



HAL
open science

**Les concentrations tungstifères et stannifères :
caractérisations isotopiques (H-O) des fluides
minéralisateurs, sur l'exemple du gisement Sn-W de
Walmès (Maros Central) : détermination de quelques
fractionnements isotopiques (H-O) entre minéraux et
eau**

Dominique Blamart

► **To cite this version:**

Dominique Blamart. Les concentrations tungstifères et stannifères : caractérisations isotopiques (H-O) des fluides minéralisateurs, sur l'exemple du gisement Sn-W de Walmès (Maros Central) : détermination de quelques fractionnements isotopiques (H-O) entre minéraux et eau. Sciences de la Terre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1991. Français. NNT : 1991INPL053N . tel-01750977

HAL Id: tel-01750977

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750977>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques

[M]1991 BLAMART, D.

Thèse

présentée à l'Institut National Polytechnique de Lorraine
pour l'obtention du titre de :
Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
Spécialité Géosciences et Matières Premières

par

Dominique BLAMART

"Les concentrations tungstifères et stannifères :
caractérisations isotopiques (H-O) des fluides minéralisateurs,
sur l'exemple du gisement Sn-W de Walmès (Maroc
Central)".

Détermination de quelques fractionnements isotopiques
(H-O) entre minéraux et eau.

soutenue le 04 juillet 1991
devant la commission d'examen

Alain WEISBROD
Simon M.F. SHEPPARD
Serge FOURCADE
Christian MARIGNAC
Stephan HEORNES
Giulio MORTEANI
Peter NABELEK

Président
Directeur de thèse
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

A Bernadette,
Marion,
Mes parents, frère et soeur.

INTRODUCTION

La métallogénie de l'étain et du tungstène, si elle veut caractériser les phénomènes hydrothermaux responsables des minéralisations, doit d'abord faire appel aux méthodes et techniques traditionnelles du géologue. Mais elle doit aussi utiliser d'autres techniques analytiques qui permettent de déduire la source des métaux et la nature des fluides minéralisateurs impliqués. Dans cette optique la microthermométrie, la géochimie des isotopes stables (H-O) et leur combinaison se sont révélés deux outils puissants pour résoudre et quantifier certains problèmes posés par les études géologiques classiques (e.g. Taylor, 1974 ; Taylor, 1979 ; Weisbrod et al., 1976 ; Sheppard, 1977).

Cette thèse représente le troisième volet du triptyque "Walmès". Les deux premiers volets ont été dépeints par Mohamed Boutaleb et Mustapha Bennani en 1988. L'étude des inclusions fluides et de la cristalochimie des oxydes Sn et W du secteur d'El Karit (Boutaleb, 1988) et de Tarmilat (Bennani, 1988) a permis de caractériser les propriétés physicochimiques des différents fluides et de comprendre les processus qui régissent les mécanismes de transport et de dépôt de la cassitérite et de la wolframite. Mon sujet de thèse, proposé conjointement par Simon. M. F. Sheppard et Alain Weisbrod en décembre 1984, porte donc sur :

"Les concentrations tungstifères et stannifères : caractérisations isotopiques (H-O) des fluides minéralisateurs, sur l'exemple du gisement W-Sn de Walmès (Maroc Central)."

Ce sujet s'inscrit dans le cadre de l'Action de Recherche Concertée (A. R. C.) Métallogénie du tungstène (Responsable : A. Weisbrod) et financé par le P. I. R. S. E. M. (Programme Interdisciplinaire sur la Science et les Matières Premières) du C. N. R. S.

La partie septentrionale de la Meseta marocaine a été étudiée pour ces indices Sn-W associés au magmatisme hercynien (Termier et al., 1950 ; Morin, 1960a ; Mahmood, 1984 ; Cheilletz, 1984 ; Jebrak, 1984 ; Giuliani et al., 1987 ; Cheilletz, 1988). Elle possède les caractéristiques d'une province métallogénique (e.g. Agard et al., 1986 ; Weisbrod et Marignac, 1987). Walmès est l'un des maillons de cette chaîne. En conséquence, le district Sn-W de Walmès (Maroc Central) a fait l'objet de nombreuses études. La plus remarquable, et que nous avons utilisé comme base de ce travail, est celle réalisée par H. Termier, J. Agard et B. Owendoko en 1950.

Le site de Walmès a été choisi pour de multiples raisons :

- les minéralisations Sn-W associées au magmatisme acide Permo-triasique (Chapitres I et III) constituent un exemple typique de l'évolution d'un segment de croûte hercynienne ;

- la petite taille (3.5 x 8 km) des surfaces d'affleurement des différents faciès du complexe granitique permettent de bonnes observations de terrain ;

- la chronologie relative du dépôt des minéralisations a été bien établie (Bennani, 1988 ; Boutaleb, 1988) ;

- le réseau filonien contrôle les minéralisations qui se situent aussi bien dans le granite (secteur de Tarmilat) que dans les roches encaissantes (secteur d'El Karit) du granite : l'influence de l'encaissant (s. l.) sur les compositions isotopiques des fluides, lors des interactions fluides-roches pourra donc être déterminée ;

- les fluides piégés dans les filons de quartz antégranitique ou appartenant aux premiers stades de minéralisation ne sont pas systématiquement perturbés par des circulations fluides plus tardives : l'évolution des compositions isotopiques des fluides, dans le temps et l'espace, pourra donc être approchée ;

- la tourmalinisation, souvent associée aux gisements étain-tungstène, est un des phénomènes d'altération précoce des métapélites d'El Karit. La connaissance de la composition isotopique du fluide tourmalinisant nous renseignera sur la nature et l'origine des fluides hydrothermaux précoces liés aux dépôts de la minéralisation.

Le mémoire de thèse s'organise en six chapitres. La géologie régionale du Maroc Central, celle du district de Walmès ainsi qu'un récapitulatif des études géochimiques et isotopiques antérieures sont présentés dans le Chapitre I. le Chapitre II traite des techniques isotopiques utilisées dans de cette étude. La géochimie des faciès granitiques rencontrés, ainsi que la cristallogénie originale des phases micacées (biotites) sont abordées dans le chapitre III dans le but ;

- d'établir la nature du magmatisme ;

- de caractériser la ou les sources possibles des magmas ;

- de déterminer l'ampleur des phénomènes d'altération (chloritisation et muscovitisation) liés aux circulations hydrothermales.

La caractérisation isotopique (H-O) du granite et l'application des isotopes stables à la détermination de l'origine et de la nature des fluides minéralisateurs, des fluides qui ont interagis avec les granites ainsi qu'avec les roches métamorphiques est traitée dans le chapitre VI. Le laboratoire des isotopes stables du C. R. P. G. s'intéresse depuis de nombreuses années aux

problèmes relatifs à la tourmalinisation et à ces implications génétiques et métallogéniques. Walmès est, à ce titre, un exemple démonstratif puisque la tourmalinisation hydrothermale des schistes du secteur d'El Karit (*Le Royaume de la Tourmaline*, selon Termier) est intense et précoce. Dans de telles conditions, la connaissance des compositions isotopiques (H-O) des fluides en équilibre avec la tourmaline nous informe directement sur la nature et l'origine de ces fluides. La détermination expérimentale du facteur de fractionnement isotopique pour l'hydrogène entre tourmaline et H₂O a donc été entreprise dans cet esprit. Les résultats sont présentés dans le Chapitre IV sous la forme d'un article publié. L'application de thermomètres isotopiques (H) et la comparaison avec d'autres thermomètres chimiques et isotopiques (H-O) ont été réalisées sur un échantillon provenant d'El Karit (Chapitre V) cela constitue la suite logique du Chapitre IV. Enfin un modèle général du paléogéotherme de Walmès, prenant en compte l'ensemble des données, est proposé en conclusion.

CHAPITRE I

**Le granite de Walmès,
son encaissant métamorphique
et ses minéralisations.**

Aperçu des travaux géologiques antérieurs.

CHAPITRE I

Le granite de Walmès, son encaissant métamorphique et ses minéralisations.

Aperçu des travaux géologiques antérieurs.

1. Cadre géologique général

1.1. Les domaines structuraux du Maroc.

La structuration actuelle du Maroc résulte des cycles orogéniques (précambrien, hercynien et alpin, étalés sur près de 2 G.a) qu'a subit cette zone charnière entre le craton africain et le bloc européen.

Deux grands ensembles géologiques peuvent être distingués au Maroc; l'ensemble méditerranéen et l'ensemble africain (Fig. I-1). Le premier est représenté par le domaine rifain qui constitue l'un des chaînons de la ceinture alpine méditerranéenne. Il se prolonge au Nord par les chaînes bétiques, à l'Est par les chaînes télliennes et kabyles. Il est caractérisé par une instabilité encore actuelle de son écorce. Le socle est constitué d'unités disjointes hercyniennes, calédoniennes (?) et précambriennes (Michard, 1976).

L'ensemble africain peut être, quant à lui, subdivisé en trois domaines :

-le domaine anti-atlasique qui s'étend de l'accident majeur sud atlasique pour se terminer au nord de la dorsale Riguibat. Ce domaine rigide lors de l'orogénèse alpine, présente des caractères péri-cratoniques. A la suite de longues périodes d'érosion (secondaire et tertiaire), le socle précambrien apparaît dans des boutonnières (par exemple Kerdous, Bou Azzer) ;

-le domaine atlasique, dont l'épine dorsale est la chaîne atlasique, résultat de l'orogénèse alpine, s'étend sur près de 800 km suivant une direction Est-Ouest. Le socle est constitué d'éléments hercyniens mais aussi précambriens, très semblables au socle du domaine de l'anti-Atlas. Suivant la position géographique, le paléozoïque a été plus ou moins affecté par l'orogénèse hercynienne ;

-le domaine mésetien se dispose entre l'océan Atlantique, les Atlas et les reliefs rifains. Trois ensembles structuraux y sont reconnus :

- +le Massif central et la Meseta côtière septentrionale ;
- +le Massif de Rehamna et la Meseta cotière méridionale ;
- +le Massif des Jbilet.

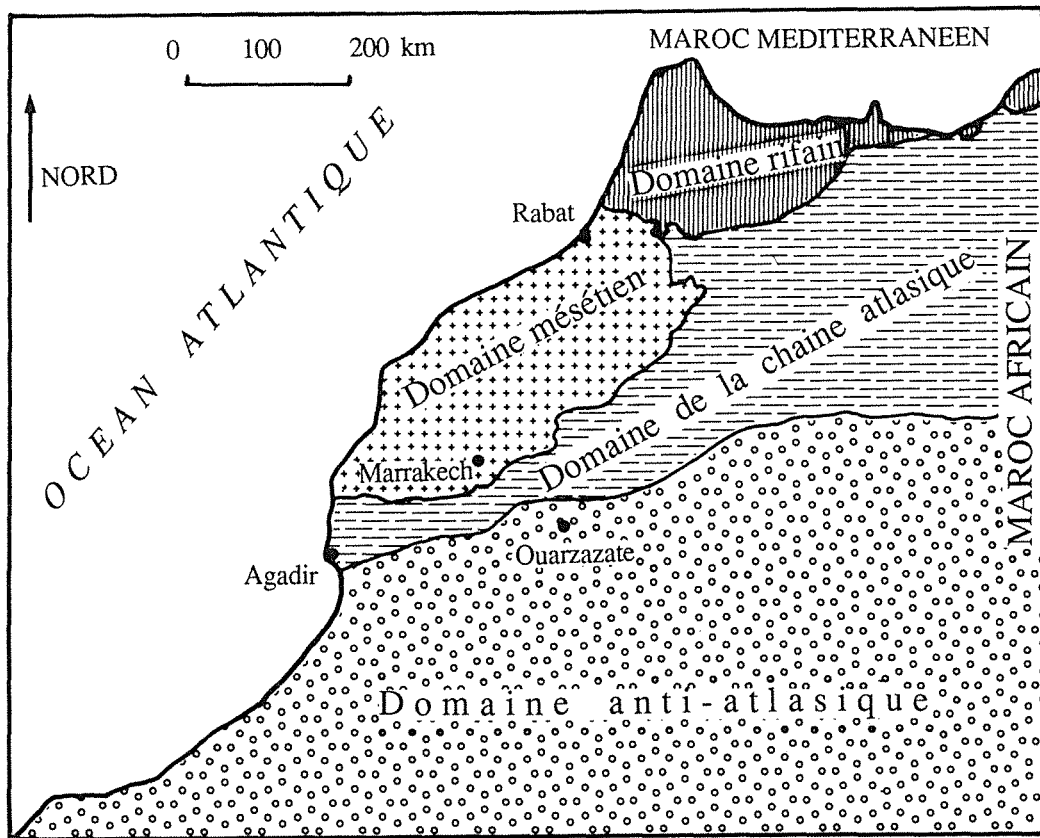


Fig.I-1 : Carte des domaines structuraux du Maroc (d'après Michard,1976).

1.2. Le Massif Central marocain.

Le Massif Central où affleure le pluton de Walmès est divisé en 5 zones (Fig.I-2), de direction tectonique générale SW-NE, et qui sont d'Ouest en Est :

- l'anticlinorium de Casablanca (I);
- une zone synclinoriale qui associe l'unité de Ben Sliman et de Sidi Bettache, limitée au nord par l'anticlinorium de Rabat-Tiflet (orienté E-W) (II);
- l'anticlinorium de Kourigba-Walmès où affleurent les massifs granitiques des Zaër et de Walmès (III);
- la zone synclinoriale Fourhal-Telt où pointe le massif granitique du Ment (IV);
- la zone de Kasba Tadla Azrou (ou Pays Zaïan) dans laquelle de petits stocks granitiques sont connus : Jbel Aouam (V).

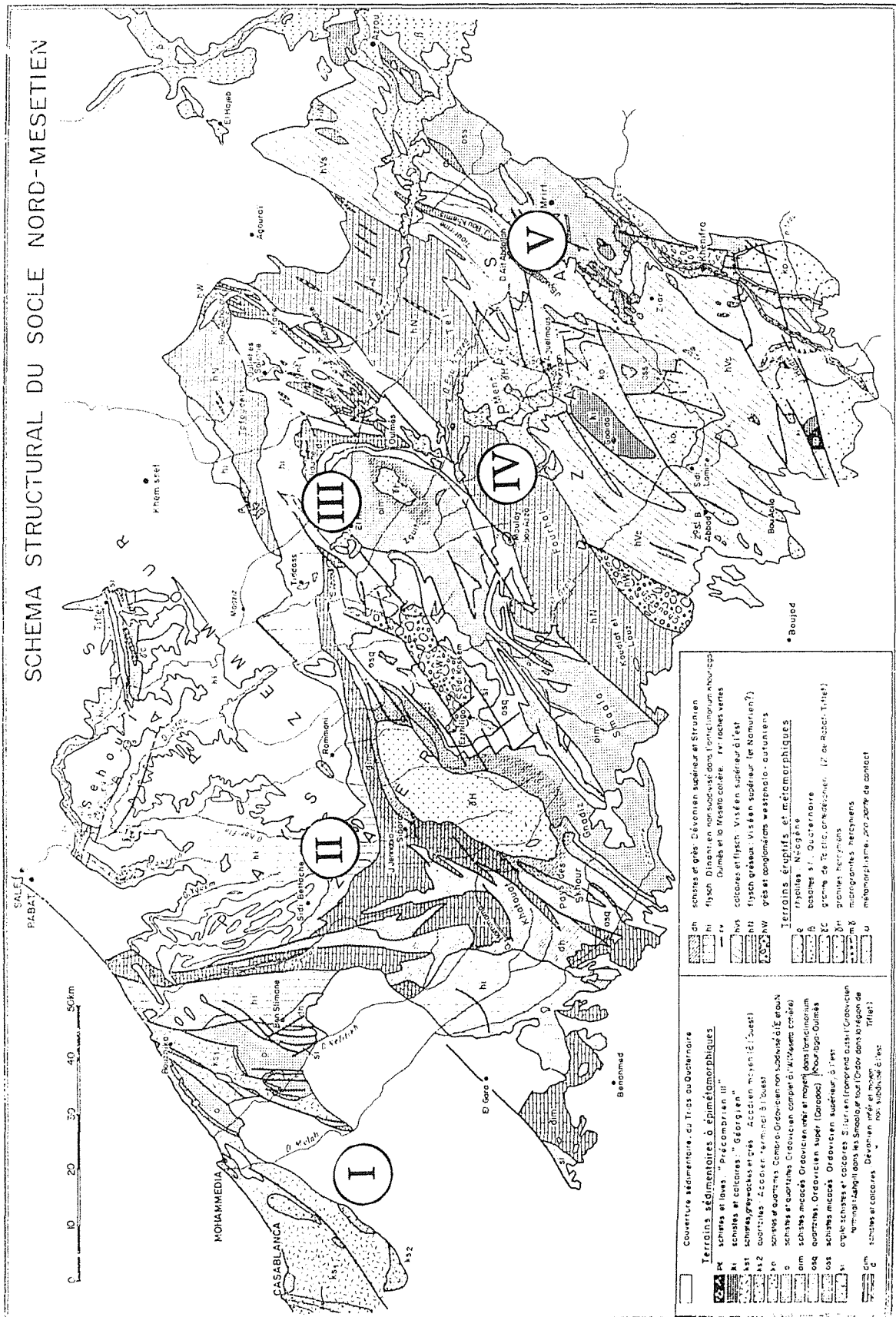


Fig. I-2 : Carte structurale de la Meseta Centrale marocaine (d'après Michard, 1976). Les chiffres romains (I à V) indiquent les zones citées dans le texte.

2. Le granite de Walmès

2.1. Situation géographique.

Le granite de Walmès (Gentil, 1914) se situe dans le massif hercynien central (Michard, 1976) ou Meseta marocaine Nord, à une centaine de kilomètres au Sud-Est de Rabat (Fig. I-3), à 70 km à l'Est du massif du Zaër et 40 km à l'Ouest du massif du Ment.

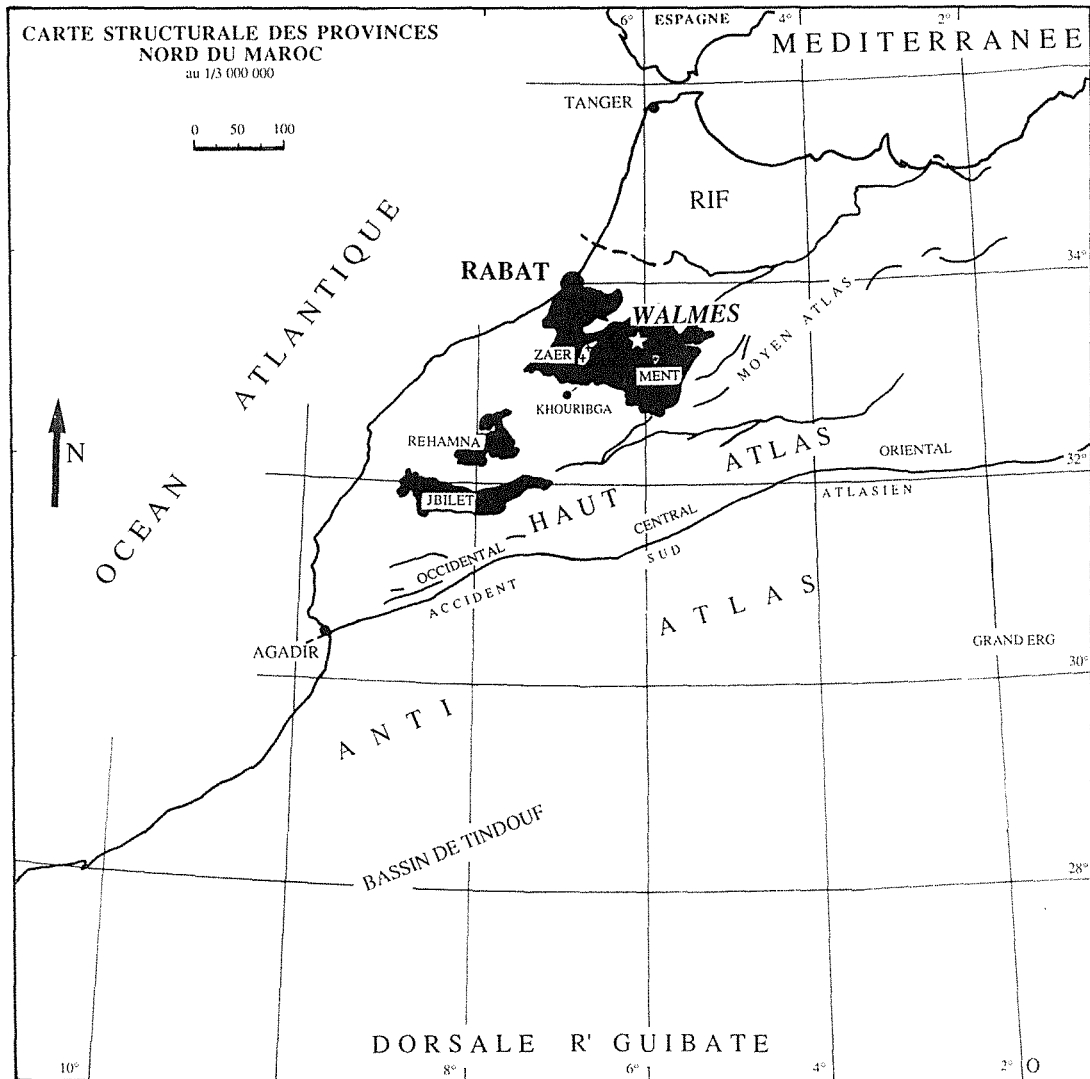


Fig.I-3 : Localisation des domaines hercyniens de la Meseta marocaine (en noir) : massif Central marocain, massif des Rehamna et massif des Jbilet. Les croix signalent les principaux granitoïdes de la Meseta Nord marocaine : Zaër et Ment ; l'étoile indique le pluton de Walmès (d'après Michard, 1976).

2.2. Géomorphologie.

Le plateau de Walmès, incliné vers l'Ouest culmine à 1200 m d'altitude. La morphologie du plateau, tout comme celle de la Meseta Centrale, résulte d'une pénéplation Permo-triasique suivie d'une surrection Eocène. Les cours

d'eaux (par ex. Boulahmayal, Afçal) ont entaillé les terrains paléozoïques, afin de se réadapter aux nouvelles structures.

2.3. Les données gravimétriques de la Meseta Centrale.

La carte (1/1 000 000^{ième}) des anomalies gravimétriques résiduelles a été réalisée par Van Den Bosch (1974) sur le Massif Central marocain. Les contours d'iso-anomalies résiduelles nous apportent des renseignements quant à la forme des plutons mais aussi sur l'existence de corps enfouis. A Walmès les anomalies négatives sont (1) concentriques par rapport au corps granitique (2) décalées vers le sud suivant l'axe du granite (Fig. I-4). Ce décentrage serait à mettre en relation avec le mode de mise en place du granite (voir § 3.1) et aussi avec la présence d'un stock granitique enfoui sous le plateau du Zguit. De nombreux arguments de terrain et microthermométriques étayent cette hypothèse (Bennani, 1988).

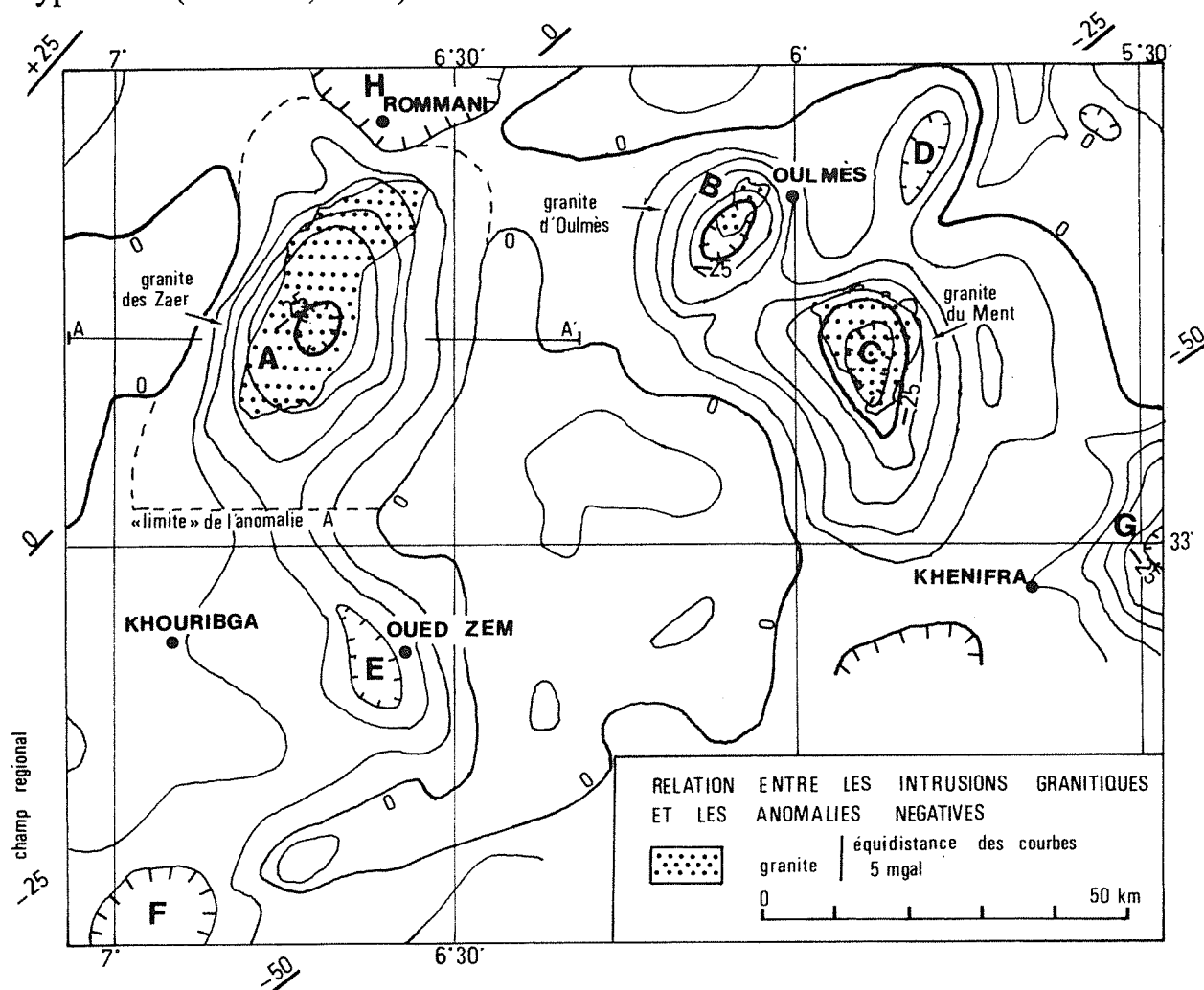


Fig.I-4 : Carte des isoanomalies résiduelles de la Meseta Centrale marocaine d'après Van den Bosch (1974).

3. Le granite de Walmès et son encaissant métamorphique.

C'est un pointement granitique elliptique d'une trentaine de km² (grand axe \approx 10 km, petit axe \approx 3 km) qui affleure dans la partie Nord de l'anticlinorium de Khouribga-Walmès, où affleure une alternance (6000 m) de schistes plus ou moins graphiteux et de quartzites d'âge Cambro-ordoviciens (Termier et al., 1950).

3.1. Métamorphisme et tectonique.

A la faveur d'un cisaillement sénestre affectant le socle mésétien (Diot et al., 1987), le granite de Walmès poinçonne sa couverture épizonale (Termier et al., 1936 ; Piqué, 1976) et y surimpose un métamorphisme thermique (Fig. I-5). Quatre zones peuvent être distinguées (Termier et al., 1950 ; Boutaleb, 1988) :

- la zone à chlorite ;
- la zone à biotite verte ;
- la zone à biotite brune ;
- la zone à andalousite et biotite.

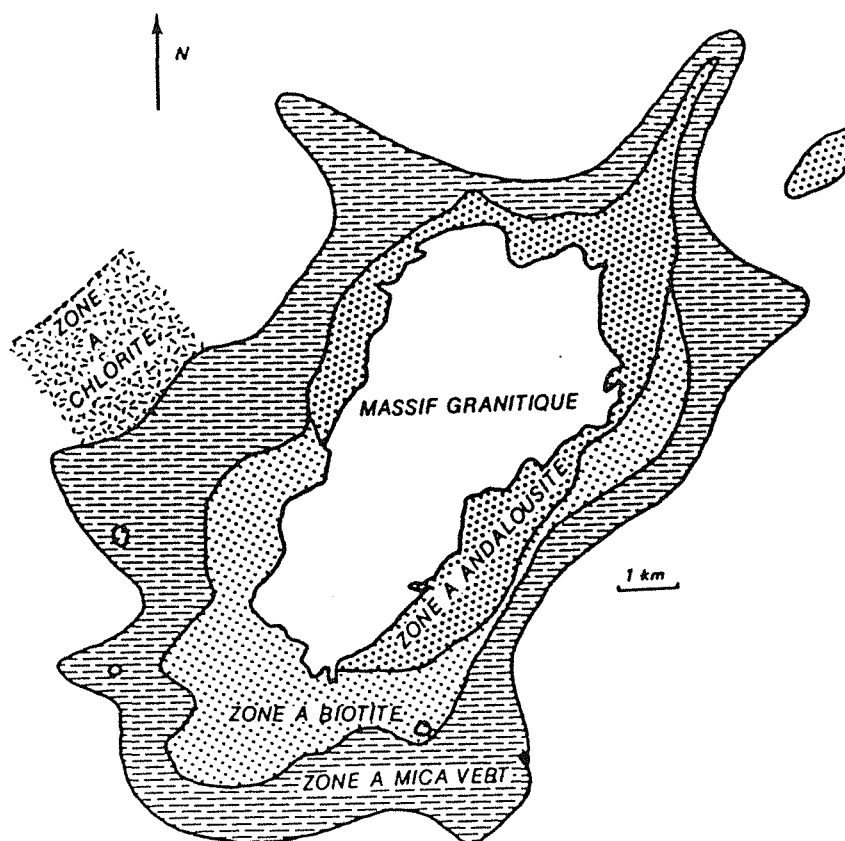


Fig.I-5 : Carte géologique simplifiée du granite de Walmès et de son encaissant métamorphique (d'après Termier et al., 1950).

Ces zones reflètent la montée lente et progressive des isogrades de température lors de l'ascension du stock granitique (Piqué, 1976 ; Dahmani et al., 1985). Associé à la mise en place du granite, le métamorphisme régional caractérisé par une schistosité S1, fait place à une schistosité S2 qui transpose totalement S1, à l'approche du granite. Ces interprétations et conclusions sont confirmées par les travaux récents de Diot et al. (1987) et de Boutaleb (1988). Ainsi, l'acquisition de la schistosité syncinématique S2 est directement liée à la mise en place du granite de Walmès et à une structuration de la Meseta marocaine.

Afin de cerner les conditions P et T du métamorphisme de Walmès une étude thermobarométrique a été entreprise. A partir des assemblages minéralogiques des différentes zones métamorphiques et de la composition chimique des minéraux constitutifs, Boutaleb (1988) a proposé un parcours P-T possible (Fig.I-6) pour l'évolution du métamorphisme de Walmès (voir aussi le chapitre partant sur l'étude thermométrique d'un échantillon d'El Karit). Il distingue ainsi trois phases :

- une phase prograde (faciès andalousite-biotite) atteignant $\approx 600^{\circ}\text{C}$ et une pression (P(H₂O)) de l'ordre de 2 à 2.5 Kbars ;

- une phase rétrograde caractérisée par la séricitisation des andalousites et la cristallisation de muscovites (phengites) ;

- une phase hydrothermale responsable des minéralisations Sn-W, qui suit de peu la phase rétrograde.

Cette question sera reprise dans le chapitre V.

3.2. Pétrographie du granite de Walmès.

L'étude pétrographique détaillée entreprise par Termier et al. (1950), a conduit ces auteurs à définir différents faciès. Par la suite Mahmood (1980) et Rosé (1987) ont repris cette étude pour une comparaison avec d'autres massifs hercyniens marocains (Zaër, Ment). Enfin Boutaleb (1988), confirme et affine les observations macro et microscopiques antérieures. Notre propos n'est pas de réitérer l'étude pétrographique, déjà bien établie, mais de résumer les observations acquises tout en incorporant les nouvelles observations de Boutaleb (1988) et de Bennani (1988). La chronologie relative de mise en place est présentée dans le § 6. Nous avons distingué comme les auteurs précédents, 4 faciès pétrographiques types (Fig.I-7) :

- le faciès d'El Karit (γ^{ELK}).

- le faciès principal à 2 micas (γ^{P}) ;

- le faciès à grain fin porphyrique (γ^{P}) ;

- le faciès à muscovite (γ^{M}) ;

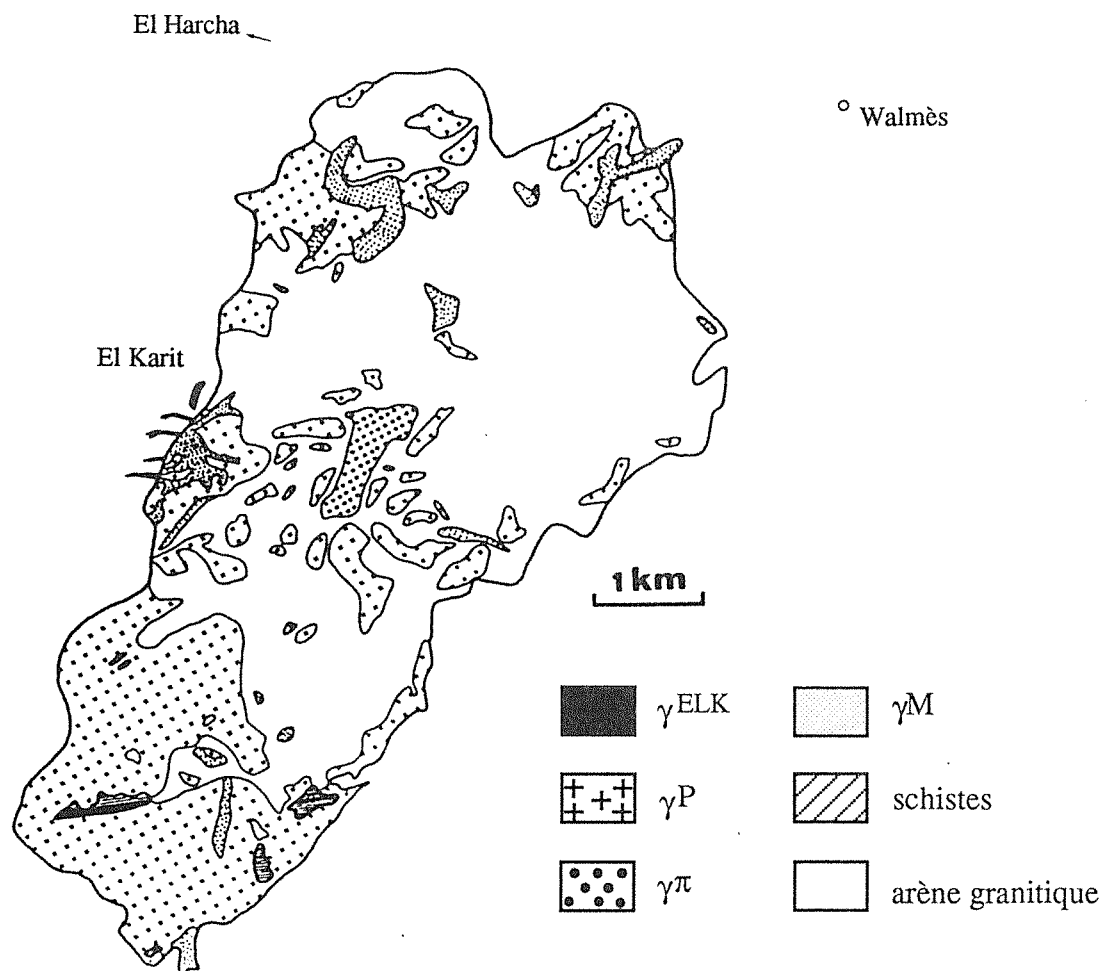


Fig.I-7 : Carte géologique des différents faciès granitiques du pluton de Walmès (d'après Termier et al., 1950).

3.2.1. Le granite d'El Karit (γ^{ELK}).

Ce faciès particulier affleure au sein du réseau filonien de la mine d'El Karit. Sa composition modale : biotite (6-7%), muscovite (6-7%), plagioclase ($\approx 30\%$), feldspath potassique ($\approx 27\%$), et quartz ($\approx 30\%$), situe ce faciès dans le champ des granodiorites.

3.2.2. Le granite principal à 2 micas ou faciès principal. (γ^P).

Par son volume, il constitue à l'affleurement l'essentiel du pluton de Walmès. La composition modale du granite à 2 micas est : biotite (1-7%), muscovite (0.5-12%), orthose (20-45%), plagioclase (25-30%) et quartz (30-45%). Comme le signale Boutaleb (1988) le minéral accessoire le plus fréquent est le zircon, l'opaque, l'ilménite. Ce faciès présente tous les caractères chimico-minéralogiques d'un granite monzonitique dans la classification de Streckeisen (1973), et se situe sur la limite adamellite/granite dans la classification de Debon et Le Fort (1983). C'est un granite de la lignée

alumino-potassique au sens de Stussi-de La Roche (1984). La muscovite se présente sous plusieurs faciès correspondant à quatre générations. Il est important de noter que la proportion micas blancs/micas noirs peut varier de manière importante au sein de ce faciès. Ceci est dû en grande partie à l'importance des phénomènes d'altération post-magmatique : muscovitisation, silicification ...etc. Par ailleurs, le granite acquiert à son toit une foliation plate acquise en condition subsolidus, à relier aux derniers stades de sa mise en place par diapirisme gonflant (Diot et al., 1987). La plus grande partie de la muscovite est postérieure à cette foliation, y compris les grands cristaux de muscovites automorphes zonés.

3.2.3. Le granite porphyrique à deux micas (γ^{π}).

Ce faciès affleure principalement au centre du massif, mais s'observe aussi en filons pouvant s'échapper dans l'encaissant (Fig. I-7). C'est un granite à grain fin (< 2mm) où s'individualisent des cristaux de feldspaths potassiques centimétriques ainsi que des cristaux de quartz globuleux. La composition modale est : biotite (1-4%), muscovite (1-6%), quartz ($\approx 35\%$), feldspath potassique ($\approx 40\%$), plagioclase ($\approx 20\%$). En outre apparaissent aussi de la sillimanite, de l'andalousite et de la cordiérite (dont la nature magmatique, restitutive ou xénolitique n'est pas élucidée). Les textures granophyriques et myrmékites que l'on observe très fréquemment dans ce faciès, attesteraient d'une évolution en deux temps de ce magma avec une étape où cristalliseraient la biotite, l'andalousite la sillimanite et le plagioclase suivie d'une étape de cristallisation plus rapide avec l'apparition de feldspath potassique et de quartz (Boutaleb, 1988). Enfin, comme pour le granite principal, la présence de quatre générations de muscovites, la recristallisation du quartz, la transformation partielle de la biotite en chlorite, soulignent l'existence de phénomènes d'altération post-magmatique.

3.2.4. Les granites à muscovite (γ^M).

Les granites à muscovite à grain fin représentent de petits volumes au sein du faciès principal à 2 micas et du faciès porphyrique (Fig I-7). La relative abondance de la muscovite (5-15% modal), produit secondaire de la biotite (<1%), caractérise ce faciès. La muscovite peut aussi se rencontrer en association avec le quartz et l'albite dans des microfractures. On distingue aussi du plagioclase (24-32%) du feldspath potassique (28-32%) et du quartz. Deux générations de tourmaline, l'une à caractère primaire (magmatique ?) l'autre secondaire (liée aux altérations subsolidus) ont parfois pu être distinguées (Boutaleb, 1988).

4. Les Minéralisations.

4.1. Présentation des secteurs minéralisés.

Quatre champs minéralisés ont été exploités dans le district stannowolframifère de Walmès. L'exploitation a pu être artisanale (grattage dans les champs d'Assouel, de Tarmilat et du plateau du Zguit), ou plus industrialisée dans la mine d'El Karit, où près de 600 tonnes de cassitérite ont été extraites de 1920 à 1945. Actuellement des prospections sur alluvions sont en cours dans les différents oueds de la région de Walmès.

Deux champs sont encaissés dans le granite principal (Assouel, Tarmilat), et deux dans les schistes (El Karit, Zguit) (Tableau I-1). En observant la répartition des minéralisations filoniennes (Termier et al., 1950) l'on s'aperçoit qu'il existe une certaine zonalité entre Sn et W (Fig.I-8) avec le domaine à étain au Nord (Assouel) et à l'Ouest (El Karit), et le domaine à tungstène au Sud (Tarmilat et Zguit). Tarmilat représente la zone de recouvrement de ces deux domaines.

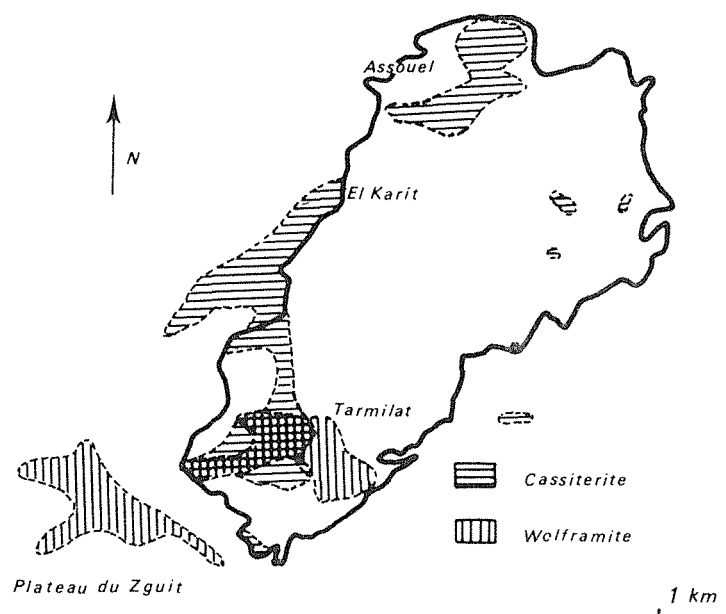


Fig.I-8 : Carte de répartition des minéralisations W-Sn dans le district de Walmès (d'après Termier et al. 1950).

Tableau I-1 : Répartition géographique des minéralisations Sn-W intra et péri batholithiques.

	<i>Schistes</i>	<i>Granites</i>
<i>Sn</i>	El Karit	Assouel Tarmilat
<i>W</i>	Zguit	Tarmilat

4.2. Les secteurs minéralisés d'El Karit et d'Assouel (Sn, Be).

4.2.1 Le secteur d'El Karit.

Le secteur d'El Karit représente le "gisement" à étain du district de Walmès. Il est constitué de quatre anciens chantiers disposés en gradins (voir carte topographique du secteur d'El Karit en annexes), qui se répartissent depuis le contact granite principal/schistes (chantiers Hironnelle II et Marsouin) jusqu'à l'oued Mou Attar (Hironnelle I et El Karit "s.s"). Les observations de terrain ont établi que la minéralisation filonienne Sn est strictement confinée aux schistes ainsi qu'au petit stock granitique d'El Karit.

L'étude structurale (Boutaleb, 1988) a montré que deux phases tectoniques (l'une synschisteuse, l'autre postschisteuse) affectent l'encaissant métamorphique. La phase synschisteuse est caractérisée par le plissement de filonnets de quartz pris dans la schistosité S_2 (Diot et al., 1987). Cette phase s'exprime clairement dans les schistes qui bordent la route Walmès-El Harcha (voir fig.I-5). La seconde phase, postschisteuse est très bien exprimée à El Karit.

Quatre événements se succèdent dans le secteur d'El Karit (Boutaleb, 1988)(voir Tableau récapitulatif I-2) :

-l'activité hydrothermale de haute température commence par la tourmalinisation des schistes alumineux (le royaume de la tourmaline selon Termier et al., 1950) cisailés et fracturés. Ces cisaillements en régime distensif joueront le rôle de drains pour les fluides. Les tourmalinites sont recoupées lors de la mise en place du pointement granitique de El Karit. On peut se poser ici la question de savoir si les fluides tourmalinisant sont issus de ce granite lors de sa mise en place ou bien expulsés des roches métamorphiques lors de la montée du granite ;

-se développent ensuite au sein du granite d'El Karit, des greisens fissuraires toujours discrets de direction $N 120^\circ-130^\circ$, attribués au couple de contraintes responsables de la foliation du granite principal. Ces greisens fissuraires s'orientent aussi suivant la direction E-W, direction de mise en place de l'essaim filonien principal;

-les filons de quartz décimétriques à métriques recoupent le γ^{ELK} et les greisens ; dans les niveaux structuraux élevés (El Karit "s.s", Hironnelle I), ils sont redressés et correspondent à un jeu de failles E-W en distension ; à l'approche du contact (Marsouin, Hironnelle II) ils représentent des joints en extension plus plats et proches de la schistosité qu'ils recoupent cependant. L'ensemble est antérieur à la mise en place du γ^P : celui-ci enclave des filons de ce type.

-Les filons de quartz sont ultérieurement affectés de déformations (kinks pour les filons des niveaux structuraux élevés, boudinage pour les niveaux plus profonds), de façon pénécotemporaine avec le dépôt des minéralisations à Sn-Be : muscovite, béryl et cassitérite précipitent aux épontes réouvertes des filons et dans des fractures internes (les filons de quartz n'ont donc qu'un rôle passif dans l'événement minéralisateur), ainsi qu'en veines et lentilles sécantes autonomes (qui sont affectés par le boudinage, au même titre que les filons de quartz minéralisés dans les niveaux profonds).

4.2.2. Le secteur d'Assouel.

Dans le secteur d'Assouel, on connaît de rares filons E-W à quartz-cassitérite-béryl -muscovite, analogues à ceux d'El Karit, et de ce fait considérés comme contemporains ; ces filons recoupent la foliation plastique du γ^P .

4.3. Les secteurs minéralisés de Tarmilat et d'Assouel (Sn \pm W \pm Mo).

La minéralisation Sn principale d'Assouel et les minéralisations à Sn \pm W \pm Mo de Tarmilat sont pour l'essentiel postérieures à la mise en place du γ^T . Elles sont portées par un réseau filonien quartzeux complexe polyphasé où 5 événements hydrothermaux quartzogènes (Q2 à Q6) ont pu être distingués (Bennani, 1988 ; Boutaleb, 1988) (Fig.I-9) :

- stade Q2 à N120°-130°, antérieur à la mise en place du γ^T , rarement minéralisé en cassitérite (Tarmilat) ou en Sn et Be (Assouel) ;

- stade Q3 à N45°-60°, remobilisant la cassitérite à Tarmilat et représente le principal événement minéralisateur à Assouel ;

- stade Q4 à N120°-140°, avec dépôt successif de cassitérite et de wolframite (riche en Mn) ;

- stade Q5 à N70° et N150° avec dépôt d'arsénopyrite et de rare ferbélite ;

- stade Q6, caractérisé par un remaniement en géode à quartz calcédonieux de tous les faciès antérieurs, au sud d'El Karit.

Nous pouvons constater que deux directions privilégiées sont en relation avec la minéralisation : E-S-E et N-E. Il ne semble pas exister, du point de vue structural, un lien direct entre El Karit et Tarmilat. Les phases hydrothermales sont mieux exprimées à Tarmilat, par le simple fait qu'elles utilisent différentes directions structurales pour le dépôt des minéralisations. Il sera donc important de suivre l'évolution de la compositions isotopiques des fluides à Tarmilat.

4.4. Le secteur minéralisé du Plateau du Zguit (W).

Le secteur du plateau du Zguit représente le domaine à wolframite (\pm sulfures). La wolframite a été exploitée (en grattages) dans des filons de type

"cracks-seals" de puissance métrique. De nombreuses analogies structurales peuvent être faites entre le secteur de Tarmilat et celui du Zguit. En effet, Termier et al. (1950) ont relevé deux directions filoniennes, l'une N-E - N-N-E recoupée par un second réseau de direction ESE, à forts pendages. De plus ces auteurs signalent la présence d'un filon métrique recoupant le contact schistes/granite dans le sud du massif. Ces deux directions sont corrélables respectivement aux directions des stades Q3 et Q4 de la minéralisation intragranitique de Tarmilat. Cependant le remplissage des filons du plateau du Zguit est plus tardif que celui de veines Q3 et Q4 de Tarmilat. Il débute par le dépôt de la wolframite qui est par ailleurs chimiquement identique à celle de Tarmilat (Bennani, 1988).

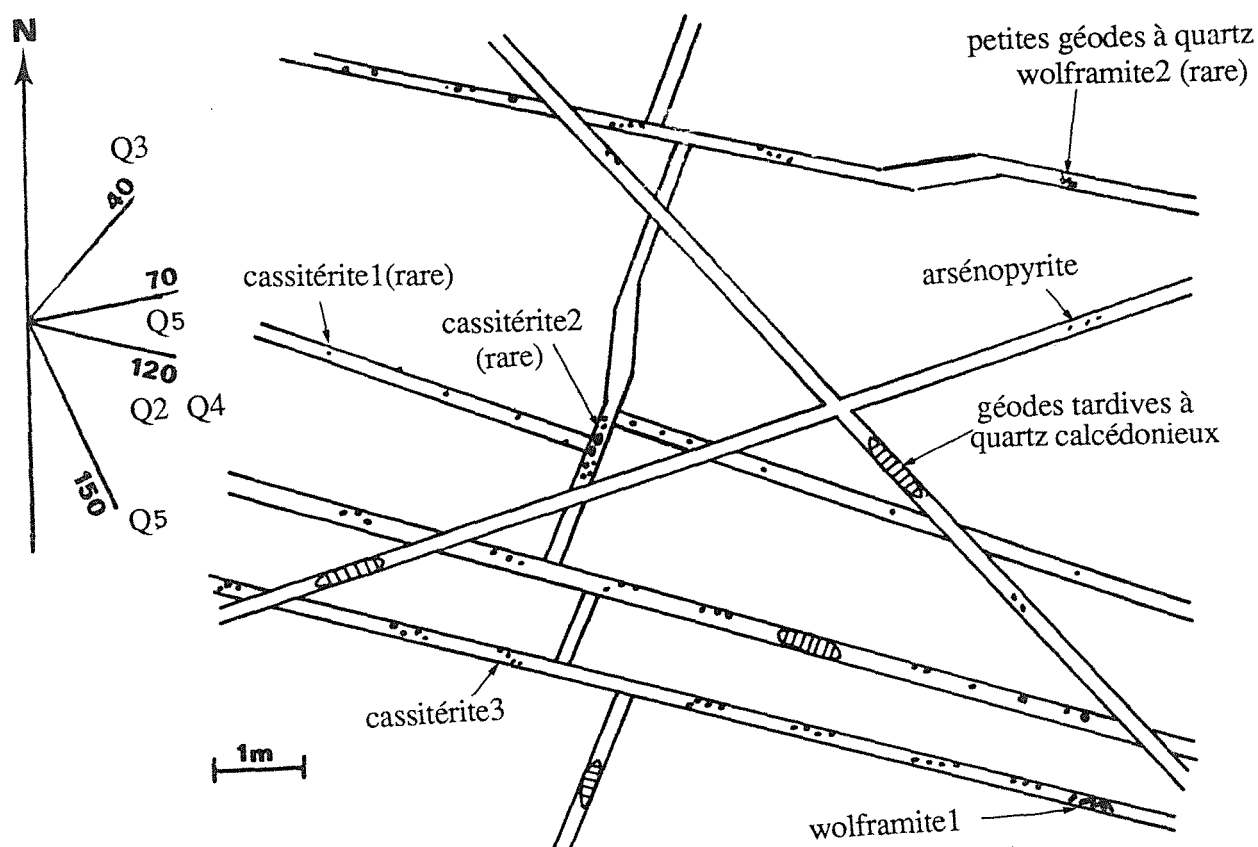
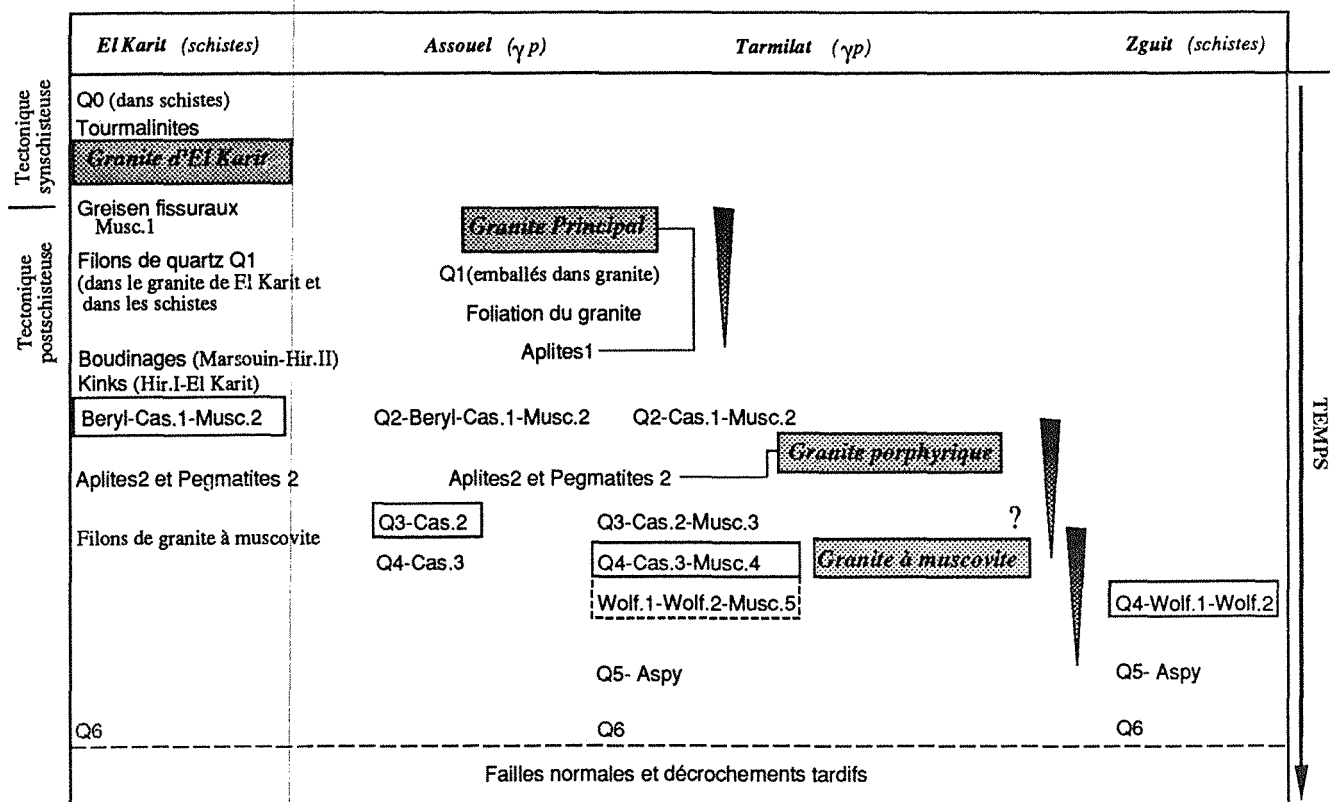


Fig.I-9 : Chronologie relative des événements tectoniques et hydrothermaux liés aux dépôts des minéralisations (W-Sn) dans le secteur de Tarmilat (Bennani, 1988).

