



**HAL**  
open science

**Datation des minéralisations d'émeraude du Brésil par les méthodes K-Ar et  $40\text{ Ar}/39\text{ Ar}$ : mise en évidence d'âges Transamazonien (2 Ga) et Brésilien (650-500 Ma), influence de cristalochimie de la phlogopite sur la rétention de l'argon**

Ana Maria Ribeiro Althoff

► **To cite this version:**

Ana Maria Ribeiro Althoff. Datation des minéralisations d'émeraude du Brésil par les méthodes K-Ar et  $40\text{ Ar}/39\text{ Ar}$ : mise en évidence d'âges Transamazonien (2 Ga) et Brésilien (650-500 Ma), influence de cristalochimie de la phlogopite sur la rétention de l'argon. Sciences de la Terre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1997. Français. NNT : 1997INPL005N . tel-01751116

**HAL Id: tel-01751116**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751116v1>**

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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

97 INPL005N



Institut National Polytechnique  
de Lorraine  
(INPL)



CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

Centre de Recherches  
Pétrographiques et Géochimiques  
(CRPG - CNRS)

**THESE**

présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR DE L'I.N.P.L.**

Spécialité : "Géosciences, Matières Premières et Environnement"

par

**RIBEIRO-ALTHOFF Ana Maria**

**DATATION DES MINERALISATIONS D'EMERAUDE DU BRESIL PAR LES  
METHODES K-Ar ET <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar.**

**Mise en évidence d'âges Transamazonien (2 Ga) et Brésilien (650 - 500 Ma).  
Influence de la cristalochimie de la phlogopite sur la rétention de l'argon.**

**Soutenue publiquement le 13 Janvier 1997  
devant la Commission d'Examen composée de :**

<b>P. BARBEY</b>	UHP - CRPG, Nancy
<b>A. CHEILLETZ</b>	ENSG - CRPG, Nancy
<b>G. FERAUD</b>	CNRS - UMR Géoscience Azur, Nice
<b>J-L. I...</b>	SCM, Orléans
<b>I. VII...</b>	e Berne
<b>G. G...</b>	CRPG, Nancy
<b>J-L. 2...</b>	PG, Nancy



D 136 009245 6

Président
Directeur de thèse
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois



13600 92456

97 INPL 0055

[M] 1997 RIBEIRO-ALTHOFF, A. M.



**Institut National Polytechnique  
de Lorraine  
(INPL)**



**CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE**

**Centre de Recherches  
Pétrographiques et Géochimiques  
(CRPG - CNRS)**

**THESE**

présentée à

**L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR DE L'I.N.P.L.**

Spécialité : "Géosciences, Matières Premières et Environnement"

par

**RIBEIRO-ALTHOFF Ana Maria**

**DATATION DES MINERALISATIONS D'EMERAUDE DU BRESIL PAR LES  
METHODES K-Ar ET  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .**

**Mise en évidence d'âges Transamazonien (2 Ga) et Brésilien (650 - 500 Ma).  
Influence de la cristallogénèse de la phlogopite sur la rétention de l'argon.**

**Soutenue publiquement le 13 Janvier 1997  
devant la Commission d'Examen composée de :**

**P. BARBEY  
A. CHEILLETZ  
G. FERAUD  
J-L. ROBERT  
I. VILLA  
G. GIULIANI  
J-L. ZIMMERMANN**

**UHP - CRPG, Nancy  
ENSG - CRPG, Nancy  
CNRS - UMR Géoscience Azur, Nice  
CNRS - CRSCM, Orléans  
Université de Berne  
ORSTOM - CRPG, Nancy  
CNRS - CRPG, Nancy**

**Président  
Directeur de thèse  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur**

**Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois**

## Avant-propos

Je tiens à remercier tous ceux qui, par leur aide, m'ont permis de mener à bien ce travail .

Tout d'abord, je remercie Alain Cheilletz d'avoir accepté la direction de cette thèse en m'accueillant dans son Laboratoire et en me donnant l'occasion d'apprendre la Géochronologie.

Je remercie Gaston Giuliani qui m'a proposé le sujet initial de la thèse et m'a fait partager sa connaissance des gisements d'émeraude du Brésil. J'apprécierai toujours sa gentillesse et sa sincérité, ainsi que son encouragement tout au long de mon travail.

Je remercie vivement J-L Zimmermann qui m'a toujours aidé et soutenu. Il m'a fait profiter de son grand savoir et je lui en suis très reconnaissante. Son aide a été fondamentale pour la réalisation de ce travail.

Gilbert Féraud m'a reçu dans son laboratoire à Nice et, avec beaucoup de patience, m'a appris à me servir du spectromètre Ar/Ar. Je le remercie pour ses remarques toujours pertinentes et pour avoir accepté la tâche d'être un des mes rapporteurs.

J-L Robert a gentiment consenti à être rapporteur de ce travail. Il m'a beaucoup aidé dans l'étude de la cristallographie des micas. Je regrette de ne pas avoir pu profiter plus tôt de ses connaissances.

Pierre Barbey et Igor Villa m'ont fait l'honneur de participer au jury. Je les en remercie.

Ce travail a été possible grâce à une bourse d'études accordée par la CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), au Brésil.

J'ai une grande dette envers P. Robert et B. Jacquier, qui grâce à leurs compétences m'ont été d'un aide précieuse. En plus, avec le sourire!

Les discussions avec J. Leterrier, B. Charoy, D. Ohnenstetter (oui, je la connais déjà celle-là...) ont toujours été fructueuses. Je le remercie aussi Jacques qui m'a aidé pour la séparation des micas.

Mes remerciements vont aussi à W. Brown et à J. Ludden, respectivement ancien et actuel Directeurs du CRPG, qui m'ont donné accès aux différents laboratoires du Centre.

Je garderai un très bon souvenir du personnel des différents services du CRPG: Chimie (Jacques, Jitka, Luc et Suzanne), Informatique (Denis, Demange et Larry), Bibliothèque (Annie), Secrétariat (Chantal, Catherine), Comptabilité (Suzy, Martine), RX (Lhote, Uriot), Atelier lames minces (Lehmann, Sandrin), Service Général (Caroline, Bruno, Blanchard, Jean-Marc), Imprimerie (Gilbert, Christiane, Jacques) et

Atelier de mécanique (Dédé). Je pense aussi à Laurence, Françoise et Danielle.

Mes remerciements s'adressent aussi à Jean-Marie, Sandrine, Jacqueline, Alain et Ghanbaja, du Service Commun d'Analyses de l'UHP.

D. Beaufort, de l'Université de Poitiers, a réalisé les analyses de diffractométrie de RX sur monograins.

Y. Dusausoy (UHP) a effectué la mesure des paramètres de maille de mes phlogopites.

Ces années passées au CRPG m'ont été fort agréables, et je n'oublierais pas les bons moments avec Cathy, Flo, Yann, Ben, Caro, Halima, Lydie, Nathalie, Xavier, Bruno, Michel, Tiss, Christian, Cécile, Catherine, Laurent Z., Franck, Jérôme, Pascal, Estelle, Schwarzee, Albert, Mohamed, Adou, Laurent A., Vero et Jamila. Leur amitié m'a bien aidé. Un grand merci à Mike, pour l'aide apportée à la traduction anglaise du résumé.

Je remercie tout particulièrement Corinne, pour son amitié et son soutien.

A Nice, j'ai pu compter sur l'aide et l'amitié de Gilles, Katja, Yann, Daniel et Corinne.

Au Brésil, Ruy Fernandes et Hélio Azevedo (SGM, Salvador) m'ont facilité l'accès sur les garimpos de Carnaíba et Socotó. Je suis particulièrement reconnaissante à José Carlos da Silveira ainsi que à Ivan Fonseca, qui m'ont accompagné sur le terrain, .

Enfin, je remercie ma petite Carolina, qui a bravement supporté les absences de sa maman.

## RESUME

Les gisements d'émeraude du Brésil se localisent toujours dans des formations basiques et ultrabasiques métasomatisées par des fluides hydrothermaux et transformées en phlogopites. Deux types de gisements sont définis: l'un associé à des pegmatites, et l'autre à des zones de cisaillement. Dans ces deux types, la précipitation de l'émeraude est contemporaine de celle de la phlogopite. La datation de cette dernière, par les méthodes K-Ar et  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , a permis de déterminer l'âge des gisements. Celui du type pegmatite varie entre 2.0 et 1.9 Ga (Carnaíba, Socotó) et entre 650 et 500 Ma (Pombos, Juca, Pirenópolis, Capoeirana, Coqui). Le gisement de Santa Terezinha, associé à une zone de cisaillement où les pegmatites sont absentes, donne un âge de formation à 520 Ma. Ces résultats montrent que l'émeraude brésilienne s'est formée pendant deux périodes orogéniques distinctes: le Transamazonien (2.0 Ga), dans le Craton du São Francisco et le Brésilien (650 - 500 Ma), caractéristique des ceintures mobiles du Protérozoïque Supérieur.

Les phlogopites de Santa Terezinha, fortement imbriquées avec du talc, présentent des spectres d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  très perturbés. Cette association a un effet sur la géochronologie K-Ar et  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , et nous mettons en évidence l'existence inattendue d' $^{40}\text{Ar}$  dans le talc. Cet argon, considéré comme hérité, serait responsable des irrégularités observées dans les spectres d'âge des phlogopites. C'est probablement le dégazage non synchrone de l'argon de la phlogopite et du talc qui provoque la forme "en bosse" obtenue pour les spectres d'âge des phlogopites impures.

Dans le gisement de Carnaíba, nous observons, sur des phlogopites provenant de plusieurs mines et synchrones de la minéralisation, une variation d'âge qui reflète des différences dans la température de fermeture du système K-Ar de ces micas. Les résultats obtenus à partir des données sur libération de l'argon (coefficient de diffusion et énergie d'activation) de quatre échantillons indiquent des températures de fermeture comprises entre 250 et 315°C, proches de celles évaluées géologiquement.

Nous montrons que l'aptitude des micas à retenir l'argon est liée à leur caractéristiques cristallochimiques. En effet il existe une corrélation entre les divergences d'âge et les substitutions chimiques, impliquant les sites tétraédrique, octaédrique et interfoliaire (notamment les substitutions Fe-Mg, F-OH, Al-Tschermak, et les substitutions vers le pôle mica tétrasilicique et vers le talc). De même, pour les phlogopites de Carnaíba, nous confirmons la corrélation nette entre la libération de l'argon et celle de l'eau de constitution.

Cette étude montre, en outre, que la décroissance des âges, celle des températures de libération de l'eau structurale et des températures de libération de l'argon et celle des énergies d'activation pour la diffusion de l'argon, sont corrélées avec l'augmentation de la teneur en fer des micas.

Une étude cristallochimique fine des minéraux devrait donc constituer un préalable nécessaire à l'interprétation des données géochronologiques argon.

## RESUMO

As mineralizações de esmeralda do Brasil são sempre encontradas dentro de formações de rochas básicas-ultrabásicas metassomatizadas por fluidos hidrotermais e transformadas em flogopititos. Dois tipos de mineralização são definidos: um associado a pegmatitos, e outro associado a zonas de cisalhamento. Nos dois tipos a cristalização da esmeralda é contemporânea da flogopita. A datação da flogopita, pelos métodos K-Ar e  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , permitiu a determinação da idade da maior parte das mineralizações. Para os depósitos do tipo pegmatito as idades variam entre 2.0 e 1.9 Ga (Carnaíba e Socotó) e entre 650 e 500 Ma (Pombos, Juca, Pirenópolis, Capoeirana e Coqui). O depósito de Santa Terezinha, associado a uma zona de cisalhamento sem pegmatitos, mostra uma idade de 520 Ma. Estes resultados mostram que a esmeralda brasileira se formou durante dois ciclos orogênicos distintos: o ciclo Transamazônico (2.0 Ga), no domínio do Cráton do São Francisco, e o ciclo Brasileiro (650 - 500 Ma), no domínio dos cinturões móveis do Proterozóico Superior.

As flogopitas de Santa Terezinha são fortemente associadas com o talco e apresentam espectros  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  perturbados. As investigações sobre o efeito dessa associação na geocronologia K-Ar e  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  mostram a existência inesperada de  $^{40}\text{Ar}$  no talco. Este argônio é considerado como herdado e seria responsável pelas irregularidades observadas nos espectros  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  das flogopitas. A liberação distinta do argônio na flogopita e no talco provoca a forma "upward-convex" obtida para os espectros  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  das flogopitas impuras.

A Carnaíba, o estudo de flogopitas sincrônicas da mineralização e provenientes de diferentes minas, mostra uma variação de idade que reflete diferenças nas temperaturas de bloqueio do sistema K-Ar nestas micas. Os resultados obtidos a partir do estudo da liberação do argônio (coeficiente de difusão e energia de ativação) para quatro flogopitas indicam que as temperaturas de bloqueio variam entre 250 e 315°C.

A capacidade das micas em reter o argônio depende de suas características cristaloquímicas. Uma correlação bem definida pode ser observada entre a variação das idades e substituições químicas que interferem nos sítios tetraédrico, octaédrico e alcalino (em especial as substituições Fe-Mg, F-OH, Al-Tschermak e as substituições em direção de uma mica "tetrasilicatada" e do talco). Além disso, uma correlação clara entre a liberação do argônio e a liberação do radical OH é confirmada para as flogopitas de Carnaíba.

Este estudo mostra que a diminuição das idades, a diminuição das temperaturas de liberação do argônio e das temperaturas de liberação da água estrutural e a diminuição das energias de ativação para a difusão do argônio são correlacionadas com o aumento do teor em ferro das micas.

Assim, um estudo cristaloquímico fino dos minerais constitui uma etapa preliminar necessária à interpretação de dados geocronológicos K-Ar e  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .

## ABSTRACT

The emerald deposits of Brazil are always found within basic and ultrabasic formations which have been metasomatised by hydrothermal fluids, and transformed into phlogopites. Two types of deposits may be distinguished: one associated with pegmatites, the other with shear zones. In both cases the precipitation of emerald is contemporaneous with that of phlogopite. The age of these deposits has been determined by dating of the latter, using K-Ar and  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  methods. Deposits associated with pegmatite have ages between 2.0 et 1.9 Ga (Carnaíba, Socotó), and between 650 et 500 Ma (Pombos, Juca, Pirenópolis, Capoeirana, Coqui). The Santa Terezinha deposit, associated with a shear zone where pegmatites are absent, gives an age of formation of 520 Ma. These results show that brazilian emeralds were formed during two distinct orogenic periods: the Transamazonian (2.0 Ga), in the São Francisco craton, and the Brazilian (650 - 500 Ma), characterised by the mobile belts of the Upper Proterozoic.

The Santa Terezinha phlogopites, strongly imbricated with talc, have very noisy  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  age spectra. This mineralogical association has an effect on the K-Ar and  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  geochronology, which we find to be due to the unexpected presence of  $^{40}\text{Ar}$  in the talc. This argon, considered as inherited, would thus be responsible for the observed irregularities in the age spectra of the phlogopites. It is probably the non-synchronous degassing of the argon from the phlogopite and from the talc which gives rise to the "hump" observed in the age spectra of impure phlogopites.

In the Carnaíba deposit we observe differences in the ages of phlogopites coming from several synchronous mineralisations, which reflect differences in the closure temperature of the K-Ar system in these micas. Argon release data (diffusion coefficients and activation energies) of four samples indicate that closure temperatures are in the range 250 - 315°C, close to those inferred geologically.

We show that the ability of micas to retain argon is linked to their crystal chemistry. Correlations are found to exist between the differences in age and chemical substitutions involving tetrahedral, octahedral and interlayer sites (in particular Fe-Mg, F-OH, and Al-Tschermak substitutions, as well as substitutions towards tetrasilicic mica and talc). Similarly, for the Carnaíba phlogopites, we find a clear correlation between the release of argon, and that of structural water.

This study also shows that decreasing ages, release temperatures of structurally bonded water, release temperatures of argon, and activation energies of argon diffusion, are all correlated with the iron content of the micas.

A detailed study of the crystal chemistry of these minerals is therefore a necessary prerequisite for the interpretation of Ar geochronological data.

## Table de Matières

Introduction .....	19
 <b>Première Partie: Mise en évidence d'âges Transamazonien et Brésilien (650 - 500 Ma) des gisements d'émeraude du Brésil par les méthodes K-Ar et <math>^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}</math></b>	
I - Géologie des gisements d'émeraude du Brésil .....	23
I.1 - Cadre géologique général et typologie des gisements d'émeraude du Brésil.....	23
I.1.1 - Introduction.....	23
I.1.2 - Classification des gisements d'émeraude.....	25
I.2 - Les gisements d'émeraude du Brésil .....	27
I.2.1 - Etat de Bahia (BA).....	27
I.2.1.1 - Socotó et Carnaíba.....	27
I.2.1.2 - La région d'Anagé (Pombos, Juca ou Açude et Sossego).....	30
I.2.1.3 - Brumado .....	30
I.2.1.4 - Salininha .....	31
I.2.2 - Etat de Goiás (GO) .....	31
I.2.2.1 - Santa Terezinha de Goiás (District à émeraude de Campos Verdes).....	31
I.2.2.2 - Itaberaí.....	36
I.2.2.3 - Pirenópolis.....	37
I.2.2.4 - Mara Rosa.....	37
I.2.2.5 - Porangatu .....	39
I.2.2.6 - Pela Ema - Minaçu .....	39
I.2.3 - Etat de Minas Gerais (MG) .....	39
I.2.3.1 - Santana dos Ferros (ou Fazenda Bom Sossego) .....	39
I.2.3.2 - Itabira (Mina Belmont) et Capoeirana .....	40
I.2.4 - Etat du Ceará (CE) .....	41
I.2.4.1 - Tauá .....	41
I.2.4.2 - Coqui .....	42
I.3 - Le mécanisme de formation des gisements d'émeraude du Brésil: la métasomatose de percolation .....	44
I.4 - Description des échantillons étudiés .....	48
I.4.1 - Gisement de Carnaíba .....	51

I.4.2 - Gisement de Socotó .....	54
I.4.3 - Indices de Pombos et Juca .....	55
I.4.4 - Gisement de Santa Terezinha.....	56
I.4.5 - Indice d'Itaberaí.....	59
I.4.6 - Pirenópolis .....	61
I.4.7 - Gisement de Capoeirana.....	61
I.4.8 - Indice de Tauá.....	62
I.4.9 - Indice de Coqui .....	63
II - Les méthodes de datation K-Ar et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .....	67
II.1 - La méthode K-Ar .....	67
II.1.1 - Principes de la méthode K-Ar .....	67
II.1.2 - Les postulats de base .....	69
II.1.3 - La désintégration du potassium et l'équation d'âge K-Ar.....	69
II.1.4 - Le calcul d'erreur.....	71
II.1.5 - Préparation des échantillons pour l'analyse K-Ar .....	72
II.1.6 - Méthodologie .....	73
II.2 - La méthode $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .....	74
II.2.1 - Principes de la méthode $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .....	74
II.2.2 - L'équation d'âge $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ .....	76
II.2.3 - Calcul d'erreur .....	78
II.2.4 - Préparation des échantillons pour l'analyse $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .....	79
II.2.5 - Méthodologie $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .....	79
III - Présentation et discussion des résultats .....	85
III.1 - Les gisements du type pegmatite .....	85
III.1.1 - Les métasomatites potassiques de Carnaíba.....	85
III.1.2 - Les micas du Granite de Campo Formoso et les métasomatites potassiques de Socotó .....	95
III.1.3 - Les métasomatites potassiques de Pombos et Juca .....	97
III.1.4 - Les métasomatites potassiques de Pirenópolis .....	97
III.1.5 - Les métasomatites potassiques de Capoeirana .....	98
III.1.6 - Les métasomatites potassiques de Coqui .....	98
III.1.7 - Les métasomatites potassiques de Tauá .....	100
III.2 - Les gisements associés à des zones de cisaillement.....	100
III.2.1 - Les métasomatites potassiques de Santa Terezinha .....	100
III.2.2 - Les métasomatites potassiques d'Itaberaí .....	101

## **Deuxième Partie: L'influence de la cristalochimie de la phlogopite sur la rétention de l'argon**

<i>Introduction</i> .....	105
<i>IV - La rétention de l'argon dans les phlogopites de Carnaíba (Bahia, Brésil)</i> .....	109
<i>IV.1- Introduction</i> .....	109
<i>IV.2 - Caractérisation chimique des phlogopites de Carnaíba</i> .....	110
<i>IV.3 - Relation entre l'âge et la substitution Fe--&gt; Mg pour les phlogopites de Carnaíba</i> .....	114
<i>IV.4 - Relation entre l'âge et la substitution F --&gt; OH pour les phlogopites de Carnaíba</i> .....	119
<i>IV.5 - La relation entre l'âge et la substitution Al-Tschermak pour les phlogopites de Carnaíba</i> .....	120
<i>IV.6 - Le rapport entre l'âge et la substitution vers le pôle "mica tétrasilicique" pour les phlogopites de Carnaíba</i> .....	122
<i>IV.7 - Le rapport entre l'âge et la substitution vers un pôle "talc" .....</i>	123
<i>IV.8 - Le rapport entre l'âge et l'anglea pour les phlogopites de Carnaíba</i> .....	124
<i>IV.9 - Cristalochimie des micas et de la phlogopite</i> .....	127
<i>IV.10 - Les paramètres de maille des phlogopites de Carnaíba</i> .....	130
<i>IV.11 - Le rapport entre l'âge et le polytype pour les micas de Carnaíba</i> .....	131
<i>IV.12 - La localisation de l'argon dans la structure des micas</i> .....	132
<i>V - Etude de la diffusion de l'eau et de l'argon dans les phlogopites de Carnaíba</i> .....	137
<i>V.1 - La déshydratation des micas</i> .....	137
<i>V.2 - Le phénomène de diffusion dans les solides</i> .....	143
<i>V.3 - La diffusion de l'argon et la notion de température de fermeture (ou de blocage)</i> .....	145
<i>V.4 - L'étude de la diffusion de l'argon dans les phlogopites de Carnaíba</i> .....	147
<i>V.4.1 - La géométrie du cylindre infini: la solution de Crank (1975)</i> .....	150
<i>Justification du choix de la géométrie du cylindre infini</i> .....	166
<i>V.4.2 - L'énergie d'activation pour la diffusion de l'argon</i> .....	157
<i>V.4.3 - Calcul des températures de fermeture pour les phlogopites de Carnaíba</i> .....	158
<i>VI - Le problème de mélange de phases: l'exemple du gisement de Santa Terezinha avec le mélange phlogopite-talc.</i> .....	163
<i>VI.1 - Caractérisations minéralogiques et isotopiques de l'association de la phlogopite et du talc</i> .....	163
<i>VI.2 - L'excès d'argon dans le talc</i> .....	166
<i>VI.3 - Les pics de dégazage de l'argon 40 dans le talc et dans la phlogopite</i> .....	167
<i>VI.4 - Les courbes de mélange. Discussion</i> .....	170

VI.5 - Conclusions .....	172
Conclusions Générales .....	175
Références Bibliographiques .....	181
Annexe I - Données chimiques complètes .....	197
Annexe II - Programme pour le calcul des coefficients de diffusion .....	213

## **Liste des illustrations**

Figure I.1- Les principales unités géotectoniques de l'Amérique du Sud et la distribution géographique des gisements d'émeraude du Brésil .....	24
Figure I.2 - Carte géologique de la région de Campo Formoso. ....	28
Figure I.3 - Carte géologique de la région de Carnaíba. ....	29
Figure I.4 - Carte géologique de la partie centrale de l'état de Goiás. ....	32
Figure I.5 - Carte géologique du gisement de Santa Terezinha, état du Goiás. ....	33
Figure I.6 - Evolution structurale de la Séquence volcano-sédimentaire de Santa Terezinha et les contrôles de la minéralisation d'émeraude. ....	34
Figure I.7 - Schéma qui montre la déformation $D_{n+2}$ (phase 1), la déformation $D_{n+3}$ et le résultat des ces déformations sur la Séquence Santa Terezinha. ....	35
Figure I.8 - Carte géologique de la région de Pirenópolis-Fazenda Raizama, Goiás. ....	38
Figure I.9 - Carte géologique de la région des gisements de Itabira et Capoeirana, état de Minas Gerais.....	41
Figure I.10 - Carte géologique du district minier de Solonópole-Quixeramobim, état du Ceará. ....	43
Figure I.11 - Colonne métasomatique type de la région de Carnaíba, organisée sur une partie centrale pegmatitique. ....	46
Figure I.12 - Les phlogopites des gisements d'émeraude du Brésil dans le "plan idéal de la biotite". ....	48
Figure I.13 - Aspect microscopique d'une phlogopite provenant du district à émeraude de Carnaíba. ....	51
Figure I.14 - Section basale de tourmaline dans une phlogopite de Carnaíba. ....	52
Figure I.15 - Diffractogramme de rayons X de la phlogopite For-5. ....	53
Figure I.16 - Phlogopite recoupée par une veine de quartz à molybdénite et muscovite. ....	53
Figure I.17 - La muscovite associée aux veines de quartz à molybdénite envahi la phlogopite métasomatique. ....	54
Figure I.18 - Cristal de béryl dans une phlogopite de Socotó. ....	55

Figure I.19 - Aspect microscopique de l'échantillon Ju-1: phlogopite accompagnée par tourmaline. ....	56
Figure I.20- Phlogopite à carbonate riche en béryl, provenant du gisement de Santa Terezinha. ....	57
Figure I.21- Diffractogramme de rayons X: l'analyse a été effectuée sur des monograins de deux différentes parties d'un même échantillon. ....	58
Figure I.22 - Diffractogramme de rayons X pour l'échantillon Sta-20. L'analyse a été faite sur population de grains. ....	58
Figure I.23- Aspect microscopique du schiste à phlogopite et talc de Itaberaí. ....	59
Figure I.24 - Diffractogrammes de rayons X obtenus pour les phlogopites de Itaberaí. ....	60
Figure I.25- Aspect microscopique du schiste à phlogopite de Pirenópolis. ....	61
Figure I.26 - Schiste à phlogopite et apatite. ....	62
Figure I.27- Diffractogramme des rayons X pour la phlogopite Ta-4. ....	62
Figure II.1 - Schéma de désintégration du $^{40}\text{K}$ . ....	70
Figure II.2 - Schéma de l'installation pour mesure de l'argon au CRPG. ....	74
Figure II.3 - Diagrammes schématiques avec les spectres d'âge $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ attendues à partir des mesures d'argon extrait en étapes successives de température dans un cristal idéalisé. ....	76
Figure II.4 - Le suivi du chauffage à l'aide d'une caméra connectée à un écran vidéo. ....	80
Figure II.5 - Schéma de l'installation $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de l'UMR Géoscience Azur. ....	81
Figure III.1 - Spectre d'âge $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ obtenu sur un monograin de phlogopite de Carnalba (Bod-6). ....	92
Figure III.2 - Spectre d'âge $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ obtenu sur un monograin de phlogopite de Carnalba (For-4). ....	93
Figure III.3 - Spectre d'âge $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ obtenu sur un monograin de phlogopite de Carnalba (Nt-7). ....	94
Figure III.4 - Spectre d'âge $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ obtenu sur un monograin de phlogopite de Carnalba (Cab-10). ....	94
Figure III.5 - Spectre d'âge $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ obtenu pour le monograin de Soc-16. ....	96
Figure III.6 - Spectre d'âge $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ obtenu sur un monograin de phlogopite de Pirenópolis. ....	97
Figure III.7 - Spectre d'âge $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ obtenu sur un monograin de phlogopite de Capoeirana. ....	98
Figure III.8 - Spectre d'âge $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ obtenu sur un monograin de phlogopite de Coqui (Co-1). ....	99
Figure III.9 - Spectre d'âge $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ obtenu sur un monograin de phlogopite de Coqui (Co2-2). ....	99
Figure III.10 - Spectres d'âge $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ obtenus sur trois monograins de phlogopite du gisement de Santa Terezinha. ....	101

Figure III.11 - Spectres d'âge $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ obtenus sur trois monograins de phlogopite de Itaberá. ....	102
Figure IV.1- La position des phlogopites de Carnaíba dans le "plan idéal de la biotite". ....	111
Figure IV.2 - (a) Projection sur le plan 001 des anneaux tétraédriques; (b) perspective "cavalière" de la lacune interfoliaire .....	115
Figure IV.3 - Variation de l'âge en fonction de la teneur en annite pour les phlogopites du district à émeraude de Carnaíba. ....	117
Figure IV.4 - La corrélation entre les âges plateau $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ et les âges K-Ar pour quatre phlogopites de Carnaíba. ....	117
Figure IV.5 - La variation de l'âge K-Ar en fonction de la substitution F-OH dans les phlogopites de Carnaíba. ....	120
Figure IV.6- La variation de l'âge K-Ar en fonction de la teneur en $^{[6]}\text{Al} + \text{Fe}^{3+}$ (substitution Al-Tschermak). ....	121
Figure IV.7- La variation de l'âge K-Ar en fonction du nombre de lacunes octaédriques dans les phlogopites de Carnaíba. ....	123
Figure IV.8 - La variation de l'âge K-Ar en fonction du nombre de lacunes interfoliaires pour les phlogopites de Carnaíba. ....	124
Figure IV.9 - Schéma pour illustrer l'arrangement des tétraèdres de silice autour de l'ion K dans le feuillet des micas. ....	125
Figure IV.10 - La variation de l'angle $\alpha$ en fonction de la teneur en annite des phlogopites de Carnaíba.....	126
Figure IV.11 - La variation de l'âge en fonction de l'angle de rotation des tétraèdres ( $\alpha$ ) pour les phlogopites de Carnaíba. ....	126
Figure IV.12 - Vue en perspective de la structure des micas trioctaédriques. ....	127
Figure IV.13 - La structure des micas. ....	129
Figure IV.14 - La variation de l'âge K-A en fonction de la substitution Al-Tschermak pour les phlogopites 1M de Carnaíba. ....	131
Figure IV.15 - La variation de l'âge K-Ar en fonction de la substitution Al-Tschermak pour les phlogopites 2M de Carnaíba. ....	131
Figure V.1 - Libération de l'eau par chauffage en continu dans les phlogopites de Carnaíba. ....	138
Figure V.2 - Libération de l'eau par chauffage en paliers dans les phlogopites de Carnaíba. ....	139
Figure V.3(a)- Libération du $\text{CO}_2$ par chauffage par paliers pour les phlogopites de Carnaíba. ....	140
Figure V.3(b) - Libération de $\text{N}_2 + \text{CO}$ par chauffage par paliers pour les phlogopites de Carnaíba. ....	140
Figure V.3(c) - Libération de $\text{H}_2$ par chauffage par paliers pour les phlogopites de	

