of different genetic types Int. Geol. Congress, Geochemistry, Prague, 6, pp. 169-183
- CAMERON, M. et GIBBS, G.V. (1973) The crystall structure and bonding of fluor-tremolite : a comparaison with hydroxyl tremolite Am. Min., 58, pp. 879-888
- CANN, J.R. (1970) *Rb*, *Sr*, *Y*, *Zn and Nb in some ocean floor basaltic rocks* Earth planet. Sci. Lett. 10, pp. 7-11
- CARMICHAEL, I.S.E., TURNER, F.J. et VERHOOGEN, J. (1974) Igneous petrology New-York, Mc Graw-Hill, 739 p.
- CARON, S. (1973) Grandes zones d'anomalies de la pesanteur dans le bassin méditerranéen et ses bordures. Détails pour la région de Gibraltar - C.I.E.S.M., Rapport scientifique, 22, pp. 31-33
- CATHLES, L.M. (1977) An analysis of the cooling of intrusives by ground-water convection which includes boiling Eco. Geol, 72, pp. 804-826
- **CATTANEO, G.** (1991) Evolution sédimentaire et paléogéographique du jurassique supérieur et du crétacé basal de l'avant-pays rifaain oriental (Maroc) Bull. Soc. Géol. Fr., t. 162, n° 1, pp. 69-78
- CHAPELL, B.W. (1978) Granitoïds from the Moonbi district, New England, E. Australia J. Geol. Soc. Austr., V. 25, pp. 267-283
- **CHATTERJEE, N.D.** (1967) *Experiment on the phase transition calcite* + *wollastonite* + *epidote* = grossular-andratite +  $CO_2$ +  $H_2O$  Contr. Min. Petr., 14, pp. 114-122
- CHENG, W. et GREENWOOD, H.J. (1990) Topological construction of nets internary (n+3) phases multisystems, with application to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Can. Min., 28, pp. 305-320
- CHEVALIER, J.P. (1961) Recherches sur les Madréporaires et les formations récifales miocènes de la Méditerranée occidentale - Mem. Soc. Geol. France, XL, 93, 562 p.
- CHOKROUNE, P., LE PICHON, X, SEGURET, M. et SIBUET, J.C. (1973) Bay of Biscay and Pyrenees - Earth plan. Sc. Lett., 18, pp. 109-118
- CHOU, I.M. et EUGSTER, H.P. (1977) Solubility of magnetite in supercritical chloride solutions Am. J. Sci., 277, pp. 1296-1314

- CHOUBERT, G., HOTTINGER, L, MARCAIS, J. et SUTER, G. (1964) Stratigraphie et micropaléontologie du Néogène au Maroc septentrional - Instituto "Lucas Mallada", C.S.I.C., Madrid, 9, pp. 229-257
- CIPRIANI, C., SASSI, F.P. et SCOLARI, A (1971) Metamorphic white micas : definition of paragenetic fields Schweiz. Min. Petro. Mitt, 51 pp. 259-302
- CIRAC, P. et PEYPOUQUET, J.P. (1983) Paléioenvironnements néogènes dans les bassins océaniques ibéro-marocains, relations péaléohydrologiques Méditerranée-Atlantique - Oceanologica Acta, 6, pp. 147-156
- CLEMENS, J.D. (1984) Water contents of silicate to intermediate magmas Lithos, 17, pp. 273-287
- CLEMENS, S.J. et VIELZEUF, D. (1987) Constraints on melting and magma production in the crust -Earth. Planet. Sci. Let., Amsterdam, 86, pp. 287-306
- CLEMENS, J.D. et WALL, V.J. (1981) Origine and crystallization of some peraluminous (S. type) granitic magmas Can. Min., 19, pp. 111-132
- CLYNNE, M.A. et POTTER, R.W. (1977) Freezing point depression of synthetic brines Geol. Soc. Am. Abst., 9, 930 p.
- **COCHERIE, A.** (1984) Interaction manteau-croûte : son rôle dans la genèse d'associations plutoniques calco-alcalines, contraintes géochimiques, éléments en traces et isotopes du strontium et de l'oxygène - thèse d'état, Univ. de Rennes I
- COOPER, J.R. (1957) Metamorphism and volume lasses in carbonate rocks near Johnson Camp, Coshise country, Arizona Geol. Soc. Amer. Bull., 68, pp. 577-610
- COTTA, B.V. (1864) Erzlagerstätten in Banat und in Serbien Vienna, Ed. W. Braunmüller, 105 p.
- COX, S.F., ETHERIDGE, M.A. et WALL, V.J. (1986) The role of fluids in syntectonic mass transport, and thez localization of metamorphic vein-type ore deposits - Ore. Geol. Rev., 2, pp. 65-86
- **CRAWFORD, M.L.** (1981) *Phase equilibria in acquus fluid inclusions : in short course in fluid inclusions* - Mineral Assoc. Can. short course handbook, 6, pp. 75-100
- **CREAR, D.A. et BARNES, H.L.** (1976) *Ore solution chemistry, V* : *solubilities of chalcopyrite and chalcocite asemblages in hydrothermal solution at 200-350* ℃ Eco. Geol., 71, pp. 722-794

- CREAR, D.A., SUSAC, N.J., BORCSIK, M. et SCHWARTZ, S. (1978) Soluibility of the buffer assemblage pyrite + pyrrhotite + magnetite in NaCl solutions from 200 °C to 350 °C - Geochim. Cosmo. Acta., 42, pp. 1427-1437
- CREAR, D.A., WOOD, S., BRANTLEY, S. et BOCARSLY, A. (1985) Chemical controls on solubility of ore-forming minerals in hydrothermal solutions Can. Min., 23, pp. 333-352
- **CRESEY, S.C.** (1977) Intrusives associated with porphyry copper deposits Geol. Soc. Malaysia Bull. 9, pp. 51-56
- CZAMANSKE, G.K. et WONES, D.R. (1973) Oxydation during magmatic differantiation, Finnmarka complex, Oslo Area, Norway : Part 2, the mafic silicates J. Petr., Vol. 14, Part 3, pp. 349-380
- CZAMANSKE, G.K., ISHIHARA, S. et ASKIN, S.A. (1981) Chemistry of rock forming minerals of the cretaceous. Paleocene batholith in south western Japan and implications for magma genesis - J. Geophy. Res. 86, pp. 10431-10469

DAGUIN, F. (1927) - Contribution à l'étude géologique de la région Prérifaine (Maroc occidental) - Notes et Mem. Ser. Mines et Cartes Géol. Maroc, n° 1, 413 p.

DAVIDSON, C.F. (1962) - On the cobalt nickel ratio in ore deposits - Min. Mag., 106, pp. 78-85

- **DAVIDSON, G.J.** (1992) Hydrothermal geochemistry and ore genesis of sea-floor volcanogenic copperbearing oxides ores - Eco. Géol., 87, pp. 889-912
- **DE JONGHE, L.** (1987) Lithogéochimie des sédiments de plate-forme déposés au Sud du Massif du Brabant (Belgique) pendant le Mésodévonien et le Frasnien - Mem. Expl. Cartes Géol. et Minières, n° 23, 147 p.
- **DECHOMETS, R.** (1986) Sur l'origine de la pyrite et des skarns du gisement, en contexte évaporitique, de Niccioleta (Toscane, Italie) : physico-chimie de la métallogenèse, nature et origine des fluides hydrothermaux, système géothermal - Min. Dépo., 21, pp. 106-115
- **DECHOMETS, R.** (1985) Le gisement de pyrite et les skarns de Niccioletta, toscane; italie : Modalités des transformations géothermales d'une série évaporitique Thèse d'état, Univ. Lyon, 617 p.
- **DEER, W.A., HOWIE, R.A. et ZUSSMAN, J.** (1966) An introduction to the rock forming minerals -Longman, 528 p.
- DEKERSABIEC, A.M. et ROGER, G. (1977) Eléments en traces dans les pyrites de la province de Huelva (espagne) - In : Ahrens éd. Phys. Chem. Earth : origin and distribution of the elements (second symposium), vol. II, pp. 673-682
- DELIAN, F. (1983) Polyelements in the lower cambrian black shale series in southern China In : Theophrastus Publications S.A. Athens : the significance of trace elements in solving petrogenetic problems and conversies. pp. 447-474
- DELIZAUR, J. (1952) *Gites de fer des Kelaia* XIX Congr. Géol. Int., Alger, Livret-guide n° 7, série Maroc, pp. 24-27
- **DELVAL, A.** (1917) *Estidios relativos de la geologica de marruecos : zona de Mellibia* B. Inst. Geol. Esp., t. XVIII, pp. 159-242
- **DERCOURT, J et al** (1985) Présentation de 9 cartes paléogéographiques au 1/20.000.000 s'étendant de l'Atlantique au Pamir pour la période du Lias à l'actuel Bull. Soc. Géol. Fr., (8), I.S. pp. 637-652

**DESCARREUX, J.** (1973) - A petrochemical study of the Abitibi volcanic belt and its bearing on the occurrences of massive sulphide ores - Can. Mining Metal. Bull., 66, pp. 61-69

- **DESMET, M.E.M.** (1984) Wrenching in the external zone of the betic cordilleras, southern Spain -Tectonophysics, 107, pp. 57-79
- DICKIN, A.P., RICE, C.M. et HARMEN, R.S. (1986) A strontium and oxygen isotope study of Laramide magmatic and hydrothermal activity near Central City, Colorado Eco. Geol., 81, pp. 904-914
   DICKSON, F.W. (1969).
- DOBROVOLSKAYA, M.G., PUSTO, U.K.; BALASHOVA, S.P. et NOSIK, L.P. (1991) Relations of skarns formation and lead-zinc mineralization in some ore deposits in the USSR In : skarns, their genesis and metallogeny. Theophrastus publications S.A. Athens, pp. 109-53
- DOWNES, H. et DUTHOU, J.L. (1988) Isotopic and trace element arguments for the lower-crustal origin of Hercynian granitoïds and pre-Hercynian orthogneisses, Massif central, France - Chem. Géol., Amsterdam, 68, pp. 291-308
- **DREYER, W.** (1972) *The science of rock mechanics I : the strenght properties of rocks* Transtech publications, 1, 2, 501 p.
- DUBRU, M. (1986) Pétrologie et Géochimie du marbre à brucite et des borates associés au gisement de tungstène de Costabonne (Pyrénées orientales, France) - thèse, Univ. Cathol. Louvain, Belgique, 437 p.
- DUBUSSY, J., GUILHAUMOU, N., MULLIS, J. et PAGEL, M. (1984) Reconnaissance par microspectométrie Raman dans des inclusions fluides de H<sub>2</sub>S et de CO<sub>2</sub> solides à domaine de fusion comparable -Bull. Min. 107, pp. 189-192
- DUFLOT, H., JEZEQUEL, P et ROMAN BERNAL, A. (1984) Le gisement de fer de Nador (zone rifaine, Maroc), nouvelles observations géologiques - Sec. Etu. Géol. Min., Opt. Géol. Min. ENSMP
- **DUMONT, J.F. et MOREL, J.L.** (1984) *Le Rif au Pléo-quaternaire : un arc induit par le rapprochement Afrique-Europe* - Notes et Mem. Serv. Geol. Maroc, 321, pp. 225-232
- DURAND-DELGA, M., HOTTINGER, L., MARCHAIS, J., MILLIARD, Y. et SUTER, G. (1960-62) -