5. Chronologie relative des événements tectonométamorphiques, relations avec les minéralisations Sn-W.

Il a été possible de caler l'ensemble des événements tectoniques et hydrothermaux à partir des relations de terrains. Dans un souci de clarté, cette chronologie relative est présentée dans le Tableau I-2. Nous avons distingué le bâti granitique et ses faciès des domaines minéralisés d'El Karit, d'Assouel, de Tarmilat et du Zguit.

Tab.I-2. Chronologie relative des événements tectonométamorphiques et place des minéralisations



(d'après Bennani, Blamart, Bouchez, Boutaleb, Marignac, Macaudière, Sheppard et Weisbrod, 1988)

6. Apports de la géochimie isotopique K/Ar, Rb/Sr, Sm/Nd, Pb/Pb.

6.1. Age du granite de Walmès et du métamorphisme associé.

De nombreuses datations ont été entreprises sur le granite de Walmès (Choubert, 1965 ; Tisserand, 1977 ; Mrini, 1985), l'encaissant métamorphique (Huon, 1985) et sur les muscovites des filons stannifères (Choubert, 1965 ; Tisserand, 1977) (Tableau I-3). Les âges isotopiques varient de 239 M.a.(K/Ar sur muscovite des granites) à 298 Ma (Rb/Sr, isochrone interne RT-muscovite) soit près de 60 Ma d'écart. Mrini (1985) a daté les différents faciès granitiques par la méthode Rb/Sr, sur roche totale (R T) et muscovite. Les isochrones obtenues donnent des âges différents suivant les faciès et la méthode elle

même. Les analyses R.T. des 3 faciès ($\gamma^P, \gamma^\pi, \gamma^M$) donnent une isochrone à 262 ± 4 Ma avec un bon alignement des points. Un âge de 261 ± 17 Ma est trouvé pour les faciès principal et porphyrique et de 271 ± 20 Ma pour le granite à muscovite. Bien que peu différent, l'âge "trop vieux" du granite à muscovite, par rapport aux autres faciès, est en totale contradiction avec la chronologie relative de mise en place, qui le situe postérieurement aux faciès principal et porphyrique. En utilisant le couple muscovite -RT sur le faciès principal, un âge modèle de 298 Ma est obtenu, plus conforme aux réalités de terrain. Dans l'encaissant, les muscovites de recristallisation contemporaines de la mise en place du granite, ont été datées (Huon, 1985) par la méthode K/Ar. Un âge de 291 ± 7 Ma est avancé. Choubert propose quant à lui un âge de 290 ± 7 Ma pour les muscovites des filons stannifères, âge compatible avec les deux précédents. Une fourchette d'âge de 298-290 Ma., pour la mise en place du stock granitique et l'hydrothermalisme associé est raisonnable. L'âge Wesphalien supérieur attribué au granite de Walmès par Mrini (1985) semble être en accord avec celui des autres granitoïdes de la Meseta Centrale marocaine (Michard, 1976). Cependant, la dispersion des âges (239 à 298 Ma), nous amène à faire trois remarques : (1) les âges trop jeunes sont à relier à une ouverture du système R.T (e.g Mrini, 1985); (2) l'âge de 298 Ma trouvé sur muscovite, qui est par ailleurs d'origine subsolidus daterait en fait la fin de la mise en place du granite et/ou le début des phénomènes subsolidus; (3) l'âge trop jeune (R.T.) et le bon alignement des points obtenus pour les trois faciès impliquent que l'ensemble du bâti granitique a été ouvert à un moment de son histoire post-cristallisation. L'âge de 262 Ma enregistré par le bâti granitique reflète soit (1) la mise en place effective des granites à muscovites, (2) soit l'ouverture du système isotopique Rb/Sr. Dans un cas comme dans l'autre l'évolution du massif de Walmès se serait réalisé sur une période d'au moins 30 M.a. Nous ne pouvons évoquer ici que l'hydrothermalisme actif qui s'est développé dans ce massif.

En ce qui concerne la durée de l'hydrothermalisme et des minéralisations qui y sont associées, il apparait dans l'état actuel des connaissances, qu'aucune période de temps absolue ne peut être avancée. Cependant si l'on considère les granites à muscovite comme contemporains de la minéralisation dans son ensemble, une durée minimale de 10 Ma d'activité hydrothermale minéralisante doit être avancée. En tout étant de cause, un travail de datation de cette activité hydrothermale, par des méthodes adaptées (Argon 40/39) et sur des échantillons parfaitement définis par ailleurs, s'impose. A l'évidence la question de l'âge de l'hydrothermalisme reste posée.

6.2. Nature du magmatisme et nature de la source à Walmès

La géochimie isotopique des éléments Sr, Nd, et Pb nous apporte quelques informations quant à la nature de la roche mère du granite de Walmès et à son temps de résidence dans la croûte continentale. Nous reprendrons les conclusions de Mrini (1985) tout en les confrontant à nos propres données de géochimie des majeurs et aux observations de terrain.

Les rapports initiaux Sr (I_{Sr}) varient de 0.7100 à 0.7176 (Tableau I-3). Ces rapports élevés confèrent à la roche source du granite de Walmès un caractère crustal prononcé. De plus l'absence d'enclaves microgrenues sombres (contrairement au massif des Zaër) au sein du granite limite la possibilité d'un apport de matériel mantellique. La géochimie des majeurs fait ressortir une affinité alumino-potassique des faciès (γ^P , γ^π , γ^M). Enfin les ϵ_{Nd} (-7.6 à -10.7), les plus bas de toute la Meseta Centrale, confirment la très forte affinité crustale des faciès γ^P γ^π . L'étude des compositions isotopiques du plomb peut nous contraindre quant à la nature de la roche mère et au temps de résidence de celle-ci dans la croûte continentale. Les rapports isotopiques 207/204 et 206/204 sur feldspaths, 15.71 à 15.73 et 18.23 à 18.41 respectivement, impliquent que nous ne puissions avoir une roche mère ancienne. L'hypothèse d'une source constituée par un prolongement du craton Ouest Africain affleurant dans les boutonnières de l'Anti-Atlas doit donc être écartée (Mrini,1985). La nature de la roche mère des faciès γ^P γ^π reste raisonnablement d'origine sédimentaire alumineuse.

Tableau I-3 : Age proposé pour les différents faciès granitiques de Walmès, l'encaissant métamorphique et les filons minéralisés du secteur d'El Karit.

Age(Ma)	Rapport initial	Nature	
Méthode K/Ar			
Muscovites :			
-Filons stannifères*	290±7		
- γ^P *	239±5	?	?
-encaissant métamorphique ⁺	291±7	?	?
Méthode Rb/Sr			
Muscovites :			
-Filons Mine d'El Karit [†]	268±7	?	?
- γ^P [†]	271±7	?	?
- γ^P + γ^π [#]	261±17	0.7176±0.0011	Crustale
- γ^M [#]	271±20	0.7176±0.0011	Crustale
-Couple R.T. Muscovite [#]	298		

(*) : Choubert et al., 1965 ; (†) : Tisserant, 1977 ; (+) : Huon, 1985 ; (#) : Mrini, 1985.

CHAPITRE II

Techniques d'extractions et d'analyses isotopiques

CHAPITRE II

Techniques d'extractions et d'analyses isotopiques

1. Introduction.

La détermination des compositions isotopiques d'un échantillon géologique, en spectrométrie de masse en phase gazeuse, nécessite l'extraction chimique de l'élément et sa transformation en gaz analysable (H_2 ou CO_2), puis son "dosage isotopique". Pour le cas de H, C, O les rapports isotopiques D/H, $^{13}C/^{12}C$, $^{18}O/^{16}O$, sont mesurés de manière relative par rapport à des standards internationaux. Les analyses sont effectuées sur H_2 pour l'hydrogène, et CO_2 pour le carbone et l'oxygène. Ce chapitre présente les techniques d'extractions et les procédures d'analyses isotopiques utilisées.

Le principe général des techniques d'extraction est la transformation quantitative de l'échantillon en gaz. L'extraction comprend trois étapes :

- la libération de l'élément (H, C, O) à analyser, par pyrolyse ou attaque chimique pour les minéraux séparés et les roches totales, par libération sous vide pour les fluides occlus et les capillaires ;

- l'éventuelle conversion du gaz libéré en H_2 ou en CO_2 sur des réactifs (uranium, graphite...);

- la purification du gaz en vue de son analyse.

Toutes ces opérations se réalisent dans des lignes sous vide, ce qui évite les pollutions et facilite le transfert des gaz par pompage et/ou condensation. Un manomètre à mercure permet de mesurer les quantités de gaz traités et de contrôler les rendements. Les conditions optimales d'analyse, au spectromètre, requièrent 200 à 300 μ moles de gaz, ce qui correspond environ à 150-200 mg de biotite (ou muscovite) pour une analyse d'hydrogène, et 10-15 mg de silicates pour une analyse d'oxygène. Si cela est nécessaire, on peut cependant analyser des quantités bien plus faibles, de l'ordre de 10 μ moles pour le CO_2 et 15-20 μ moles pour H_2 .

2. L'hydrogène.

Le principe de ces extractions est la transformation de l'eau en H_2 sur un réducteur puissant ; de l'uranium à 800°C (Bigeleisen et al., 1952) dans notre laboratoire. Les analyses isotopiques de l'hydrogène sont pratiquées sur :

- des minéraux hydratés ;
- des roches totales ;
- des inclusions fluides ;
- des eaux d'origines diverses (météorique, de mer, hydrothermale, etc...).

2.1. Extraction de l'hydrogène des minéraux séparés ou des roches totales.

L'échantillon est pesé, mis dans un creuset de platine, lui-même placé dans un tube en silice préalablement dégazé. L'ensemble est mis sous pompage pendant 12h à 120°C, afin d'éliminer l'eau adsorbée (H_2O^-) (Fig. II-1). L'échantillon est ensuite déshydraté sous vide, par fusion à 1600°C, à l'aide d'un four à induction. Les gaz libérés condensables (CO_2 , H_2O) sont piégés dans un serpentín réfrigéré par de l'azote liquide (-180°C), les gaz non condensables (H_2 , $CH_4...$) sont passés sur un four à uranium à 800°C de manière à obtenir uniquement H_2 . A la sortie du four à uranium l' H_2 est transféré dans un manomètre à l'aide d'une pompe de Toepler. Le CO_2 est libéré en remplaçant le piège d'azote liquide par un piège d'acétone fondant (-80°C) puis pompé. L'eau ainsi purifiée est à son tour réduite sur le four à uranium. Le procédé permet de convertir la totalité de l'hydrogène d'un échantillon ainsi tout fractionnement isotopique est évité. La quantité de gaz extraite est calculée à partir de la mesure de la dénivellation de la colonne de mercure du manomètre. La méthode permet ainsi un dosage très précis ($\pm 0.02\%$ poids) des teneurs en H_2O^+ des minéraux et roches.

2.2. Extraction de l'hydrogène des inclusions fluides et des eaux.

La méthode d'extraction des eaux ou des fluides occlus dans les minéraux (quartz, cassitérite, béryl, etc ...) ne diffère de la précédente que par le procédé de leur libération. Les échantillons destinés aux analyses isotopiques des inclusions fluides sont placés dans un tube d'inox, au préalable soigneusement nettoyé puis dégazé à $\approx 400^\circ C$ sous pompage. Le tube et l'échantillon sont ensuite chauffés sous pompage à une température inférieure à la première température de décrépitation des inclusions fluides pour extraire l'eau adsorbée. La libération des fluides occlus se fait par écrasement sous vide du tube dans une presse hydraulique. La suite de l'extraction se déroule comme précédemment.

Une autre technique d'extraction des inclusions fluides est la décrépitation sous vide. Cette technique peut permettre de séparer des générations d'inclusions si leurs températures de décrépitation sont différentes. Les gaz sont recueillis suivant des paliers de température puis traités comme précédemment. Cette technique permet de suivre l'évolution isotopique globale des fluides lors de leur piégeage (e.g. Ohmoto et Skinner, 1983).

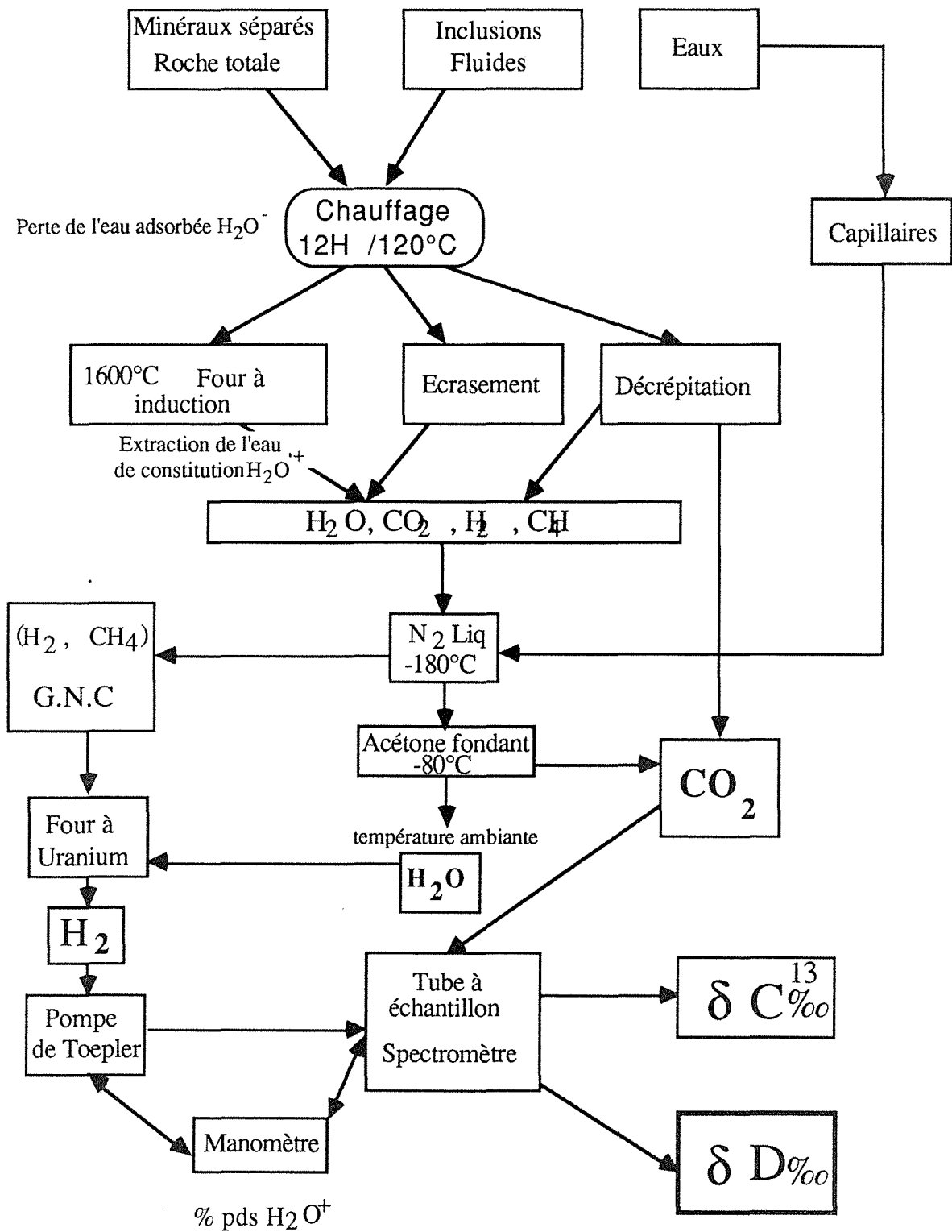
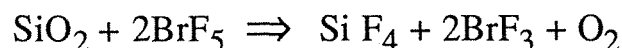


Fig II-1 . Schéma récapitulatif des différentes procédures d'extractif d'hydrogène. G.N.C. : Gaz non condensables à -180°C sous vide.

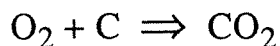
3. L'oxygène.

3.1. Extraction de l'oxygène des silicates ou oxydes.

L'oxygène structural des silicates ou des oxydes est extrait par oxydation à chaud sous atmosphère de BrF_5 selon la méthode décrite par Clayton et Mayeda (1963). L'échantillon est placé dans un tube en nickel préalablement dégazé ($\approx 600^\circ\text{C}$) en présence de BrF_5 . Après pompage et introduction de BrF_5 (5 fois la quantité stoechiométrique nécessaire à la réaction) le tube est porté à $500\text{-}600^\circ\text{C}$ pendant 8 heures. La réaction d'attaque des silicates est du type :



D'autres produits de réaction que O_2 se forment mais ils sont pour la plupart condensables dans l'azote liquide (SiF_4 , Br_2 ...) ou solides (par ex. fluorure de Nickel). L' O_2 extrait est donc purifié à travers un piège à -180°C puis converti en CO_2 par réduction sur un four à graphite à 750°C , suivant la réaction :



La quantité de CO_2 se mesure à l'aide d'un manomètre à mercure. Les rendements mesurés sont comparés aux rendements théoriques (calculés à partir des formules structurales), afin de contrôler qu'aucune pollution (eau ou air atmosphérique) ou blocages des réactions ne soient intervenues lors des extractions.

3.2. Extraction de l'oxygène des carbonates.

L'oxygène des carbonates est extrait selon la méthode de Mc Crea (1950). Le lecteur trouvera dans Charef et Sheppard (1984) ainsi que dans France Lanord (1987) une présentation détaillée des techniques d'extractions de l'oxygène des carbonates, ainsi que du carbone des carbonates ou réduit (graphite).

4. Spectrométrie de masse, mesures.

Les mesures de compositions isotopiques ont été effectuées sur un spectromètre de masse à gaz, Micromass VG 602 D modifié. Le spectromètre comporte :

- un système à deux pistons de mercure pour l'introduction des gaz ;
- deux ensembles sources, tubes, collecteurs spécifiques pour H_2 et CO_2 , munis d'un groupe de pompage commun ;

-un système électronique régulant et traitant les différents signaux électriques émis.

Le gaz est introduit dans la source à une pression de l'ordre de 10^{-7} mm de Hg, ionisé positivement, par un faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène (Fig. II-2). Le gaz ionisé est ensuite accéléré et focalisé par un champ électrique constant, puis dévié à 90° par un champ magnétique permanent. Les ions de même charge électrique sont ainsi séparés en fonction de leur masse. Il en résulte une trajectoire spécifique pour chaque espèce ionique. Les faisceaux d'ions (par ex. H_2^+ , HD^+) sont collectés simultanément sur des plaques (type Faraday), dans le collecteur "majeur" pour le plus abondant, dans le collecteur "mineur" pour le moins abondant (Mac Kinney et al., 1950).

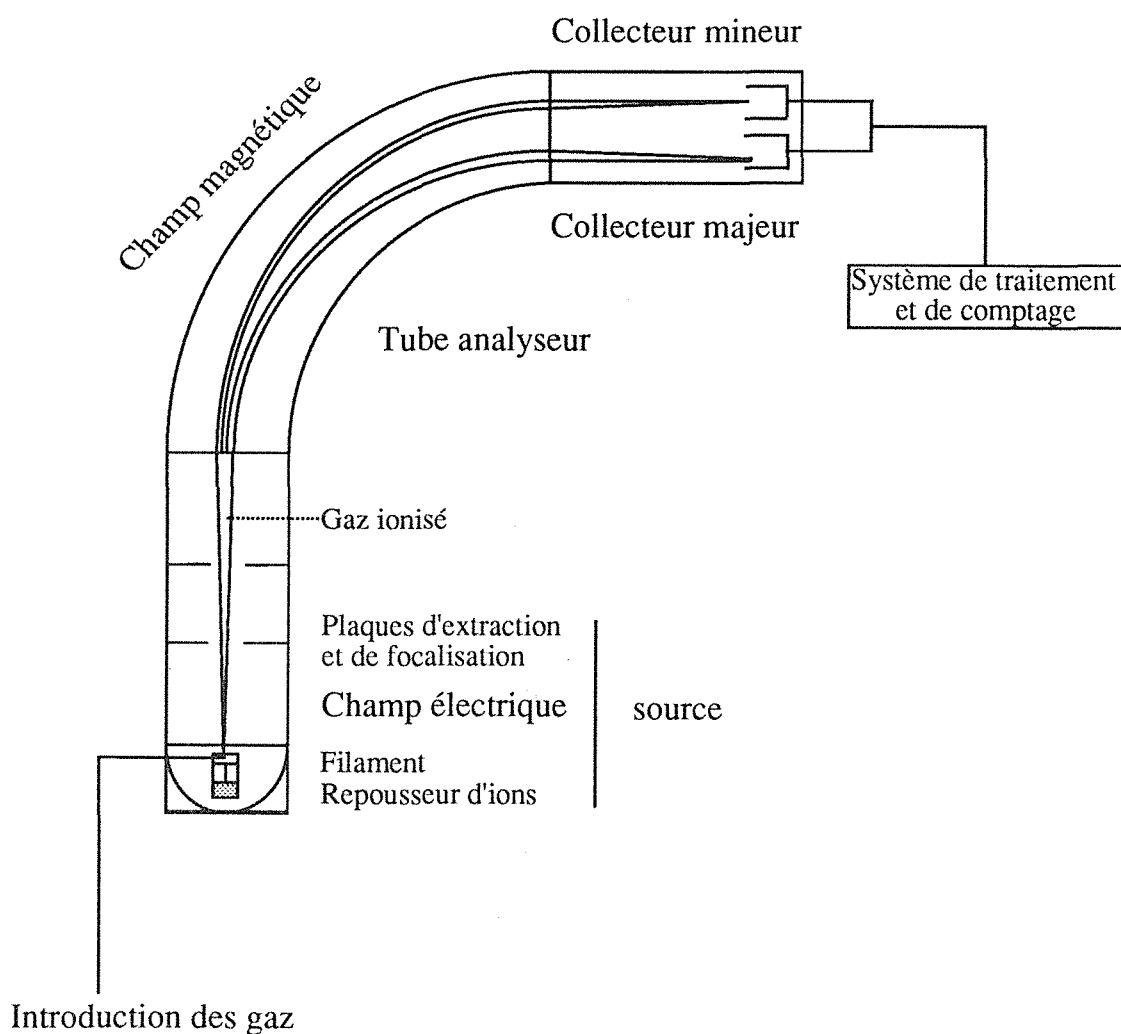


Fig II-2 . Schéma de principe du spectromètre de masse à gaz.

Les ions reçus sur les cages de Faraday engendrent un signal qui est amplifié puis enregistré sous forme du rapport mineur/majeur. L'échantillon et le standard sont mesurés en alternance pendant des cycles d'environ 1 minute. Une trentaine de cycles est généralement nécessaire pour obtenir une bonne précision. Le résultat est exprimé classiquement en notation δ :

$$\delta (\text{‰}) = \left(\frac{R \text{ éch.} - R \text{ std.}}{R \text{ std.}} \right) \times 1000$$

R éch.= rapport isotopique de l'échantillon (D/H, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$).

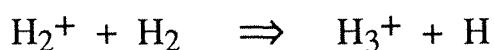
R std.= rapport isotopique du standard.

5. Standards et corrections.

5.1. Corrections.

Les compositions isotopiques de l'hydrogène, de l'oxygène et du carbone se calculent à partir des rapports de masses : 3/2 ; 46/(44+45).; 45/44. Pour pouvoir remonter aux rapports isotopiques D/H, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ il convient d'effectuer des corrections d'interférences sur les rapports mesurés.

L'hydrogène nécessite une correction de l'interférence des ions H_3^+ sur les ions HD^+ . Les ions H_3^+ se forment dans la source, selon la réaction :



Afin de limiter cet effet, la source est dotée d'un repousseur d'ion H_2^+ qui minimise le temps de résidence du gaz dans la source. Néanmoins, les ions H_3^+ représentent environ 8% du signal sur la masse 3. La formation d'ions H_3^+ est proportionnelle au carré de la pression dans la source (Friedman 1953). Après calibration de la contribution de H_3^+ une correction est nécessaire pour que H_3^+ ne soit pas compté comme ion HD^+ . Cette correction automatique est intégrée dès la mesure des rapports de masse.

Lors de l'analyse isotopique du CO_2 ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) plusieurs espèces isotopiques de même masse moléculaire interfèrent entre elles. Par exemple la détermination de la composition isotopique du carbone se fait sur le rapport des masses 45/44 ; or la masse 45 correspond à $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ et $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$. Ce dernier représente 6.3% de la masse 45. Ces superpositions de masse nécessitent une série de corrections que l'on trouvera dans Craig (1957).

5.2 Standards.

Les valeurs de δ obtenues sont mesurées avec des standards internes au laboratoire. Il convient donc de corriger ces valeurs pour les exprimer par rapport aux références internationales qui sont pour l'hydrogène et l'oxygène le V-SMOW (Standard Mean Ocean Water), et le PDB (Pee Dee Belemnite) pour le carbone. Cette correction est effectuée sur la base de mesures de standards internationaux (Tableau II-1).

Tableau II-1 : Valeurs isotopiques (en ‰) des standards utilisés pour la calibration des mesures et de leurs corrections.

STANDARD	Nature	δD_{SMOW}	$\delta^{18}O_{SMOW}$	$\delta^{13}C_{PDB}$
V-SMOW	eau	0	-	-
NBS 1A	eau	-183	-	-
SLAP	eau	-427	-	-
NBS 28	quartz	-	9.64	-
NBS 30	biotite	-	5.10	-
VQS	quartz	-	13.35	-
NBS 20	calcaire	-	26.64	-1.06
TKL 1	calcaire	-	26.44	-1.69

5.3. Reproductibilités.

Les mesures au spectromètre étant précises au centième de ‰, seules les extractions limitent la reproductibilité sur un même échantillon (pollution, blocage des réactions chimiques, effet de mémoire des fours) aux alentours de $\pm 2\text{‰}$ pour l'hydrogène et de $\pm 0.2\text{‰}$ pour l'oxygène et le carbone.

Afin d'illustrer les problèmes de reproductibilité, deux suites d'extractions d'hydrogène sont présentées sur la Figure II-3 et le Tableau II-3. Dans chaque cas deux ou trois analyses de la même tourmaline (GB 173) ont été faites à la suite de celles de standards ayant des valeurs très différentes (SMOW ou NBS1a). Ces deux séries montrent que :

- des écarts de 3 à 7‰ par rapport à la valeur reconnue sont enregistrés sur les extractions qui suivent celles des standards. Ces écarts sont attribués à un effet de mémoire du four à uranium. L'écart est plus important sur la première série (1 à 7) qui porte sur de faibles quantités de tourmalines ($\approx 35\text{mg}$) que sur la deuxième série pour laquelle $\approx 170\text{mg}$ ont été analysés;

- si l'on exclut les extractions pour lesquelles les effets de mémoire sont flagrants, les analyses de δD sont reproductibles à $\pm 1\text{‰}$.

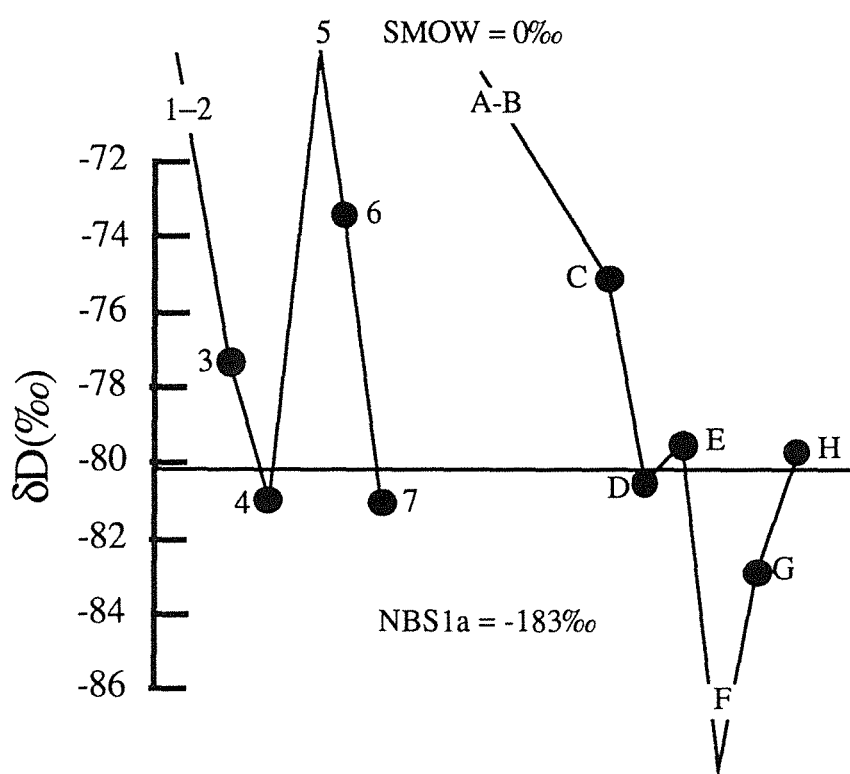


Fig II-3 : Variation des valeurs de δD d'un même échantillon de tourmaline au cours de deux suites d'extractions (Tableau II-3) ou alternent des extractions de la tourmaline et des extractions de standards.

Tableau II-3 : Valeurs de δD , tailles de l'échantillon et teneurs en H_2O^+ sur deux suites d'extractions d'hydrogène d'une tourmaline et de standards.

Extraction	Echantillon	δD smow	μ moles	%pds H_2O^+
1	SMOW	-1.3		
2	SMOW	0.9		
3	GB 173	-77.2	75.8	3.08
4	GB 173	-80.9	57.1	3.09
5	SMOW	-2.0		
6	GB 173	-73.4	63.8	3.24
7	GB 173	-81.0	55.2	3.06
A	SMOW	-1.5		
B	SMOW	-0.3		
C	GB 173	-75.1	310.4	3.04
D	GB 173	-80.5	263.7	3.00
E	GB 173	-79.5	218.3	3.04
F	NBS1a	-182.2		
G	GB 173	-82.9	282.2	2.97
H	GB 173	-79.5	242.22	3.04

Tourmaline du leucogranite de Gangotri (B. Scaillet);
Analyses C. France-Lanord.

CHAPITRE III

Géochimie des faciès granitiques et des phases micacées de Walmès.

CHAPITRE III

Géochimie des faciès granitiques et des phases micacées de Walmès.

1. Introduction.

Ce chapitre s'attache à présenter la géochimie des différents faciès granitiques de Walmès à partir des travaux antérieurs (Termier et al., 1950 ; Mahmood et Bennani, 1984 ; Mahmood, 1986 ; Boutaleb, 1988 ; Bennani, 1988), ou à partir des données acquises lors de cette étude. Les affinités géochimiques une fois établies seront comparées à d'autres exemples géologiques dans le but de caractériser le magmatisme et la nature de la zone source.

2. Géochimie des faciès granitiques de Walmès.

La géochimie des majeurs situe les différents faciès des différents faciès du pluton de Walmès dans la zone des granodiorites (γ^{ELK}), et à la limite adamellites-granites (γ^P , γ^π , γ^M) dans un diagramme A (= Al-(Na+K+2Ca)) - B(=Fe+Mg+Ti) (Debon et Le Fort, 1983). Le pluton de Walmès est classiquement attribué à la lignée calco-alcaline (Termier et al., 1950 ; Mahmood et Bennani, 1984). Les travaux récents (Boutaleb, 1988), ont apporté un éclairage nouveau sur la nature du magmatisme en attribuant ce pluton à une lignée alumino-potassique.

En Effet, dans le diagramme Or*-MM*/X*, (La Roche et al., 1980 ; Boutaleb, 1988) (Fig. III-1), qui a pour but de caractériser les lignées magmatiques, les points représentatifs des γ^P , γ^π , γ^M se regroupent autour de l'arc alumino-potassique. Le cas du γ^{ELK} est plus délicat. Il se distingue des autres faciès par ses teneurs plus faibles en SiO₂, K₂O, et ses teneurs plus fortes en CaO, Fer total et MgO (Tableau III-1). De plus les teneurs en éléments traces sidérophiles (Ni = 11 ppm, Cr = 17 ppm, V = 52 ppm) et chalcophile (Cu = 42 ppm) de ce faciès sont supérieures à celles du γ^P et γ^π (Ni < 10 ppm, Cr < 10 ppm, V = 10 à 12 ppm, Cu < 10 ppm). Les terres rares montrent la même tendance, le γ^{ELK} est plus riche en Terres Rares, ($\Sigma TR = 125$ ppm) que les γ^P (80 ppm) et γ^π (65 ppm). De même l'enrichissement en terres rares légères est plus élevé dans le faciès γ^{ELK} que dans les faciès γ^P et γ^π . Ainsi le rapport La/Lu est de 21 pour le γ^{ELK} de 5 à 11 pour les γ^P et γ^π . Ces caractéristiques peuvent indiquer une origine et une nature différentes du γ^{ELK} (Boutaleb, 1988 ; et cette étude).

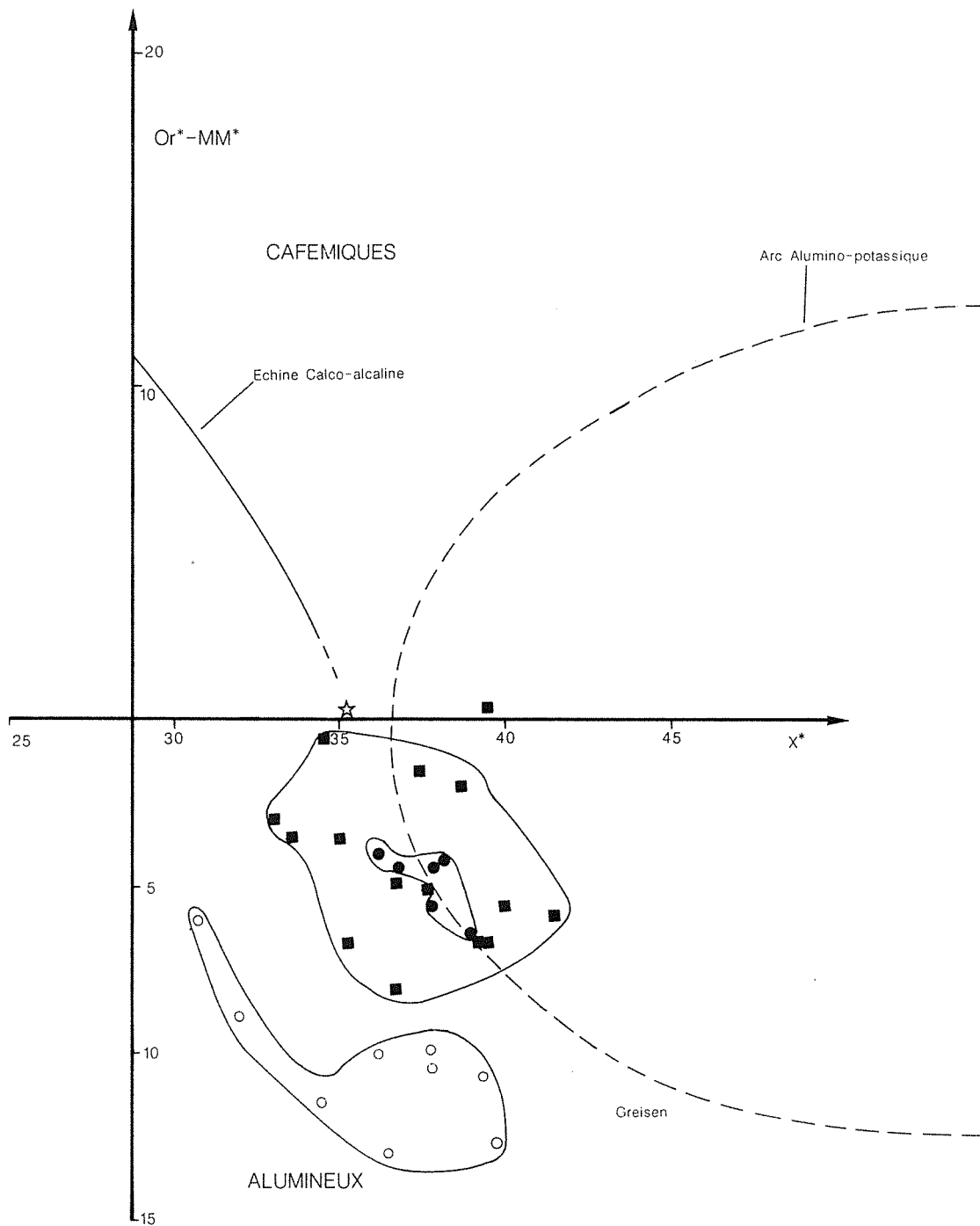


Fig. III-1 : Diagramme Or^*-MM^*/X (La Roche et al., 1980). Sont reportés l'arc alumino-potassique, l'échine calco-alcaline et la zone des greisens ainsi que les points correspondant aux différents faciès granitiques de Walmès. On notera la position du granite d'El Karit, situé entre l'échine calco-alcaline et l'arc alumino-potassique.

Tableau III-1 : Analyses chimiques des éléments majeurs pour les échantillons géochimiques des différents faciès granitiques de Walmès.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.F.	Total
Granite principal à 2 micas (γ^P).												
<u>AS 1</u>	72.73	15.40	1.00	0.03	0.17	0.65	3.10	4.91	0.11	0.09	1.13	99.32
<u>AS 2</u>	73.47	13.66	1.00	0.03	0.31	0.62	3.18	4.84	0.12	0.10	1.17	98.50
<u>ON 1</u>	72.91	14.80	0.87	0.04	0.12	0.78	3.35	4.55	0.11	0.13	0.84	98.50
<u>ON 5</u>	73.49	14.73	0.73	0.03	0.03	0.62	3.59	4.30	0.08	0.11	1.00	98.71
<u>ON 6</u>	72.57	15.32	1.00	0.03	0.03	0.55	3.41	4.63	0.12	0.06	1.07	98.79
<u>A 28</u>	73.39	14.98	1.04	0.05	0.08	0.26	3.32	4.71	tr.	0.25	1.39	99.47
<u>A 46</u>	73.50	15.19	0.75	0.03	0.03	0.83	3.38	4.88	0.22	0.17	0.89	99.87
<u>A 48</u>	73.50	14.23	0.92	0.02	0.21	0.56	2.99	5.44	0.18	0.19	0.92	99.16
<u>A 60</u>	72.36	15.94	1.03	0.03	0.13	0.70	3.28	4.98	0.26	0.06	1.08	99.85
<u>A 61</u>	72.68	14.50	1.31	0.04	0.31	0.44	3.10	5.07	tr.	0.20	1.09	98.74
<u>A 67</u>	70.57	15.50	1.38	0.05	0.74	1.18	3.40	4.72	tr.	0.10	0.95	98.59
<u>G 7</u>	74.58	14.46	0.78	0.03	0.28	0.61	3.13	4.67	0.13	0.15	1.16	99.98
<u>G 15</u>	74.71	14.11	0.72	0.02	0.15	0.57	3.28	4.80	0.17	0.16	0.98	99.67
<u>G 16</u>	76.16	13.17	0.75	0.03	0.15	0.14	3.17	4.75	0.07	0.02	1.17	99.58
<u>G 19</u>	75.55	13.84	0.74	0.03	0.21	0.56	3.49	4.49	0.11	0.24	0.97	100.23
Granite porphyrique (γ^π).												
<u>G7 A</u>	74.25	14.81	1.00	0.03	0.27	0.48	3.04	4.98	0.18	0.19	1.20	100.43
<u>W85/11</u>	73.54	15.04	1.12	0.03	0.29	0.70	3.24	4.63	0.13	0.19	0.95	99.86
<u>G8 A1</u>	73.28	14.88	1.12	0.03	tr.	0.61	3.30	4.71	tr.	0.15	0.87	98.95
<u>G8 A2</u>	73.94	14.95	0.98	0.03	tr.	0.42	2.93	4.96	0.31	0.17	1.35	100.04
<u>G8 C</u>	74.59	14.43	1.17	0.02	tr.	0.59	2.85	4.95	0.20	0.22	1.10	100.12
<u>A 23</u>	69.25	16.30	3.21	0.09	0.51	0.10	1.94	5.20	0.31	0.26	2.27	99.44
<u>222</u>	74.08	15.17	1.10	0.04	0.25	0.65	3.36	4.73	0.14	0.21	0.68	100.41
Granite d'El Karit (γ^{ELK}).												
<u>ELK</u>	71.00	15.07	2.30	0.04	0.62	1.42	3.43	3.71	0.34	0.08	1.06	99.07
Granite à muscovite (γ^M).												
<u>ON 3</u>	74.65	14.87	0.74	0.05	tr.	tr.	3.73	4.00	0.07	0.20	1.54	99.85
<u>ON 4</u>	74.46	14.81	0.70	0.03	tr.	tr.	3.76	4.11	0.03	0.19	1.29	99.38
<u>ON 7</u>	74.98	14.67	0.66	0.04	tr.	0.09	3.88	3.87	0.03	0.12	1.09	99.43
Granite à grain fin dans le granite à 2 micas.												
<u>ON 2</u>	73.98	14.48	0.87	0.04	tr.	0.45	3.72	4.14	0.08	0.15	0.80	98.71
<u>G 4</u>	76.67	12.63	0.61	0.03	0.03	0.18	3.11	4.06	0.13	0.28	1.41	99.14

Analyses quantométriques (K. Govindaraju, C. R. P. G.) ; tr. = traces. Les numéros d'échantillons soulignés = analyses de M. Boutaleb.

Dans le diagramme Or*-MM*/X*, le γ^{ELK} se projette à la limite entre l'arc alumino-potassique et l'échine calco-alcaline ce qui peut s'interpréter de deux manières:

-le γ^{ELK} fait partie de la lignée alumino-potassique. La variation de la valeur Or*-MM* serait alors due à une charge plus importante en biotite et en un plagioclase plus calcique. Ce faciès doit dans ce cas correspondre à un magma parent des faciès plus différenciés γ^P et γ^π . Les trois faciès seraient alors cogénétiques et le magmatisme serait unimodal ;

-le γ^{ELK} fait partie de la lignée calco- alcaline. Son caractère très évolué (il se place en fin de lignée) pourrait résulter de la superposition de la différenciation d'un magma calco-alcalin et des effets de l'altération. Dans ce cas γ^{ELK} et γ^P - γ^π ne seraient pas cogénétiques, il faudrait donc considérer au moins deux magmas (en admettant, ce qui n'est pas démontré, que γ^P , γ^π ,

γ^M soient issus d'un même magma); l'association magmatique bimodale de Walmès serait alors comme les autres expressions du magmatisme hercynien du Maroc Central (massif des Zaër, Giuliani, 1982 ; du Ment, Mahmood et Bennani, 1984 ; des Tichka, Gasquet et al., 1988 ; Gasquet et al., en préparation).

3. Nature de la zone source.

Dans le chapitre I nous avons insisté sur la forte affinité crustale des faciès γ^P et γ^π établie sur la base des données géochimiques (Boutaleb, 1988) et des isotopes du strontium et du néodyme (Mrini, 1985). Afin de cerner la nature des ou de la sources et par analogie avec d'autres exemples, les points représentatifs des analyses chimiques des différents faciès ont été reportés dans deux diagrammes triangulaires A' F K et A C F (Fig. III-2 et Fig. III-3) qui sont discriminants à cet égard.

Dans le diagramme triangulaire A' F K, le caractère peralumineux de l'ensemble des faciès de Walmès ressort bien ; cependant une distinction doit être faite entre les quatre faciès γ^{ELK} , γ^P , γ^π et γ^M ;

-le faciès γ^{ELK} se distingue nettement des autres, sa projection se situe dans le quadrilatère K-Cd-Ga-Biot (domaine peralumineux) (Fig. III-2) au sein du champ défini par les expériences de fusion de granites de type S (Clemens et Wall, 1981), et à proximité des points

représentatifs du domaine de fusion des pélites (encaissantes des granites S australiens, Green, 1976), tandis que les trois autres faciès (γ^P , γ^π , γ^M), se projettent dans le triangle K-Cd-A' ;

-les points représentatifs du γ^P se répartissent globalement dans le domaine des expériences de fusion-cristallisation des leucogranites à tourmaline du Massif Central français ou himalayens (Benard et al., 1985). Quand l'on tient compte de la chronologie relative de mise en place des différents faciès granitiques, les faciès les plus tardifs présentent une tendance à l'enrichissement en aluminium (pôle sillimanite). Celle-ci peut s'interpréter comme une évolution du magma vers des faciès de plus en plus alumineux et felsiques (Pichavant et al., 1988), tendance dans laquelle s'inscrit d'ailleurs le faciès γ^π . Cependant les deux faciès γ^P et γ^π ne présentent pas le caractère hautement différencié du γ^M (domaine du granite de Beauvoir, Pichavant et al., 1987 ; Cuney et al. 1987, ou des obsidiennes de Macusani, Pichavant et al., 1987).

Dans le diagramme A-C-F la dualité de répartition entre γ^{ELK} et γ^P γ^π γ^M est respectée. Le faciès γ^{ELK} se situe dans les mêmes domaines de fusion que précédemment. Selon ces critères, et par analogie avec les résultats des

travaux expérimentaux, la nature de la zone source ne peut être que différente entre γ^{ELK} et $\gamma^P \gamma^\pi \gamma^M$. Le γ^{ELK} à caractère plus cafémique, peut résulter d'une hybridation entre un magma infracrustal et / ou d'origine partiellement mantellique et d'un magma crustal issu d'une anatexie de sédiments pélitiques

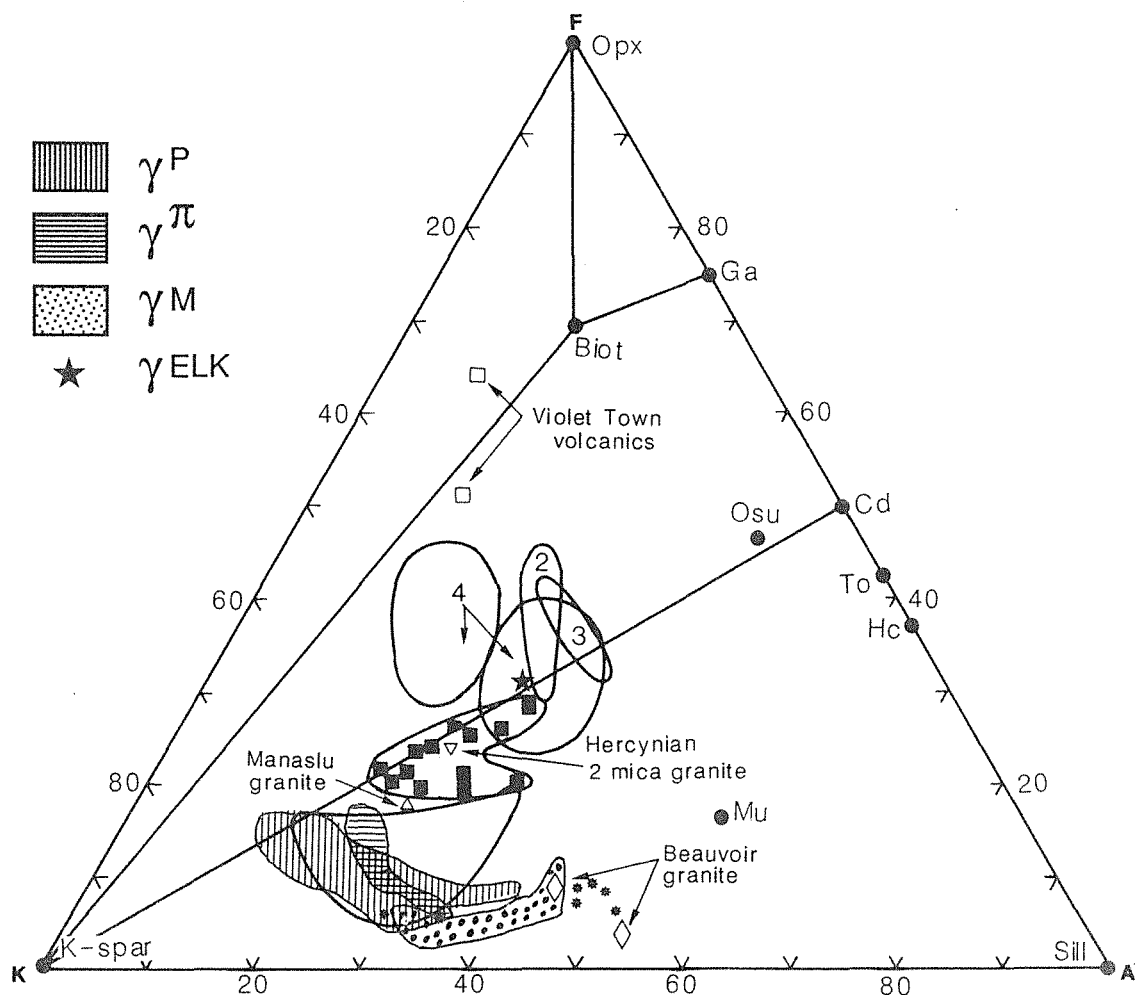


Fig. III-2 : Diagramme triangulaire A'(Al₂O₃-K₂O-Na₂O-CaO) K(K₂O) F(FeOt + MgO) où sont reportés les nuages de points des 4 faciès granitiques de Walmès. D'autres exemples de séries d'origine anatectiques sont présentés : leucogranite du Manaslu, Le Fort, 1981 ; granites à 2 micas français, La Roche et al., 1980 ; granite de Beauvoir, Pichavant et al., 1987 ; tuffs et obsidiennes de Macusani, Pichavant et al., 1988b. Champs des expériences sur des verres de composition (1) leucogranite Manaslu (Benard et al., 1985), et de composition peralumineuse (2) (Green, 1976) ; (3) pélitique et/ou grauwackeuse (Vielzeuf et Holloway, 1988) ; (4) pélitique (Clemens et Walls, 1981) ; et Violets Towns Volcanits (Clemens et Walls, 1984). Abréviations -Opx = Orthopyroxène ; -Ga = Grenat ; -Biot = Biotite ; -Cd = Cordiérite ; -Osu = Osullite ; -To = Tourmaline ; -Hc = Hercynite ; -Mu = Muscovite ; -Kspar = Feldspath potassique ; -Sill = Sillimanite.