<i>Carnaíba</i> .....	141
<i>Figure V.3(d) - Libération de l'ensemble des fluides par chauffage par paliers des phlogopites de Carnaíba</i> .....	141
<i>Figure V.4 - Relation entre les teneurs en H<sub>2</sub>O mesurés en chimie et les teneurs en (H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>) mesurés au spectromètre quadrupolaire</i> .....	142
<i>Figure V.5 - Relation entre la quantité d'hydrogène libéré et la fraction d'annite</i> .....	143
<i>Figure V.6 - Courbes intégrées montrant la libération d'argon en fonction de la température</i> .....	148
<i>Figure V.7 - Données de la diffusion de l'argon pour l'échantillon Nt-7, modèle du cylindre infini (Crank, 1975)</i> .....	151
<i>Figure V.8 - Données de la diffusion de l'argon pour l'échantillon For-4, modèle du cylindre infini (Crank, 1975)</i> .....	152
<i>Figure V.9 - Données de la diffusion de l'argon pour l'échantillon Cab-10, modèle du cylindre infini (Crank, 1975)</i> .....	153
<i>Figure V.10 - Données de la diffusion de l'argon pour l'échantillon Bod-6, modèle du cylindre infini (Crank, 1975)</i> .....	154
<i>Figure V.11 - Données de la diffusion de l'argon pour l'échantillon standard Mica-Mg, modèle du cylindre infini (Crank, 1975)</i> .....	155
<i>Figure V.12 - Données de la diffusion de l'argon pour l'échantillon standard Mica-Fe, modèle du cylindre infini (Crank, 1975)</i> .....	156
<i>Figure V.13 - La variation de l'énergie d'activation (E) pour la diffusion de l'argon dans les micas en fonction de leur teneur en annite</i> .....	157
<i>Figure VI.1 - Diffractogrammes de rayons X obtenus sur monograin</i> .....	164
<i>Figure VI.2 - Spectes d'âge <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar obtenus sur monograins de phlogopites provenant du gisement de Santa Terezinha</i> .....	165
<i>Figure VI.3 - Diffractogrammes de rayons X type montré par les échantillons de talc</i> .....	166
<i>Figure VI.4 - Courbe de dégazage de l'<sup>40</sup>Ar dans le talc Sta28: chauffage en continu</i> .....	168
<i>Figure VI.5 - Libération de H<sub>2</sub>O dans le talc Sta-28: chauffage en continu</i> .....	168
<i>Figure VI.6 - Libération de CO<sub>2</sub> dans le talc Sta-28: chauffage en continu</i> .....	169
<i>Figure VI.7 - Courbe intégrée de dégazage de <sup>40</sup>Ar* pour la phlogopite Sta11a</i> .....	169
<i>Figure VI.8 - Variation théorique de l'âge K-Ar en fonction du mélange phlogopite-talc du gisement de Santa Terezinha</i> .....	171

## Liste des tableaux

Tableau I.1 - Les caractéristiques géologiques, minéralogiques et chronologiques des trois principaux types de gisements d'émeraude du Brésil. ....	26
Tableau I.2 - Analyses chimiques moyennes des phlogopites des gisements d'émeraude du Brésil. ....	49
Tableau I.3 - Observations sur la taille et la localisation (par rapport à la colonne métasomatique) des micas du District à émeraude de Carnaíba. ....	52
Tableau II.1 - Composition isotopique de l'argon atmosphérique. ....	68
Tableau III.1 - Données des analyses K-Ar effectuées sur des phlogopites des gisements d'émeraude brésiliens. ....	86
Tableau III.2 - Données analytiques $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ obtenues sur des phlogopites des gisements d'émeraude du Brésil. ....	87
Tableau IV.1 - Rappel des analyses (moyennes) des phlogopites de Carnaíba. ....	112
Tableau IV.2 - Données chimiques moyennes obtenues à la sonde pour huit phlogopites des gisements d'émeraude de Carnaíba. ....	113
Tableau IV.3 - Données analytiques K-Ar pour les phlogopites de Carnaíba. ....	116
Tableau IV.4 - Données analytiques $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ pour les quatre phlogopites de Carnaíba. ....	118
Tableau IV.5 - Données utilisées pour le calcul de l'angle $\alpha$ . ....	125
Tableau IV.6 - Paramètres de maille des phlogopites de Carnaíba. ....	130
Tableau V.1 - L'argon radiogénique déterminé par paliers de température. ....	149
Tableau V.2 - Données obtenues à partir des calculs de diffusion dans une géométrie cylindrique et utilisées pour le calcul de la température de fermeture de micas de Carnaíba et de micas standards. ....	158
Tableau V.3 - Valeurs de température de fermeture. ....	159
Tableau VI.1- Ages K-Ar obtenus pour quatre échantillons de phlogopites de Santa Terezinha. ....	165
Tableau VI.2 - Résultats K-Ar pour deux échantillons de talc de Santa Terezinha. ....	167
Tableau VI.3 - Ages K-Ar du mélange théorique entre phlogopite et talc (gisement de Santa Terezinha) ....	170

*PREMIERE PARTIE :*  
*MISE EN EVIDENCE D'AGES TRANSAMAZONIEN*  
*(2 Ga) ET BRESILIEN (650 - 500 Ma) POUR LES*  
*GISEMENTS D'EMERAUDE DU BRESIL PAR LES*  
*METHODES K-Ar ET  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .*

## *Introduction*

Le projet intitulé "Granitoïdes de l'Etat de Bahia et Caractérisation de leur Potentiel Métallogénique", développé dans le cadre d'une coopération scientifique internationale entre l'Université Fédérale de Bahia et l'ORSTOM (sous la responsabilité de P. Sabaté et S. Mattoso), a débouché à compter de 1975 sur l'étude des corps granitiques de Carnaíba et Campo Formoso. Les travaux menés à partir de 1986 à Bahia et à Paris ont été consacrés à l'étude pétrogénétique de ces deux plutons granitiques et à la compréhension de la genèse des minéralisations de métaux rares (Mo, W) et précieux (émeraude).

Ils ont abouti, en 1989, à la soutenance de thèse de L. Rudowski (sous la responsabilité de M. Fonteilles) et au développement d'un programme de recherche entre l'ORSTOM, la CPRM et l'Université de Brasília, sur la géologie ou gîtologie des émeraudes brésiliennes (sur la responsabilité de G. Giuliani, P. Couto et O. Marini). L'étude a été focalisée sur différents gisements et sur la plupart des indices à émeraude connus au Brésil, lesquels sont contenus dans des séries volcano-sédimentaires du Protérozoïque. Cette recherche a bénéficié, à partir de 1990, de collaborations pluridisciplinaires et de financements avec l'action thématique programmée du PIRSEM ("Métaux de Haute Technologie"), ainsi qu'avec l'ORSTOM et le CNRS-CRPG.

Les approches multidisciplinaires focalisées sur la connaissance du cycle géochimique du béryllium dans les domaines magmatique et métamorphique avaient pour but l'étude des phases solides, des fluides minéralisateurs et de la déformation à l'identification précise des sources du béryllium et du mécanisme responsable de sa concentration, ainsi que le traçage des vecteurs fluides véhiculant ce métal. L'objectif de ces différentes études était la définition d'un modèle métallogénique pour les gisements d'émeraude. Cependant, l'élaboration d'un modèle nécessitait le calage dans l'échelle temps de la minéralisation par rapport à l'environnement géologique. C'est à dire, établir une chronologie entre l'âge de mise en place des corps plutoniques et de leur cortège de pegmatite et d'aplite, et la circulation des fluides responsables du transport du béryllium et du dépôt de l'émeraude. Ces différentes relations chronologiques devaient permettre un probable traçage (dans le temps) des processus minéralisateurs depuis l'extraction dans la source jusqu'au dépôt dans le piège.

Cette approche géochronologique débouche en 1992 sur le projet de recherche pour lequel la CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brésil) m'a accordé une bourse d'études et qui fait aujourd'hui l'objet de ce travail, sous la responsabilité d'Alain Cheilletz.

Ce mémoire s'organise en deux parties. La partie I présente le cadre géologique

des gisements étudiés, la méthodologie de datation et les résultats obtenus sur les phlogopitites provenant de 10 gisements ou indices. Ces résultats s'avèrent plutôt cohérents, à l'exception de quelques gisements où il apparaît, soit des variations d'âge K-Ar et  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  sur des micas synchrones (comme à Carnaíba), soit des spectres d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  perturbés (comme à Santa Terezinha). La démarche logique a été de déterminer les causes des perturbations observées.

Ainsi, la partie II traite des différents facteurs qui peuvent engendrer les discordances qui sont apparues lors de la datation des minéralisations d'émeraude du Brésil, notamment pour les gisements de Carnaíba et Santa Terezinha. Pour cela, nous avons privilégié l'approche cristalochimique.

Ce travail constitue une contribution à l'identification des périodes de formation de l'émeraude du Brésil et à la reconnaissance de l'influence de la cristalochimie des micas sur la géochronologie K-Ar.



*Chapitre I*

*Géologie des gisements d'émeraude du Brésil*

## *Géologie des gisements d'émeraude du Brésil*

### *I.1 - Cadre géologique général et typologie des gisements d'émeraude du Brésil*

#### **I.1.1 - Introduction**

Au Brésil, les gisements d'émeraude (figure I.1) se rencontrent dans un environnement géologique bien précis, caractérisé par un socle dont l'âge est généralement Archéen, auquel est associé soit des ceintures de roches vertes soit des séries volcano-sédimentaires. Ces dernières sont fréquemment intrudées par des granitoïdes au contact desquels sont associées les minéralisations à émeraude. La majeure partie de ces gisements appartient au type classique décrit par Sinkankas (1986) où l'émeraude est associée à des schistes à biotite et des veines de pegmatite.

Le socle archéen est habituellement constitué par des roches granitiques et gneissiques ortho-dérivées (tonalites, trondhjémites et granodiorites), riches en plagioclase et contenant de la biotite et de la hornblende, qui entourent les ceintures de roches vertes.

- Dans la région du craton de São Francisco, qui couvre des grandes portions des états de Bahia et Minas Gerais, le socle est représenté par des terrains métamorphiques de degré métamorphique moyen (3.2 Ga, Rb/Sr, Cordani & Iyer, 1979; 3.4 Ga, Rb/Sr, Marinho & Sabaté, 1982), par des ceintures de roches vertes et par des terrains de composition granulitique (Cordani & Brito Neves, 1982; Mascarenhas et al., 1984);
- Dans la province de Tocantins (centre du Brésil), on trouve des terrains métamorphiques soit dans le faciès amphibolite, soit granulitique (3.1 Ga) et des ceintures de roches vertes (Cordani & Brito Neves, 1982);
- Dans la province de Borborema (nord-est du Brésil), située dans une ceinture mobile rapportée à la fin du Protérozoïque, le socle (2.7 Ga) est représenté par des terrains gneisso-migmatitiques (Mascarenhas et al., 1984).

Dans les états de Bahia, Minas Gerais et Goiás, l'observation d'une succession stratigraphique composée d'une partie basale de nature basique - ultrabasique, un groupe de roches volcaniques calco-alcalines de nature basique et acide, et d'une partie terminale où prédominent les roches sédimentaires (Anhaeusser, 1971) ainsi que la caractérisation des textures "spinifex" et en coussin ("pillow") dans des flux magnésiens (komatiites) à permis de considérer plusieurs séquences volcano-



Figure I.1- Les principales unités géotectoniques de l'Amérique du Sud et la distribution géographique des gisements d'émeraude du Brésil (modifié de Almeida et al., 1976; Brito Neves & Cordani, 1991; Giuliani et al., 1990).

I. Aires cratoniques archéennes; II. Ceintures mobiles protérozoïques; III. Couverture sédimentaire du Protérozoïque supérieur; IV. Bassins sédimentaires post-protérozoïques; V. Chaîne andine; VI. Linéament Trans-Brasiliano (LTB); VII. Zones de collision; VIII. Indices d'émeraude; IX. Gisements d'émeraude.

1: Coqui; 2: Tauá; 3: Salininha; 4: Socotó; 5: Carnaíba; 6: Anagé; 7: Brumado; 8: Capoeirana-Itabira; 9: Santana dos Ferros; 10: Itaberaí; 11: Pirenópolis; 12: Santa Terezinha; 13: Mara Rosa; 14: Porangatu; 15: Minaçu.

sédimentaires comme l'équivalent des ceintures de roches vertes archéens définies par Anhaeusser (1971) et par Viljoen & Viljoen (1969). Nous pouvons citer les travaux de Mascarenhas (1976) et Kishida & Riccioli (1979) sur les séquences volcano-sédimentaires de l'état de Bahia; ceux de Ladeira (1981) et Schorscher (1978 et 1982) sur le quadrilatère ferrifère de l'état de Minas Gerais; et enfin les travaux de Danni & Ribeiro (1978) et Sabóia (1979) sur les séquences de Pilar de Goiás et Crixás, dans l'état de Goiás.

D'autres séries de roches supracrustales d'origine volcano-sédimentaire qui ne sont pas considérées comme ceintures de roches vertes sont décrites dans le craton de São Francisco (par exemple la séquence de Jacobina, d'âge Protérozoïque Inférieur; Couto, 1978); dans la Province de Tocantins (par exemple le complexe de Niquelândia, attribué au Protérozoïque Inférieur - Moyen; Barros & Bhaskara Rao, 1993); et dans la Province de Borborema, où les ceintures plissées sont définitivement structurées pendant l'orogénèse Brasiliano (par exemple la ceinture Jaguaribe; Santos & Brito-Neves, 1984).

En ce qui concerne les intrusions de granitoïdes auxquelles sont associées les minéralisations à émeraude, les caractéristiques pétrogéochimiques des intrusions sont variables d'un district à un autre. Les massifs de Carnaíba et Campo Formoso (état de Bahia, craton de São Francisco) correspondent à des intrusions à caractère peralumineux formées par des granites à deux micas, granites à muscovite-grenat et des pegmatites (Rudowski, 1989). Dans la partie centrale de l'état de Goiás, (province de Tocantins), le granite São José do Alegre, situé au nord de la séquence de Santa Terezinha possède un caractère de granite alcalin à biotite parfois à deux micas et grenat (Biondi, 1990), ainsi que le massif intrusif de Lajes (région de Itaberaí) qui est un granite alcalin à biotite, plagioclase et microcline (Barbosa, 1987). Dans la Province de Borborema (état de Ceará), plusieurs centaines de corps pegmatitiques minéralisés en étain, béryllium et niobium-tantale ont été repérés et sont apparemment reliés à une seule source magmatique.

### **I.1.2 - Classification des gisements d'émeraude**

Au Brésil, Schwarz (1986) définit deux types de gisements:

- Un type I qui correspond au type classique "schistes à biotite" de Sinkankas & Read (1986). Il se caractérise par l'association de roches mafiques-ultramafiques (ou ses dérivées métamorphiques), source du chrome, et de pegmatites, source du béryllium;
- Un type II, qui est basé sur l'affinité géochimique des éléments Cr, Fe et V qui proviennent de roches mafiques-ultramafiques, mais où le béryllium provient d'une source qui n'est pas nécessairement pegmatitique (par exemple Santa Terezinha).

Giuliani et al. (1990) ont proposé une classification basée sur le cadre géologique des gisements, les caractéristiques structurales et les paragenèses minérales associées. Ainsi, trois types de gisements sont définis (tableau I.1):

- Les gisements liés à des roches basiques-ultrabasiques et des intrusions granitiques (et leurs pegmatites associées), par exemple comme pour les gisements de Carnaíba et Socotó (état de Bahia);
- Les gisements associés à des roches basiques-ultrabasiques mais sans pegmatites. Ceux-ci sont reliés génétiquement à des zones de cisaillement ductile (par exemple Santa Terezinha);
- Les gisements liés à des roches basiques-ultrabasiques et des pegmatites à gemme (notamment l'aigue marine), et/ou riches en minéraux du groupe Nb-Ta (colombo-tantalite) ou de l'étain (cassitérite), par exemple Itabira (à Minas Gerais), Coqui et Tauá (au Ceará).

Deposits Occurrences	Type I		Type II	Type III				
	Carnaíba (1) Socotó (2)	BA	Pirenópolis GO	Santa Terezinha de Goiás GO	Itabira MG	Tauá (1) Coqui (2) CE		
Volcano-sedimentary series (V.S.S.)	Nature	Serpentinities	Talc-chlorite schist	+ carbonate-talc schist + chlorite schist + quartz-sericite schist	- biotite schist - talc-chlorite schist	- amphibolite - biotite schist - tremolite schist - augen gneiss		
	Meta-morphism	greenschist facies	greenschist facies	greenschist facies	greenschist facies	amphibolite facies		
	Age	Lower Proterozoic	Middle Proterozoic	Lower Proterozoic (?)	Lower Proterozoic	Upper Proterozoic		
	Name	V.S.S. of Serra da Jacobina	Araxá Series	V.S.S. of Santa Terezinha	metasediments of Minas Supergroup	(1) Independencia complex (2) Caico and Nordestino complexes		
Intrusive rocks	Nature	pegmatite veins	pegmatitic veins	-	pegmatitic veins	pegmatitic veins		
	Typical mineral association	beryl (molybdenite)	garnet	-	beryl aquamarine	columbite tantalite beryl aquamarine (2) cassiterite (2)		
	Related	(1) Carnaíba (2) Campo formoso	Quebra Rabicho	-	-	-		
	Age	Transamazonic 1.9 Ga	pre-Uruquano (?)	-	probably Brazilian 0.5-0.7 Ga	Brazilian? (1) Brazilian (2) 0.5-0.7 Ga		
Emerald and metasomatic rocks	Nature	phlogopitite	phlogopitite	+ phlogopitite + phlogopitite-talc carbonate schist + phlogopitite- carbonate schist	phlogopitite	phlogopitite		
	Typical mineral association	molybdenite alexandrite (1) scheelite apatite tourmaline phenakite (2)	tourmaline apatite (cassiterite)	pyrite chromite (Mg, Al) carbonate (Mg)	alexandrite chrysoberyl	apatite bismutite (1)		
	Emerald composition	(2)	(2)			(1)	(2)	
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28	0.29	0.08	0.57	0.31	0.19	0.04
	FeO	0.62	0.75	0.61	1.15	0.73	1.05	0.04
MgO	1.51	2.05	2.73	2.84	1.48	2.48	0.66	
Na <sub>2</sub> O	1.29	1.09	1.77	1.77	0.92	1.84	0.59	

Tableau I.1 - Les caractéristiques géologiques, minéralogiques et chronologiques des trois principaux types de gisements d'émeraude du Brésil (d'après Giuliani et al., 1990).

Au Brésil, la plus grande partie de l'émeraude est exploitée de manière artisanale par les "garimpeiros" dans des concessions appelées "garimpos". Les concessions sont obtenues auprès de l'État et profitent d'un code minier propre. Dans le cas de l'émeraude, l'unique exception à ce type d'exploitation est la Mine Itabira ou "Mina Belmont" (État de Minas Gerais), la seule mine d'échelle industrielle du pays.

Les plus grands gisements brésiliens, où se maintient une activité avec production constante d'émeraude, sont les garimpos de Carnaíba et Socotó (État de Bahia), Santa Terezinha (État de Goiás), Capoeirana (État de Minas Gerais) et la mine privée d'Itabira (État de Minas Gerais). Les indices, qui ont fait l'objet d'exploitations ou d'explorations sporadiques et qui sont en partie abandonnés sont: Anagé, Brumado, Salininha (État de Bahia), Itaberaí, Pirenópolis, Mara Rosa, Porangatu, Pela-Ema, (État de Goiás), Santana dos Ferros (État de Minas Gerais), Tauá et Coqui (État du Ceará). Pour la localisation, voir la figure I.1.

## ***I.2 - Les gisements d'émeraude du Brésil***

### **I.2.1 - État de Bahia (BA)**

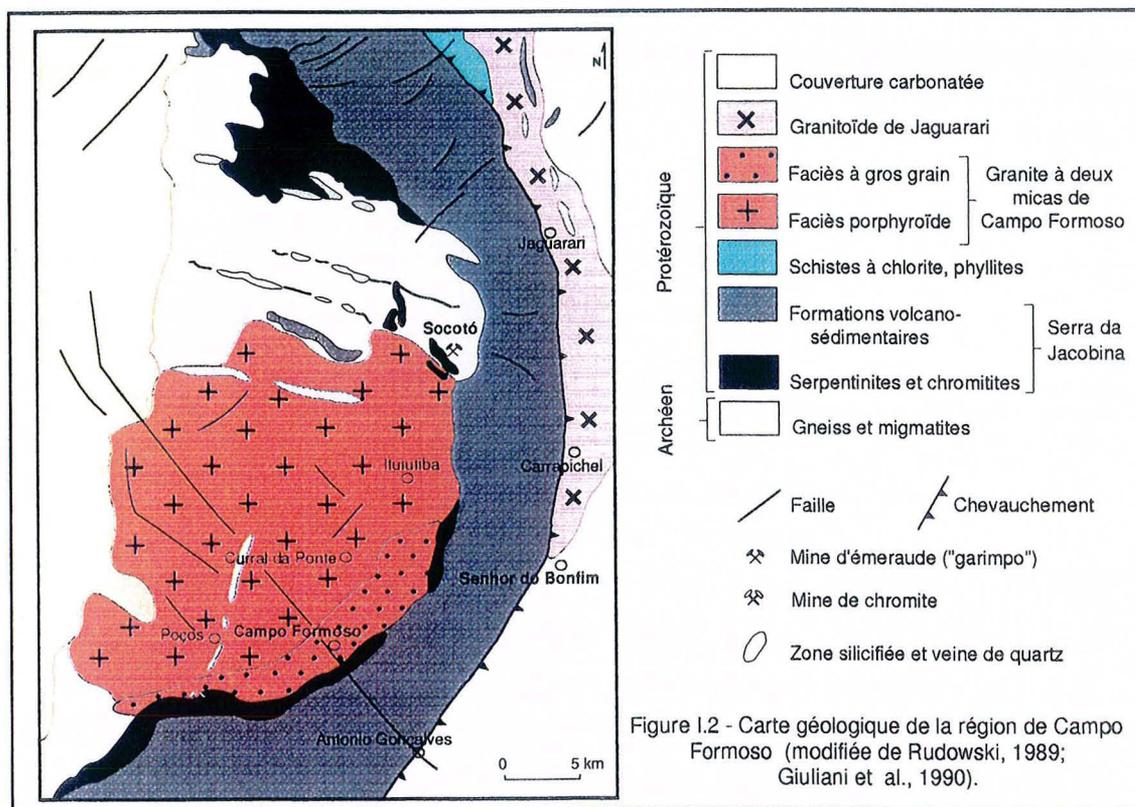
#### **I.2.1.1 - Socotó et Carnaíba**

Les gisements de Socotó et Carnaíba se situent dans la partie nord du craton de São Francisco et sont associés, respectivement, aux massifs granitiques de Campo Formoso et Carnaíba (figures I.2 et I.3). Ces massifs recoupent un socle archéen, composé de gneiss et de migmatites, et les formations volcano-sédimentaires de la Serra da Jacobina, attribuées au Protérozoïque inférieur (Couto, 1978). La série supracrustale s'étend sur environ 200 km de long et 6 à 12 km de large, et elle possède une structuration en écaillés successives et à vergence ouest. Elle est formée de roches métasédimentaires, de formations ferrifères et de roches ultramafiques métamorphisées dans le faciès amphibolite. Les granites intrusifs de Carnaíba et Campo Formoso ont un caractère peralumineux et possèdent une signature crustale (Rudowski et Fontelles, 1988; Rudowski, 1989; Cuney et al., 1990) et se sont mis en place durant l'orogénèse Transamazonienne, soit environ 2000 Ma (Torquato et al., 1978; Sabaté et al., 1990; Giuliani et al., 1994). Des pegmatites dérivées de ces granites recoupent la séquence volcano-sédimentaire. La minéralisation à émeraude est associée à des schistes à phlogopite, appelés phlogopitites (Rudowski, 1989), qui se sont développées au contact veine pegmatitique-formation ultrabasique (serpentinites chromifères).

Le complexe granitique de Campo Formoso présente une structure concentrique formée, à sa périphérie, par un granite à deux micas à gros grain ( $\gamma_1$ ), et, au centre, par un granite à deux micas porphyroïde et parfois à grain fin ( $\gamma_2$ ). Cet ensemble est recoupé par

plusieurs générations de filons d'aplopegmatites à feldspath potassique, quartz, muscovite, grenat, tourmaline et plagioclase. L'évolution deutérique et hydrothermale de ces granites s'exprime par des processus de muscovitisation (surtout sur  $\gamma_1$ ), épi-syéénitisation feldspathique, tourmalinisation, silicification, chloritisation et biotitisation (Rudowski et al., 1987; Rudowski, 1989).

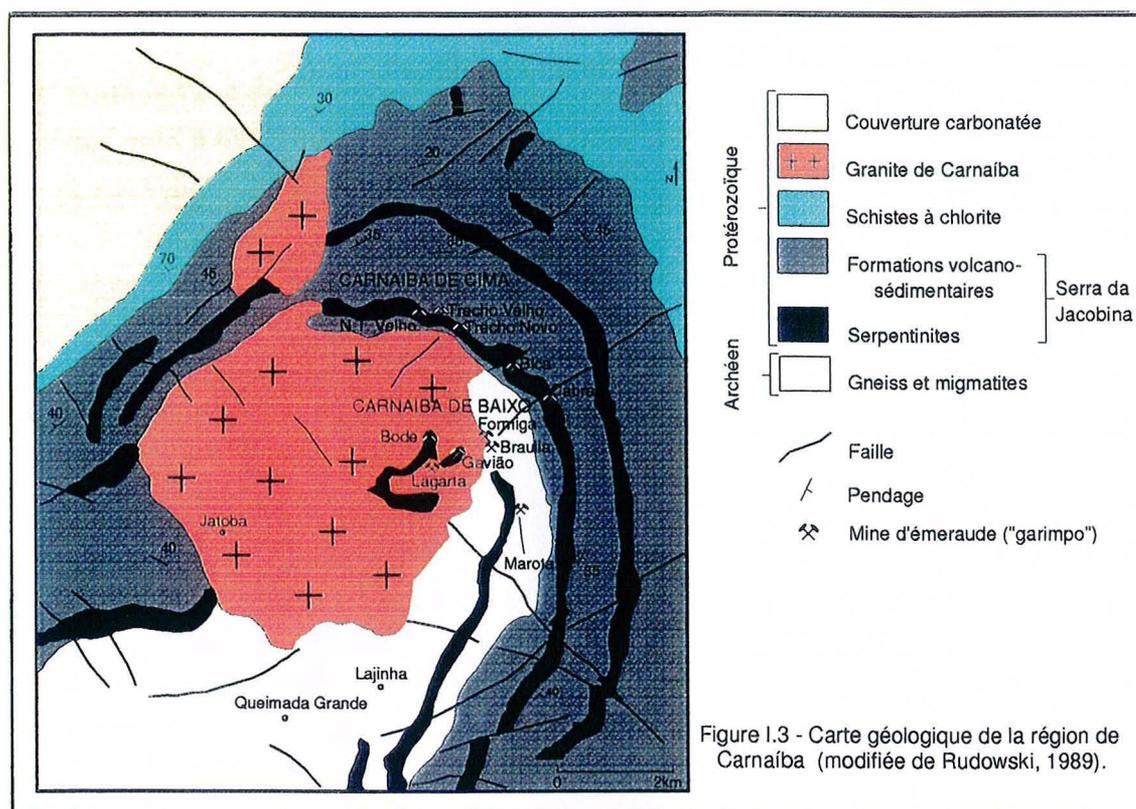
La minéralisation à émeraude de Socotó se situe au nord-est du massif granitique de Campo Formoso. Ici, le développement des phlogopitites a été contrôlé par la présence des fractures parallèles à la foliation des serpentinites, orientée N170°/subvertical, et aussi par la présence des veines de pegmatite. Les phlogopitites sont déformées et boudinées.



Le pluton de Carnaíba est situé au coeur d'une structure antiforme centrée sur un ensemble de quartzites et de roches basiques à ultrabasiques de la Serra da Jacobina. Son caractère intrusif est attesté par la présence d'enclaves de quartzites et de panneaux ("roof pendants") des serpentinites encaissantes. Le massif est constitué par un granite à deux micas à tendance porphyroïde, similaire au faciès  $\gamma_2$  de Campo Formoso (Rudowski, 1989).

A Carnaíba, les minéralisations se trouvent dans des zones métasomatiques développées soit dans des panneaux au toit du granite, soit le long des contacts granite-roche ultrabasique et quartzite-roche ultrabasique. Dans tous les cas, la géométrie des

métasomatites est contrôlée par des structures qui ont guidé la percolation des fluides hydrothermaux. Les phlogopitites peuvent avoir une extension de 200 à 300 mètres et une épaisseur qui ne dépasse pas quelques mètres (Rudowski et al., 1987; Rudowski, 1989; Santana et al., 1995). C'est à Carnaíba que Rudowski (1989) a décrit une zone métasomatique type dans le garimpo de Braulia (voir section I.3).



Deux stades hydrothermaux majeurs sont caractérisés à Carnaíba et Socotó (Rudowski et al., 1987; Rudowski, 1989; Giuliani & Fernandes, 1988; Giuliani et al., 1990):

- dans le premier stade, les fluides hydrothermaux ont percolé le long de plans de fractures et/ou aux bordures des filons de pegmatite qui recoupaient les roches ultrabasiques. La métasomatose potassique résultante de cette infiltration de fluides est exprimée par la formation de phlogopitites et de plagioclases. La minéralisation à émeraude est observée le plus souvent dans les zones de phlogopitites grossières et fines où la chromite a été dissoute. En plus de l'émeraude et de la molybdénite, d'autres minéraux accessoires peuvent accompagner la minéralisation: scheelite, alexandrite ( $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ), phenacite ( $\text{BeSiO}_4$ ), apatite et tourmaline.

- le deuxième stade se caractérise par le développement d'un système filonien de quartz, muscovite et molybdénite, et de filons de muscovites qui altèrent les structures minéralisées antérieures et entraînent la muscovitisation et la chloritisation des phlogopitites, ainsi que la séricitisation de la plagioclase avec formation de margarite.

### **I.2.1.2 - La région d'Anagé (Pombos, Juca ou Açude et Sossego)**

Les garimpos d'émeraude sont situées à l'est de la ville d'Anagé où ils sont exploités de façon discontinue depuis 1970.

La minéralisation est associée à des méta-basites et des méta-ultrabasites de la séquence volcano-sédimentaire de Contendas Mirante, attribuée à l'Archéen supérieur (2800 Ma; Santos & Souza, 1985). Selon Mascarenhas (1979), cette séquence volcano-sédimentaire a été affectée par trois phases de déformation qui ont provoqué la mise en place de dômes granitiques. L'ensemble repose sur un socle archéen granito-gneissique à biotite et hornblende (âge Rb/Sr = 3145 Ma), qui a subi plusieurs remobilisations tectono-métamorphiques datées en Rb/Sr et K/Ar, dans la zone d'Anagé, à 1900 et 650-500 Ma. Le socle et les unités de roches basiques et ultrabasiques (amphibolites et talcschistes) sont recoupés par des pegmatites à feldspath potassique, quartz, muscovite, grenat et parfois tourmaline (Cassedanne et al., 1976).

La minéralisation à émeraude est contenue dans des phlogopitites à tourmaline, parallèles à la foliation régionale, de direction N20-50°. Les phlogopitites sont le résultat de la métasomatose produite par la circulation de fluides hydrothermaux dans les talcschistes. La pegmatite est transformée en plagioclase (feldspath de composition: albite-oligoclase) et les zones externes au filon présentent des fronts métasomatiques à phlogopitite grossière puis à phlogopitite fine, comme à Carnaíba.