Données actuelles sur la structure du Rif - Mem. h. Ser. Soc. Géol. Fr., I, pp. 399-422

**DURAND-DELGA, M.** (1980) - *Méditerranée occidentale : étapes de sa genèse et problèmes structuraux liés à celle-ci* - Mem. h. sér., n° 10, pp. 203-224

- **DURAND-DELGA, M.** (1973) *Hypothèses sur la genèse de la courbure de Gibraltar* Bull. Soc. Géol. Fr., (7), t. 15, n° 2, pp. 119-120
- **DURAND-DELGA, M.** (1969) *Mise au point sur la structure du Nord-Est de la Berberie* Pub. Ser. Géol. Algérie, NS. Bull. n° 39, pp. 89-131
- **DURAND-DELGA, M. et MATTAUER, M.** (1959) Les unités structurales externes de la zone "marnoschisteuse" du rif septentrional - C.R. Acad. Sc. Paris, 248, pp. 22-24
- **DURAND-DELGA, M. et VILLIAUMEY, H.** (1963) Sur la stratigraphie et la tectonique du groupe du Jebel Moussa (Rif septentrional, Maroc) - Bull. Soc. Géol. Fr, (7), t. V, pp. 1-73
- **DURAND-DELGA, M.** (1972) La courbure de Gibraltar, l'extrémité occidentale des chaînes alpines unit l'Europe et l'Afrique - Ec. log. Geol. Helv., vol. 65, n° 2, pp. 267-278

- EINAUDI, M.T. (1982) Skarns associated with porphyry copper plutons, I. descriptions of deposits, South western U.S., II. general features and origin, in Titley, S.R., ed., Advances in geology of the porphyry copper deposits, south western U.S. Tucson Univ. Arizona Press, pp. 185-209
- EINAUDI, M. et BURT, D. (1962) iIntroduction terminology, classification and composition of skarn deposits - Eco. Géol., 77, pp. 745-754
- EINAUDI, M.T., MEINERT, L.D. et NEWBERRY, R.J. (1981) Skarns deposits Eco. Géol. 74th Ann., vol? pp. 317-391
- EINAUDI, M.T. (1977) Petrogenesis of the copper-bearing skarn at the Masson Valley mine, Yering(ton district, Nevada Eco. Géol., 72, pp. 769-795
- ELHATIMI, N., DUEE, G. et HERVOUET, Y. (1991) La dorsale calcaire du haouz : ancienne marge continentale passive téthysienne (Rif, Maroc) Bull. Soc. géol. Fr., t. 162, n° 1, pp. 79-90
- **ELHATIMI, N.** (1982) *contribution à l'étude géologique et structurale de la région d'Assifane (Rif, Maroc)* - Thèse 3ème cycle, Rabat, 113 p.
- ELKADIRI, K. (1984) Les radiolarités jurassiques des klippes de Chraferte (Rif septentrional, Maroc) : stratigraphie, taxomanie - Thèse 3ème cycle, Pazn, 2 vol., 459 p.
- ELLIS, A.J. et MAHON, W.A.J. (1977) Chemistry and geothermal systems Acad. Press, New-York, 329 p.
- **ENNADIFI, Y.** (1974) Etude géologique du Prérif oriental et de son avant-pays (région comprise entre Mezquitem, Apin-Zohra et Tizeroutine) Notes et Mem. Serv. Géol. Maroc n° 253
- **ERNST, W.G.** (1963) Significance of Phengitic micas from low-grade schistes Am. Mines, 48, pp. 1357-1373
- EUGSTER, H.P. et CHOU, I.M. 51979° \_ A model for the deposition of conwall- type magnetite deposits -Eco. Géol., 74, pp. 763-774
- **EVANS, B.W.** (1965) Application of a reaction rate, methode of the break down equilibria of muscovite and muscovite plus quartz Am. J. Sci., 263, pp. 647-667.

- FALLOT, P. (1937) Essai sur la géologie du Rif septentrional -Notes et Mem. Serv. Géol. Maroc, 40, 553 p.
- FALLOT, P. (1952) Sur la partie occidentale de la zone marno-schisteuse du rif espagnol A Atti 7le cons. naz. metano e petrolio, taormina, 21-34 Avr. publ. Palerme, 9p.
- **FARMER, G.L. et DEPAOLO, D.J.** (1987) Nd and Sr isotope study of hydrothermally altered granite at San Manuel, Arizona : Implications for element migration paths during the formation of porphyry copper ore deposits - Eco. Geol., 82, pp. 1142-1151
- FAURE MURET, A., CHOUBERT, G. et KORNPROBST, S. (1971) Le Maroc domaine rifain et atlasique "Tectonique de l'Afrique" UNESCO
- FAUREMURET, A. et CHOUBER, G. (1975) Proposition d'un nouveau modèle tectonique de la Méditerranée occidentale - C.R. Acad. Sci. Paris, 285 (D), 16, pp. 1387-1390
- **FAUREMURET, A. et CHOUBER, G.** (1983) *Reflexions sur la nature et le mode de formation du Rif et des chaînes périméditerranéennes méridionales* Mines Géol. Energit, Rabat, 52
- FERNANDEZ, L.N. (1911) Estudios geologii en el Rif oriental Mem. Soc. Esp. Hist. Natur., t. VII, pp. 5-61
- FISHER, J.R. (1976) The volumetric properties of H<sub>2</sub>O : a graphical portrayal U.S. Geol. Survey. J. Res. 4, pp. 189-193
- FLETCHER, R.C. et HOFMANN, A.W. (1974) Simple models of diffusion infiltration metasomatism -In : Hofman, A.W., Giletti, B.T., Yoder, H.S. and Yund, R.A. (eds) : geochemical transport and kinetics - Carnegie Inst. Wash. Publ. 634, pp. 231-241
- FONTEILLES, M. et GUITARD, G. (1968a) L'effet de socle dans le métamorphisme Bull. Soc. Fr. Mines Crist. 91, pp. 185-206
- FONTEILLES, M. (1976) Essai d'interprétation des compositions chimiques des roches d'origine métamorphique et magmatique du massif hercynien de l'Agly (Pyrénées orientales) - thèse d'état, Univ. Paris VI, 685 p.
- FONTEILLES, M., GUITARD, G. et HALFON, J. (1973) Les dolomies "pseudomaclées" Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 96, pp. 123-130

- FONTEILLES, M. (1981) Anatexis of a metagraywacke series in Agly Massif. Eastern Pyrenees, France
  Jour. Fac. Sci. Univ. Tokoyo, Sec II, 20 (3) pp. 181-240
- **FONTEILLES, M.** (1962) *Contribution à l'étude des skarns de Ramioka, préfecture de Gifu, Japon* Jour. Fac. Sci. Univ. Tokyo, section II, vol. 14, pp. 153-227
- FONTEILLES, M. (1973) Relation entre l'hydratation des magmas en milieu ouvert et leur activité métallogénique - Coll. Sc. Int. Ed. Raguin, E. Masson et Cie. pp. 229-230
- FONTEILLES, M. (1978) Les mécanismes de la métasomatose Bull. Minéralogie, 101, pp. 166-194
- FRANKLIN, J.M., LYDON, J.W. et SANGSTER, D.F. (1980) Volcanic Associated massive sulfide deposits - Eco. Geol., 75th Anniversary, vol. pp. 485-627
- FRANTZ, J.P. et MARSHALL, W.L. (1984) Electrical conductances and ionization constants of salts, acods and bases in supercritical aqueous fluids. I : Hydrochloric acid form from 100 °C to 700 °C and at pressures to 4.000 bars - Am. Jour. Sci., 284, 6, pp. 651-667
- FRANTZ, J.P. et POPP, R.K. (1979) Mineral solution equilibria I : An experimental study of complexing and thermodynamic properties of aqueous MgCl<sub>2</sub> in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-HCl - Geochim. Cosmo. Acta., 43, pp. 1223-1239
- **FRIZON de la MOTTE, D.** (1979-1982) *Contributions à l'étude de l'évolution structurale du rif oriental* (*Maroc*) In : Etudes géologiques sur le Rif. Notes et Mem. Serv. Géol. Maroc, n° 314, pp. 241-309
- **FRIZON de la MOTTE, D.** (1981) *L'olistrome tortonien du Nékor et le problème de l'origine du matériel allochtone du Rif externe* Bull. Soc. Géeol. Fr. (7), t. 23, n° 4, pp. 419-427
- **FRIZON de la MOTTE, D.** (1985) *La structure du Rif oriental (Maroc). Rôle de la tectonique longitudinale et importance des fluides* Thèse d'état, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris VI
- **FRIZON de la MOTTE, D.** (1987a) Un exemple de collage synmétamorphe : la déformation miocène du *Rif oriental (Rif externe, Maroc)* - Bull. Soc. Géol. Fr (8), III, 2 pp. 337-344
- **FRIZON de la MOTTE, D. et leikine, M.** (1982) Les massifs externes à schistosité du Rif (maroc) : une zone de coulissement synmétamorphe C.R. Acad. Sc. Paris, t. 293, Ser. II, pp. 1285-1290
- **FRIZON de la MOTTE, D. et LEIKINE, M.** (1985) *Métamorphisme miocène du Rif oriental et individualisation de la nappe d'Aknoul* Rev. Géol. dyn. zet Géogr. phys., vol. 26, fasc. 1, pp. 31-43
- FRIZON de la MOTTE, D., GUEZOU, J.C., ANDRIEUX, J., ALBERTINI, M.A., COULON, M. et POISSON, A. (1990) Comment on neogene extensional collapse in the western Mediterranean (Betic

*Rif Alpine orogenic belt) : implications for the genesis of the Gibraltar Arc and magmatic activity -* Geology, 18, 4, pp. 381-392