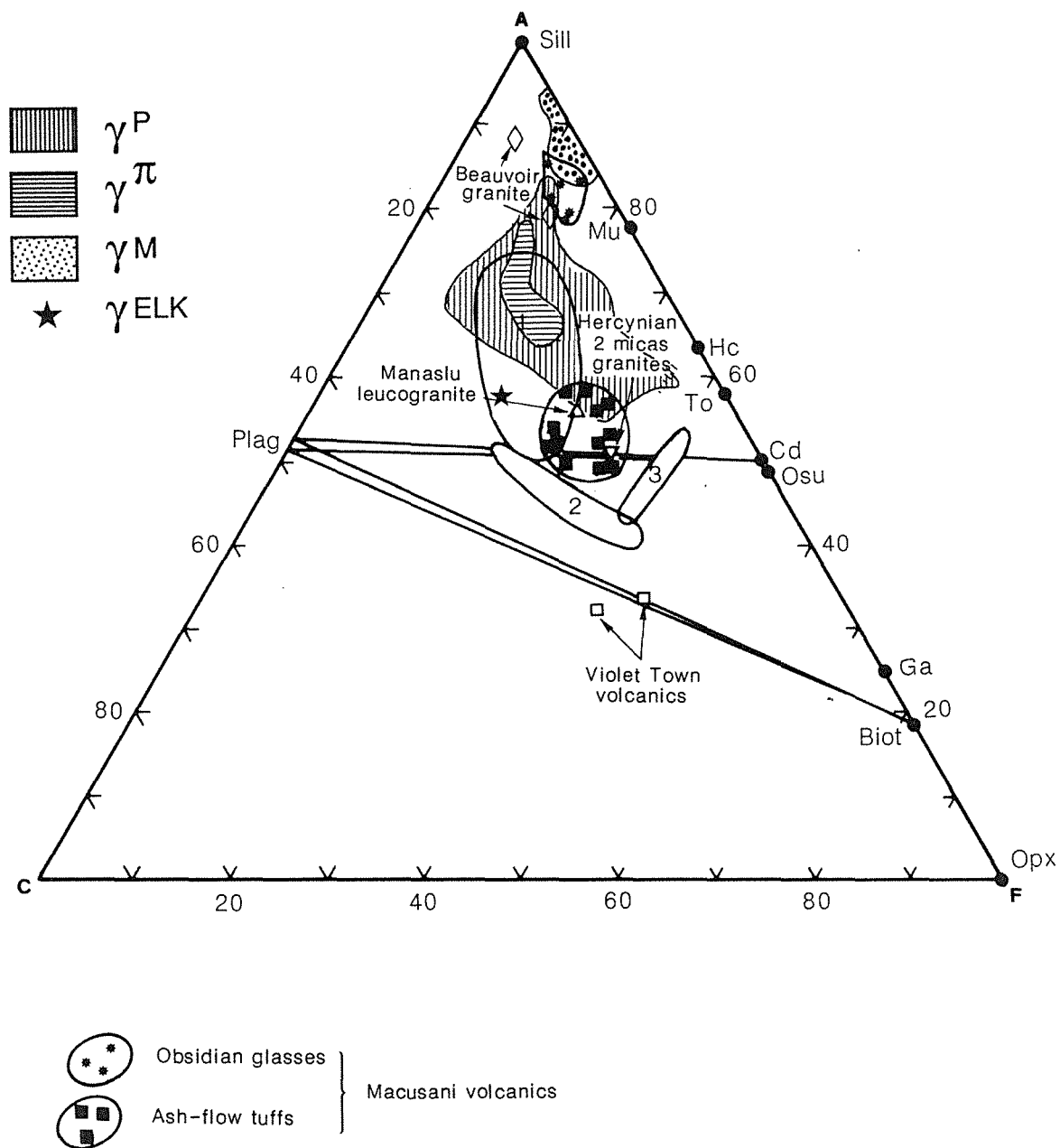


Fig. III-3 : Diagramme triangulaire A(Al_2O_3) C(CaO) F($\text{FeO} + \text{MgO}$). Même légende et abréviations que la figure III-2.

peu matures. En ce qui concerne les γ^P et γ^π , une origine typiquement crustale est établie : le magma serait le résultat de l'anatexie de sédiments alumineux matures (Benard et al., 1985 ; Miller, 1985 ; Pichavant et al., 1989b).

Les conditions P-T-X sont différentes entre les trois faciès. L'estimation des pressions et des températures de mise en place a été déterminée à partir des analyses chimiques effectuées sur roches totales (norme C.I.P.W). Reportés dans un diagramme triangulaire Q-Ab-Or (Fig. II-4), les points représentatifs

des analyses se situent à proximité des courbes eutectiques (Boutaleb, 1988) déterminées expérimentalement par Tuttle et Bowen (1958). Il s'agit d'apprécier l'ordre de grandeur des conditions P et T, car l'influence des phases ferro-magnésiennes et calciques n'est pas prise en compte. Ces deux phases, et notamment la phase calcique ont tendance à augmenter la température du solidus, c'est à dire à tirer la courbe vers le joint quartz-orthose du triangle Q-Ab-Or.

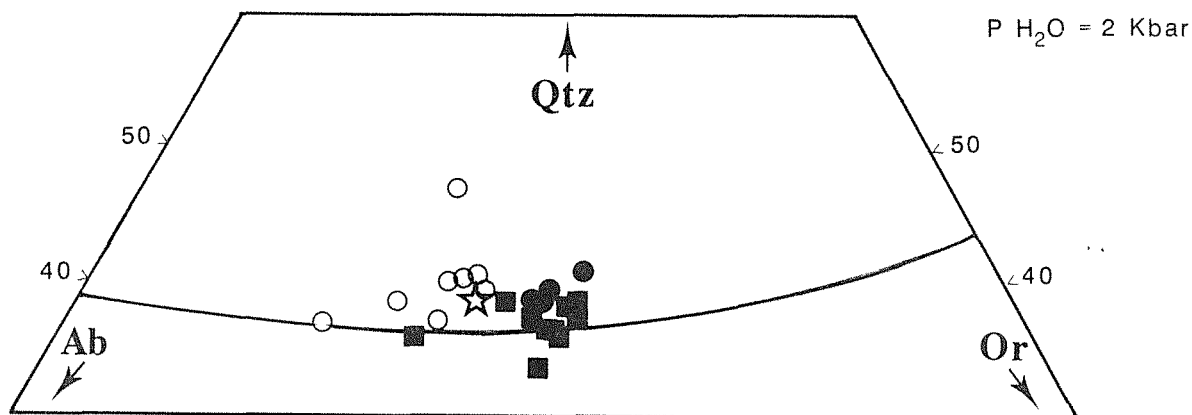


Fig. III-4 : Diagramme triangulaire Q-Ab-Or (Tuttle et Bowen, 1958) où ont été reportés les points représentatifs des différents faciès granitiques de Walmès. Les compositions modales des granites γ^{ELK} , γ^P et γ^π sont très proches des compositions minimum melt pour une pression $P(H_2O) = 2Kb$ et donc une température voisine de $720^\circ C$.

Par ailleurs l'incorporation dans le magma d'éléments volatils tels que F, Li, B, a pour effet d'abaisser les températures du solidus d'un système haplo-granitique (Manning, 1981 ; Martin, 1981 ; Pichavant, 1983). La combinaison de ces deux effets n'est pas du tout connue. Cependant, Bennani (1988) déduit une température de mise en place du γ^π de l'ordre de $720^\circ C$ (1.2 à 1.5 Kbar) à la suite de son étude microthermométrie sur les filons de quartz enclavés au sein du granite.

En conclusion, le pluton "composite" de Walmès associe différents faciès granitiques, en de nombreux points comparables (composition chimique roches totales, mise en place syntectonique, types d'altérations, bimodalité du magmatisme) aux associations magmatiques hercyniennes françaises. Le faciès γ^{ELK} s'apparenterait aux granites à biotite seule (G.U.F), les faciès γ^P et γ^π aux granites à deux micas hercyniens français. La Meseta Centrale marocain serait ainsi un des maillons de la chaîne hercynienne européenne (s.l.).

Tableau III-2 : Récapitulatif des conditions (P, T, Composition chimique) de genèse des différents faciès granitiques de Walmès.

	γ^{ELK}	γ^P	γ^π
Lignée magmatique	C.A. ? A.K.?	A.K.	A.K
Chronologie de mise en place	I	II	III
Conditions P-T de mise en place			
P (Kb)	?	2-2.5	1.2-1.5
T (°C)	?	T1 > 675	T2 > 720 > T1
Source	Mixte Croûte-Manteau ?	Croûte Composition pélimitique	Croûte Composition pélimitique Stabilité (And.) Sill
Comparable au	Granite à biotite G.U.F.	Granite à 2 micas hercynien	Granite à 2 micas hercynien

Abréviations : C.A. : Calco-Alcaline ; A.K.: Alumino-Potassique ; I-II-III indiquent la séquence de mise en place des faciès γ^{ELK} , γ^P , γ^π ; G.U.F.; Granites Uranifères Français. T1 = température de mise en place du γ^P . T2 = température de mise en place du γ^π .

4 Cristallochimie des phases micacées du granite de Walmès.

4.1 Introduction.

Le but ici, n'est pas de réaliser une étude cristallochimique détaillée des micas mais de jeter quelques bases utiles qui serviront de guide à l'étude isotopique (O-H). Le principal intérêt de cette section est de suivre le devenir des micas lors des processus magmatiques, post-magmatiques et hydrothermaux.

Bien que souvent rééquilibrés (chimiquement et/ou isotopiquement) lors d'événements tardi à post-magmatiques, les micas peuvent être de bons marqueurs de l'évolution chimique du magma où ils ont cristallisé, et les traceurs isotopiques du passage des phases fluides aqueuses. Cependant il faut garder à l'esprit que la muscovite est un minéral difficilement rééquilibrable chimiquement alors que la biotite l'est plus facilement aux stades magmatiques, tardi magmatiques et hydrothermaux (e.g. Monier, 1987). Dans cette optique, nous nous intéresserons plus particulièrement aux biotites qui présentent des caractères cristallochimiques tout à fait originaux.

Les compositions chimiques et formules structurales correspondantes, (sur la base de 22 O), les rendements H₂ exprimés en teneurs H₂O⁺, (déterminées lors des manipulations d'extraction de l'hydrogène), ainsi que les

teneurs en Li, Cl, F, Be, Sn, W, des biotites et des muscovites des différents faciès granitiques et de certaines muscovites des filons minéralisés d'El Karit sont consignés dans les Tableaux III-3 à III-7. Les estimations du pourcentage de chlorite dans les biotites, réalisées pour certains échantillons à partir des spectres RX, sont aussi présentées (Tableau III-4).

4.2. Etudes des phases micacées du granites de Walmès : les biotites

Les biotites (21 échantillons) des trois faciès granitiques (γ^P γ^π γ^{ELK}) ont été analysées et une étude chimique a été entreprise dans le but de combiner ces données aux données isotopiques.

Tableau III-3 : Compositions chimiques (Analyse microsonde) des biotites des différents faciès granitiques de Walmès.

Ech	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺ (§)	TiO ₂	Li ppm*	Total	FeOtot	TOT
Granite principal à 2 micas (γ^P).													
AS1	36.33	21.12	0.51	4.32	0.00	0.03	8.65	4.02	2.05	n.d	77.03	21.12	98.15
AS2	35.64	21.24	0.50	3.70	0.00	0.05	8.81	3.44	2.01	n.d	75.39	21.76	97.15
<u>ON1</u>	36.56	21.68	0.37	3.78	0.00	0.02	8.96	4.31	2.30	n.d	77.98	23.93	101.91
ON5	36.56	21.68	0.78	2.86	0.00	0.04	8.39	4.72	1.59	n.d	76.62	21.66	98.28
<u>ON6</u>	34.80	20.68	0.62	4.02	0.03	0.09	6.51	5.06	1.93	n.d	73.74	22.15	95.89
A46	35.40	20.58	0.61	4.00	0.20	0.01	8.42	4.31	1.94	n.d	75.47	20.14	95.61
A48	35.48	20.50	0.27	4.37	0.00	0.07	9.03	3.93	3.61	n.d	77.31	20.26	97.57
<u>A60</u>	36.10	21.09	0.52	3.96	0.00	0.00	7.37	4.33	1.92	n.d	75.29	23.58	98.87
A61	35.61	20.12	0.49	4.35	0.00	0.03	9.10	4.92	2.98	3350	77.60	20.96	100.44
A67	36.19	21.16	0.04	3.44	0.00	0.00	8.50	4.58	1.68	3870	75.59	20.99	98.73
G7	35.42	20.40	0.37	4.85	0.00	0.02	8.96	4.05	2.88	n.d	76.95	21.14	98.09
G15	35.13	20.50	0.54	4.62	0.00	0.09	9.18	4.42	2.88	3600	77.36	20.74	100.12
G19	36.57	21.00	0.47	3.54	0.00	0.01	9.06	4.91	2.71	n.d	78.67	18.42	97.09
Granite porphyrique (γ^π).													
G7A	34.69	20.70	0.43	3.99	0.00	0.07	8.90	4.05	2.50	n.d	75.37	21.90	97.27
<u>W85/11</u>	34.13	21.40	0.56	4.22	0.00	0.01	7.74	4.97	2.48	4330	75.51	24.12	102.07
<u>G8A1</u>	35.05	21.30	0.21	4.26	0.00	0.03	8.71	4.90	2.65	n.d	77.18	21.74	98.92
<u>G8A2</u>	34.72	20.84	0.38	3.78	0.00	0.02	8.52	4.16	2.52	n.d	74.94	21.71	96.65
G8C	34.88	20.50	0.29	4.12	0.00	0.03	9.15	4.65	2.67	n.d	76.37	22.22	98.59
<u>T222</u>	35.53	20.90	0.45	4.42	0.00	0.02	7.37	4.05	1.92	4065	74.67	22.80	99.76
Granite d'El Karit (γ^{ELK}).													
<u>ELK</u>	37.88	20.08	0.22	6.23	0	0.04	8.29	4.34	3.11	2920	80.19	17.46	99.29
Granite à grain fin dans le granite à 2 micas.													
G4	34.69	21.1	0.45	4.2	0	0.06	8.71	4.47	2.73	n.d	76.41	19.42	95.83

*Analyses Li₂O par absorption atomique (M. Vernet, CRPG)

XXX Analyses de Boutaleb (1988).

§ teneur en H₂O⁺ déterminée à partir de l'extraction de l'hydrogène pour l'analyse isotopique

n.d = non déterminé.

Quelques constatations sont à faire à partir de ces données chimiques :

-les biotites de tous les faciès granitiques ont des compositions globalement similaires;

-les teneurs en aluminium (moy = 20.91%) et fer (moy = 21.34%) sont élevées ;

-les teneurs en K_2O sont, en général, supérieures à 8% poids ; trois échantillons provenant du γ^P et γ^π présentent un net déficit en potassium (ON6 = 6.51% ; A60 = 7.31% ; T222 = 7.37%);

-sauf pour une biotite (AS2), les teneurs en H_2O^+ sont supérieures à 3.90% poids H_2O^+ qui représentent la valeur théorique maximal pour 4 OH, pour une biotite calculée sur 24 (O + OH + F). La majorité de ces biotites ne révèle pas plus de 5% de chlorite par RX.

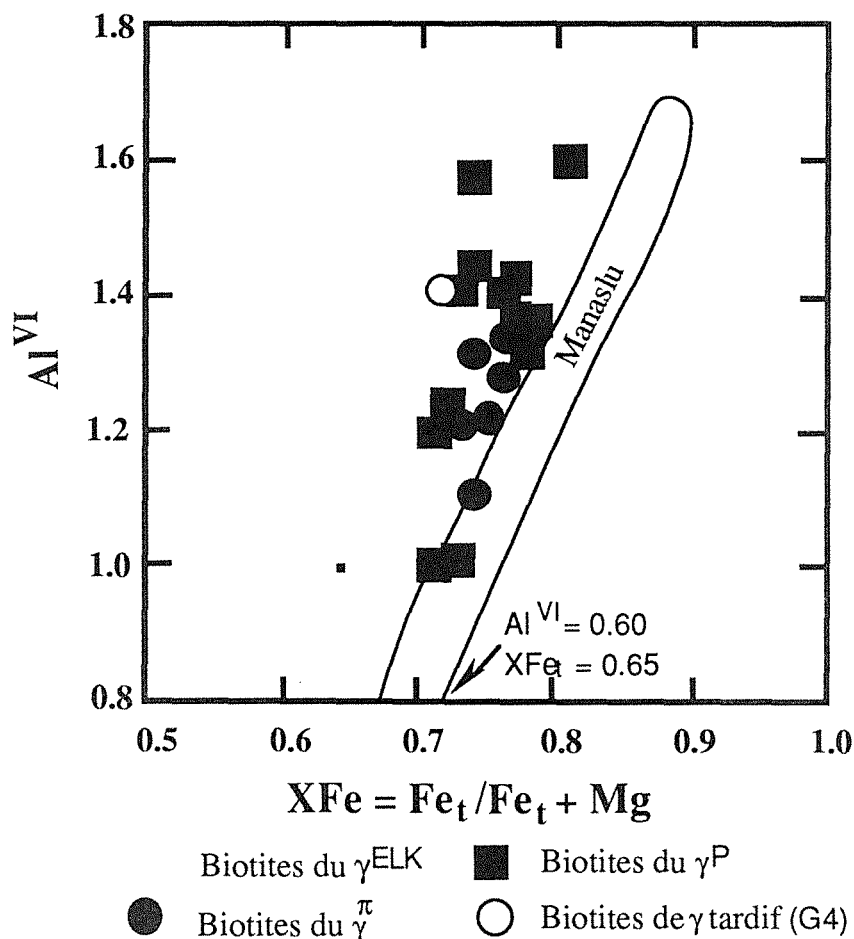


Fig. III-5 : Diagramme XFe_t (Biotite) en fonction de Al^{VI} biotites. Il faut noter la faible augmentation de Al^{VI} en fonction de XFe_t par comparaison aux biotites du Manaslu (France-Lanord, 1987).

Les valeurs des biotites des trois faciès granitiques ont été reportées dans un diagramme Al^{VI} en fonction de XFe_t (Fig. III-5). Le rapport $Fe/Fe+Mg$ des biotites du γ^{ELK} est de 0.64, pour une valeur Al^{VI} de 1.0. Les biotites du γ^P et γ^π sont plus ferrifères que les précédentes (XFe_t varie de 0.72 à 0.81, voir Tableau III-4), (Boutaleb, 1988 ; et cette étude). La variabilité du rapport $Fe/Mg+Fe$ des biotites γ^P et γ^π est faible alors que le taux d'occupation en site Al^{VI} est beaucoup plus variable (Al^{VI} varie de 1.0 à 1.58). Bien que la répartition des points correspondants au γ^π soit plus homogène que ceux correspondant au γ^P , il est très difficile d'interpréter de manière simple ce cas de figure. En effet, sur la base des travaux expérimentaux (Eugster et Wones, 1965 ; Rutherford, 1973 ; Monier, 1987) la composition chimique des biotites dépend fortement de la composition chimique initiale du magma, de la température, de la pression (P_{H_2O}) et de la fugacité d'oxygène (fO_2), lors de la cristallisation des biotites. Les biotites du γ^{ELK} sont moins ferrifères que celle des deux autres faciès, ce qui leur assigne un caractère plus "chaud" (Eugster et Wones, 1965). Le caractère plus magnésien des biotites du γ^{ELK} reflèterait une gamme de température de cristallisation ou de rééquilibration supérieure à celle des biotites γ^P et γ^π . Il faut noter ici encore la faible évolution chimique qu'on pu enregistrer les biotites des différents faciès de Walmès, par rapport à l'exemple des biotites du Manaslu, (France-Lanord, 1987).

Cette faible évolution chimique se retrouve aussi sur le plan strictement cristalochimique. Les points représentatifs des analyses des biotites ont été placés dans le plan Si-Al- M^{2+} du tétraèdre de Robert et Monier (1986). (Fig. III-6). Le calcul tient compte des substitutions possibles (Robert et Monier, 1986).

La majorité des points se situe à proximité du joint annite (phlogopite) - muscovite ce qui leur confère un caractère ferrifère alumineux et lacunaire, typique des biotites des granites peralumineux. La zone de répartition des biotites du faciès principal et porphyry se recouvre. Cependant, quelques points (G19-AS2-A61-A48-ELK) se situent au dessous du joint annite (phlogopite)-muscovite et sont expliqués par leur plus forte teneur en titane (G19-AS2-A61-A48), titane et magnésium (ELK). Cette répartition des points peut être interprétée, soit comme le résultat d'un rééquilibrage tardimagmatique ou subsolidus, soit comme le résultat de la différenciation magmatique (Monier 1987, France-Lanord et Le Fort, 1988). Le magma hôte possédait des caractéristiques chimiques semblables, (sursaturation vis à vis de l'aluminium, XFe_t) lors de la cristallisation des biotites mais cela n'implique

pas, (1) un magma unique, (2) une même étape dans la différenciation magmatique. Il est difficile, dans notre cas, de fournir la même explication étant donné la faible variation chimique que présentent les différents faciès ainsi que les phénomènes d'altérations subsolidus qui ont affecté le massif de Walmès (Blamart, 1987 ; Boutaleb, 1988 ; Bennani, 1988).

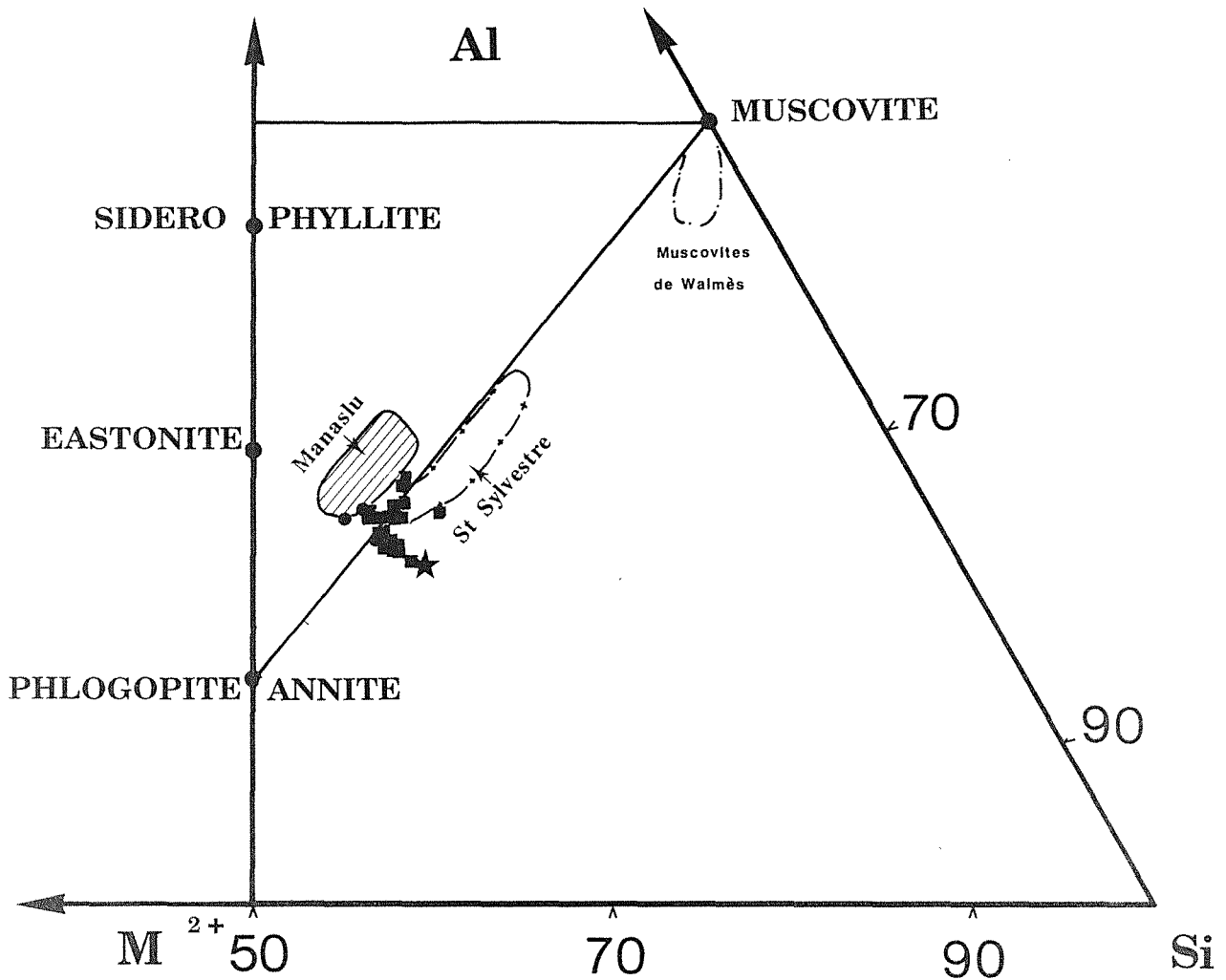


Fig. III-6 : Position des points représentatifs des biotites et des muscovites de Walmès dans le plan Si-Al-M²⁺ du tétraèdre de Robert et Monier (1986). A noter la faible dispersion des points le long du joint Annite-Muscovite comparée aux nuages des biotites du Manaslu et de St Sylvestre (Monier, 1987).

Tableau III-4 : Formules structurales des biotites des différents faciès granitiques de Walmès calculées sur la base de 22 O.

Ech	Si	Al tet	Al octa	Fe ²⁺	Mg	Ti	Mn	Li	Somme	Octa	K	Na	XFe	% chlo*
Granite principal à 2 micas (γ^P).														
AS1	5.58	2.42	1.41	2.71	0.99	0.24	0.07	n.d	5.42	1.70	0.01	0.73	n.d	
AS2	5.54	2.46	1.43	2.83	0.86	0.23	0.07	n.d	5.42	1.75	0.02	0.77	n.d	
<u>ON1</u>	5.49	2.51	1.32	3.00	0.85	0.26	0.05	n.d	5.48	1.72	0.01	0.78	≈4.5%	
ON5	5.65	2.35	1.60	2.80	0.66	0.18	0.10	n.d	5.34	1.66	0.01	0.81	≈4.5%	
<u>ON6</u>	5.53	2.47	1.41	2.95	0.95	0.23	0.08	n.d	5.62	1.32	0.03	0.76	<2%	
A46	5.61	2.39	1.45	2.67	0.94	0.23	0.08	n.d	5.37	1.70	0.00	0.74	n.d	
A48	5.49	2.51	1.24	2.62	1.01	0.42	0.04	n.d	5.33	1.78	0.02	0.72	n.d	
A60	5.55	2.45	1.37	3.03	0.91	0.22	0.07	n.d	5.60	1.44	0.00	0.77	<1.5%	
A61	5.42	2.58	1.03	2.67	0.99	0.34	0.06	0.88	5.97	1.77	0.01	0.73	n.d	
A67	5.54	2.46	1.36	2.69	0.78	0.19	0.01	1.02	6.05	1.66	0.00	0.78	n.d	
G7	5.48	2.52	1.20	2.74	1.12	0.34	0.05	n.d	5.45	1.77	0.01	0.71	n.d	
G15	5.35	2.65	1.03	2.61	1.05	0.33	0.07	0.95	6.04	1.78	0.03	0.71	<2%	
G19	5.67	2.33	1.58	2.39	0.82	0.32	0.06	n.d	5.17	1.79	0.00	0.74	n.d	
Granite porphyrique (γ^P).														
G7A	5.44	2.56	1.28	2.87	0.93	0.30	0.06	n.d	5.44	1.78	0.02	0.76	n.d	
<u>W85/11</u>	5.24	2.76	1.11	2.75	0.97	0.29	0.07	1.16	6.35	1.52	0.00	0.74	≈15%	
<u>G8A1</u>	5.42	2.58	1.32	2.81	0.98	0.31	0.03	n.d	5.45	1.72	0.01	0.74	≈22%	
<u>G8A2</u>	5.47	2.53	1.34	2.86	0.89	0.3	0.05	n.d	5.44	1.71	0.01	0.76	<1%	
G8C	5.44	2.56	1.22	2.9	0.96	0.31	0.04	n.d	5.43	1.82	0.01	0.75	n.d	
<u>T222</u>	5.44	2.56	1.21	2.68	1.01	0.22	0.06	1.08	6.26	1.44	0.01	0.73	≈7%	
Granite d'El Karit (γ^{ELK}).														
<u>ELK</u>	5.55	2.45	1.02	2.46	1.36	0.34	0.03	0.74	5.95	1.55	0.01	0.64	n.d	
Granite à grain fin dans le granite à 2 micas.														
G4	5.48	2.52	1.41	2.57	0.99	0.32	0.06	n.d	5.35	1.75	0.02	0.72	n.d	

n.d = non déterminé.

XXX Analyses de Boutaleb (1988).

* pourcentage de chlorite estimé à partir du spectre RX (Lhote, C.R.P.G.)

Teneur en Li des biotites

Certaines biotites des différents faciès pétrographiques ont été analysées pour leur teneur en Li. Variant de 2920ppm (γ^{ELK}) à 4330 ppm (W85/11, γ^P), (Tableau III-5) ces teneurs élevées sont similaires aux teneurs de leucogranites minéralisés en uranium (St Sylvestre ; Friedrich, 1984), étain et tungstène (Cornouailles ; Charoy, 1986), ou décrits comme fertiles mais non minéralisés (Manaslu ; Cuney et al., 1982).

L'augmentation de la teneur en Li des biotites évolue de façon concomitante à leur XFe_t , ainsi qu'avec la chronologie relative de mise en place des différents faciès (Fig.III-7). Par contre, les teneurs en Li sont anticorrélées aux teneurs en strontium (R.T.). L'augmentation des volatils (Li, B et F) et la chute de la teneur en strontium (R.T.) ont été démontrées comme liées à la différenciation de magmas peralumineux (Lameyre 1969 ; Pichavant, 1987) mais aussi dûes aux lessivages des granites par des fluides hydrothermaux à des stades tardi-magmatiques et subsolidus. La corrélation positive XFe_t/Li ppm biotites peut traduire un enrichissement des magmas à des stades tardi-magmatiques.

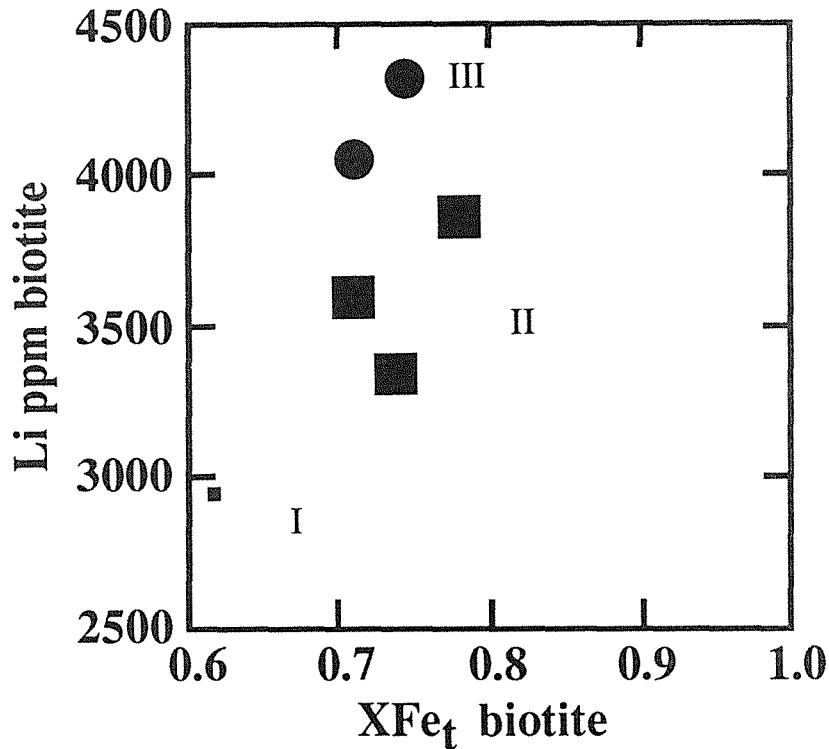


Fig. III-7 : Diagramme XFe_t (Biotite) en fonction Li ppm (Biotite). A noter l'augmentation des teneurs en lithium et de XFe_t suivant la séquence de mise en place des différents faciès.

Teneur en K₂O et H₂O⁺ des biotites.

Lors de cette étude nous avons été confrontés au problème de la stoechiométrie des biotites et plus particulièrement en ce qui concerne les teneurs en K⁺ et H₂O⁺. Les teneurs en H₂ des biotites, généralement présentées comme H₂O⁺, ont été déterminées lors des extractions pour l'analyse isotopique de l'hydrogène. L'hydrogène recueilli correspond à l'eau de structure (H₂O⁺) proprement dite mais aussi à l'eau de substitution (H₃O⁺) (Deer et al., 1966) et parfois à NH₄⁺ (Honma et Itihara, 1981). Les rendements ont été dans la plupart des cas supérieurs aux valeurs "théoriques" (biotite annite 0.750 = 3.70 -3.90 %poids H₂O⁺). Les teneurs en K₂O proviennent de l'analyse microsonde (Tableau III-4). Pour des biotites granitiques, les teneurs sont généralement constantes, de l'ordre de ≈ 9.00-10.00 % poids K₂O, et ≈ 3.50-3.90 % poids H₂O⁺. Il est communément admis que l'augmentation de la teneur en H₂O⁺ des biotites est liée aux altérations (chloritisation), avec perte de potassium et néoformation de minéraux hydratés tels que chlorite, smectite, vermicullite ou kaolinite. Le pourcentage de chlorite (RX) des biotites, en fonction de H₂O⁺ exprimé micromole H₂ / mg de minéral analysé (et en équivalent H₂O⁺ % poids), pour certain aux échantillons du γ^p et γ^π, sont reportés dans la figure III-8.

Deux groupes de points s'individualisent. Le premier groupe correspondant à des faibles taux de chloritisation (<5%) et à teneur en H₂O⁺ supérieure à la valeur théorique, ce groupe est représenté par les points du γ^P . Le second groupe a tendance à s'aligner suivant la droite de chloritisation et correspond quelque soit le taux de chloritisation aux échantillons du granite γ^π .

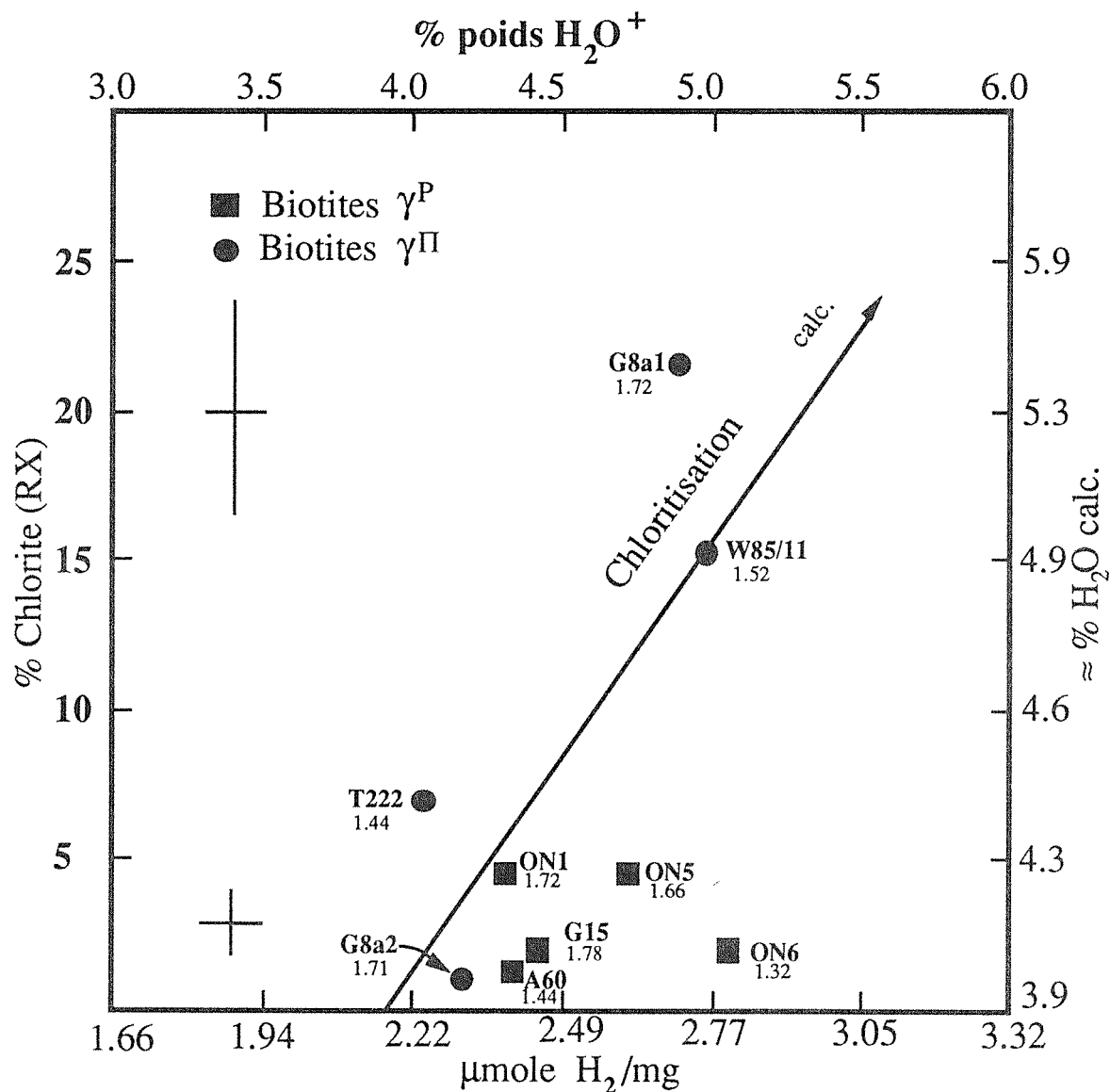
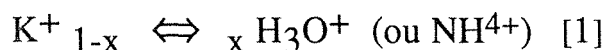


Fig.III-8 : Diagramme % chlorite (RX) des biotites en fonction de micromole H₂ extrait / mg de minéral analysé (ou exprimé en équivalent H₂O⁺ % poids). La droite fléchée représente le % d'H₂O⁺ en fonction du taux de chloritisation (à partir d'une teneur théorique de 11% poids H₂O⁺ dans une chlorite). Le chiffre inscrit sous le numéro d'échantillon indique le nombre d'atome K⁺ en site XII sur la base de 22 O.

Pour les biotites du γ^{π} (échantillon W85/11, 222) la chloritisation s'accompagne d'une perte ou non de potassium (G8A1). Par contre pour certaines des biotites du γ^p et γ^{π} , les études pétrographiques (Boutaleb, 1988 ; Bennani, 1988) et les spectres rayons X ne révèlent pas la présence de chlorite ou d'autres minéraux qui pourraient expliquer les fortes teneurs en H_2O^+ sans perte de potassium. Par exemple l'échantillon G15 ($H_2O^+ = 4.42\%$ poids) possède moins de 2% de chlorite, alors que sa teneur en H_2O^+ l'autoriserait à en posséder $\approx 8\%$. Le calcul a été réalisé à partir d'une chlorite "standard" contenant $\approx 11\%$ poids H_2O^+ . D'autres rares échantillons, au contraire, montrent une tendance à l'augmentation de la teneur en H_2O^+ avec une perte du potassium (A60) sans trace de chloritisation. Quatre cas de figures se présentent à nous pour les biotites:

- (1) une teneur en H_2O^+ élevée, *sans* perte de potassium et *sans* chloritisation (G15)
- (2) une teneur en H_2O^+ élevée *avec* perte de potassium et *sans* chloritisation (ON6, A60) ;
- (3) une teneur en H_2O^+ élevée *sans* perte évidente de potassium mais *avec* chloritisation (22%, G8A1);
- (4) une teneur en H_2O^+ élevée *avec* perte de potassium et *avec* chloritisation (W85/11, 222).

L'incorporation d' H_2 , soit sous forme H_2O^+ ou NH_4^+ dans la structure cristalline nécessite des transferts d'éléments tels que le potassium et l'aluminium, ceci afin de respecter le bilan de charge électrostatique. De plus, les transferts d'éléments créent des espaces vacants en site interfoliaire (site XII ou X suivant les dénominations). Le cas (2) a déjà été décrit dans des contextes d'altérations post magmatiques, d'altérations tardives (e.g. Criss et Taylor, 1983) ou d'altérations superficielles (Novikoff et al., 1972 ; Clauer, 1983 ; Clauer et al., 1983). Plusieurs mécanismes régissent la transformation de la biotite en chlorite. Le mécanisme le plus simple fait intervenir la substitution $K^+ \Leftrightarrow H_3O^+$ en site XII suivant la réaction:



La réaction [1] a pour effet d'augmenter les teneurs en H_2O^+ et de diminuer celle de K_2O . Elle peut représenter les premiers stades d'hydratation de la biotite sans qu'il n'y ait chloritisation (formation d'hydrobiotite). Cette substitution est pseudomorphique, mais n'est pas le seul mécanisme susceptible de créer des lacunes en sites XII. Le transfert en site octaédrique d' Al^{IV} ou de

(Fe^{2+} , Mg^{2+}), favorise la création de lacune en site XII (Novikoff et al., 1972), ces réactions s'expriment suivant les expressions suivantes:



Suivant l'intensité des échanges, le potassium interfoliaire peut être remplacé par de l' Al^{VI} et conduit alors à la formation d'une nouvelle couche alumineuse, mal organisée, qui devient de plus en plus régulière quand le mica évolue vers une chlorite alumineuse. Les cas 3 et 4 peuvent se rattacher à ce type de mécanisme. Afin d'illustrer ces mécanismes les points des analyses des biotites (1) de Walmès, (2) de Kosselili, (Clauer, 1981 ; Clauer et al., 1983) et (3) l'enveloppe des biotites de l'Idaho Batholith (Criss et Taylor, 1983) ont été reportés dans le diagramme % K_2O en fonction de % H_2O^+ (Fig. III-9). La tendance générale d'échange interfoliaire suivant la réaction [1] est bien respectée, cependant les biotites de Walmès montrent souvent un enrichissement en H_2O^+ plus important (à potassium constant) ; l'incorporation d'eau sous la forme d'ions H_3O^+ en site interfoliaire intervient donc antérieurement à la libération du potassium.

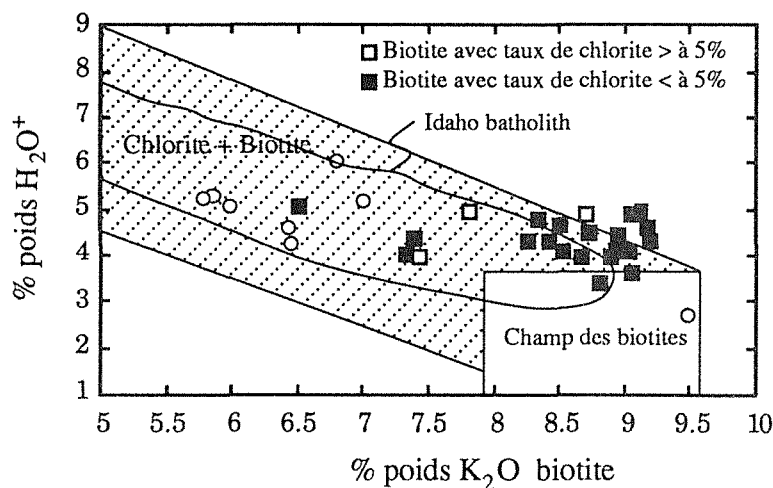


Fig.III-9 : Diagramme % K_2O en fonction de % H_2O^+ pour (1) les biotites de Walmès : carré plein et évidé); (2) de Kosselili (Clauer, 1981 ; Clauer et al., 1983) : cercle évidé ; (3) le nuage de point de l'Idaho Batholith (Criss et Taylor, 1983). La zone grisée représente le champ "biotites et chlorites". Les biotites de Walmès montrent un plus fort enrichissement en H_2O^+ à potassium constant, comparé aux tendances des autres exemples, ainsi qu'un début de chloritisation.

En conclusion, les biotites des différents faciès granitiques de Walmès, présentent de façon claire les caractères chimiques de biotites alumineuses. Les

biotites du (γ^{ELK}) sont plus magnésiennes. Les biotites du γ^P sont hydratées avec ou sans perte de potassium, alors que les biotites du γ^π sont plus largement touchées par la chloritisation. Le taux d'occupation de l'aluminium en site octaédrique est variable pour les biotites du γ^P , γ^π et aucune corrélation positive XFe_t / AL^{VI} n'est décelable. L'homogénéité des compositions chimiques (éléments majeurs) des biotites peut refléter des compositions chimiques des magmas hôtes très similaires, ainsi que des conditions de cristallisation (P, T, $P(H_2O)$ et $f(O_2)$) très voisines au moins pour les faciès γ^P et γ^π . Grâce aux extractions de l'eau de constitution des biotites pour les analyses isotopiques de l'hydrogène certains problèmes ont été soulevés.

Tableau III-5: Teneurs en éléments traces de quelques biotites et muscovites des faciès granitiques de Walmès et de certains filons minéralisés d'El Karit.

		Li ppm	Cl ppm	F %	Be ppm	Sn ppm	W ppm
Granite principal à 2 micas (γ^P).							
<u>ON1</u>	Muscovite	966	65	0.46	10.6	112	16.0
<u>ON6</u>	Muscovite	909	55	0.37	12.0	93	14.9
A60	Muscovite	1010	44	0.46	10.6	113	15.1
G15	Muscovite	985	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
G15	Biotite	3600	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
<u>T61</u>	Biotite	3350	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
A67	Biotite	3870	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
<hr/>							
_Granite porphyrique (γ^π).							
<u>T222</u>	Biotite	4065	148	0.79	10.6	115	7.2
<u>W85/11</u>	Biotite	4330	145	0.63	13.0	95	6.0
<hr/>							
_Granite d'El Karit (γ^{ELK}).							
ELK	Biotite	2920	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
<hr/>							
_Granite à muscovite (γ^M).							
<u>A28</u>	Muscovite	2255	30	1.19	14.8	357	15.7
<u>ON4</u>	Muscovite	1590	34	0.75	19.5	378	16
<u>ON7</u>	Muscovite	2500	54	0.95	18.6	445	12
<hr/>							
_Filon d'El Karit							
<u>MU1</u>	Muscovite	592	65	0.68	34.2	1075	n.d

Li, Be, Sn dosés par absorption atomique, Cl, W par absorptiométrie, F par potentiométrie (M. Vernet, CRPG).

XXX Analyses de M. Boutaleb.

n.d = non déterminé.

Il a été mis en évidence que les teneurs élevées en H_2O^+ des biotites résultent de processus cristallogénétiques complexes qui peuvent être reliés à des mécanismes de rééquilibrage chimique ou d'altération. Le premier cas fait intervenir les substitutions élémentaires au niveau des sites IV, VI et XII (e.g.

Siefert et Schreyer, 1965 ; Rutherford, 1973) Ces substitutions conduisent à des déséquilibres de la balance cationique. La neutralité du bilan électrostatique sera rétablie par gain ou par perte de OH⁻, F⁻ et Cl⁻ (Forbes, 1972). Le second cas est lié aux mécanismes d'altération des biotites en chlorites. Ce cas est plus simple et plus facilement repérable par les études microscopiques, RX et chimiques. Le critère fondamental est le gain de H₂O⁺ et la perte conjointe de K⁺. Cependant dans le cas de Walmès la cristallogénie des biotites n'est pas simple. Il ne semble pas exister un seul et unique phénomène pour expliquer les teneurs "élevées" en H₂O⁺. Si dans certains cas la chloritisation peut être rendue responsable de l'augmentation des teneurs en H₂O⁺, dans d'autres cas les substitutions liées aux rééquilibrage chimique et ou/au début d'altérations doivent intervenir favorablement pour l'incorporation d'H₂O⁺.

Dorénavant, l'étude complète et détaillée de la cristallogénie des biotites devra s'affranchir tout d'abord des problèmes analytiques relatifs à la procédure d'analyse chimique. La microsonde électronique est un outil performant et pratique pour le dosage d'éléments tels que Si, Al, Mg, Ti, Ca, par contre certains alcalins (Na et K) nécessitent des corrections ou des procédures spéciales (défocallisation du faisceau d'électron, temps de comptage plus long). Il devient nécessaire d'élargir la palette d'éléments majeurs dosés à des constituants tels que H₂O⁺, Li⁺, F⁻, N₂ ; la microsonde ionique est tout à fait adaptée à ce type de manipulation (Chaussidon M., communication personnelle). Ces constituants légers tiennent une place très importante dans les substitutions possibles et le bilan des charges. L'établissement des formules structurales sur la base de 2 (OH⁻ F⁻ Cl⁻), bien que pratique ne reflète pas nécessairement la réalité cristallogénie et peut masquer certains problèmes ; un nouveau protocole pour l'établissement des formules structurales doit être envisagé. L'étude RX nous renseigne sur le taux de chloritisation mais pas sur son mécanisme ni sur l'échelle des transformations. L'étude systématique des biotites au microscope électronique à balayage devrait être entreprise dans le but de déterminer cette échelle.

Les teneurs élevées en H₂ (généralement exprimées en H₂O⁺) posent le problème des substitutions dans le site XII et notamment la possibilité d'incorporer des cations NH₄⁺ (Honma et Itihara, 1981) et H₃O⁺, une procédure nouvelle d'extraction et de séparation de l'hydrogène ammoniacal serait indispensable pour connaître son influence sur les fractionnements isotopiques de l'hydrogène et par conséquent sur les interprétations géologiques.

4.3. Etudes des phases micacées du granites de Walmès : les muscovites.

L'étude cristallographique des muscovites des différents faciès granitiques de Walmès a été entreprise par Boutaleb (1988). Nous résumerons ici les principales conclusions de son travail. Il faut d'ores et déjà signaler qu'il a été impossible de séparer physiquement les différentes générations de muscovites pour l'analyse isotopique (H-O). Cela revient à dire que les valeurs isotopiques (δD et $\delta^{18}O$) sont fonctions de l'abondance relative de chaque génération de muscovites dans l'échantillon analysé. Cependant, Boutaleb note que la génération MUIIB (voir plus loin) est la plus abondante.

L'étude cristallographique a été couplée aux observations microscopiques ainsi qu'aux analyses ponctuelles réalisées à la microsonde électronique Camebax (service commun d'analyses, Université de Nancy I). Boutaleb a défini 4 générations de muscovites (MI, MuIIA, MuIIA/B et MuIIB). Les compositions chimiques et les formules structurales sont consignées dans les Tableaux III-6 et III-7.

Tableau III-6: Compositions chimiques (Analyse microsonde) des muscovites du granite de Walmès et des filons d'El Karit.

Ech	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺ (§)	Total	FeO _{tot}	Lippm
Granite principal à 2 micas (γ^P).													
AS1	46.67	35.67	0.02	0.50	0.00	0.57	10.07	0.54	tr	4.36	98.40	1.28	n.d
AS2	47.51	35.76	0.03	0.63	0.00	0.36	10.06	0.59	tr	4.51	99.45	1.40	n.d
ON1	46.28	36.58	0.03	0.56	0.00	0.62	9.92	0.44	tr	4.40	98.83	1.26	966
ON6	47.54	35.15	0.10	0.53	0.00	0.50	9.79	0.31	tr	4.16	98.08	1.80	909
A28	44.06	32.38	0.13	1.00	2.41	0.54	8.59	0.51	tr	3.93	93.55	2.64	2255
A60	47.02	34.11	0.05	0.90	0.00	0.62	8.82	0.43	tr	4.25	96.20	1.59	1010
G15	47.11	35.57	0.04	0.81	0.00	0.66	9.84	0.41	tr	4.79	99.23	1.48	985
G16	46.03	35.55	0.02	0.35	0.00	0.64	9.99	0.25	tr	4.45	97.28	1.52	n.d
G19	46.34	34.55	0.05	0.99	0.00	0.65	9.95	0.51	tr	4.25	97.29	1.84	n.d
Granite à muscovite (γ^M).													
ON4	46.73	35.55	0.06	0.38	0.00	0.34	9.68	0.13	tr	4.42	97.29	2.61	1590
ON7	43.69	32.25	0.19	0.47	3.14	0.43	8.28	0.30	tr	4.16	92.91	3.08	2500
HI 2	49.18	34.90	0.03	0.12	0.00	0.72	8.62	0.22	tr	2.81	96.60	1.77	n.d
Granite porphyrique (γ^P).													
G7 A	45.99	35.71	0.02	0.48	0.00	0.50	10.11	0.65	tr	4.40	97.86	1.00	n.d
A23	46.53	35.99	0.06	1.05	0.00	0.65	9.61	0.58	tr	4.07	98.54	1.00	n.d
Granite à grain fin dans le granite à 2 micas.													
G4	46.55	35.42	0.02	0.54	0.00	0.48	10.03	0.39	tr	4.40	97.83	1.69	n.d
Filons d'El Karit.													
EK 98	47.18	33.31	0.03	1.01	0.00	0.82	8.58	0.49	tr	4.05	95.47	2.05	n.d
EK 100	47.66	34.91	0.05	0.91	0.00	0.69	8.71	0.54	tr	4.34	93.47	1.89	n.d
MU 1	47.16	34.91	0.03	0.47	0.00	0.72	8.53	0.23	tr	4.80	96.85	2.22	0.25

Analyses Li₂O par absorption atomique (M. Vernet, CRPG).