Des filonnets de quartz, de direction N50° à fort pendage vers l'ouest, recoupent l'ensemble granito-gneissique et les phlogopitites, provoquant la muscovitisation et la chloritisation des phlogopites. A Juca, ces filonnets sont accompagnés de tourmaline. L'émeraude est alors fracturée et cimentée par du quartz. La molybdénite devient un accessoire caractéristique de cet épisode hydrothermal siliceux.

### **I.2.1.3 - Brumado**

Cet indice est actuellement recouvert par les déblais de l'exploitation de magnésite de Brumado (Cassedanne et al., 1976).

La minéralisation est contenue dans une séquence de roches supracrustales formée de dolomites et de quartzites en alternance avec des talcschistes, qui repose sur un socle archéen granito-gneissique. Cet ensemble est recoupé par des intrusions granitiques et par des dykes d'amphibolites. L'émeraude a cristallisé dans des cavités

géodiques contenues dans le marbre ou dans les lentilles de talc associées au quartz, à la calcite, à la dolomite, à la tourmaline, à la topaze, à la magnésite, à l'hématite et à la chromite. Les auteurs ne décrivent ni pegmatite, ni roches basique-ultrabasique.

#### **I.2.1.4 - Salininha**

Cet indice se situe dans le nord de l'état de Bahia et est actuellement inondé par les eaux du barrage de Sobradinho. Sur le socle archéen, qui est composé de gneiss et de migmatites, reposent des formations volcano-sédimentaires et des roches basique-ultrabasique (amphibolites, talc-schistes) d'âge inconnu (Cassedanne et al., 1979). Des filons de pegmatites recoupent les talc-schistes et la métasomatose de ces deux types de roches a conduit à la formation de phlogopitites et de plagioclases. C'est dans la zone de la phlogopitite que l'émeraude se concentre. Les cristaux sont bien formés mais peu colorés; d'autre part, ils sont dépourvus de chrome et la coloration est due à l'incorporation de vanadium par substitution de l'aluminium en site octaédrique (Schwarz, 1987).

### **I.2.2 - Etat de Goiás (GO)**

#### **I.2.2.1 - Santa Terezinha de Goiás (District à émeraude de Campos Verdes)**

Situé à 230 km au NW de Brasília (figure I.4), ce gisement d'émeraude est le plus important du Brésil et probablement du monde, si l'on considère le volume d'émeraude extrait. La minéralisation est encaissée dans la séquence volcano-sédimentaire de Santa Terezinha (figure I.5), composée de schistes à chlorite et muscovite, de talc-schistes carbonatés, de quartzites, d'intercalations de roches basiques-ultrabasiqes (komatiites) et de sills acides. Toute la série a été métamorphisée dans le faciès schiste-vert (Costa, 1986).

Dans la région de Campos Verdes, trois ensembles lithologiques sont distingués par Barros Neto & Silva (1995): (a) des gneiss à biotite et des gneiss à amphibole; (b) des gneiss mylonitisés et le granite São José do Alegre, aussi mylonitisé; (c) la série volcano-sédimentaire de Santa Terezinha.

La séquence volcano-sédimentaire est corrélée à la partie supérieure de la ceinture de roches vertes aurifères de Crixás (Costa, 1986) qui appartient au Groupe Pilar de Goiás (Danni & Ribeiro, 1978). Pour Costa (1986) l'âge de cette séquence serait archéen, par analogie avec l'âge à 2800 Ma obtenu sur les komatiites de Crixás (Arndt & al., 1989). Des âges Sm/Nd et Rb-Sr entre 2.1 et 3.1 Ga ont été obtenus sur les gneisses de la région par Lafon et al. (1990), Tassinari et al. (1981) et Montalvão (1985). Biondi et

Poidevin (1994) ont obtenu un âge à 2690 Ma sur des carbonates de la séquence et un âge Rb/Sr de 477 Ma sur les roches minéralisées.

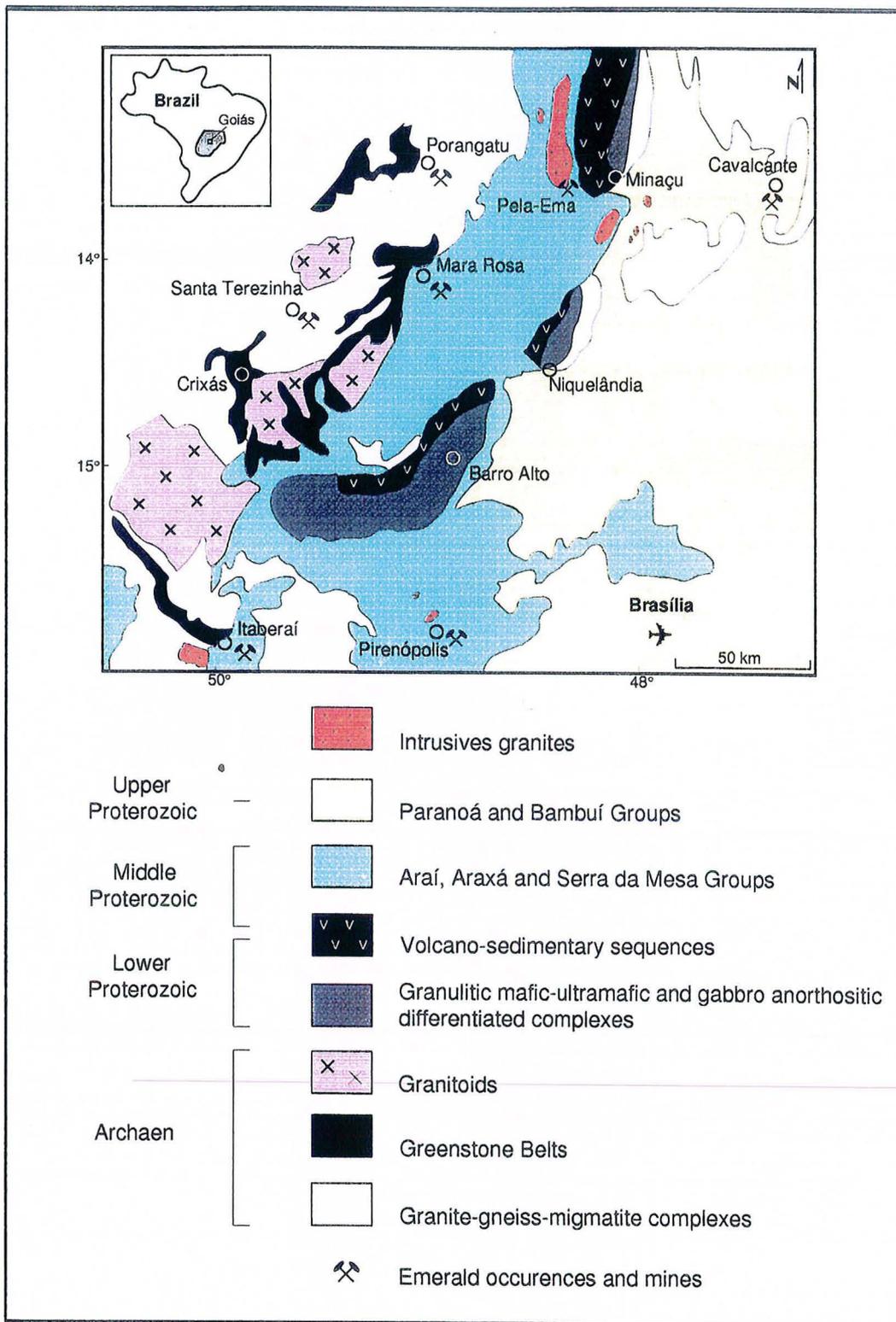


Figure I.4 - Carte géologique de la partie centrale de l'état de Goiás (modifiée de Marini et Botelho, 1986; Barros et Bhaskara Rao, 1993).

Des gneiss mylonitiques et le granite à biotite ± muscovite de "São José do Alegre" affleurent au nord de la séquence de Santa Terezinha. Le granite présente des teneurs en  $Al_2O_3=17,3\%$ , en  $Na_2O=5,0\%$  et en  $K_2O=3,2\%$ . Des chevauchements, de direction générale  $N50^\circ E$  et à faible inclinaison, provoquent une série d'écaillages dans la séquence volcano-sédimentaire et le développement de plis en fourreau dans les formations les plus plastiques (Silva & Giuliani, 1988; Biondi, 1990; Giuliani et al., 1990).

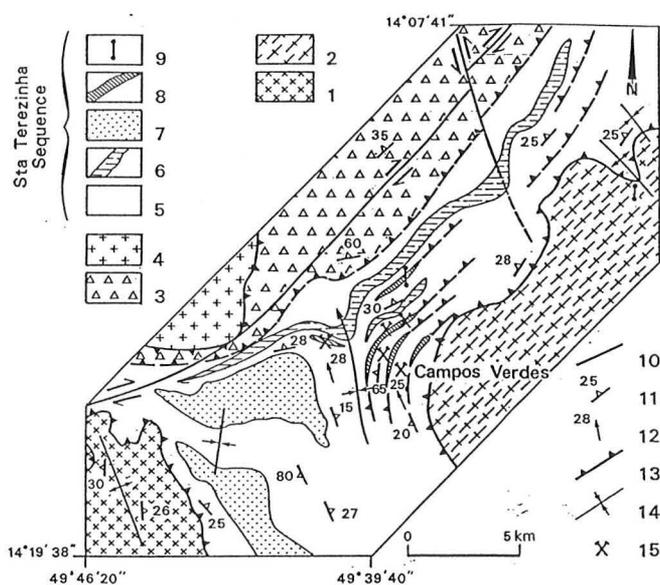


Figure I.5 - Carte géologique du gisement de Santa Terezinha, état du Goiás (d'après Costa, 1986; Biondi, 1990). 1. Gneiss à biotite archéen; 2. Gneiss à amphibole et amphibolite archéens; 3. Gneiss mylonitique; 4. Granite de São José do Alegre; 5. Schiste à chlorite-muscovite; 6. Schiste à muscovite-magnétite; 7. Quartzite; 8. Schiste à talc-chlorite; 9. Filon de microgranite; 10. Faille; 11. Foliation; 12. Linéation; 13. Chevauchement; 14. Axe de plissement; 15. mines d'émeraude.

Silva et Giuliani (1988) montrent que:

1. les chevauchements à vergence ouest sont accompagnés d'une foliation de cisaillement pénétrative, à caractère régional, et d'une linéation marquée par des stries de glissement orientées  $N 345^\circ / 15^\circ - 18^\circ$ ;
2. la minéralisation est stratiforme et contenue dans des niveaux de talc-schistes carbonatés qui ont subi une métasomatose potassique;

3. la circulation des fluides hydrothermaux a été guidée par la foliation régionale (injection lit par lit), et l'émeraude se trouve soit dans des zones de phlogopitite (épaisseur maximale de 20 cm), soit dans le talc-schiste phlogopitisé. La minéralisation est généralement stratiforme, plissée et syncinématique (figure I.6).

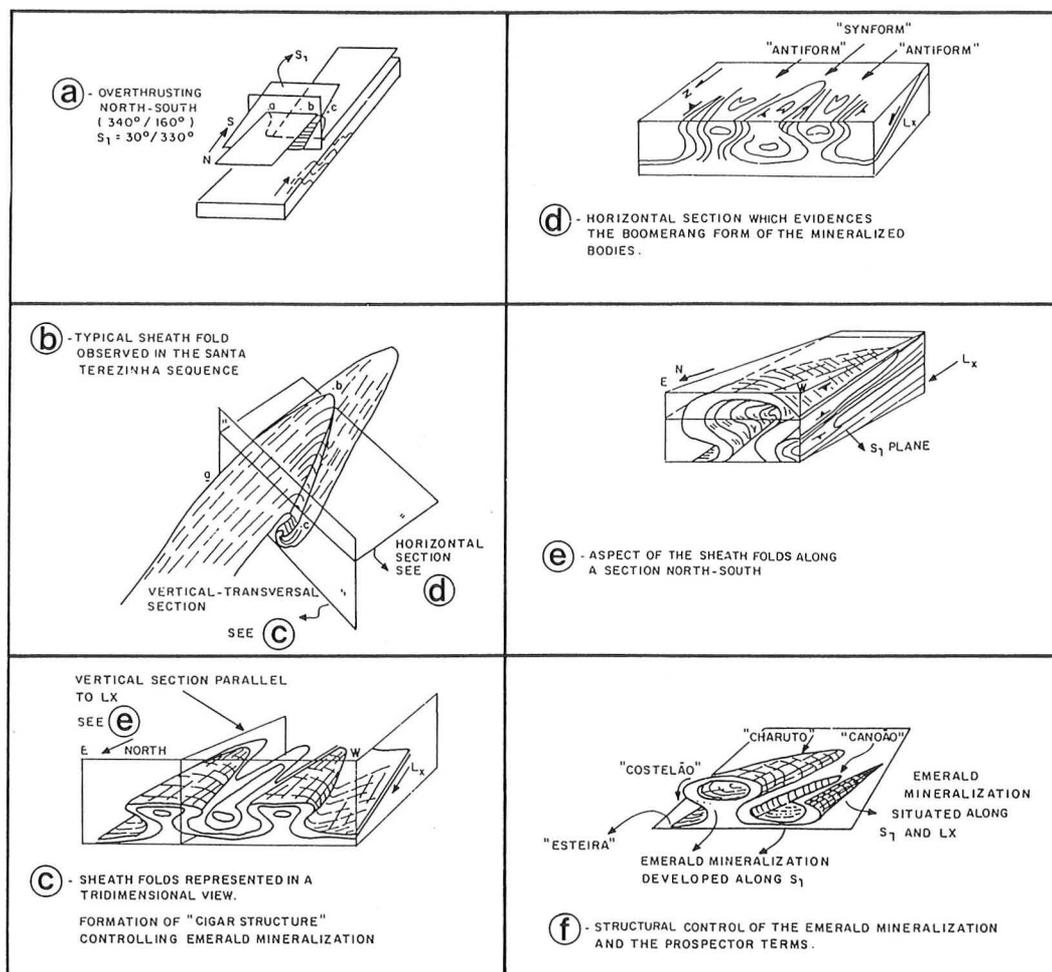


Figure I.6 - Evolution structurale de la Séquence volcano-sédimentaire de Santa Terezinha et les contrôles de la minéralisation d'émeraude (d'après Giuliani et al., 1988).

Le métamorphisme régional et la déformation qui ont provoqués des plis N-S, la formation de talc-schistes carbonatés, cherts, quartzites et marbres, ainsi que l'intrusion du granitoïde São José do Alegre sont attribués à l'orogénèse Espinhaço (1.2 - 1.0 Ga) par Giuliani et Couto (1990).

Biondi (1990) divise la tectonique compressive en trois stades de déformation:

1. formation des chevauchements et des plis en fourreau;
2. plissement des structures du stade 1 en plis isoclinaux;
3. réactivation des stades 1 et 2 avec développement de fractures en tension et de failles de type Riedel qui guident la circulation fluide et le dépôt de la minéralisation (fig. I.7).

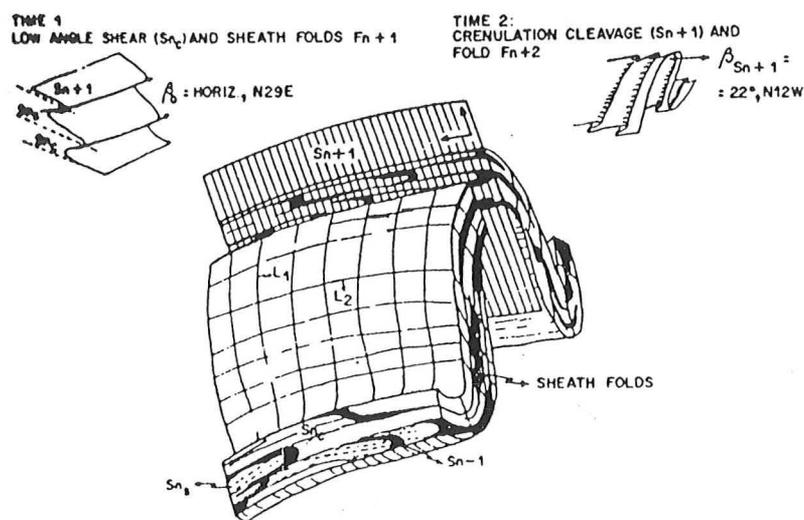


Figure I.7 - Schéma qui montre la déformation  $D_{n+2}$  (phase 1), la déformation  $D_{n+3}$  et le résultat des ces déformations sur la Séquence Santa Terezinha (d'après Biondi, 1990).

Les émeraudes sont encaissées dans des phlogopitites et des schistes à talc et carbonate métasomatisés, qui sont les deux types de minerais exploités. Dans le premier, la phlogopite est accompagnée de chlorite magnésienne, quartz, dolomite, pyrite et émeraude. Les talc-schistes carbonatés peuvent contenir jusqu'à 20% de phlogopite (Biondi, 1990) accompagnée de dolomite (5 à 80%), talc (5 à 85%) et émeraude. Les émeraudes sont mieux développées dans le plan axial ou dans les charnières des plis en fourreau associées aux zones de cisaillement qui ont guidé la circulation des fluides hydrothermaux. Le contrôle lithologique, aussi présent, est lié à l'imperméabilité des talc-schistes et à sa compétence (Costa, 1986; Giuliani et al., 1990).

Ici, comme dans les autres gisements brésiliens, les schistes à biotite sont le résultat d'un processus métasomatique qui suppose la circulation de solutions silico-alcalines, source du béryllium, et de roches basiques-ultrabasiques, source du chrome. Bien que Cassedanne et Sauër (1982) aient signalé la présence de pegmatites à béryl bleu dans les parties superficielles de Trecho Novo, les veines de pegmatites et les intrusions granitiques n'ont jamais été signalées par d'autres géologues dans les galeries des différents garimpos de Santa Terezinha. D'après Costa (1986), la source du béryllium et des éléments associés pourrait être soit liée à des solutions pneumatolitiques issues de granites sous-jacents aux structures minéralisées, soit reliée à la rémobilité de ces éléments par des fluides d'origine métamorphique, notamment à partir des roches volcaniques acides intercalées dans la séquence de Santa Terezinha.

En se basant sur des données géophysiques de gamaspectrométrie, qui permettent de discriminer les roches enrichies en potassium dans des zones d'altération hydrothermale, Tapia-Calle (1995) a mis en évidence une affinité entre le granite São José do Alegre et les anomalies potassiques rencontrées dans la région de Santa Terezinha. Ainsi, suivant cet auteur, les solutions hydrothermales responsables de la minéralisation à émeraude seraient liées au granite São José do Alegre et à d'autres corps granitiques non affleurants.

La source syngénétique du béryllium, proposée par Costa (1986) et suggérée par Tapia-Calle (1995), reste à être démontrée sachant que les données sur la teneur en béryllium dans les schistes encaissant la minéralisation signalent des valeurs égales ou inférieures au ppm (Biondi, 1990; Giuliani, communication oral).

Giuliani et al. (1990) considèrent la possibilité d'une formation des zones minéralisées en deux stades: dans un premier stade, le métamorphisme régional provoque le rubannement des roches de la Séquence Santa Terezinha et, dans un deuxième stade, l'infiltration de fluides hydrothermaux enrichies en béryllium provoque la formation de la minéralisation. D'autre part, l'infiltration hydrothermale est clairement contrôlée par les paramètres tectoniques et lithologiques des zones minéralisées.

#### **I.2.2.2 - Itaberaí**

Cet indice, connu aussi sous le nom de Fazenda Lajes, se situe dans la série volcano-sédimentaire d'Anicuns-Itaberaí (Barbosa, 1987), qui repose par un système d'écaillage à vergence ouest, sur la série volcano-sédimentaire du groupe Araxá ( $\leq 1800$  Ma). Ici, le socle est représenté par des gneiss à biotite.

La série d'Anicuns-Itaberaí, qui représente l'extension sud du greenstone belt de Goiás, d'âge Archéen ( $\geq 2600$  Ma), est composée par des schistes à talc et biotite, schistes à biotite et schistes à trémolite et chlorite, et est intensément plissée. L'ensemble est recoupé par des granites syn- à post-tectoniques, attribués à la fin de l'orogénèse Brasiliense ( $550 \pm 50$  Ma, Mapa Geológico do Estado de Goiás, 1987). L'indice à émeraude se situe sur la bordure ouest d'un de ces massifs intrusifs, le granite Lajes (figure I.4). Il s'agit d'un granite alcalin à biotite, plagioclase et microcline (Barbosa, 1987).

L'émeraude apparaît préférentiellement dans les schistes à talc et chlorite, dans les phlogopitites riches en pyrite (développées sur des schistes à talc et trémolite distant du granite) ou associées à des poches à biotite, suivant la linéation de fracture qui affecte les schistes (Leinz & Leonardos, 1936; Giuliani, 1996 commun. orale). Les fractures orientées N80-90°, générées par des cisaillements simples, ont guidé la percolation du fluide et provoqué la formation de filons parallèles de phlogopitites.

### **I.2.2.3 - Pirenópolis**

La série volcano-sédimentaire qui encaisse la minéralisation à émeraude de Pirenópolis (figure I.4) ceinture le pluton granito-gneissique de Quebra-Rabicho ou Fazenda Raizama (figure I.8). Cette série, fortement déformée (présence de chevauchements et de structures en duplex) est composée de talc-schistes, schistes à biotite et quartzites. Le pluton granitique, qui comprend des pegmatites et des greisens, est en contact tectonique avec les micaschistes et migmatites du socle et présente une schistosité rapportée à la tectonique Brasilianno (Araújo-Filho & Leonardos, 1986).

L'émeraude se trouve associée à des plagioclasites et des phlogopitites qui bordent la partie sud du granite de Quebra-Rabicho (Araújo-Filho & Leonardos, 1986).

La métasomatose alcaline a affecté des filons de pegmatite à cassitérite qui intrudent des talc-schistes à chromite de la série volcano-sédimentaire du Groupe Araxá ( $\leq 1800$  Ma). Cette infiltration hydrothermale a développé une colonne métasomatique composée, au centre, d'une plagioclasite et, en bordure, d'une phlogopitite à émeraude. L'émeraude s'observe sous la forme de très petits cristaux (0.1 à 0.5 cm de diamètre) fortement colorés et parfois associés à de la tourmaline noire.

Des greisens fissuraux à muscovite verte  $\pm$  quartz et  $\pm$  cassitérite affectent la bordure est du granite (endo-greisen) et les supracrustales sur leur bordures nord et sud (exo-greisen). Les exo-greisens sont recoupés par les pegmatites. Cette relation chronologique écarte la participation des fluides greisenisants dans la formation des métasomatites à émeraude.

### **I.2.2.4 - Mara Rosa**

La série volcano-sédimentaire de Mara Rosa (figure I.4) est composée par des orthogneiss à amphibole et biotite (amphibolites), schistes magnésiens, sédiments chimiques et clastiques. Elle est recoupée par des veines de pegmatite (à quartz, feldspath potassique, biotite et tourmaline), veines de quartz laiteux et veinules à calcite et ankérite (Cassedanne & Barros, 1986).

L'émeraude est associée aux lentilles de schistes à biotite encaissées dans l'amphibolite ou aux veines de quartz laiteux que recoupent cette roche (Cassedanne & Barros, 1986; Lima Jr. et al., 1984). Un âge U/Pb à  $856 \pm 7$  Ma a été obtenu sur les amphibolites (Pimentel et al., 1991).

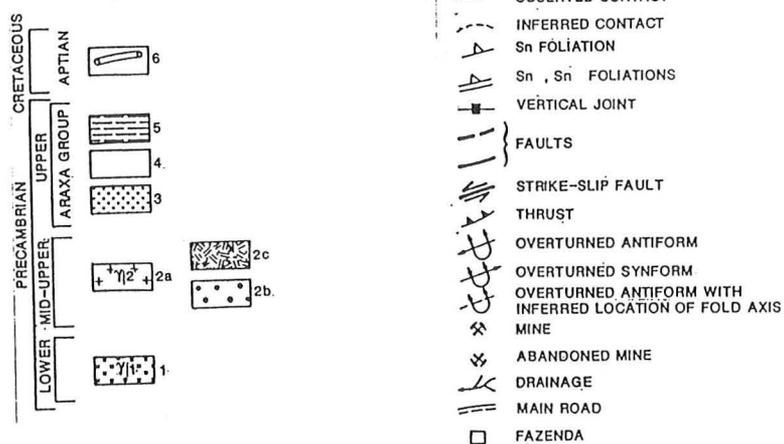
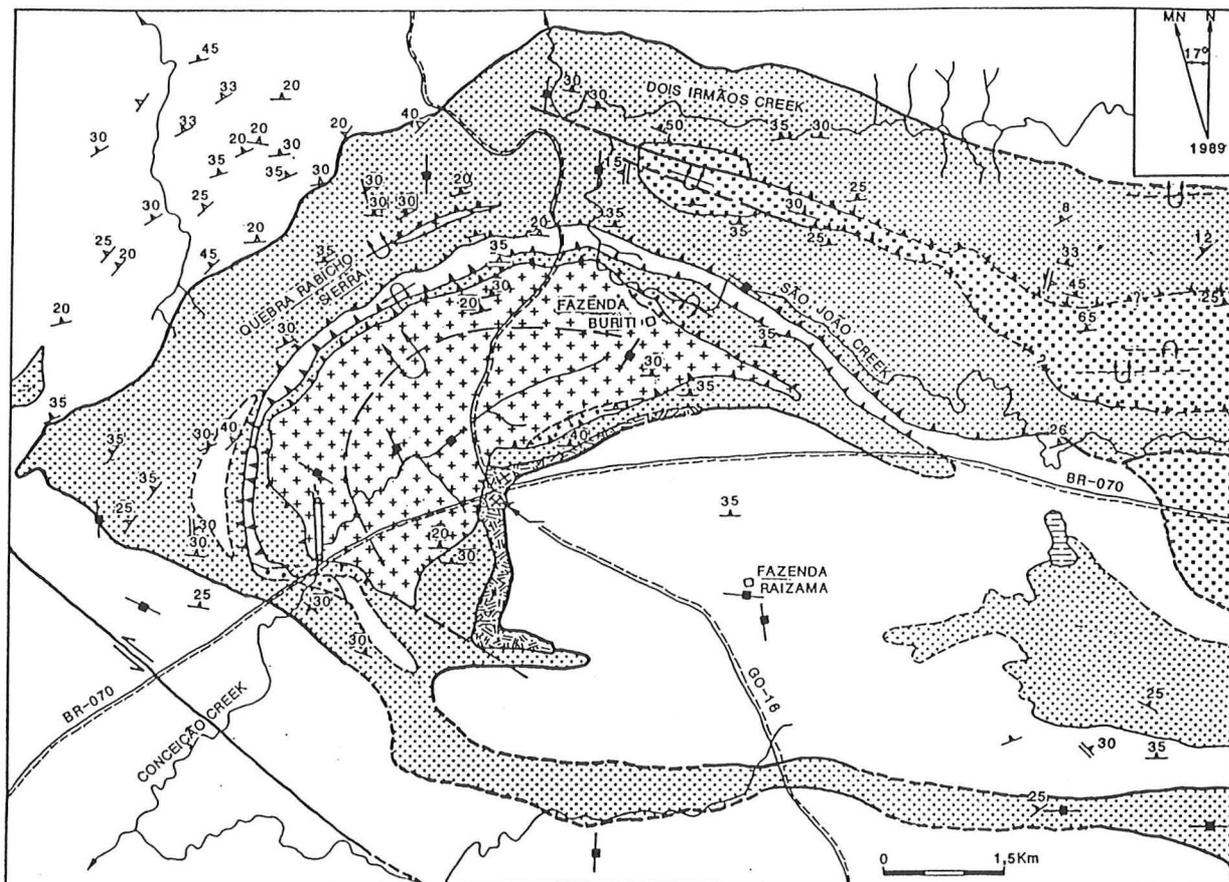


Figure I.8 - Carte géologique de la région de Pirenópolis-Fazenda Raizama, Goiás. Localisation de l'indice à émeraude de Pirenópolis (d'après Araújo-Filho et Leonardos, 1986). 1. Orthogneiss à biotite et hornblende; 2a. Granite de Fazenda Raizama; 2b. Greisen; 2c. Roche metabasique et ultramafique; 3. Quartzite; 4. Schiste à muscovite et grenat; 5. Schiste à muscovite et calcite; 6. Filon de diabase.

### **I.2.2.5 - Porangatu**

A Porangatu (figure I.4) le niveau minéralisé est associé à une série volcano-sédimentaire du Groupe Serra da Mesa (1800 Ma), composée de schistes à biotite, schistes à chlorite et de roches basiques. Cette série repose sur un complexe granito-gneissique archéen (> 2600 Ma), et l'ensemble est recoupé par des veines de pegmatites.

L'âge de la mise en place des pegmatites est inconnu. Cassedanne & Barros (1986) montrent bien l'importance de la métasomatose alcaline sur deux roches originelles de composition différente : pegmatite transformée en plagioclase, talc-schiste partiellement ou entièrement biotitisé (phlogopite) au contact de la pegmatite.

L'émeraude se trouve dans les différentes zones métasomatiques (Lima Jr. et al., 1984; Cassedanne & Barros, 1986).

### **I.2.2.6 - Pela Ema - Minaçu**

La minéralisation de Pela Ema-Minaçu se trouve à l'extrémité sud du massif de Serra Dourada (figure I.4), dans des roches volcano-sédimentaires métamorphisées (biotite-schistes) recoupées par des pegmatites à muscovite, béryl et un peu de topaze.

L'émeraude est encaissée plus particulièrement par les schistes à biotite adjacents aux veines acides (Lima Jr. et al., 1984; Cassedanne & Barros, 1986).

Le granite Serra Dourada fait partie de la série d'intrusions alcalines à étain qui caractérise la province stannifère de Goiás (Marini & Botelho, 1986). Les âges Rb-Sr obtenus sur le granite de Pedra Branca (Botelho & Pimentel, 1993), ainsi que les âges U/Pb obtenus sur les zircons de certains de ces granites anorogéniques, sont compris entre 1600 et 1800 Ma (Pimentel et al., 1991; Rossi et al., 1992). Le granite Serra Dourada dont l'âge n'est pas connu, intrude la série volcano-sédimentaire du Groupe Serra da Mesa (1800 Ma), formée de quartzites et de micaschistes avec des intercalations de schistes graphiteux, de schistes à carbonates et de marbres.

## **I.2.3 - Etat de Minas Gerais (MG)**

### **I.2.3.1 - Santana dos Ferros (ou Fazenda Bom Sossego)**

Dans cet indice, aujourd'hui abandonné, l'émeraude a été exploitée dans les éluvions et alluvions du fleuve Ribeirão das Esmeraldas. Cunha (1961) donne une brève description du cadre géologique de l'indice. Il signale la présence d'un socle gneissique cataclaté qui est recoupé par des veines de pegmatites à aigue-marine. L'émeraude se trouve dans des schistes à biotite concordant avec la foliation régionale, orientée N75-90°/N, et directement liée aux filons de pegmatites. Cunha (1961) ne signale pas la présence d'intercalations de roches basiques dans le socle. La métasomatose hydrothermale a provoqué une légère feldspathisation de la pegmatite et l'émeraude est

associée à un assemblage de quartz et biotite. Dans le filon principal le feldspath est fortement kaolinisé.