- FRIZON de la MOTTE, D. (1987b) La structure du Rif externe (Maroc) : mise au point sur le rôle des décrochements, des chevauchements et des glissements granitaires - J. Afric. Earth Sci., 6, 5, pp. 755-766
- FRIZON de la MOTTE, D., ANDRIEUX, J. et GUEZOU, J.C. (1991) Cinématique des chevauchements néogènes dans l'arc bético-rifain : discussion sur les modèles géodynamiques - Bull. Soc. Géol. Fr. t. 162, n° 4, pp. 611-626
- **FROESE, E. et GUNTER, A.E.** (1976) A note on the pyrrhotite sulfur vapor equilibrium Eco. Geol., 71, pp. 1589-1594
- FUSTER, J.M. (1956) La provincia volcanica de la Guelaya (Marruecos espagnol) Estud. Geol., XIX Cong. Geol. Intern. Mexico Sect. I, tome 1, pp. 71-99

- GADIANO, A. et ROSSIGNOL, J.C. (1977) Assemblage à altitude constante des cartes d'anomalies magnétiques couvrant l'ensemble du bassin occidental de la Méditerranée - Bull. Soc. Géol. Fr., (7) XIX, pp. 461-468
- GARDNER, L.R., KHEORUENROMME, I. et CHEN, H.S. (1978) Isovolumetric geochemical investigation of buried granite saprolite near Columbia, S.C., U.S.A. Geochim. Cosmochim. Acta., 42, pp. 417-424
- GEIJER, P et MAGNUSSON, N.H. (1952) The iron ores of Sweden Intern. Geol. Cong., 19th Algiers 1952, 2, pp. 477-499
- GENTIL, L. (1918) Note d'un voyage géologique à taza (maroc septentrional). Contribution à l'étude du couloir sud rifain Bull. Soc. Géol. Fr., 4ème série, t. 18, pp. 129-177
- GIBBS, J.W. (1878) On the equilibrium of heterogeneous substances Am. J. Sci., 16, pp. 441-458
- GIERMANN, G., PFANNENSTIEL, M. et WIMMEAURER, W. (1968) Relations entre morphologie, tectonique et volcanisme en mer d'Alboran (Méditerranée occidentale), résultats préliminaire de la campagne du J. CHARCOT, 1967 - C.R. Somm. Soc. Géol. Fr. pp. 116-118
- GIGOUT, M., CADET, J.P., FOURNIGUET, J., GUILLEMIN, M. et PIERRE, G. (1977) L'histoire tectonique récente (tortonien à quaternaire) de l'arc de Gibraltar et des bordures de la mer d'Alboran.
   II. La chronologie du quaternaire Bull. Soc. Géol. Fr. XIX, pp. 584-590
- GIROD, M. (1978) Les roches volcaniques. Pétrologie et cadre structural DOIN Ed. 239 p.
- GIROP, M. et GIROD, N. (1977) Contribution de la pétrologie à la connaissance de l'évolution de la Méditerranée occidentale depuis l'oligocène - Bull. Soc. Géol. Fr., XIX, pp. 481-488
- GLANGEAUD, L., BOBIER, C. et BELLAICHE, G. (1967) Evolution néotectonique de la mer d'Alboran et ses conséquences paléogéographiques - C.R. Acad. Sc., Paris, 265, pp. 1672-1675
- GOLDSCHMIDT, V.M. (1937) The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks - J. Chem. Soc. pp. 655-673
- GOODMAN, R.E. (1989) Introduction to rock mechanics (2nd ed.) Wiley J. and sons, New-York, 562 p.
- **GRODDECK, A.V.** (1879) *Die Lehrevonden Lagerstätten der Erze* Leipzig, Verlag von Veit und Co., 351 p.

- GUE ZOU, J.C. et FRIZON de la MOTTE, D. (1988) Mise en évidence et interprétation de cisaillements à vergence ouest au coeur du Bétique interne (Espagne méridionale) - C.R. Acad. Sci. Paris, 307, II, pp. 1021-1026
- **GUSTAFSON, L.B. et HUNT, J.P.** (1975) *The porphyry copper deposit at El Salvador, Chile* Eco. Geol., 70, pp. 857-912
- GUSTAFSON, W.I. (1974) The stability of andratite hedenbergite and related minerals in the system Ca-Fe-Si-O-H - J. Pétro., 15, pp. 455-496
- **GUY, B.** (1984) Contribution to the theory of infiltration metasomatic zoning ; the formation of sharp fronts : a geometric model Bull. Min., 107, pp. 93-105.

- HALL, D.L. (1985) Contact metamorphism, hydrothermal alteration and iron Ore deposition in the South-Central Marbre mountains, San Bernardino Country - Thesis Univ. of Calif. Riverside 240 p.
- HARRIS, N.B.W., PEARCE, J.A. et TINDLE, A.G. (1986) Geochemical characteristics of collision zone magmatism. In : M.P. COWARD et A.C. RIES Eds., Collisions tectonics - Geol. Soc. Sp. Publ., Londres, 18, pp. 67-81
- HARRIS, N.B. et EINAUDI, M.T. (1982) Skarn deposits in the Yerington district, Nevada : Metasomatic skarn evolution near Ludwig Eco. Geol., 77, pp. 877-899
- **HASS, J.L.** (1976) *Physical properties of the coexisting phases and the thermochemical properties of the H*<sub>2</sub>*O component in boiling NaCl solutions* - U.S. Geol. Surv. Bull., 1421-A, 73 p.
- HATZFELD, D. (1978) *Etude sismotectonique de la zone de collision ibero-maghrebine* Thèse Doctorat d'état, IRIGM, Grenoble, 281 p.
- HAWLEY, J.E. et NICHOL, I. (1961) Trace elements in pyrite, pyrrhotite and chalcopyrite of different ores Eco. Geol., 56, (3), pp. 467-487
- HEIM, A. (1934) The iron of minas del Rif, Spanish Morocco Eco. geol., t. 29, n° 3. pp. 294-300
- HEIR, K.S. et BILLINGS, G.K. (1970) Rubidium in handbook of geochemestry Wedepohl K.M. ed. Springer verlag, 19 p.
- HEIR, K.S. et ADAMS, J.A.S. (1964) *The goechemistry of alkali metals* Phys. Chem. Earth, 5. pp. 253-380
- HEIR, K.S. et TAYLOR, S.R. (1959) Distribution of Li, Na, K, Rb, Cs, Pb and Tl in southern Norwegian precambrian alkali-feldspar Geoch. Cosmo. Acta., 15, pp. 284-304
- HELGESON, H.C., KIRKHAM, D.M. et FLOWERS, G.C. (1981) Theoretical electrolytes at high temperatures and pressures : IV Calculation of avtivity coefficients and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 Kbar - Am. J. Sci. 281 pp. 1249-1517
- HELGESON, H.C. (1964) Complexing and hydrothermal ore deposit -Pergamon, New-York, 136 p.
- HELGESON, H.C., DELANY, J.M., NESBITT, H.W. et BIRD, D.K. (1978) Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals Am. J. Sci., 278-A, 229 p.

- HELGESON, H. et KIRKHAM, D.M. (1974) Theorical prediction of the thermodynamic behavior of aqueus electrolytes at high pressures and temperatures. I : Summary of the thermodynamic/ electrostatic properties of the solvent Am.J. Sci. 274, 10, pp. 1089-1198
- HEMLEY, J.J., CYGAN, G.L. et D'ANGELO, W.M. (1986) Effet of pressure on ore mineral solubilities under hydrothermal conditions - Geol., 14, pp. 377-379
- HENLY, R.W. et McNABB, A. (1978) Magmatic vapor plumes and groundwater interaction in porphyry copper emplacement Eco. Geol., 73, pp. 1-20
- HENRICH, C.A., RYAN, C., MERNAGH, T.P. et EADINGTON, P.J. (1992) Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor : a fluid inclusion study using PXE microanalysis - Eco. Geol., 87, pp. 1566-1583
- HERNANDEZ, J. et al (1987) Le magmatisme néogène bético-rifain et le couloir de décrochement trans-Alboran - Bull. Soc. Géol. Fr. (8), t. III, n° 2, pp. 257-297
- HERNANDEZ, J.(1983) Le volcanisme miocène du Rif oriental (Maroc). Géologie, pétrologie et minéralogie d'une province shashonitique - Thèse Sc. Paris, ronéot., 592 p. ; Mem. Sc. Terre, Univ. P. et M. Curie, n° 82-25
- HESS, F.L. (1919) Tactite, the product of contact metamorphism Am. Jour. Sci., 4th ser., 48, pp. 377-378
- HOFMANN, A. (1972) Chromatographic theory of infiltration metasomatism and its application to feldspath Am. Jour. Sci., 272, pp. 69-90
- HOLDAWAY, M.J. (1972) Thermal stability of Al-Fe epidote as a function of fO<sub>2</sub> and Fe content Contr. miner. Petro. 37, pp. 307-340
- HOLLAND, H.P. (1972) Granites, solutions and base metal deposits Eco. Geol., 67, 3, pp. 281-301
- HOLLAND, H.P. (1967) Gangue minerals in hydrothermal deposits : in geochemistry of hydrothermal ore deposit - H.L. BARNES, ed., New-York, pp. 382-436
- HOLLAND, H.D. et MALININ, S.D. (1979) The solubility and occurrence of non-ore minerals in Geochemistry of hydrothermal ore deposits (2nd ed.) In Barnes H.L. New-York, pp. 461-508
- HOLLISTER, L.S. et BURRUSS, R.C. (1976) Phase equilibria in fluid inclusion from the Khtada Lake metamorphic complex - Geochim. Cosmo. Acta, 40, pp. 163-176
- HOLSER, W.T. et SCHNEER, C.J. (1961) Hydrothermal magnetite Geol. Soc. Am. Bull., 72, pp. 369-386

HOUZAY, S.P. (1975) - Géologie du bassin de Boudinar (Rif oriental, Maroc) - Thèse 3ème cycle, Univ. Paris VI, 227 p.