XXX Analyses de Boutaleb (1988).

§ teneur en H₂O⁺ déterminée à partir de l'extraction de l'hydrogène pour l'analyse isotopique.

n.d = non déterminé.

tr = élément en trace.

Tableau III-7: Formules structurales des muscovites des différents faciès granitiques de Walmès et des filons d'El Karit calculées sur la base de 22 O.

Ech	Si	Al tet	Al octa	Fe ²⁺	Mg	Ti	Mn	Li	Somme Octa	K	Na	XFe
Granite principal à 2 micas (γ^P).												
AS1	6.18	1.82	3.75	0.14	0.10	0.05	0.00	n.d	4.04	1.70	0.15	0.58
AS2	6.22	1.78	3.74	0.15	0.12	0.06	0.00	n.d	4.07	1.68	0.09	0.56
ON1	6.08	1.92	3.74	0.14	0.11	0.04	0.00	0.22	4.25	1.66	0.16	0.56
ON6	6.24	1.76	3.68	0.20	0.10	0.03	0.01	0.21	4.23	1.64	0.13	0.67
A60	6.28	1.72	3.65	0.18	0.18	0.04	0.01	0.23	4.29	1.50	0.16	0.50
G15	6.17	1.83	3.66	0.16	0.16	0.04	0.00	0.22	4.24	1.64	0.17	0.50
G16	6.17	1.83	3.79	0.17	0.07	0.03	0.00	n.d	4.06	1.71	0.17	0.71
G19	6.20	1.80	3.64	0.21	0.20	0.05	0.01	n.d	4.11	1.70	0.17	0.51
Granite porphyrique (γ^π).												
G7 A	6.14	1.86	3.76	0.12	0.01	0.07	0.00	n.d	4.05	1.72	0.13	0.55
A23	6.14	1.86	3.74	0.11	0.21	0.06	0.01	n.d	4.13	1.62	0.17	0.34
Granite à muscovite (γ^M).												
ON4	6.15	1.85	3.66	0.29	0.07	0.01	0.01	0.36	4.40	1.62	0.09	0.81
ON7	6.16	1.84	3.52	0.36	0.10	0.03	0.02	0.61	4.64	1.49	0.12	0.78
HI 2	6.43	1.57	3.81	0.19	0.02	0.02	0.00	n.d	4.04	1.44	0.18	0.90
A28	6.14	1.86	3.46	0.31	0.21	0.05	0.02	0.54	4.59	1.53	0.15	0.60
Granite à grain fin dans le granite à 2 micas.												
G4	6.19	1.81	3.74	0.19	0.11	0.04	0.00	n.d	4.08	1.70	0.12	0.63
Filons d'El Karit.												
EK 98	6.35	1.65	3.63	0.23	0.20	0.05	0.00	n.d	4.11	1.47	0.21	0.53
EK 100	6.28	1.72	3.70	0.21	0.18	0.05	0.01	n.d	4.15	1.46	0.18	0.54
MU 1	6.27	1.73	3.74	0.25	0.09	0.02	0.00	0.13	4.23	1.45	0.19	0.74

XXX Analyses de Boutaleb (1988).

n.d = non déterminé.

Les muscovites MuI, que l'on trouve uniquement dans le γ^P , se caractérisent par leur morphologie. En effet, celles-ci sont automorphes, de taille millimétrique. Les cristaux zonés présentent une tendance à l'appauvrissement en Ti en leur périphérie (Boutaleb, 1988). Le taux de céladonite (8-11%) et les rapports Fe/Mg sont pratiquement constants alors que le taux de paragonite peut être plus variable (6-10%) d'un mica à l'autre.

Les muscovites MUIIA présentent le même chimisme que les muscovites MuI, seul leur association épitaxiale avec les précédentes les différencie. Ces muscovites se retrouvent dans les faciès γ^P , γ^π et γ^{ELK} .

Les muscovites MuIIA/B caractéristiques du faciès γ^π , sont appauvries en Ti à rapport Fe/Mg constant et présentent aussi des taux de céladonite plus faibles que les muscovites IIA. Ces muscovites prolongent l'évolution chimique des muscovites IIA (Boutaleb, 1988).

Les muscovites MuIIB présentent dans tous les faciès granitiques une évolution chimique à teneur en Ti décroissante avec une augmentation du rapport Fe/Mg. Il faut noter que ces muscovites ont des teneurs en Fe³⁺ supérieures aux teneurs enregistrées pour les MuII(A et B) du γ^π , ainsi que des taux de substitution céladonitique pouvant atteindre 18%.

Les muscovites provenant du γ^P , γ^π , et des filons de la minéralisation d'El Karit ont été analysées pour leurs teneurs en éléments traces (Li, Rb, Sn).

Les muscovites (MuIIB) des granites à muscovites montrent un enrichissement en Li, F et Sn par rapport à celles (MuI, MuIIA et B) du γP . Cette augmentation est aussi corrélée à l'augmentation de la teneur en Fe^{3+} (Boutaleb, 1988). Les muscovites filoniennes, comparées aux muscovites granitiques, se caractérisent par de teneur supérieures en Sn (1000-2000 ppm contre <à 500 ppm), mais sont plus faibles en Rb (900 ppm contre 1100 ppm) et Li(<1000 ppm contre > à 900-2500 ppm).

Introduction aux Chapitres IV et V.

Introduction aux Chapitres IV et V.

Les deux articles qui suivent (l'un publié, l'autre soumis) constituent les chapitres IV et V. Le premier article (chapitre IV) présente les résultats de la détermination expérimentale du facteur de fractionnement isotopique de l'hydrogène entre tourmaline et H₂O. Le second (Chapitre V) compare différents thermomètres isotopiques (H-O) chimiques et microthermométriques qui ont été appliqués à un échantillon du secteur d'El Karit (Walmès).

Depuis plusieurs années le laboratoire de pétrologie expérimentale et celui des isotopes stables ont été amenés à s'intéresser au rôle du bore dans les magmas (Pichavant, 1983 ; Manning et Pichavant, 1985) et à la signification pétrogénétique de la présence de la tourmaline dans les leucogranites (Benard et al., 1985 ; France-Lanord et al., 1988 ; France-Lanord et Le Fort, 1989 ; Scaillet, 1990). Les rares études isotopiques, incluant la tourmaline, (Taylor et al., 1979 ; Grant et al., 1980 ; Jakson et al., 1982 ; Slack et Taylor, 1984 ; France-Lanord et al., 1988) font apparaître que la tourmaline peut être résistante aux échanges isotopiques (H-O) post-cristallisation. De plus, outre le fait que la tourmaline soit un minéral commun des leucogranites, elle apparaît dans les roches métapélitiques, les formations sédimentaires d'environnement évaporitique et elle est aussi associée aux gisements métalliques, et notamment à Walmès. Dans de telles conditions, la connaissance du facteur de fractionnement isotopique de l'hydrogène entre tourmaline et H₂O nous renseignera sur la composition isotopique du fluide en équilibre avec ce minéral. C'est dans cet esprit que l'étude expérimentale a été entreprise et donne un outil supplémentaire aux utilisateurs de la géochimie des isotopes stables.

Le cinquième chapitre présente les résultats acquis lors des études pétrographiques, métamorphiques et microthermométriques sur un échantillon métapélitique de Walmès provenant du secteur tourmalinisé et minéralisé

d'El Karit. Dans un second temps, les températures acquises par les thermomètres isotopique aussi bien de l'hydrogène (couples tourmalines-micas ou minéraux-fluides) et de l'oxygène (couple quartz-muscovite ou quartz-biotite) sont comparés aux températures données par deux thermomètres chimiques ainsi qu'aux températures déduites de l'étude microthermométrique (Boutaleb, 1988) dans un but (1) d'établir une séquence de résistance aux échanges chimiques, isotopiques et (2) de connaître la signification des températures obtenues.

CHAPITRE IV

Détermination expérimentale du fractionnement isotopique D/H entre tourmaline et eau à 600, 500°C et 3 KBAR.

Dominique BLAMART, Michel PICHAVANT, Simon M.F SHEPPARD

Géochimie/Geochemistry
(Minéralogie/Mineralogy)

Détermination expérimentale du fractionnement isotopique D/H entre tourmaline et eau à 600, 500°C et 3 kbar

Dominique BLAMART, Michel PICHAVANT, Simon M. F. SHEPPARD

Résumé — La calibration expérimentale du fractionnement isotopique de l'hydrogène entre tourmaline naturelle (schorl-dravite, $X_{Fe} \sim 0.5$) et eau à 600, 500°C et 3 kbar donne un coefficient de fractionnement à l'équilibre de 1,002 et de 0,980 respectivement. Dans cette gamme de température, le facteur de fractionnement (α) entre tourmaline et muscovite peut s'exprimer sous la forme :

$$1000 \ln \alpha_{\text{tour.} - \text{musc.}} = -39,3 (10^6 T^{-2}) + 63,4.$$

Le couple tourmaline-muscovite est le premier géothermomètre minéral, pour les isotopes de l'hydrogène, qui soit applicable aux systèmes de haute température.

Experimental determination of the D/H isotopic fractionation between tourmaline and water at 600, 500°C and 3 kbar

Abstract — The experimental calibration of the D/H isotopic fractionation between natural tourmaline (schorl-dravite with $X_{Fe} \sim 0.5$) and water at 600, 500°C and 3 kbar gives an equilibrium fractionation factor of 1.002 and 0.980 respectively. In this temperature range, the fractionation factor (α) between tourmaline and muscovite can be expressed as:

$$1,000 \ln \alpha_{\text{Tourmaline} - \text{Muscovite}} = -39,3 (10^6 T^{-2}) + 63,4.$$

The couple tourmaline-muscovite is the first hydrogen isotope mineral geothermometer which can be applied to high temperature systems.

Abridged English Version — INTRODUCTION. — Oxygen and hydrogen isotopes have been often used to characterize the origin of fluids involved in magmatic, metamorphic and hydrothermal processes ([1], [2]). Tourmaline is a common phase in leucogranites. According to the available data, tourmaline seems to be very resistant to post-crystallization exchange for hydrogen isotopes. We present in this paper the first results of an experimental calibration of D/H isotopic calibration between natural tourmaline and water at 600, 500°C and 3 kbar.

PRINCIPLES, EXPERIMENTAL METHOD AND NOTATION. — The principles of the experimental calibration of an isotopic fractionation have been presented by [5] and [6]. Tourmaline-water pairs of known initial isotopic composition (H/D) were reacted at high temperature and pressure and during a given time. Both phases are analysed after the experiments and the isotopic fractionation calculated. The equilibrium fractionation factor is obtained from experiments of different durations and starting isotopic compositions.

We have used a natural tourmaline of the schorl-dravite series. The grain size is 1-3 μm and the isotopic composition is $-48,3 \text{ ‰}$ (SMOW). The isotopic composition of the 5 starting waters used ranges between $+2,6$ et -104 ‰ (Table). The proportion of tourmaline and water in the starting products is calculated to give a mole ratio of 50 (water)/1 (tourmaline) for hydrogen. Therefore the isotopic composition of water is constant during the experiments. All experiments have been carried out in cold-seal pressure vessels. The water content and the isotopic composition of tourmaline are analysed after each experiments. Results are expressed in δ notation in permil relative to SMOW.

Note présentée par Maurice ROQUES.

EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION. — The measured values of the isotopic fractionation at 600°C are plotted as function of time in Figure 1. Complex variation appear which can be related to the tourmaline H_2O^+ content (Fig. 2) and to the X-ray powder pattern. These are interpreted to result from hydration of the tourmaline outer shell in the short duration experiments. In runs of longer duration, tourmaline recrystallization takes place. Consequently only the experimental data for 19 days have been taken into account for the calculation of the equilibrium fractionation factor (1.002, 92% exchange). 12 days experiments at 500°C yield an equilibrium fractionation factor of 0.980 for 72% exchange (Fig. 3).

THE COUPLE TOURMALINE-MUSCOVITE: THE FIRST HYDROGEN ISOTOPE MINERAL GEOTHERMOMETER. — D/H isotopic fractionations for tourmaline-water (this study) and muscovite-water [6] are plotted as a function of temperature (Fig. 4). The difference in slope between the two fractionation lines allows the tourmaline-muscovite pair to be used as an isotopic geothermometer.

CONCLUSION. — The first experimental data concerning the D/H isotopic fractionation between tourmaline and water open the way for the use of tourmaline in stable isotope studies. Applications in geothermometry appear of particular interest.

INTRODUCTION. — Les isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène sont souvent utilisés pour caractériser l'origine des phases fluides impliquées lors des processus magmatiques, métamorphiques, et hydrothermaux ([1], [2]). La plupart des minéraux hydratés sont plus ou moins sensibles aux processus d'échanges ou de rééquilibrations isotopiques post-cristallisation [3]. Fondé sur l'observation des fractionnements isotopiques [4], la tourmaline semble être un des minéraux les plus résistants aux échanges isotopiques post-cristallisation pour l'hydrogène.

La tourmaline est une phase fréquente des leucogranites, elle apparaît dans les roches métamorphiques, sédimentaires, et est parfois associée aux gisements hydrothermaux. Actuellement l'absence de données expérimentales limite son utilisation dans les études isotopiques.

Nous présentons ici, les premiers résultats de la calibration expérimentale du facteur de fractionnement isotopique entre tourmaline et eau pour des températures de 600 et 500°C.

PRINCIPE DE LA CALIBRATION, MÉTHODE EXPÉRIMENTALE, NOTATION. — Les principes de la calibration expérimentale d'un fractionnement isotopique ont été présentés par [5] et [6] notamment. Il s'agit d'approcher l'équilibre de distribution des isotopes de l'hydrogène (H, D) entre tourmaline et eau. Des couples tourmaline-eau de compositions isotopiques initiales (H/D) connues sont portés à haute température et haute pression pendant un temps donné. Les deux phases sont analysées après expérience et le fractionnement isotopique calculé. Le fractionnement isotopique à l'équilibre s'obtient à partir d'expériences de durées variables et de compositions isotopiques initiales situées de part et d'autre de la valeur d'équilibre.

Dans cette étude, une tourmaline naturelle de la série schorl-dravite ($X_{Fe} \sim 0,5$), représentative de la composition chimique des tourmalines magmatiques et métamorphiques [7] a été utilisée. Sa granulométrie est 1-3 μm (sélection par élutriation dans l'acétone après broyage) et sa composition initiale $-48,3 \text{ ‰}$ (SMOW). La composition isotopique des

TABLEAU

Résultats expérimentaux obtenus pour la détermination du fractionnement isotopique (D/H) entre tourmaline naturelle et eau à 3 kbar.

Experimental results on D/H isotopic fractionation between natural tourmaline and water at 3 kbar.

Expérience n°	Durée (jours)	10 ³		Pds H ₂ O (après échange)		10 ³ (α _f -1)	10 ³ (α _f -α _i)	Échange (*) (%)	α _e (**)
		(α _f -1) (initial)	δD (‰) tourm. (après échange)	(%)	(%)				
600°C :									
TE3 (V) . . .	2	62,1	-107,3	3,78	- 3,7	-65,8	-	-	-
TE2 (I) . . .	2	-50,8	- 22,7	3,78	-25,2	25,5	-	-	-
TE30 (I) . . .	4	-50,8	- 32,2	4,09	-34,7	16,1	-	-	-
TE22 (V) . . .	4	62,1	- 97,7	3,89	6,8	-55,4	-	-	-
TE28 (V) . . .	11	62,1	-104,0	3,44	0,	-62,1	-	-	-
TE1 (V) . . .	19	62,1	- 94,0	3,54	11,1	-51,0	} 92	} 1,002	
TE25 (V) . . .	19	62,1	- 96,9	3,41	7,9	-54,3			
TE26 (I) . . .	19	-50,8	0,3	3,41	- 2,3	48,5			
500°C									
TE29 (IV) . .	12	11,4	- 70,2	3,51	-11,9	-23,3	} 72	} 0,980	
TE43 (II) . .	12	-21,2	- 48,1	3,55	-20,9	0,2			
TE44 (III) . .	12	-13,6	- 51,4	3,53	-16,8	- 3,2			

Les δD sont mesurés à ±2‰, les pourcentages pds H₂O à ±0,02 %.

() Eaux de départ : I = +2,6 ‰; II = -27,7 ‰; III = -35,2 ‰; IV = -59 ‰; V = -104 ‰ (SMOW).

δD_{tourmaline} initial = -48,3 ‰ (SMOW); Teneur initiale en eau de la tourmaline = 3,19 % pds.

(*) % d'échange calculé ((α_f-α_i)/(α_e-α_i)).

(**) Calculé par la méthode des intercepts ([5] et [6]).

cinq eaux de départ utilisées varie entre +2,6 et -104 ‰ (tableau). Les eaux de départ contiennent 1,5 % poids de B₂O₃ afin d'éviter la destabilisation partielle de la tourmaline en cordiérite [8]. Les proportions de tourmaline et d'eau dans les produits de départ sont ajustées de façon à obtenir un rapport eau/tourmaline de 50/1 en mole d'hydrogène. Le fluide peut être ainsi considéré comme un réservoir infini pour l'hydrogène [6]. Ceci permet de faire l'hypothèse (vérifiée pour nos expériences) que la composition de la phase fluide reste constante. Cette méthode permet également de négliger les changements de composition isotopique D/H dus à la diffusion de l'hydrogène au travers de la paroi de la capsule [9]. Des capsules d'or épais (0,40 mm) ont toutefois été utilisées. Toutes les expériences sont menées dans des autoclaves à joint froid, à 3 kbar sous pression d'eau, pour des températures de 500 et 600°C et des durées de 2 à 19 jours. La teneur en eau et la composition isotopique de la tourmaline sont déterminées après expérience (voir par exemple [10]). Des diagrammes de poudre RX et des observations au microscope électronique à balayage sont effectués sur les tourmalines avant et après expérience.

La composition isotopique est exprimée classiquement en notation δ

$$\delta D (‰) = ((R_{\text{éch.}}/R_{\text{std.}}) - 1) 10^3$$

où R_{éch.} et R_{std.} sont les rapports isotopiques (D/H) de l'échantillon et du témoin de référence (SMOW).

Le facteur de fractionnement α s'exprime suivant la relation :

$$\alpha = ((\delta D_A/1000) + 1) / ((\delta D_B/1000) + 1) = R_A/R_B$$

δD_A et δD_B étant les valeurs isotopiques des espèces A et B. Seront utilisées les notations suivantes : α_i représente le facteur de fractionnement initial, α_f représente le facteur de

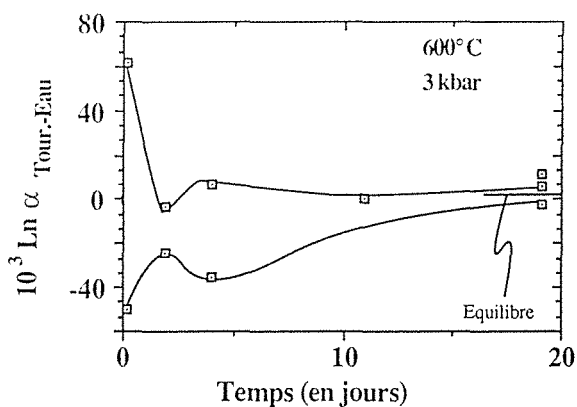


Fig. 1

Fig. 1. — Variation du fractionnement isotopique entre tourmaline et eau à 600°C, 3 kbar avec le temps d'expérimentation et valeur calculée du fractionnement à l'équilibre pour 92 % d'échange.

Fig. 1. — Variation of the isotopic fractionation between tourmaline and water at 600°C, 3 kbar with duration of experiments and calculated equilibrium fractionation factor for 92% exchange.

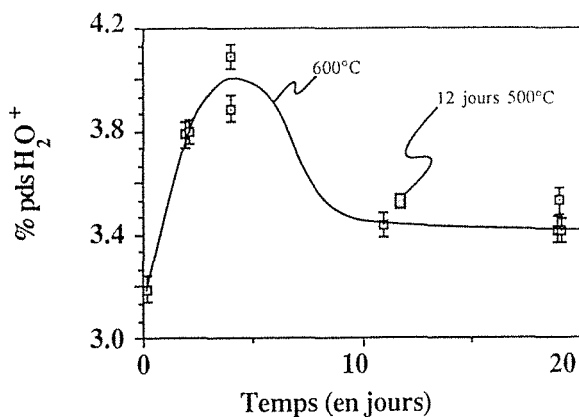


Fig. 2

Fig. 2. — Variation de la teneur en H_2O^+ des tourmalines en fonction du temps d'expérimentation.

Fig. 2. — Variation of H_2O^+ content in tourmaline as a function of duration of experiments.

fractionnement final, après échange isotopique. α_e est le facteur de fractionnement à l'équilibre, $\alpha_e = \alpha_f$ pour 100 % d'échange isotopique. α_e est calculé par la méthode des intercepts [5], modifiée par [6].

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION. — L'ensemble des résultats expérimentaux est consigné dans le tableau, où sont indiqués les durées d'expérimentation, les facteurs de fractionnements initiaux, finaux et calculés à l'équilibre, les teneurs en H_2O^+ des tourmalines après expérimentation et les pourcentages d'échange.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX A 600°C. — Dans un diagramme $1,000 \ln \alpha_{\text{Tour.-eau}}$ en fonction du temps (fig. 1) sont reportées les valeurs mesurées des fractionnements isotopiques pour des temps d'expériences différents. On observe des variations complexes, pratiquement symétriques autour de la valeur d'équilibre calculée (tableau). Pour 2 jours, la composition isotopique de la tourmaline est plus modifiée que pour des expériences menées à 4 jours et plus (fig. 1). Ce type de variation des compositions isotopiques avec le temps a déjà été observé [11] et interprété comme « un dépassement de l'équilibre » dû à des transformations de phases. Dans nos expériences, ces variations vont de pair avec (1) des changements de la teneur en H_2O^+ des tourmalines (fig. 2) et (2) certaines modifications des diagrammes de poudre RX. En effet pour des expériences de courte durée (2-4 jours) on observe une augmentation de la teneur en H_2O^+ des tourmalines (fig. 2). Celle-ci diminue ensuite pour être stable à environ 3,45 % poids H_2O^+ à partir de 11 jours. Les spectres RX pour les expériences de 2 jours montrent un anneau d'amorphisation qui disparaît ensuite pour les expériences de plus longue durée. Toutefois aucune phase néoformée n'apparaît sur ces spectres. Il est probable que lors du broyage, intervient une amorphisation de la surface des tourmalines. Cette couche externe des grains de tourmaline pourrait, dans un premier temps, subir une hydratation, l'incorporation de l'eau étant facilitée par une désorganisation de la charpente silicatée. A ce stade correspondrait l'augmentation de la teneur en H_2O^+ des tourmalines (fig. 2). Dans un

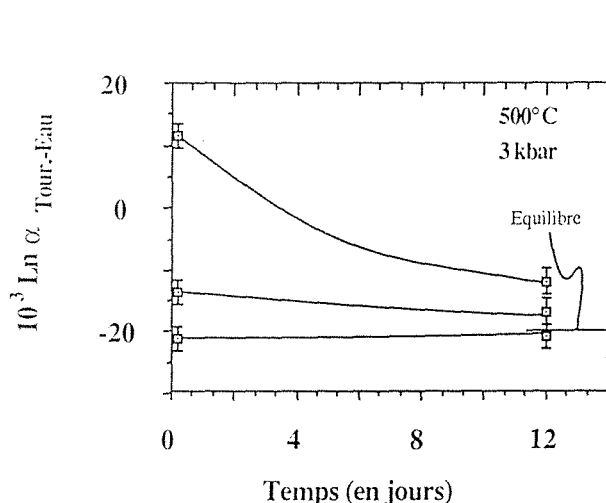


Fig. 3

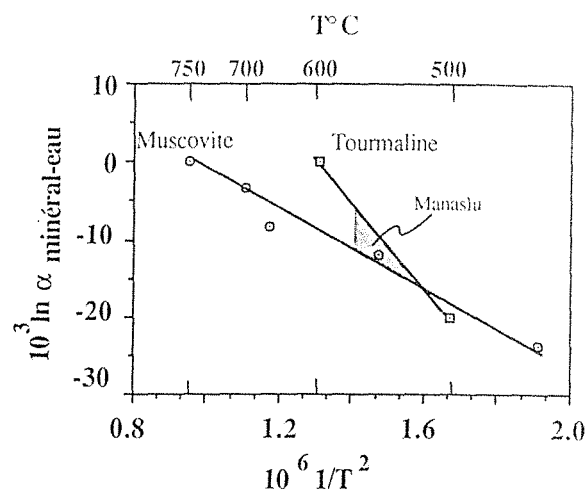


Fig. 4

Fig. 3. — Variation du fractionnement isotopique entre tourmaline et eau à 500°C, 3 kbar avec le temps d'expérimentation et valeur calculée du fractionnement à l'équilibre pour 72% d'échange.

Fig. 3. — Variation of the isotopic fractionation between tourmaline and water at 500°C, 3 kbar with duration of experiments and calculated equilibrium fractionation factor for 72% exchange.

Fig. 4. — Fractionnements isotopiques D/H pour tourmaline-eau (cette étude) et muscovite-eau [6] en fonction de la température. La différence de pente entre les deux droites de fractionnement peut permettre l'utilisation du couple tourmaline-muscovite comme un géothermomètre isotopique. A titre d'exemple, $\delta D_{\text{tourmaline}} - \delta D_{\text{muscovite}}$ varie de 1 à 5‰ pour le granite du Manaslu [4], ce qui donne des températures de fermeture isotopique de 570°-530°C.

Fig. 4. — D/H isotopic fractionation for tourmaline-water (this study) and muscovite-water [6] plotted as a function of temperature. The difference in slope between the two fractionation lines allows the tourmaline-muscovite pair to be used as an isotopic geothermometer. As an example $\delta D_{\text{tourmaline}} - \delta D_{\text{muscovite}}$ varies from 1 to 5‰ for the Manaslu granite [4] implying isotopic temperatures of 570°-530°C.

deuxième temps (à partir de 4 jours d'expérimentation), une recristallisation de la tourmaline s'amorcerait avec disparition progressive de l'anneau aux RX et baisse de la teneur en H_2O^+ (expulsion d'une partie de l'eau d'hydratation). Seules les valeurs expérimentales obtenues pour 19 jours ont donc été prises en compte pour le calcul du coefficient de fractionnement à l'équilibre. Le pourcentage d'échange calculé est de 92 % pour un facteur de fractionnement de 1,002.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX A 500°C. — Les teneurs en H_2O^+ sont très constantes pour les trois expériences ($3,53 \pm 0,02$ %), comparables aux valeurs à 600°C pour 11 ou 19 jours (fig. 2). Le pourcentage d'échange calculé à partir des données pour 12 jours est de 72 % pour un α_e calculé de 0,980 (tableau).

LE COUPLE TOURMALINE-MUSCOVITE : UN PREMIER GÉOTHERMOMÈTRE MINÉRAL POUR LES ISOTOPES DE L'HYDROGÈNE. — Dans la figure 4 sont reportées les droites de fractionnement isotopique D/H pour les couples tourmaline- H_2O (cette étude) et muscovite- H_2O [6]. Ces deux droites ont une pente très différente et il est donc possible d'utiliser le couple tourmaline-muscovite comme un géothermomètre isotopique. Sur l'exemple du massif granitique du Manaslu [4], et bien que les tourmalines soient plus ferrifères ($X_{\text{Fe}} \sim 0,75$)

que celles utilisées pour la calibration expérimentale, $\delta D_{\text{tourmaline}} - \delta D_{\text{muscovite}}$ varie de 1 à 5 ‰ ce qui donne des températures de fermeture isotopique de 570 à 530°C.

CONCLUSIONS. — Les premières données expérimentales sur la détermination du fractionnement isotopique entre tourmaline et eau ouvrent la voie à une utilisation de ce minéral dans les études d'isotopes stables. Les applications à la géothermométrie isotopique semblent particulièrement prometteuses.

Publication du C.R.P.G., contribution n° 774.

Note remise le 28 septembre 1988, acceptée le 14 novembre 1988.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. P. TAYLOR Jr., *Econ. Geol.*, 69, 1974, p. 843-883.
- [2] S. M. F. SHEPPARD, *Stable isotopes in high temperature geological processes*, J. W. VALLEY, H. P. TAYLOR Jr et J. R. O'NEIL, *Rev. in Mineral.*, 16, 1986, p. 319-372.
- [3] C. M. GRAHAM, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 76, 1981, p. 216-228.
- [4] C. FRANCE-LANORD, S. M. F. SHEPPARD et P. LE FORT, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 1988, p. 513-526.
- [5] D. A. NORTHROP et R. N. CLAYTON, *J. Geol.*, 74, 1966, p. 174-196.
- [6] T. SUZUOKI T. et S. EPSTEIN, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1976, p. 1229-1240.
- [7] W. A. DEER, R. A. HOWIE et J. ZUSSMAN, *Rock-forming minerals*, 1B, seconde édition, Disilicates and Ring Silicates, 1986, p. 559-602, Longman, London.
- [8] A. WEISBROD, C. POLAK et D. ROY, (abstr.), *Inter. Symp. Exp. Mineral. Geochem.*, Nancy, 1986, p. 140-141.
- [9] C. M. GRAHAM, S. M. F. SHEPPARD et T. H. E. HEATON, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1980, p. 353-364.
- [10] S. M. F. SHEPPARD et C. HARRIS, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 91, 1985, p. 74-81.
- [11] Y. MATSUHISA, J. R. GOLDSMITH et R. N. CLAYTON, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 1978, p. 173-182.

Centre de Recherches pétrographiques et géochimiques (C.R.P.G.), B.P. n° 20,
15, rue Notre-Dame-des-Pauvres, 54501 Vandœuvre-les-Nancy Cedex.

CHAPITRE V

**A comparative thermobarometric (chemical and isotopic) study of
a tourmalinized pelite and its Sn-Be vein, Walmès, Morocco.**

DOMINIQUE BLAMART, MARCEL BOUTALEB, SIMON SHEPPARD, CHRISTIAN
MARIGNAC, ALAIN WEISBROD

**A comparative thermobarometric (chemical and isotopic) study of
a tourmalinized pelite and its Sn-Be vein, Walmès, Morocco.**

DOMINIQUE BLAMART⁽¹⁻²⁾, MOHAMED BOUTALEB⁽¹⁻³⁾, SIMON SHEPPARD⁽¹⁾,
CHRISTIAN MARIGNAC⁽¹⁻⁴⁾, ALAIN WEISBROD⁽¹⁻⁵⁾

(1) : Centre de Recherches Petrographiques et Géochimiques, 15 rue Notre Dame des Pauvres,
B. P. 20, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy (France).

(2) : now at Lehrstuhl für Angewandte Mineralogie und Geochemie, Technische Universität
München, Lichtenbergerstraße 4, 8046 Garching (Germany).

(3) : Ecole Nationale des Industries Minières (ENIM), Rabat, (Morocco).

(4) : Ecole des Mines de Nancy, Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex (France).

(5) : Ecole Nationale Supérieure de Géologie, B. P. 452, 54001 Nancy Cedex (France).

Abstract

The P-T-t path has been determined for a vein and its tourmalinized metapelitic wall rocks from Walmès, Central Morocco by applying fluid inclusion, chemical and isotopic (H-O) thermometers and mineral paragenesis analysis. Concordant temperatures have been derived from the tourmaline-biotite (Fe/Mg), tourmaline-muscovite (H-isotope) and quartz-muscovite-biotite (O-isotope isotherm) thermometers on the wall rocks. Biotite has undergone later H-isotope exchange in contrast to the more resistant muscovite and tourmaline. For the vein, concordant temperatures are given by the fluid-inclusion trapping temperatures, muscovite (Na/(Na+K)) and muscovite-H₂O (H-isotope) systems.

The general P-T conditions during the evolution of this sample can be summarized as follows:

- late diagenesis-early metamorphism occurred at ca. 190-240°C and 0.15-0.20 GPa based on the thickness of the unmetamorphosed sedimentary section;
- during prograde metamorphism pressure increased to ~0.3 GPa at ~550°C and then temperature increased to ~600°C at ~0.22 GPa; derived mainly from the analysis of mineral parageneses;
- slightly lower temperatures of ≈560°C are recorded in the pelites and they probably represent the tourmalinization event;
- vein muscovite-cassiterite and beryl were precipitated at ≈450°C at fluid pressures of 0.13 GPa.

The tourmalinization and vein fluids were isotopically distinct with the former being of magmatic and/or metamorphic origin and the latter of meteoric origin. Empirical determination of the O-isotope fractionation between quartz-tourmaline at 560°C is 2.2‰ and quartz-cassiterite at 450°C is 6.5‰.

KEYWORDS : Geothermobarometry, tourmalinization, stable isotopes, Sn-Be mineralization, Morocco.

Introduction.

One objective of hydrothermal and metamorphic studies is to reconstruct the pressure - temperature - time (P-T-t) path that the system experienced during its evolution. Although the mineral assemblage itself may give a general idea of the P-T conditions, more precise information is usually based on the study of the partitioning of elements or isotopes among coexisting minerals (e.g. Essene, 1982 ; Thompson, 1984). The partition coefficient or fractionation factor, however, can only be interpreted as a temperature and/or pressure if (1) the phases have not only formed in chemical and isotopic equilibrium but also have subsequently preserved their equilibrium distributions, and (2) the relevant calibrations have been carried out.

In principle, both elemental and isotopic partitioning depend, to varying degrees, upon compositional variations in the exchanging minerals and fluids as well as on the temperature. The chemical thermometers are also in general a function of the pressure. However, at least within the crustal range of pressures, isotopic thermometers are independent of pressure (Clayton et al. , 1975). As a result of kinetic problems encountered during the calibration experiments, most practical chemical and isotopic thermometers have only been calibrated over a limited range of temperatures and compositions of interest. Thermodynamic modelling, however, has extended some of the calibrations to chemical, pressure and temperature conditions outside of the experimental ones.

Comparison among independently calibrated chemical and isotopic thermometers, and fluid inclusion thermometry can help to characterize the behaviour of a given thermometer in a natural system. Such studies give, for example, information on the differences in the closure temperatures (Dodson, 1973 ; Giletti, 1986) of various thermometers. Nevertheless, extremely few studies on the same sample have compared different types of thermometers (Goldman and Albee, 1977 ; Nesbitt and Essene, 1982). This paper presents a comparison among microthermometric data on fluid inclusions, two chemical and four isotopic thermometers on a single, but composite, sample. It also relates this sample to its surroundings to propose a P-T-t path.

Geological setting and sample description.

The sample is a centimetric to decimetric "pegmatitic" vein of beryl - cassiterite - muscovite (phengite) - apatite with about 10 cm of its tourmalinized mica schist wall rocks. It comes from the Sn-Be ore deposit of El Karit, Central Morocco, which is located in Cambro-Ordovician graphitic

and graphitoid-rich metapelites close to the Hercynian Walmès granites (Termier et al., 1950). Granite emplacement was associated with folding and metamorphism of the country rocks (Piqué, 1976; Diot et al., 1987). Metamorphism was of the low-P/high-T type and developed a kilometre-scale concentric aureole around the Walmès complex with an external green biotite zone, a brown biotite zone and an internal andalusite-biotite zone (Termier et al., 1950). Very rare occurrences of chloritoid have been observed in the andalusite zone (Boutaleb, 1988).

The first hydrothermal events, the development of fissural tourmalinitic bodies followed by quartz veins, preceded granite emplacement. In the andalusite zone a swarm of quartz veins with muscovite, cassiterite and beryl developed penecontemporaneously with the emplacement of the main Walmès granite. The quartz preferentially used the former tourmalinized zones. Hydrothermal activity terminated with essentially quartz-free muscovite - beryl - cassiterite - apatite veins, which developed in the quartz veins or tourmalinized metapelites accompanied by vein-controlled muscovitisation of the schists. Soon after deposition these veins were flattened, leading to "pinch and swell" pegmatitic lenses as represented by our sample.

The mineral assemblage of the pelitic wall rocks of the sample is tourmaline - muscovite (phengite) - biotite - quartz - apatite - (ilmenite) - (zircon). A millimetric bleached zone (sericitization of biotite and tourmaline) occurs immediately adjacent to the vein. The vein assemblage is : muscovite - apatite - beryl (beryl 1) - cassiterite with up to centimetric crystals. The apatite and part of the muscovite are concentrated against the bleached zone and may be slightly earlier than the beryl and cassiterite. Beryl and cassiterite are never intergrown and may not have been coprecipitated. Minor overgrowths of beryl 2 on beryl 1 post-date cassiterite. Rare quartz (and biotite) occur in cavities and are not thought to be part of the main vein assemblage.

Regional P-T-t path.

The regional P-T conditions were reconstructed from the stratigraphic sequence, the mineralogical assemblages of the different metamorphic zones, the chemical geothermobarometers and fluid-inclusion data. These results are summarized after Boutaleb (1988).

Stratigraphic reconstruction. Termier et al. (1950) estimated the thickness of the Cambro-Namurian sedimentary pile to be in the range of 6300 to 8000 m. Combining the measured density of an unmetamorphosed shale of 2.50 ± 0.05 g/cm³ with the estimated thickness of the sediments gives a lithostatic

pressure of 0.15-0.20 GPa (1.5 to 2 kbar). Assuming a thermal gradient of 30°C/km, the initial temperatures at the base of the pile are calculated to be about 190° to 240°C.

Metamorphic assemblages. The syntectonic P-T conditions are constrained by the following :

- rare occurrences of staurolite are observed locally in the andalusite zone. It is earlier than the andalusite as it occurs as inclusions in some andalusite cores. This implies that the reaction

staurolite + muscovite + quartz = andalusite + biotite + water (1)

was attained (Hoschek, 1969).

- chloritoid occurs locally in the andalusite zone. Although the appearance of chloritoid is controlled by the oxygen fugacity (Ganguly, 1969), its occurrence in the presence of graphite-bearing metapelites probably implies slightly higher pressures than for reaction 1.

- a ~20-cm zone of K-feldspar - andalusite - biotite - cordierite - muscovite - quartz with minor fibrous sillimanite occurs between the main granite and the metapelites. This assemblage implies a temperature of 580-620°C and 0.20-0.24 GPa (2-2.4 kbar) (see relevant equilibria on Fig.4).

These observations indicate that during prograde metamorphism pressure increased from ~0.1 GPa (1 kbar) at ~400°C to ~0.3 GPa (3 kbar) at 550°C. Then during granite emplacement pressure decreased to ~0.22 GPa (2.2 kbar) with increase in temperature to ~600°C.

Fluid inclusions. Some of the early quartz veins were included in the main Walmès granite. Fluid inclusions in these quartz were decrepitated during overheating by the magma; they were subsequently reequilibrated. Intersection of their isochores with the granite solidus (Tuttle and Bowen, 1958; Steiner et al., 1975; Luth, 1976) gives an estimated pressure of 0.22 ± 0.04 GPa (2.2 ± 0.4 kbar) for the emplacement of the granite (Bennani, 1988).

Chemical geobarothermometers. Eugster and Yoder (1955), and Eugster et al., (1972) have calibrated experimentally the solvus of the muscovite-paragonite pair between 300-600°C, at about 0.2 GPa (2.07 kbar). The Na/(Na+K) ratio of the metamorphic and hydrothermal muscovites have been used to estimate temperatures (Table 1). As paragonite has not been identified in any of the pelitic rocks, using both microscopic and X-ray diffraction techniques, these temperatures are minimum values. More recently, Flux and Chatterjee (1986) and Chatterjee and Flux (1986) redetermined the Na-K mica solvus with, in particular, new experimental data at 450°C- 0.5 GPa, 550°C-0.6 GPa and 620°C-0.7 GPa. Their solvus differs drastically from other solvi of

Na-K systems (alkali feldspars, alkali chloride, etc (Thompson and Waldbaum, 1969a; Waldbaum, 1969; Eugster et al., 1972; Lagache and Weisbrod, 1977)) by displaying two inflexion points on the K branch, a very unlikely situation (Thompson, 1967). For these reasons, the results obtained by Flux and Chatterjee (1986) and Chatterjee and Flux (1986) have not been applied here. Application of their solvus would give lower temperatures which are well outside of the experimental conditions. Because paragonite is absent and our muscovites are phengitic, this thermometer cannot give quantitative temperatures in the present situation.

Pressure was estimated (Table 1) from the proportion of phengitic substitution in the white micas (Velde, 1965; Velde, 1967; Boulter and Råheim, 1974; Massonne, 1981; Massonne and Schreyer 1987) and the temperatures. These are minimum values, because K-feldspar is not observed, biotite rather than phlogopite is present and the celadonite component in the phengites is not the pure Mg end-member.

Table V.1 : Summary P and T data on muscovites from the metamorphic zones and El Karit vein.

	P (GPa)* (Phengitic substitution)	T (°C)* (Paragonite- muscovite)
Metamorphic zones		
<i>green biotite</i>		
5 km from the granite	0.10-0.15	360-400
2 km from the granite	0.15-0.17	420-450
<i>brown biotite</i>		
0.3 km from the granite	0.25	480
<i>andalusite-biotite</i>		
0.1 km from the granite	0.27-0.32	500-580
El Karit		
<i>vein</i>	0.13	450
<i>pelites zones I-III</i>	0.27-0.32	480

* The range of P and T values for a give zone are directly based on the measured chemical compositions of the minerals

Table V.2 : Electron microprobe analyses^a of tourmaline (T) and biotite (B) from the pelites, and muscovites (M) from the vein and pelites and calculated temperatures.

<i>Metapelites.</i>	<i>Zone I</i> ^b			<i>Zone III</i> ^b				<i>Metapelites</i>	<i>Vein</i>
Mineral	T1-1	T1-2	B1	T2-1	B2	T2-2	T2-3	M	M
SiO ₂	36.68	36.76	35.52	36.31	35.75	37.06	36.63	45.95	46.11
Al ₂ O ₃	31.78	31.83	21.24	32.42	21.04	34.55	31.83	35.66	33.97
FeO	9.28	8.99	22.26	9.65	22.42	7.92	8.45	1.26	2.16
MnO	0.00	0.01	0.09	0.00	0.08	0.07	0.01	0.00	0.00
MgO	5.02	5.18	6.94	4.94	5.39	5.39	6.10	0.65	0.85
CaO	0.65	0.68	0.00	0.68	0.00	0.75	1.00	0.00	0.00
Na ₂ O	1.84	2.15	0.28	2.15	0.26	1.92	1.93	0.79	0.56
K ₂ O	<0.01	0.00	8.56	0.05	8.46	0.00	0.00	9.50	9.96
TiO ₂	1.67	0.73	2.47	0.77	2.27	0.08	0.97	0.53	0.41
H ₂ O ⁺	3.08	3.08	3.74	3.08	3.64	3.08	3.08	3.73	4.45
Total	90.00	89.41	101.41	90.05	99.31	90.82	90.00	97.23	98.48
Si	6.00	6.00	5.30	5.95	5.44	5.88	5.98	6.14	6.23
Al ^{IV}	0.00	0.00	2.70	0.05	2.56	0.12	0.02	1.86	1.77
Al ^{VI}	6.00	6.00	1.04	6.00	1.21	6.00	6.00	3.76	3.64
Ti	0.20	0.09	0.28	0.10	0.26	0.01	0.12	0.05	0.04
Fe	1.26	1.22	2.78	1.32	2.85	1.07	1.15	0.14	0.24
Mn	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00
Mg	1.23	1.27	1.54	1.22	1.22	1.31	1.49	0.13	0.17
Ca	0.12	0.12	0.00	0.12	0.00	0.13	0.12	0.00	0.00
Na	0.59	0.68	0.80	0.68	0.08	0.60	0.61	0.20	0.15
K	0.00	0.00	1.63	0.01	1.64	0.00	0.00	1.62	1.72
Al	0.11	0.22		0.20		0.47	0.09	1.86	1.77
X _{Fe}	0.51	0.49	0.64	0.52	0.70	0.45	0.43	0.52	0.59
T(°C) ^c	523°C*	535°C†		565°C‡		(633°C)□(650°C)⊗		>480°C§	450°C§

a. Total Fe as FeO. $X_{Fe} = Fe / (Mg + Fe)$ in cations per formulae unit. Structural formulae calculated on the basis of 24.5 O for tourmalines (e.g. Manning, 1982) and 22 O for biotites and muscovites.

b. T1-1 and T1-2 : rim (brownish-green) of the same tourmaline ; T2-1 : rim (brownish-green) of the tourmaline ; T2-2 (intermediate; blueish) and T2-3 (core ; brownish-green) are given to illustrate the range of variation in the same crystal.

c. Temperature calculated with : * couple T1-1 - B1 ; † couple T1-2 - B1 ; ‡ couple T2-1 - B2 ; □ couple B2 - T2-2 ; ⊗ couple B2-T2-3 ; § with the paragonite-muscovite thermometer (see text for discussion).

El Karit thermometry.

The sample has been divided into four parts : (1) the vein, (2) zone I, the 1.5 cm thick band of the pelite nearest the vein but excluding the 1-2 mm bleached zone, (3) zone II, the next 2 cm of pelite, and (4) zone III, the 3.5 cm thick section which is at more than 3.5 cm from the vein contact. There is no marked mineralogical or textural difference among the zones I, II and III; biotite is petrographically unaltered in all three zones in contrast to the

bleached zone. Minerals were separated from each section for isotopic analyses. Minerals analyses were made on thin sections using the Camebax electron microprobe at the Nancy I University.

Chemical thermobarometry. Application of the paragonite-muscovite solvus thermometer (see above) gives minimum temperatures of ~450°C for the vein muscovites and ~480°C for both zones I and III (Tables 1 and 2). From the proportion of phengitic substitution in the muscovites the minimum pressure has been estimated to be 0.27-0.32 GPa (2.7-3.2 kbar) in the pelitic wall rocks and 0.13 GPa (1.3 kbar) in the vein.

Colopietro and Friberg (1987) have proposed a geothermometer based on the Fe/Mg partitioning between tourmaline and biotite. An empirical calibration :

$$\text{Ln}(Kd) = \frac{-3150}{T \text{ (K)}} + 4.52 \quad \text{with } (Kd) = \frac{X_{\text{Mg}}^{\text{tourm.}} X_{\text{Fe}}^{\text{biot.}}}{X_{\text{Fe}}^{\text{tourm.}} X_{\text{Mg}}^{\text{biot.}}}$$

was derived from application of the biotite-garnet thermometer (Ferry and Spear, 1978) to the same metapelites (sillimanite-staurolite-garnet zone). They emphasized that the Fe/Mg ratio of the tourmaline rim in contact with biotite must be used because tourmaline is often zoned. Chemical analyses of coexisting tourmaline and biotite from zones I and III are given in Table 2. This tourmaline-biotite thermometer gives temperatures of ≈530°C and ≈560°C for zones I and III respectively (Table 2) .

Fluid inclusion microthermometry. Microthermometric data on beryl and cassiterite are presented in Boutaleb (1988). The trapping temperatures were determined from the isochors of individual fluid inclusions, using an estimated mean pressure of 0.13 GPa (1.3 kbar) (see above). The isochors were calculated with the equation of state of Bowers and Helgeson (1983). For the C-H-O-N fluid inclusions in the cassiterite, the trapping temperatures are found to be in the range 430-480°C. Many C-H-O-N fluid inclusions in the beryl are unusable for this study because these inclusions, which were formed along the c-axis of the beryl and have a distinctive tabular morphology, show evidence of necking down. As a consequence, homogenization temperatures are quite variable and the higher and the lower values are meaningless. The isochors for the corresponding inclusions have a lower or a higher slope (since the bulk density has been reduced). The resulting "trapping" temperatures therefore are meaningless, especially the higher ones, which fall in the range 520-560°C. Moreover, some inclusions which homogenize in the vapour phase

exhibit morphological evidence of leakage, and their isochors yield unrealistic temperatures at the estimated pressure. Other inclusions, which are mostly found in beryl II, yield homogenization temperatures and isochors which are consistent with those of the cassiterite.

Table V.3 : δD and $\delta^{18}O$ data for the minerals of the El Karit sample and calculated isotopic temperatures.

Sample	phase	$\delta D(\text{‰})H_2O^+$	ΔD	$T(^{\circ}C)^{\dagger}$	$\delta^{18}O(\text{‰})$	$\Delta^{18}O$	$T(^{\circ}C)^*$	$T(^{\circ}C)^{\pounds}$
Metapelites								
zone III	qtz				+13.0	qtz-bio 5.1	530	
	mu	-71	3.63	tour-mu 11	560	+10.7	qtz-mu 2.3	595
	bio	-76	3.64	tour-bio 16	(~485@)	+7.9	mean 545 \square	dis
	tour	-60	3.08	mu-bio 5		+10.8	qtz-tour 2.2	525
								(~475@)
zone II	qtz				+13.1	qtz-bio 5.2	525	
	mu	-70	3.83	tour-mu 10	555			dis
	bio	-78	3.49	tour-bio 18	500	+7.9		500
	tour	-60	3.07	mu-bio 8	(~475@)			
zone I	qtz							dis
	mu							465
	bio	-81	3.74	tour-bio 20	510			(~475@)
	tour	-61	3.08					
Vein	qtz				+11.9	qtz-mu 2.2		(615) ^a
	mu							
	interior	-64	4.52	mu-H ₂ O 28-34				
	margin	-60	4.45	mu-H ₂ O 28-34		+9.7		~420
	cas	-32 [#]				+5.3	qtz-cas +6.6	
	ber I	-30 [#]						

Abbreviations : qtz = quartz, mu = muscovite, bio = biotite, tour = tourmaline, ber I = beryl, cas = cassiterite.

All the values are given relative to the SMOW.

: δD values of fluid inclusions obtained after crushing.

† : Isotopic temperature calculated from Blamart *et al.*, (1989).

* : Isotopic temperature calculated from Bottinga and Javoy (1975) and see text.

£ : Isotopic temperature calculated from δD values of *biotite* (tourmaline) or muscovite of the vein and δD values of water (fluid inclusions in cassiterite, $\delta D = -32\text{‰}$); dis = disequilibrium.

@ : Temperature calculated with a linear extrapolation of the fractionation factor between tourmaline and water.

□ : Temperature calculated with the isotherm graphical method of Javoy *et al.*, (1970).

^a : Quartz and muscovite are not cogenetic.

Isotopic thermometers. Hydrogen and oxygen were extracted quantitatively following methods modified after Friedman (1953), and Clayton and Mayeda (1963). Gas yields were measured manometrically and H₂O⁺ values calculated. Hydrogen and CO₂ gases were analysed on a VG 602 D mass spectrometer. The δD or δ¹⁸O values of the minerals are given relative to SMOW with a precision of ± 2‰ for hydrogen and ± 0.2‰ for oxygen where:

$$\delta(\text{‰}) = \left(\frac{R \text{ sample}}{R \text{ std}} - 1 \right) 10^3$$

R is the D/H or ¹⁸O/¹⁶O ratio of the sample or reference.

Muscovite, biotite, tourmaline and quartz have been analyzed for their hydrogen and/or oxygen isotope compositions ; δD values were also determined on fluid inclusions trapped in beryl I and cassiterite. All the results are given in Table 3.

The δ¹⁸O values of quartz and biotite of zones II and III are uniform at 13.1 and 7.9 ‰ respectively. However muscovite and late quartz of the vein have δ¹⁸O values about 1 ‰ lower than those in the metapelites. The δ¹⁸O value of cassiterite is 5.3‰. The δD values of a given mineral are very (tourmaline, muscovite) to less uniform (biotite) for the three zones (δD muscovite = ~ -70‰ ; δD biotite -76 to -81‰, δD tourmaline ~ -60‰), with δD values of biotite decreasing systematically towards the vein. δD and δ¹⁸O values of three other tourmalines from the El Karit tourmalinites, which are free of late muscovitisation, range from -63 to -73‰ and from 10.8 to 10.5‰ respectively. Muscovites from the outer and inner parts of the vein have relatively homogeneous δD values (Table 3) but they are 10‰ (± 2‰) heavier than those of the adjacent metapelites. The variation in δD value of the biotite is not correlated with their water content (H₂O⁺ = 3.62 ± 0.12 wt %), which is similar to the theoretical value for the range of chemical compositions of these biotites. The water contents of tourmalines are very constant (H₂O⁺ = 3.07 wt %), and those of muscovites are slightly variable (H₂O⁺ = 3.73 ± 0.11 wt %). Similarly there is no correlation between δD and H₂O⁺ of tourmaline or muscovite. The water contents of the muscovite from the margin and the central part of the vein are very homogeneous (H₂O⁺ = 4.41 -4.45 wt %) and correspond to their theoretical value.