### **I.2.3.2 - Itabira (Mina Belmont) et Capoeirana**

Ces deux gisements se situent dans la zone de contact tectonique entre une série volcano-sédimentaire caractérisée par une intercalation de métapélites (schiste à biotite-muscovite parfois grenat et staurotide), de roches ultramafiques (schiste à talc-chlorite-trémolite), de quartzite et de tuf, et le socle gneissique, formé par un orthogneiss riche en porphyroblastes de microcline appelé granite Borrachudo (Schorscher & Guimarães, 1976; Souza, 1990; Souza et al., 1992).

Les roches supracrustales appartiennent à la Séquence du Supergroupe Minas définie par Schorscher & Guimarães (1976), datée par U/Pb à 2125 Ma (Machado et al., 1989). Des filons de pegmatites et des filonnets de quartz recoupent les gneiss et les supracrustales et se concentrent dans la zone de contact.

A la Mina Belmont (figure I.9), l'émeraude se trouve dans des schistes riches en chromite, dérivés des roches ultramafiques et amphibolites, qui sont recoupés par des veines de pegmatite et des filons de quartz (Schwarz, 1987; Souza, 1990).

A Capoeirana (figure I.9), les filonnets de quartz sont prédominants et ils recoupent les gneiss et les formations supracrustales. Ils sont liés à un épisode de cisaillement qui a guidé l'infiltration hydrothermale: les fluides riches en béryllium ont percolé les nombreuses fissures existantes dans les roches de la série (Souza, 1990). La métasomatose fissurale transforme les talc-schistes en phlogopites dans lesquelles se rencontre l'émeraude. La circulation des fluides responsables de la formation de l'émeraude a été aussi guidée par les structures chevauchantes qui marquent le contact entre les deux unités géologiques principales.

Dans les deux gisements, les métasomatites sont fortement microplissotées et les plagioclasites boudinées.

Le chrysobéryl ou l'alexandrite peuvent apparaître avec l'émeraude dans les veines de pegmatites déquartzifiées ou dans les zones métasomatiques composées par des schistes à chlorite et/ou des schistes à phlogopite. Les pegmatites qui recoupent le granite déformé sont minéralisées en béryl et/ou en aigue-marine (Giuliani & Couto, 1988).

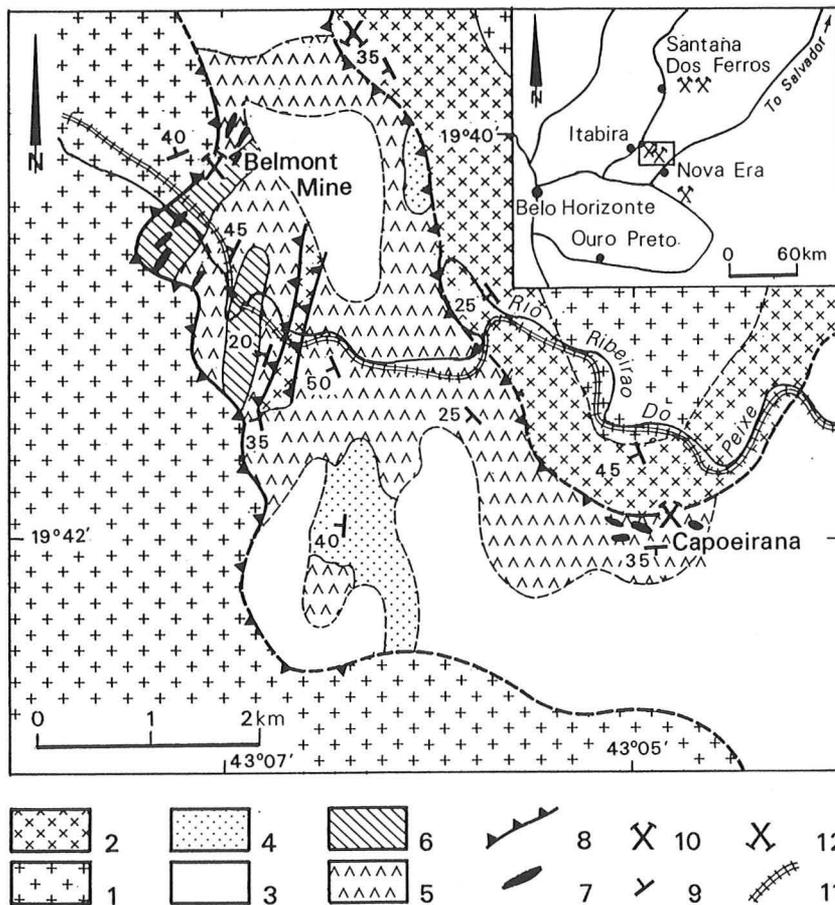


Figure I.9 - Carte géologique de la région des gisements de Itabira et Capoeirana, état de Minas Gerais (d'après Souza, 1990). 1. Granite Borrachudo (faciès lenticulaire); 2. Granite Borrachudo (faciès mylonitique); 3. Série volcano-sédimentaire non différenciée; 4. Quartzite; 5. Formations basique et ultrabasique; 6. Métapélite; 7. Phlogopitite à émeraude; 8. Chevauchement; 9. Foliation; 10. Mine d'émeraude; 11. Chemin de fer; 12. Indice d'aiguë-marine.

## I.2.4 - Etat du Ceará (CE)

### I.2.4.1 - Tauá

La minéralisation de Tauá est associée à des formations archéennes du Complexe Independência. Il s'agit d'un socle gneissique, daté en Rb/Sr à 3900 Ma (âge conventionnel, sans RI), où prédominent des métasédiments (grauwacke, arkose et calcaire), des métabasites (amphibolite) et des ultrabasites (talc-schiste, schiste à talc-trémolite et trémolite). Ce socle est recoupé par des pegmatites qui se présentent soit

sous la forme de filons parallèles à la schistosité, de direction générale N160°/25-45NE, soit sous la forme de corps irréguliers et de boudins discordants. Les portions quartzieuses des pegmatites sont à béryl, colombo-tantalite, tourmaline et apatite.

La minéralisation à émeraude se développe au contact des pegmatites et des ultrabasites (Castelo Branco et al., 1984). La séquence volcano-sédimentaire (Complexe Pedra Branca), les pegmatites et la minéralisation sont plissées et fracturées. La métasomatose alcaline a provoqué la phlogopitisation des talc-schistes, la déquartzification et la feldspathisation partielle (feldspath à composition d'oligoclase) des pegmatites. La molybdénite, l'apatite, le corindon, la bismuthinite et le bismuth natif sont les minéraux accessoires associés à l'émeraude (Cassedanne et al., 1979).

Le Complexe Pedra Branca est attribué à la fin du cycle Transamazonien (1.8 Ma) par Brito Neves (1975), mais ses structures ont subi l'épisode tectonique Brasileiro (Souza et al., 1994).

#### **I.2.4.2 - Coqui**

L'indice de Coqui se localise dans la région de Quixeramobim-Solonopole (figure I.10), qui fait partie de la province à pegmatite de Borborema, grande productrice d'aigue-marine gemme et de colombo-tantalite (Castelo Branco & Menezes, 1987; Castelo Branco et al., 1988). La minéralisation à émeraude se trouve dans le bloc archéen de Banambuiú composé d'un socle granito-gneissique et de roches supracrustales intercalées avec des roches basiques et ultrabasiques métamorphisées (talc-schiste, trémolite). L'ensemble est bordé par deux mégalinéaments post-collision, appelés Senador Pompeu et Orós, d'âge Brasileiro (Brito-Neves & Cordani, 1991). La réactivation tectono-métamorphique est confirmée par la variation des âges rencontrés pour les gneiss: âges de 3140 Ma (Kawashita et al., 1974) et une gamme d'âges compris entre 650 et 500 Ma (Mapa Geológico do Estado do Ceará, 1983).

D'autre part, les granito-gneiss de la région de Coqui sont intrudés par de petits massifs granitiques et granodioritiques à hornblende et biotite, reliés à une phase magmatique datée à  $650 \pm 50$  Ma (Mapa Geológico do Estado do Ceará, 1983).

Les différentes unités et les granitoïdes sont recoupés par de nombreux filons de pegmatites. Ils sont concordants avec la foliation régionale NE-SW, et peuvent atteindre une extension de 3 km. Ils sont minéralisés en béryl, colombo-tantalite, cassitérite et aigue-marine.

A Coqui, où les phlogopitites à émeraude se sont développées au contact entre les pegmatites et les roches basiques, différentes zones métasomatiques peuvent être observées:

- Dans certains cas, la pegmatite montre seulement un léger enrichissement en plagioclase; la phlogopitite est alors zonée et présente une zone de phlogopite grossière (micas de 2 cm) suivie d'une zone externe de phlogopite fine (micas < 1 mm);
- Dans d'autres cas, la pegmatite a subi une métasomatose totale qui a abouti à la formation d'une plagioclasite (composition: oligoclase-andésine); la zone de phlogopitite se développe aux bordures du filon de plagioclasite et contient de l'émeraude et de l'apatite.

Dans cet indice, les pegmatites sont boudinées et les phlogopitites microplissotées.

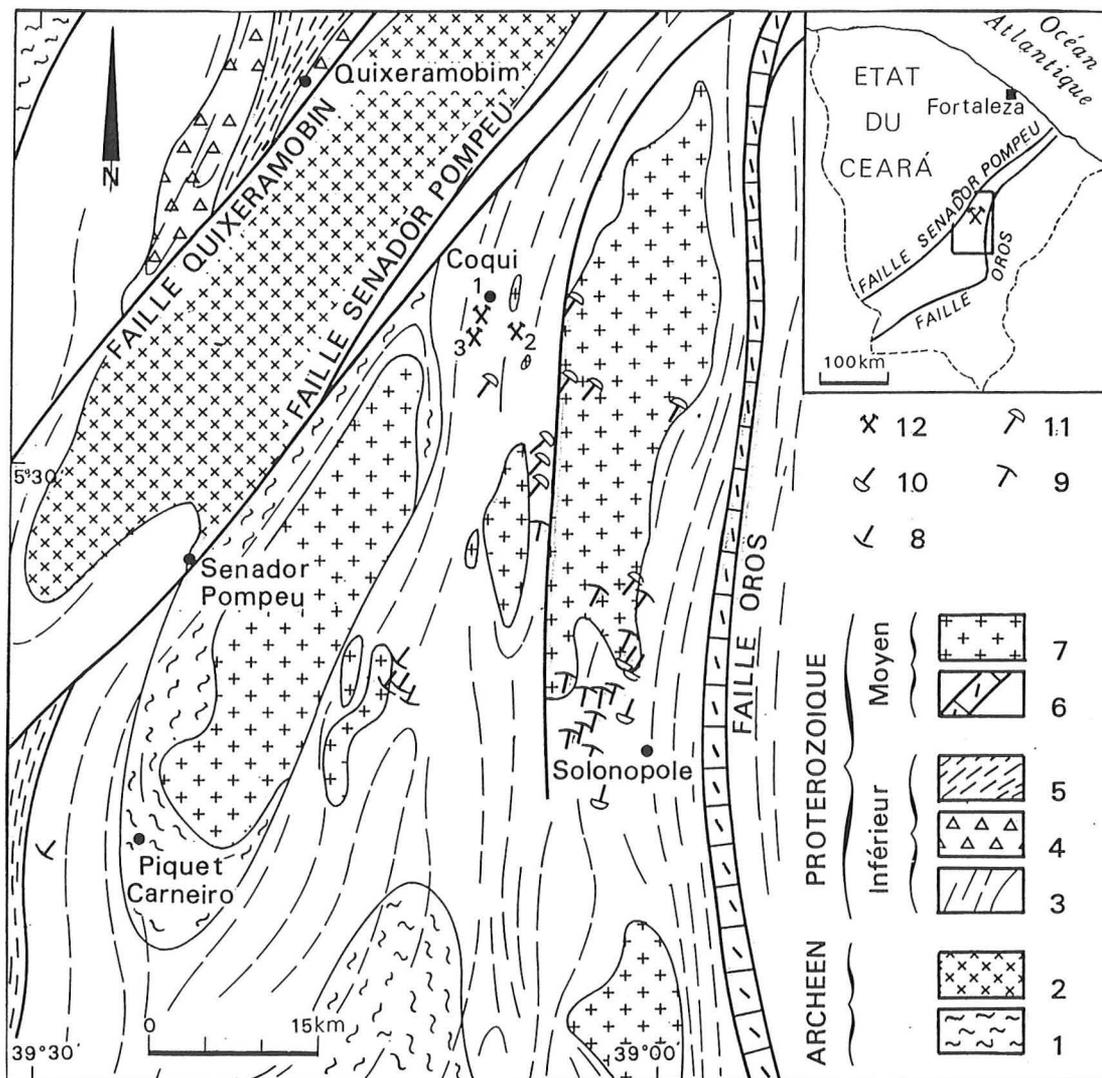


Figure I.10 - Carte géologique du district minier de Solonópole-Quixeramobim, état du Ceará. Localisation des indices à émeraude de Coqui (modifié, d'après le Mapa Geológico do Estado do Ceará, 1983). 1. Gneiss et migmatite; 2. Granitoïdes de Quixeramobim; 3. Migmatite; 4. Complexe Independência; 5. Micaschiste à grenat (Groupe Ceará); 6. Complexes Novo Oriente, Lavras da Mangabeira et Aracoraba; 7. Granites intrusifs; 8. Garimpo de scheelite; 9. Garimpo de lithium; 10. Garimpo d'aigue-marine; 11. Garimpo de tourmaline; 12. Garimpo d'émeraude.

### ***1.3 - Le mécanisme de formation des gisements d'émeraude du Brésil: la métasomatose de percolation***

Dans les gisements d'émeraude du Brésil, la minéralisation proprement dite se localise dans des schistes à biotite qui résultent du développement d'un processus de métasomatose potassique sur des serpentinites, des talc-schistes ou tremolite-schistes intercalées dans une série volcano-sédimentaire.

Pour la plus grande partie de ces gisements la métasomatose potassique est la conséquence de l'interaction d'un fluide hydrothermal qui altère une pegmatite et une roche basique ou ultrabasique préexistante. L'homogénéité et composition des formations volcano-sédimentaires, la présence de conduits qui permettent l'infiltration des fluides et, surtout, l'intensité de l'interaction, sont les caractéristiques qui vont conduire à la formation de ce qu'on appelle un *zoning* métasomatique.

Le développement d'un système de zones métasomatiques peut être expliqué par la théorie de Korzhinskii (1965, 1970), laquelle définit deux types de métasomatose:

- d'infiltration, où les composants d'une solution sont transportés par la circulation du fluide; et
- de diffusion, où les composants diffusent au travers d'une solution à gradient stationnaire.

Dans la nature, diffusion et infiltration sont toujours combinés. Dans la métasomatose d'infiltration une solution percole une roche avec laquelle elle n'est pas en équilibre par un fin système de pores. Par suite des interactions avec la roche, la composition de la solution change et produit différentes réactions à différents stades de la circulation. La composition des roches et solutions ne change pas graduellement le long du flux, mais le changement se fait à un instant donné: les réactions sont confinées à des rangs de substitution bien définis.

Dans la métasomatose de diffusion, c'est la différence de potentiels chimiques d'un ou de plusieurs composants du fluide immobile - résultat du déséquilibre entre les compositions de la roche et du fluide - qui va déterminer le transfert d'éléments chimiques. Ici, tout changement dans la concentration du fluide au long du flux s'effectue en continu, sans sauts.

La diffusion chimique ne peut conduire qu'à des séquences métasomatiques d'épaisseur décimétrique qui ne peuvent être observées que localement, dans les zones de circulation de solutions. La métasomatose d'infiltration est beaucoup plus efficace et peut atteindre plusieurs mètres d'épaisseur (Korzhinskii, 1965, 1970).

Si on prend le cas de Carnaíba ou Socotó, les roches métasomatiques montrent un *zoning* régulier. Les solutions hydrothermales dérivées du granite sont responsables de la formation de deux types de roches métasomatiques différentes (développées à des températures aux alentours de 400°C, Giuliani, comm. orale), qui correspondent à la

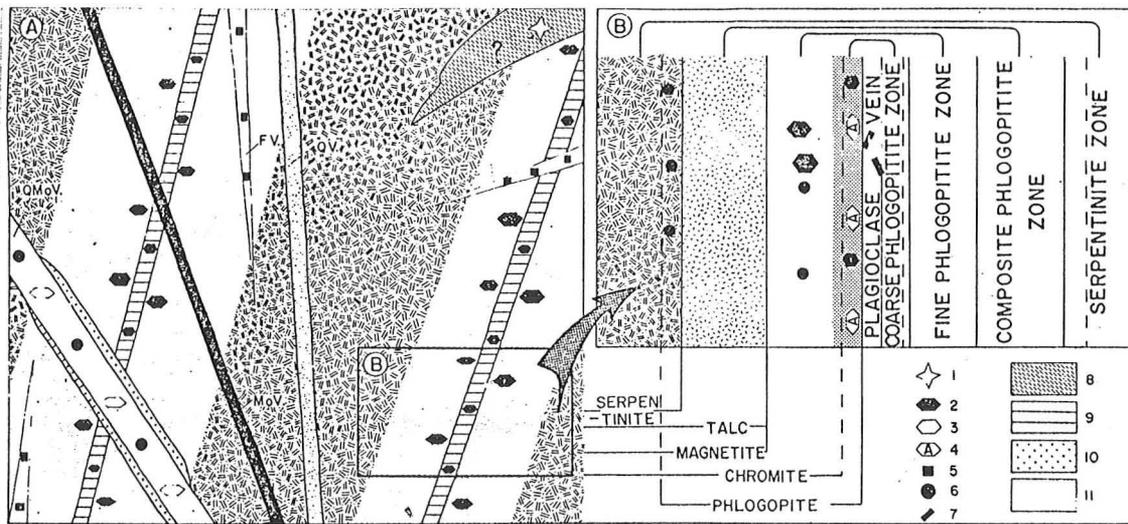
transformation de roches de départ différentes: des phlogopitites développées aux dépens d'une serpentinite qui sont organisées en zones, à limites nettes et à minéralogie différente, qui représentent la colonne métasomatique proprement dite; et une partie centrale plagioclasique, qui s'est développée aux dépens d'une aplopegmatite préexistante (Rudowski, 1989).

La colonne métasomatique type de Carnaíba et Socotó a été définie par Rudowski *et al.* (1987) et Rudowski (1989) à partir d'observations de colonnes métasomatiques à l'affleurement et à partir de reconstitutions d'échantillons de colonnes prélevés sur des déblais des garimpos. Ainsi, depuis la serpentinite (en zone externe) vers les phlogopitites (en zone interne), on trouve (figure I.11):

- la zone 1 à serpentine - chlorite - talc, chromite et amphibole (tremolite-actinote) ou dolomite;
- la zone 2 à phlogopite - amphibole (tremolite-actinote)- chromite  $\pm$  talc;
- la zone 3, une phlogopite à grain fin, à phlogopite-spinelle et localement apatite;
- la zone 4, une phlogopite à gros grain, à phlogopite et apatite.

La partie centrale, constituée dans la majorité des cas par une roche monominérale à plagioclase (albite et andésine), n'est pas toujours présente.

Dans tous les garimpos de Carnaíba et Socotó l'émeraude se trouve préférentiellement dans la phlogopite à gros grain (Rudowski, 1989) où elle peut inclure des cristaux de phlogopite, tremolite-actinote, oligoclase, apatite, tourmaline et molybdénite (Giuliani & Weisbrod, 1988). Même si les relations texturales entre l'émeraude et les minéraux de la colonne suggèrent sa contemporanéité, il apparaît que l'émeraude ne participe pas aux réactions de fronts: elle se présente rarement disséminée, étant plutôt observée dans des poches qui contiennent plusieurs dizaines de cristaux. Ce qui fait penser à une violente création de germes une fois que la saturation est atteinte dans le fluide (Rudowski, 1989).



Schematic diagram showing the evolution of the Carnaíba and Socotó hydrothermal system. Aplopegmatitic and/or plagioclasic veins inducing the development of metasomatic phlogopite zones in the serpentinite formations. Development of an important swarm of veins: - barren (QV.) or molybdenite bearing quartz veins (QMoV.) producing generally a muscovite salband alteration; - fluorite veins (FV.); - massive molybdenite veins (MoV.). (Fig. 2A)

Metasomatic zoning developed at the contact of a plagioclase vein with serpentinites: CARNAÍBA-BRAULIA prospecting pit. 1: scheelite; 2: emerald or green beryl; 3: pale green beryl; 4: apatite; 5: fluorite; 6: molybdenite; 7: tourmaline; 8: Tremolitic zone; 9: plagioclase vein; 10: Muscovite salband alteration; 11: metasomatic phlogopite zone (Fig. 2B)

Figure I.11 - Colonne métasomatique standard de la région de Carnaíba, organisée sur une partie centrale pegmatitique (d'après Rudowski *et al.*, 1987).

Nos observations ont été restreintes à la colonne de Novo Trecho Velho, à Carnaíba, qui paraît être composée seulement par les zones 3 et 4 de Rudowski *et al.* (1987) et Rudowski (1989). A partir d'une zone centrale à pegmatite déquartzifiée (déjà complètement transformée en kaolin provenant de l'altération météorique de la plagioclase), on observe des phlogopites, de deux mètres d'épaisseur et à granulométrie variable. La composition minérale de ces roches montre qu'elles peuvent être constituées soit par de la phlogopite seule, soit par une association entre la phlogopite et le beryl ou entre la phlogopite et la chromite ( $\pm$  tourmaline).

A Carnaíba, l'infiltration métasomatique a été guidée soit par des paramètres tectoniques (par exemple les veines de remplissage de fractures bien développées à proximité du granite), soit par des paramètres lithologiques (par exemple les "veines de contact" développées le long du contact quartzites-roches ultrabasiques).

A Santa Terezinha, (gisement d'émeraude de l'état de Goiás) où les pegmatites sont absentes, la minéralisation se trouve aussi dans des roches ultrabasiques

phlogopitisées. La métasomatose potassique est liée à l'infiltration de fluides qui peuvent être soit d'origine métamorphiques soit dérivés de granites comme celui de São José do Alegre qui intrude les roches de la séquence volcano-sédimentaire. La minéralisation est contenue dans des talc-schistes à carbonates (formation relativement imperméable) intercalés dans la série volcano-sédimentaire. Le contrôle de la minéralisation stratiforme est tectonique (plans de foliation, lineations d'étirement, zones de cisaillement) et lithologique.

Les dépôts d'émeraude du Brésil sont attribués à un processus d'infiltration métasomatique qui entraîne des interactions acide-base entre des roches basiques ou ultrabasiques et des pegmatites, lesquelles sont remobilisées par des fluides, ce qui est bien illustré par le cas de Carnaíba. Quand les solutions hydrothermales d'origine magmatique (Giuliani et al., 1994b) s'infiltrent dans les serpentinites, les solutions deviennent moins acides. En conséquence, l'activité des oxydes alcalins (comme le  $K_2O$  et le  $Na_2O$ ) augmente dans la solution. Dans ce système, la diffusion du potassium provoque une métasomatose potassique des roches basiques.

#### I.4 - Description des échantillons étudiés

La majeure partie des analyses radiométriques a été réalisée sur des phlogopites (figure I.12) séparées à partir des schistes à phlogopite et émeraude ou phlogopitites à émeraude (Rudowski, 1989) des 10 gisements brésiliens étudiés. Quatre échantillons de muscovite provenant des veines de quartz ou des pegmatites des gisements de Carnaíba et Socotó ont aussi été analysés.

Le but de ce travail n'était pas l'étude pétrographique et géochimique des roches contenant les émeraudes, mais la caractérisation des micas choisis pour l'analyse radiométrique. En vue de cela, notre plus grand souci a été de bien caractériser la géochimie des micas et d'être assurés de leur pureté. L'étude pétrographique a été suivie d'analyses à la microsonde électronique et des diffractogrammes X.

Les analyses chimiques obtenues à la microsonde électronique sont montrées dans l'Annexe I. Les analyses chimiques moyennes (avec l'écart type) sont reportées dans le tableau I.2. Les phlogopites ne présentent pas de "zoning".

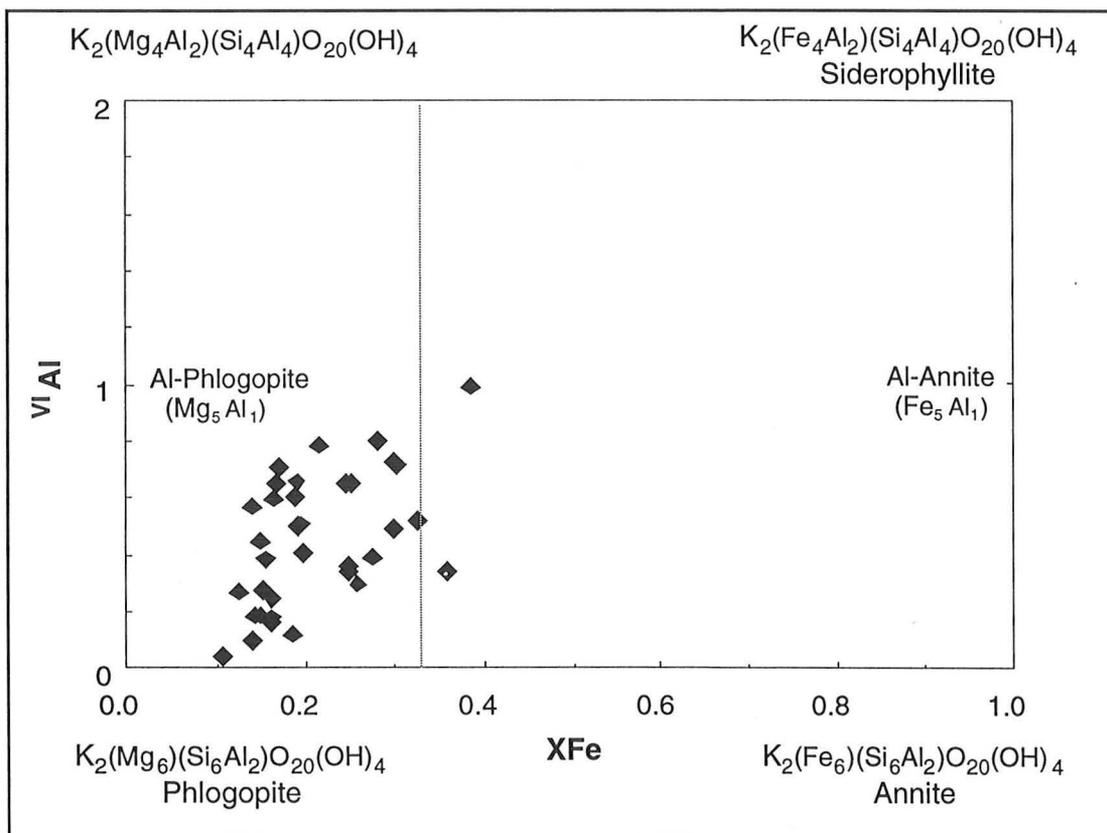


Figure I.12 - Les phlogopites des gisements d'émeraude du Brésil dans le "plan idéal de la biotite" (Guidotti, 1984).

Tableau I.2 - Analyses chimiques moyennes des phlogopites des gisements d'émeraude du Brésil.