- **IREUEGAS, F. et DELVALLE, A.** (1941) *Mapa geologico. Explication. Hoja 137 : Kelaia* El Gareb. Inst. géol. y minero Esp. Comm. Est géol. Marruecas, Madrid, 21 p.
- ISHIHARA, S. et TERASHIMA, S. (1977) Chlorine and fluorine contents of granitoïds as indicators for base metal and tin mineralizations Mining geology, V. 27, pp. 191-199
- ISHIHARA, S. (1977) The magnetite-series and ilmenite-series granitic rocks Mining geology, V. 27, pp. 293-305
- **ISHIHARA, S.** (1981) *The granitoïd series and mineralization* Eco. Geol. 75th anniversary, Vol. pp. 458-484

- JACOBS, D.C. et PARRY, W.T. (1979) Geochemistry of biotite in the Santa Rita porphyry copper deposit, New Mexico - Eco. Geol., 74, pp. 860-887
- JAMTVEIT, B. (1991) Oscillatory zonation patterns in hydrothermal grossular andratite garnet : non linear dynamics in regions of immiscibility Am. Min., 76, pp. 1319-1327
- JEANNETTE, A. (1957) Aperçu sommaire sur la géologie et les gisements de fer et de plomb d'Afra (Région de Nador) S.E.G.M., 610, (rapport inédit)
- JEANNETTE, A. (1960) Les gisements miniers et les indices minéralisés du Rif et du Prérif : leur caractère, essai d'un programme de prospection - Rapport Ser. Et. Gites Min., 669, Rabat, (inédit)
- **JEANNETTE, A. et HAMEL, C.** (1961) *Présentation géologique et structurale du Rif oriental* Mines et géologie, Rabat, n° 14, pp. 7-16
- JEANNETTE, A. (1960) Les anomalies magnétiques aéroportées de la zone OUIXANE-AXARA-SETOLAZAR (Massif des Beni bou I frour, Rif nord oriental) : essai de reconnaissance au sol - Rapport Ser. Et. Gites Min. 676, Rabat, (inédit)
- JEANNETTE, A. (1961) Les ressources minérales du Rif oriental Mines et géologie, Rabat, n° 14, pp. 17-45
- KATO, Y. (1991) Textural and compositional changes of clinopyroxene replaced by garnet in the Mozumi deposit, Kamioka mine, Japan Skarn, Their genesis and metallogeny, Theophrastus Publications, S.A., Athens, pp. 181-203
- **KEEVIL, N.B.** (1942) Vapor pressure of aqueous solutions at high temperatures J. Am. Chem. Soc., 64, pp. 841-850
- KERCHAOUI, S. (1985) Etuide géologique et structurale du massif des Beni Bou I frour (Rif oriental, Maroc) - Thèse 3ème cycle, Univ. Paris XI, Orsay, 193 p.
- **KERCHAOUI, S. et MOREL, J.L.** (1984) *Tectonique compressive intra messinienne dans le Rif oriental* (maroc) : conséquences structurales C.R. Acad. Sc. Paris, II, pp. 1279-1282
- **KERRICK, D.** (1974) *Review of metamorphic mixed volatile* (*H*<sub>2</sub>*O*-*CO*<sub>2</sub>) *equilibria* Am. Min., 59, pp. 729-762
- KESLER, S.E., ISSIGONIS, M.J. et VAN LOON (1975) An evaluation of the use of halogen and water abundances in efforts to distinguish mineralized and barren intrusive rocks - Jour. Geochem. Explor., V.4, pp. 235-245
- KISSIN, S.A. et SCOTT, S.D. (1982) Phase relations involving pyrrhotite below 350 ℃ Eco. geol., 77, pp. 1739-54
- KLEVISOV, P.V. et LEMMILEIN, G.G. (1959) Pressure corrections for the homogenization temperatures of aqueous NaCl solutions Akad. Nauk. SSSR, Dokl., 128, (6), pp. 1250-53
- KOÏDE, H. et BHATTACHARI, S. (1975) Formation of fractures around magmatic intrusions and their role in ore localisation Eco. geol., 70, pp. 781-799
- KORNPROBST, J. (1970-74) Contribution à l'étude pétrographique et structurale de la zone interne du Rif (Maroc septentrional) -Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc, n° 251, 256 p.
- KORZHINSKII, D.S. (1965) The theory of systems with perpectly mobile components and processes of mineral formation Am. Jour. Sci., 263, pp. 193-205
- KORZHINSKII, D.S. (1970) Theory of metasomatic zoning Clarendon Press. Oxford, 162 p.

KORZHINSKII, D.S. (1964) - An outline of metasomatic processes - Internat. Geol. Rev., 6, pp. 1713-1734

- **KORZHINSKII, D.S.** (1959) *Physico chemical basis of the analysis of the paragenesis of minerals* New-York, consultant bureau, 142 p.
- KOTEL'NIKOU, A.R. (1978) Hydrothermal stability of scapolite -trans. from geokhimiya, 5, pp. 780-783
- KRIERSCHELLEN, A.D. (1988) Etude microthermométrique des inclusions fluides des différentes paragenèses du gisement de scheelite (tungstène) de salau (Pyrénées Ariégeoises, France) - Thèse Univ. cath. Louv. (Belgique), 131 p.
- **KURSHAKOVA, L.D.** (1971) *Stability field of hedenbergite on the log PO*<sub>2</sub>-*T diagram* Geochem. Int., 8,3, pp. 340-349
- **KWAK, T.A.P.**(1987) W-Sn skarn deposits and related metamorphic skarns and granitoïds Dev. Eco. Geol., 24, 451 p., Elsevier
- **KWAK, T.A.P. et HING TAN, T.** (1981) *The importance of CaCl*<sub>2</sub> *in fluid composition trends : Evidence from the king Island (Dolphin) skarn deposit* Eco. Geol., 76, pp. 955-960
- KWAK, T.A.P., BROWN, W.M., ABEYSINGHE, P.B. et HING TAN, T. (1986) Fe solubilities in very saline hydrothermal fluids : their relation to zoning in some ore deposits Eco. geol., 81, pp. 447-465

- LARGE, R.R. (1977) Chemical evolution and zonation of massive sulfide deposits in volcanic terrains -Eco. Geol., 72, pp. 549-72
- LATIL, C. et MAURY, R. (1977) Contribution à l'étude des échanges d'ions OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> et F<sup>-</sup> et de leur fixation dans les apatites hydrothermales Bull. Soc. fr. Min. Crist., pp. 246-250
- LAYNE, G.D. et SPOONER, E.T.C. (1991) The JC tin skarn deposit, southern Yukon territory : I. Geology, paragenesis, and fluid inclusion microthermometry Eco. Geol., 86, pp. 29-47

LEAKE, B.E. (1978) - Nomenclature of Amphiboles Can. Min., 16, pp. 501-520

- **LEAKE, B.E.** (1975) *The composition and origin of the Connemara dolomitic marbres and ophicalcites* Jour. PetroL., 16. pp. 237-277
- LEBLANC, C.D. (1971) Structure du Prérif oriental au Nord de ta Maza (Maroc) Notes Serv. géol. Maroc, t. 31, n° 237, pp. 41-48
- LEBLANC, C.D. (1973) Les nappes intrarifaines du Rif oriental (Maroc). Mise au point sur leurs différentes unités - C.R. Acad. Sc. Paris, t. 276, série D, pp. 2241-2244
- LEBLANC, C.D. (1975-79) *Etude géologique du Rif externe oriental au Nord de Taza (Maroc)* Notes et Mem. Serv. géol. Maroc, Rabat, n° 281, 159 p.
- LEFEVRE, C. (1979) Un exemple de volcanisme de marge active dans les Andes du Pérou (sud) du Miocène à l'actuel (zonation et pétrogenèse des andésites et shoshonites) - Thèse, Univ. Paris XI, 555 p.
- LIEGEOIS, J.P. (1988) Le batholite composite de l'Adrar des Iforas (Mali) : Géochimie et géochronologie d'une succession magmatique du calco-alcalin à l'alcalin dans le cadre de l'orogenèse pan-africaine -A.R.S.O.M., T. 22, fasc. 2 Bruxelles, 231 p.
- LINDGREN, W. (1918) Volume changes in metamorphism Jour. Geol., 26, pp. 542-554
- LINDGREN, W. (1933) Mineral deposit 4th ed. New-York, Mc Graw-Hill, pp. 676-677
- LINDGREN, W. (1922) A suggestion for the terminology of certain mineral deposits Eco. Geol., 35, pp. 507-534
- LINDGREN, W. (1905) The copper deposits of the Clifton-Morenci district, Arizona : U.S. Geol. Surv. Prof., 43, 375 p.

- **LIOU, J.G.** (1973) Synthesis and stability relations of epidote  $Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$  Am. Mineral, 56, pp. 507-531
- LIPMAN, W. (1966) Water pressure during differentiation and crystallization of some Ash-flow magmas from Southern Nevada Am. Jour. Sc., 264, pp. 810-826
- LOFTUS-HILLIS, G. et SOLOMON, M. (1967) Cobalt, nickel and selenium in sulphides as indicators of ore genesis Min. Deposit., 2, pp. 228-242
- LONG, D.T. et ANGINO, E.E. (1982) The mobilization of selected trace metals from shales by aqueous solutions : effects of temperature and ionic strenght Eco. geol., 77, pp. 646-652
- LUTH, W.C. (1969) The systems NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-SiO<sub>2</sub> and KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-SiO<sub>2</sub> to 20 Kb and the relationship between H<sub>2</sub>O content, PH<sub>2</sub>O and protal in granitic magmas Am. J. Sc., S, 267A, pp. 325-341
- LUTH, W. C., JAHNS, R.H. et TUTTLE, O.F. (1964) *The granite system at pressures of 4 to 10 kilobars* - Jour. Geophys. Research, 69, pp. 759-773
- LYAKHOV, V.V. (1973) Errors in determining pressure of mineralization from gaz-liquid inclusions with halite, their causes and ways of eliminating them -Zap. vses. mineral. Obshch., 102, (4), pp. 385-393