Oxygen isotope temperatures for the various mineral pairs are presented in Table 3, using the experimental and empirical calibrations by Clayton et al. (1972, 1989), Bottinga and Javoy (1975) and Bertenrath and Friedrichsen (1975, in Hoernes and Friedrichsen, 1978). Taking the quartz-water fractionation relationship to be $1000 \text{ Ln}(\alpha)_{\text{Quartz-H}_2\text{O}} = 4.10 \cdot 10^6 / (T^2) - 3.70$ gives temperatures from 595° to 525°C and agreement to better than 10°C between different quartz-biotite calibration expressions. For the vein, the quartz-muscovite isotopic temperature of 615°C is not considered further as the quartz is a late cavity filling and therefore is not texturally in equilibrium with the muscovite.

Hydrogen isotope temperatures for tourmaline-muscovite and tourmaline-biotite pairs from the metapelites and muscovite-H₂O, using the analysis of the fluid inclusions in cassiterite, are given in Table 3. Note that necking down leakage of the inclusions in beryl have not apparently modified significantly their δD values. These temperatures are derived from the experimental mica-H₂O fractionation data of Suzuoki and Epstein (1976) and the tourmaline-H₂O fractionation data of Blamart et al., (1989), taking the chemical composition of the micas into account. Although the composition effect on the tourmaline-H₂O fractionation is not known the chemical compositions of our tourmalines are very close to that used in the experimental study of Blamart et al., (1989). The muscovite-biotite fractionations of 5 to 8‰ are too small to be in isotopic equilibrium at any reasonable temperature. Tourmaline-muscovite temperatures are higher (560°C) than tourmaline-biotite ones (500°C). For the vein, the muscovite-H₂O temperature is 420°C. No correction for water-solution fractionations (Graham and Sheppard, 1980) has been applied because the salinity of 1-5 eq.wt % NaCl (Boutaleb, 1988) is so low.

Discussion.

All the temperatures derived from the application of the various chemical and isotopic thermometers to the metapelites and vein minerals and the trapping temperatures of the fluid inclusions in cassiterite are summarized in Table 4 and Fig. 1. The overall similarities among the temperatures derived from most of the thermometers applied to zones I, II and III of the pelites are quite striking. Similarly for the vein the temperatures derived from the fluid inclusion data, the chemical and isotopic thermometers are comparable. More detailed comparisons among the thermometers require discussion of their precision and sensitivities. Although the problem of the accuracy of the calibrations is important, with the present state of the art it is only possible to

give estimates. The problem can be considered in three parts : (1) precision of the analytical techniques, (2) uncertainties associated with the experimental univariant equilibria, and (3) chemical differences between the experimental systems and the natural assemblages. The size of the errors arising from (2) and (3) are difficult or even impossible to assess quantitatively.

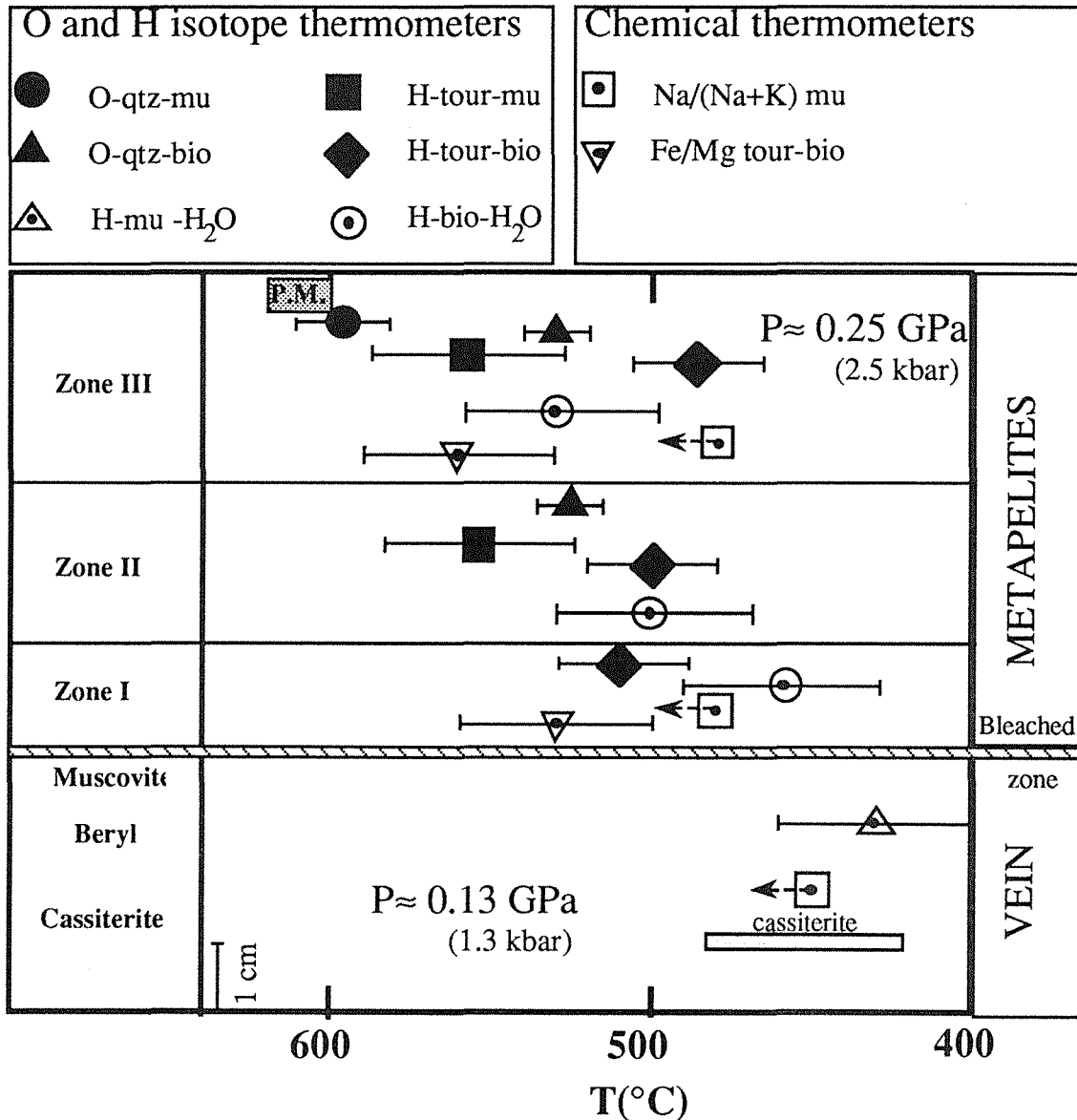


Fig. V.1 : Schematic representation of the El Karit sample where the calculated temperatures from different thermometers are compared with respect to their location (see text for discussion of precision). P. M. indicates the peak of metamorphism. The position of the symbols within a given zone is arbitrary. For the vein, the box labelled cassiterite represents the calculated trapping temperatures.

Table V.4 : Temperatures calculated from microthermometric data, chemical and isotopic thermometers for the different zones of the metapelites and for the vein.

	Trapping temperatures of fluid inclusions	Chemical thermometers		Isotopic thermometers	
		Paragonite-muscovite	Fe-Mg tour.-biot.	Hydrogen [‡]	Oxygen [#]
Zone III	-	>480°C	560°C	tour-mu 590°C tour-bio ~485°C [†]	qtz-bio 530°C qtz-mu 595°C isotherm 545°C ^{\$}
Zone II	-	-	-	tour-mu 585°C tour-bio 500°C	qtz-bio 525°C
Zone I	-	>480°C	530°C	tour-bio 510°C	-
Vein	beryl I:560-480°C [□] cassiterite: 480-430°C	>450°C	-	mu-H ₂ O 410°C [◇]	-

[‡]:H-isotopic temperatures calculated from Blamart *et al.*, (1989).

[#]: O-isotopic temperatures calculated from Bottinga and Javoy (1975).

[†]:Temperature calculated from a linear extrapolation of the fractionation factor between tourmaline and water.

^{\$}:Isotopic temperature calculated with the isotherm graphical method of Javoy *et al.*, (1970).

[◇]:Isotopic temperature calculated from Suzuoki and Epstein (1976) and Lambert and Epstein (1981).

[□]:Homogenisation temperature disturbed by leaking (see text).

Chemical thermometers. For the muscovite-paragonite chemical thermometer of Eugster *et al.*, (1972), the final accuracy depends on uncertainties during the experimental determination of the solvus at a given temperature and also on the determination of the Na and K contents of the minerals. Nowadays, electron microprobe analyses on white micas are significantly more precise, and the uncertainties on temperature essentially result from uncertainties (about 10 to 15%) of the solvus of Eugster *et al.* (1972). These considerations yield a precision and accuracy of about $\pm 40^\circ\text{C}$ at 0.2 GPa (2.07 kbar). This pressure is similar to the values estimated for the metapelites, but pressures during vein formation are estimated to be about 0.13 GPa (1.3 kbar). Also pressures may have varied during the deposition of the vein muscovites. The effect of pressure on the solvus was calculated by Chatterjee and Flux (1986). For our possible pressure variations, the solvus can be taken to be unmodified. Additionally, Eugster *et al.*, (1972) emphasized that the chemistry, stoichiometry and polytype of the synthetic muscovites is usually different from natural muscovites. The paragonite-muscovite

thermometer yields identical temperatures (480°C) for the metapelites, and a slightly lower temperature for the vein (450°C). As paragonite has not been observed, our temperatures can only be considered to be minimum values.

The empirical tourmaline-biotite thermometer of Colopietro and Friberg (1987) has a precision of about $\pm 25^\circ\text{C}$ based on the analytical uncertainties associated with the electron microprobe measurements. The tourmalines and biotites used for the calibration of the thermometer have the same range of major element composition as those of El Karit ; also the schists have undergone a comparable thermal event during metamorphism. Finally, the compositional variations in tourmaline and biotite (proton deficiency, excess Al, partial vacancy in the Na site and the presence of elements like Mn, Ti, Ca, or Fe^{3+} , F^- , Cl^- etc. (Rosenberg et al., 1986; Weisbrod, 1987; Werding and Schreyer, 1984)) might modify the results. Even if the calculated temperatures for zones I (530°C) and III (560°C) are within the analytical uncertainties, the lower temperature is recorded closer to the bleached zone and the higher temperature furthest away (zone III). This small difference in temperature (30°C) between the two zones, may be related to chemical exchange and/or reequilibration of the biotites of zone I during fluid circulation in the vein and the bleached zone. These hydrothermal fluids are responsible for the transformation of biotite to muscovite in the first 2 mm (bleached zone) of the metapelites. This means that the scale of mineralogical transformations due to the circulation of the hydrothermal fluids was millimetric and that the scale of chemical exchange was possibly a little larger. The slightly lower temperatures (minimum values) given by the muscovite-paragonite thermometer are considered to be in broad agreement with those given by the tourmaline-biotite thermometer.

Fluid inclusions thermometry. The uncertainties in the temperature determinations result from (1) the uncertainty in the pressure determination, and (2) the uncertainty on the isochors. An uncertainty of ± 0.02 GPa in the pressure is equivalent to a variation $\pm 20^\circ\text{C}$. The uncertainties on the isochors arise from two sources. (1) The extension of the Bowers and Helgeson (1983) model for the $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ system towards more complex systems. At Walms, in addition to CO_2 , volatiles in the vapour phase are CH_4 and N_2 (in the cassiterite, $\text{CH}_4 \leq 2.1$ moles % and $\text{N}_2 \leq 0.6$ moles %). In the calculations, CH_4 is neglected and N_2 is assumed to be equivalent to CO_2 . As the volatiles are minor components, their effects are thought to be negligible, although the resulting error cannot be quantified. (2) The uncertainties in the bulk density estimation, which comes from the uncertainty in the estimation of the

volumetric ratio of the vapour and liquid phases in the inclusions. This ratio is estimated with the help of visual charts; in the case of inclusions with regular shapes the accuracy is probably not better than $\pm 5\%$ but this figure is probably as high as $\pm 10\%$ for irregularly shaped inclusion. The propagated error in the pressure value at the origin of the isochor (i.e. for the homogenization temperature) is from ± 0.12 GPa (300°C) to ± 0.25 GPa (400°C). For a given pressure of ca. 0.1 GPa this results in an uncertainty of $\pm 10/25^\circ\text{C}$ for the cassiterite isochors. Thus as a whole temperature estimates obtained from the fluid inclusions measurement are probably not known to better than $\pm 50^\circ\text{C}$. From the microthermometric fluid inclusion data, the trapping temperatures of $480\text{-}430^\circ\text{C}$ are considered to be representative of the deposition temperatures of the principal vein minerals, cassiterite, beryl and muscovite. These results are consistent with the chemical thermometers (Table 4).

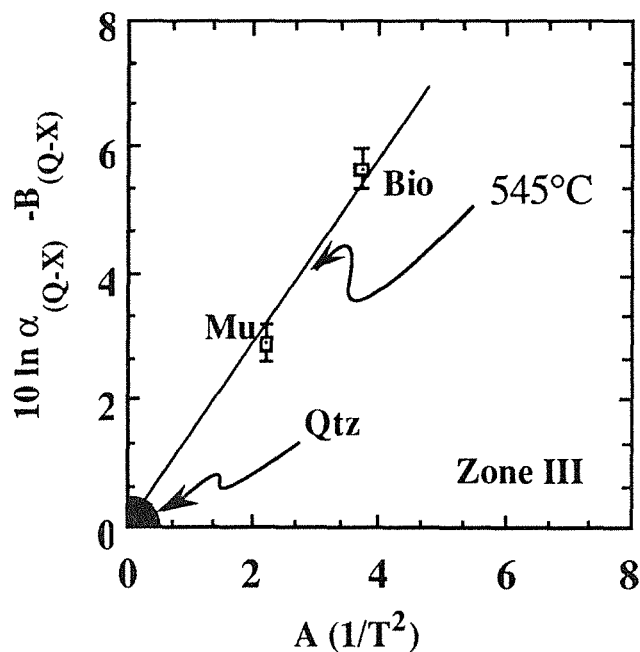


Fig. V.2 : O-isotope isotherm for zone III of the metapelites.

Isotopic (O-H) thermometry of the metapelites. For the O-isotope thermometers an analytical precision of $\pm 0.1\text{‰}$ for the δ values gives an uncertainty of ± 0.15 in the fractionation which is equivalent to about $\pm 30^\circ\text{C}$ for the system quartz-muscovite and $\pm 10^\circ\text{C}$ for the quartz-biotite system. The simple graphical isotherm method proposed by Javoy et al., (1970) gives (1) information on the state of O-isotope equilibrium or disequilibrium among minerals, and (2) the best estimated temperature if all the minerals are in equilibrium with each other. This method has been applied to minerals of the

metapelites (zone III). The coefficients A and B of the fractionation factor equation ($10^3 \ln \alpha_{(Q-Min)} = A 10^6/T^2 + B$) are A = 3.69 and 2.2, for biotite and muscovite respectively and B = -0.6 (Bottinga and Javoy, 1975). Within analytical uncertainties, quartz, biotite and muscovite of zone III can be in isotopic equilibrium and the isotherm temperature is 545°C (Fig. 2). Quartz-biotite O-isotope fractionations for zones II and III are 5.2 and 5.1 respectively (Table 3). They are very similar and give temperatures of 530-525°C respectively. The chemical temperatures obtained from the tourmaline-biotite thermometer are in close agreement with the O-isotope temperatures. Also these O-isotope temperatures are not in contradiction with the minimum temperature of 480° given by the paragonite-muscovite thermometer.

For H-isotope thermometers an analytical precision of $\pm 2\%$ implies an uncertainty of $\pm 3\%$ in the fractionation and $\pm 30^\circ\text{C}$ for the tourmaline-muscovite system and $\pm 15^\circ\text{C}$ for the tourmaline-biotite system. Thermometry based on isotopic equilibrium between fluid-inclusion water and minerals of the vein and metapelites gives the calculated temperature to $\pm 30^\circ\text{C}$. The H-isotope fractionation between muscovite and biotite for the zones II and III are 8 and 5‰ respectively. These two minerals cannot be in isotopic equilibrium (Suzuoki and Epstein, 1976). As these minerals are paragenetic, a modification in the isotopic composition of muscovite and/or biotite by external fluids must be proposed. The most probable fluids are those with $\delta D \approx -32\%$ which have deposited the vein muscovite, beryl I and cassiterite, and bleached the first 2 mm of the metapelites. In fact the biotite of the zone I could be in equilibrium with the vein fluid at 460°C (Fig. 3), the probable peak temperature of the vein. In contrast, the tourmaline-muscovite H-isotope thermometer gives a temperature of 560°C which is indistinguishable from the tourmaline-biotite chemical thermometer and O-isotope isotherm temperature for the metapelites (Fig. 1). This pair could therefore be in equilibrium. Because (1) muscovites from the pelites cannot be in equilibrium with the vein fluid at any temperature but the biotites can be (zone I at 460°C, zone II at 500°C and zone III at 525°C), and (2) biotite is unstable in the bleached zone, it is the biotite which has undergone very extensive or complete retrograde H-isotope exchange from an estimated value of -93‰ for equilibrium with muscovite or tourmaline at 560°C. Zone III biotite can be interpreted in terms of complete or partial exchange with the vein fluid. Complete exchange (equilibrium) gives an isotopic temperature of 525°C. If the vein fluids were never this hot in our sample, then this implies that either the pelitic wall rocks at a few millimetres

from the vein were slightly hotter than the vein fluids, or more probably exchange was incomplete.

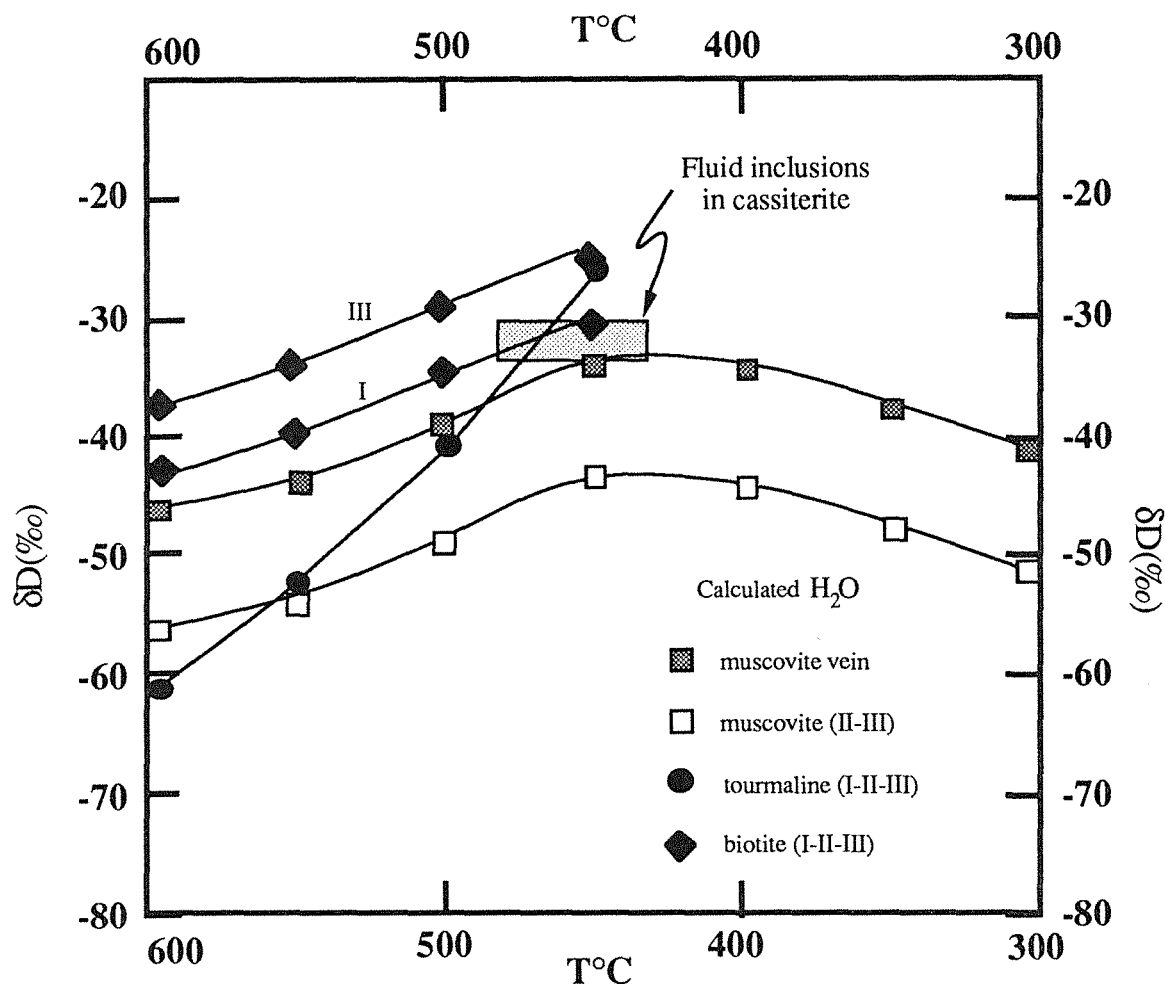


Fig. V.3 : Comparison of isotopic composition of the fluids (as H₂O in equilibrium with the different minerals) as a function of temperature and the fluid inclusions in cassiterite at their trapping temperatures.

The H-isotope composition of the tourmaline is such that it could be in equilibrium with either the muscovite at about 560°C or the vein fluid at 475°C (Fig. 3). Equilibrium at 560°C is preferred because (1) δD tourmaline is very homogeneous ($\approx -65\text{‰}$) even in the tourmalinites without muscovite-cassiterite veins, and (2) in previous studies of tourmaline-muscovite-biotite assemblages tourmaline was shown to be as or more resistant than muscovite even during major modification of the biotite (France-Lanord et al., 1988).

The tourmaline-muscovite H-isotope thermometer has given one of the highest temperatures for the pelites. Assuming that muscovite is less resistant to retrograde exchange than tourmaline, then the measured tourmaline-muscovite temperature will be too high if the muscovite has undergone partial

exchange with the vein fluid. Although this possibility cannot be excluded, there is no evidence to support it. If tourmaline is less resistant than muscovite then the measured temperature will be too low. This seems improbable.

As the biotite has undergone retrograde exchange for hydrogen it is possible that the oxygen isotope composition has also been modified. Exchange with the vein fluid would decrease the $\delta^{18}\text{O}$ of the biotite. The measured isotopic temperature could thus be lower than the peak temperature. The calculated isotherm temperature would also be lower than the peak temperature. As quartz-biotite has the largest fractionation (Fig. 2), a given error in this couple has a larger influence on the isotherm temperature than the quartz-muscovite pair. Minor oxygen exchange of biotite is considered likely and could readily account for the small spread of O-isotope temperatures (Fig. 1).

No calibration of the O-isotope composition of tourmaline exists. This study suggests that the quartz-tourmaline fractionation is 2.2‰ at 560°C.

Isotopic (O-H) thermometry of the vein.

The temperatures given by the chemical, H-isotope and fluid inclusion data are essentially identical within the experimental limits. Application of the empirically calibrated quartz-cassiterite O-isotope fractionation of Alderton (1990) with the quartz-muscovite fractionation (Bottinga and Javoy, 1975) to our muscovite-cassiterite fractionation gives a temperature of 280°C for the El Karit vein. As such a temperature is not supported by the other thermometers (Fig. 1), our results cast doubts on Alderton's calibration. At a given temperature there is $\pm 1\%$ variation about his line. Our data plot nearly 1 ‰ from his line at 450°C. As the uncertainties associated with his temperatures are considerably larger than ours, we propose that the quartz-cassiterite fractionation at 450°C is 6.5‰. Post main stage hydrothermal circulation and alteration were extremely minor in the El Karit area and apparently did not disturb the chemical and isotopic systematics of the earlier stages.

At least, two isotopically different fluids have circulated through this sample. The earlier one with $\delta\text{D} \approx -55\%$ is associated with the tourmalinization, the later one with $\delta\text{D} \approx -30\%$ deposited beryl-cassiterite-muscovite. This difference in hydrogen isotopic composition of the fluids must reflect different sources for these fluids. The -30‰ fluid is interpreted to be of meteoric origin because (1) such fluids were widely available during vein mineralization in and around the Walmès granites including for the late and low-temperature ($\approx 160^\circ\text{C}$) stages where magmatic and/or metamorphic fluids are unlikely to have been available, and (2) the best estimate of the δD values

Conclusions

Concordant temperatures have been derived from several chemical, isotopic and microthermometric data. In particular the tourmaline-muscovite H-isotope thermometer appears to be rather insensitive to retrograde alteration processes. As tourmaline is often an early mineral during mineralization processes, this result should have many useful applications to tourmaline-bearing systems.

The thermal history of the El Karit area is summarized in Figure 4 based principally on the data presented in Tables 1, 3 and 4. The region is characterized by a low-P, high-T metamorphism with probably a minor increase in pressure from those in the deep parts of the sedimentary basin. Maximum pressure of metamorphism for the andalusite-biotite zone (box 3, Fig. 4) was about 0.3 GPa at $\sim 550^{\circ}\text{C}$; the maximum of temperature was about 600°C at 0.22 GPa during granite emplacement. The P-T-t path of the schists, which attained the andalusite-biotite zone, has not been defined. It is not necessary a smooth curve passing through boxes 1 and 2 on Fig. 4. The pelites of the El Karit sample record a slightly lower temperature ($\approx 560^{\circ}\text{C}$, box 4) probably because the cations and isotopes froze in during the early stages of the cooling history. This stage may also have been associated with tourmalinization. The preservation of relatively high temperatures in the pelites suggests that a free fluid phase was essentially absent following tourmalinization and during cooling until vein formation at about 450°C . Most of the minerals, with a notable exception of biotite, were not affected significantly during the later vein stage hydrothermal activity (box 5, Fig. 4) which deposited cassiterite and beryl. These vein fluids are isotopically different from the metamorphic and/or tourmalinization fluids. Vein fluids are probably of meteoric origin and mark an opening up of the system. As pressures for the vein fluids were probably sub-lithostatic, 3000-4000 metres of erosion at most must have occurred during the period from the pressure maximum of metamorphism to vein conditions.

Acknowledgements

The authors thank Pierre Coget (C. R. P. G.) for providing some of the analyses of the isotopic data and Jean-Marie Claude for electron microprobe facilities at the University of Nancy I. The authors have appreciated the constructive comments of C. Chopin, R. Kreulen and P. Maastant. M. Bennani is acknowledged for useful discussions and M. Dubois for his help with the

isochor computer programme. This work was financially supported by the P. I. R. S. E. M. of the C. N. R. S. on the topic "Métallogénie du tungstène". This is CRPG contribution n° 857.

References

- Alderton, D. H. M. (1990) : Oxygen isotope fractionation between cassiterite and water. Mineral. Mag., 53, 373-376.
- Bennani M. (1988) : Reconstruction des paléocirculations hydrothermales de la partie sud (Tarmilat-Zguit) du district stanno-wolframifère de Walmès (Maroc Central). Conséquences métallogéniques. Unpub. thesis, Inst. Nat. Poly. de Lorraine, Nancy, 290 p.
- Bertenrath, R., and Friedrichsen, H. (1975) : Die Sauerstoffisotopen- fraktionierung zwischen Biotit und Wasser (abstr.). Fortschr. Mineral., 53, 6.
- Blamart, D., and Sheppard, S. M. F. (1989) : Isotopic studies (H-O) of the hydrothermal tungsten ore deposit of the Walmès, Central Morocco. Terra abstracts, 1, 332.
- Blamart, D., Pichavant, M., and Sheppard, S. M. F. (1989) : Détermination expérimentale du fractionnement isotopique D/H entre tourmaline et eau à 600, 500°C et 3 kbar. C. R. Acad. Sci. Paris, 308, Série II, 39-44.
- Bottinga, Y., and Javoy, M. (1975) : Oxygen isotope partitioning among the minerals in igneous and metamorphic rocks. Rev. Geophys. Space Phys., 13, 401-418.
- Boulter, C. A., and Råheim, A. (1974) : Variation in Si⁴⁺ content of phengites through a three stage deformation sequence. Contrib. Mineral. Petrol., 48, 57-71.
- Boutaleb, M. (1988) : Reconstruction de l'évolution tectono-métamorphique, magmatique et hydrothermale du district stanno-wolframifère de Walmès (Maroc Central). Implications métallogéniques. Unpub. thesis, Inst. Nat. Poly. de Lorraine, Nancy, 269 p.
- Bowers, T. S. and Helgeson, H. C. (1983) : Calculation of the thermodynamics and geological consequences of non-ideal mixing in the system H₂O-CO₂-NaCl on phase relations in the geologic systems: Equation of state for H₂O-CO₂-NaCl fluids at high pressures and temperatures. Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 1247-1275.
- Chatterjee, N. D., and Johannes, W. (1974) : Thermal stability and standard thermodynamic properties of synthetic 2M₁ muscovite, KAl₂(Si₃AlO₁₀)(OH)₂. Contrib. Mineral. Petrol., 48, 89-114.
- Chatterjee, N. D., and Flux S. (1986) : Thermodynamic mixing properties of muscovite-paragonite crystalline solutions at high temperatures and pressures, and their geological applications. J. Petrol., 27, 677-693.
- Clayton, R.N., Goldsmith, J.R., Karels, K. J., Mayeda, T.K., and Newton, R.C. (1975) : Limits on the effect of pressure on the isotopic fractionation. Geochim. Cosmochim. Acta, 39, 1197-1201.

- Clayton, R.N., Goldsmith, J. R., and Mayeda, T.K. (1989) : Oxygen isotope fractionation in quartz albite anorthite and calcite. Geochim. Cosmochim. Acta., 53, 725-733.
- Clayton, R. N., and Mayeda, T. K. (1963) : The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. Geochim. Cosmochim. Acta, 27, 43-52.
- Clayton, R. N., O'Neil J.R. and Mayeda, T. K. (1972) : Oxygen isotope fractionation between quartz and water. J. Geophys. Res. , 77, 3057-3067.
- Colopietro, M. R., and Friberg, L. M. (1987) : Tourmaline - biotite as a potential geothermometer for metapelites, Black Hills, South Dakota. Geol. Soc. America, Ann. Mtg. Abstracts with programs, 624.
- Diot, H., Bouchez, J. L., Boutaleb, M., and Macaudière, J. (1987) : Le granite d'Oulmès (Maroc Central) : Structure de l'état magmatique à l'état solide et modèle de mise en place. Bull. Soc. géol. Fr., t. III, 1, 157-168.
- Dodson, M. H. (1973) : Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. Contrib. Mineral. Petrol. 40, 259-274.
- Essene, E. J. (1982) : Geologic thermometry and barometry. In "Characterization of metamorphism through mineral equilibria" J. M. Ferry, ed., Reviews in Mineralogy, vol.10, 153-196.
- Eugster, H. P., Albee, A. L., Bence, A. E., Thompson, J. P., and Waldbaum, D. R. (1972) : The two phases region and excess mixing properties of the paragonite-muscovite crystalline solutions. J. Petrol., 13, 147-179.
- Eugster, H. P., and Yoder, H. S. Jr. (1955) : Micas. Carnegie Inst. Washington Yearb., 54, 124-129.
- Fawcett, J. J., and Yoder, H.S. Jr. (1966) : Phase relationship of chlorite in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. Am. Mineral., 51, 353-380.
- Ferry J. M., and Spear, F. S. (1978) : Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg between biotite and garnet. Contrib. Mineral. Petrol., 60, 113-117.
- Flux, S. and Chatterjee, N. D. (1986) : Experimental reversal of the exchange reaction between muscovite-paragonite crystalline solutions and a 2 Molal aqueous (Na,K)Cl fluid. J. Petrol., 27, 665-676.
- France-Lanord, C., Sheppard, S. M. F. , and Le Fort, P. (1988) : Hydrogen and oxygen isotope variations in the High Himalaya peraluminous Manaslu leucogranite: evidence for heterogeneous sedimentary source. Geochim. Cosmochim. Acta., 52, 513-526.
- Friedman, I. (1953) : Deuterium content of natural water and other substances. Geochim. Cosmochim. Acta, 4, 89-103.
- Ganguly, J. (1969) : Chloritoid stability and related parageneses : theory, experiments and applications. Am. J. Sci. 267, 910-944.

- Giletti, B. J. (1986) : Diffusion effects on oxygen isotope temperature of slowly cooled igneous and metamorphic rocks. Earth Planet. Sci. Lett., 77, 218-228.
- Goldman, D. S., and Albee A. L. (1977) : Correlation of Fe/Mg partitioning between garnet and biotite with $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ partitioning between quartz and magnetite. Am. J. Sci., 277, 750-767.
- Graham, C. M., and Sheppard, S. M. F. (1980) : Experimental hydrogen isotope studies II. Fractionations in the systems epidote-NaCl-H₂O, epidote-CaCl₂-H₂O and epidote-sea water, and the hydrogen isotope composition of natural epidotes. Earth Planet. Sci. Lett., 49, 237-251.
- Hoernes, S., and Friedrichsen, H.(1978) : Oxygen and hydrogen isotope study of the polymetamorphic area of the Northern Ötztal-Stubai Alps (Tyrol). Contrib. Mineral. Petrol., 67, 305-315.
- Holdaway, M. J. (1971) : Stability of andalusite and the aluminium silicate phase diagram. Am. J. Sci., 271, 97-131.
- Holdaway, M. J., and Lee, S. M. (1977) : Fe-Mg cordierite stability in high grade pelitic rocks based on experimental, theoretical and natural observations. Contrib. Mineral. Petrol., 63, 175-193.
- Hoschek, G.(1969) : The stability of staurolite and chloritoid and their significance in metamorphism of pelitic rocks. Contrib. Mineral. Petrol., 22, 208-232.
- Javoy, M., Fourcade, M., and Allègre. C. J. (1970) : Graphical method for examination of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ fractionations in silicate rocks. Earth Planet. Sci. Lett., 10, 12-16.
- Lagache, M. and Weisbrod A. (1977) : The system : two alkali feldspars-KCl-NaCl-H₂O at moderate to high temperatures and low pressures.Contrib. Mineral. Petrol., 62, 77-101.
- Lambert S.J. and Epstein S. (1980) : Stable isotopic investigations of an active geothermal system in Valles Caldera, Jemez Mountains, New Mexico. J. Volcan. Geotherm. Res., 8, 111-129.
- Luth, W. C. (1976) : Granitic rocks In The evolution of the crystalline rocks. D. K. Bailey, and R. Macdonald ed., Academic Press, 335-417.
- Manning, D. A. C. (1982) : Chemical and morphological variation in tourmalines from the Hub Kapong batholith of peninsular Thailand. Mineral. Mag., 45, 139-147.
- Massonne, H.J. (1981) : Phengite : Eine experimentelle Untersuchung des Druck- Temperatur-Verhaltens im System K₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. Ph. D. thesis, Ruhr-Universität, Bochum, 221 p.
- Massonne, H.J., and Schreyer, W. (1987) : Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K-feldspar, phlogopite, and quartz. Contrib. Mineral. Petrol., 96, 212-224.
- Nesbitt, B. E., and Essene, E. J. (1982) : Metamorphic thermometry and barometry of a portion of the Southern Blue Ridge Province. Am. J. Sci., 282, 701-729.

- Piqué, A. (1976) : Front thermique syntectonique et mise en place du granite d'Oulmès (Maroc Central). Bull. Soc. géol. Fr., t. XVIII, 5, 1233-1238.
- Rosenberg, P., Foit, F. R., Jr., and Ekambaram, V. (1986) : Synthesis and characterization of tourmaline in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. Am. Mineral., 71, 971-976.
- Schreyer, W., and Yoder, H. S. Jr. (1964): The system Mg-cordierite- H_2O and related rocks. Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 101, 271-342.
- Steiner, J. C., Jahns, R. H., and Luth, W. C. (1975) : Crystallization of the alkali feldspar and quartz in the aluminosilicate system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ at 4 Kbar. Geol. Soc. Am. Bull. 86, 83-98
- Suzuoki, T., and Epstein, S. (1976) : Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water. Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 1229-1240.
- Termier, H., Agard, J., and Owendoko, B.(1950.) : Les gîtes d'étain et tungstène de la région d'Oulmès (Maroc Central). Notes Mém. Serv. Géol. Maroc, 82, 328 p.
- Thompson, A. B. (1984) : Mineral reactions and mineral equilibria and their use in geothermometry, geobarometry and geohygrometry In Thermométrie et barométrie géologiques, Soc. Fr. Mineral. Cristallo., vol. 1, 179-199.
- Thompson, J. B. (1967) : Thermodynamic properties of simple solutions. In : Researches in geochemistry, II P., H., Albeson ed., 340-361. New York, John Wiley and Sons.
- Thompson, J. B. and Waldbaum, D. R. (1969a) Mixing properties of sanidine crystalline solutions: III calculations based on two-phase data. Am. Mineral., 54, 811-838.
- Thompson, J. B. and Waldbaum, D. R. (1969b) : Analysis of the two-phase region halite-sylvite in the system $\text{NaCl}-\text{KCl}$. Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 671-690.
- Tuttle, O. F., and Bowen, N. L. (1958) : Origine of granite in the light of the experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{KAlSi}_3\text{O}_8-\text{H}_2\text{O}$. Geol. Soc. Amer. Memoir, 74, 153.
- Velde, B. (1965) : Phengite micas : synthesis, stability, and natural occurrence. Am. J. Sci., 263, 886-913.
- Velde, B.(1967) Si^{+4} content of natural phengites. Contrib. Mineral. Petrol., 14, 250-258.
- Waldbaum, D. R. (1969) : Thermodynamic mixing properties of $\text{NaCl}-\text{KCl}$ liquids Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 1415-1427.
- Weisbrod, A. (1987) : Crystal chemistry of synthetic Na-Mg-Al tourmalines. Terra Cognita, 7, 384.
- Werding, G., and Schreyer, W. (1984) : Alkali-free tourmaline in the system $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 1331-1344.



CHAPITRE VI

Géochimie des isotopes stables du complexe granitique de Walmès, des métapélites et des minéralisations filoniennes péri- et intrabatholitiques des secteurs d'El Karit-Assouel et de Tarmilat.

Géochimie des isotopes stables du complexe granitique de Walmès, des métapélites et des minéralisations filoniennes péri- et intrabatholitiques des secteurs d'El Karit-Assouel et de Tarmilat.

1. Introduction.

Ce chapitre, consacré à la géochimie des isotopes stables (H-O) du complexe granitique de Walmès, des métapélites et des minéralisations filoniennes péri et intrabatholitiques (respectivement El Karit, Assouel et Tarmilat) s'articule en deux parties. La première partie présente les résultats analytiques (δD et $\delta^{18}O$) acquis ;

-sur phases minérales séparées (quartz, feldspath, muscovite, biotite, cassitérite) des différents faciès granitiques, des minéralisations et sur les roches métapélitiques

-à partir des fluides occlus dans les minéraux (quartz, cassitérite) appartenant aux réseaux filoniens d'El Karit, et/ou de Tarmilat.

La seconde partie se compose d'une interprétation et d'une discussion des données isotopiques tout en rappelant et considérant les résultats acquis précédemment lors des études pétrographiques, tectoniques et microthermométriques (Bennani, 1988 ; Boutaleb, 1988 ; Diot et al, 1987) et ceci dans un but de synthèse.

2. Présentation des résultats analytiques (δD et $\delta^{18}O$) obtenus sur le complexe granitique du district de Walmès et de ses minéralisations associées.

2.1 Les granites.

Les valeurs de composition isotopique δD et/ou $\delta^{18}O$ des minéraux (quartz, feldspath, muscovite, biotite) sont consignées dans les tableaux VI-1 et VI-2.

Le tableau VI-1 présente les valeurs de δD des biotites et des muscovites, le fractionnement Δ ($\delta D_{\text{musc}} - \delta D_{\text{bio}}$), le rendement des extractions de l'hydrogène exprimé en % poids H_2O^+ , le taux de chloritisation des biotites quand celui-ci a été déterminé par RX, ainsi qu'une description sommaire du faciès pétrographique auquel appartiennent les phases micacées.

Dans le tableau VI-2 sont reportées les valeurs $\delta^{18}O$ des fractions séparées de quartz, muscovite, biotite et feldspath de certains des faciès granitiques.

Les valeurs de δD des muscovites sont comprises entre -54‰ (ON3, ON7, G15) et -72‰ (G19), celles des biotites entre -60‰ (G7) et -96‰ (AS2). Les valeurs de $\delta^{18}O$ des muscovites varient de 8.9 (G15) à 12.1 ‰ (AS1), celles des biotites de 5.7 (A61) à 8.6 ‰ (ELK). Les gammes de variation de δD et de

Tableau VI-1 : Compositions isotopiques de l'hydrogène des biotites et/ou des muscovites, fractionnement muscovite-biotite observé, rendement H₂ exprimé en % poids H₂O⁺, et taux de chloritisation des biotites des différents faciès granitiques de Walmès.

Echantillon		$\delta D (\pm 2\text{‰})$		$\Delta \text{musc. - bio. \% poids H}_2\text{O}^+ \text{ \% chlor.}$			
		<i>musc.</i>	<i>bio.</i>		<i>musc.</i>	<i>bio.</i>	(RX)
Granite principal à 2 micas (γ^P)							
AS1	γ^P rose près filon Sn	-59	-77	18	4.36	4.12	n.d
AS2	γ^P contact avec filon Sn	-67	-96	29	4.51	3.44	n.d
ON1	γ^P	-68	-75	7	4.40	4.31	5
ON5	γ^P folié		-89			4.60	5
ON6	γ^P folié, altéré	-72	-85	13	4.16	5.06	≈ 2
A28	γ^P	-60			3.93		n.d
A46	γ^P		-83			4.31	n.d
A48	γ^P		-72			3.93	n.d
A60	γ^P	-69	-76	7	4.25	4.33	≈ 2
A61	γ^P		-71			4.92	n.d
A67	γ^P légèrement folié		-79			4.58	n.d
G7	γ^P à grain fin		-60			4.05	n.d
G13	γ^P		-73			4.92	n.d
G15	γ^P folié	-54	-68	14	4.79	4.42	≈ 2
G16	γ^P	-60			4.45		n.d
G19	γ^P près contact schistes	-72	-75	3	4.25	3.69	n.d
Granite à muscovite (γ^M)							
ON4	$\mu\gamma^M$ en filon dans γ^P	-54			4.42		
ON7	γ^M aplitique	-56			4.16		
HII-109	γ^M greisenisé	-70			3.81		
Granite porphyrique (γ^π)							
G7A	contact γ^π γ^P	-63	-68	5	4.40	4.05	n.d
W85/11	contact γ^π γ^P		-68			4.97	15
G8A1	contact γ^π γ^P		-68			4.90	22
G8A2	γ^π		-70			4.16	≈ 1
G8C	γ^π		-70			4.65	n.d
A23	γ^π	-67	-67	0	4.07	3.80	n.d
T222	γ^π		-69			4.05	7
Granite d'El Karit (γ^{ELK})							
ELK	γ^{ELK}		-80			4.34	n.d
Granite à grain fin dans le granite à 2 micas.							
ON2	$\mu\gamma$	-68	-63	-5	3.26	4.34	n.d
G4	γ tardif à grain fin et muscovitisé	-59	-65	6	4.40	4.47	n.d

Tableau VI-2 : Composition isotopique $\delta^{18}\text{O}$ (‰) des muscovites, biotites quartz et feldspaths des différents faciès granitiques de Walmès.

Echantillon	$\delta^{18}\text{O}$ bio	$\delta^{18}\text{O}$ musc.	$\delta^{18}\text{O}$ qtz	$\delta^{18}\text{O}$ FK
Granite principal à 2 micas (γ^P)				
AS1	7.7	11.5		
AS2	7.7	12.1		11.3
ON1	7.4	11.1		
ON5	6.4			
ON6	7.4	11.4		
A28	6.4	9.6		
A46	8.4			
A48	5.7			
A60	7.6	10.1		
A61	5.6			
A67	6.5			
G7	6.9		10.7	9.9
G13	6.8			
G15	6.6	8.9	10.9	9.8
G19	6.7	9.1	11.5	10.0
Granite à muscovite (γ^M)				
ON4		9.7	12.6	14.6
ON7		10.5		
HI-109			13.0	13.5
Granite porphyrique (γ^π)				
G7A	6.8	10.5	10.7	9.8
G8A1	6.2			
G8A2	6.7			
G8C	6.0			
W85/11	5.8			
A23	6.7	9.7	11.4	
T222	6.3			
Granite d'El Karit (γ^{ELK})				
ELK	8.6			
Granite à grain fin dans le granite à 2 micas.				
ON2	6.2	10.3		
G4	8.1	9.0		

$\delta^{18}\text{O}$ des biotites du γ^P sont respectivement de 36‰ et de ≈ 3 ‰, celles du γ^π sont plus restreintes ; de 3‰ pour l'hydrogène et de 0.9‰ pour l'oxygène. Les valeurs de fractionnement mesurées ($\Delta \sim 1000 \ln(\alpha)$) entre muscovite et biotite varient de -5 (ON2) à +29 (AS2) pour l'hydrogène et de +2.3 (couple G15) à 4.4 (couple AS2) pour l'oxygène.

Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des quartz et des feldspaths du γ^P varient de 10.9 à 11.5 et de 9.8 à 11.3‰ respectivement. Des valeurs supérieures sont enregistrées pour

ces mêmes minéraux dans le γ^M , soit 12.6-13.0‰ et 13.5-14.6‰. En ce qui concerne le γ^π , deux quartz et un felspath ont été dosés et donnent des valeurs de 10.7, 11.4 et 9.6‰ respectivement.

2.2 Les roches métamorphiques.

Quelques résultats isotopiques (H-O) ont été acquis sur les métapelites des différentes zones métamorphiques et sont consignés dans le tableau VI-3. Dans le tableau VI-4 sont reportées les valeurs de compositions isotopiques H-O des tourmalines et/ou des quartz (filons et métapelites) de trois échantillons exempts de minéralisation à cassitérite et de muscovitisation du secteur d'El Karit.

Tableau VI-3 : Compositions isotopiques de l'hydrogène et de l'oxygène et teneur en % poids H₂O⁺ des métapelites (roche totale) de différentes zones métamorphiques de Walmès.

Echantillon	% poids H ₂ O ⁺	$\delta D (\pm 2\text{‰})$	$\delta^{18}O$ (R.T.)
<i>Zone à chlorite</i>			
BN1	3.85	-68	12.1
BN2	2.33	-58	12.6
W84-AS5	3.75	-70	12.5
<i>Zone prograde à biotite verte (1)-biotite brune (2)- biotite andalousite (3)</i>			
W84-18 (1)	4.38	-52	11.7
W84-19 (2)	4.78	-65	12.7
W84-40 (2)	3.31	-68	11.7
W84-20 (3)	3.78	-70	13.2
<i>Andalousite séricitisée</i>			
And. HI-2	2.35	-65	-
And. HII-1	2.73	-60	-

Les valeurs de δD des roches métamorphiques sont comprises entre -52 (schiste à andalousite-biotite) et -70‰ (W84-AS5 schiste à chlorite (20%) et muscovite (35%)); les valeurs oxygène, quant à elles, varient de 11.7 à 13.2‰. L'étude du profil "isotopique" réalisé à partir de trois échantillons des zones à biotite-verte, biotite-brune, biotite-andalousite, fait apparaître une augmentation des valeurs de $\delta^{18}O$ et conjointement une diminution des valeurs de δD pour un métamorphisme croissant. Les teneurs en H₂O⁺ sont variables et gouvernées par la minéralogie des roches, par exemple l'échantillon BN2 (schiste à chlorite 5% et muscovite 45% \pm graphite), montrant un $\delta D \approx -58\text{‰}$ contient 2.33 % H₂O⁺, alors que l'échantillon BN1 (schiste à chlorite 25% et muscovite 30% \pm graphite), plus riche en chlorite a une teneur en H₂O⁺ de

3.85%, et une valeur δD de $\approx -68\text{‰}$. Des andalousites séricitisées du chantier d'Hirondelle I et II ont donné des valeurs δD de -60 et -65‰ pour une teneur H_2O^+ moyenne de 2.50% poids.

Dans le tableau VI-4 sont reportées les valeurs de compositions isotopiques H-O des tourmalines et des quartz provenant des tourmalinites à filons de quartz. Ces trois échantillons sont vierges de minéralisation et de muscovitisation

Table VI-4: Valeurs δD and $\delta^{18}O$ des tourmalines et des quartz provenant d'échantillons exempts de minéralisation et de muscovitisation du secteur d'El Karit .

Echantillon	phase	$\delta D(\text{‰})$	H_2O^+	$\delta^{18}O(\text{‰})$	$\Delta^{18}O$
W84 Q3	qtz			12.9	qtz-tour 2.2
	tour	-67	3.08	10.7	
W84 Q1a	qtz (schiste)			12.9	qtz-tour 2.1
	(filon)			13.5	
	tour	-63	2.98	10.8	
W84 Q17	qtz (schiste)			13.3	qtz-tour 2.8
	(filon)			13.9	
	tour	-73	3.08	10.5	

Abréviations: qtz=quartz; tour= tourmaline.

2.3. Les systèmes filoniens des secteurs de Tarmilat et D'El Karit-Assouel.

Les valeurs de compositions isotopiques de δD des fluides occlus dans les veines de quartz, dans le béryl, la cassitérite et des muscovites associées ainsi que les valeurs de $\delta^{18}O$ des quartz et des cassitérites des systèmes filoniens sont consignées dans le tableau VI-5 pour le secteur de Tarmilat et dans le tableau VI-6 pour le secteur d'El Karit.

2.3.1. Le secteur de Tarmilat.

Les valeurs de δD des fluides occlus dans le quartz des filons à quartz et cassitérite correspondant aux stades Q1 à Q6, définis par Bennani (1985, 1988), varient de -58 (Q1 bis, T54-W85) à -23‰ (Q4, T41-W85). Les fluides occlus dans les filons des stades Q1 bis et Q2 peu représentés, ont des valeurs de δD de -58 (T54-W85) et -43‰ (T42-W85) légèrement inférieures aux valeurs δD des fluides occlus dans les filons de la minéralisation principale des stades Q3-Q4, -42 (T23-W84) et -23‰ (T41-W85) et des filons Q6 autour de -30‰. Les valeurs de δD des inclusions fluides occlus dans les cassitérites varient de -76‰ (T39A) à -30‰ (T44-47 W85) et celles des muscovites

Tableau VI-5 : Compositions isotopiques hydrogène des fluides occlus dans les filons de quartz, dans la cassitérite et les muscovites associées ainsi que compositions isotopiques oxygène des quartz et cassitérites des systèmes filoniens de Tarmilat.

Echantillon	Minéralisation	stade	δD I.F. Qtz [@]	δD I.F. Syst.*	δD I.F.Cas.	δD Min.	$\delta^{18}O$ Qtz	$\delta^{18}O$ Cas.	T. P. [†]	$\delta^{18}O$ [‡] _{eau calc.}
TARMILAT										
T54-W85	Quartz stéril	Q1 Bis	T<280°C ⇒-74 T→ 500°C ⇒-47	-58	-	-	12.2	-	500°C	8.9
T42-W85	Sn (Mu.)	Q2	T<280°C ⇒-46 T→ 500°C ⇒-32	-43	-	-	-	4.7	530°C	-
T39A	Sn (Mu.)	Q2	-	-	-76	-60 [£]	12.6	4.6	320°C	4.6
T39B-W85	Sn (Mu)	Q3	-	-	-	-57 [£]	12.6	4.6	340°C	5.4
TR26B-W85	Stéril et Mu.	Q3	-25	-25	-	-	12.0	-	320°C	4.0
T11-W84	Quartz stéril	Q2 ou Q4?	-26	-26	-	-	12.2	-	?	-
T45-W85	W, Sn, Asp. et Mu.	Q4	T<280°C -27 T→ 500°C -25	-26	-30	-	14.1	3.2 ^w	380-300°C	8.2-5.3
T41-W85	W, Sn, Asp. et Mu.	Q4	-23	-23	-	-85 [£]	13.2	-	380-340°C	7.3-6.0
T47-W85	Sn et Mu.	Q4	T<280°C ⇒-35 T→ 450°C ⇒-26	-28	-36	-	13.2	-	380-270°C	7.3-3.0
W84/T7d	Pyr. hématitisée, FK, Mu. et Sn	Q4	T<280°C ⇒-35 T→ 370°C ⇒-27	-29	-	-	13.1	-	360-340°C	6.6-5.9
TR19A-W85	Sn et Mu.	Q4	-36	-36	-	-	12.9	-	360-340°C	6.4-5.7
T23-W84	Pyr., Mu. et Phlogopite	Q4	-42	-42	-	-67 [#]	12.9	-	320-300°C	4.9-4.1
TR18 bis-85	Sn et Mu.(P.V.)	Q4?	-30	-30	-	-	12.8	-	360-340°C	6.3-5.6
T44-47-W85	W, Sn, Asp.	Q4	-29	-29	-44	-	-	-	-	-
T30-W85	Sn et Mu.	Q4	-26	-26	-37	-	12.9	5.3	360-300°C	6.4-4.2
TR19B1-85	W et Mu.	Q4 tardif	-25	-25	-	-	-	-	-	-
TR19B2-85	W et Mu.	Q4 tardif	-40	-40	-	-	-	-	-	-
T45g1S5	W	Q5	-	-	-	-	13.4	-	-	-
T45 STD5	W	Q5	-	-	-	-	14.1	-	-	-
T45 STD6	W?	Q6	-	-	-	-	24.6	-	-	-
TR25-84	Stéril	Q6	-29	-29	-	-	13.9	-	160°C	-4.3
O11/80	Quartz stéril	Q6	T<280°C ⇒-35 T→ 400°C ⇒-27	-30	-	-	15.9	-	160°C	-2.2

@: δD du fluide occlus dans le quartz suivant les gammes de température indiquées; * δD système total du fluide occlus, [£]: δD muscovite; # δD phlogopite; ^w: Wolframite[†]: Température de piègeage des inclusion fluides dans les quartz déterminée par la méthode des isochores (Bennani, 1988).