N°Ech	Soc-16		CF-11		CF-12		Bra-1		Bra-2		Bra-3		For-4		For-5	
	Anal.	moy	σ	moy												
SiO2	42.59	0.49	44.18	1.75	41.61	0.52	40.25	0.67	43.02	0.83	40.03	0.24	40.95	0.38	40.15	0.51
Al2O3	14.64	0.20	12.50	1.00	12.40	0.19	14.00	0.75	11.27	0.64	16.10	0.50	15.87	0.37	15.75	0.27
TiO2	0.18	0.04	0.17	0.10	0.15	0.06	0.04	0.05	0.03	0.04	0.22	0.03	0.20	0.09	0.60	0.05
FeO	7.71	0.05	5.89	1.58	6.56	0.14	7.66	0.57	5.22	0.31	10.53	0.59	7.62	0.35	9.68	0.26
MnO	0.40	0.08	0.19	0.05	0.14	0.06	0.07	0.06	0.06	0.05	0.59	0.15	0.44	0.06	0.58	0.10
MgO	18.79	0.28	23.24	1.26	22.21	0.25	22.30	0.48	25.10	0.39	15.17	0.49	18.35	0.58	16.58	0.23
CaO	0.00	0.00	0.03	0.04	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr2O3	0.19	0.11	0.28	0.20	0.43	0.08	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.51	0.10	0.34	0.08
NiO	0.10	0.09	0.08	0.06	0.10	0.09	0.12	0.05	0.11	0.09	0.28	0.15	0.07	0.12	0.06	0.06
Na2O	0.26	0.01	0.12	0.06	0.16	0.03	0.12	0.03	0.11	0.04	0.16	0.03	0.12	0.03	0.12	0.02
K2O	9.92	0.02	8.92	0.59	9.90	0.13	9.54	0.35	9.36	0.42	9.98	0.23	10.10	0.11	10.02	0.17
Total	94.76	0.90	95.58	0.79	93.65	0.96	94.11	0.57	94.31	1.00	93.07	0.73	94.22	0.35	93.89	0.39
Rb2O	0.27	0.07	0.06	0.04	0.01	0.01	0.24	0.03	0.19	0.06	0.28	0.03	0.17	0.05	0.21	0.09
F	4.84	0.20	3.79	0.72	3.95	0.07	2.36	0.21	3.19	0.16	1.40	0.11	3.63	0.19	1.23	0.14
H2O*	-	-	-	-	-	-	3.01	0.09	2.69	0.08	3.36	0.07	-	-	3.49	0.06
O=F	-2.04	0.08	-1.60	0.30	-1.67	0.03	-0.99	0.09	-1.34	0.07	-0.59	0.05	-1.54	0.08	-0.52	0.06
TOTAL	97.82	0.95	97.81	0.75	95.94	0.97	98.73	0.63	99.04	1.05	97.52	0.73	96.48	0.44	98.30	0.42

## Formule structurale (22 Oxygènes)

Si	6.12	0.02	6.20	0.18	6.06	0.03	5.85	0.07	6.12	0.15	5.97	0.05	5.94	0.04	5.92	0.06
AlIV	1.88	0.02	1.80	0.18	1.94	0.03	2.15	0.07	1.85	0.09	2.03	0.05	2.06	0.04	2.08	0.06
Z	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	7.97	0.15	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00
AlVI	0.61	0.04	0.27	0.03	0.18	0.03	0.25	0.07	0.04	0.03	0.80	0.07	0.66	0.05	0.65	0.03
Cr	0.02	0.01	0.03	0.02	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.01	0.04	0.01
Fe	0.93	0.00	0.69	0.19	0.80	0.01	0.93	0.07	0.62	0.04	1.31	0.07	0.92	0.04	1.19	0.04
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg	4.03	0.02	4.86	0.21	4.82	0.04	4.83	0.08	5.32	0.12	3.37	0.11	3.97	0.11	3.64	0.05
Mn	0.05	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.07	0.02	0.05	0.01	0.07	0.01
Ti	0.02	0.00	0.02	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.01	0.07	0.01
Y	5.66	0.02	5.91	0.02	5.90	0.02	6.05	0.04	6.01	0.13	5.62	0.03	5.70	0.03	5.67	0.04
Ca	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.07	0.00	0.03	0.02	0.04	0.01	0.03	0.01	0.21	0.86	0.05	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01
K	1.82	0.02	1.60	0.11	1.84	0.01	1.76	0.06	1.70	0.08	1.90	0.04	1.87	0.02	1.88	0.03
X	1.89	0.02	1.64	0.12	1.88	0.02	1.80	0.06	1.91	0.83	1.95	0.04	1.90	0.02	1.92	0.03
XYZ	15.55	0.01	15.54	0.13	15.78	0.03	15.84	0.03	15.89	0.55	15.56	0.05	15.60	0.03	15.59	0.04
XFe	0.19	0.00	0.12	0.03	0.14	0.00	0.16	0.01	0.10	0.01	0.28	0.01	0.19	0.01	0.25	0.01

N°Ech	Bod-6		Nt-7		Nt-8		Bic-9		Cab-10		Ntv-2		Ntv4aa		Ntv4b		Ntv4c	
	Anal.	moy	σ	moy	σ	moy	σ	moy	σ	moy	σ	moy	σ	moy	σ	moy	σ	moy
SiO2	39.75	0.55	42.54	0.52	43.02	0.38	38.92	0.44	39.31	0.43	41.91	0.43	42.82	0.85	43.49	0.33	42.80	1.05
Al2O3	16.98	0.28	12.26	0.23	11.34	0.21	15.14	0.43	14.09	0.23	15.37	0.52	14.32	0.52	13.56	0.67	14.33	0.58
TiO2	0.61	0.06	0.13	0.04	0.09	0.06	1.00	0.07	0.99	0.09	0.15	0.03	0.22	0.06	0.11	0.01	0.23	0.04
FeO	13.16	0.76	7.02	0.15	6.81	0.13	12.24	0.39	10.55	0.31	8.05	0.64	6.55	0.51	5.65	0.42	6.64	0.59
MnO	0.73	0.12	0.13	0.06	0.07	0.07	0.29	0.10	0.11	0.07	0.34	0.17	0.34	0.07	0.28	0.11	0.36	0.11
MgO	11.73	0.26	22.42	0.35	23.24	0.28	16.09	0.43	17.95	0.30	16.63	0.17	18.19	0.39	19.62	0.29	18.81	0.28
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr2O3	0.17	0.08	0.44	0.22	0.41	0.19	0.01	0.02	0.24	0.11	0.60	0.12	0.79	0.10	0.43	0.14	0.63	0.16
NiO	0.08	0.09	0.08	0.06	0.22	0.07	0.04	0.05	0.10	0.08	0.09	0.13	0.06	0.07	0.07	0.05	0.06	0.05
Na2O	0.14	0.03	0.25	0.10	0.16	0.07	0.23	0.02	0.27	0.06	0.26	0.04	0.22	0.08	0.21	0.07	0.25	0.07
K2O	9.88	0.20	9.34	0.23	9.03	0.17	9.63	0.10	8.98	0.14	9.85	0.11	10.17	0.14	10.30	0.19	10.22	0.17
Total	93.22	0.61	94.62	0.76	94.39	0.61	93.59	0.55	92.59	0.99	93.25	0.91	93.68	0.74	93.72	0.58	94.34	0.55
Rb2O	0.22	0.09	0.28	0.11	0.27	0.08	0.29	0.11	0.12	0.05	0.34	0.07	0.40	0.15	0.32	0.09	0.28	0.07
F	1.30	0.10	3.91	0.17	3.96	0.19	1.24	0.12	1.60	0.08	2.07	0.28	2.51	0.26	2.68	0.06	2.43	0.33
H2O*	3.37	0.03	2.32	0.08	2.30	0.10	3.42	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O=F	-0.55	0.04	-1.65	0.07	-1.67	0.08	-0.52	0.05	-0.68	0.04	-0.87	0.12	-1.06	0.11	-1.13	0.02	-1.02	0.14
TOTAL	97.56	0.62	99.50	0.86	99.25	0.62	98.02	0.56	93.63	1.02	94.79	0.76	95.54	0.76	95.59	0.56	96.02	0.59

## Formule structurale (22 Oxygènes)

Si	5.98	0.06	6.11	0.03	6.18	0.03	5.82	0.04	5.88	0.03	6.13	0.08	6.20	0.08	6.27	0.06	6.16	0.12
AlIV	2.02	0.06	1.89	0.03	1.82	0.03	2.18	0.04	2.12	0.03	1.87	0.08	1.80	0.08	1.73	0.06	1.84	0.12
Z	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00
AlVI	0.99	0.04	0.19	0.02	0.10	0.04	0.50	0.04	0.37	0.02	0.78	0.03	0.65	0.02	0.57	0.06	0.60	0.02
Cr	0.02	0.01	0.05	0.03	0.05	0.02	0.00	0.00	0.03	0.01	0.07	0.01	0.09	0.01	0.05	0.02	0.07	0.02
Fe	1.66	0.10	0.84	0.02	0.82	0.02	1.53	0.05	1.32	0.03	0.98	0.08	0.79	0.06	0.68	0.05	0.80	0.07
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg	2.63	0.05	4.80	0.05	4.97	0.04	3.59	0.10	4.00	0.05	3.63	0.05	3.93	0.07	4.21	0.07	4.04	0.05
Mn	0.09	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	0.04	0.02	0.04	0.01	0.03	0.01	0.04	0.01
Ti	0.07	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.11	0.01	0.11	0.01	0.02	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.03	0.00
Y	5.47	0.05	5.92	0.03	5.98	0.03	5.77	0.03	5.85	0.02	5.53	0.05	5.53	0.03	5.57	0.02	5.58	0.05
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.04	0.01	0.07	0.03	0.04	0.02	0.07	0.01	0.08	0.02	0.07	0.01	0.06	0.02	0.06	0.02	0.07	0.02
K	1.90	0.04	1.71	0.04	1.65	0.03	1.84	0.02	1.71	0.02	1.84	0.01	1.88	0.02	1.89	0.03	1.88	0.03
X	1.94	0.04	1.78	0.04	1.70	0.02	1.91	0.02	1.79	0.03	1.91	0.02	1.94	0.03	1.95	0.04	1.95	0.05
XYZ	15.40	0.05	15.70	0.02	15.68	0.03	15.68	0.03	15.65	0.03	15.45	0.06	15.48	0.05	15.52	0.05	15.53	0.07
XFe	0.39	0.02	0.15	0.00	0.14	0.00	0.30	0.01	0.25	0.01	0.21	0.01	0.17	0.01	0.14	0.01	0.17	0.01

Tableau I.2 (suite)

N°Ech	Ntv-5		Ntv-6		Ju-1		Ju-6		P-6a		P7		Pir-3		Pir-13		Sta11a	
	Anal.	moy	σ	moy	σ	moy	σ	moy	σ	moy	σ	moy	σ	moy	σ	moy	σ	moy
SiO2	43.01	0.18	42.93	0.83	39.70	0.22	39.99	0.22	39.09	0.40	39.16	0.34	37.65	0.28	42.40	0.34	40.98	0.62
Al2O3	14.63	0.09	13.27	0.59	14.61	0.22	14.26	0.16	16.42	0.22	17.23	0.43	14.65	0.29	11.45	0.17	14.04	0.26
TiO2	0.06	0.06	0.14	0.06	0.62	0.05	0.47	0.04	0.54	0.05	0.48	0.03	1.44	0.08	0.53	0.10	0.21	0.05
FeO	6.58	0.14	6.32	0.54	11.84	0.35	11.03	0.24	11.83	0.41	11.84	0.18	14.97	0.35	8.57	0.22	6.93	0.30
MnO	0.33	0.04	0.34	0.10	0.18	0.11	0.18	0.08	0.46	0.09	0.56	0.14	0.22	0.14	0.09	0.04	0.05	0.06
MgO	18.20	0.31	20.15	0.30	17.60	0.24	18.67	0.30	15.38	0.45	15.77	0.12	15.03	0.10	21.26	0.28	21.05	0.34
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr2O3	0.31	0.16	0.50	0.13	0.17	0.06	0.12	0.03	0.31	0.14	0.20	0.05	0.01	0.01	0.26	0.05	0.12	0.08
NiO	0.08	0.07	0.13	0.11	0.08	0.08	0.04	0.03	0.07	0.05	0.03	0.02	0.01	0.01	0.15	0.08	0.06	0.03
Na2O	0.26	0.06	0.23	0.05	0.44	0.05	0.41	0.02	0.17	0.02	0.25	0.02	0.07	0.03	0.03	0.02	0.20	0.03
K2O	10.38	0.17	10.16	0.17	9.56	0.18	9.63	0.06	8.91	0.29	9.34	0.14	9.79	0.06	9.79	0.31	9.81	0.07
Total	93.84	0.21	94.15	0.73	99.07	0.70	99.36	0.35	94.73	0.82	96.33	0.41	93.86	0.51	96.98	0.53	95.74	0.77
Rb2O	0.27	0.08	0.32	0.13	0.03	0.03	0.06	0.07	0.01	0.02	0.05	0.03	0.00	0.00	0.13	0.08	0.01	0.01
F	2.58	0.12	2.46	0.25	4.24	0.40	4.52	0.31	1.53	0.34	1.46	0.32	0.26	0.04	2.33	0.34	2.28	0.10
H2O*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O=F	-1.09	0.05	-1.04	0.11	-1.79	0.17	-1.91	0.13	-0.65	0.14	-0.62	0.14	-0.11	0.02	-0.99	0.14	-0.97	0.04
TOTAL	95.60	0.17	95.89	0.69	101.54	0.85	102.03	0.41	95.62	0.91	97.23	0.59	94.01	0.51	98.44	0.64	97.06	0.72

Formule structurale (22 Oxygènes)

Si	6.22	0.02	6.19	0.10	5.85	0.03	5.87	0.04	5.83	0.03	5.75	0.04	5.72	0.02	6.16	0.02	5.97	0.04
AlIV	1.78	0.02	1.81	0.10	2.15	0.03	2.13	0.04	2.17	0.03	2.25	0.04	2.28	0.02	1.84	0.02	2.03	0.04
Z	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00
AlVI	0.71	0.03	0.45	0.03	0.39	0.03	0.34	0.03	0.72	0.04	0.73	0.04	0.34	0.04	0.12	0.02	0.38	0.04
Cr	0.04	0.02	0.06	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.04	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.03	0.01	0.01	0.01
Fe	0.79	0.02	0.76	0.07	1.46	0.04	1.35	0.03	1.48	0.05	1.45	0.02	1.90	0.05	1.04	0.03	0.84	0.03
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00
Mg	3.92	0.06	4.33	0.05	3.87	0.05	4.09	0.06	3.42	0.09	3.45	0.01	3.40	0.02	4.60	0.04	4.57	0.04
Mn	0.04	0.01	0.04	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.06	0.01	0.07	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Ti	0.01	0.01	0.01	0.01	0.07	0.01	0.05	0.00	0.06	0.01	0.05	0.00	0.16	0.01	0.06	0.01	0.02	0.01
Y	5.52	0.02	5.67	0.04	5.84	0.04	5.87	0.04	5.77	0.02	5.78	0.01	5.84	0.02	5.88	0.02	5.85	0.03
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.07	0.02	0.06	0.02	0.13	0.02	0.12	0.00	0.05	0.01	0.07	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.06	0.01
K	1.91	0.03	1.87	0.03	1.80	0.04	1.80	0.01	1.70	0.05	1.75	0.03	1.90	0.02	1.81	0.06	1.82	0.03
X	1.99	0.03	1.93	0.03	1.92	0.04	1.92	0.01	1.75	0.05	1.82	0.03	1.92	0.01	1.82	0.06	1.88	0.02
XYZ	15.51	0.04	15.60	0.06	15.76	0.03	15.79	0.03	15.52	0.04	15.61	0.03	15.76	0.02	15.70	0.04	15.73	0.02
XFe	0.17	0.00	0.15	0.01	0.27	0.01	0.25	0.00	0.30	0.01	0.30	0.00	0.36	0.01	0.18	0.00	0.16	0.01

N°Ech	Sta11g		Sta19		Sta20		Ita2		Col-a		Ita-5		Ta-4		Co2-2		Cap-1	
	Anal.	moy	σ	moy														
SiO2	41.34	0.19	41.33	0.22	40.68	0.19	40.68	0.59	39.65	0.39	41.71	0.65	39.89	0.48	38.23	0.04	38.63	0.35
Al2O3	13.44	0.19	14.65	0.21	15.72	0.26	12.69	0.39	16.52	0.71	12.63	0.10	15.53	0.20	15.94	0.25	14.25	0.08
TiO2	0.22	0.04	0.65	0.06	0.59	0.06	0.46	0.09	0.65	0.14	0.33	0.02	0.66	0.25	1.53	0.10	0.39	0.04
FeO	6.85	0.33	8.75	0.20	8.38	0.47	7.44	0.25	10.15	0.71	7.41	0.27	8.11	0.75	13.06	0.33	11.51	0.21
MnO	0.03	0.03	0.02	0.02	0.06	0.07	0.05	0.04	0.74	0.08	0.14	0.06	0.08	0.06	0.52	0.06	0.15	0.06
MgO	21.54	0.17	20.08	0.28	19.69	0.44	22.01	0.36	17.05	0.23	21.99	0.70	19.42	0.44	15.34	0.01	18.53	0.06
CaO	0.00	0.00	0.02	0.03	0.02	0.04	0.00	0.00	0.01	0.01	0.04	0.03	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01
Cr2O3	0.74	0.18	0.04	0.03	0.01	0.01	0.21	0.08	0.07	0.02	0.48	0.29	0.24	0.07	0.14	0.14	0.30	0.07
NiO	0.16	0.06	0.10	0.08	0.12	0.08	0.05	0.05	0.03	0.04	0.13	0.01	0.05	0.03	0.04	0.02	0.03	0.04
Na2O	0.20	0.04	0.23	0.05	0.17	0.04	0.09	0.03	0.28	0.06	0.12	0.04	0.14	0.07	0.15	0.01	0.48	0.04
K2O	9.57	0.08	9.76	0.22	10.04	0.12	9.39	0.15	9.40	0.08	9.60	0.20	9.59	0.17	9.00	0.28	8.78	0.15
Total	96.17	0.28	95.61	0.40	95.51	0.21	93.07	1.05	94.54	0.47	97.36	1.93	94.43	0.25	93.92	0.32	93.04	0.64
Rb2O	0.02	0.02	0.06	0.06	0.05	0.06	0.03	0.03	-	-	0.02	0.01	0.03	0.02	-	-	0.05	0.05
F	2.05	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	2.06	0.06	-	-	2.77	0.30	0.69	0.34	-	-	2.78	0.10
H2O*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O=F	-0.87	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.87	0.03	-	-	-1.17	0.13	-0.29	0.15	-	-	-1.18	0.04
TOTAL	97.37	0.39	95.68	0.42	95.56	0.17	94.29	1.06	94.54	0.47	98.97	2.10	94.86	0.37	93.92	0.32	94.70	0.64

Formule structurale (22 Oxygènes)

Si	5.99	0.02	5.93	0.03	5.84	0.02	5.97	0.04	5.80	0.05	6.03	0.03	5.83	0.06	5.71	0.02	5.79	0.02
AlIV	2.01	0.02	2.07	0.03	2.16	0.02	2.03	0.04	2.20	0.05	1.97	0.03	2.17	0.06	2.29	0.02	2.21	0.02
Z	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00
AlVI	0.28	0.02	0.40	0.02	0.50	0.03	0.16	0.04	0.65	0.09	0.18	0.04	0.50	0.03	0.52	0.02	0.30	0.01
Cr	0.09	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.06	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02	0.04	0.01
Fe	0.83	0.04	1.05	0.02	1.01	0.06	0.91	0.03	1.24	0.08	0.89	0.02	0.99	0.09	1.63	0.03	1.44	0.02
Ni	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	4.65	0.03	4.29	0.05	4.22	0.09	4.81	0.05	3.72	0.04	4.73	0.09	4.23	0.09	3.42	0.01	4.14	0.03
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.09	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.07	0.01	0.02	0.01
Ti	0.02	0.00	0.07	0.01	0.06	0.01	0.05	0.01	0.07	0.02	0.04	0.00	0.07	0.03	0.17	0.01	0.04	0.00
Y	5.89	0.01	5.83	0.03	5.81	0.03	5.98	0.02	5.78	0.04	5.93	0.04	5.83	0.02	5.83	0.04	5.98	0.02
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.06	0.01	0.06	0.01	0.05	0.01	0.03	0.01	0.08	0.02	0.03	0.01	0.04	0.02	0.04	0.00	0.14	0.01
K	1.77	0.02	1.79	0.04	1.84	0.02	1.76	0.03	1.76	0.02	1.77	0.02	1.79	0.03	1.71	0.06	1.68	0.02
X	1.82	0.01	1.85	0.04	1.89	0.03	1.78	0.03	1.84	0.02	1.81	0.04	1.83	0.02	1.76	0.06	1.82	0.03
XYZ	15.71	0.02	15.69	0.03	15.71	0.02	15.76	0.03	15.62	0.03	15.74	0.03	15.					

#### I.4.1 - Gisement de Carnaíba

La plus grande partie des échantillons analysés provient de ce gisement: au total, on a étudié 16 échantillons de phlogopite. Il s'agit, en général, de schistes composés essentiellement de phlogopite (90%), avec du quartz, de l'apatite, du béryl et de la tourmaline (figure I.13). Une description pétrographique très détaillée est présentée pour Rudowski (1989) pour les roches métasomatiques de ce district.

Localement, les phlogopites peuvent être recoupées par des filons de quartz à molybdénite (figure I.14) au contact duquel se développe des muscovites (figures I.16 et I.17). Il s'agit des échantillons Bra-3 et Bod-6, d'où on a pu aussi prélever des grains de muscovite pour l'analyse radiométrique.

Ces échantillons sont très homogènes en ce que concerne leur minéralogie, leur différence étant plutôt reliée à la taille des phlogopites (tableau I.3) et à des variations dans la composition chimique (tableau I.2). Ces variations concernent principalement les éléments Si, Al, Mg, Fe et F. L'échantillonnage a été toujours réalisé dans les zones internes (zones de phlogopites à grain fin ou à gros grain) des colonnes métasomatiques de différents gisements (voir chapitre I.3).

Les diffractogrammes de rayons X (figure I.15) montrent des phlogopites pures dans la majeure partie des cas. Les échantillons Bod-6 et Cab-10 montrent de petites quantités de chlorite (<1%).

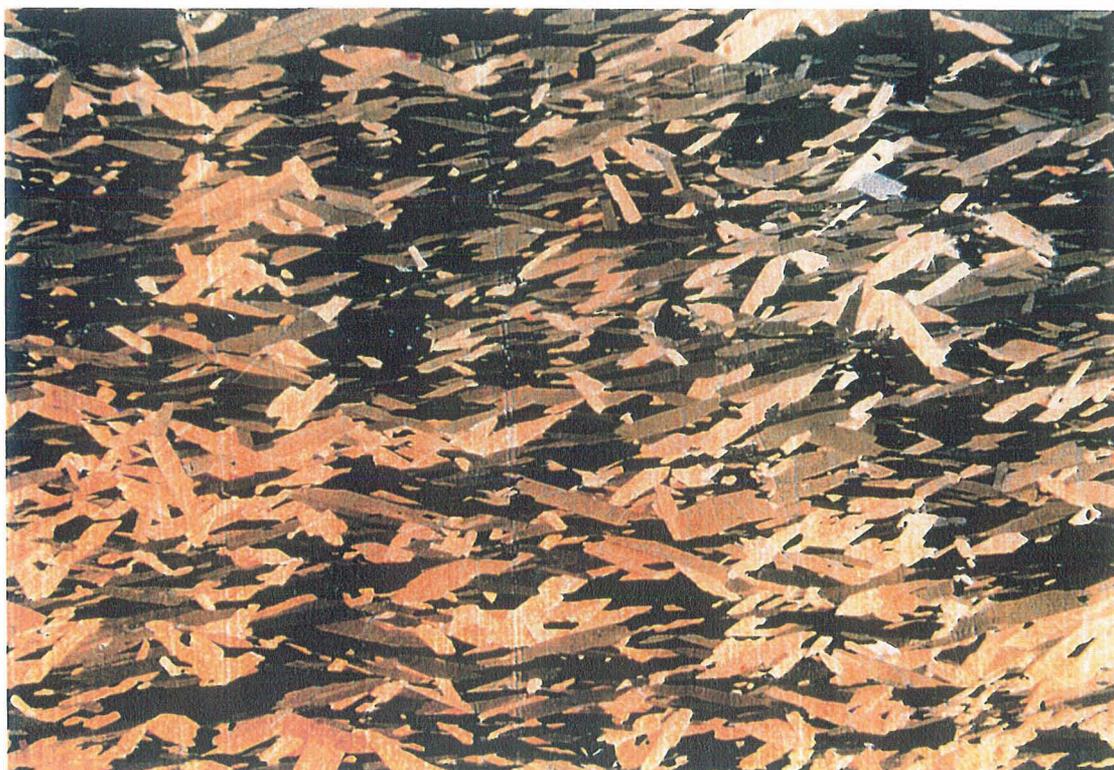


Figure I.13- Aspect microscopique d'une phlogopite provenant du district à émeraude de Carnaíba. La longueur de la photo correspond à ~3 mm.

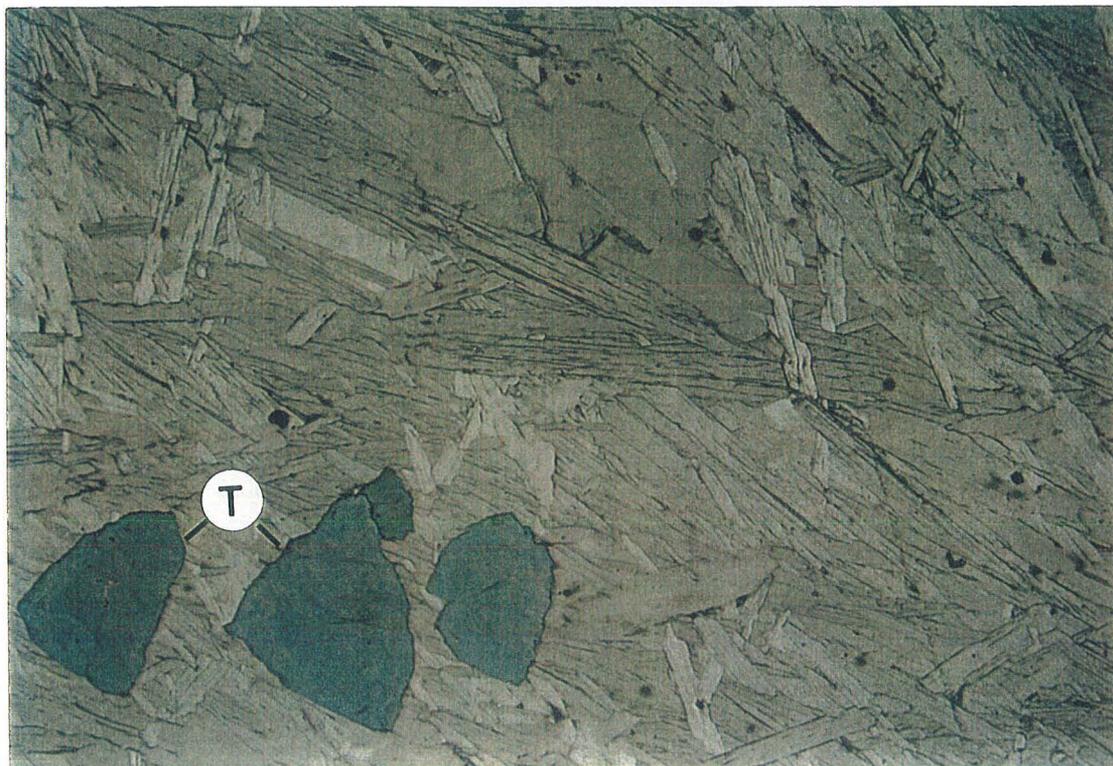


Figure I.14- Section basale des tourmalines (T) dans une phlogopitite de Carnaíba. La longueur de la photo correspond à ~3 mm.

échantillon	taille des grains	roche	observations
Bra-1	< 1.2 mm	phlogopitite à grain fin	contact avec Br-2 contact avec la zone centrale de la colonne métasomatique
Bra-2	0.1 mm - 3.0 mm	phlogopitite à gros grain	
Bra-3	0.3 mm - 2.2 mm	phlogopitite à gros grain	recoupé par veine de quartz
Bra-3a*	2.2 mm	veine de quartz	contact veine/phlogopitite
For-4	0.1 mm - 0.7 mm	phlogopitite à grain fin	accessoire: apatite
For-5	0.2 mm - 1.9 mm	phlogopitite à gros grain	—
Bod-6	0.2 mm - 2.2 mm	phlogopitite à gros grain	recoupé par veine de quartz
Bod-6a*	< 2.5 mm	veine de quartz	contact veine/phlogopitite
Nt-7	0.2 mm - 2.5 mm	phlogopitite à gros grain	accessoire: apatite
Nt-8	0.1 mm - 0.9 mm	phlogopitite à grain fin	contact quartzites/schistes à talc contact avec zone pegmatitique très kaolinisée
Bic-9	0.2 mm - 1.6 mm	phlogopitite à gros grain	
Cab-10	0.2 mm - 1.9 mm	phlogopitite à gros grain	—
Ntv-2	0.1 mm - 1.4 mm	phlogopitite à gros grain	tourmaline, chromite
Ntv-4aa	< 2.0 mm	phlogopitite à gros grain	—
Ntv-4b	0.1 mm - 0.7 mm	phlogopitite à grain fin	recoupé par veine de quartz
Ntv-4c	0.1 mm - 0.8 mm	phlogopitite à grain fin	—
Ntv-5	0.1 mm - 1.0 mm	phlogopitite à grain fin	chromite
Ntv-6	0.1 mm - 1.0 mm	phlogopitite à grain fin	recoupé par veine de quartz

Tableau I.3- Observations sur la taille et la localisation (par rapport à la colonne métasomatique) des phlogopites et muscovites (\*) provenant du district à émeraude de Carnaíba.

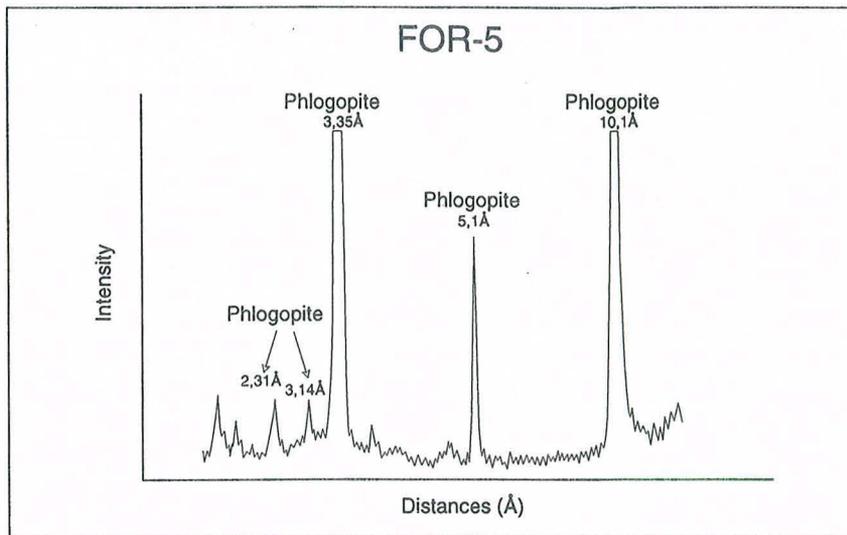


Figure I.15- Diffractogramme de rayons X de la phlogopite For-5 (garimpo de Formiga).

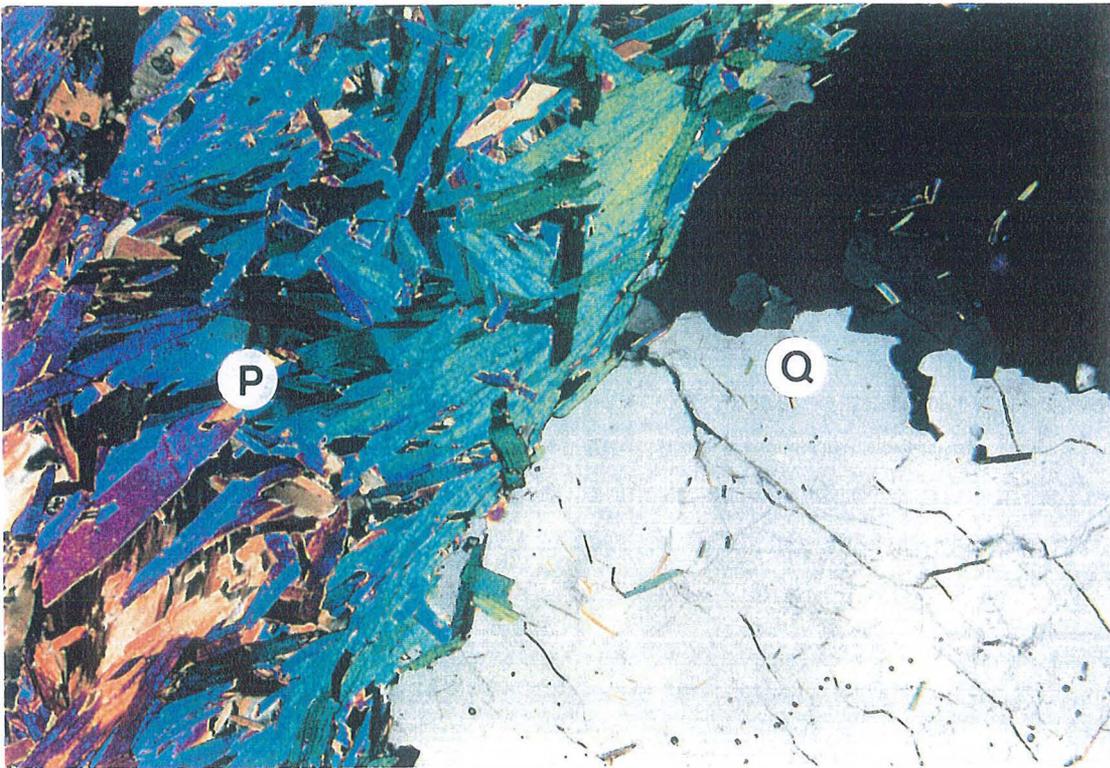


Figure I.16- Phlogopite (P) recoupée par une veine de quartz (Q) à molybdénite et muscovite. La longueur de la photo représente ~3 mm.