- MALININ, S.D., KRAVCHUK, I.F. et DELBOVE, F. (1989) Chloride distribution between phases in hydrated and dry chloride aluminosilicate melt systems as a function of phase composition -Geochem. Int., 26, pp. 32-38
- MANNING, D.A.C. (1981) The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 Kb Cont. Mineral petro., 76, pp. 206-215
- MARCAIS, J. (1942) Résultats récents de l'étude du Rif français (sillon rifain) C.R. Acad. Sc. Paris, t. 214, pp. 914-915
- MARCAIS, J. et SUTER, G. (1966) Aperçu structural sur la région du rif oriental Notes SerV. Géol. Maroc, t. 27, n° 198, pp. 35-42
- MARCAIS, J. (1938) Sur l'âge et le style des plissements dans la partie orientale de la chaîne du Rif C.R. Somm. Soc. Geol. France, 17, pp. 330
- MARCAIS, J. (1937) Sur la constitution tectonique du rif oriental français C.R. Acad. Sci., Paris, t. 205, pp. 1165-1167
- MARCAIS, J. (1935) A propos d'un gisement de Trias fossilifère dans le Rif oriental C.R. Acad. Sc. Paris, t. 280, n° 3, pp. 687-689
- MARCAIS, J. (1936) La constitution géologique de la région au nord de Taza et de Guercif (Maroc oriental)
   C.R. Acad. Sc. Paris, t. 202, pp. 2003-2005
- MARIN, A., BLUMENTHAL, M. et FALLOT, P. (1930) Comparaisons statigraphique entrel'extrémité occidentale des zones bétiques et péribétiques d'Andalousie et le nord de l'arc Rifain - C.R. Acad. Sc. Paris, 191, pp. 144-146
- MARIN, A. et MARCAIS, J. (1952) Livret-guide des excursions A31 et C31, Maroc septentrional, chaîne du Rif - Congrès Géol. int., Alger, 1952, série Maroc, nº 7
- MARIN, A. (1952) Los yacimientos de Hierro de Marruecas (zona espagnola) 19ème congres int. Algesr. Symposium sur les gisements de fer du Monde, t. 1, pp. 135-144
- MARIN, A. (1917) *Estidio petrografico de las rocas hipogenicas de Marruecas* B. Inst. Géol. Espana, t. XVIII, pp. 263-360

MARIN, A. (1921) - *Nota, sobre la constitution petrographica del Monte Mauro (Beri Saïd)* - Inst. Géol. Min.Esp. Bol., 42, pp. 339-410

- MARINELLI, G. (1983) Il magmatismo recente in Toscana e le sue implicazioni minerogenetiche Mem. Soc. Geol. It., 25, pp. 111-124
- MASSON, D.R. et FEISS, P.G. (1979) On the relationship between whole rock chemistry and porphyry copper mineralization Eco. geol., 74, pp. 1506-1510
- MASSON, D.R. et Mc DONALD, J.A. (1978) Intrusive rocks and porphyry copper occurrences of the Papua New-Guinea - Solomon Islands region : a reconaissance study - Eco. Geol., Lancaster, 73, pp. 857-877
- MATTAUER, M. et PROUST, F. (1976) La Corse alpine : un modèle de genèse du métamorphisme haute pression par subduction de croûte continentale sous du matériau océanique - C.R. Acad. Sc. Paris, 282, Ser. D. pp. 1249-1252
- MATTAUER, M. (1963-64) *Le style tectonique des chaînes tellienne et rifaine* Géol. Rdsch. Stuttgart. Bd 53, H.1, pp. 296-313
- McKIBBEN, M.A. et WILLIAMS, A.E. (1989) Metal speciation and solubility in saline hydrothermal fluids : an empirical approach based on geothermal brine data Eco. Geol., 84, pp. 1996-2007
- McKIBBEN, M.A. et ELDERS, W.A. (1985) Fe-Zn-Cu-Pb mineralization in the Salton sea geothermal system, Imperial Valley, California Eco. Geol., 80, pp. 539-559
- MEINERT, L.D. (1984) Mineralogy and petrology of iron skarns in Western British Columbia, Canada -Eco. Geol., 79, pp. 869-882
- MEINERT, L.D. (1980) Evolution of metasomatic fluids by transport over large distances : An example from the paymaster zinc skarn, Esmeralda Co. Nevada Geol. Soc. America, Abstracts with lagrams, 12, 482 p.
- MEINERT, L.D. (1983) Variability of skarn deposits : Guides to exploration In : Revolution in the earth sciences - Advances in the past half-century - Boardman, S.J., ed., Kendall/Hunt publishing company, Iowa, pp. 301-316
- MEL'NIK, Y.P. (1972) Thermodynamic parameters of compressed gases and metamorphic reactions involving water and carbon dioxide Geochem. Int., 9, pp. 419-426

MICHARD, A. (1976) - Eléments de géologie marocaine - Notes et Mem. Serv. Geol. Maroc, 252, 420 p.

- MIDDELBURG, J.J. (1988) Chemical processes affecting the mobility of major minor, and trace elements during weathering of granitic rocks Chem. Geol., 68, pp. 253-273
- MINNING, D.A.C, MARTIN, J.S., PICHAUANT, M. et HENDERSON, C.M.B. (1984) The effect of F, B and Li on melt structures in the granite system : different mechanisms ? - Nat. En. Res. Co. Series D, n° 25, pp. 36-41
- MIYACHIRO, A. (1974) Volcanics rocks series in island arcs and active continental margins Am. J. Sci., 274, pp. 321-355
- **MOGI, K.** (1966) Some precise measurements of fracture stregnht of rocks under compressive stress -Felsmechanik und Ingenieur geologie, 4, pp. 41-55
- MOHR, R.E. et STOUT, J.H. (1980) Multisystem nets for systems of n+3 phases Am. Jour. Sci., 280, pp. 143-172
- MONIE, P., FRIZON de la MOTTE, D. et LEIKINE, M. (1984) Etude géochronologique préliminaire par méthode <sup>39</sup>An/<sup>40</sup>An du métamorphisme alpin dans le Rif externe (Maroc). Précisions sure le calendrier tectonique tertiaire - Rev. Géol. dyn. Geogr. Phys., vol. 25, fasc. 4, pp. 307-317
- MONTENAT, C. (1977) L'histoire tectonique récente (Tortoniern à Quaternaire) de l'arc de Gibraltar et des bordures de la mer d'Alboran - Chronologie et principaux évènements de l'histoire paléogéographique du néogène récent. Bull. Soc. Géol. France, (7), XIX, pp. 577-583
- MOORE, J.N. et KERRICK, D.M. (1976) *The equilibria in siliceous dolomites of the aureole, Utah* Am. Jour. Sci., 276, pp. 502-524
- MOORE, W.J. et CZAMANSKE, G.K. (1973) Composition of biotites from unaltered and altered monzonitic rocks in the Bingham mining district, Utah Eco. geol., 68, pp. 269-280
- MOORE, W.J. et NASH, J.T. (1974) Alteration and fluid inclusion studies of the porphyry copper ore body at Bingham, Utah - Eco. Geol. 69, pp. 631-645
- MOREL, J.L. (1984) Tectonique compressive au Messinien dans le Rif (Maroc) C.R. Acad. Sc., Paris II, 298, pp. 137-140
- MORRISON, G.W. (1980) Characteristics and tectonic setting of the rock association Lithos, 13, pp. 97-108

MORY, G.W. (1957) - The stability of solids in gases - Eco. Geol. 52, pp. 225-272

- MUNOZ, J.L. et SWENSON, A. (1981) Chloride-hydroxyl exchange in biotite and estimation of relative HCl/HF activities in hydrothermal fluids Eco. Geol., 76, pp. 2212-2221
- MUNOZ, J.L. (1984) F-OH and Cl-OH exchange in micas with applications to hydrothermal ore deposits. In : micas - Rev., 13, pp. 469-491
- MUNOZ, J.L. et LUDINGTON, S.D. (1974) *Fluoride-hydroxyl exchange in biotite* Am. Jour. Sci., 274, pp. 396-413
- MUROWCHICK, J.B. (1992) Marcasite inversion and petrographic determination of pyrite ancestry Eco. Geol., 87, pp. 1141-1152

- NAGAI, Y. (1981) Study of granite garnets froml the Kamaichi mine, Iwane Prefecture, Japan Thèse (non publiée) Univ. Waseda
- NAJAHI, M. (1979) Quelques résultats obtenus à partir des études géophysiques aularge de la marge Ibéro-Marocaine - Mines, Géologie et Energi, Rabat, n° 46, pp. 37-44
- NAKANO, T., SHIMAZAKI, H. et SHIMIZU, M. (1990) Strontium isotope systematics and metallogenesis of skarn deposits in Japan Eco. Geol., 85, pp. 794-815
- NAUMOV, V.B. et SHAPENKO, V.V. (1981) Evidence from fluid inclusions on the ion concentrations in high temperature chloride solutions Geochem. Int., 17, pp. 125-131
- **NESBITT, W.** (1979) *Mobility and fractionation of rare earth element during weathering of a granodiorite* - Nature (London), 279, pp. 206-210
- NICHOLLS, J. et CARMICHAEL, I.S.E. (1969) A commentary on the absarokite-shoshonite-bakanite serie of Wyoming, USA Schweiz Min. Petr. Mitt., 49, pp. 47-64
- NORMAN, D.I., LANDIS, G.P. et SAWKINS, F.J. (1976) *H*<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> detected in fluid inclusions (abst) - Geol. Soc. Am. Abst. Prog., 8, 1031
- NORTON, D. et CATHLES, L.M. (1973) Breccia pipes : Products of exsolved vapor from magmas Eco. Geol., 68, pp. 540-546

- **OBA, N. et MIYAHISA, M.** (1977) *Relations between chemical composition of granitic rocks and metallization in the outer zone of Southwest, Japan* Geol. Soc. Malaysia, Bull. 9, pp. 67-74
- **OHMOTO, H. et RYE, R.** (1979) *Isotopes of sulfur and carbon* In Barnes, H.L., ed. Geochemistry of hydrothermal ore deposit, 2nd ed : New-York, Wiley, pp. 509-567
- OHMOTO, H., MIZUKAMI, M., DRUMMOND, S.E., ELDRIDGE, C.S., PISUTHA-ARNOND, V. et LENAGH, T.C. (1983) Chemical process of Kuroko formation Eco. Geol., 5, pp. 570-604

**OLIVIER, P.** (1990) - Les unités de Beni Derkoul (Rif, Maroc). Place et signification dans l'évolution alpine de la marge nord de la Tethys maghrébine - Bull. Soc. Geol. France, (8), t. VI, n° 1, pp. 145-154

- PANOU, G. (1971) Considérations sur quelques tests de coloration de surface Bull. Soc. belge Géol., Paléont., Hydrol., t, 80, fasc. 3-4, pp. 165-176
- PARAK, T. (1985) Phosphorus in different types of ore, sulfides in the iron deposits, and the type and origin of ores at Kiruna Eco. Geol., 80, pp. 646-665
- PARRY, W.T. et JACOBS, P.D. (1975) Fluorine and chlorine in biotite from Basin and Range Plutons -Eco. geol., 70, pp. 554-558
- PASCAL M.L. et ROUX, (1982) Propriétés thermodynamiques des solutions (Na,K) Cl-Ho2 entre 4000 C et 8000 ℃, 1-2 KBas : une revue des équilibres d'échange avec les silicates sodi-potassiques -Geochim. Cosmo Acta., 46, p 331-337.
- PASCAL. M.L. (1984) Nature et proprietes des especes en solution dans le systeme K20-Na20 Si02 -Al203 - H20-Hcl : Contribution experimentale - These d'état, Univ. P. M. Curie Paris 6, 89 p
- **PEARCE, J.A., HARRIS, N.B.W. et TINDLE, A.G.** (1984) *Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks* - J. Petro., Oxford, 25, 4, pp. 956-983
- **PECCERILLO, A et TAYLOR, S.R.** (1976) *Geochemistry of Eocene Calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, Northern Turkey* - Cont.Min.Petr., 25, pp. 956-983.
- **PETERSEN, N.N.** (1991) Magnesan skarns : in skarns : Their Genesis and Mettalogeny Athens., pp. 299-324.
- **PETTIJOHN, E.J.** (1972) *The archean of the Canadian shield : a resume* Geol. Soc. Am. Mem. 135, pp. 131-149
- PETTIJOHN, E.J. (1975) Sedimentary rocks Harper int. ed., Third edition
- PHAN, K.D. (1969) Skarns et minéralisations associées Chron. mines Rech. minières, 37, pp. 291-331 ; 339-362
- PHAN, K.D. (1967) Le scandium dans les minéraux et les roches encaissantes de certaines pegmatites malgaches - Bull. B.R.G.M., 78, Paris 3
- PICHAVANT, M., RAMBOZ, C et WEISBROD, A. (1982) Fluid immiscibility in natural processus: use and misuse of fluid inclusios data, part 1 - Chem. Geol., 37, pp; 1-27.