[‡]: Composition isotopique calculée de l'oxygène du fluide en équilibre avec le quartz suivant le fractionnement quartz-eau de Bottinga et Javoy (1973).

Tableau IV-6 : Composition isotopique de l'hydrogène des fluides occlus dans les filons de quartz, dans la cassitérite et des muscovites associées ainsi que composition isotopique de l'oxygène des quartz et des cassitérites des systèmes filoniens d'El Karit-Assouel.

Echantillon	description	δD^*	$\delta^{18}O$ Qtz	$\delta^{18}O$ cas.
EI KARIT ET ASSOUEL.				
EK bas	Sn-Qtz dans schistes Mar.	-35*		
Q-84-M2B	Sn-Qtz dans schistes Mar.	-44*		
HI-2	Sn-Qtz dans schistes Hir I	-32*		
	andalousite séricisée	-60		
	cas.	-33 [¢]		
EK-1	mus.	-60 [£]		
	Sn-Mu dans schistes Hir	-32 [¢]		5.3
	béryl	-30 ^b		
	mus.	-60 [£]	11.9	
Q-84-19a1	Sn-Qtz dans schistes ELK	-37*	12.9	
Q-84-19b1	Sn-Qtz dans schistes ELK		15.1	
Q-84-5b	Sn-Qtz dans schistes ELK	-40*		
Q-84-15c	Sn-Qtz dans schistes ELK	-42*		
Q-84-18e	Sn-Qtz dans schistes ELK	-41*	13.7	
EK-100	Sn-Qtz dans schistes ELK	-21*	13.2	
	mus.	-60 [£]		
EK-98	Sn-Qtz dans schistes ELK	-24*		
Q-112	Qtz dans Carr. Kaolin	-43*	13.5	5.0
	mus.	-62 [£]		
Q-As2b	Filon Sn (qtz) Assouel		12.6	4.7
Q-As5	Qtz dans γ^P Assouel	-51*		
Q-As45	Qtz dans γ^P Assouel	-41*	12.8	
Q-As31	Qtz dans γ^P Assouel	-68*		
Q-106	Peg. dans γ^T	-74*	12.2	
Q-HI 6	Qtz dans γ^M Hir I	-52*	14.9	
G-2	Qtz dans γ^P	-21*	13.3	

* : δD du fluide occlus dans le quartz ; [£] : δD muscovite; [¢] : δD du fluide occlus dans la cassitérite; ^b : δD du fluide occlus dans le béryl; Mar: chantier Marsoin; ELK: chantier El Karit; Hir: chantier Hirondelle.

associées aux cassitérites des stades Q2 et Q3 sont de $\approx -60\text{‰}$ et de -85‰ pour le stade 4. Un seul échantillon de phlogopite (stade 4) associé à la minéralisation a donné une valeur de δD de -67‰ .

Les compositions isotopiques $\delta^{18}O$ du quartz constitutif du réseau filonien (stade Q1 bis à Q6) varient de 12.0 (T39A, stade 2) à 24.6 ‰ (T45, stade 6). Outre cette dernière valeur, les autres fluctuent pour la majorité d'entre elles entre 12.0 (T39A, stade 2) et 15.9 ‰ (O11-80). Les valeurs de $\delta^{18}O$ des cassitérites sont de 4.6 à 4.7 ‰ avec un fractionnement de 8 ‰ avec le quartz hôte pour les stades Q2 et Q3, et de 5.3 ‰ avec un fractionnement de 7.6 ‰ pour le stade Q4.

2.3.2. Secteur d'El Karit et d'Assouel.

Les valeurs de δD des fluides occlus dans les filons de quartz encaissés dans les schistes varient de -24 (EK 98) à -44‰ (84-M2b). Les fluides occlus dans les filons de quartz encaissés dans les différents faciès granitiques d'El Karit et d'Assouel ont donné des valeurs de δD comprises entre -21‰ (G2, filon de quartz dans le γ^p) à -74‰ (Q-106, pegmatite dans le γ^u).

Les valeurs de $\delta^{18}O$ du quartz des filons encaissés dans les schistes et dans les granites sont comprises entre 11.9 (EK1,) et 15.1‰ (Q84-19b1), similaires à celles obtenues sur les quartz du secteur de Tarmilat. Une veinule de quartz enclavée dans un granite à muscovite a donné une valeur de $\delta^{18}O$ relativement élevée de 14.9‰ (Q-HI 6,) comparée aux autres valeurs de $\delta^{18}O$ des autres filons de quartz de ce secteur. Les cassitérites présentent des valeurs $\delta^{18}O$ de 4.6 à 5.3‰, avec de fractionnement (Δ) avec le quartz hôte de 8 et 7.6‰ respectivement.

3. Discussion et interprétation des résultats isotopiques.

La caractérisation isotopique (O-H) des fluides associés et/ou responsables des minéralisations (Sn-W) peut être approchée suivant deux méthodes. La première, directe, nécessite la mesure des rapports D/H ou $^{18}O/^{16}O$ des fluides occlus, contemporains de la minéralisation. La seconde, indirecte, nécessite la mesure des rapports D/H ou $^{18}O/^{16}O$ des minéraux de l'encaissant ou néoformés lors de la minéralisation. La composition isotopique des fluides sera calculée à l'aide des coefficients de fractionnement sur l'hypothèse d'un équilibre isotopique et pour une gamme de température donnée. Les deux méthodes, complémentaires, ont été appliquées ici. Celles-ci permettent, tout d'abord de suivre l'évolution de composition isotopique du/ou des fluides (minéralisateurs ou non) impliqués dans les systèmes paléohydrothermaux. Elles permettent ensuite d'appliquer une thermométrie isotopique de l'oxygène (quand les fractionnements isotopiques sont disponibles), indépendante des thermomètres chimiques ou basée sur les données microthermométriques ainsi que de donner une signification à ces températures (voir aussi chapitre V).

Mais tout d'abord, il convient de définir les compositions isotopiques (O-H) des fluides associés aux différents réservoirs potentiels. En considérant l'environnement géologique de Walmès, ces réservoirs sont, au minimum, au nombre de trois.

Le premier à considérer est le réservoir "magmatique" qui est susceptible de libérer des fluides lors de la cristallisation du magma et de sa mise en place. Le second réservoir peut être constitué par les fluides issus des métapélites lors du métamorphisme prograde par un processus de déshydratation. Le troisième est

représenté par des fluides externes aux deux systèmes précédants et ils seront qualifiés d' "exotiques" (sans implication sur l'origine ou la nature du fluide, Sheppard, 1986).

Ensuite, vu la complexité d'interprétation des valeurs de δD et $\delta^{18}O$ des minéraux des granites, les valeurs de compositions isotopiques (H et/ou O) des fluides associés aux événements hydrothermaux (s. l.) seront examinés. Un schéma d'évolution des fluides impliqués lors de ces événements sera dressé. Enfin, l'effet de ces circulations fluides (chloritisation et muscovitisation) sur le bâti granitique sera abordé. Un scénario, intégrant les données concernant les événements magmatiques tectonométamorphiques et hydrothermaux sera présenté en conclusion où, la nature et l'origine des fluides pourront être considérées.

Avant ceci un bref rappel des coefficients de fractionnement (H-O) qui ont été utilisés lors de cette étude doit être entrepris en premier lieu.

3.1 Coefficients de fractionnement isotopique.

L'interprétation des valeurs de δD et de $\delta^{18}O$ des minéraux et/ou des fluides nécessite la connaissance des valeurs de fractionnements isotopiques (H-O) entre ces deux phases pour une gamme de température donnée. Deux méthodes sont principalement utilisées afin de déterminer les coefficients de fractionnements isotopiques. Le calcul théorique du fractionnement isotopique à partir des lois de la thermodynamique et de la mécanique statistique constitue la première méthode mise en oeuvre par Urey (1947) dès 1947, pour les systèmes gazeux. Ainsi plusieurs fractionnements isotopiques ont pu être calculés aussi bien pour des systèmes gazeux (e.g. Richet et al., 1977) que pour des systèmes condensés (e.g. Shiro et Sakai, 1972; Kieffer, 1982; Richter et Hoernes, 1989). L'un des avantages de cette méthode est de pouvoir disposer, à basse température, de valeurs de fractionnements isotopiques (Kieffer, 1982; Richter et Hoernes, 1989) où les résultats expérimentaux sont rarement satisfaisants. La seconde méthode couramment utilisée est la détermination expérimentale du fractionnement isotopique (Clayton et Epstein, 1961). Cette méthode nécessite la démonstration univoque que l'équilibre isotopique est atteint. Par cette méthode de nombreux fractionnements isotopiques ont pu être déterminés pour certaines gammes de températures géologiques (e.g. O'Neil et Taylor, 1967; Clayton et al., 1972; Suzuoki et Epstein, 1976; Matsuhisa et al., 1979; Matthews et al., 1983; Graham et al., 1984; Clayton et al., 1989). L'un des avantages de cette méthode est tout d'abord d'avoir un contrôle direct (composition chimique, image au microscope électronique à balayage) sur le

matériel avant et après expérimentation et ensuite de pouvoir calculer la cinétique d'échange (e.g. Graham, 1981).

Basé sur la compilation des données expérimentales de Clayton et al., (1972) et de O'Neil et Taylor (1967), sur l'observation des systèmes naturels et sur des considérations théoriques, Bottinga et Javoy (1973 ; 1975) ont établi un ensemble de courbes de fractionnements isotopiques pour l'oxygène entre minéraux et eau.

Il convient donc de s'assurer que les fractionnements isotopiques choisis présentent une cohérence interne. Les fractionnements isotopiques (H-O) qui ont été utilisés lors de cette étude sont présentés ci-dessous.

3.1.1. Coefficient de fractionnement isotopique de l'oxygène entre minéraux et H₂O.

- Quartz - H₂O

Différents fractionnements expérimentaux (Clayton et al., 1972 ; Matsuhisa et al., 1978 ; Matsuhisa et al., 1979), calculés théoriquement (Kieffer, 1982) ou empiriques (Bottinga et Javoy, 1983 ; Hoernes et Richter, 1989) sont disponibles. La courbe empirique de fractionnement proposée par Bottinga et Javoy (1973) exprimée sous la forme $10^3 \text{Ln}(\alpha)_{\text{quartz-H}_2\text{O}} = 4.10 (10^6 \cdot T^{-2}) - 3.70$ entre 800° et 500°C, élargie pour cette étude jusqu'à $\approx 200^\circ\text{C}$ (Fig. VI-1), a été choisie car (1) elle appartient à un ensemble cohérent de fractionnement pour différents minéraux (2) de récentes calibrations expérimentales (Clayton et al., 1989) confirment les valeurs proposées par Bottinga et Javoy (1973).

- Muscovite - H₂O

Dans le cas de la muscovite, trois courbes de fractionnements isotopiques, établies différemment, sont proposées dans la littérature. La détermination expérimentale a été réalisée par O'Neil et Taylor (1967) et la détermination empirique par Bottinga et Javoy (1973) et Richter et Hoernes (1989). L'ensemble des valeurs de fractionnements obtenus est cohérent sur une très large gamme de températures (700°-200°C), quelque soit le fractionnement utilisé. Dans un but de cohérence le fractionnement muscovite-H₂O de Bottinga et Javoy (1973) exprimé comme : $10^3 \text{Ln}(\alpha)_{\text{muscovite-H}_2\text{O}} = 1.90(10^6 \cdot T^{-2}) - 3.10$ (Fig. VI-1) a été choisi.

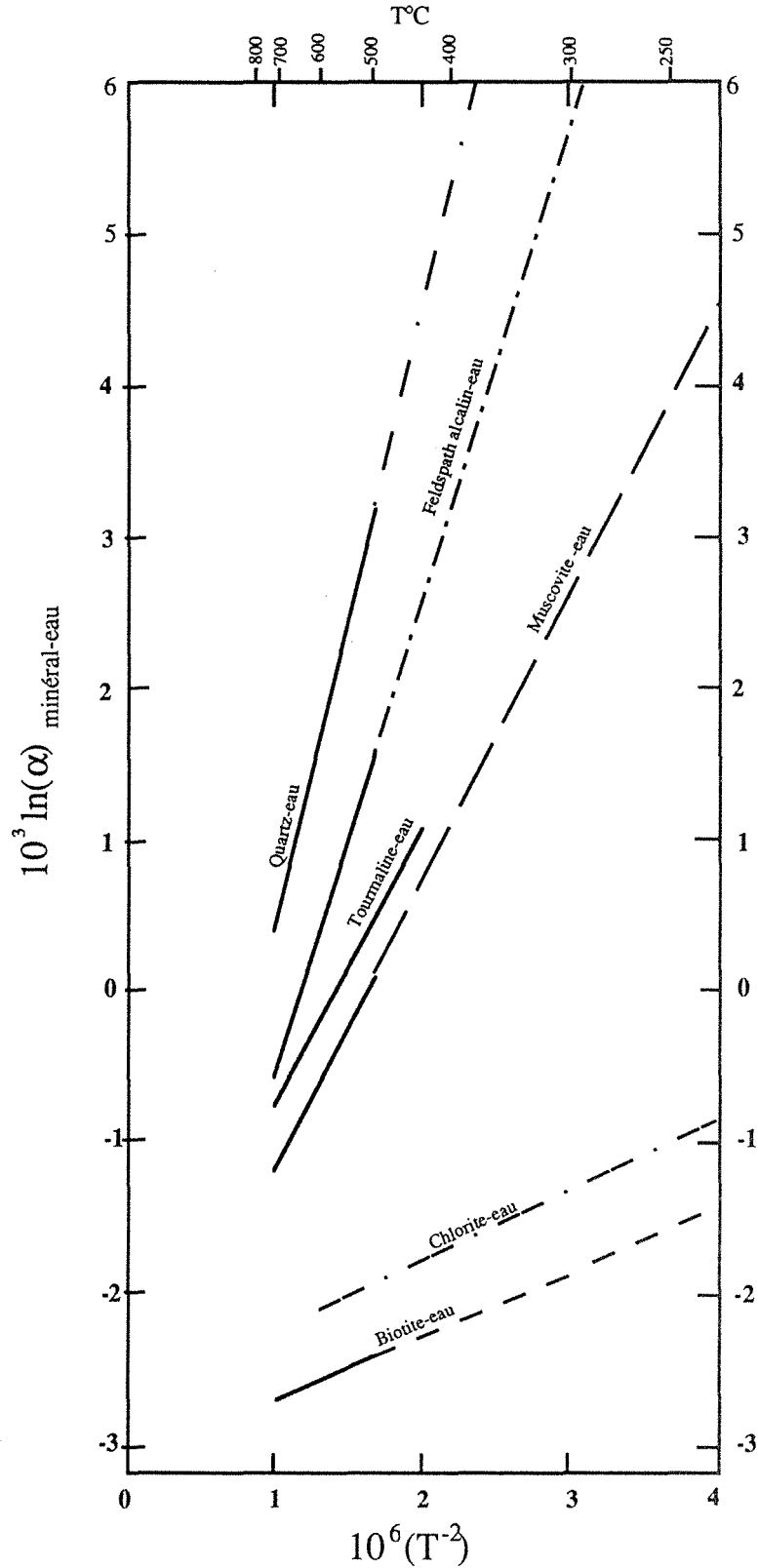


Fig. VI-1 :Coefficients de fractionnements isotopiques pour l'oxygène entre minéraux et eau utilisés lors de cette étude.

- Biotite - H_2O

Très peu de données existent pour ce minéral. Une seule étude expérimentale, entreprise par Bertenrath et Friedrichsen (1975) et pour une

gamme de températures restreinte (600-400°C), est disponible sous la forme d'un résumé dans la littérature. Les deux autres valeurs de fractionnement proviennent du calcul empirique de Bottinga et Javoy (1973) et Richter et Hoerne (1989). Ces deux courbes ont été utilisées ici, la première pour une température comprise entre 600 et 300°C et qui est exprimée suivant l'équation: $10^3 \text{Ln}(\alpha)_{\text{biotite-H}_2\text{O}} = 0.41(10^6 \cdot T^{-2}) - 3.10$, et la seconde pour des températures comprises entre 300 et 200°C exprimée sous la forme:

$$10^3 \text{Ln}(\alpha)_{\text{biotite-H}_2\text{O}} = 0.66(10^6 \cdot T^{-2}) - 1.06(10^3 \cdot T^{-1}) - 1.95$$

Il est à noter que les valeurs expérimentales de Bertenrath et Friedrichsen (1975) sont en bon accord avec les valeurs empiriques de Bottinga et Javoy (1973), et de Richter et Hoernes (1989).

- Chlorite - H₂O

Le fractionnement chlorite - H₂O a peu été étudié. Wenner et Taylor (1971) proposent un fractionnement isotopique basé sur les valeurs de compositions isotopiques pour l'oxygène entre serpentines (\pm chlorite) et eau. Plus récemment Richter et Hoernes (1989) ont calculé ce fractionnement qui s'exprime sous la forme; $10^3 \text{Ln}(\alpha)_{\text{chlorite-H}_2\text{O}} = 0.81(10^6 \cdot T^{-2}) - 1.01(10^3 \cdot T^{-1}) - 2.01$ et qui a été utilisé ici. Ce fractionnement a été choisi car il est défini sur une gamme de températures plus large et apparaît cohérent avec le fractionnement biotite - eau. De plus, les températures isotopiques obtenues à l'aide de ce fractionnement sur certains systèmes naturels (Garlick et Epstein, 1967) sont en bon accord avec les températures données par le couple quartz-magnétite (Becker, 1971). La composition isotopique du fluide calculée suivant le fractionnement de Richter et Hoernes (1989) donne des valeurs d'environ 2‰ (à 400°C) plus lourde que celles calculées suivant le fractionnement proposé par Wenner et Taylor (1971).

- Feldspath alcalin - H₂O

Comme pour le fractionnement quartz-H₂O, de nombreuses déterminations expérimentales (O'Neil et Taylor, 1967 ; Matsuhisa et al., 1979 ; Matthews et al., 1983 ; Clayton et al., 1989) ainsi que la détermination empirique par le calcul (Bottinga et Javoy, 1973) ont été entreprises. Les valeurs expérimentales de O'Neil et Taylor (1967) et Clayton et al. (1989) sont en bon accord avec les valeurs de fractionnement de Bottinga et Javoy (1973) pour une gamme de températures de 600 à 300°C. L'expression de Bottinga et Javoy (1973); $10^3 \text{Ln}(\alpha)_{\text{FK-H}_2\text{O}} = 3.13(10^6 \cdot T^{-2}) - 3.70$, a été utilisée.

- Tourmaline - H₂O

Actuellement, aucune étude expérimentale ou calcul théorique n'ont été entrepris afin de déterminer le fractionnement isotopique entre tourmaline et H₂O. Cela semble surprenant, car la tourmaline est un minéral commun des leucogranites et du cortège pegmatitique associé, elle apparaît dans les roches sédimentaires et métamorphiques, enfin c'est un minéral souvent associé aux minéralisations et en particulier d'étain-tungstène et de sulfures massifs. Par ailleurs sur la base d'études isotopiques aussi bien pour l'hydrogène (Blamart et al., 1989) que pour l'oxygène (Taylor et Slack, 1984; France-Lanord et al., 1988 ; Blamart et al. ; sous presse) la tourmaline apparaît (1) être résistante aux échanges isotopiques post-cristallisation pour l'hydrogène et (2) avoir une cinétique d'échange pour l'oxygène similaire à celle du quartz. Cela fait que la tourmaline peut être un minéral idéal pour la détermination de la composition isotopique des fluides responsables de sa cristallisation mais aussi un géothermomètre sûr, si elle est associée paragénétiqument à celle du quartz par exemple.

Dans le chapitre V, une valeur ponctuelle de fractionnement isotopique pour l'oxygène entre quartz et tourmaline est proposée ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{quartz}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{tourmaline}} \approx 2.2$ à 560°C (Blamart et al., sous presse). Afin de proposer un fractionnement isotopique, d'autres couples quartz-tourmaline ont été utilisés (Ramboz et Sheppard, données non publiées). Les températures enregistrées par les échantillons ont été déduites indépendamment à partir (1) des données microthermométriques des inclusions fluides du quartz et/ou (2) des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ sur les couples quartz-muscovite ou quartz-biotite. L'erreur dans l'estimation des températures est de $\pm 100^\circ\text{C}$ pour les échantillons 4062 et Loz48 (échantillons de granulites à inclusions de CO₂ uniquement). Pour les autres échantillons, l'erreur a été estimée à $\pm 50^\circ\text{C}$ aussi bien pour les températures dérivées des isotopes de l'oxygène sur les couples quartz-muscovite ou quartz-biotite que pour celles dérivées des données microthermométriques (voir chapitre V pour une plus longue discussion).

La variation du fractionnement en fonction de la composition chimique de la tourmaline n'a pas pu être prise en considération car l'ensemble des tourmalines utilisé, pour cette calibration empirique, appartient à la série short-dravite avec un rapport $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg}) \approx 0.5$. Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{quartz}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{tourmaline}}$ en fonction de la température ainsi que les courbes $\delta^{18}\text{O}_{\text{quartz}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{biotite}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{quartz}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{muscovite}}$ sont reportées dans la figure VI-2.

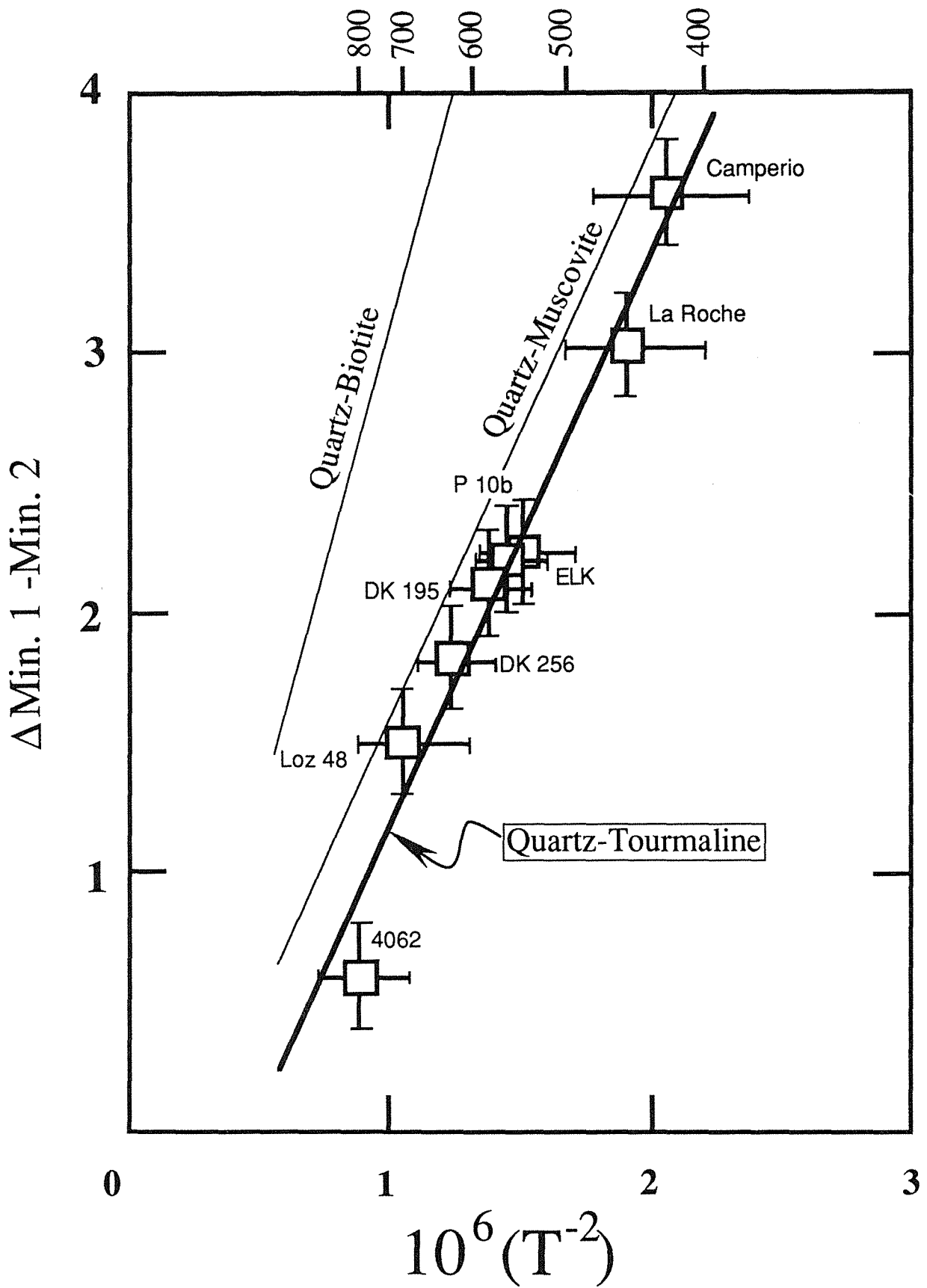


Fig. VI-2 : Diagramme $\delta^{18}\text{O}_{\text{quartz}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{tourmaline}}$ en fonction de la température. La détermination empirique de ce fractionnement est basée sur les températures de piégeage des inclusions fluides du quartz ou des températures isotopiques dérivées des couples quartz-biotite ou quartz-muscovite.

L'équation de la droite $\delta^{18}\text{O}_{\text{quartz}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{tourmaline}}$ est exprimée suivant l'équation; $\delta^{18}\text{O}_{\text{quartz}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{tourmaline}} = 2.23 (10^6 T^{-2}) - 1.07$, combinée au fractionnement quartz - H_2O , le fractionnement tourmaline- H_2O s'exprime suivant la relation; $\delta^{18}\text{O}_{\text{tourmaline}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 1.87 (10^6 T^{-2}) - 2.63$

Une précision de $\pm 0.15\%$ dans la détermination des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des minéraux implique une erreur de $\pm 30^\circ\text{C}$ à 500°C , en utilisant le couple quartz-tourmaline. Les courbes de fractionnements quartz-muscovite et quartz-tourmaline sont pratiquement parallèles ce qui implique que le fractionnement tourmaline-muscovite serait indépendant de la température.

3.1.2. Coefficients de fractionnements isotopiques de l'hydrogène entre minéraux et H_2O

- Biotite, Muscovite - H_2O

Les fractionnements isotopiques pour l'hydrogène entre biotite et H_2O ou muscovite et H_2O ont été expérimentalement déterminés entre 800 et 400°C (Suzuoki et Epstein, 1976). Ces travaux expérimentaux tiennent en compte la composition chimique des minéraux. Par ailleurs, le fractionnement muscovite-biotite est quasi-indépendant de la température. Pour cette étude, les fractionnements entre biotite- H_2O et muscovite- H_2O ont été calculés en considérant (1) les valeurs de compositions chimiques extrêmes pour chaque type de minéral (Fig. VI-3), (2) la présence de lithium qui a pour effet de diminuer les fractionnements isotopiques entre micas et eau. La relation entre le fractionnement et les rapports masse atomique/charge pour les micas donne un fractionnement $\delta\text{D}_{\text{muscovite}} - \delta\text{D}_{\text{biotite}}$ de $\approx 25\%$.

Pour des températures inférieures à 400°C , Lambert et Epstein (1980) ont proposé une courbe de fractionnement "muscovite- H_2O ". Cette courbe empirique est établie suivant l'observation des fractionnements isotopiques entre "paragonite- H_2O ", "kaolinite- H_2O " et "muscovite- H_2O " de systèmes hydrothermaux actifs et des données de Sheppard et al. (1969). Les valeurs de fractionnements proposées par ces auteurs ont été utilisées pour cette étude (Fig. VI-3). En ce qui concerne le fractionnement isotopique entre biotite- H_2O , il a été établi en considérant (1) un comportement isotopique identique à celui de la muscovite pour des températures inférieures à 400°C (2) les données expérimentales de Graham et al., (1984) concernant le fractionnement chlorite- H_2O . Les valeurs de fractionnements pour des températures inférieures à 400°C ont été reportées dans la figure VI-3.

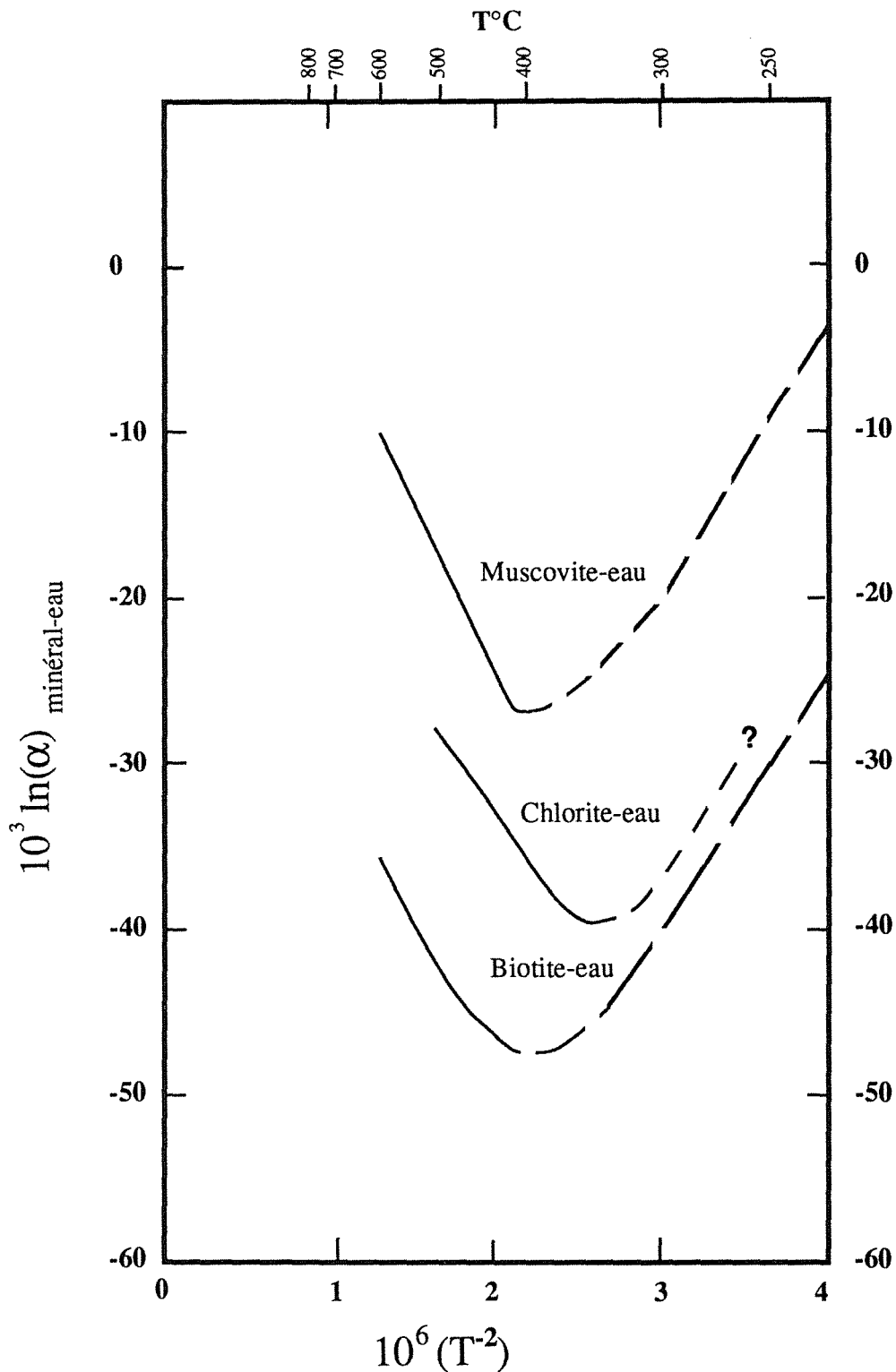


Fig. VI-3 : Coefficients de fractionnement isotopique pour l'hydrogène entre micas et eau utilisés lors de cette étude.

- Chlorite - H₂O

La détermination expérimentale du facteur de fractionnement chlorite - H₂O a été entreprise par Graham et al. (1984) à partir de chlorites alumineuses et

magnésiennes. Les fractionnements chlorite - H₂O obtenus sont de 28‰ à 500°C et probablement compris entre 20 et 40‰ pour des températures comprises entre 500 et 200°C avec une possible diminution des valeurs de fractionnement suivant la diminution de température. La courbe utilisée est présentée dans la figure VI-3.

3.2. Compositions isotopiques des fluides associés au réservoir magmatique.

Les magmas granitiques sont connus comme source potentielle de fluides, particulièrement en fin de cristallisation (e.g. Burnham, 1979). L'observation d'altération subsolidus à post-magmatique rend parfois difficile l'estimation des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et de δD primaires du magma. Cependant, l'estimation de la composition isotopique de l'oxygène du magma a pu être approchée en considérant que le quartz est le minéral le plus résistant aux échanges isotopiques post-cristallisation. La fermeture du système isotopique quartz peut être considérée comme équivalente, pour une pression de 0.20-0.34 GPa, à la température de mise en place de gP c'est-à-dire $\sim 650^\circ\text{C}$. La valeur de $\delta^{18}\text{O}$ du magma a été calculée à partir de la valeur moyenne des quartz du gP ($\sim 11\text{‰}$), à l'aide des coefficients de fractionnement, et de la composition modale du granite (Qtz $\sim 35\%$; FK + Plagio $\sim 55\%$; Bio $\sim 7\%$; Musc $\sim 3\%$).

A 650°C , un quartz de valeur de $\delta^{18}\text{O}$ de $\sim 11\text{‰}$ est à l'équilibre avec un feldspath alcalin et un plagioclase sodique de valeur $\delta^{18}\text{O}$ de 9.9‰ , une biotite de valeur de $\delta^{18}\text{O}$ de 7.3‰ et une muscovite de valeur de $\delta^{18}\text{O}$ de 9.0‰ . Ceci correspond à une composition roche totale de $\sim 10\text{‰}$. Une augmentation de 10% de la composition modale du quartz aux dépens du feldspath et du plagioclase sodique entraîne une augmentation de 0.2‰ de la valeur de $\delta^{18}\text{O}$ du magma.

Selon un modèle de fusion partielle, assimilé à une distillation de type Rayleigh, la valeur de $\delta^{18}\text{O}$ du magma est fonction (1) de la composition isotopique initiale de la roche à fondre, (2) du taux de fusion, qui dépend lui-même de la composition chimique de la roche et de sa teneur en H₂O⁺ et (3) du fractionnement isotopique entre restite et magma. Un taux de fusion de 0.15 à 0.25 est généralement avancé pour la fusion partielle de série de métagéolites (e.g. Miller, 1985). La valeur du coefficient de fractionnement entre magma et roche pélagique est plus difficile à choisir car trois constituants sont présents, la roche à fondre, le magma produit de la fusion et les restites. Sur l'observation des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des associations naturelles magma-restites, un coefficient de 1.0005 à 1.002 peut être avancé (Taylor et Sheppard, 1986). La valeur

calculée de $\delta^{18}\text{O}$ de la roche mère (25 % magma + 75 % restite) varie, pour des coefficients de fractionnements de 1.002 et 1.0005 respectivement de 8.5 à 9.15‰ donc un fractionnement roche mère-restite proche de 1.0000. Si la roche mère est représentée par les équivalents plus profonds des métapélites observées à l'affleurement, alors il est nécessaire (1) de faire appel à un processus capable de diminuer les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des métapélites avant la fusion partielle par un processus d'échange isotopique à grande échelle (Wickham et Taylor, 1985; Wickham et Taylor, 1987) (2) d'évoquer un mélange avec un magma appauvri en ^{18}O (e.g. Taylor et Sheppard, 1986). Une variation de la lithologie, plus riche en ferro-magnésiens, pourrait être une explication car la nature principalement crustale du granite est suggérée par les valeurs isotopiques de $\delta^{18}\text{O}$ et Rb/Sr (Mrini, 1985).

Cette valeur est indicative car la température de fermeture du système isotopique est subordonnée (1) aux dimensions de l'intrusion granitique, (2) à la taille des cristaux (e.g. Gilletti et Yund, 1984), mais aussi aux circulations de fluides post-cristallisations (H_2O , CO_2) et à leurs compositions isotopiques.

En ce qui concerne les valeurs de δD des fluides magmatiques, les critères de définition peuvent être la valeur de δD des fluides des quartz occlus au toit du granite principal et les valeurs de δD des biotites. Cependant il convient d'être prudent car les biotites ont subi une altération post-magmatique (augmentation de la teneur H_2O). Sur la base de certaines valeurs de δD ($-80 \pm 10\%$) et $\delta^{18}\text{O}$ des biotites, une gamme de valeur de δD , pour les fluides magmatiques, comprise entre -55 et -65 ‰ est proposée.

3.3. Compositions isotopiques des fluides associés au réservoir métapélitique.

A Walmès, les séries pélitiques (essentiellement quartz plus minéraux phylliteux) sont relativement homogènes et les variations chimiques peu contrastées (par exemple, SiO_2 varie de 62 % à 76 %, Termier et al., 1950). Par ailleurs les altérations post métamorphiques n'affectent généralement que les métapélites de la zone à andalousite et consistent en la séritisation des andalousites.

L'association minéralogique chlorite-muscovite caractérise la zone à chlorite, la transition zone à chlorite-zone à biotite ne révèle pas la disparition de la chlorite primaire par transformation en biotite et H_2O . L'absence de feldspath potassique limite sérieusement cette réaction et par conséquent la transition zone à chlorite - zone à biotite n'apparaît pas comme la source des fluides métamorphiques. Par ailleurs, les valeurs des teneurs en H_2O^+ mesurées pour

les métapélites de la zone à chlorite et à biotite ne montrent pas de diminution des teneurs en H_2O^+ qui correspondrait à une déshydratation.

Par contre le passage de la zone à biotite-zone à andalousite correspond à la disparition de la chlorite et donc à une libération de l'eau (fluide métamorphique I). Les températures relatives à ce passage ont été estimées à $550^\circ C - 600^\circ C$ (Boutaleb, 1988 ; voir chapitre V). Même, si sur le terrain, aucune zone de fusion importante n'est observée, la déshydratation des métapélites de la zone à andalousite par déstabilisation de la muscovite (fluide métamorphique II) doit être envisagée.

Les effets de la déshydratation sur les compositions isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène les roches métapélitiques sont tout à fait différents. Pour l'oxygène, ces effets sont limités car (1) les quantités d'oxygène extraites sont toujours très faibles quelques soient les quantités d'eau impliquées, (2) la déshydratation augmente les valeurs de $\delta^{18}O$ du fluide pour des températures environ supérieures à $500^\circ C$. Un fractionnement Δ (roche-fluide) de $\pm 0.6\text{‰}$ (Valley, 1986) est proposé entre métapélites et les fluides issus de la déshydratation. En considérant les valeurs de $\delta^{18}O = 13.2\text{‰}$ de la zone à andalousite comme représentative, la valeur de $\delta^{18}O$ du fluide est de 12.6‰ . Bien que dominée par la minéralogie de la roche totale, cette valeur est peu différente de la moyenne des valeurs des différents faciès métamorphiques (12.4‰).

La composition isotopique (H) du fluide métamorphique (I) a été calculée à partir des valeurs de δD des métapélites de la zone à chlorite et pour des températures de $500 - 600^\circ C$. La proportion de chlorite et de muscovite a été déterminée par RX, et a permis de (1) calculer les valeurs de δD des muscovites et des chlorites, (2) comparer les teneurs H_2O mesurées lors de l'extraction isotopique à la teneur calculée à partir des analyses microsonde des minéraux (Boutaleb, 1988). Les teneurs en H_2O^+ utilisées sont de 11.0% poids pour la chlorite et de 4.5% poids pour la muscovite. Les teneurs en H_2O^+ calculées des échantillons sont en bon accord avec les teneurs mesurées, la faible teneur en H_2O^+ de l'échantillon BN2 (tableau VI-3) est due à la forte proportion de muscovite. Par ailleurs les valeurs de δD calculées pour la muscovite et la chlorite sont respectivement de $\sim -53\text{‰}$ et -72‰ . Ces valeurs ont été utilisées pour le calcul de la valeur du fluide métamorphique (I) à Walmès qui est de $-43 \pm 5\text{‰}$ (fig. VI-4). Vu la surface limitée actuelle d'affleurement de la zone à andalousite ceci implique (1) une zone de déshydratation limitée aux pourtours du granite et par conséquent un volume

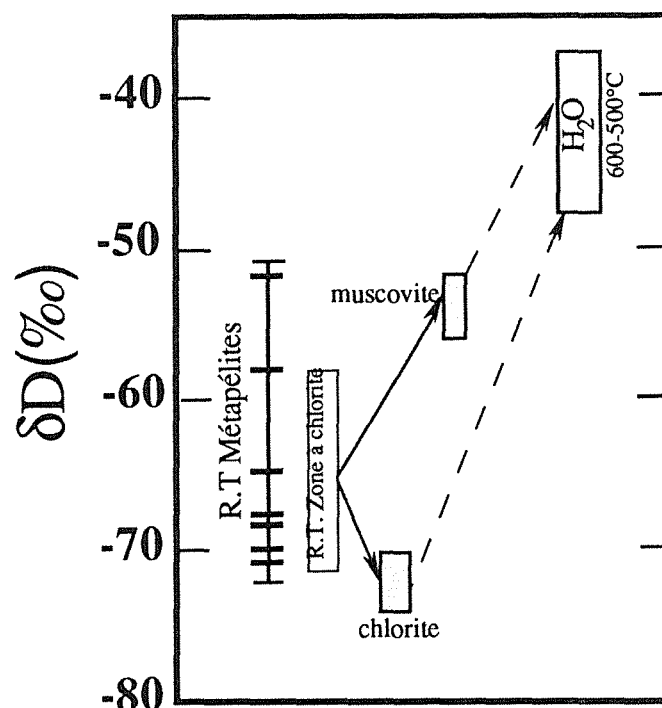


Fig. VI-4 : Valeur de δD des roches métapélitiques et valeurs des fluides métamorphiques calculées à partir des compositions isotopiques de l'hydrogène de la chlorite et/ou de la muscovite de la zone à chlorite pour des températures d'équilibre isotopique de 500 à 600°C.

de fluide métamorphique réduit ou (2) des niveaux de déshydratation plus profonds (fluide métamorphique II), plus proches de la zone source des granites.

Sur le terrain, aucune zone importante de mobilisation n'a été observée, ceci conduit à penser que la zone source n'est pas à proximité immédiate de l'emplacement actuel du granite. Une seconde déshydratation des métapélites implique des variations de la valeur de δD et de $\delta^{18}O$ des métapélites. L'effet de la déshydratation des métapélites de la zone à andalousite ($\delta D \sim -70\text{‰}$ à -65‰) sur les compositions isotopiques de l'hydrogène peut être modélisé suivant un modèle de distillation de Rayleigh (Rayleigh, 1896):

$$\delta D_f - \delta D_i = 1000 (F^{\alpha-1} - 1)$$

où δD_f et δD_i représentent la valeur de δD finale et initiale du système, F est la fraction molaire restant dans le système, α le coefficient de fractionnement eau-roche. La fraction molaire d'eau soustraite au système peut être estimée à $\sim 25\text{‰}$ et le coefficient de fractionnement isotopique pour l'hydrogène entre roche et eau à 1.020, cette valeur moyenne est justifiée par la présence dans la roche de biotite et de muscovite. La température de déshydratation a été considérée comme constante au cours du temps. Suivant ces paramètres, la

valeur de δD du système final est de $\sim -76\text{‰}$ à -71‰ . En appliquant un bilan de masse utilisant les teneurs en H_2O^+ et les valeurs de δD du système avant et après déshydratation, la composition isotopique hydrogène du fluide volatilisé est comprise entre -54‰ et -49‰ .

Les eaux issues de la déshydratation des métapélites se caractérisent par l'évolution de leurs valeurs de δD . La transition zone à biotite - zone à andalousite correspond à une première déshydratation, les fluides ont des valeurs de δD comprises entre $-43\text{‰} \pm 5$ et de $\delta^{18}O \sim 12.6 \pm 0.6\text{‰}$. L'intensification du métamorphisme et la mise en place des granites pourraient aboutir à une seconde déshydratation. Les fluides issus de cette seconde déshydratation ont des valeurs de δD et de $\delta^{18}O$ plus négatives respectivement -49 à -54‰ et comprises entre $+10$ et 12.5‰ . Ces valeurs calculées sont similaires (δD), à peu différentes ($\delta^{18}O$) aux valeurs calculées pour le fluide occlus dans les filons de quartz au toit du granite principal.

4. Compositions isotopiques des fluides des systèmes hydrothermaux (s.l.) de Walmès.

4.1 Compositions isotopiques des fluides liés aux événements hydrothermaux précoces.

4.1.1. Compositions isotopiques des fluides associés à la tourmalinisation.

La tourmalinisation intense qui affecte les roches métapélitiques du secteur d'El Karit constitue le premier événement hydrothermal qui a pu être clairement identifié. Le second est représenté par des filons de quartz enclavés au toit du granite principal au niveau du secteur de Tarmilat.

La tourmalinisation peut être très poussée jusqu'à ce que la roche ne soit plus constituée que de quartz et de tourmaline. Certains échantillons d'El Karit ont été utilisés pour la calibration du thermomètre isotopique pour l'oxygène quartz-tourmaline (voir la section 3.1. "fractionnements isotopiques"). Afin de déterminer les compositions isotopiques (H-O) des fluides liés uniquement à la tourmalinisation, des échantillons métapélitiques à quartz-tourmaline, à filonnets de quartz mais exempts de muscovitisation et de minéralisation, ont été sélectionnés.

Les valeurs de δD et de $\delta^{18}O$ du fluide en équilibre avec la tourmaline sont respectivement de -60‰ et 10.7‰ (voir Fig. VI-7) suivant les fractionnements de Blamart et al. (1989) et Blamart et al. (sous presse). Les variations des valeurs de δD et/ou $\delta^{18}O$ mesurées des quartz et tourmaline doivent être associées à un effet de la température de tourmalinisation et non pas à une

variation de la composition isotopique du fluide. En effet, la variation de composition isotopique (H-O) des quartz et des tourmalines peut correspondre à un équilibre isotopique, pour des températures de $\approx 530^{\circ}\text{C}$ (échantillons W84 Q17) et $\approx 570^{\circ}\text{C}$ (échantillons W84 Q1a). Ces températures d'équilibre isotopique sont en très bon accord avec la détermination thermométrique ($\approx 560^{\circ}$) acquise sur l'échantillon du "Musée" et indique que (1) le quartz et la tourmaline sont réfractaires aux effets dûs à la minéralisation à cassitérite et à la muscovitisation (2) l'activité hydrothermale associée à la minéralisation à cassitérite n'affecte pas les tourmalinites.

Les filonnets de quartz des échantillons W84Q1a et W84 Q17 présentent des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ légèrement supérieures aux valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des quartz des métapélites (Tableau VI-3). La formation de ces filonnets peut être contemporaine de la tourmalinisation et se réaliser à partir de fluides ayant des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ fluides identiques. Les températures isotopiques d'équilibre entre le fluide et le quartz filonien seraient alors respectivement de 530° et 510°C et indiqueraient une gamme de températures de tourmalinisation globalement comprise entre 570° et 510°C .

4.1.2. Compositions isotopiques des fluides associés aux filons de quartz enclavés dans le granite.

Le second événement hydrothermal précoce est représenté par les filons de quartz du stade Q1. Ces filons sont recirculés au stade Q2 à El Karit, enclavés au toit du granite à Tarmilat. Les valeurs de δD des inclusions fluides des filons de quartz sont de -58‰ et correspondent à la valeur isotopique des fluides occlus lors de la mise en place du granite. En effet, l'étude microthermométrique (Bennani, 1988) de ces mêmes filons de quartz atteste de la présence de deux générations d'inclusions fluides. La première, piégée antérieurement à la mise en place du granite est largement décrépitée lors du réchauffement induit par celui-ci. La seconde génération ne présente (1) aucune trace de décrépitation et (2) a un remplissage vapeur (0.2 à 0.3) inférieur à celui des inclusions fluides de la première génération (0.3 à 0.45). Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ du fluide ont été calculées à partir des températures de piégeages ($>500^{\circ}\text{C}$) des inclusions fluides "secondaires". Ces températures sont à considérer comme minimales car la décrépitation de la première génération atteste de températures supérieures. Pour cette raison, une gamme de températures de 500 à 600°C a été choisie, ce qui correspond à des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ respectivement de 9 à 10.5‰ (voir Fig. VI-7).

Les fluides anté-minéralisations d'El Karit et de Tarmilat présentent des valeurs de composition isotopique similaires. Ces fluides ont circulé pour une

relative de mise en place de leur système filonien, les secteurs d'El Karit, d'Assouel et de Tarmilat présentent des valeurs de δD des inclusions fluides (quartz-cassitérite-béryl) et des minéraux associés (muscovite \pm phlogopite) communes. Tout d'abord, les valeurs de δD des inclusions fluides du quartz du stade Q2 (Fig. VI-5) sont similaires ($\delta D_{I.F.} \approx -40\text{‰}$) pour les trois secteurs étudiés. Ce stade correspond à El Karit à la minéralisation principale à cassitérite. Les valeurs de δD des inclusions du quartz des filons Q1 encaissés dans les schistes du secteur d'El Karit et minéralisés au stade Q2 sont de $\approx -40\text{‰}$ (Fig. VI-5 et VI-6). Des valeurs de δD similaires (Tableau VI-5) ont été trouvées pour les inclusions fluides du quartz des filons quartzeux du stade Q2, des secteurs de Tarmilat (échantillon T42-85) et d'Assouel (échantillons Q-112 ; QAs45). Ceci indique qu'un fluide de composition identique ($\delta D \approx -40\text{‰}$) a circulé aussi bien dans l'encaissant schisteux que dans le bâti granitique. Ce stade Q2 correspondrait aussi à la minéralisation principale à cassitérite-muscovite à El Karit. Les valeurs de δD des inclusions fluides de la cassitérite et du béryl sont de $\approx -31\text{‰}$ et pour les muscovites associées de -60‰ .