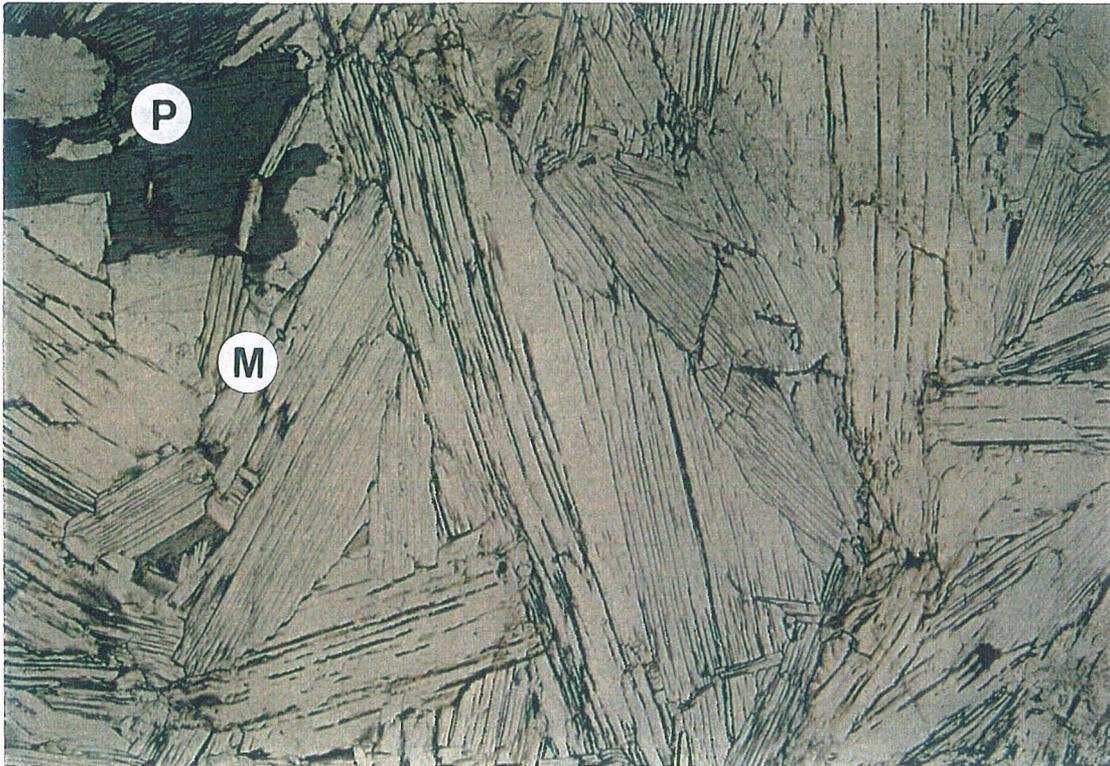


Figure I.17- La muscovite (M, beige) associée aux veines de quartz à molybdénite envahit la phlogopite métasomatique (P, verte). La longueur de la photo représente ~3 mm.

#### I.4.2 - Gisement de Socotó

Ici comme à Carnaíba, les phlogopites se sont développées au contact pegmatite-roche basique. Les échantillons Cf-11 et Cf-12 sont très homogènes et ont été échantillonnés dans une zone de phlogopite à grain fin (0,1 mm - 0,5 mm) qui contient du béryl (figure I.18). Par contre, la phlogopite Soc-16 provient d'une phlogopite à gros grain, toujours dans la zone métasomatique.

Les diffractogrammes X attestent de la pureté de ces micas. Les pics sont identiques à ceux obtenus pour les phlogopites de Carnaíba (figure I.15).

Deux échantillons de muscovite ont été analysés: Cf-13 (muscovite fine), provenant d'une veine de quartz qui recoupe la colonne métasomatique (dans le puits 92.03, Cheilletz, communication orale), et Cf-15 (muscovite grossière), provenant d'une pegmatite intragranitique (dans le faciès  $\gamma_2$ ).

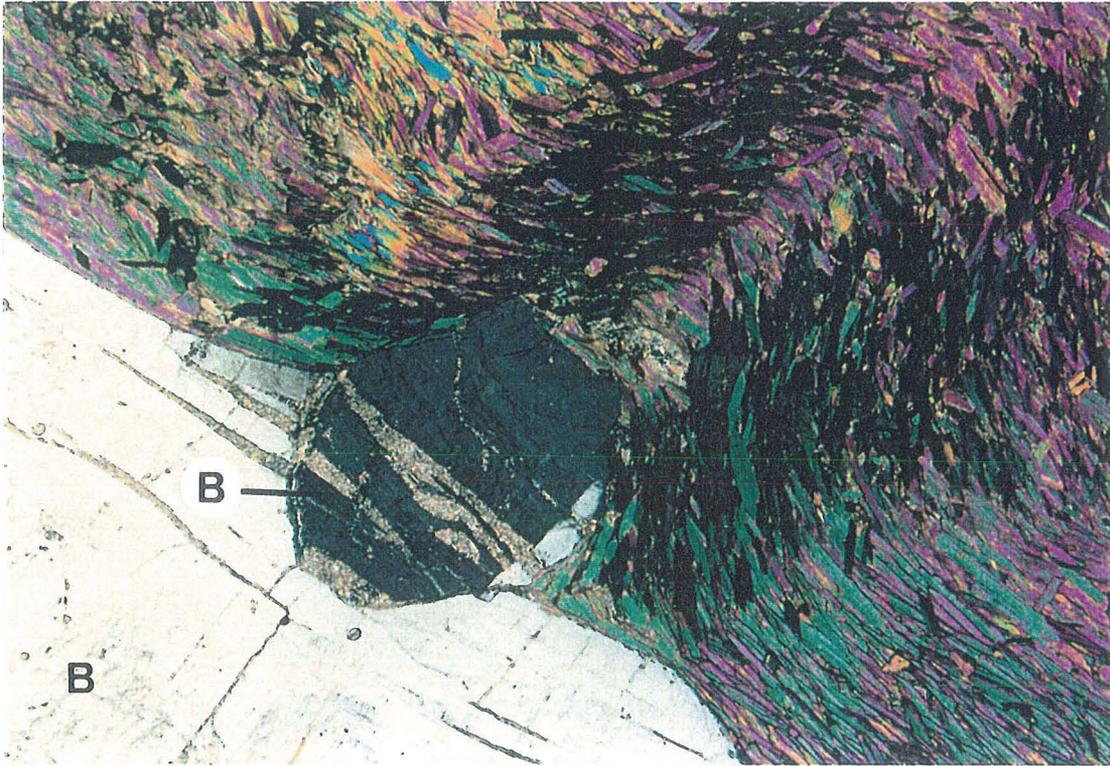


Figure I.18- Cristal de béryl (B) dans une phlogopitite de Socotó. La longueur de la photo représente ~3 mm.

#### I.4.3 - Indices de Pombos et Juca

Il s'agit de schistes à gros grain, contenant de la phlogopite et/ou du talc (Ju-1; Ju-6; P6-a et P-7) ou des schistes à phlogopite et trémolite (Ju-2) à grain très fin. Ils peuvent être recoupés par des veines de quartz et/ou feldspath. L'épidote est observé à proximité des veines et la chloritisation affecte faiblement les micas. La tourmaline est fréquente (figure I.19).

La relation texturale entre la phlogopite et le talc suggère que le mica s'est formé aux dépens du talc.

La diffraction de rayons X certifie la présence de chlorite et d'argiles (< 1%).

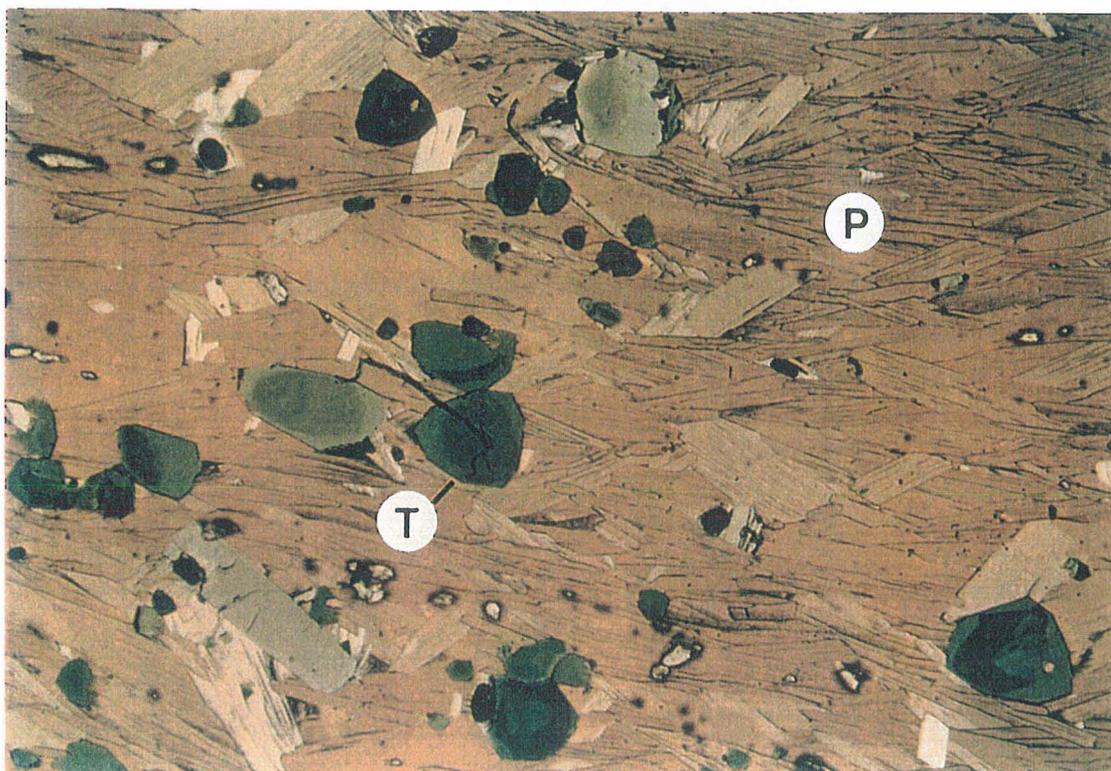


Figure I.19- Aspect microscopique de l'échantillon Ju-1: phlogopite (P, brune) accompagnée par tourmaline(T, verte). La longueur de la photo représente ~3 mm.

#### I.4.4 - Gisement de Santa Terezinha

Nous avons travaillé sur des schistes à phlogopite, chlorite, carbonate et talc, qui constituent la roche encaissante de la minéralisation d'émeraude. Les échantillons sont altérés (chloritisation) et déformés (voir chapitre I.2).

L'échantillon Sta11 constitue une phlogopite à carbonate riche en béryl (figure I.20). L'observation microscopique ne révèle pas la présence de talc, mais l'analyse aux rayons X sur un monograin de la portion Sta11g de cet échantillon indique la présence (en quantités non déterminées) de talc, chlorite et smectite (figure I.21 a). Le même type d'analyse effectué sur un monograin de la fraction Sta11a montre de la phlogopite pure (figure I.21b).

La phlogopite Sta-19 est carbonatée et riche en béryl. La phlogopite Sta-20 est très riche en chlorite et quartz. La présence de la chlorite, même dans des populations de grains de phlogopite séparées manuellement, est mise en évidence par les analyses aux rayons X (figure I.22).

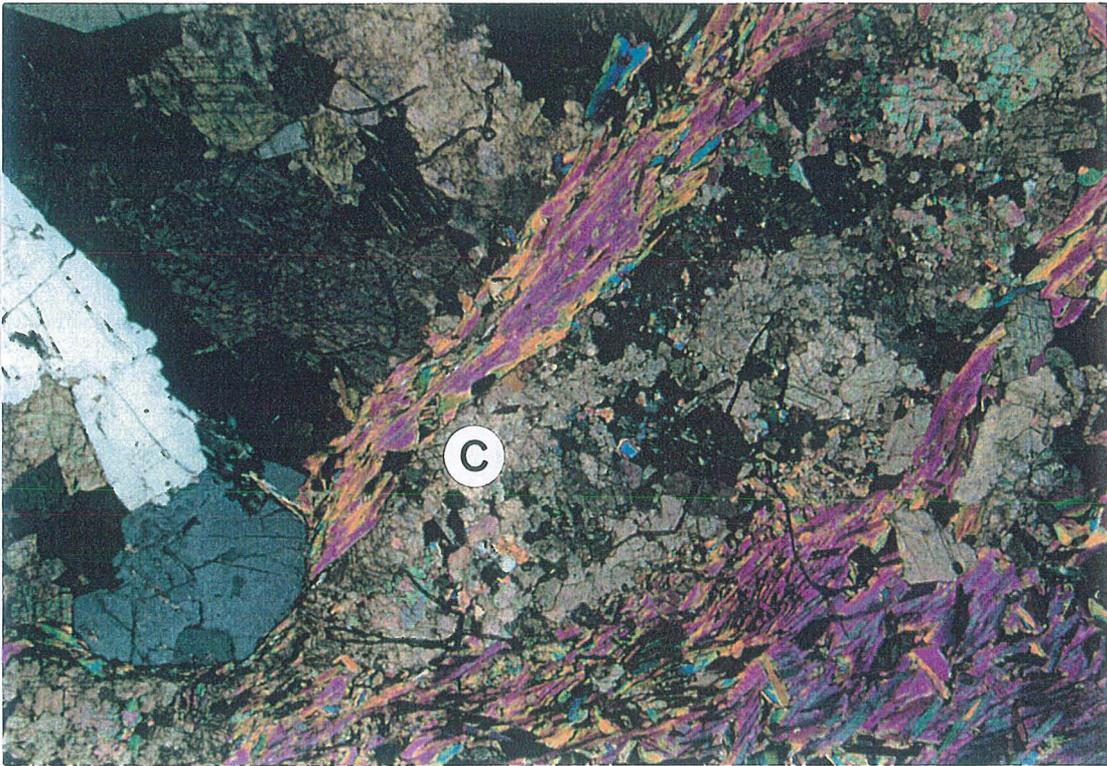


Figure I.20- Phlogopitite à carbonate (C) riche en béryl, provenant du gisement de Santa Terezinha. Phlogopite (P). La longueur de la photo correspond à ~3mm.

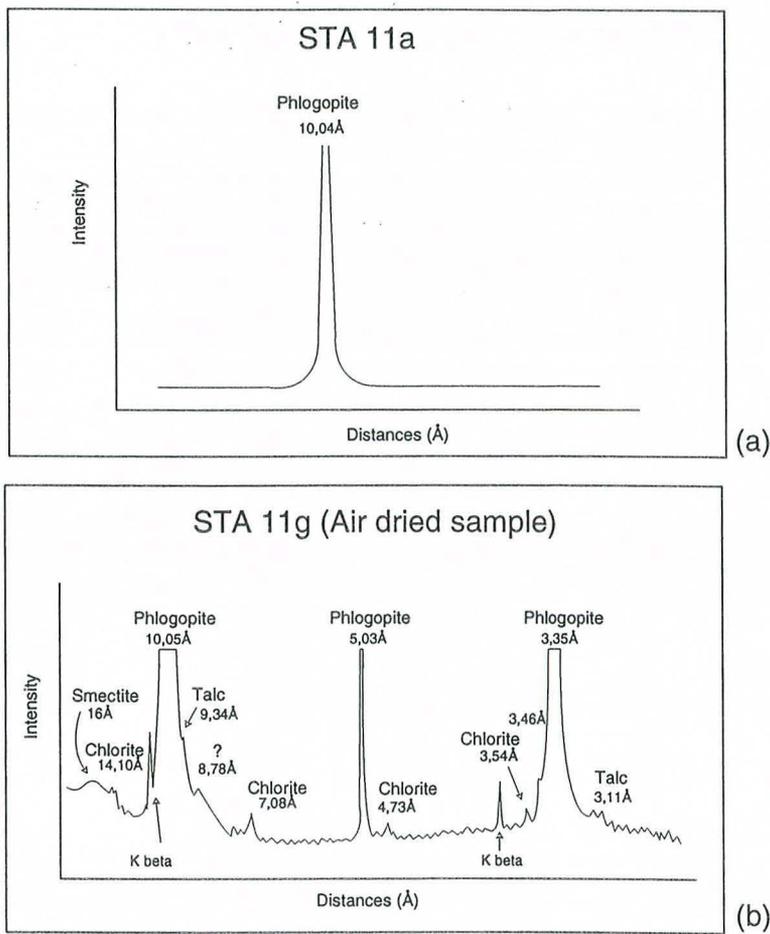


Figure I.21- Diffractogramme de rayons X: l'analyse a été effectuée sur des monograins de deux différentes parties d'un même échantillon: (a) Sta11g; (b) Sta11a.

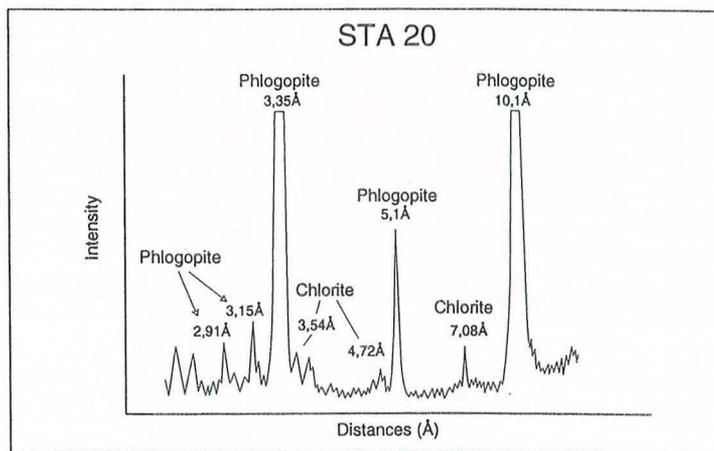


Figure I.22 - Diffractogramme de rayons X pour l'échantillon Sta-20. L'analyse a été faite sur population de grains.

#### I.4.5 - Indice d'Itaberaí

Il s'agit de schistes à phlogopite et talc, chloritisés et à granulométrie très fine (figure I.23). La phlogopite est très imbriquée avec le talc et s'est formé à partir de ce minéral.

L'étroite association entre la phlogopite et le talc ou entre la phlogopite et la chlorite est révélé par la diffraction des rayons X aussi bien sur populations de grains que sur monograins de phlogopite séparés à partir des échantillons Ita-2, Ita-4 et Ita-5 (figure I.24).



Figure I.23- Aspect microscopique du schiste à phlogopite et talc de Itaberaí. La longueur de la photo représente ~3 mm.

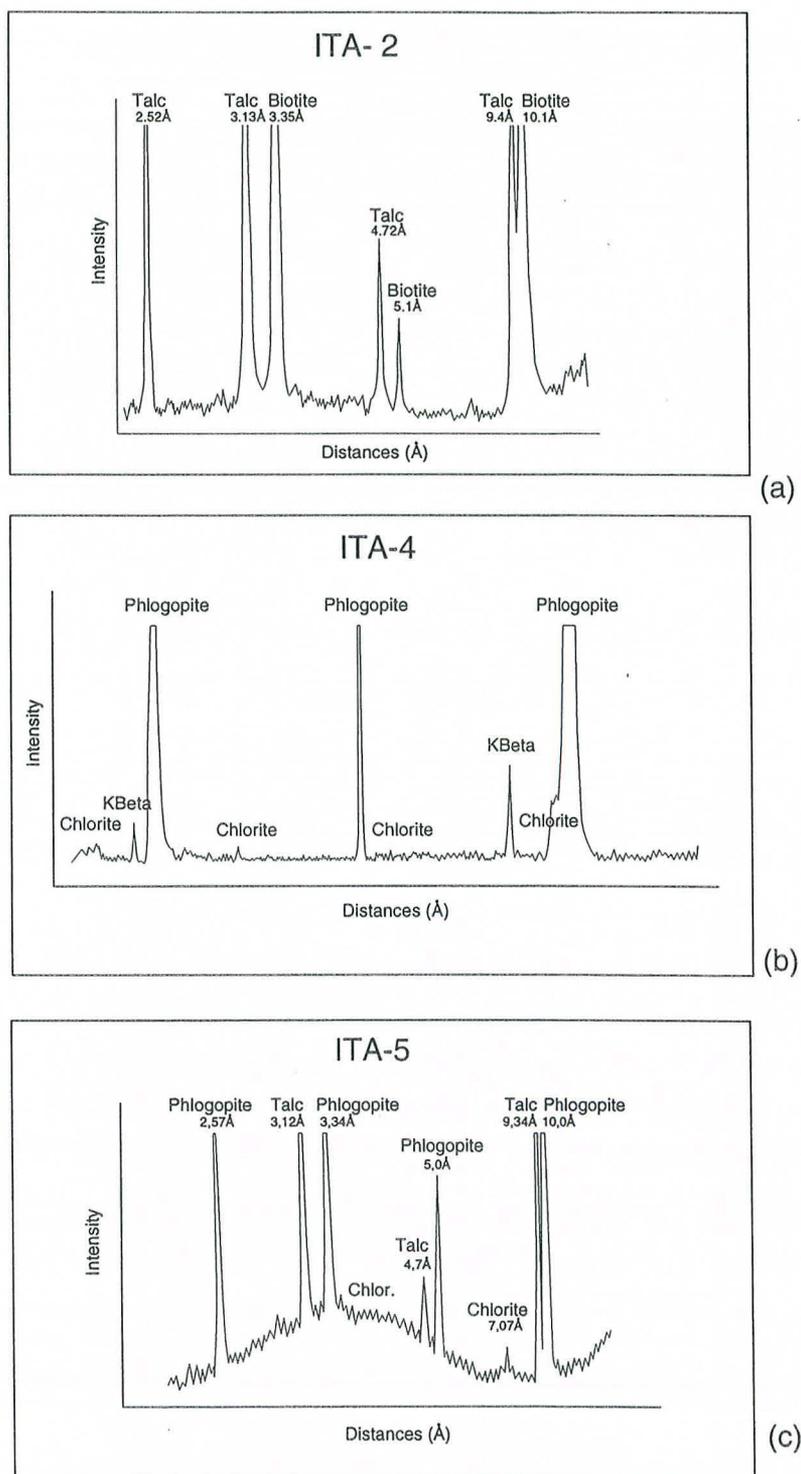


Figure I. 24- Diffractogrammes de rayons X obtenus pour les phlogopites de Itaberá: (a) Ita-2, population; (b) Ita-4, monograin; (c) Ita-5, population.

#### I.4.6 - Pirenópolis

L'échantillon Pir-13 correspond à un schiste à phlogopite et quartz déformé (figure I.25). La phlogopite est déjà un peu chloritisée. Trémolite et épidote sont des minéraux accessoires.

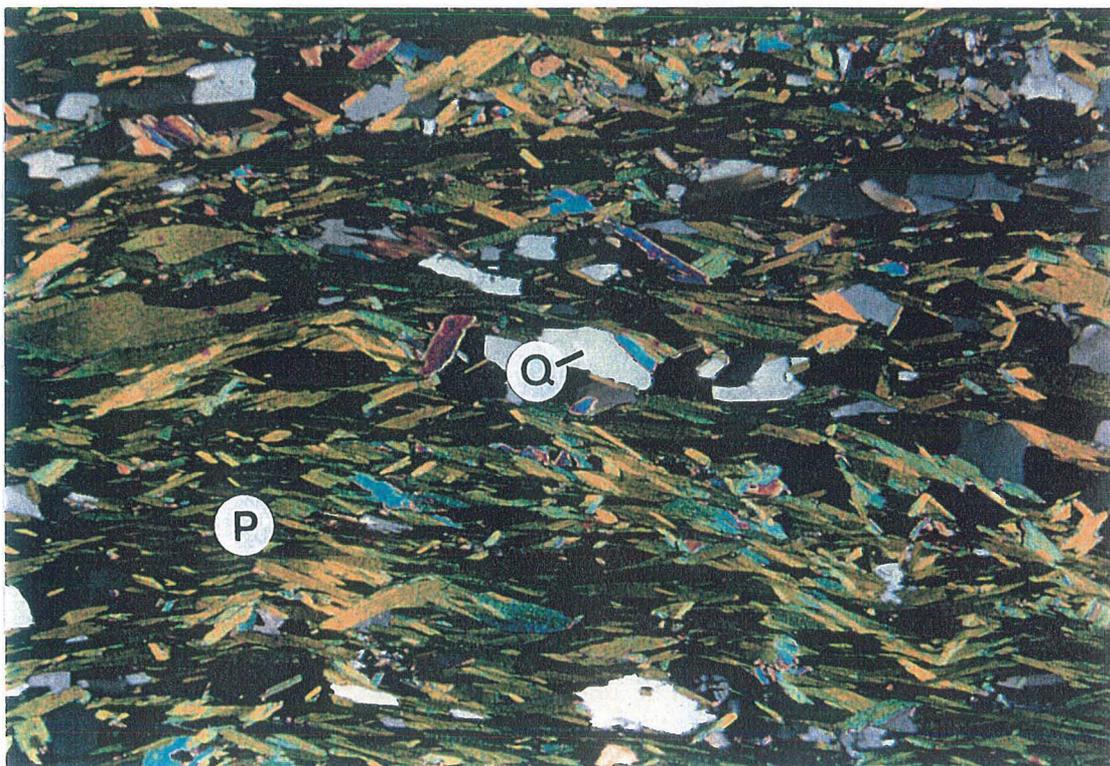


Figure I.25- Aspect microscopique du schiste à phlogopite (P) de Pirenópolis. Quartz (Q). La longueur de la photo représente ~3mm.

#### I.4.7 - Gisement de Capoeirana

L'échantillon Cap-1 constitue une phlogopitite à gros grain qui comprend du plagioclase, du feldspath très altéré et du quartz.

#### I.4.8 - Indice de Tauá

L'échantillon Ta-4 est un schiste constitué par de la phlogopite, du quartz, du feldspath et de l'apatite (figure I.26). Les cristaux de feldspath sont "étirés" et soulignent la foliation de la roche.

La diffraction de rayons X montre la présence de chlorite (figure I.27).

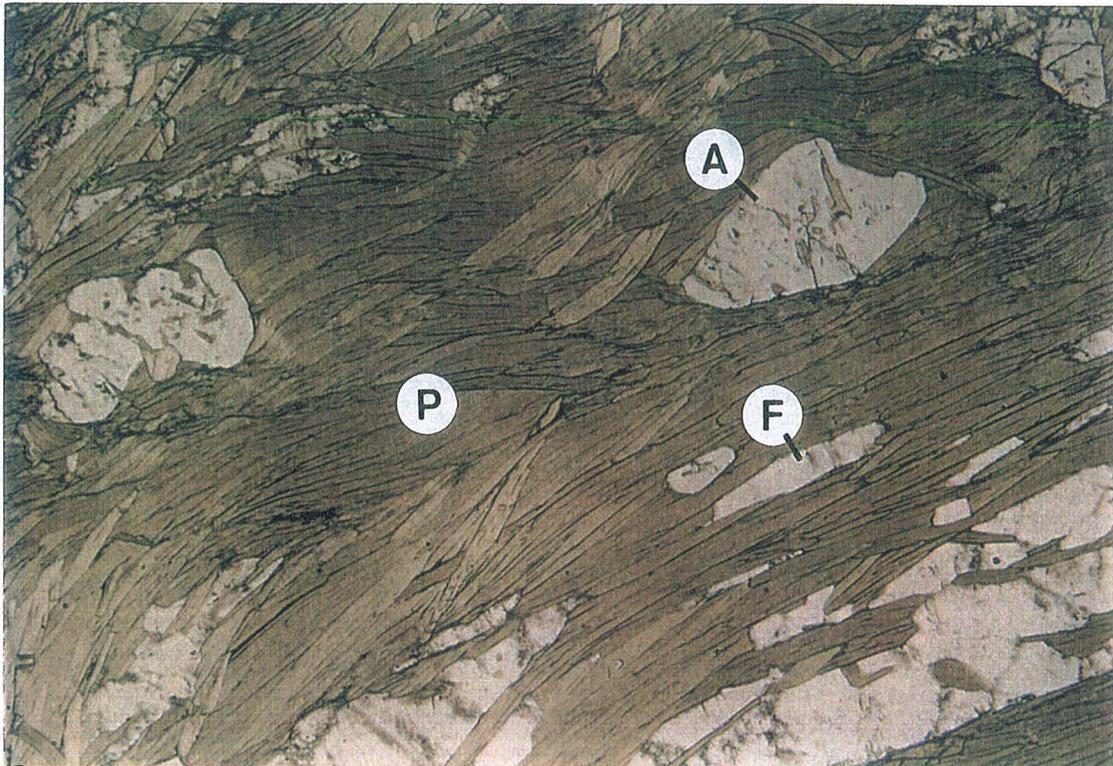


Figure I.26 - Schiste à phlogopite (P) et apatite (A). Le feldspath (F) est étiré et accompagne la foliation. La longueur de la photo représente  $\pm 3$ mm.

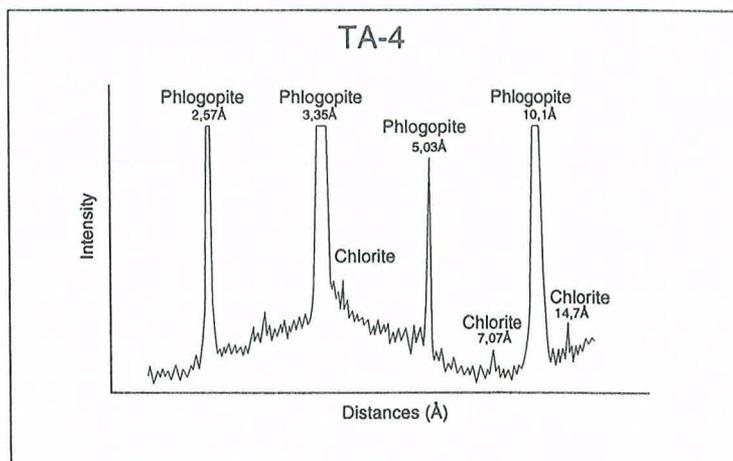


Figure I.27- Diffractogramme des rayons X pour la phlogopite Ta-4. Analyse sur population.

#### **I.4.9 - Indice de Coqui**

Les deux échantillons étudiés correspondent à des schistes à phlogopite, béryl et plagioclase, riches en apatite. Il s'agit des mêmes échantillons étudiés par Castelo Branco et al., (1988). L'analyse par diffraction des rayons X ne montre aucune impureté et donne un diffractogramme type comme celui de la figure I.15.