- PITCHER, W.S. (1983) Granites : typology, geological environment and melting relationship. In : MP.P. ATHERTON and C.D. GRIBBLE, Eds, Migmatites, melting and metamorphism - Shiva, Nantwich, pp. 277-287
- PIWINSKI, A.J. (1975) Experimental studies of granitoïd rocks near the San Andreas Fault zone in the Coast and Traverse Ranges and Mojave Desert, California - Tectonophysics, 25, pp. 217-231
- PIWINSKII, A.J. (1968) Studies of batholitic feldspar : Sierra Nevada, Calif. Contr. Min. Petr., 17, pp. 204-223
- POTTER, R.W et CLYNNE, M.A. (1978a) Solubity of highly solublesalts in aquereus media, 1. Nacl, Kcl, Cacl2, Na204, and K2 504. solubities to 1000°- C.J. Res. U.S. GEOL. Surv.,6, pp. 701-705.
- **POTTER, R.W. et BROWN, D.L.** (1977) *The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions* from 0 ℃ to 500 ℃ at pressures up to 2000 bars based on a regression of available data in the litterature - U.S. Geol. Survey, Bull. 1421-C, 36 p.
- **POTTER, R.W., BABCOCK, R.S. et BROWN, D.L.** (1977) *A new method for determining the solubility of salts in aqueoeus solutions at elevated temperatures* J. Res. U.S. Geol. Surv. 5, (3) pp. 389-395.
- **POTTER,R.W.** (1977) Pressure corrections for fluid-inclusions homogenization temperatures based on the based on the volumetric properties of the system NaCl-H<sub>2</sub>O J. Res. U.S. Geol. Surv., 5, pp. 603-607
- **POWELL,R., CONDLIFFE; D.M., et CONDLIFFE,E.** (1984) Calcitedolomitegeothermometry in the system CaCo3-MgC03-FeC032 : An experimpental study Jour. Met. Geol., 2 pp. 33-41.

## RAMPNOUX, J.P., ANGELLER, J., COLLETA, B., FUDRAL, S., GUILLEMIN, M. et PIERRE, G. (1977) - L'histoire tectnonique récente (Tortonien à Quaternaire) de l'arc de Gibraltar. III : Les

résultats de l'analyse stucturale et la néotectonique des littoraux. B : les résultats de l'analyse structurale au Maroc - Bull. Soc. Géol. France, (7), XIX, p. 594-598.

- **RAU, H.** (1976) Energetics of defects deformations and interaction in pyrrhrotite Fe 1-x Sand its homogeneity range J. Phys. Chenn. Solid., 37, pp. 425-429.
- **RAYMAHSHAY, B.C. et HOLLAND, H.D.** (1969) *Redox reactions accompanying hydrothermal wall rock alteration* Eco. Geol., 83, pp. 178
- RAZMBERG, H. (1952) Chemical bonds and distribution of cations in silicates J. Geol., 60, pp. 331-355.

**READING, H.G.** (1978) - Sedimentary environnements and facies -Blackuell scientific publications, 557 p.

- **REHAULT, J.P. MASCIE, J et BOILLOT,G**. (1984) *Evolution geodynamique de la Mediterranée depuis l'Oligene* - Mém. Soc. Geol. Ital., 27 p. 85-96.
- RHODEN, N.H. et ERENO, I. (1962) *Magnetite ores of Narthern Morocco* B. Institut. Minet Metall. Londres. n° 669. pp. 629-661.
- **RICE, J.M.** (1977b) Progressive metamorphism of inpure dolomitic limestone in the Maryoville aureole, Montana - Am. J. Sci., 277, pp. 1-24.
- ROBB, L.J. (1983) Trace element trends in granites and distinction bet ween partial melting and crystal fractionation processes : Case studios from two franites in southern Africa. - Theophiastus Publications S.A. Auhens Augustithis. pp. 279-295.
- ROBIE, R.A., HEMINGWAY, B.S., et FISHER, J.R. (1978) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 Kand one atmosphere pressure and at higher temperatures U.S. Geol. Surv. Bull. 1259, 465 p.
- **ROEDDER, E.** (1971d) Fluid inclusion evidence on the environment of formation of mineral deposits of the southern Appalachian Valley Eco. Geol., 66, pp. 77-791.
- ROEDDER, E. (1976a) Fluid inclusions evidence on the genesis of ores in sedimentary and volcanic ricks
   In K.H. Wolf, (ed)., Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits., Elselvier ; Amsterdam, 25, pp. 67-110.

- **ROEDDER, E.** (1962a) Studies of fluides inclusions I : Low temperature application of adual purpose freezing and heating stage Eco. Geol., 57, pp. 1045-1061.
- **ROEDDER, E. et SKINNER, B.J.** (1968) *Experimental evidence that fluid inclusions donot leak* Eco. Geol., 63, pp. 715-730.
- **ROEDDER, E. et BODNAR, R.J.** (1980) *Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies* Ann. Rev. Earth planet. Sci., 8, pp. 263-301.
- **ROEDDER, E et COOMBS, D.S.** (1967) Immiscibility in granitic nelts, incated by fluid inclusions in ejected graniric blocks from Ascension Island J. Petr., 8, pp. 417-451.
- **ROEDDER, E.** (1981) *Origin of fluid inclusions and changens that occur after trapping* Min. Asso. Can. Short course. Hanbook.
- ROEDDER, E. (1984) Fluid inclusions Min. Soc. Ann. Reviews Mineralogy., 12, 644 p.
- RONOY, N.N. et ERMISHKINA, V.A. (1959) Distribution of manganese in sedinentary rocks Geoch. int., pp. 254-278.
- **ROSE, A.W., HERRICK, D.C. et DEINES, P.** (1985) An Oxygen and sulfur isotope study of skann-types magnetic deposits of the Carwall type, Southeartenn Pennsylvania Eco. Geol., 80. pp. 418-43.
- ROTHE, J.P. (1962) *Le seisme d'Agadir et la seismicité du Maroc* Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc, 154, p.7-29.
- **ROTHE, J.P.** (1971) Seismisité de l'Atlantique orientale de la Mediteranée occidentale et de ses bordures -Rev. Geogr. Phys et Geol Dyn., XIII, p.419-428.
- **ROUCHY, J.M.** (1981) La genèse deseuaporites messiniennes de Méditerannée These Doct Etat. Uni. Paris V1, 295p.
- RUBIN, J.N. et KYLE, J.R. (1988) Mineralogy and geochemistry of the San Martin skarn deposit ; Zacatecas, Mexico - Eco. Geol, 83, pp. 1782-1801.
- **RYE, R.O.** (1966) The carbon, hydrogen and oxygen isotopic composition of the hydrothermal fluids responsible for the lead-zinc deposits at providencia, Zacatecas, Mexico. Eco. Geol., 61, pp. 1339-1427.
- RYE, R.O., HALL, W.E. et OHMOTO, H. (1974) Carbon, hydrogen, oxygen, and sulfur isotope study of the Darwin lead silver-zinc deposit, southern California. Eco. Geol., 69, pp. 826-842.

- SAADI, M. et DEMNATI, A. (1987) Nouveau modèle géotectonique pour le domaine rifain et son implication pour la recherche pétrolière et minière - Notes Serv. Geol. Maroc., t. 43, n°321, pp. 119-224.
- SAINT-MARTIN , J.P. et ROUCHY J.M. (1990) Les plates formes carbonatées messiniennes en Méditerranée ocidentale : leur importance pour la reconstitution des variations du niveau marin au Miocene terminal - Bull Soc. Géol. France. (8), t. VI, n°1 p. 83-94.
- SALEMINK, J. (1987a) A program for the calculation and graphical representation of varions types of (c+3) phases diagrammes - E.N.S.M. (Saint-étienne), 40 p.
- SALEMINK, J et VERKAEREN, J. (1991) Sequentiel mobility of Ta, Nb, Sn, W and Mo during magmatic differentiation and hydrothermal alternation process : contraints on are formation in the Vosges Massif, France - Source. Transport and deposition of metal Pagel et Leroy (eds). pp. 807-811.
- SALEMINK, J. (1985) Skarns and ore formation At Seriphas, Greece : As a consequence of granodianite intrusion - Thèse. Geologica Ultra ectina n° 40. Utrecht 231 P.
- SALEMINK, J. (1987b) A practical guide for the graphical construction of topologically correct phases diagrammes - E.NJ.S.M. Saint-Etienne (inédit), 42 p.
- SALEMINK, J et VERKAEREN, J. (1990) The vosgian leucogranites. in : VERKAEREN, J. (ed) : Ta-Nb-W-Sn-Mo mineralizations associated with acid magmatism - Final Report EEC - Contrat Maim-004-c. pp. 46-58.
- SANGER-VONOEPEN, P., FRIEDRICH, G. et VOGT, J.H. (1989) Fluid evolution, wallrock alteration and ore mineralization associated with Rodalquilar epithermal gold-deposits in southesat Spain - Min. dep., 24, pp. 235-243
- SANGSTER, D.F. (1972) Precambrian volcanogenic massive sulphide deposits in Canada : A review Can. Geol. Surv. pp. 72-22, 44 p.
- SAUNDERS, C.M. et TUACH, J. (1991) Potassic and Sodic Alternation Accompanying Gold Mineralization in the Rattling Brook Deposit, Western White Bay, Newfoudland Appalachians - Eco, Géol. Vol. 86, pp. 555-569.