Des valeurs de δD inclusions fluides du même ordre de grandeur ($\delta D \approx -25\text{‰}$) ont été mesurées pour de rares échantillons de quartz du stade Q2 et indiquent que certains filons ont pu piéger le fluide lié à la minéralisation. Il y a donc, tout d'abord, une augmentation des valeurs de δD fluides entre le piégeage du fluide dans les filons de quartz et le piégeage du fluide dans la cassitérite et/ou le béryl. Ensuite, les valeurs de δD des muscovites associées, combinées aux valeurs δD des inclusions fluides dans la cassitérite et/ou béryl du secteur d'El Karit sont compatibles avec un équilibre isotopique pour une température de $\approx 420^\circ\text{C}$. Des températures similaires ont été déduites de l'étude microthermométrie (Boutaleb, 1988) ou de l'utilisation du thermomètre "muscovite-paragonite" (voir aussi chapitre V). Les valeurs de δD des muscovites du stade Q2 de Tarmilat et d'Assouel sont homogènes respectivement -60‰ (échantillon T42-W85) et -62‰ (échantillon Q112). Ces valeurs, combinées à la valeur δD inclusions fluides de la cassitérite (échantillons T39A, $\delta D = -76\text{‰}$) indiquent un déséquilibre isotopique, alors qu'en utilisant les valeurs de δD des inclusions fluides du quartz (échantillon T42-W85) les températures calculées sont de $\approx 520^\circ\text{C}$ ou $\approx 280^\circ\text{C}$ (voir courbe de fractionnement). En considérant les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ du couple quartz-cassitérite la température d'équilibre isotopique pour l'hydrogène peut être contraint. Les valeurs de fractionnement quartz-cassitérite sont de 8 et 8.5‰ . Les températures calculées suivant la calibration empirique d'Alderton (1989) sont respectivement de 350 et 330°C . Ces températures doivent être considérées

comme minimales car le fractionnement quartz-cassitérite proposé par Alderton est basé sur les températures d'homogénéisation des inclusions fluides de la cassitérite et du quartz et non pas sur les températures de piégeage des inclusions fluides. En combinant, la valeur ponctuelle (6.5‰ à 450°C) proposée par Blamart et al., (sous presse) et en supposant un fractionnement nul pour des températures infinies, les températures d'équilibre isotopique seraient de $\approx 400^\circ\text{C}$ pour un fractionnement de 8‰ et de 380°C pour un fractionnement de 8.5‰. L'augmentation de $\approx 50^\circ\text{C}$ des températures isotopiques, correspondant à la différence entre la température d'homogénéisation et la température de piégeage des inclusions fluides d'un système $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ (10% poids) à une pression fluide de $\approx 0.1\text{GPa}$. Des températures d'équilibre isotopique pour l'oxygène de 400 et 380°C ($\pm 30^\circ\text{C}$) respectivement pour la cassitérite de Tarmilat et d'Assouel confirmeraient les températures de piégeage des inclusions fluides de la cassitérite au moins pour le secteur d'Assouel (420 à 380°). Pour le secteur de Tarmilat, il semble difficile de proposer une gamme de températures pour la minéralisation "Q2" car (1) la géométrie du réseau filonien Q2 est similaire à la géométrie du réseau filonien Q4, ce qui favoriserait les circulations fluides du stade Q4 et par conséquent des "rééquilibrages isotopiques" (2) des figures de décrépitations pour certaines inclusions fluides de la cassitérite sont observées par Bennani (1988), et indiquent des périodes de réchauffement qui peuvent modifier les équilibres ou les compositions isotopiques et chimiques. Cependant, si l'on considère une température de minéralisation de l'ordre de 400°C basée sur le fractionnement quartz-cassitérite et les données microthermométriques, la valeur de δD du fluide en équilibre avec la muscovite est $\approx -32 \pm 2\text{‰}$. Cette valeur est similaire à la valeur de δD des fluides occlus dans les cassitérites d'El Karit mais n'exclut pas l'existence d'un fluide, lors du dépôt du quartz, de valeur de δD -43‰ . L'ambiguïté vient du fait que la muscovite peut être à l'équilibre isotopique à 520°C ou 280°C avec un fluide à -43‰ ou alors à $\approx 400^\circ\text{C}$ avec un fluide à -32‰ qui est une température plus raisonnable. Même si la trace du fluide de composition isotopique à $\approx -32\text{‰}$, associée à la minéralisation du stade Q2 n'est pas directement accessible, l'uniformité des valeurs de δD des muscovites suggère sa présence et son association au dépôt de la cassitérite. Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ de cassitérite permettent de calculer la composition isotopique du fluide lors du dépôt de celle-ci.

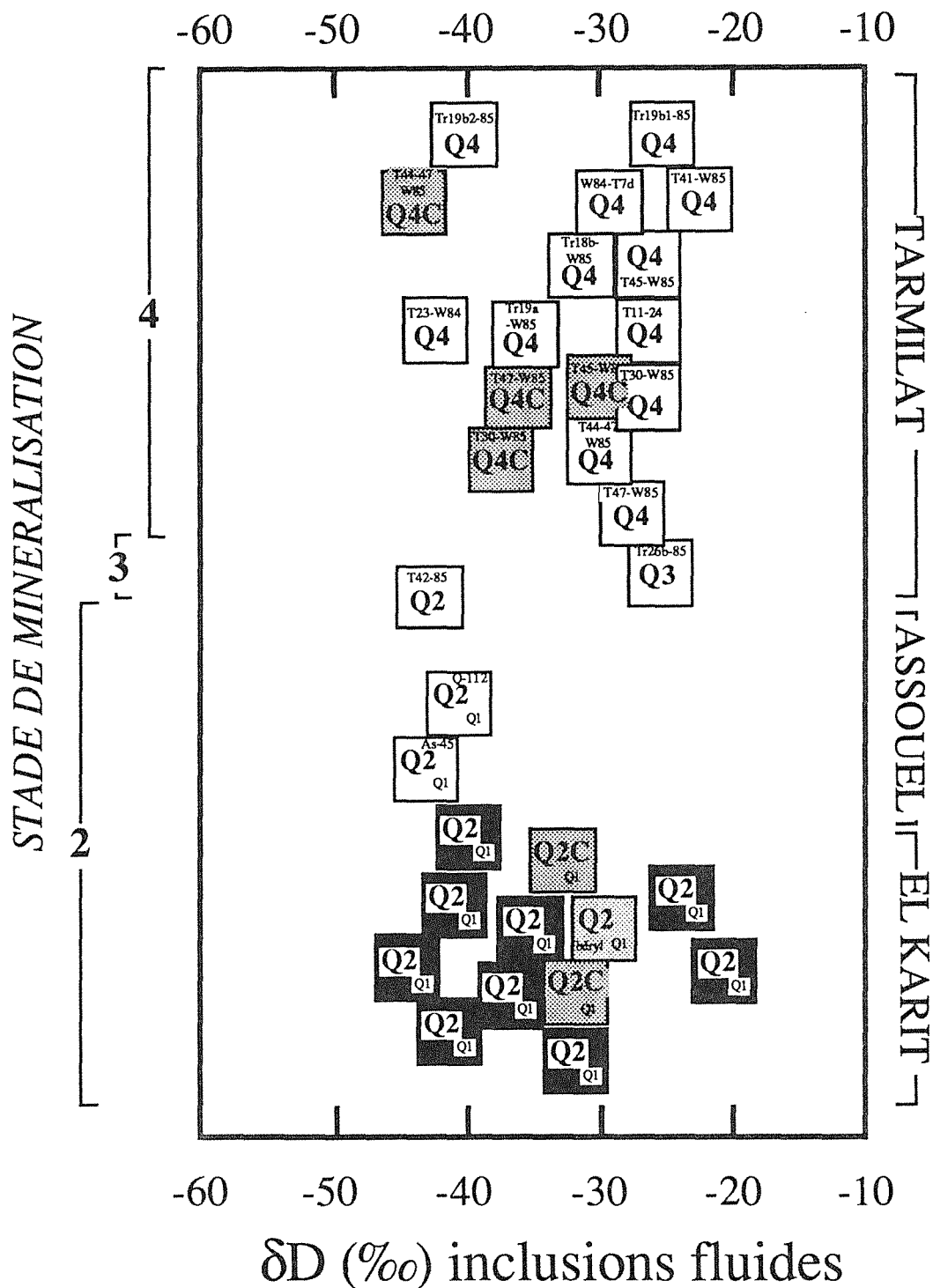


Fig. VI-6 : Valeur de δD des fluides occlus dans les filons de quartz et/ou dans la cassitérite ou le béryl suivant leur stade d'appartenance (Q2-Q3-Q4) et de leur localisation.(El Karit, Assouel et Tarmilat).

Pour des températures de minéralisation indépendamment établies (études microthermométriques, thermométrie chimique), de l'ordre de 420°C à El Karit, 380° à Tarmilat et 400° à Assouel, les valeurs de $\delta^{18}O$ des fluides sont comprises entre 7.2 et 8.0‰. L'étalement des valeurs mesurées de $\delta^{18}O$ des

quartz peut être interprété comme dû à un effet de température à partir d'une composition isotopique oxygène constante dans le temps du fluide minéralisateur. Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des quartz les plus élevées ($\approx 15\text{‰}$) correspondraient alors à des températures de l'ordre de 350°C . Une seconde interprétation possible consiste à dire que l'étalement des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ reflètent des variations de composition isotopique du fluide. Cependant, il semble difficile de déterminer la gamme de valeur de composition isotopique de l'oxygène pour les filons de quartz Q2 avant leur minéralisation à cassitérite.

Le stade Q2 des secteurs d'El Karit, Assouel et Tarmilat se caractérise par des valeurs δD inclusions fluides des quartz $\sim -40\text{‰}$, des cassitérites $\sim -32\text{‰}$, des muscovites $\sim -60\text{‰}$ et $\delta^{18}\text{O}$ cassitérite $\sim 4.6\text{--}5.3\text{‰}$. L'ensemble de ces valeurs suggère (1) un changement de la valeur de δD du fluide, les fluides associés au dépôt de la cassitérite étant plus lourds d'environ 10‰ que le fluide piégé dans les filons de quartz circulés antérieurement à la minéralisation (2) des températures de minéralisation à cassitérite similaires aux trois secteurs étudiés, c'est à dire $\sim 420^\circ\text{C}$ à El Karit, $\sim 380^\circ\text{C}$ à Tarmilat et $\sim 400^\circ\text{C}$ à Assouel, (3) que les valeurs de δD ne semblent pas enregistrer l'influence de la nature de l'encaissant.

4.2.2 "Le stade Q3"

Pour le stade Q3, qui n'a pu être "reconnu" qu'à Tarmilat, la similitude des valeurs de δD muscovites, $\delta^{18}\text{O}$ des quartz et des cassitérites, des températures qui en découlent et à l'opposé la différence des valeurs de δD I.F. des quartz Q2 et des quartz Q3 impliquent (1) qu'au moins certains filons de quartz du stade Q2 n'ont pas enregistré isotopiquement (H) l'événement hydrothermal Q3 (2) qu'il n'y a pas globalement de changement de la composition isotopique (H-O) entre le dépôt de la cassitérite du stade Q2 et les circulations du stade Q3 (3) que l'origine du fluide des circulations du stade Q3 de Tarmilat est identique à la nature du fluide responsable des minéralisations du stade Q2 à El Karit-Assouel-Tarmilat.

Les caractéristiques isotopiques des fluides responsables de la minéralisation du stade Q2 et Q3 sont à mettre en parallèle avec les caractéristiques microthermométriques de ces mêmes fluides. En effet, Bennani (1988) note que les compositions et les densités globales des fluides secondaires (post-décroissance) occlus dans la cassitérite du stade Q2 sont identiques à celles trouvées dans la cassitérite du stade Q3. Même si la cassitérite du stade Q3

résulte du remaniement de la cassitérite Q2 ceci confirmerait l'unicité du fluide responsable des minéralisations à cassitérite des stades Q2-Q3.

4.2.3 "Le stade Q4"

Le stade Q4 qui représente l'événement principal de minéralisation à Tarmilat se caractérise par des valeurs de δD inclusions fluides des quartz uniformes, autour d'une valeur moyenne de -30 ‰ (Fig. VI-6). Les valeurs de δD des inclusions fluides des cassitérites sont systématiquement inférieures aux valeurs de δD des quartz hôtes. Cette différence de la valeur de δD d'environ 10 ‰ indique que la précipitation de la cassitérite s'effectue lors du changement de composition isotopique du fluide. Ces variations ont été enregistrées par certains filons Q4. En effet, deux valeurs de δD inclusions fluides du quartz ($\delta D \approx -40 \text{ ‰}$) diffèrent significativement de la valeur moyenne de $\approx -30 \text{ ‰}$. Ces valeurs correspondent pour l'une, à un échantillon du stade Q4 "tardif" (échantillon TR19B2-85) et pour l'autre, à un échantillon (T23-84) à quartz-phlogopite (\pm muscovite). Les valeurs de δD des inclusions fluides du quartz et δD de la phlogopite donnent une température de 450°C en utilisant les fractionnements de Suzuoki et Epstein (1976). Cette température, supérieure à la température de piégeage des inclusions fluides (Bennani, 1988), est cependant tout à fait similaire à celles déterminées pour le stade de minéralisation du stade Q2 d'El Karit. La modification isotopique postérieure à la cristallisation de la phlogopite par un fluide plus léger impliquerait une forte augmentation de la température (par exemple si δD fluide = -50 ‰ alors la température est de $\approx 600^\circ\text{C}$). Une modification par un fluide plus lourd (par exemple si δD fluide $\approx -30 \text{ ‰}$) impliquerait un fractionnement suivant l'exemple choisi, de 37 ‰ . Un tel fractionnement est supérieur d'environ 10 ‰ au fractionnement phlogopite-eau (Suzuoki et Epstein, 1976), et pour une température de 400 à 450°C impliquerait un déséquilibre isotopique.

Une muscovite associée au stade Q4 donne une valeur de δD très négative ($\delta D = -85 \text{ ‰}$). La valeur de composition isotopique à l'équilibre du fluide est de -75 , -55 et de -70 ‰ respectivement pour des températures de 600 - 400 et 300°C . Des fluides aussi négatifs, qui pourraient être à l'équilibre avec cette muscovite, ne sont pas connus Q4 et cadrent mal avec l'ensemble des données obtenues.

Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ mesurées des quartz des filons Q4 (Tableau VI-5) sont légèrement supérieures d'environ 0.5 ‰ aux valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ correspondant aux stades précédents. Les températures isotopiques oxygène déduites des couples quartz-cassitérite ou quartz-wolframite (Landis et Rye, 1974) sont

respectivement de 410°C (échantillon T30-85) et de 210°C. (échantillon T45-W85). Pour le premier échantillon la température isotopique est en bon accord avec (1) la gamme de températures de piégeage des inclusions fluides (360 à 300°C) aux erreurs près (Bennani, 1988 ; Blamart et al., sous presse) (2) la température de minéralisation à cassitérite d'El Karit et d'Assouel pour le stade Q2. Pour le second échantillon les températures isotopiques peuvent être inférieures de plus de 100°C à la température de piégeage des inclusions fluides. Cette différence significative peut être due à (1) une modification de la valeur de $\delta^{18}\text{O}$ du quartz et/ou de la wolframite par les circulations du stade Q4 dont les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ quartz sont du même ordre de grandeur que celle de l'échantillon étudié, (2) des valeurs de fractionnement erronées. Cependant, il est à noter que la gamme de températures de l'événement à quartz-cassitérite est supérieure à celle de l'événement quartz-wolframite.

Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ du fluide ont été calculées à partir des températures de piégeage des inclusions fluides (Bennani, 1988) (Tableau VI-5), des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ quartz, cassitérite ou wolframite. Ces valeurs sont globalement comprises entre 7.3 et 3.0 ‰. A 300°C la valeur de $\delta^{18}\text{O}$ du fluide respectivement calculées à partir de la valeur de $\delta^{18}\text{O}$ du quartz, de la cassitérite et de la wolframite est, 5.3 ; 7.4 ; 4. Ceci suggère une diminution de la valeur de $\delta^{18}\text{O}$ du fluide depuis le dépôt de la cassitérite à celui de la wolframite.

Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des fluides les plus élevées du stade Q4 présentent des valeurs similaires à celles des fluides du stade Q3, les valeurs de δD inclusions fluides du quartz étant par ailleurs identiques, impliquerait une continuité des compositions isotopiques (O-H) des fluides associés au dépôt du quartz entre la fin du stade Q3 et le début du stade Q4. Cependant, les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ calculées indiquent clairement une diminution progressive, à valeur de δD de la composition isotopique de l'oxygène du fluide.

4.2.4 "Les stades Q5-Q6"

Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ (13.4-15.2‰) des quartz du stade Q5 et Q6 à Tarmilat sont légèrement supérieures aux valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des stades précédents (Tableau VI-5). Une valeur de $\delta^{18}\text{O} = + 24.6$ a été mesurée. Les valeurs de δD des inclusions fluides du quartz sont similaires aux valeurs $\delta\text{D}_{\text{I.F.}}$ du stade Q4. Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des fluides du stade Q5 seraient de ≈ 2 ‰ pour une température de piégeage des inclusions fluides de 200-250°C (Bennani, 1988) et de ≈ -2 . à ≈ -5 ‰ pour des températures de piégeages de 160°C. La diminution des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ calculées du fluide, déjà observée lors du stade Q4, est nettement exprimée pour le stade Q6 (Fig. VI-7). Les valeurs de δD et

de $\delta^{18}\text{O}$ acquises pour le stade Q6 sont compatibles avec une origine purement météorique du fluide ayant circulé pour l'événement hydrothermal stérile. En effet, les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et de δD se corrélaient suivant l'équation des eaux météoriques modernes ($\delta\text{D} = \delta^{18}\text{O} + 10$; Craig, 1961). Les valeurs de $\delta\text{D} \sim -30\text{‰}$ et corrélativement de $\delta^{18}\text{O} \sim -5\text{‰}$ caractérisent l'eau météorique hercynienne à Walmès, lors du stade Q6.

4.3. Récapitulatif sur les compositions isotopiques (H-O) des fluides des systèmes hydrothermaux de Walmès.

Trois phases hydrothermales majeures, à rattacher (1) à la tourmalinisation des métapélites, (2) aux minéralisations des stades Q2-Q3-Q4 et (3) aux circulations "stériles" des stades Q1-Q5-Q6, constituent l'ossature de l'hydrothermalisme de Walmès. Les valeurs de δD et de $\delta^{18}\text{O}$ des fluides impliqués dans l'ensemble des différentes circulations hydrothermales sont données dans la Figure VI-7.

En ce qui concerne les fluides liés à la tourmalinisation (phase I), ceux-ci présentent des valeurs de δD très différentes de celles associées aux événements stériles (à l'exception du stade Q1) et/ou aux minéralisations mais similaires (1) aux fluides associés au réservoir magmatique et (2) au réservoir des fluides métamorphiques de la déshydratation de la zone à andalousite. Une origine météorique de ce fluide peut donc raisonnablement être écartée. L'attribution d'une origine magmatique et/ou métamorphique des fluides de la tourmalinisation est problématique. D'après la chronologie de mise en place des différents événements magmatiques, le "candidat" le plus probable est le granite d'El Karit. Sa surface à l'affleurement est extrêmement restreinte (inférieure à 1000 m²), son caractère plus "basique" que le granite principal ne favorise pas des concentrations élevées de bore dans le magma résiduel, mais par contre, favorise des températures de mise en place supérieures à celles du granite principal, et par conséquent une déshydratation poussée de métapélites de la zone à andalousite. La tourmalinisation des métapélites peut être interprétée comme l'effet conjugué d'une mobilisation (dissolution) certes localisée au secteur d'El Karit, de tourmalines sédimentaires des séries métapélitiques ou de bore contenu dans les argiles des sédiments, sous l'apport de chaleur lié à la mise en place du granite d'El Karit. La fraction massique en B₂O₃ de la phase aqueuse serait de 0.005 à 0.010 respectivement pour des températures de 500-600°C (Weisbrod et al., 1986). L'origine du fluide est qualifiée de magmato-métamorphique.

Les valeurs de compositions isotopiques des filons de quartz enclavés au toit du granite principal postérieurement à la tourmalinisation, indiquent que la nature et la source des fluides ne doivent pas être très différentes de celles de la tourmalinisation. Ceci pourrait indiquer que la déshydratation des métapélites est toujours un processus de libération d'eau et une source non négligeable de fluides associée à la mise en place du granite principal. L'incorporation des filons de quartz au toit du granite favoriserait l'hypothèse d'une participation de fluides magmatiques et de fluides issus de la déshydratation des métapélites, peut être à des niveaux structurellement différents. Cette hypothèse est supportée par les données des compositions chimiques des inclusions fluides (Bennani, 1988). Les teneurs des volatils (CO_2 CH_4 N_2 , 3 à 10 moles%) et des sels (1.6 à 1.2 moles% équivalent NaCl) piégés dans la phase fluide globale ne sont pas négligeables et décroissent depuis la première génération (décrépitée) jusqu'à la seconde génération (non décrépitée). La présence d'azote et, les teneurs en sels qui ne sont pas typiquement des teneurs de saumures magmatiques, peuvent indiquer une origine mixte des fluides piégés à l'interface granite-schistes. La composition isotopique globale des fluides de cette phase I apparaît homogène dans le temps et dans l'espace, malgré la différence de composition chimique entre le granite d'El Karit et le granite principal.

La phase II se caractérise par une évolution des valeurs de δD et de $\delta^{18}\text{O}$ des fluides. Ceci correspond globalement à une augmentation des valeurs de δD et une diminution des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$. Au sein d'un même stade, l'événement de minéralisation à cassitérite est toujours précédé d'un événement "stérile" à quartz. Le stade Q2 débute par la formation des filons de quartz à Tarmilat-Assouel ou par la recirculation des filons Q1 à El Karit.

Les valeurs de δD et de $\delta^{18}\text{O}$ des fluides du stade Q2 imposent certaines conditions, parfois contradictoires, sur l'origine des fluides; qui sont les suivantes;

- les fluides associés aux filons de quartz ne dérivent pas des métapélites sans faire appel à un découplage des valeurs de δD et de $\delta^{18}\text{O}$ car les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des métapélites sont supérieures aux valeurs $\delta^{18}\text{O}$ des filons de quartz;

- les fluides responsables de la minéralisation à cassitérite (béryl et muscovite) ne sont pas purement d'origine magmato-métamorphique car les valeurs de δD des fluides occlus dans les cassitérites, les béryls et en équilibre isotopique avec les muscovites et ne représentent pas une combinaison des fluides précédemment cités, ceci implique l'entrée dans le système de fluides plus lourds pour l'hydrogène;

-Les fluides des filons de quartz d'El Karit peuvent être ceux des fluides issus de la première déshydratation des métapélites à condition que les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des filons de quartz soient héritées du stade Q1.

La nature et l'origine des fluides des premières circulations peuvent être interprétées de manières différentes, mais un mécanisme de mélange de fluides (1) magmatique, (2) métamorphique et (3) météorique doit intervenir pour expliquer les valeurs de δD liées à la minéralisation. Les fluides météoriques, qui ont été clairement identifiés pour le stade Q6 ($\delta\text{D} \sim -30\text{‰}$) ont peut être des valeurs légèrement supérieures pour le stade Q2 car des valeurs de δD de ~ -21 à -24‰ ont été trouvées.

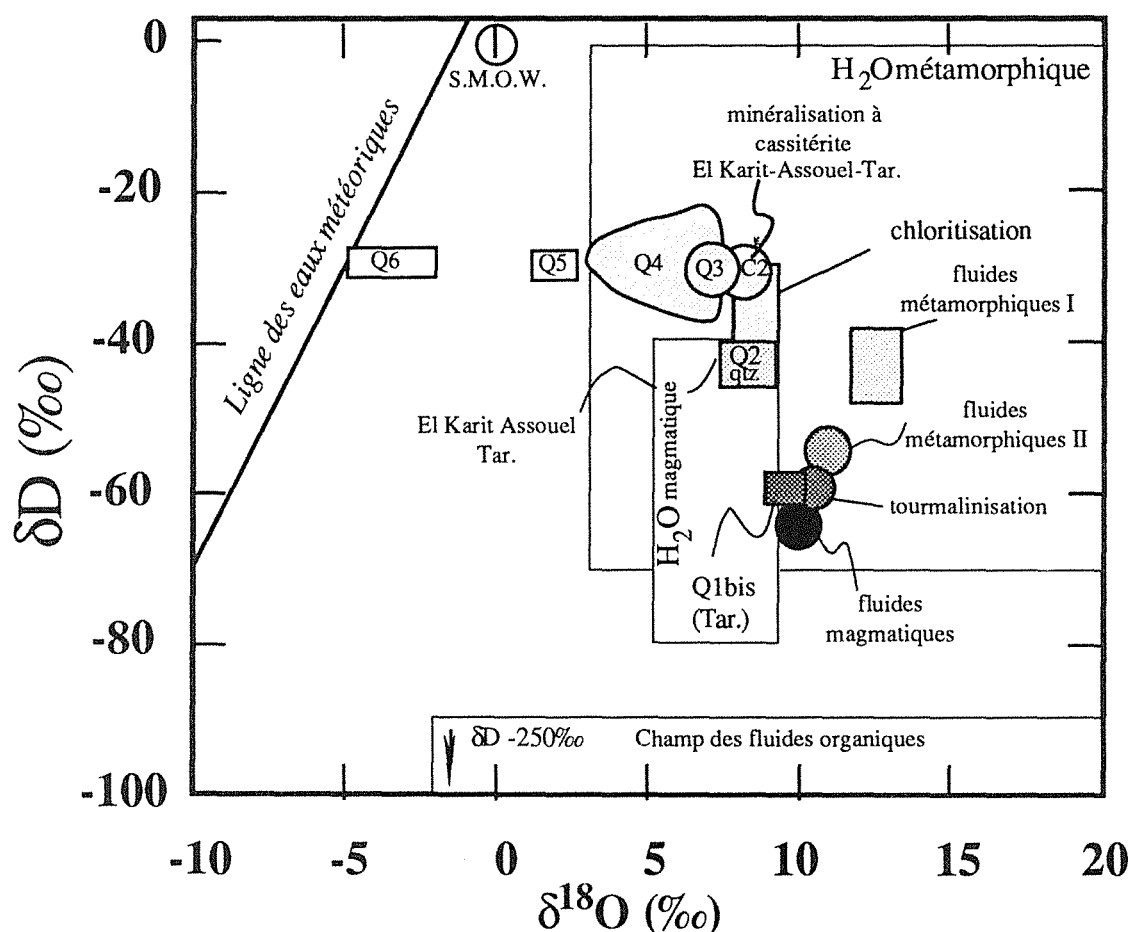


Fig. VI-7 : Compositions isotopiques (H-O) des fluides magmatiques, métamorphiques (I et II), de la tourmalinisation, des circulations stériles et de minéralisations des différents stades (Q1 à Q6).

Deux interprétations peuvent être avancées quant à l'origine de ces fluides

-si le fluide associé aux filons de quartz Q2 provient de la première déshydratation des métapélites alors, (1) le mélange de ce fluide avec un fluide d'origine météorique coïnciderait à la précipitation de la cassitérite, du béryl et de la muscovite, (2) les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ du fluide minéralisateur sont

tamponnées par l'encaissant métamorphique ou quartzeux (3) le régime des pressions passe d'un régime lithostatique à un régime hydrostatique (4) la mise en place des granites porphyriques réactive la déshydratation des métapélites;

-si le fluide associé aux filons de quartz Q2 provient du mélange de fluides d'origine magmato-métamorphique et météorique alors, (1) le fluide météorique rentre très précocement dans le système sous une pression lithostatique (2) le mélange des fluides ne coïncide pas avec la minéralisation à cassitérite (3) un second mélange est nécessaire (4) la mise en place des granites porphyriques n'affecte pas les métapélites.

La première interprétation apparaît comme la plus probable pour des raisons de pression et de compositions chimiques des inclusions fluides. En effet, le mélange de fluides météoriques et de fluides magmato-métamorphiques nécessite que la pression hydrostatique soit supérieure ou égale à la pression lithostatique. La pression de mise en place du granite principal est de l'ordre de 0.2-0.3GPa (Bennani, 1988) et celle des fluides piégés dans les filons de quartz estimée entre 0.12 et 0.15 GPa (Boutaleb, 1988), cette différence est incompatible avec un mélange précoce de fluides même pour une légère chute de pression entre la mise en place et les circulations fluides. Par ailleurs les compositions chimiques des fluides occlus dans la cassitérite de Tarmilat enregistrent, lors de leur dépôt, une diminution de la proportion des volatils, de très faibles teneurs en sels et une augmentation du rapport CO_2/CO_2+CH_4 ce qui correspond à une dilution par un fluide aqueux et oxydant, typique de fluide météorique. Le stade Q2 apparaît comme un stade charnière où les circulations météoriques oxydantes catalysent le dépôt de la cassitérite. L'ampleur des minéralisations n'étant liée qu'à la facilité qu'ont les fluides à circuler et à se mélanger.

A partir du stade Q3, les données isotopiques font apparaître que le système hydrothermal est de plus en plus dominé par des fluides d'origine météorique, car les valeurs de $\delta^{18}O$ des fluides diminuent globalement pour des valeurs constantes de δD des fluides occlus dans le quartz. Dans le détail, le dépôt des minéralisations s'effectue toujours lors d'une augmentation des valeurs de $\delta^{18}O$ du fluide et d'une légère diminution des valeurs de δD . Une nouvelle fois, le fait que les valeurs de $\delta^{18}O$ des fluides minéralisateurs soient plus lourdes que les fluides du dépôt à quartz implique un mélange de fluides d'origines différentes. Si l'origine météorique des fluides associés au dépôt des filons de quartz peut être avancée, le fluide relatif aux dépôts des minéralisations peut être d'origine magmato-métamorphique ou issu de la première déshydratation de métapélites

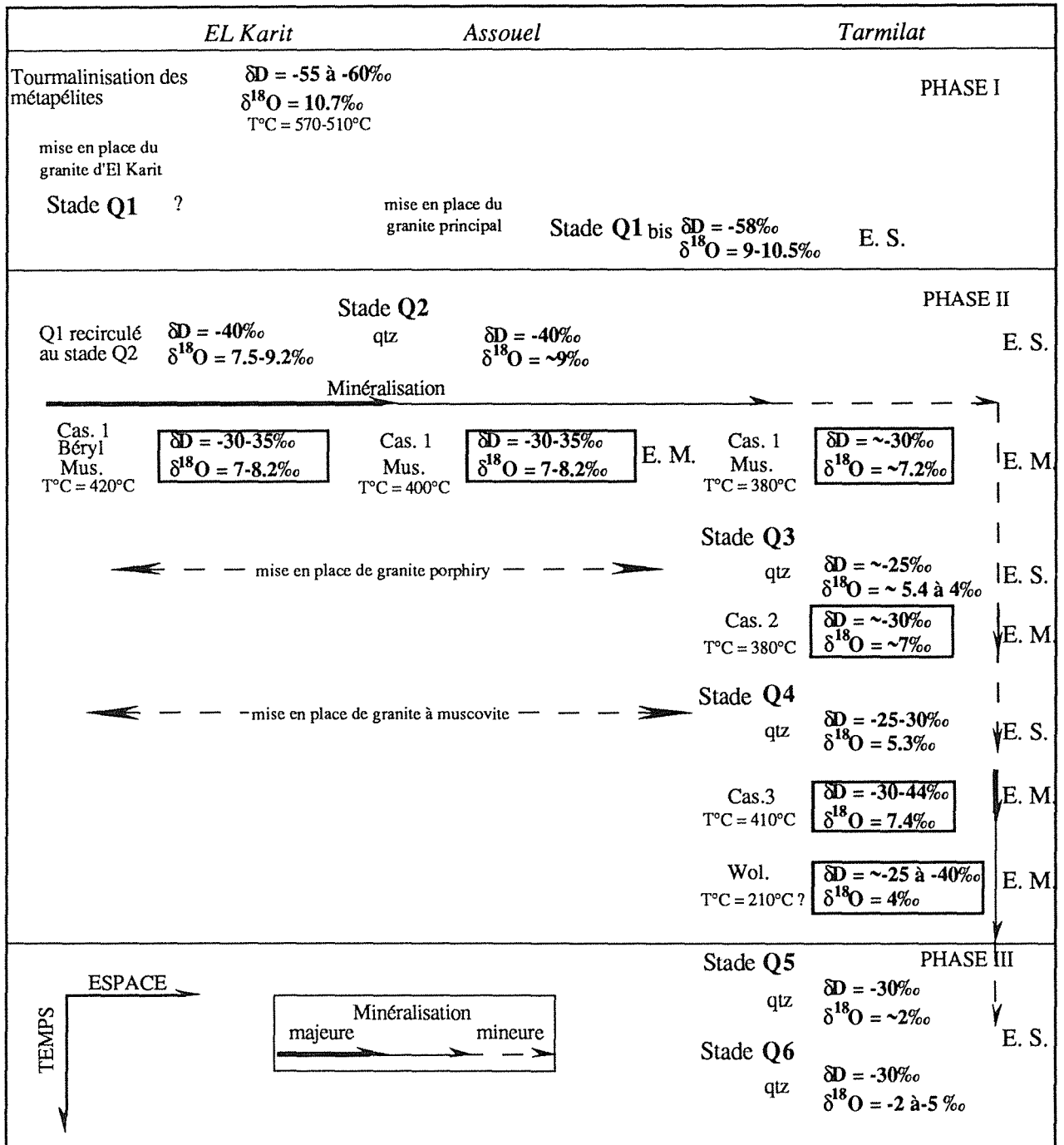


Fig. VI-8 : Evolution des valeurs de $\delta D/\delta^{18}O$ dans le temps et dans l'espace des différents fluides responsables des minéralisations à cassitérite et/ou wolframite (événement minéralisateur; E.M.), du dépôt des filons de quartz (événement stérile; E. S.) ayant circulés à Walmès.

Cependant, les valeurs de δD sont comprises dans une gamme de valeurs relativement restreinte, gamme qui correspond à celle des fluides issus de la première déshydratation des métapélites. Par ailleurs la mise en place de granites porphyriques au sud du massif de Walmès, contemporaine des

minéralisations des stades Q3 et Q4, est un facteur favorable à la déshydratation de métapélites. Ces granites ne seraient pas directement responsables de la minéralisation mais interviendraient comme source de chaleur nécessaire aux circulations fluides. Les caractères isotopiques tranchés relevés des différents fluides du stade Q4 ont aussi été décrits par Boutaleb (1988) et Bennani (1988) mais sur la base de leur étude microthermométrie. En effet au cours des circulations principales Q4 (phase II), la composition globale des fluides évolue de manière similaire. Les fluides se diluent durant la phase de circulation, les teneurs en CO₂ N₂ et CH₄ diminuent, par contre celle de H₂O augmente, il s'agit encore d'une dilution par un fluide aqueux. La cassitérite et/ou la wolframite se déposent lors de cette dilution, ce qui correspondrait en fait à une phase de mélange de fluides. Au début de chaque stade la saturation en silice du fluide est atteinte (dépôt de quartz) puis diminue jusqu'à la sous-saturation (dissolution de certaines des gangues quartzieuses). Le dépôt du quartz se réalise en milieu plus réducteur que celui de la minéralisation sous des conditions fO₂ fluides équivalentes aux tampons NiNiO et QFM. Le caractère plus oxydant des fluides associés au dépôt de la cassitérite et/ou de la wolframite s'accorde bien avec la présence de fluide d'origine météorique dans le fluide minéralisateur.

Lors de la phase III, et particulièrement pour le stade Q6, l'origine météorique du fluide est certaine, pour le stade Q5 elle l'est aussi probablement. Le caractère stérile de cette dernière phase proviendrait de l'arrêt des circulations fluides d'origine métamorphique et/ou de son mélange avec le fluide météorique. L'arrêt des circulations fluides métamorphiques correspond à l'arrêt du magmatisme à Walmès.

La nature du magmatisme impliqué n'est pas un facteur de concentration métallique. L'activité magmatique polyphasée est une source de chaleur indispensable à (1) la libération de fluides métamorphiques (2) à sa réactivation (3) aux variations des pressions lithostatique et hydrostatique (4) à la mise en circulation des systèmes convectifs capables de mélanger des fluides d'origines différentes.

4.4. Compositions isotopiques des fluides (O-H) associés aux altérations hydrothermales des différents faciès granitiques de Walmès.

Au sein du pluton de Walmès deux types majeurs d'altérations sont à distinguer, d'une part la muscovitisation de ceux-ci et d'autre part l'hydratation et/ou la chloritisation des biotites des granites. Ces deux altérations nécessitent l'apport de fluides aqueux et impliquent l'ouverture du système granitique à un moment donné de son histoire.

Pour les biotites, les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ varient de 8.6‰ (ELK) à 5.6‰ (A61) ce qui représente une variation de 3‰, par ailleurs ces valeurs diminuent globalement suivant la chronologie de mise en place du faciès auxquelles elles appartiennent. Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des muscovites respectives varient elles aussi du même ordre de grandeur (G15=8.9‰; AS2=12.1‰). Les valeurs de composition isotopique des fluides en équilibre avec les biotites et les muscovites des trois faciès ont été calculées en utilisant les facteurs de fractionnement minéraux-eau (Bottinga et Javoy, 1973)

L'augmentation conjointe des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des biotites et des muscovites du γP , mais aussi leurs gammes respectives de valeur de $\delta^{18}\text{O}$, peuvent être expliquées, par (1) une variation de la température et/ou (2) une variation de la composition isotopique du fluide. L'effet conjugué de la variation de la température et de la composition isotopique du ou des fluides sur les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des micas peut être traité simultanément par l'utilisation d'un diagramme $\delta_{\text{M1}} - \Delta_{\text{M1-M2}}$. (e.g. Gregory et Criss, 1986). Dans la figure VI-9 ont été reportées les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ muscovites en fonction du fractionnement $\Delta_{\text{Musc-Bio}}$. Dans ce diagramme, les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des muscovites augmentent suivant l'augmentation de $\Delta_{\text{Musc-Bio}}$. Les températures, pour chaque échantillon, sont données par les valeurs de fractionnement ($\Delta_{\text{Musc-Bio}}$) et correspondent aux lignes verticales dans figure VI-9. Les températures calculées, à partir des fractionnements observés, sont comprises entre 550-520 (G15-G19) et 310°C (AS2). Par ailleurs les points représentatifs des valeurs de composition isotopique s'alignent sur deux droites parallèles. Ces droites, notées 1 et 2 dans la figure VI-9, correspondent à la covariation des valeurs de $\delta_{\text{Musc.}} - \Delta_{\text{Musc-Bio.}}$, calculée à partir de fluides de valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ respectivement de 9.5 et 9.0‰, pour une gamme de températures de 600 à 300°C. Ceci indique que les couples muscovites-biotites peuvent être à l'équilibre isotopique avec un fluide de composition isotopique pratiquement constante, comprise entre 9.5 et 9.0‰.

Cette première conclusion est appuyée partiellement par les valeurs disponibles de $\delta^{18}\text{O}$ quartz et feldspaths potassiques (échantillons AS2, G7,

G7A, G15, G19, A23, ON4 et HI-109) obtenues sur les différents faciès granitiques.

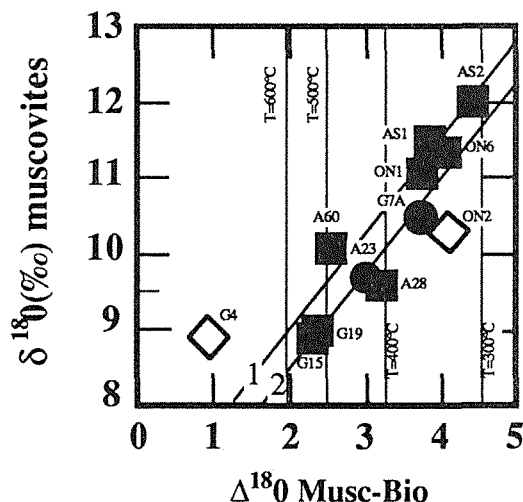


Fig. VI-9 : Diagramme $\delta^{18}\text{O}$ muscovite- $\delta^{18}\text{O}$ biotite en fonction de la valeur de $\delta^{18}\text{O}$ muscovite pour différents échantillons appartenant aux faciès principal, porphyry et à muscovite. Les deux droites numérotées 1 et 2 correspondent aux valeurs d'équilibre des minéraux à différentes températures suivant des fluides de compositions respectives de 9.5‰ et 9.0‰.

Tout d'abord, ces valeurs sont hétérogènes et présentent des variations de l'ordre de 2 à 3‰ aussi bien pour les valeurs quartz que feldspath. Les valeurs les plus lourdes correspondent aux échantillons les plus modifiés pétrographiquement (granite à muscovite). Ensuite, les températures isotopiques dérivées des valeurs de fractionnement $\Delta_{\text{quartz-Fk}}$ sont comprises entre ~ 800 (éch. G7) et $\sim 530^\circ\text{C}$ (éch. G19) pour les échantillons provenant du γ^p et du γ^π . Les fractionnements $\Delta_{\text{quartz-Fk}}$ des granites à muscovites caractérisent eux un état de déséquilibre (Fig VI-10), ce qui suppose des phénomènes d'altération complexes.

Basé sur les fractionnements $\Delta_{\text{quartz-Fk}}$, les deux échantillons G7 et G7A donnent des températures très élevées (respectivement ~ 800 et 750°C) qui sont en contradiction (1) avec les estimations de températures déterminées à l'aide des données pétrologiques (voir chapitre III) et (2) les températures données par les fractionnements $\Delta_{\text{Fk-Bio}}$ ou $\Delta_{\text{quartz-Bio}}$. Par ailleurs, une variation 0.1‰ du fractionnement $\Delta_{\text{quartz-Fk}}$ dans un intervalle de valeurs compris entre 0.8 et 1.0 entraîne une variation de 50°C de la température (Fig VI-10). Il convient donc d'utiliser ces températures avec précaution. Ceci est particulièrement flagrant en combinant les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des biotites aux valeurs quartz et feldspaths (Fig VI-11). Il apparaît que les températures

déduites des fractionnements $\Delta_{\text{quartz-Fk}}$. sont supérieures aux températures $\Delta_{\text{quartz-Bio.}}$, elles-même supérieures aux températures données par $\Delta_{\text{Fk-Bio.}}$.

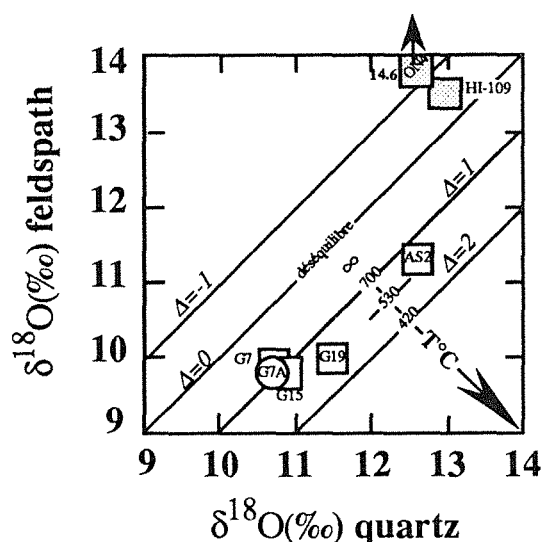


Fig. VI-10 : Diagramme $\delta^{18}\text{O}$ quartz en fonction de la valeur de $\delta^{18}\text{O}$ feldspath pour différents échantillons appartenant aux faciès principal, porphyry et à muscovite. Les fractionnement entre quartz et feldspath pour différentes températures sont matérialisés par les lignes diagonales de pentes 1

Le fait que la plupart des points s'allignent sur une droite parallèle à la droite d'équilibre, dans le diagramme $\Delta_{\text{quartz-Fk.}}/\Delta_{\text{quartz-Bio.}}$, implique des échanges isotopiques post magmatiques pour ces minéraux et par conséquent une ouverture du système. Les échantillons G15-G19 sont à l'équilibre isotopique pour le triplet quartz-FK-biotite respectivement pour des gammes de température comprises entre ~ 590 - 560 et ~ 560 - 530 °C, températures identiques à celles déterminées pour les métapélites proximales. Le fait que l'échantillon G19 donne des températures plus basses peut être dû à sa localisation en bordure du granite où les interactions fluides sont peut-être plus intense qu'au coeur du massif. La composition isotopique du fluide ($\delta^{18}\text{O}$), recalculée à l'équilibre à partir de ces deux triplets est de $\sim 9.1\%$. Cette valeur est tout à fait similaire à celle calculée à l'aide des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ muscovite-biotite. Il faut donc évoquer pour ces deux échantillons des températures de fermeture isotopique pour l'oxygène différentes. La température de fermeture isotopique pour l'oxygène du quartz serait supérieure à celle du système feldspath elle-même supérieure ou égale à celle du système biotite. En ce qui concerne l'échantillon AS2 qui se situe à proximité d'un filon de quartz minéralisé, les températures données par les différents couples ou triplets de minéraux apparaissent contradictoires, elles varient de ~ 590 à ~ 310 °C.

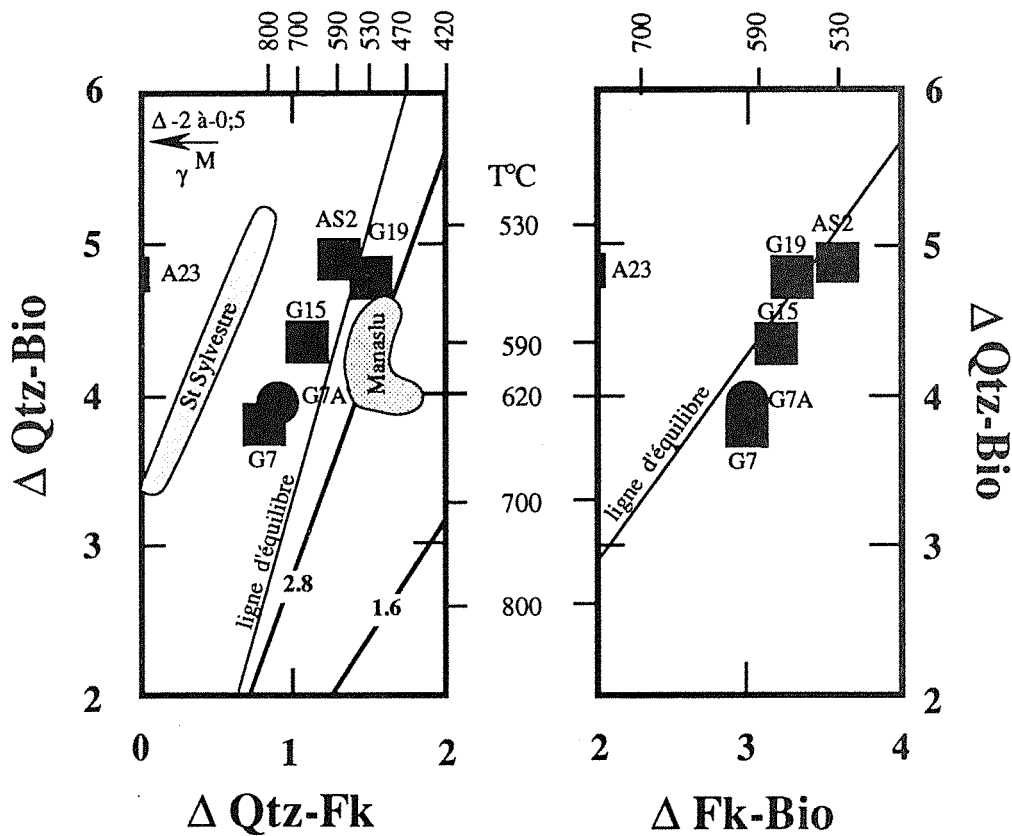


Fig. VI-11 : Diagramme Δ quartz-feldspath ou Δ feldspath-biotite contre Δ quartz-biotite ou Δ feldspath-biotite pour des échantillons appartenant aux faciès principal, porphyry. Les champs des valeurs de fractionnement du granite de Saint Sylvestre (Turpin, 1984) et du Manaslu (France-Lanord, 1987) sont aussi reportés.

Les températures les plus élevées sont obtenues en utilisant les couples quartz-FK ou quartz-biotite, les plus basses en utilisant le couple biotite-muscovite (Fig. VI-9 et Fig. VI-11). Ces dernières températures isotopiques sont similaires à celles déterminées (1) à l'aide des données oxygène sur couple quartz-cassitérite (voir section minéralisation) (2) par l'étude des inclusions fluides du quartz et de la cassitérite de ce filon. Par ailleurs cet échantillon est l'un des rares spécimens à être à l'équilibre isotopique pour l'hydrogène.

Il apparaît donc que la muscovitisation et la chloritisation du γ^p peuvent être deux altérations contemporaines, s'étant développées sous l'influence d'un fluide de composition isotopique compris entre 9.5 et 9.0‰ et pour une gamme de températures de 590-310°C.

Les valeurs calculées de $\delta^{18}O$ des fluides en équilibre avec les biotites du γ^{ELK} et les biotites du γ^π indiquent une variation de la composition isotopique du fluide (Fig. VI-12). En effet ces valeurs varient de 11.1‰ à 10.5‰ (biotites du γ^{ELK}), de 10.9 à 7.5‰ (biotites du γ^p) et de 9.3 à 7.6‰ (biotites du γ^π)

respectivement pour une gamme de températures de 600 à 300°C. Le fait que certaines biotites du γ^π soient chloritisées, ne modifie pas de manière significative la valeur calculée du fluide car les fractionnements, pour l'oxygène, biotite-eau et chlorite-eau sont très proches.

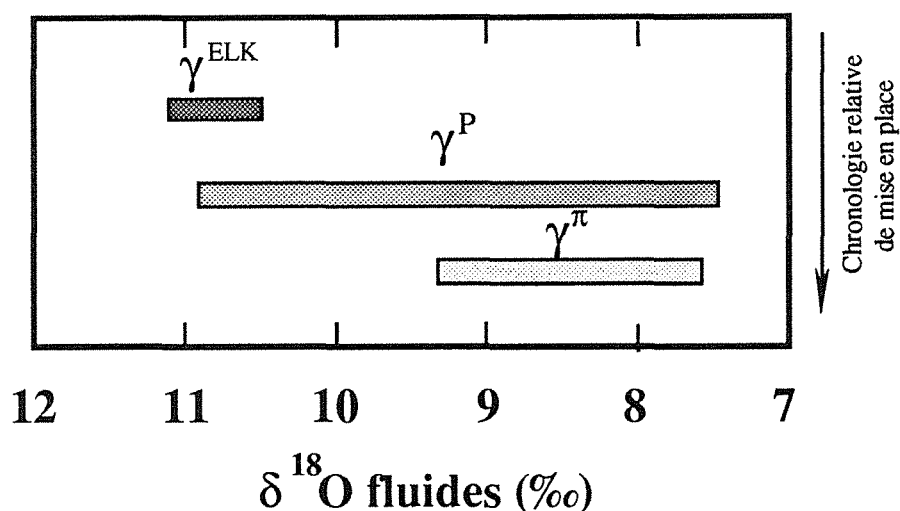


Fig. VI-12 : Compositions isotopiques pour l'oxygène des fluides en équilibre avec les biotites des différents faciès granitiques pour une gamme de températures de 600-300°C

La variation des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des biotites du γ^P n'est pas due à leur chloritisation et/ou leur hydratation, car aucune corrélation, entre les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des biotites du γ^P et leur teneur H_2O^+ correspondante, n'est perceptible (Fig. VI-5). Par contre, une légère tendance existe entre les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des biotites du γ^π ; elles diminuent légèrement suivant l'augmentation de leur teneur en H_2O^+ (Fig VI-13).

Ceci indique que la chloritisation du γ^π se réalise sous l'influence d'un fluide de valeur de $\delta^{18}\text{O}$ plus légère que celui ayant circulé au sein du γ^{ELK} . Les échanges isotopiques pour l'oxygène sont soutenus par les valeurs de δD ($\sim -70\text{‰}$), remarquablement constantes quelque soit leur teneur en H_2O^+ (Fig VI-13). Ces valeurs indiquent clairement un échange isotopique complet pour l'hydrogène lors de la chloritisation et/ou de l'hydratation des biotites. En ce qui concerne les valeurs de δD biotites du γ^P , elles diminuent globalement avec l'augmentation de la teneur en H_2O^+ (Fig VI-13). Cette tendance est indépendante de la teneur correspondante en chlorite. En effet, si l'on considère par exemple, les couples d'échantillons A60-ON6 et ON1-ON5, où la proportion de chlorite est respectivement de $\sim 2\%$ et $\sim 5\%$, les valeurs de δD les plus négatives au sein de chaque couple correspondent aux biotites dont les teneurs en H_2O^+ sont les plus élevées et non pas aux biotites dont les teneurs en chlorites sont les plus fortes.