## *Chapitre III*

*Les méthodes de datation K-Ar et  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$*



## Chapitre II

### Les méthodes de datation K-Ar et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

#### II.1 - La méthode K-Ar

##### II.1.1 - Principes de la méthode K-Ar

La méthode K-Ar utilise la désintégration naturelle du potassium 40, l'isotope radioactif du potassium (demi-vie =  $1,25 \cdot 10^9$  ans) en argon 40. D'après Steiger & Jäger (1977), la composition isotopique du potassium est:

$^{39}\text{K}$	93.26%
$^{40}\text{K}^*$	0.0117%
$^{41}\text{K}$	6.73%

L'isotope 40 du potassium présente une double désintégration (Thompson & Rowlands, 1943; Suess, 1948): il donne du calcium 40 et de l'argon 40, et c'est cette dernière désintégration qui fournit la base de la technique de datation K-Ar (Wasserburg *et al.*, 1956). En fait, c'est la mesure d'isotopes radioactif (père = potassium) et radiogénique (fils = argon cumulé pendant la "vie géologique" d'un échantillon), en plus de la connaissance de la constante de désintégration de  $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar}^*$ , qui permettent le calcul d'âge d'un minéral ou roche.

L'argon est un gaz rare qui peut avoir deux origines: radiogénique et atmosphérique. Or, la connaissance de la quantité d'argon 40 produite in situ par la désintégration du potassium 40 dans un échantillon ne peut être obtenue avec précision que si une correction d'argon 40 atmosphérique est effectuée. Comme l'argon est un gaz rare qui normalement n'entre pas dans la composition des molécules, on admet que l'argon atmosphérique résulte soit de phénomènes d'adsorption à la surface de cristaux soit de contamination accidentelle lors de l'analyse. Comme, en général, les spectromètres de masse ne mesurent pas les abondances absolues avec précision mais les rapports isotopiques, une procédure d'étalonnage est nécessaire pour effectuer les mesures. Ainsi, l'argon atmosphérique est utilisé d'une part comme standard dans le cas de la méthode de dosage de l'  $^{40}\text{Ar}^*$  sans traceur (Cassignol *et al.*, 1978), d'autre part pour corriger la discrimination de masse dans le spectromètre.

La composition isotopique de l'argon atmosphérique a été mesurée par Nier (1950) (tableau II.1). Le rapport pour l'argon atmosphérique  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  est de 295,5.

Isotope	Abondances (atom%)
$^{40}\text{Ar}$	99,600
$^{38}\text{Ar}$	$0,0632 \pm 0,0001$
$^{36}\text{Ar}$	$0,3364 \pm 0,0006$

Tableau II.1 - Composition isotopique de l'argon atmosphérique (d'après Nier, 1950).

Il est important de remarquer que, lors d'un refroidissement lent ou pendant des événements thermiques subséquents à la cristallisation, la diffusion de l'argon radiogénique dans des différentes structures minérales peut modifier la quantité d'argon cumulée. Quand l'argon radiogénique est piégé dans la structure cristalline, l'augmentation de température provoque un transfert par diffusion, le taux de diffusion augmentant exponentiellement avec la température. Ainsi, les roches qui ont subi des températures élevées après la cristallisation peuvent perdre tout ou partie de l'argon radiogénique accumulé dans leurs constituants minéraux, en fonction de la diffusion, de la température et du temps impliqué. La température de fermeture effective d'un système correspond à la température pour laquelle l'élément radiogénique reste piégé dans le système. Par conséquent, un âge K-Ar peut correspondre au temps depuis la cristallisation ou plutôt au temps depuis que le système a atteint sa température de fermeture. Un événement métamorphique peut entraîner une perte totale ou partielle d'argon: dans le premier cas l'horloge radioactive est remise à zéro et l'âge mesuré est celui du métamorphisme, dans le second cas "l'âge" est intermédiaire entre celui de la cristallisation initiale et celui du métamorphisme. On peut minimiser ce problème par un choix judicieux des échantillons à analyser et par l'utilisation de la méthode  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  notamment pour éclairer l'histoire thermique d'une roche (McDougall & Harrison, 1988). On reviendra avec plus de détail sur la diffusion et la température de blocage dans la partie II de ce mémoire.

La méthode K-Ar est un des géochronomètres le plus largement appliqué pour la datation des roches (Schaeffer & Zahringer, 1966; Dalrymple & Lanphere, 1969; Faure, 1977). En fait, le potassium est un des huit éléments le plus abondants dans la croûte continentale (Taylor & McLennan, 1985) et c'est un élément essentiel dans un grand nombre de minéraux communs dans la nature, comme les micas et les feldspaths potassiques. Il est aussi présent dans un grand nombre d'autres minéraux comme élément mineur (par exemple les amphiboles), ainsi que dans la matrice de nombreuses

variétés de roches volcaniques, ce qui fait que la méthode K-Ar est applicable à une grande quantité de roches et minéraux. Ces avantages existent également avec la méthode  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  (McDougall & Harrison, 1988), mais elle en apporte d'autres (voir le paragraphe II.2.1).

### II.1.2 - Les postulats de base

Comme pour toutes les méthodes de datation isotopique, il y a une série de postulats qui doivent être respectés pour que les âges K-Ar puissent être attribués à des événements qui font partie de l'histoire géologique de la région étudiée (Dalrymple & Lanphere, 1969; Faure, 1977; Montigny, 1985; McDougall & Harrison, 1988). Les mêmes postulats sont applicables à la méthode  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ . Ce sont:

- Le nucléide père,  $^{40}\text{K}$ , se désintègre indépendamment de son état physique et n'est pas affecté par des différences de pression ou de température.
- La composition isotopique du potassium est constante, quelque soit le système considéré. Cette constance a été vérifiée dans différents matériaux (météorites, cellules végétales et animales).
- L'argon radiogénique mesuré dans un échantillon a été produit *in situ* par la désintégration du  $^{40}\text{K}$  depuis la cristallisation ou la recristallisation de la roche. (Des "violations" de ce postulat sont assez communes: la contamination physique d'un magma par du matériel xénolitique ancien en est un exemple bien connu).
- La présence d'argon non radiogénique (hérité ou en excès) dans l'échantillon analysé doit être corrigée. (Pour les matériaux terrestres, on suppose généralement que cet argon est atmosphérique).
- Le système est resté fermé depuis l'événement que l'on veut dater. Ainsi, aucune perte ou gain de  $^{40}\text{K}$  ou  $^{40}\text{Ar}^*$ , autrement que par la désintégration du  $^{40}\text{K}$ , n'a eu lieu.
- Aucun excès d'argon n'a été introduit dans le minéral, soit au moment de sa formation soit lors d'un événement thermique subséquent.

### II.1.3 - La désintégration du potassium et l'équation d'âge K-Ar

La figure II.1 montre le schéma de désintégration radioactive du potassium  $^{40}\text{K}$ . Il se désintègre en  $^{40}\text{Ca}$  (88,8%) par émission  $\beta^-$  à partir du noyau, ce qui transforme un neutron en proton. La désintégration en argon peut suivre trois chemins différents. Dans le plus fréquent, 11% des atomes de  $^{40}\text{K}$  se désintègrent par capture électronique en  $^{40}\text{Ar}$  dans un état excité, suivi de l'émission d'un rayonnement gamma de 1,46 MeV.

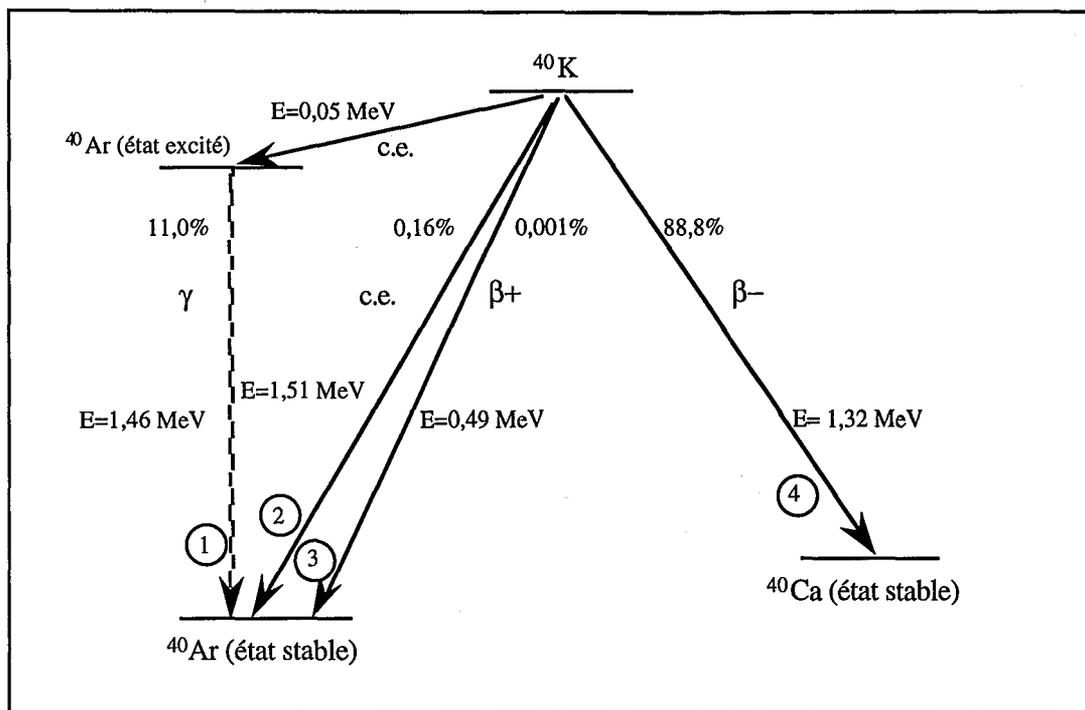


Figure II.1 - Schéma de désintégration du  $^{40}\text{K}$ . Les quatre ramifications sont : (1) capture d'électron accompagnée par émission de rayon  $\gamma$ , (2) capture d'électron sans émission de rayon  $\gamma$ , (3) émission d'un positron ( $\beta^+$ ), (4) émission  $\beta$  ou d'électron. Sont aussi montrées l'énergie perdue dans chaque processus de désintégration (E) et le pourcentage de K qui se désintègre dans chaque ramification. D'après Dalrymple & Lanphere, 1969.

Dans un processus voisin, 0,16% de  $^{40}\text{K}$  se désintègrent par capture électronique directement, sans émission gamma, en  $^{40}\text{Ar}$  à l'état stable, avec une perte de 1,51 MeV. Le troisième mécanisme de transformation, utilisé par seulement 0,001% du  $^{40}\text{K}$ , résulte de l'émission d'un positron ( $\beta^+$ ), ce qui transforme un proton en neutron.

La figure II.1 montre qu'en réalité il y a deux chronomètres: le potassium-argon et le potassium-calcium. Comme le  $^{40}\text{Ca}$  est l'isotope naturel le plus abondant du calcium et le  $^{40}\text{K}$  est le moins fréquent du potassium, les quantités de calcium produites par la désintégration du  $^{40}\text{K}$  sont négligeables dans la plupart des cas.

L'augmentation de  $^{40}\text{Ar}$  et  $^{40}\text{Ca}$  radiogéniques dans un système riche en potassium et fermé par rapport au K, Ar et Ca pendant sa demi-vie est exprimée par:

$$^{40}\text{Ar}^* + ^{40}\text{Ca}^* = ^{40}\text{K} (e^{\lambda t} - 1) \quad (\text{II.a})$$

où  $\lambda$  est la constante radioactive du  $^{40}\text{K}$ . Comme chaque branche de désintégration possède une constante de désintégration propre, on peut poser:

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_{\beta} \quad (\text{II.b})$$

où  $\lambda_e$  représente la désintégration du  $^{40}\text{K}$  en  $^{40}\text{Ar}$  et  $\lambda_\beta$  représente la désintégration du  $^{40}\text{K}$  en  $^{40}\text{Ca}$ . Les constantes de désintégration, recommandées par Steiger & Jäger (1977) sont :

$$\begin{aligned}\lambda_e &= 0,581 * 10^{-10} \text{ y}^{-1} \\ \lambda_\beta &= 4,962 * 10^{-10} \text{ y}^{-1}\end{aligned}$$

La fraction d'atomes de  $^{40}\text{K}$  qui se désintègrent en  $^{40}\text{Ar}$  est donné par  $(\lambda_e/\lambda)^{40}\text{K}$ . Ainsi, l'augmentation en atomes radiogéniques de  $^{40}\text{Ar}$  dans un échantillon riche en K peut être exprimée par:

$$^{40}\text{Ar}^* = \left(\frac{\lambda_e}{\lambda}\right)^{40}\text{K} (e^{\lambda t} - 1) \quad (\text{II.c})$$

Cette équation est l'équation d'âge. Pour les datations d'un minéral riche en potassium on mesure la concentration du potassium et la quantité d'  $^{40}\text{Ar}^*$  cumulé. Avec ces données on peut résoudre l'équation pour  $t$  :

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[ \left( \frac{^{40}\text{Ar}^* \lambda}{^{40}\text{K} \lambda_e} \right) + 1 \right] \quad (\text{II.d})$$

La valeur de  $t$  ainsi calculée ne représente l'âge du minéral que si tous les postulats précédemment énumérés sont satisfaits.

#### II.1.4 - Le calcul d'erreur

A cause de la durée d'une analyse, les âges K-Ar sont, en général, le résultat d'une seule mesure. Ainsi, une procédure systématique a été proposée par Cox & Dalrymple (1967) pour estimer la précision d'une détermination d'âge.

La plus grande cause d'erreur sur la précision vient de la correction sur l'argon d'origine atmosphérique. Comme l'argon 40 mesuré dans un échantillon représente la somme de l'argon atmosphérique et de l'argon radiogénique, il est clair que l'on doit soustraire le premier du total pour obtenir l'argon radiogénique.

La formule proposée par Cox & Dalrymple (1967) permet une estimation de l'écart type de la précision analytique,  $\sigma$ , dans une détermination d'âge K-Ar:

$$\sigma = \left[ \sigma_k^2 + \sigma_x^2 + \sigma_{40/38}^2 \left( \frac{1}{r} \right)^2 + \sigma_{36/38}^2 \left( \frac{1-r}{r} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (e)$$

où

$\sigma_k$  = écart type des analyses de potassium

$\sigma_x$  = écart type de la calibration du traceur

$\sigma_{40/38}$  = écart type du rapport ( $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ ) mesuré

$\sigma_{36/38}$  = écart type du rapport ( $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ ) mesuré

$r$  = fraction de  $^{40}\text{Ar}$  radiogénique

Au Laboratoire de Géochronologie K-Ar du CRPG, les valeurs utilisés comme écart type sont:

$\sigma_k = 0,6\%$ ;

$\sigma_x = 1,0\%$ ;

$\sigma_{40/38}$  et  $\sigma_{36/38}$  = variables en fonction des mesures;

ce qui donne une erreur moyenne de 2%.

Comme l'erreur sur l'argon 38 traceur est toujours la même (lors de chaque analyse), il est possible de s'en affranchir, ce qui réduit l'erreur moyenne à 1.2%.

### II.1.5 - Préparation des échantillons pour l'analyse K-Ar

La préparation des échantillons est une étape fondamentale dans toute la procédure de datation K-Ar et  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , l'opération doit être menée avec beaucoup d'attention pour assurer le maximum de validité aux mesures isotopiques. Les minéraux qui doivent être analysés sont séparés de la roche avec beaucoup de soin, en essayant au maximum d'éviter les problèmes de contamination avec d'autres minéraux de la roche.

Une étude pétrographique préliminaire permet le choix des meilleurs échantillons pour les analyses, qui sont été effectuées sur des minéraux séparés.

Les échantillons ont été broyés (au broyeur mécanique quand la taille de l'échantillon l'exigeait, ou avec un mortier d'Abich pour les petits échantillons), puis tamisés sous l'eau (intervalles: 0,71mm; 0,40mm; 0,20mm et 0,125mm) et séchés sur une plaque chauffante. Comme, en général, on a travaillé avec des roches presque essentiellement constituées de micas, on n'a pas utilisé les liqueurs denses pour les travaux de séparation.

Après séchage, une première purification a été effectuée à l'aide d'un séparateur électromagnétique type Franz, où on a séparé les minéraux non-magnétiques (comme le quartz) des paramagnétiques (les micas). La fraction granulométrique la plus appropriée (selon des critères de limpidité, homogénéité, etc.) est ensuite séparée manuellement sous

une loupe binoculaire. Les minéraux sont nettoyés à l'alcool et passés aux ultrasons, puis une dernière purification est effectuée sous la loupe binoculaire afin d'obtenir une pureté maximale. Cette pureté est évaluée par analyse aux rayons-X.

On divise la fraction ainsi purifiée en deux parties (quartage): l'une qui est porphyrisée et envoyée au laboratoire de Chimie pour l'analyse du potassium, et l'autre est utilisée pour l'analyse de l'argon.

### II.1.6 - Méthodologie

Dans la méthode de datation K-Ar, la pratique courante est de mesurer le potassium et l'argon sur des fractions séparées du même échantillon (Dalrymple & Lanphere, 1969; Montigny, 1985; McDougall & Harrison, 1988). Le potassium est toujours mesuré en tant que potassium total et la teneur en  $^{40}\text{K}$  est calculée à partir du rapport  $^{40}\text{K}/\text{K}$  connu (0.01167%). L'argon est déterminé par dilution isotopique en utilisant de l' $^{38}\text{Ar}$  pur comme traceur.

Pour les échantillons étudiés dans ce travail, le potassium a été analysé par spectrométrie d'absorption atomique au Laboratoire de Chimie du CRPG. Les mesures d'argon ont été entreprises au Laboratoire de Géochronologie K-Ar du CRPG avec le spectromètre de masse THN 205 E modifié (Zimmermann et al., 1985).

L'argon 40 est déterminé après extraction des gaz, par fusion de l'échantillon dans un four sous ultravide. L'extraction des gaz se fait par chauffage continu jusqu'à 1200°C. 5 à 25 mg de grains de mica séparés sont insérés dans une capsule de tantale. La quantité de matériel utilisée est déterminée en fonction de la teneur en K et de l'âge géologique supposé.

Après la fusion, les gaz sont mélangés avec l'argon traceur ( $^{38}\text{Ar}$ ) et purifiés au moyen d'un piège réfrigéré (-100°C), d'un four à CuO (400°C), d'un four à Ti et d'un getter Zr-Al. A l'issue de cette purification, les gaz rares sont piégés sur du charbon actif refroidi à -180°C puis libérés pour être introduits dans le spectromètre de masse. Les atomes de gaz sont ionisés par bombardement électronique (électrons émis par un filament de tungstène), puis accélérés et focalisés dans la source du spectromètre de masse (de type NIER). Ils sont ensuite déviés par un aimant permanent et détectés par un système du type cage de Faraday prolongé par un amplificateur (résistance de très haute valeur).

Un schéma de la ligne d'extraction, de séparation et de mesure de l'argon est présenté dans la figure II.2. Même si la ligne a été l'objet de quelques modifications au cours de notre travail, la procédure analytique n'a pas changé.

Un blanc est systématiquement effectué avant chaque analyse pour vérifier la "propreté" de la ligne.

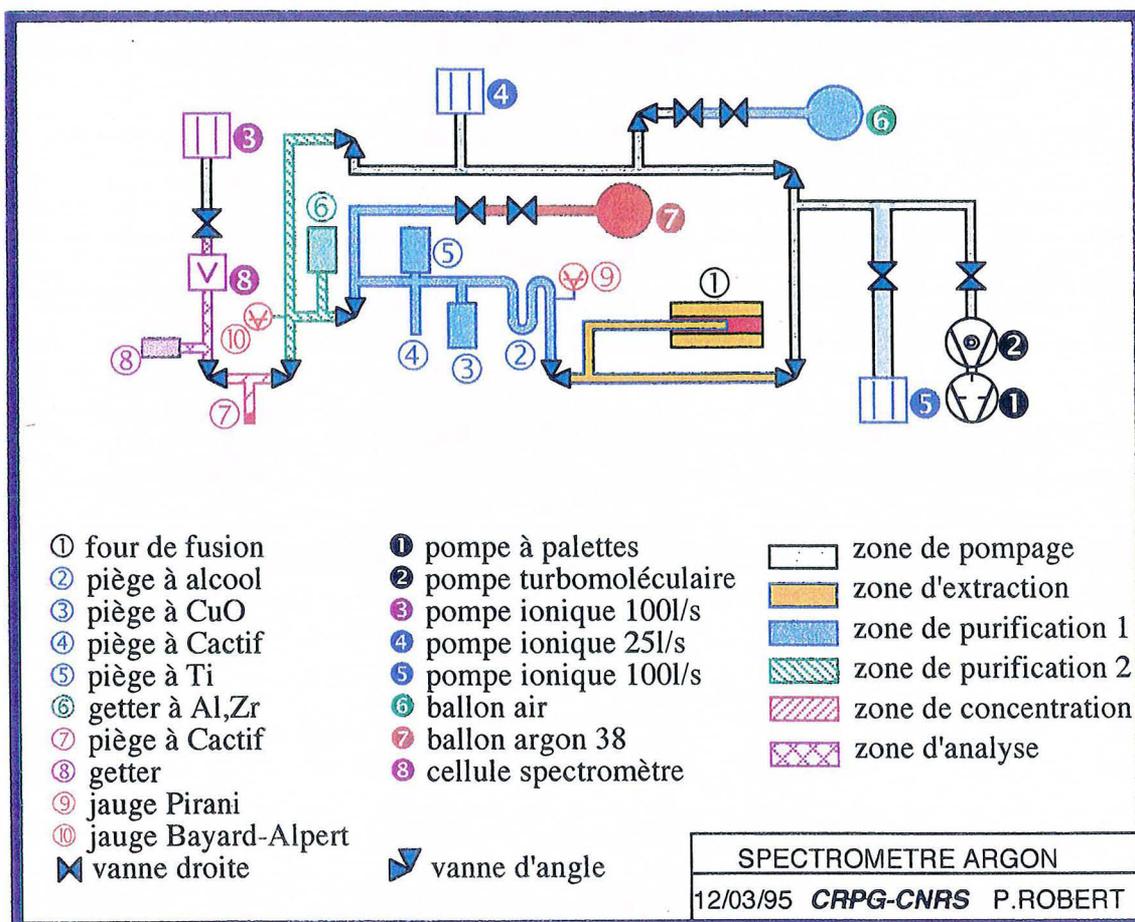


Figure II.2 - Schéma de l'installation pour mesure de l'argon au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy.

## II.2 - La méthode $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

### II.2.1 - Principes de la méthode $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

La méthode de datation  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  a ses fondements dans la méthode K-Ar, déjà décrite dans la partie précédente, et les mêmes postulats de base sont appliqués aux deux méthodes.

Dans la méthode  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , l'échantillon est d'abord irradié dans un réacteur nucléaire pour transformer une partie des atomes de  $^{39}\text{K}$  en  $^{39}\text{Ar}$  ( $^{39}\text{Ar}_K$ ) au travers d'un bombardement neutronique, sous un flux de neutrons rapides. Après irradiation l'échantillon est placé dans une ligne sous ultravide puis l'argon extrait par chauffage est purifié et analysé dans un spectromètre de masse. Les abondances relatives de  $^{40}\text{Ar}$ ,  $^{39}\text{Ar}$ ,  $^{38}\text{Ar}$ ,  $^{37}\text{Ar}$  et  $^{36}\text{Ar}$  sont mesurées et le rapport  $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$  est déterminé après les corrections de quelques interférences. Le rapport  $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$  est proportionnel au

rapport  $^{40}\text{Ar}^*/^{40}\text{K}$  dans l'échantillon, donc proportionnel à l'âge. Ceci est dû au fait que le  $^{39}\text{Ar}_K$  provient du  $^{39}\text{K}$  présent dans l'échantillon et que le rapport  $^{39}\text{K}/^{40}\text{K}$  est constant dans la nature.

Comme il est difficile d'évaluer la dose de bombardement neutronique reçue par les échantillons pendant l'irradiation, un échantillon standard d'âge K-Ar connu (le moniteur de flux) est irradié en même temps. Les âges de ces échantillons sont déterminés par comparaison avec le rapport  $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$  du moniteur.

Ainsi, un des avantages de cette approche est que le rapport entre l'élément radiogénique et l'élément radioactif est mesuré par une simple analyse isotopique, en évitant une analyse de potassium séparé. Ceci permet de surmonter les problèmes d'hétérogénéité des échantillons et réduit également les quantités nécessaires. Autre avantage, les rapports isotopiques sont mesurés avec plus de précision que par les déterminations séparées du potassium et de l'argon comme c'est le cas pour la méthode conventionnelle. Même si une mesure d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  par fusion totale est potentiellement plus précise qu'un âge K-Ar, elle ne fournit cependant aucune information supplémentaire, puisqu'elle est soumise aux mêmes problèmes d'interprétation (McDougall & Harrison, 1988).

Le grand avantage de cette méthode est qu'après irradiation, on peut procéder à une extraction par paliers de température jusqu'à la fusion. L'argon extrait à chaque étape peut être analysé isotopiquement, ce qui permet de déterminer une série d'âges apparents. Ainsi, pour un échantillon qui a retenu l'argon radiogénique depuis sa cristallisation (en d'autres termes, pour un système fermé par rapport à l'argon et au potassium depuis la cristallisation), les rapports  $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$  et les âges ainsi calculés pour chaque étape doivent être constants. Ce comportement est dû à la similitude des coefficients de diffusion de deux isotopes. Le diagramme qui donne les âges apparents  $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$  à chaque étape en fonction du pourcentage cumulé d'argon libéré (normalement le  $^{39}\text{Ar}$ ), constitue le spectre d'âge (figure II.3). Un spectre plat est interprété comme indicateur d'un système fermé depuis la cristallisation (Faure, 1986; McDougall & Harrison, 1988). Toutefois, si l'échantillon a perdu une partie de son argon radiogénique après sa cristallisation, les rapports  $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$  obtenus pour chaque étape de chauffage peuvent varier, et dans ce cas le spectre d'âge n'est plus plat (figure II.3).

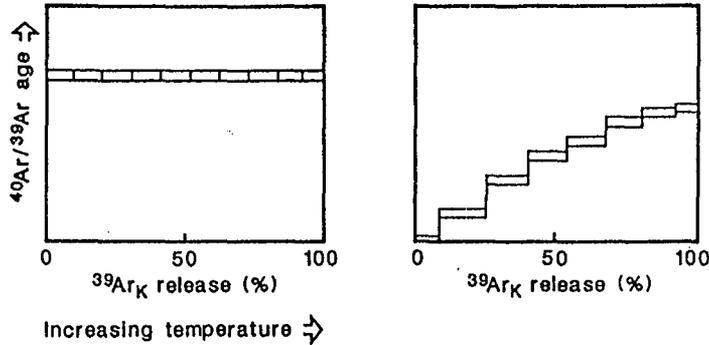


Figure II.3 - Diagrammes schématiques avec les spectres d'âge  $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$  attendus à partir de mesures d'argon extrait en étapes successives de températures dans un cristal idéalisé. (a) Le cas d'un cristal qui, après sa cristallisation initiale et refroidissement rapide, n'a pas souffert des perturbations. (b) Le cas où le cristal a idéalement (sans autre perturbation) subit une perte partielle d'argon radiogénique après sa cristallisation primaire: un âge maximal pour l'événement qui a provoqué l'ouverture du système est donné par l'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  obtenu pour le premier palier de l'expérience, et un âge minimal pour la cristallisation est donné par l'âge apparent mesuré sur la fraction de gaz libéré à la plus haute température (D'après McDougall et Harrison, 1988).

### II.2.2 - L'équation d'âge $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ (Merrihue & Turner, 1966; Turner, 1968)

Dans la méthode  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , le  $^{39}\text{Ar}$  issu du  $^{39}\text{K}$  pendant l'irradiation par bombardement neutronique est proportionnel au  $^{40}\text{K}$  présent dans l'échantillon (puisque le rapport  $^{40}\text{K}/^{39}\text{K}$  est constant dans la nature). Ainsi, le rapport  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  est proportionnel à l'âge. Une simple substitution de  $^{40}\text{K}$  par  $^{39}\text{Ar}$  dans l'équation donnant l'âge K-Ar n'est pas appropriée parce que la quantité de  $^{39}\text{Ar}$  produite dépend, entre autres facteurs, de la durée de l'irradiation et du flux de neutrons. Si on reprend l'équation d'âge K-Ar en termes d'argon radiogénique, on a:

$$^{40}\text{Ar}^* = ^{40}\text{K} \left( \frac{\lambda e}{\lambda} \right) (e^{\lambda t} - 1) \quad (\text{II.c})$$

D'après la dérivation de Mitchell (1968) la quantité de  $^{39}\text{Ar}$  engendrée à partir du  $^{39}\text{K}$  dans un échantillon pendant irradiation neutronique est donnée par:

$$^{39}\text{Ar} = ^{39}\text{K} \Delta \int \varphi(\epsilon) \sigma(\epsilon) d(\epsilon) \quad (\text{II.f})$$

où

$^{39}\text{Ar}$  = nombre d'atomes d'argon 39 issu du potassium 39 dans l'échantillon

$^{39}\text{K}$  = nombre originel d'atomes de potassium 39 présent dans l'échantillon

$\Delta$  = durée de l'irradiation

$\varphi(\varepsilon)$  = densité du flux neutronique d'énergie  $\varepsilon$

$\sigma(\varepsilon)$  = section de capture de la réaction  $^{39}\text{K}(n,p)^{39}\text{Ar}$

En combinant les deux équations, on a:

$$\frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}} = \frac{{}^{40}\text{K} \lambda e^{-\lambda t} - 1}{{}^{39}\text{K} \lambda \Delta \int \varphi(\varepsilon) \sigma(\varepsilon) d(\varepsilon)} \quad (\text{II.g})$$

Un paramètre d'irradiation non dimensionnel,  $\mathbf{J}$ , a été défini pour Mitchell (1968a) pour simplifier l'équation:

$$\mathbf{J} = \frac{\lambda}{\lambda e^{-\lambda t} - 1} \frac{{}^{39}\text{K}}{{}^{40}\text{K}} \Delta \int \varphi(\varepsilon) \sigma(\varepsilon) d(\varepsilon) \quad (\text{II.h})$$

La substitution du paramètre  $\mathbf{J}$  dans l'équation (II.f) donne:

$$\frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}} = \frac{e^{-\lambda t} - 1}{\mathbf{J}} \quad (\text{II.i})$$

Comme on ne mesure pas directement le paramètre  $\mathbf{J}$  sur un échantillon en raison de la variation du flux neutronique et du spectre d'énergie pendant l'irradiation, ce paramètre est mesuré sur un échantillon d'âge connu, le moniteur de flux. Ainsi, la valeur de  $\mathbf{J}$  peut être calculée pour le moniteur d'âge connu avec l'équation (II.j). Cette valeur est ensuite utilisée pour le calcul d'âge des échantillons irradiés avec le moniteur de flux (voir paragraphe "préparation des échantillons").

$$\mathbf{J} = \frac{e^{-\lambda t} - 1}{{}^{40}\text{Ar}^*/{}^{39}\text{Ar}} \quad (\text{II.j})$$

En considérant que l' $^{40}\text{Ar}$  extrait d'un échantillon est radiogénique et atmosphérique, que l' $^{36}\text{Ar}$  est atmosphérique et que l' $^{39}\text{Ar}$  est produit par l'irradiation, à partir du  $^{39}\text{K}$ , McDougall & Harrison (1988) ont dérivé une équation qui utilise les rapports  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  et  $^{36}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  pour le calcul du rapport  $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ :

$$\frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}_K} = \left( \frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{39}\text{Ar}} \right)_m - 295,5 \left( \frac{{}^{36}\text{Ar}}{{}^{39}\text{Ar}} \right)_m \quad (\text{II.k})$$

(m = valeurs mesurées et corrigées de la désintégration radioactive)

Pour tenir compte des interférences des réactions qui produisent des isotopes d'argon pendant l'irradiation dans un réacteur, il faut mesurer les rapports de sels ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ) irradiés dans le même réacteur:  $({}^{36}\text{Ar}/{}^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}$ ,  $({}^{39}\text{Ar}/{}^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}}$  et  $({}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar})_{\text{K}}$ . On obtient alors l'expression (II.l) qui permet le calcul du rapport  ${}^{40}\text{Ar}^*/{}^{39}\text{Ar}_K$  qui pourra, ensuite, être utilisé pour le calcul d'âge ou de J:

$$\frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}_K} = \frac{\left( \frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{39}\text{Ar}} \right)_m - 295,5 \left( \frac{{}^{36}\text{Ar}}{{}^{39}\text{Ar}} \right)_m + 295,5 \left( \frac{{}^{36}\text{Ar}}{{}^{37}\text{Ar}} \right)_{\text{Ca}} \left( \frac{{}^{37}\text{Ar}}{{}^{39}\text{Ar}} \right)_m}{1 - \left( \frac{{}^{39}\text{Ar}}{{}^{37}\text{Ar}} \right)_{\text{Ca}} \left( \frac{{}^{37}\text{Ar}}{{}^{39}\text{Ar}} \right)_m} - \left( \frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{39}\text{Ar}} \right)_K \quad (\text{II.l})$$

### II.2.3 - Calcul d'erreur

La formule générale qui exprime l'erreur sur l'âge calculé - décrit par Berger & York (1970), Dalrymple & Lanphere (1971) et Dalrymple et al. (1981)- est:

$$\sigma_a^2 = \frac{(J^2 \sigma_a^2) + (a^2 \sigma_J^2)}{\lambda^2 (1 + aJ)^2} \quad (\text{II.m})$$

où

t= âge de l'échantillon

J= facteur d'irradiation

a=  ${}^{40}\text{Ar}^*/{}^{39}\text{Ar}_K$

$\lambda$ = constante de désintégration du  ${}^{40}\text{K}$

$\sigma_a$  et  $\sigma_J$  = variance de a et J en %

L'erreur peut être de l'ordre de  $\pm 0,2\%$  si on travaille avec des échantillons homogènes et si on a une bonne précision sur les mesures et sur le facteur d'irradiation.