- SCHREINEMAKERS, F.A.H. (1915-25) In mono-and divariant equilibria (29 separate articles in a series) Akad. Wet. Annst. Proc. (Englished), 18-28, 322 p.
- SCHWARTZ, M.O. (1991) Geochennical critera for distinguishing nragmatic and metasonatic albiteenrichments in granitoids - Source, Transport and Deposition of Metals, Pagels et leroy (eds), pp. 811-816.
- SEIFERT, F et SCHREYER, W. (1976) Lower temperature stability limit of Mg cardientè in the range 1-71Kb water pressure - Contrib. Mineral. Petrol, 57, pp. 179-185.
- SEN, N., NOCKOLDS, S.R. et ALLEN, R. (1959) Trace element in mineral from rocks of the S. Californian Batholith - Geochem. Cosmo. Acta, 16, 58 p.
- SHAW, D.M. (1968) A Review of K-Rb fractionation trends by covariance analysis Geochim, Cosmochim. Acta, 32, pp. 573-601.
- SHAW, D.M. (1960a) The geochemistry of scapolite, part I : Previous work and general mineralogy J. Petrol., 1, pp. 218-260
- SHEPERD, T. (1981) Temperature, programmable heating-freezing stage for microthermometric analysis of fluid inclusion - Eco. Geol., 76, pp. 1244-1247
- SHEPPERD, T., RANKIN, A.H. et ALDERTON, D.H.M. (1985) A practical guide to fluid inclusions studies - Blackie (ed.). Glasgow and London, 240 p.
- SHIKAZONO, N. (1974) Physicochemical environment and mechanism of volcanic hydrothermal ore deposition with special reference to oxygen fugacity - Jour. Fac. Sci. Univ. Tokyo, sec. II, 19, pp. 27-56
- SHIMIZU, M. et HYAMA, J.T. (1982) Zinc-lead skarn of Nakatatsu mine, central Japan Eco. Geol., 77, pp. 1000-1012
- SHINOHARA, H., IIYAMA, J.T. et MATSUO, S. (1989) Partition of chlorine compounds between silicate melt and hydrothermal solutions : I. Partition of NaCl-KCl - Geochim. Cosmo. Acta., 53, pp. 2617-2630
- SHOUXI, HU. (1991) Skarns deposits in Eastern China : in skarns : Their genesis and metallogeny -Theophrastus Publications S.A. Athens, pp. 423.33
- SHULIEN, S. (1980) Mg-Fe partitioning between biotite and a supercritical chloride solution Cont. Min. Petro., 74, pp. 85-93

- SLAUGHTER, J. KERRICK, D.M. et WALL, U.J. (1975) *Expérimental and thermodynamic study of equilibria in the system CaO-MgO-SiO*<sub>2</sub>-*H*<sub>2</sub>*O-CO*<sub>2</sub> Am. Jour. Sci., 275, pp. 143-162.
- SMIRNOV, V.I. (1977) *Ore deposit of the USSR* Ed. SMIRNOV, V.I., Pitman Publishing, trois volumes. SMIRNOV, V.I. (1976) *Geology of mineral deposits*. MIR publishers Mascow, 520 p.
- SONNET, P. (1981) Les skarns à W, Sn et B. de la région d'El Hammam. (Maroc central) Thèse. U.C.L. Belgique, 347 p.
- **SORBY, H.C.** (1858) On the microscopic structure of crystal, indicating the origin of minerals and rocks -Geol. Soc. London Quart. J., 14, pt. 1, pp. 453-500.
- **SOURIRAJAN, S. et KENNEDY, G.C.** (1982) *The system H*<sub>2</sub>*O*-*NaCl at elevated temperatures and pressures* Am. Jour. Sci., 260, pp. 115-141
- SUTER, G. (1980b) Carte géologique de la chaîne rifaine à 1/500000 Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc, n° 245b.
- SUTER, G. (1965) La région du MoyenOuerrha (Rif, Maroc). etude préliminaire sur la stratigraphie et la tectonique Notes et Mem. Serv. Geol. Maroc, 183, p. 7-17.
- SUTER, G. (1980a) Carte géologique de la chaîne rifaine à 1/500 000 Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc, n° 2459.

**SUZUKI, K.** (1977) - Local équilibrium during the contact metamorphism of siliceous dolomites in Kasugamura, Gifu-Ken Japan - Cont. Min. Petr, 61, pp. 79-89.

- **TAKAHASHI, M.** (1987) Solidification process of the Okueyama granitic complex, Kyushi, Southwest Japan - Jour. Fac. Sc. Univ. Tokyo. Set II, 21, n° 4, pp. 309-332
- **TAPPONNIER, P.** (1977) Evolution tectonique du système alpin en Méditerranée : poinçonnemment et écrasement rigide plastique Bull. Soc. Géol. Fr., (7), t. 19, n° 3, pp. 437-460
- **TAUSON, L.V.** (1974) *The geochemical types of granitoids and their potentiel ore capacity* Meta. Asso. Acid. Magm., 1 Ed. STEMPROK, U.N.E.S.C.O.
- **TAYLOR, H.P.** (1973) *O*<sup>18</sup>/*O*<sup>16</sup> evidence for meteoric hydrothermal alteration and ore deposition in the Tonopah, Comstock Lode and Goldfield mining districts, Nevada - Eco. Geol., 68, pp. 747-764
- **TAYLOR, H.P.** (1974) *The application of oxygen studies to problems of hydrothermal alteration and ore dep)osition* Eco. Geol., 69, pp. 843-883
- **TAYLOR, H.P. et O'NEIL, J.P.** (1977) Stable isotope studies of metasomatic Ca-Fe-Al-Si skarns and associated metamorphic and igneous rocks, Osgood mountains, Nevada Contr. Min. Petro., 63, pp. 1-49
- TAYLOR, H.P. (1979) Oxxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits. In H.L. Barnes ed., Geochemistry of hydrothermal ore deposits - Wiley and sons, New-York, pp. 236-277
- **TAYLOR, R.P. et FRYER, B.T.** (1983) Strontium isotope geochemistry of the Santa Rita porphyry copper deposits, New mexico Eco. Geol., 78, pp. 170-174
- TERZAGHI, K. VAN (1943) Theoretical soil mechanics New-York, Wiley and sons
- **TERZAGHI, K. VAN** (1945) *Stress conditions for the failure of saturated concrete and rocks* Proc. Am. Soc. Test. Mater, 45, pp. 777-801
- **THOMPSON, A.B. et TRACY, R.J.** Model system for anatexis of pelitic rocks. II. Facies series melting and relations in the system CaO-KalO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Contr. Min. Petr., 70, pp. 429-438
- **THOMPSON, J.B.** (1959) Local equilibrium in metasomatic processes. In : Abelson, P.H. (ed) : Researches in geochemistry Wiley and Sons, New-York, pp. 427-457
- **THOMPSON, J.B.** (1970) *Geochemical reaction and open systems* Geochim. Cosmo. Acta., 34, pp. 529-551

- **THOMSON, A.B** (1976) *Mineral reactions in pelitic rocks : II. Calculation of some P-T-X(Fe-Mg) Phase relations* Am. J. Sc., 276, pp. 425-454
- **THOMSON, A.B.** (1975) *Calc-silicate diffusion zones between marble and pelitic schist* Jour. Petr., 16, 2, pp. 314-334
- TIEBLEMENT, D. et CANABIS, B. (1990) Utilisation d'un diagramme (Rb/100)-Tb-Ta pour la discrimination géochimique et l'étude pétrogénétique des roches magmatiques acides Bull. Soc. Géol. France, (8), t. VI, n° 1, pp. 23-35
- **TORNEBORN, A.E.** (1875) *Om lagerföljden inom Norbergs malmfält* Geol. Fören Stockholm Förh, 2, pp. 329-335
- **TOULMIN, P. et BARTON, P.B.** (1964) A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite Geochim. Cosmo. Acta., 28, pp. 641-671
- TOURET, J.L.R. et FREZZOTTI, M.L. (1993) Magmatic remnants in plutonic rocks Bull. Soc. Geol. Fr., t. 164, 2, pp. 229-242
- **TROLL, G. et GILBERT, M.C.** (1972) Fluorine-hydroxyl substitution in tremoplite Am. Min., 57, pp. 1386-1403
- **TUTTLE, O.F. et BOWEN, L.** (1958) Origin of granite in the light of experimental studies in the system NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O - Geol. Soc. Amer. Mem., 74, 147 p.

- UCHIDA, E. (1981) Skarnization in the Kamaishi mine and experimental studies on ion exchange equilibria
  These, Univ. Tokyo, non publiée, 224 p.
- UCHIDA, E. et HYAMA, J.T. (1982) Physico-chemical study of skarn formation in the Shinyama Iron-Copper ore deposit of the Kamaichi mine, North eastern Japan - Eco. Geol., 77, pp. 809-822
- **URUSOVA, M.A.** (1975) Volume properties of aqueous solutions of sodium chloride at elevated temperatures and pressures J. Inorg. Chem., 20, pp. 1717-1721
- **USDANSKY, S.I.** (1989) A simplified combinatorial algorithm for construction of straight-line multisystem nets for C-components, (c+3)-phase multisystems : theory and application - Amer. J. Sci., 289, pp. 1117-1133

- VAN MARCKE de LUMEN, G. (1983) Pétrologie et géochimie du site tungstifère de Castabonne (Pyrénées oriezntales) Thèse E.N.S.M.S.E. et Univ. Cath. Louvain, 293 p.
- **VANDEN BOSH, J.W.H.** (1974) Quelques principes généraux de l'interprétation gravimétrique illustrés par des exemples empruntés à la carte gravimétrique du Maroc (structure du Rif et intrusions granitiques au Maroc central) Notes et Mem. serv. Géol. Maroc, 225, pp. 789-796
- **VANDER AUWERA, J.** (1988) Pétrologie et géochimie (Terre rares, 180/O, <sup>13</sup>C/<sup>14</sup>C, <sup>87</sup>Sn/<sup>86</sup>Sn) : des skarns ferrifères et tungstifères de Traversella Italie) Thèse Univ. Cath. Louv. Belgique, 474 p.