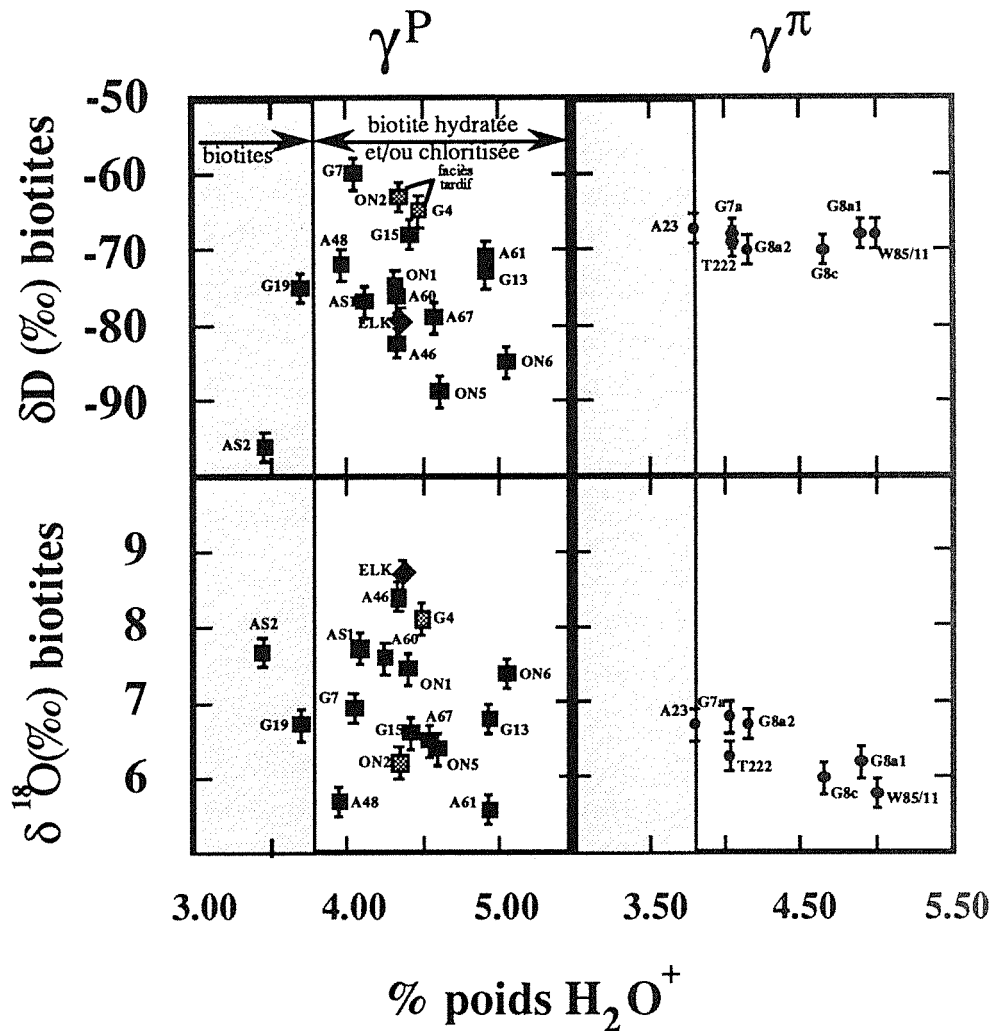


Fig. VI-13 :Diagramme valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et/ou δD biotite du faciès principal et porphyrique en fonction de leur teneur en eau. Le champ grisé correspond aux teneurs théoriques en eau de biotite non chloritisées ou hydratées.

Cette covariation peut s'interpréter comme précédemment pour l'oxygène, en termes d'échanges isotopiques pour l'hydrogène entre, les biotites et une phase fluide, où les deux paramètres importants, sont d'une part la composition isotopique du fluide et d'autre part la température d'échange et de fermeture isotopique du système. Afin d'aboutir à la diminution des valeurs de δD des biotites suivant l'augmentation de leurs teneurs en H_2O^+ deux cas de figures sont à envisager. Tout d'abord, ceci peut se réaliser lors d'échanges isotopiques entre un fluide de composition isotopique constante à des températures décroissantes ou bien, lors d'échanges isotopiques avec un fluide de valeur de δD décroissante. L'hypothèse d'un fluide de valeur de δD constante est incompatible avec une variation de 36‰ Les valeurs de fractionnements

biotite-eau calculées étant inférieures à celles observées. Il faut donc évoquer une variation de la composition isotopique de l'hydrogène.

Dans ces conditions, il est difficile de définir une gamme de valeur de δD primaire pour les biotites. Seule une estimation des valeurs de δD fluide peut être entreprise en utilisant, pour chaque échantillon du γP , la température oxygène $\Delta_{Musc-Bio}$. et dans la mesure où les valeurs de fractionnements pour l'hydrogène sont définies. Le fractionnement isotopique pour l'hydrogène utilisé est celui de Suzuoki et Epstein (1976) avec correction pour la composition chimique du minéral (la présence de lithium (≈ 3000 à 4000 ppm) dans les biotites a été prise en compte, France-Lanord et al., (1988)). Les valeurs de δD fluide calculées sont comprises entre -36 et -25‰ respectivement pour les échantillons G19 et G15, des valeurs intermédiaires (-30 , -31‰) sont données par les échantillons ON6 et A60. Les valeurs de compositions isotopiques (H) du fluide en équilibre avec les "biotites γ^{π} " ont été calculées à l'aide des coefficients de fractionnements proposés par Graham et al., (1987).

Les valeurs de δD des muscovites des différents faciès granitiques ont été combinées aux valeurs de δD des biotites correspondantes afin de déterminer si les micas pouvaient être à l'équilibre isotopique. L'équilibre isotopique H entre muscovite et biotite implique un fractionnement (Δ) compris entre 20 - 30‰ (Suzuoki et Epstein, 1976), indépendant de la température. Cette gamme de variation est pour les micas de Walmès normalement plus restreinte $\Delta \approx 25$ - 30‰ , mais la gamme a été élargie jusqu'à 20‰ car la présence de lithium (≈ 3000 à 4000 ppm) dans les biotites diminue ce fractionnement d'environ 5‰ (France-Lanord et al., 1988). La figure VI-14 présente les valeurs δD des couples muscovite-biotite ainsi que leur champ d'équilibre.

Les fractionnements varient de 29 (AS2) à -5‰ (ON2). Il faut constater que la majorité des points correspondant aux couples se situent (1) hors du champ d'équilibre isotopique considéré, (2) à gauche de la ligne d'équilibre $\delta D_{muscovite} - \delta D_{biotite} = 20\text{‰}$. Seuls deux couples peuvent être à l'équilibre isotopique, ils correspondent à deux échantillons (AS1 et AS2) provenant du γP . Ces deux échantillons ont été prélevés à proximité d'un filon de quartz minéralisé en cassitérite (AS5). Le plus proche (AS2) est adjacent au filon (1-2 cm), le second (AS1) à quelques centimètres (< 10 cm). La valeur de δD des inclusions fluides du quartz du filon minéralisé est de -51‰ . Un rééquilibrage des valeurs de δD des micas lors des circulations fluides lié à la minéralisation, est envisageable. Les valeurs de δD des inclusions fluides du quartz combinées aux valeurs des micas, indiquent que l'échantillon AS2 peut être à l'équilibre isotopique à une température de 500°C (couple δD biotite- δD I.F.), ou de

520°C (couple δD muscovite- δD I.F.). Cette gamme de températures est supérieure (1) aux températures oxygène données par le couple muscovite-biotite ainsi que par le couple quartz-cassitérite et (2) aux températures de piégeage des inclusions fluides du quartz du filon (Boutaleb, 1988). La température hydrogène donnée pour cet échantillon apparaît contradictoire avec les températures oxygène et microthermométriques. Pour le second échantillon (AS1), les températures obtenues sont de 850 et 630°C suivant que l'on utilise respectivement le couple δD biotite- δD I.F. ou le δD muscovite- δD .

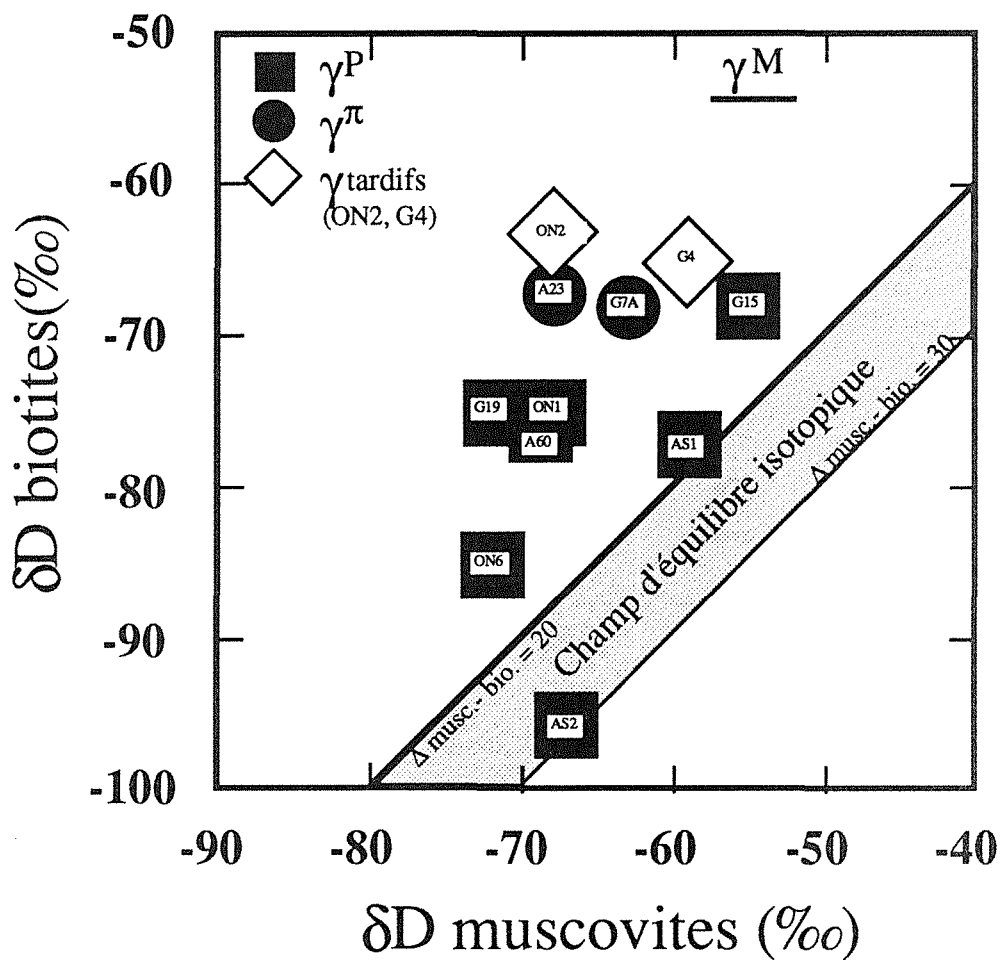
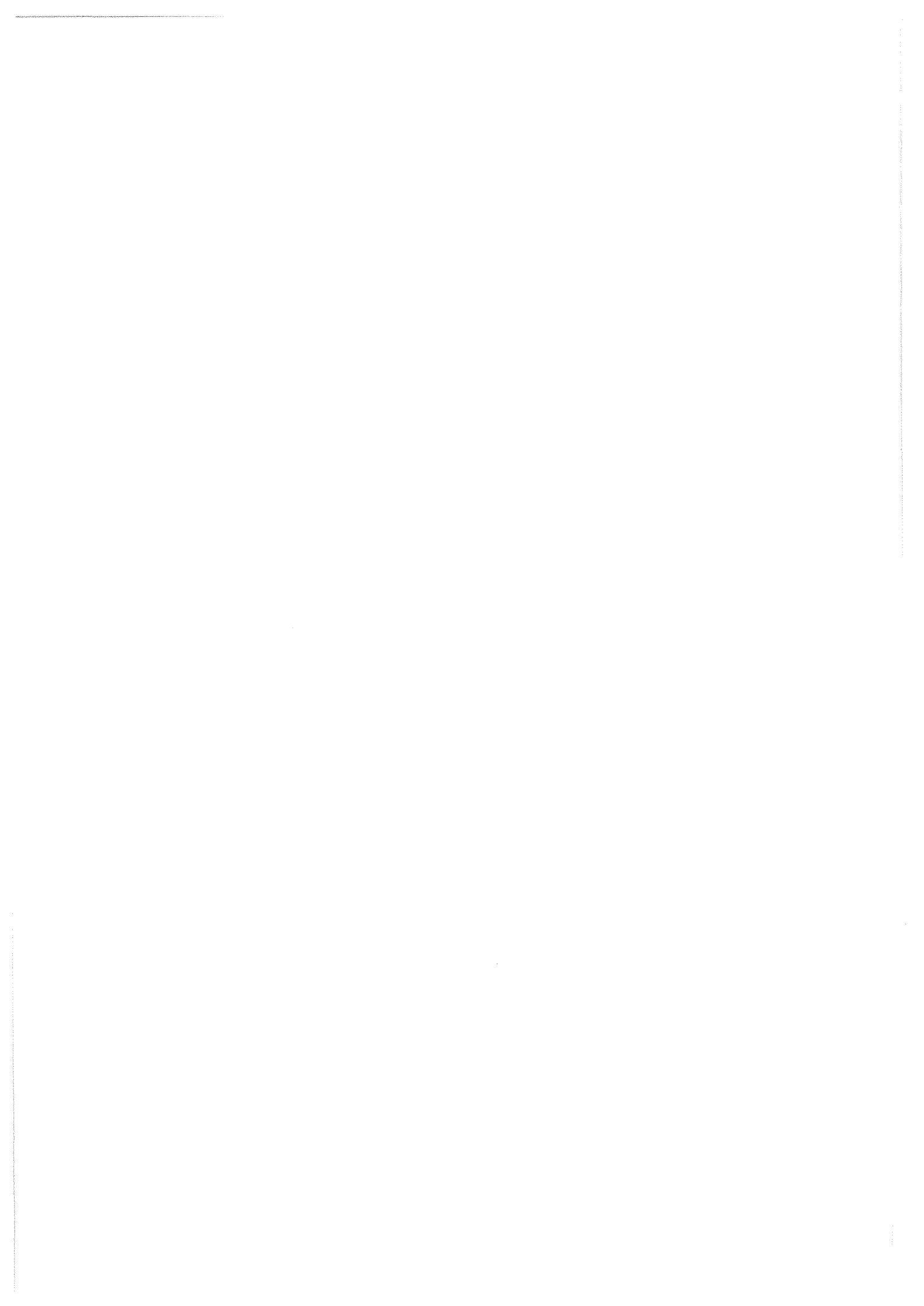


Fig. VI-14 : Diagramme valeurs de δD biotite en fonction de valeurs de δD muscovites de couples appartenant aux faciès principal, porphyry et à muscovite. Le champ grisé correspond au domaine d'équilibre isotopique entre biotite et muscovite.

Ces températures abérantes signifient tout d'abord que les fractionnements observés sont trop petits et ensuite que les micas de l'échantillon AS1 ne se sont pas rééquilibrés avec le fluide occlus dans le filon de quartz, ce qui limite, tout

du moins pour cet échantillon, l'échelle des interactions intensives entre encaissant et fluide. Les autres échantillons sont eux hors équilibre isotopique pour l'hydrogène. Ce déséquilibre peut être franc, avec des valeurs de fractionnement muscovite-biotite négatif (ON2), ou alors moins prononcé suivant les échantillons. Ce déséquilibre doit être lié à des valeurs de δD des biotites trop lourdes par rapport aux valeurs de δD des muscovites, dû à la plus grande sensibilité qu'ont les biotites à échanger leurs hydrogène (Clauer et al., 1982).

CONCLUSIONS GENERALES



CONCLUSIONS GENERALES

Ce travail représente le troisième volet du triptyque de Walmès, les conclusions générales qui sont dressées ici s'appuient pour une part sur les observations de terrain et les résultats microthermométriques qu'ont réalisés M. Bennani et M. Boutaleb. Deux types de conclusions sont à considérer. Elles concernent (1) la détermination expérimentale du fractionnement isotopique de l'hydrogène entre tourmaline et eau et son application à l'échantillon du "Musée" et (2) la caractérisation isotopique des fluides minéralisateurs sur l'exemple du gisement Sn-W de Walmès.

En ce qui concerne la première partie, une granulométrie fine (2-3 μ m), des durées d'expérimentation de 2 à 19 jours et l'utilisation de solution aqueuse borée optimisent les processus d'échanges isotopiques pour l'hydrogène. L'hydratation de la tourmaline observée pour des expériences de courte durée (2 jours) disparaît pour des durées de 12 à 19 jours. L'hydratation de la tourmaline serait due à un effet d'amorphisation des surfaces du minéral. A partir de ces résultats expérimentaux et des observations des systèmes naturels, il apparaît tout d'abord que la tourmaline est un minéral résistant aux échanges isotopiques post-cristallisation pour l'hydrogène. Ensuite la détermination expérimentale du fractionnement ouvre la voie à une utilisation de ce minéral dans les études d'isotopes stables. Enfin, les applications de ce nouveau thermomètre isotopique semblent particulièrement prometteuses pour les études des granitoïdes ou des minéralisations.

L'application des résultats expérimentaux a été entreprise sur un échantillon provenant du secteur d'El Karit ayant enregistré deux phases hydrothermales majeures (tourmalinisation et minéralisation à cassitérite). Les températures dérivées de différents thermomètres chimiques, isotopiques (H-O) ou des données microthermométriques sont concordantes. Le thermomètre isotopique tourmaline-muscovite apparaît insensible aux échanges isotopiques post-cristallisation et enregistre les conditions de températures de la tourmalinisation. Par ailleurs, les circulations fluides liées au dépôt de la cassitérite ne perturbent pas ce système alors que la biotite appartenant à l'encaissant métapélitique se rééquilibre partiellement ou totalement. Les fluides associés au dépôt de la minéralisation sont isotopiquement différents des fluides de la tourmalinisation. A cet égard, trois types de fluides ont pu être reconnus qui correspondent à trois phases majeures de l'activité hydrothermale (s.l.).

Le premier fluide est d'origine métamorphique. Il provient de la déshydratation des métapélites correspondant à la déstabilisation de la chlorite en biotite avec libération d'eau sous des conditions de températures supérieures à 550°C. Ce processus de déshydratation serait répétitif, et correspondrait, dans le temps et dans l'espace, à la mise en place successive des différents granites. La déshydratation plus poussée de ces métapélites (fluides métamorphiques II), par déstabilisation des muscovites de la zone à andalousite libère de nouveaux fluides responsables de la tourmalinisation des métapélites du secteur d'El Karit. Cette tourmalinisation est interprétée comme l'effet conjugué d'une mobilisation de tourmalines sédimentaires des séries métapélitiques ou de bore contenu dans les argiles des sédiments, sous l'apport de chaleur lié à la mise en place du granite d'El Karit.

Une autre composante du fluide liée à la tourmalinisation pourrait être une composante magmatique dont les valeurs de compositions isotopiques pour l'oxygène des fluides suggèrent que les magmas ont une origine principalement crustale. Cependant, il a été montré que les magmas ne proviennent pas de la fusion partielle des métapélites sans faire appel à un processus capable de diminuer les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des métapélites avant la fusion partielle par processus d'échange isotopique à grande échelle ou soit évoquer un mélange avec un magma appauvri en ^{18}O . L'impossibilité de distinguer isotopiquement les fluides magmatiques et métamorphiques II serait une caractéristique des fluides précoces (phase I) associés spatialement aux gisements Sn-W. Le troisième fluide reconnu est d'origine météorique. Il a été détecté dans les épisodes "stériles" (stades Q5-Q6) mais aussi minéralisés (stades Q2-Q3-Q4).

Les processus de concentration métalliques et en particulier de la cassitérite, répondent à certaines conditions de températures, de pression et de la chimie des fluides impliqués. Le dépôt de la cassitérite correspond à des variations (1) de la température et de pression, (2) de la chimie des fluides (pH, Eh, fugacité d'oxygène, teneur en volatils ou en sels) et (3) de leurs compositions isotopiques (H-O). Dans le cas de Walmès, la mise en place des filons de quartz est toujours précédé par un événement thermique lié à la mise en place des différents faciès granitiques. Les études microthermométriques (Boutaleb, 1988; Bennani, 1988) ont mis en évidence des différences significatives de composition chimique entre les fluides occlus dans les cassitérites et les filons de quartz porteurs de la minéralisation. Cette étude isotopique atteste de variations de la composition isotopique des fluides impliqués dans les paléocirculations. Les fluides associés au dépôt du quartz sont plus "lourds" pour l'hydrogène et plus "légers" pour l'oxygène que ceux associés à la

minéralisation. Un mélange de fluide (ici d'origine métamorphique I et d'origine météorique) est donc obligatoire pour le dépôt de la cassitérite (phase II). Les circulations météoriques oxydantes catalysent au contact du fluide métamorphique, le dépôt de la cassitérite. Les fluides météoriques commencent à circuler à El Karit au stade charnière Q2 pour se "déplacer" dans le temps et dans l'espace, tout d'abord vers le Nord-Ouest du massif de Walmès (Assouel), puis vers le Sud-Est (Tarmilat). Le déplacement du géotherme est guidé par les mises en place des corps granitiques (granite porphyry et à muscovite).

Lors de la phase III, et en particulier pour le stade Q6, l'origine météorique du fluide est certaine, pour le stade Q5 elle l'est aussi probablement. Le caractère stérile de cette dernière phase proviendrait de l'arrêt des circulations fluides d'origine métamorphique et/ou de son mélange avec le fluide météorique lié à l'arrêt du magmatisme à Walmès. L'altération des granites (chloritisation et muscovitisation) est dûe principalement aux circulations hydrothermales des stades Q3 et Q4.

La nature du magmatisme impliqué ne semble pas être un facteur de concentration métallique majeur mais agit plutôt comme source de chaleur indispensable à (1) la libération de fluides métamorphiques (2) à sa réactivation (3) aux variations des pressions lithostatique et hydrostatique (4) et à la mise en circulation de fluides d'origines différentes. L'altération des granites (chloritisation et muscovitisation) est à mettre en relation avec les circulations hydrothermales.

BIBLIOGRAPHIE

- Agard, J., Bennani, A., et Permingeat, F. (1986) Les unités métallifères à tungstène du Maroc : une vue d'ensemble. Colloque Européen, les gisements de tungstène, Toulouse (France), 82-83.
- Agard, J., Chatennet, R., et Humbert, M. (1962) Prospection au bérylliometre et répartition du beryllium dans le massif granitique d'Oulmès (Maroc Central). Rapport S.E.G.M n°722, 6.
- Aït Omar, A. (1986) Modalités de mise en place d'un pluton granitique et ses relations avec la déformation régionale : l'exemple du granite hercynien d'Oulmès (Maroc Central). Unp.thesis, University of Rennes.
- Alderton, D. H. M. (1990) Oxygen isotope fractionation between cassiterite and water. *Mineral. Mag.*, 53, 373-376.
- Barrière, M, et Cotten, J. (1979) Biotites and associated minerals as markers of magmatic fractionation and deuteric equilibration in granites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 70, 83-192.
- Becker, R.H. (1971) Carbon and oxygen isotope ratios in iron formation and associated rocks from the Hamersley Range of Western Australia and their implications. Ph.D. Dissertation, University of Chicago, Illinois.
- Benard F., Moutou P., et Pichavant M. (1985) Phase relations of tourmaline leucogranites and the significance of tourmaline in silicic magmas. *J. Geol.*, 93, 271-291.
- Bennani, A. (1975) Etude des minéralisations stannifères dans les arènes granitiques du granite d'Oulmès. Rapport S.E.G.M., n°971, 15.
- Bennani, M. (1988) Reconstitution des paléocirculations hydrothermales de la partie sud (Tarmilat-Zguit) du district stannio-wolframifère de Walmès (Maroc Central). Conséquences métallogéniques. Unp.thesis, I. N. P. L. (Nancy), 250 p.
- Bertenrath, R., et Friedrichsen, H. (1975) Die Sauerstoffisotopen-fraktionierung zwischen Biotit und Wasser (abstr.). *Fortschr. Mineral.*, 53, 6.
- Bigeleisen, J., Perlman, M.L., et Prosser, H.C. (1952) Conversion of hydrogenic materials to hydrogen for isotopic analysis. *Anal. Chem.*, 24, 1356.
- Blamart, D., Boutaleb, M., Marignac, Ch., Sheppard, S.M.F., et Weisbrod, A. (1987) The Walmès granitic complex (Central Morocco): an example of subsolidus tin specialization. *Terra Cognita*, 7, 232
- Blamart, D., et Sheppard, S. M. F. (1989) Isotopic studies (H-O) of the hydrothermal tin-tungsten ore deposit of the Walmès, Central Morocco. *Terra abstracts*, 1, 332.
- Blamart, D., Pichavant, M., et Sheppard, S. M. F. (1989) Détermination expérimentale du fractionnement isotopique D/H entre tourmaline et eau à 600, 500°C et 3 kbar. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 308, Série II, 39-44.
- Bottinga, Y. (1969b) Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-CO₂-graphite-methane-hydrogen and water vapor. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 49-64.

- Bottinga, Y., et Javoy, M. (1973) Comments on oxygen isotope geothermometry. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 20, 250-265.
- Bottinga, Y., et Javoy, M. (1975) Oxygen isotope partitioning among the minerals in igneous and metamorphic rocks. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 13, 401-418.
- Boulter, C. A., et Råheim, A. (1974) Variation in Si^{4+} content of phengites through a three stage deformation sequence. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 48, 57-71.
- Boutaleb, M. (1988) Reconstruction de l'évolution tectono-métamorphique, magmatique et hydrothermale du district stannowolframifère de Walmès (Maroc Central). Implications métallogéniques. Unpub. thesis, I. N. P. L., (Nancy), 269p.
- Boutaleb, M., Bennani, M., Bouchez, J.L., Diot, H., Macaudière, J., Marignac C., Pecher, A., et Weisbrod, A. (1986) Le district stannowolframifère de Walmès (Maroc Central). Colloque Européen, les gisements de tungstène, Toulouse (France), 89-90.
- Bowen, N.L. (1928) The evolution of the igneous rocks. Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 332 p.
- Bowers, T. S., et Helgeson, H. C. (1983) Calculation of the thermodynamics and geological consequences of non-ideal mixing in the system H_2O-CO_2-NaCl on phase relations in the geologic systems: Equation of state for H_2O-CO_2-NaCl fluids at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1247-1275.
- Burnham, C. W. (1979) Magmas and hydrothermal fluids. In : Barnes, H. L. (eds), *Geochemistry of the hydrothermal ores deposits*, 2nd edition, Wiley-Intersciences.
- Charef, A., et Sheppard, S. M. F. (1984) Carbon and oxygen analysis of calcite or dolomite associated with organic matter. *Isot. Geosci.*, 2, 325-333
- Chatterjee, N. D., et Flux, S. (1986) Thermodynamic mixing properties of muscovite-paragonite crystalline solutions at high temperatures and pressures, and their geological applications. *J. Petrol.*, 27, 677-693.
- Chatterjee, N. D., et Johannes, W. (1974) Thermal stability and standard thermodynamic properties of synthetic $2M_1$ muscovite, $KAl_2(Si_3AlO_{10})(OH)_2$. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 48, 89-114.
- Cheilletz, A. (1984) Caractéristiques géochimiques et thermobarométriques des fluides associés à la scheelite et au quartz des minéralisations de tungstène du Jbel Aouam (Maroc Central). *Bull. Minéral.*, 107, 255-272.
- Choubert, G., Diouri, M., et Faure-Muret, A. (1965) Mesures géochronologique récentes par la méthode $40K/40Ar$. *Notes Serv., Géol., Maroc*, 24, n° 183.
- Clauer, N., O'Neil, J.R., et Bonnot-Courtois, C. (1982) The effect of natural weathering on the chemical and isotopic compositions of biotites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1755-1762.
- Clayton, R. N., et Mayeda, T. K. (1963) The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, 43-52.
- Clayton, R. N., O'Neil, J.R., et Mayeda, T. K. (1972) Oxygen isotope fractionation between quartz and water. *J. Geophys. Res.*, 77, 3057-3067.
- Clayton, R.N., et Epstein, S. (1961) The use of oxygen isotopes in high temperature geological thermometry. *J. Geol.*, 69, 447-452.
- Clayton, R.N., Goldsmith, J. R., et Mayeda, T.K. (1989) : Oxygen isotope fractionation in quartz albite anorthite and calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 53, 725-733.

- Clayton, R.N., Goldsmith, J. R., Karels, K. J., Mayeda, T.K., et Newton, R.C. (1975) : Limits on the effect of pressure on the isotopic fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 1197-1201.
- Clemens, J. D., et Wall, V. J. (1981) Origin and crystallization of some peraluminous (S-type) granitic magmas. *Can. Mineral.*, 19, 111-131.
- Clemens, J. D., et Wall, V. J. (1984) Origin and evolution of a paraluminous silicic ignimbritic suite : the Violet Town volcanics. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 88, 354-371.
- Clemens, J.D. (1984) Water contents of silicic to intermediate magmas. *Lithos*, 17, 273-287.
- Colpietro, M. R., et Friberg, L. M. (1987) Tourmaline - Biotite as a potential geothermometer for metapelites, Black Hills, South Dakota. *Geol. Soc. of America. Annual meeting and exposition*, abstract with programs, 624.
- Craig, H. (1953) The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 3, 53-92.
- Craig, H. (1957) Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analyses of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12, 133-149.
- Craig, H. (1961) Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, 133, 1833.
- Criss, R.E., et Taylor, H.P. Jr. (1983) An $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and D/H study of Tertiary hydrothermal systems in the southern half of the Idaho batholith. *Geological Soc. Amer. Bull.* 94, 640-663.
- Criss, R.E., et Taylor, H.P. Jr. (1986) Meteoric-hydrothermal systems. In *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes* (eds. J.W., Valley, H.P., Taylor Jr., et O'Neil, J.R.). *Mineralogical Society of America* 16, 373-424.
- Cuney, M., Friedrich, M., Poty, B., Drin, N., Leroy, J., Peyret, J.Y. et Sheppard, S.M.F. (1984) *Pétrologie et géochimie des radioéléments dans les granites et dans les leucogranites en particulier. Conséquences génétiques et applications à la prospection. Documents du Bureau de Recherches Géologiques et Minières*, 9, 93-125.
- Cuney, M., Le Fort, P., et Wang, Z.X. (1984) Uranium and thorium geochemistry and mineralogy in the Manaslu leucogranite (Nepal, Himalaya). In *Proc. Symp. Geology of granites and their metallogenic relations*, (eds. Xu, K., et Tu, G.), Nanjing Univ., 1982, Science Press, Beijing, 853-873.
- Dahmani, M., Hoepffner, C., et Leduc, L. (1985) Déformation et métamorphisme dans le district à Sn-W d'Oulmès. *Colloq. J. géol. et min. marocaines*.
- Debon, F., et le Fort, P. (1982) A chemical-mineralogical classification of common plutonic rocks and associations. *Trans. R. Soc. Edinburgh: Earth Sci.*, 73, 135-149.
- Diot, H., Bouchez, J. L., Boutaleb, M., et Macaudière, J. (1987) Le granite d'Oulmès (Maroc Central) : Structure de l'état magmatique à l'état solide et modèle de mise en place. *Bull. Soc. géol. Fr.*, t. III, 1, 157-168.
- Diot, H., Bouchez, J.L., et Boutaleb, M. (1985) Le granite d'Oulmès (Maroc Central): émergence locale d'une zone de cisaillement de la méséta ? *Colloq. J. géol. et min. marocaines*.
- Dodson, M. H. (1973) Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 40, 259-274.
- El Bouseily, A.M., et El Sokkary, H.A. (1975) The relation between Rb, Ba, Sr in granitic rocks. *Chem. Geol.*, 16, 3, 207-219.

- Essene, E. J. (1982) Geologic thermometry and barometry. In "Characterization of metamorphism through mineral equilibria" J. M. Ferry, eds., Reviews in Mineralogy, vol.10, 153-196.
- Eugster, H. P., Albee, A. L., Bence, A. E., Thompson, J. P., et Waldbaum, D. R. (1972) The two phases region and excess mixing properties of the paragonite-muscovite crystalline solutions. *J. Petrol.*, 13, 147-179.
- Eugster, H. P., et Yoder, H. S. Jr. (1955) : Micas. *Carnegie Inst. Washington Yearb.*, 54, 124-129.
- Fawcett, J. J., et Yoder, H.S. Jr. (1966) Phase relationship of chlorite in the system $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. *Am. Mineral.*, 51, 353-380.
- Ferry, J. M., et Spear, F. S. (1978) Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg between biotite and garnet. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 60, 113-117.
- Flux, S., et Chatterjee, N. D. (1986) Experimental reversal of the exchange reaction between muscovite-paragonite crystalline solutions and a 2 Molal aqueous (Na, K)Cl fluid. *J. Petrol.*, 27, 665-676.
- France-Lanord, C. (1987) Chevauchement, métamorphisme et magmatisme en Himalaya du Népal Central. Etude isotopique H, C, O. Publ. thesis, I. N. P. L. (Nancy), 250 p.
- France-Lanord, C., Sheppard, S. M. F., et Le Fort, P. (1988) Hydrogen and oxygen isotope variations in the High Himalaya peraluminous Manaslu leucogranite: evidence for heterogeneous sedimentary source. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 52, 513-526.
- Friedman, I. (1953) Deuterium content of natural water and other substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4, 89-103.
- Ganguly, J. (1969) Chloritoid stability and related parageneses : theory, experiments and applications. *Am. J. Sci.*, 267, 910-944.
- Garlick, G.D., et Epstein, S. (1967) Oxygen isotope ratios in coexisting minerals of regionally metamorphosed rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31, 181-214.
- Gentil, L. (1914) Sur la structure du plateau d'Oulmès (Maroc Central). *C.R. Acad. Sci., Paris*, 159, 159-161.
- Giletti, B. J. (1986) Diffusion effects on oxygen isotope temperature of slowly cooled igneous and metamorphic rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 77, 218-228.
- Giuliani, G. (1982) Contribution à la géologie du massif granitique des Zaërs (Maroc Central). Unp.thesis, I. N. P. L. (Nancy), 250p.
- Giuliani, G. (1987) La cassitérite zonée du gisement de Sokhret Allal (Granite des Zaër ; Maroc Central) : Composition chimique et phases fluides associées. *Mineral. Deposita*, 22, 253-261.
- Goldman, D. S., et Albee, A. L. (1977) Correlation of Fe/Mg partitioning between garnet and biotite with $^{18}O/^{16}O$ partitioning between quartz and magnetite. *Am. J. Sci.*, 277, 750-767.
- Graham, C. M., et Sheppard, S. M. F. (1980) Experimental hydrogen isotope studies II. Fractionations in the systems epidote-NaCl-H₂O, epidote-CaCl₂-H₂O and epidote-sea water, and the hydrogen isotope composition of natural epidotes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 49, 237-251.
- Graham, C. M., Greig, K. M., Sheppard, S.M.F., et Turi, B. (1983) Genesis and Mobility of the H₂O - CO₂ Fluid Phase During Regional Greenschist and Epidote Amphibolite Facies Metamorphism : A Petrological and Stable Isotope Study in the Scottish Dalradian. *Journ. of the Geol.Soc.*, Vol. 140 , part 4, 577 - 599.

- Graham, C.M. (1981) Experimental hydrogen isotope studies III: diffusion of hydrogen in hydrous minerals and stable isotope exchange in metamorphic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 76, 216-228.
- Graham, C.M., Viglino, J.A. et Harmon, R.S. (1987) An experimental study of hydrogen isotope exchange between aluminous chlorite and water. *Am. Mineral.*, 72, 566-579.
- Green, T. H. (1976) Experimental generation of cordierite- or garnet- bearing granitic liquids from a pelitic composition. *Geology*, 4, 85-88.
- Gregory, R.T., et Criss, R.E. (1986) Isotopic exchange in open and closed systems. In : *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes* (eds. Valley, J.W., Taylor, H.P., Jr. et O'Neil, J.R.). Mineralogical Society of America, 16, 91-128.
- Heaton, T.H.E., et Sheppard, S.M.F. (1977) Hydrogen and oxygen isotope evidence for seawater hydrothermal alteration and ore deposition, Troodos complex, Cyprus. In *Volcanic Processes in Ore Genesis*. Geol. Soc. London, Spec. Paper, 7, 42-57.
- Hoernes, S., et Friedrichsen, H. (1978) Oxygen and hydrogen isotope study of the polymetamorphic area of the Northern Ötztal-Stubai Alps (Tyrol). *Contrib. Mineral. Petrol.*, 67, 305-315.
- Holdaway, M. J. (1971) Stability of andalusite and the aluminium silicate phase diagram. *Am. J. Sci.*, 271, 97-131.
- Holdaway, M. J., et Lee, S. M. (1977) Fe-Mg cordierite stability in high grade pelitic rocks based on experimental, theoretical and natural observations. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 63, 175-193.
- Hoschek, G. (1969) The stability of staurolite and chloritoid and their significance in metamorphism of pelitic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 22, 208-232.
- Huon, S. (1885) Clivage ardoisier et réhomogénéisation isotopique K/Ar dans les schistes paléozoïques du Maroc. Unp. thesis, Univ. Stasbourg, 124p.
- Huvelin, P. (1977) Etude géologique et géochimique du massif hercynien des Jebilet (Maroc Occidental). Notes M. Serv. Géol. Maroc, n°232 bis.
- Javoy, M., Fourcade, S., et Allègre, C. J. (1970) Graphical method for examination of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ fractionations in silicate rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 10, 12-16.
- Kieffer, S.W. (1982) Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 5. Applications to phase equilibria, isotopic fractionation, and high pressure thermodynamic properties. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 20, 827-849.
- La Roche, H., (de) (1964) Sur l'expression graphique des relations entre la composition chimique et la composition minéralogique quantitative des roches cristallines. Présentation d'un diagramme destiné à l'étude chimico-minéralogique des massifs granitiques ou granodioritiques. Application aux Vosges Cristallines. *Sci. de la Terre*, Nancy, 9, 293-337.
- La Roche, H., (de), Stussi, J.M., et Chauris, L. (1980) Les granites hercyniens français. Essais de cartographie et de corrélations géochimiques appuyés sur une banque de données. Implications pétrogénétiques et métallogéniques. *Sci. de la Terre*, Nancy, 24, n°1, 5-121.
- Lagache, M., et Weisbrod, A. (1977) The system : two alkali feldspars-KCl-NaCl-H₂O at moderate to high temperatures and low pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 62, 77-101.
- Lambert, S.J., et Epstein, S. (1980) Stable isotopic investigations of an active geothermal system in Valles Caldera, Jemez Mountains, New Mexico. *J. Volcan. Geotherm. Res.*, 8, 111-129.

- Larson, P.B., et Taylor, H.P. Jr. (1986) $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in ash-flow tuffs and lavas erupted from the central Nevada caldera complex and the central San Juan caldera complex, Colorado. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 92, 146-156.
- Lawrence, J.R., et Taylor, H.P. Jr. (1986) Deuterium and oxygen-18 correlation : clay minerals and hydroxides in quaternary soils compared to meteoric waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 993-1003.
- Luth, W. C. (1976) Granitic rocks In *The evolution of the crystalline rocks*. D. K. Bailey, et R. Macdonald (eds.), Academic Press, 335-417.
- Mahmood, A. (1980) Etude pétrologique du granite hercynien des Zaër (Massif Central Marocain). Unp. Thèse Doctorat d'État, University of Clermont Ferrand, 421p.
- Mahmood, A. (1986) Etude comparative des granites hyperalumineux de la Nouvelle-Ecosse (zone du Méguma) et du massif central marocain dans le cadre du magmatisme acide associé aux orogénèses paléozoïques. *Journ. of African Earth Sci.*, V. 5, n°4, 401-406.
- Manning, D. A. C. (1982) Chemical and morphological variation in tourmalines from the Hub Kapong batholith of peninsular Thailand. *Mineral. Mag.*, 45, 139-147.
- Manning, D.A.C. (1981) The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess H_2O at 1 kbar. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 76, 206-215.
- Massonne, H.J. (1981) Phengite : Eine experimentelle Untersuchunghres Druck- Temperatur-Verhaltens im System $\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Unp. Ph. D. thesis, Ruhr-Universität, Bochum, 221 p.
- Massonne, H.J., et Schreyer, W. (1987) : Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K-feldspar, phlogopite, and quartz. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 96, 212-224.
- Matsuhisa, Y., Goldsmith, J.R., et Clayton, R.N. (1978) Mechanism of hydrothermal recrystallization of quartz at 250°C and 15 kb. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 173-183.
- Matsuhisa, Y., Goldsmith, J.R., et Clayton, R.N. (1979) Oxygen isotope fractionation in the system quartz-albite-anorthite-water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1131-1140.
- Matthews, A., Godsmith, J.R., et Clayton, R.N. (1983a) On the mechanisms and kinetics of oxygen isotope exchange in quartz and feldspars at elevated temperatures and pressures. *Geol. Soc. America Bull.*, 94, 396-412.
- McCrea, J.M. (1950) On the isotopic chemistry of carbonates and a palaeotemperature scale. *J. Chem. Phys.*, 18, 849-857.
- Michard, A. (1976) *Eléments de Géologie Marocaine*. Notes et Mém. Ser. Géol. Maroc, n° 252, 408p.
- Miller, C. (1985) Are strongly peraluminous magmas derived from pelitic sedimentary source? *J. Geol.*, 93, 673-689.
- Monier, G. (1987) Cristallochimie des micas des leucogranites. Nouvelles données expérimentales et applications pétrologiques. *Géol. Géochim. Uranium, Mém.*, Nancy, n°14, 347 p.
- Mrini, Z. (1985) Age et origine des granitoïdes hercyniens du Maroc : Apport de la géochronologie et de la géochimie isotopique (Sr, Nd, Pb). Unp. thesis, University of Clermont-Ferand II, 156 p.
- Nabelek, P.I., O'Neil, J.R., et Papike, J.J. (1983) Vapor phase exsolution as a controlling factor in hydrogen isotope variation in granitic rocks; the Notch Peak granitic Stock, Utah. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 66, 137-150.

- Nesbitt, B. E., et Essene, E. J. (1982) Metamorphic thermometry and barometry of a portion of the Southern Blue Ridge Province. *Am. J. Sci.*, 282, 701-729.
- Novikoff, A., Tsawlassou, G., Gac, J.Y., Bourgeat, F., et Tardy, Y. (1972) Altération des biotites des pays tempérés, tropicaux et équatoriaux. *Sci. Géol. Bull.*, Stasbourg, 25, 287-306.
- O'Neil, J.R., Clayton, R.N., et Mayeda, T.K. (1969) Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.*, 51, 5547-5558.
- O'Neil, J.R., et Taylor, H.P., Jr. (1967) The oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspars. *Am. Mineral.*, 52, 1414-1437.
- O'Neil, J.R., et Taylor, H.P., Jr. (1969) Oxygen isotope equilibrium between muscovite and water. *J. Geophys. Res.*, 74, 6012-6022.
- Pichavant, M., Kontak, D. J., Briquieu, L., Valencia-Herrera, J., et Clark, A. H. (1988b) The miocene-pliocene Macusani volcanics, SE Peru. II. Geochemistry and origin of a felsic peraluminous magma. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 100, 325-338.
- Pichavant, M., Valencia-Herrera, J., Boulmier, S., Briquieu, L., Joron, J.L., Juteau, M., Marin, L., Michard, A., Sheppard, S.M.F., Treuil, M. et Vernet, M. (1987) The Macusani glasses, SE Peru : evidence of chemical fractionation in peraluminous magmas. In B.O. Mysen, Ed., *Magmatic processes : physicochemical principles*. The Geochemical Society, special publication, n° 1. 359-373.
- Pichavant, M., et Manning, D.A.C. (1983) The role of boron in the generation of granitic melts., In *Migmatites, melting and metamorphism*, (eds. M.P. Atherton et C.D. Gribble, Shiva Publishing Ltd., England, 94-109.
- Piqué, A. (1976) Front thermique syntectonique et mise en place du granite d'Oulmès (Maroc Central). *Bull. Soc. géol. Fr.*, t. XVIII, 5, 1233-1238.
- Piqué, A., et Wybrecht, E. (1987) Origine des chlorites de l'épizone. Heritage et cristallisation synschisteuse. Exemple des grauwackes cambriennes du Maroc occidental. *Bull. Minéral.*, 665-681.
- Pollard, P.T., Pichavant, M., et Charoy, B. (1987) - Contrasting evolution of fluorine - and boron - rich tin systems. *Mineral. Deposita*, 22, pp. 315-321.
- Rayleigh, J.W.S. (1896) Theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes. *Philos. Mag.*, 42, 493.
- Richet, P., Bottinga, Y., et Javoy, M. (1977) A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulfur and chloride stable isotope fractionation among gaseous molecules. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 5, 65-110.
- Robert, J.L. (1981) Etude cristallographique sur les micas et les amphiboles. Applications pétrographiques et géochimiques. Unp. Thèse d'Etat, University of Paris XI, 206 p.
- Rosenberg, P., Foit, F. R., Jr., et Ekambaram, V. (1986) Synthesis and characterization of tourmaline in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. *Am. Mineral.*, 71, 971-976.
- Rosé, F. (1987) Les types granitiques du Maroc Hercynien. Unp. Thèse d'Etat, University of Paris VI.
- Rye, R.O., et O'Neil, J.R. (1968) The ^{18}O content of water in primary fluid inclusions from Providencia, North-Central Mexico. *Econ. Geol.*, 63, 232-238.

- Schreyer, W., et Yoder, H. S. Jr. (1964) The system Mg-cordierite-H₂O and related rocks. Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 101, 271-342.
- Seifert, F.(1969) Low- temperature compability. Relations of cordierite in haplopetites of the system. K₂O - MgO - Al₂O₃ - SiO₂ - H₂O. J. Petrol., 11, 73- 99..
- Sheppard S.M.F. (1986b) Igneous rocks: III. isotopic case studies of magmatism in Africa, Eurasia, and Oceanic Islands. Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes (eds Valley, J.W., Taylor, H.P., Jr.et O'Neil, J.R.). Mineralogical Society of America 16 319-372.
- Sheppard, S.M.F. (1986a) Characterization and isotopic variations in natural waters. In : Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes (eds. Valley, J.W., Taylor, H.P., Jr.et O'Neil,J.R.). Mineralogical Society of America 16, 165-184.
- Sheppard, S.M.F., et Harris, C. (1985) Hydrogen and oxygen isotope geochemistry of Ascension Island lavas and granites : variation with crystal fractionation and interaction with sea-water. Contrib. Mineral. Petrol., 91, 74-81.
- Sheppard, S.M.F., et Taylor, H.P., Jr. (1974) Hydrogen and oxygen isotope evidence for the origins of water in the Boulder Batholith and the Butte ore deposits, Montana. Econ. Geol., 69, 926-946.
- Shiro, Y., an Sakai, H. (1972) Calculation of the reduced partition function ratios of α -, β -quartz and calcite. Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2355-2359.
- Steiner, J. C., Jahns, R. H., et Luth, W. C. (1975) Crystallization of the alkali feldspar and quartz in the aplogranitic system NaAlSi₃O₈-SiO₂-H₂O at 4 Kbar. Geol. Soc. Am. Bull., 86, 83-98
- Suzuoki, T., et Epstein, S. (1976) : Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water. Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 1229-1240.
- Taylor, B.E., et Slack, J.F. (1984) Tourmalines from Appalachian-Caledonian massive sulfide deposits : textural, chemical, and isotopic relationships. Econ. Geol., 79 1703-1726.
- Taylor, H.P., Jr.(1968) The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks. Contrib. Mineral. Petrol., 19, 1-71.
- Taylor, H.P., Jr.(1974) The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. Econ. Geol. 69, 843-883.
- Taylor, H.P., Jr.(1977) Water/rock interaction and the origin of H₂O in granitic batholiths. J. Geol. Soc. Lond., 133, 509-558.
- Taylor, H.P., Jr.(1980) The effect of assimilation of country rocks by magmas on ¹⁸O/¹⁶O and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr systematics in igneous rocks. Earth. Planet. Sci. Lett., 47,243-254.
- Taylor, H.P., Jr.(1986) Igneous rocks II. Isotopic case studies of circum Pacific magmatism. (eds. Valley, J.W., Taylor, H.P., Jr.et O'Neil, J.R.). Mineralogical Society of America 16, 273-317.
- Taylor, H.P., Jr., et Epstein S. (1962) Relationship between ¹⁸O/¹⁶O ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks. Part 2. Applications to Petrologic Problems. Geological Society of America Bull. 73, 675-694.
- Taylor, H.P., Jr., et Magaritz, M. (1976) An oxygen and hydrogen isotope study of the Idaho batholith (abs.). EOS (American Geophysical Union Transaction), 57, 350.

- Taylor, H.P., Jr., et Magaritz, M. (1978) Oxygen and hydrogen isotope studies of the Cordilleran batholiths of western North America. In *Stable isotopes in Earth Sciences* (eds. B.W. Robinson) New Zealand Department of Scientific and Industrial Research Bulletin, 220, 151-173.
- Taylor, H.P., Jr., et Sheppard S.M.F. (1986) Igneous rocks: I. Processes of isotopic fractionation and isotope systematics. In : *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes* (eds. Valley, J.W., Taylor, H.P., Jr. et O'Neil, J.R.). Mineralogical Society of America, 16, 227-272.
- Termier, H. (1936) Etude géologique sur le Maroc Central et le Moyen-Atlas Septentrional. Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc, 33, pp 1566.
- Termier, H., Agard, J., et Owendoko, B.(1950.) Les gîtes d'étain et tungstène de la région d'Oulmès (Maroc Central). Notes Mém. Serv. Géol. Maroc, 82, 328 p.
- Thompson, A. B. (1984) Mineral reactions and mineral equilibria and their use in geothermometry, geobarometry and geohygroscopy In *Thermométrie et barométrie géologiques*, Soc. Fr. Mineral. Cristallog., vol. 1, 179-199.
- Thompson, A.B. (1982) Dehydration melting of pelitic rocks and the generation of H₂O-undersaturated granitic liquids. *Amer. J. Sc.*, 282, 1567-1595.
- Thompson, J. B. (1967) Thermodynamic properties of simple solutions. In : *Researches in geochemistry*, II P., H., Albeson ed., 340-361. New York, John Wiley et Sons.
- Thompson, J. B., et Waldbaum, D. R. (1969a) Mixing properties of sanidine crystalline solutions: III calculations based on two-phase data. *Am. Mineral.*, 54, 811-838.
- Thompson, J. B., et Waldbaum, D. R. (1969b) Analysis of the two-phase region halite-sylvite in the system NaCl-KCl. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 671-690.
- Tisserant, D. (1977) Les isotopes du strontium et l'histoire hercynienne du Maroc. Etude de quelques massifs atlasiques et mésétiens. Unp.thesis, University of Strasbourg, 103p.
- Turpin, L. (1984) Altérations hydrothermales et caractéristiques isotopiques (O-H-C) des minéraux et des fluides dans le massif uranifère de St Sylvestre. Extension à d'autres gisements intragranitiques d'uranium français. *Géol. Géochim. Uranium, Mém.*, Nancy, 6, 190 p.
- Tuttle, O. F., et Bowen, N. L. (1958) Origine of granite in the light of the experimental studies in the system NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈-H₂O. *Geol. Soc. Amer. Memoir*, 74, 153.
- Urey, H.C. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc. Lond.*, 562-581.
- Valley J.W.(1986) Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks in High Temperature Geological Processes (eds. Valley, J.W., Taylor, H.P., Jr. et O'Neil, J.R.). Mineralogical Society of America 16, 445-490.
- Van den Bosch, 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 du Maroc Central). Notes Serv. Geol. Maroc, t. 35, n°255, pp 117-136.
- Velde, B. (1965) Phengite micas : synthesis, stability, and natural occurrence. *Am. J. Sci.*, 263, 886-913.
- Velde, B. (1967) Si⁴⁺ content of natural phengites. *Contrib. Mineral. Petrol.* , 14, 250-258.

- Vielzeuf, D., et Holloway, J. R. (1988) Experimental determination of the fluid absent melting relations in the pelitic system. Consequences for crustal differentiation. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 98, 257-276.
- Waldbaum, D. R. (1969) Thermodynamic mixing properties of NaCl-KCl liquids *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 1415-1427.
- Weisbrod, A. (1986b) Caractères généraux des phases fluides dans les indices et gisements de tungstène et d'étain. Colloque Européen, les gisements de tungstène, Toulouse (France), 3-6.
- Weisbrod, A. (1986a) Relations minéralisations grnaites-encaissant dans l'ensemble Nord-Mésétien (Maroc Central). Colloque Européen, les gisements de tungstène, Toulouse (France), 82-83.
- Weisbrod, A. (1987) Crystal chemistry of synthetic Na-Mg-Al tourmalines. *Terra Cognita*, 7, 384.
- Weisbrod, A., Marignac, C. (1987) General features et mechanisms of Sn-W quartz veins formation in peri-batholithic environment, from fluid inclusion data. IX Symposium on Fluid inclusions. Univ. of Porto.
- Werding, G., et Schreyer, W. (1984) Alkali-free tourmaline in the system $MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-H_2O$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1331-1344.
- Wickham S.M., et Taylor, H.P., Jr. (1985) Stable isotopic evidence for large-scale seawater infiltration in a regional metamorphic terrane ; the Trois Seigneurs massif, Pyrenees, France. *Contrib. Mineral. Petrol.* 91, 122-137.
- Wickham S.M., et Taylor, H.P., Jr. (1987) Stable isotope constraints on the origin and depth of penetration of hydrothermal fluids associated with Hercynian regional metamorphism and crustal anatexis in the Pyrenees. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 95, 255-268.
- Wones, D.R., et Eugster, H.P. (1965) Stability of biotite : experiment, theory and applications. *Am. Miner.*, 50, 1228-1272.
- Wybrecht, E. (1984) Front supérieur de la schistosité et cristallisation associées. Exemple des grauwackes cambriennes du maroc occidental. Unp. thesis University of Strasbourg.
- Wybrecht, E. et Piqué, A. (1985) Mineralogical and chemical evolution of white micas and chlorites from diagenesis to low- grade metamorphism; data from various size fractions of greywackes. (Middle Cambrian, Morocco). *Mineral. Mag.*, 49, 401-411.