**VELDE**, B. (1967) - Si<sup>4+</sup> content of natural phengites - Contrib. Min. Petr., 14, pp. 250-258

- VERKAEREN, J. (1971) Les grenats birefringents des skarns à magnétite de San Leone (Sardaigne SW) -Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 94, pp. 492-499
- **VERKAEREN, J.** (1974) Les skarns à magnétite de San Leone, Sardaigne Sud occidentale Inst. Geol. Univ. Louvain, 27, 2, 163 p.
- VIDAL, R. et HEWITT, D.A. (1973) "Mobile" components in the formation of calc-silicate bands Am. J. Sci., 267, pp. 587-874
- VIDAL, J.C. (1971) Une interprétation nouvelle des nappes du Prérif central et ses conséquences sur la structure de leur substratum autochtone C.R. Acad. Sc. Paris, D. 272, pp. 24-27
- VIDAL, J.C. (1977) Structure actuelle et évolution depuis le Miocène de la chaîne rifaine (partie sud de l'arc de Gibraltar) Bull. Soc. Géol. France, (7), XIX, pp. 789-796
- VIDAL, R. (1969) Metasomatism in a chemical gradient and the formation of calc-silicate bands Am. Min., 267, pp. 857-874
- VIDAL, J.C. (1983) La structure actuelle du Rif, une nouvelle interprétation In : journées Géol. Maroc, Fév. 1983, Ext. Ress. Comm.
- VIELZEUF, D., BOIVIN, P. et BERNARD, M. (1982) Programme de calcul pour l'élaboration d'une grille pétrogénétique Rapport interne Univ. Clermont-Ferrand
- VIELZEUF, D., BOIVIN, P. et BERNARD, M. (1984) An algorithm for the construction of petrogenetic grids. Application to some equilibria in granulitic paragneisses Am. J. Sci., 284, pp. 929-942

- VIELZEUF, D. et HOLLOWAY, J.R. (1988) Experimental deternation of the fluid-absent melting relations in the pelitic system. Consequences for crystal differentiation Cont. Miner. Petr., 98, pp. 257-276
- VILLAND, J.C. (1977) Les roches éruptives et métamorphiques associées, d'âge Néogène, de la zone nord des Béni-Bou-I frour (Rif nord-oriental, Maroc) Notes et Mem. Serv. Géol. Maroc, t. 37, n° 267, pp. 27-84
- VLASOV, K.A. (1966) Geochemistry of rare elements, Jerusalem, Israël Prog. Sci. Transl., 2549
- VOGT, J.H.L. (1985) Beitrage zur genetischen classification der durch magmatrische differentiations processe und der durch pneumatolyse en tstanden erzvorkommen - Zeïtschr. Prakt. Geol., 3, pp. 145-156 ; 367-370 ; 444-484 (cont. from 1894,2, pp. 381-399)
- VOLFINGER, M. (1976) Effet de la température sur les distributions de Na, Rb et Cs entre la sanidine, la muscovite, la phlogopite et une solution hydrothermale sous pression de 1 Kbar Geochim. Cosmo. Acta., 40, pp. 267-82
- VOLFINGER, M. (1975) Effet de la composition des micas dioctaédriques sur les distributions des éléments alcalins en traces - Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 98, pp. 49-52
- VOLFINGER, M., ROBERT, J.L., VIELZEUF, D. et NEIVA, A.M.R. (1985) Structural control of the chlorine content of OH-bearing silicates (micas and amphiboles) - Geochim. Cosmo. Acta., 49, pp. 37-48
- **VOLFINGER, M. et PASCAL, M.L.** (1989) Partitionning of chlorine between muscovite and HCl-buffered solutions from 400 to 600 ℃ at 2 Kbar European J. Miner., 1, pp. 791-800

- WALENCZAK, Z. (1959) Gallium content in feldspar of the granites and pegmatites of Karkomosze and Strzegom (lower Silesia) - Bull. Acad. Polon. Sci. chim. Geoil. Geograph. 7, pp. 595
- WALTHER, J.V; et HELGESON, H.C. (1980) Description and interpretation of metasomatic phase relations at high pressures and temperatures : I. Eqquilibrium activities of ionic species in non ideal mixtures of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O - Am. Jour. Sci., 280, pp. 575-606
- WALTHER, J.V. (1983) Description and interpretation of metasomatic phase relations at high pressures and temperatures - Am. J. Sci., 283A, pp. 459-485
- WEBER, J.N. (1964) Oxygene isotope fractionation between coexisting calcite and dolomite Science, 145, pp. 1303-1305
- WEDEPOHL, K.H. (1965) Handbook of geochemistry Vol. I, II, Springer-verlag, Berlin, Heidelberg, New-York
- WEISBROD, A. (1981) Fluid inclusions in shallow intrusives. A short course in fluid inclusions : applications to petrology Min. Asso. Cana., 6, pp. 241-271. In L.S. Hollisteranel M.L. Crawford
- WEISBROD, A. (1982) Physical and chemical changes in natural fluids in hydrothermal processes and mineral deposition, studied by fluid inclusions Phys. Chem.n, 86, pp. 1016-1027
- WERNLI, R. (1979) Le "Messinien marocain" et la crise de salinité en Méditerranée Mines, Géol. Energie, Rabat, 46, pp. 35-37
- WERNLI, R. (1987) Micropaléontologie du Néogène post-nappes du Maroc septentrional et description systématique des foraminifères planctoniques Notes et Mem. Serv. Géol. Maroc, 331, 266 p.
- WESTRICHT, H.R. (1981) F-OH exchange equilibria between mica-amphibole pairs Contr. Miner. Petrol., 78, pp. 318-323
- WHITE, D.E. (1981) Active geothermal systems and hydrothermal ore deposits Eco. Geol., Seventy-fifth anniversary Vol., pp. 392-423
- WHITE, A.J.R. et CHAPPELL, B.W. (1977) Ultrametamorphis and granitoïd genesis Tectonophys., 43, pp. 7-22

- WHITE, A.J.R., BEAMS, S.D. et CRAMER, J.J. (1977) Granitoïd types and mineralisation with special reference to tin Circum Pacific Plutonism Proj. mTG., 7TH, tOYAMA, jA
   PAN, pROC., PP. 89-100
- WHITNY, J.A., HEMLEY, J.J. et SIMON, F.O. (1985) The concentration of iron in chloride solutions equilibrated with synthetic granitic compositions Eco. Geol., 80, pp. 444-460
- **WIDMARK, E.T.** (1980) *The reaction chlorite* + *dolomite* \_ *spinel* + *forsterite* + *calcite* +  $CO_2$  +  $H_2O$  Cont. Miner. Petro., 72, pp. 175-179
- WILDI, W. (1983) La chaîne tello-rifaine (Algérie-Maroc-Tunisie) : structure stratigraphie, évolution du Trias au Miocène - Rev. Geol. Dyn. Géogr. Phys., 24, pp. 204-299
- WILLIAMS JONES, A.E. (1981) Thermal metamorphism of siliceous limestone in the aureole of Mount Royal Quebec - Am. J. Sci., 281, pp. 673-696
- WILLIAMS, C.A. et McKENZIE, D. (1971) *The evolution of the North-East Atlantic* Nature, 232, pp. 168-173
- WINKLER, H.G.F. (1965) La genèse des roches métamorphiques Louis-Jean, Gap, 188 p.
- WINKLER, H.G.F. (1979) Petrogenesis of metamorphic rocks Springer verlag, Fifth edit., 348 p.
- WINKLER, H.G.F. (1974) Petrogenesis of metamorphic rocks Springer, Berlin, 3nd ed., 237 p.
- WOOD, S.A., CREAR, D.A. et BORCSIK, M.P. (1987) Solubility of the assemblage pyrite pyrrhotite magnetite - sphalerite - galena - gold - stibnite - bismuthinite - argentite - molybdenite in H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub> solutions from 200 ℃ to 350 ℃ - Eco. Geol., 82, pp. 1864-87

**YERMAKOV, N.B.** (1965) - *Research on the nature of mineral forming solutions* - Trans. SOKOLOFF, V.P. ; ed. ROEDDER, E. Pergammon Press, 743 p.

YUND, R.A. et HALL, H.T. (1969) - Hexagonal and monoclinic pyrrhotites - Eco. Geol., 64, pp. 420-423

- ZAHN, A. (1987) The compositional evolution of calc silicates from the salau skarn deposit (Ariège, *Pyrénées*) Bull. Min., 110, pp. 623-632
- ZAW, UKHIN et CLARCK, A.H. (1978) Fluoride hydroxyl ratios of skarn silicates Cantung E-zone scheelite ore body, tungsten, Northwest territories Can. Min., 16, pp. 207-221
- **ZEN, E.O.N.** (1967) Some topological relationships in multisystems of n+3 phases. II : unary and binary metastable sequences Am. J. Sci., 265, pp. 871-897
- **ZEN, E.O.N.** (1966) Some to pological relationships in multisystems of n+3 phases. I. : General theory, unary and binary systems Am. J. Sci., 264, pp. 401-427
- **ZEN, E.O.N.** (1966) Construction of pressure-temperature diagrams for multi component systems after the method of Schreinemakers U.S. Geol. Surv. Bull., 1225, 56 p.
- **ZHAKIROV, V.A.** (1970) Skarn types, formation and ore mineralization conditions Skarn. Their genesis and metallogeny Theophrastus publications S.A., Athens, pp. 455-466
- ZHANG, Y.G. et FRANTZ, J.D. (1987) Determination of the homogenization temperatures and densites of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O using synthetic fluids inclusions - Geom. Geol., 64, pp. 335-350
- ZHARIKOV, V.A. (1970) Skarns Intern. Geol. Rev., 12, 6, pp. 541-559 ; 619-647 ; 760-775
- ZHENG MING, H. (1991) The elementary features of Quibaoshan Ca-Skarns and Mg-Skarns (Associated ore deposit) in Hunan Province, China - Skarns, their genesis and metallogeny. Theophrastus Publications S.A. Athens, pp. 325-343
- ZHU, C et SVERJENSKY, D.A. (1991) Partitioning of F-Cl-OH between minerals and hydrothermal fluids
   Geochim. Cosmo. Acta., 55, pp. 1837-1858
- ZHU, S., HUANSHENG, H., QIZHERNC, S., CHUNQI, W. et BIN, C. (1991) On the origin and composite association of Tangguanshan copper deposit, Anhui, China - Skarns. Their genesis and metallogeny. Theophrastus Publications, S.A. Athens, pp. 15-29
- **ZITTZMANN, A.** (1977) *The iron ore deposits of Europe and adjacent areas* Int. Geol. Congress in two volumes, Ed. by WALTHER, H.W. and ZITZMANN, A. Vol. 1, 418 p.