#### II.2.4 - Préparation des échantillons pour l'analyse $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

Avec la procédure de séparation, déjà décrite dans le paragraphe II.1.5, on a sélectionné les meilleurs grains de chaque échantillon pour irradiation, ce qui est beaucoup plus facile que pour une population de grains. Ces grains sont emballés dans une feuille d'aluminium et placés dans un tube d'aluminium d'une longueur de 3 à 7 cm et de 2 cm de diamètre. Dans ce tube, on intercale des moniteurs pour contrôler le gradient de flux neutronique pendant l'irradiation.

#### II.2.5 - Méthodologie $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

Les mesures  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  ont été effectuées sur des monograins de mica par chauffage par microsonde-laser. La procédure détaillée pour ces analyses a été décrite par Scaillet et al. (1990) et Ruffet et al. (1991). Les échantillons ont été irradiés en deux séries différentes dans le réacteur McMaster (Hamilton, Canada), avec un flux intégré de  $9 \times 10^{18}$  neutrons/cm<sup>2</sup>. La première série a été irradiée pendant 153 heures et la deuxième pendant 70,30 heures. Dans la première série, les échantillons ont été placés à deux niveaux différents, accompagnés par un moniteur de flux à chaque niveau (moniteur: HB3GR, 1072 Ma, Turner et al., 1971). La variation des rapports  $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$  du moniteur entre les deux niveaux est de 2,3%. Pour la deuxième série, les échantillons ont été placés à un même niveau, toujours accompagnés par le moniteur de flux HB3GR, 1072 Ma. Pour chaque irradiation  $J$  a été calculé en utilisant ce moniteur.

Les analyses ont été réalisées à l'Institut de Géodynamique de l'Université de Nice au cours de deux périodes: la première avec un spectromètre de masse prototype (avec une source GS 98 de Baur-Signer) et la deuxième avec le spectromètre de masse VG 3600.

Pour toutes les expériences de chauffage par paliers, l'extraction des gaz a été effectuée avec un laser continu modèle "Coherent Innova<sup>®</sup> 70-4". Le faisceau laser visible est focalisé au moyen d'un système optique sur le grain minéral qui se trouve enfermé dans un support en cuivre, l'ensemble étant placé dans un hublot en acier inoxydable couvert par une fenêtre en Pyrex. Pour ces expériences, le diamètre du faisceau laser doit être deux fois plus grand que le grain afin d'obtenir une température homogène (malheureusement inconnue) de l'échantillon. Pour la fusion finale le faisceau laser est réduit pour assurer une fusion complète. Le chauffage est suivi à l'aide d'une caméra connectée à un écran vidéo (figure II.4).

Pour les analyses entreprises avec le spectromètre prototype, les gaz libérés sont purifiés dans un piège à basse température (mélange de chlorure de méthylène et azote

liquide à  $-95^{\circ}\text{C}$ , pour piéger l'eau) et dans un four à Ti (pour piéger l'oxygène, l'azote et l'oxyde de carbone). Une dernière purification est effectuée par un getter Al-Zr avant l'introduction des gaz dans le spectromètre de masse. Celui-ci est constitué d'un tube de marque M.A.S.S.E. avec un angle de  $120^{\circ}$ , d'une source Bäur-Signer GS 98 et d'un multiplicateur d'électrons SEV 217 (gain total de l'ordre de  $5 \times 10^{12}$ ).

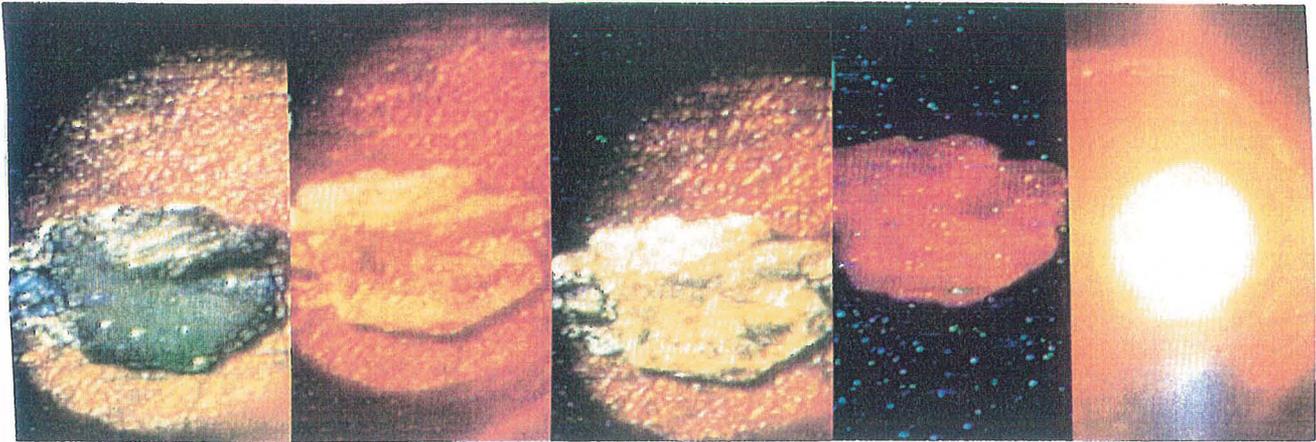


Figure II.4 - Le suivi du chauffage à l'aide d'une caméra connectée à un écran vidéo. Les images montrent respectivement: (1) le grain "nature" avant chauffage; (2) le grain en début de chauffage, sur l'incidence du faisceau (puissance laser = 222 mV); (3) le grain, ici sans l'incidence du faisceau laser, montre déjà un changement d'apparence à cause du chauffage (puissance laser = 237mV); (4) le chauffage assez fort est révélé par le rougeoiement du grain (puissance laser = 289 mV); la fusion du grain.

Les valeurs de blanc dans les lignes d'extraction et de purification sont mesurées tous les un à trois paliers. Elles sont déduites de chaque fraction libérée par la suite. Les valeurs typiques de blanc sont:  $2,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3$ ;  $2,4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$ ;  $2,7 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$  et  $0,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3$  (aux conditions de température et pression standards) pour les masses 40, 39, 37 et 36, respectivement.

Pour les analyses entreprises avec le spectromètre de masse VG 3600, la purification des gaz libérés par chauffage-laser est faite au moyen d'un piège froid ( $-180^{\circ}\text{C}$ ) et d'un getter SAES GP 50W. Puis les gaz sont introduits dans le spectromètre de masse qui est constitué d'un aimant d'angle  $120^{\circ}$ , d'une source de type Nier, d'un collecteur et d'un système de détection composé par un Daly et un photomultiplicateur. La figure II.5 montre le schéma de la ligne et de la source.

Les valeurs de blancs de ligne, mesurés tout les trois étapes comme ci-dessus sont:  $5,3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$ ;  $1,7 \times 10^{-14} \text{ cm}^3$ ;  $1,2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$ ,  $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3$  (STP) pour les masses 40, 39, 37 et 36, respectivement.

Les âges sont donnés avec une erreur de  $1\sigma$  et sont calculés avec les constantes de désintégration de Steiger & Jäger (1977).

Toutes les mesures sont corrigées pour les interférences isotopiques de K et Ca, pour la discrimination de masse et pour la contamination d'argon atmosphérique. Les erreurs sont exprimées à  $1\sigma$  et ne tiennent pas compte des erreurs sur l'âge et sur le rapport  $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$  du moniteur. L'erreur sur le rapport  $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}_K$  du moniteur est incluse dans le calcul des barres d'erreur de l'âge plateau.

Le Laboratoire de Géochronologie de l'UMR Géoscience Azur de Nice utilise les critères suivants pour définir un plateau:

- il doit être constitué au moins de trois paliers de température consécutifs;
- le plateau doit correspondre au moins à 70% du total de l'argon 39 extrait;
- l'âge de chaque palier qui compose le plateau doit être en accord avec l'âge intégré du plateau, et cela jusqu'à  $2\sigma$ .

Les marges d'erreur minimales sont fixées à  $\pm 2\text{‰}$  (flux), et se situent entre 2 et 5‰ selon l'irradiation.

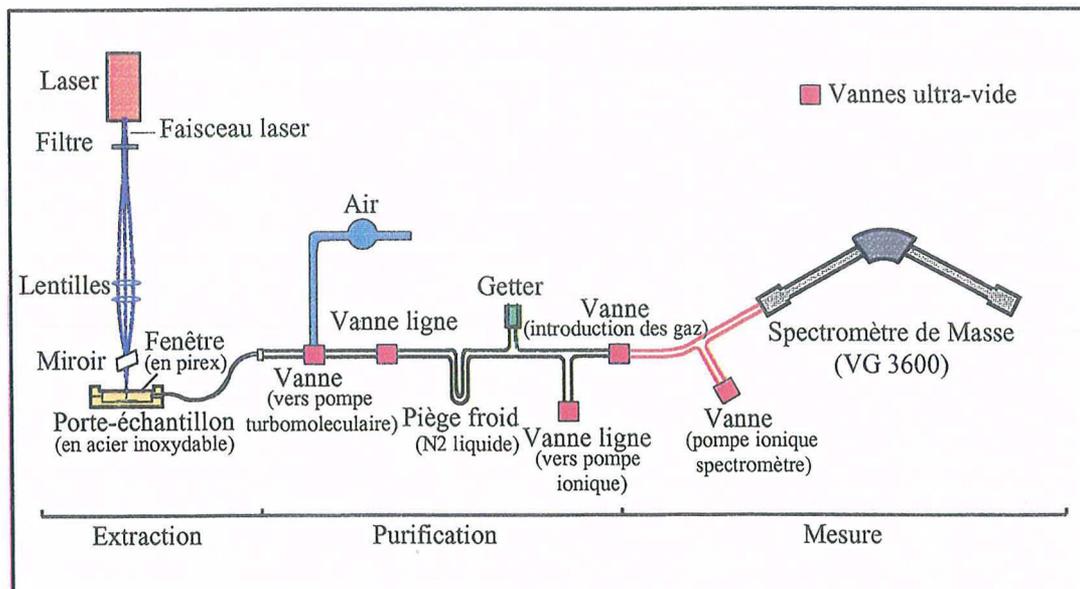


Figure II.5 - Schéma de l'installation  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  de l'UMR Géoscience Azur, Université de Nice Sophia Antipolis.



## *Chapitre III*

*Présentation et discussion des résultats*



### *Présentation et discussion des résultats*

Nous avons déjà vu que les minéralisations d'émeraude brésiliennes sont toujours contenues dans des schistes à phlogopite. Comme l'application de la géochronologie argon sur les émeraudes elles-mêmes n'est pas possible car ce sont de minéraux dépourvus de potassium et qui possèdent des grands excès d'argon (Damon & Kulp, 1958; Leutwein & Kaplan, 1963), on a choisi les phlogopites qui constituent le minéral essentiel des encaissantes pour la datation de ces gisements. Ce choix a été aussi basé sur le travail de Cheilletz et al. (1993) sur le gisement de Carnaíba, qui montre que les phlogopites sont contemporaines de la précipitation de l'émeraude (les phlogopites qui entourent un cristal d'émeraude et les inclusions solides de phlogopite dans cette même émeraude ont des âges similaires).

Les analyses K-Ar ont été effectuées sur des populations de grains de phlogopite provenant des métasomatites potassiques de 8 gisements brésiliens, alors que les analyses  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  ont été faites sur des monograins de phlogopites originaires de 7 gisements. En tout, nous avons étudié 10 gisements du Brésil. Quatre analyses K-Ar ont été entreprises sur des populations de grains de muscovite: trois provenant des veines de quartz qui recoupent les métasomatites dans la région de Carnaíba et Socotó et une provenant d'une pegmatite qui recoupe le faciès  $\gamma_2$  du granite de Campo Formoso. Nous présenterons en premier lieu les résultats obtenus pour les gisements du type pegmatite, par région, et ensuite les résultats rencontrés pour les gisements associés aux zones de cisaillement.

Les données des analyses K-Ar sont présentés dans le tableau III.1. Les résultats des analyses  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  par chauffage-laser sont donnés dans le tableau III.2.

#### **III.1 - Les gisements du type pegmatite**

##### **III.1.1 - Les métasomatites potassiques de Carnaíba**

Nous avons analysé par la méthode K-Ar 16 échantillons de phlogopites provenant des zones internes (zones 3 et 4) de colonnes métasomatiques (tableau III.1). Les résultats montrent une variation de  $\pm 3\%$  (au-dessus de la marge d'erreur analytique); c'est aussi le cas pour les analyses  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ . Nous avons obtenu des âges plateau différents pour quatre phlogopites appartenent à quatre échantillons distincts (figures III.1-4). Les âges K-Ar et  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  sont concordants.

Considérant que la formation de l'émeraude est contemporaine de celle des colonnes métasomatiques (Rudowski, 1989), cette variation d'âge est due à d'autres facteurs physico-chimiques, notamment à la cristalochimie des phlogopites analysés. Ceci sera développé dans la partie II de ce mémoire.

Tableau III.1 - Données des analyses K-Ar effectuées sur des phlogopites des gisements d'émeraude brésiliens (\*=muscovites; n.a.= non analysé; † Camacho, 1995).

échantillon / gisement	impuretés R-X	granulom. (mm)	K %	$^{40}\text{Ar}^*$ $10^{-6}\text{cm}^3/\text{g}$	contamin. atmos. (%)	âge K-Ar (Ma)
Soc-16 / Socotó	-	0,8-0,6	7,83	1160,9	1,7	1977 ± 27
Cf-11 / Socotó	-	0,2-0,12	8,10	1146,2	1,7	1993 ± 40
Cf-12 / Socotó	-	0,2-0,12	8,10	1177,2	2,0	2026 ± 40
Cf-13* / Socotó	n.a.	0,3-0,2	8,60	1332,5	1,4	2104 ± 41
Cf-15* / Socotó	n.a.	0,3-0,2	8,51	1264,5	1,3	2053 ± 40
Bra-1 / Carnaíba	-	0,2-0,12	7,97	1057,2	7,2	1916 ± 38
Bra-2 / Carnaíba	-	0,2-0,12	7,60	1050,1	8,4	1964 ± 32
Bra-3 / Carnaíba	-	0,2-0,12	8,07	1064,3	6,8	1909 ± 38
Bra-3a* / Carnaíba	n.a.	0,3-0,2	8,71	1259,1	1,1	2019 ± 40
For-4 / Carnaíba	-	0,2-0,12	8,33	1139,4	5,3	1953 ± 38
For-5 / Carnaíba	-	0,2-0,12	8,09	1106,3	6,7	1952 ± 39
Bod-6 / Carnaíba	chlorite (<1 %)	0,2-0,12	8,09	1097,4	18	1942 ± 39
Bod-6a* / Carnaíba	n.a.	0,3-0,2	8,81	1259,5	1,7	2006 ± 39
Nt-7 / Carnaíba	-	0,2-0,12	7,8	1092,9	6,3	1981 ± 39
Nt-8 / Carnaíba	-	0,2-0,12	7,74	1083,2	21,3	1980 ± 39
Bic-9 / Carnaíba	-	0,2-0,12	7,65	1047,9	5,4	1954 ± 38
Cab-10 / Carnaíba	chlorite (<1 %)	0,2-0,12	7,30	1009,6	3	1965 ± 39
Ntv-2 / Carnaíba	-	0,5-0,2	8,02	1084,3	2,8	1939 ± 27
Ntv-4aa / Carnaíba	-	0,5-0,2	8,25	1088,8	2	1911 ± 26
Ntv-4b / Carnaíba	-	0,5-0,2	8,20	1167,4	1,7	2001 ± 27
Ntv-4c / Carnaíba	-	0,5-0,2	8,11	1165,1	0,5	2012 ± 27
Ntv-5 / Carnaíba	-	0,5-0,2	8,13	1087,6	0,2	1927 ± 26
Ntv-6 / Carnaíba	-	0,5-0,2	8,23	1114,5	0,5	1941 ± 26
Ju-1† / Juca	argile (<1 %)	0,6-0,2	7,91	176,0	1,9	498 ± 8
Ju-2† / Juca	argile (<1 %)	0,6-0,2	7,96	210,4	0,4	577 ± 8
Ju-6† / Juca	argile (<1 %)	0,6-0,2	7,96	170,9	3,2	482 ± 7
P-6a† / Pombos	argile (<1 %); chlorite (<1 %)	0,6-0,2	7,37	166,4	1,4	504 ± 8
P-7† / Pombos	argile (<1 %)	0,6-0,2	7,53	168,7	1,4	500 ± 7
Sta11g / Santa Terezinha	chlorite , talc, smectite	0,5-0,2	7,9	180,7	2,0	509 ± 8
Sta11a / Santa Terezinha	-	0,5-0,2	8,03	181,8	1,1	505 ± 7
Sta19 / Santa Terezinha	chlorite (<1 %)	0,5-0,2	7,96	175,2	1,2	493 ± 7
Sta20 / Santa Terezinha	chlorite (2-3 %)	0,5-0,2	8,03	174,7	0,9	488 ± 7
Ita-4 / Itaberaí	-	0,5-0,2	7,89	359,5	3,7	904 ± 12
Ita-2 / Itaberaí	talc (18-38 %),	0,5-0,2	5,55	299,3	2,6	985 ± 14
Ita-5† / Itaberaí	chlorite (<1 %), talc (20%), argile (<1 %)	0,6-0,2	7,78	376,1	1,0	948 ± 14
Pir-13† / Pirenópolis	chlorite (<1 %)	0,6-0,2	8,13	246,4	0,9	649 ± 9
Ta-4† / Tauá	argile (<1 %); chlorite (<1 %)	0,6-0,2	7,71	284,8	0,9	764 ± 10

Tableau III.2 - Données analytiques  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  obtenues sur des phlogopites des gisements d'émeraude du Brésil.

Palier n°	$^{40}\text{Ar atm}$ %	$^{39}\text{ArK}$ %	$^{37}\text{ArCa}/^{39}\text{ArK}$ ( $\times 10^{-4}$ )	$^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{ArK}$	Age (Ma)
<b>Socotó Soc-16</b>					
1	11,55	0,75	0,10	37,82	1385,4 ± 144
2	0,71	6,76	0,00	65,45	1981,6 ± 16,8
3	0,58	32,03	0,00	65,22	1977,5 ± 6,9
4	0,00	24,31	0,00	65,39	1980,5 ± 6,4
5	0,00	14,55	0,00	65,25	1978,0 ± 9,5
Fusion	0,00	21,58	0,00	65,26	1978,2 ± 7,6
Age intégré:					1974,3 ± 3,8
<b>Carnaíba Nt-7</b>					
1	0,00	0,65	0,98	37,80	1409,5 ± 63,6
2	0,00	3,74	0,59	61,56	1938,8 ± 11,7
3	0,00	3,09	0,07	62,93	1964,9 ± 10,9
4	0,21	10,05	0,16	64,59	1996,2 ± 4,6
5	0,03	14,90	0,08	64,61	1996,7 ± 3,2
6	0,08	21,43	0,17	64,43	1993,4 ± 2,9
7	0,00	12,50	0,08	64,63	1997,1 ± 4,4
8	0,00	5,97	0,00	64,31	1991,0 ± 8,7
9	0,00	8,81	0,01	64,51	1994,8 ± 5,1
Fusion	0,11	18,88	0,00	64,46	1993,9 ± 3,7
Age intégré:					1988,6 ± 1,6
<b>Carnaíba Bod-6</b>					
1	0,63	9,74	0,15	60,60	1920,1 ± 4,0
2	0,19	18,45	0,00	62,90	1964,5 ± 3,2
3	0,00	5,80	0,39	62,36	1954,1 ± 5,7
4	0,16	30,61	0,11	62,24	1951,9 ± 2,3
5	0,32	8,61	0,18	61,97	1946,6 ± 4,5
6	0,61	5,05	0,80	61,66	1940,7 ± 5,9
7	0,00	4,47	0,00	61,76	1942,7 ± 9,5
Fusion	0,18	17,28	0,01	62,06	1948,3 ± 2,9
Age intégré:					1949,2 ± 1,3
<b>Carnaíba For-4</b>					
1	0,00	0,39	5,41	63,37	1973,4 ± 119
2	0,83	4,13	0,69	63,51	1976,1 ± 8,1
3	0,24	22,09	0,06	62,79	1962,4 ± 2,8
4	0,02	18,61	0,00	62,98	1966,1 ± 2,6
5	0,05	32,33	0,03	63,08	1967,8 ± 2,6
Fusion	0,15	22,54	0,02	63,24	1970,9 ± 2,8
Age intégré:					1967,3 ± 1,4
<b>Carnaíba Cab-10</b>					
1	54,98	1,25	0,00	27,24	1113,4 ± 54
2	6,75	2,71	0,00	62,17	1950,5 ± 19
3	2,20	3,49	1,23	63,11	1968,4 ± 15
4	0,46	20,21	0,47	63,01	1966,6 ± 3,4
5	0,87	8,92	0,41	64,41	1992,9 ± 7,9
6	0,74	14,19	0,70	64,58	1996,1 ± 4,9
7	0,24	13,45	0,00	64,30	1990,8 ± 4,1
8	0,17	16,50	0,00	64,21	1989,2 ± 4,4
9	0,04	10,32	0,52	64,08	1986,8 ± 6,6
10	1,64	5,40	0,88	63,65	1978,7 ± 12
Fusion	2,05	3,56	0,73	62,79	1962,4 ± 15
Age intégré:					1973,9 ± 2,1

Tableau III.2 - suite

Palier n°	<sup>40</sup> Ar atm %	<sup>39</sup> ArK %	<sup>37</sup> ArCa/ <sup>39</sup> ArK (x10 <sup>-4</sup> )	<sup>40</sup> Ar*/ <sup>39</sup> ArK	Age (Ma)
Santa Terezinha					
Stal1g-b					
1	-	-	0,00	0,00	0,00
2	49,08	0,56	0,00	3,15	165,8 ± 251,5
3	4,37	1,80	0,02	11,43	540,4 ± 42,5
4	1,50	13,10	0,00	11,46	541,5 ± 5,2
5	0,67	20,09	0,00	11,76	553,7 ± 3,3
6	0,74	20,34	0,00	11,80	555,2 ± 3,4
7	0,00	14,61	0,00	11,72	552,2 ± 3,9
Fusion	0,52	29,39	0,00	11,58	546,4 ± 2,7
Age intégré:					547,1 ± 2,2
Santa Terezinha					
Stal1g-a					
1	22,00	0,05	0,00	6,41	323,5 ± 56,7
2	9,43	0,24	0,66	7,07	353,7 ± 9,6
3	1,12	0,39	0,19	11,63	549,5 ± 6,7
4	3,60	1,18	0,01	11,05	525,9 ± 1,8
5	0,43	6,82	0,01	12,84	598,2 ± 1,1
6	0,42	4,18	0,05	13,05	606,6 ± 0,9
7	0,15	4,40	0,00	13,09	608,2 ± 1,1
8	0,25	3,56	0,01	13,07	607,2 ± 1,0
9	0,13	7,54	0,00	16,16	610,8 ± 0,9
10	0,19	5,39	0,00	13,21	612,7 ± 1,0
11	0,28	6,34	0,04	13,31	616,9 ± 0,9
12	0,22	5,00	0,02	13,24	613,9 ± 1,0
13	0,00	3,66	0,04	13,30	616,2 ± 1,1
14	0,16	3,33	0,02	13,27	615,0 ± 1,0
15	0,00	3,82	0,01	13,25	614,5 ± 1,0
16	0,12	2,99	0,02	13,25	614,6 ± 1,1
17	0,04	2,91	0,04	13,25	614,4 ± 1,1
18	0,13	4,80	0,04	13,45	622,3 ± 1,1
19	0,21	6,83	0,02	13,54	625,9 ± 1,1
20	0,14	8,81	0,02	13,78	635,3 ± 1,0
21	0,10	8,11	0,02	13,68	631,3 ± 1,0
22	0,08	4,35	0,05	13,30	616,2 ± 1,2
23	0,32	3,25	0,06	12,41	581,1 ± 1,3
Fusion	0,09	2,07	0,00	11,96	563,1 ± 1,6
Age intégré:					612,7 ± 0,2
Itaberai Ita-2a					
1	24,14	0,50	0,00	16,10	721,5 ± 135,6
2	1,66	6,67	0,00	22,03	928,2 ± 6,2
3	0,87	14,31	0,00	21,43	908,4 ± 3,5
4	0,53	30,58	0,00	20,77	886,3 ± 3,1
5	0,31	18,02	0,00	19,14	830,5 ± 4,0
6	1,64	9,49	0,00	18,16	796,3 ± 6,1
7	0,56	15,84	0,00	17,76	781,9 ± 3,4
Fusion	1,51	4,59	0,00	17,52	773,3 ± 10,0
Age intégré:					851,1 ± 1,8

Tableau III.2 - suite

Palier n°	<sup>40</sup> Ar atm %	<sup>39</sup> ArK %	<sup>37</sup> ArCa/ <sup>39</sup> ArK (x10 <sup>-4</sup> )	<sup>40</sup> Ar*/ <sup>39</sup> ArK	Age (Ma)
<b>Itaberá Ita-2b</b>					
1	23,64	0,31	0,00	17,22	764,0 ± 57,1
2	2,14	3,51	0,00	24,18	999,6 ± 7,2
3	0,73	8,69	0,00	22,97	960,8 ± 2,4
4	0,17	12,81	0,08	21,74	920,6 ± 1,7
5	0,31	31,33	0,06	20,73	886,9 ± 1,4
6	0,44	8,68	0,00	19,35	839,7 ± 3,0
7	0,22	14,66	0,09	18,74	818,4 ± 1,6
8	0,85	7,00	0,29	18,10	795,5 ± 3,0
9	0,95	11,32	0,20	17,39	770,1 ± 4,0
Fusion	2,54	1,69	0,00	17,92	789,2 ± 16,6
Age intégré:					866,9 ± 0,9
<b>Pirenópolis Pir-3</b>					
1	67,99	0,44	0,46	14,03	644,8 ± 43,6
2	4,25	4,47	0,00	14,22	652,1 ± 3,5
3	1,57	7,15	0,00	14,08	646,8 ± 2,0
4	0,08	8,44	0,00	14,25	653,3 ± 2,2
5	0,56	8,82	0,00	14,26	653,7 ± 1,5
6	0,78	6,30	0,01	14,27	654,2 ± 3,1
7	0,39	19,97	0,00	14,12	648,3 ± 1,3
8	0,25	13,63	0,00	14,13	648,5 ± 1,6
9	0,52	7,38	0,05	14,12	648,2 ± 2,0
10	0,00	12,62	0,01	14,19	650,9 ± 1,5
11	0,00	7,29	0,06	13,21	612,8 ± 8,5
Fusion	0,00	3,52	0,01	14,42	659,9 ± 4,3
Age intégré:					647,8 ± 0,9
<b>Capoeirana Cap1</b>					
1	0,00	0,08	0,10	15,78	709,9 ± 515,7
2	0,00	3,14	0,00	11,89	558,9 ± 13,7
3	0,24	15,06	0,00	10,80	514,5 ± 3,9
4	0,64	19,02	0,00	10,71	510,5 ± 3,1
5	0,16	28,09	0,00	10,71	510,6 ± 2,0
6	1,13	10,91	0,00	10,59	505,5 ± 5,3
7	1,40	9,91	0,00	10,59	505,5 ± 4,7
8	1,39	7,35	0,00	10,59	505,7 ± 6,4
Fusion	0,72	6,45	0,00	10,69	510,0 ± 5,1
Age intégré:					511,4 ± 1,5
<b>Coqui Co-1</b>					
1	65,63	0,38	0,01	5,71	290,2 ± 52,9
2	6,28	0,45	0,00	9,80	472,4 ± 32,3
3	3,94	1,65	0,00	10,04	482,8 ± 10,4
4	0,83	2,04	0,00	10,59	505,7 ± 7,4
5	0,65	16,25	0,00	10,57	504,8 ± 3,2
6	0,16	23,32	0,00	10,84	515,9 ± 2,8
7	0,25	7,73	0,00	10,83	515,6 ± 2,2
8	0,83	4,76	0,00	10,76	512,6 ± 2,7
9	0,00	5,16	0,00	10,85	516,5 ± 2,9
10	0,11	17,82	0,00	10,80	514,3 ± 1,8
11	0,17	11,89	0,00	10,80	514,4 ± 2,2
12	0,31	4,04	0,00	10,76	512,9 ± 3,3
Fusion	0,00	4,53	0,00	10,81	514,7 ± 3,4
Age intégré:					511,5 ± 1,0

Tableau III.2 - suite

Palier n°	<sup>40</sup> Ar atm %	<sup>39</sup> ArK %	<sup>37</sup> ArCa/ <sup>39</sup> ArK (x10 <sup>-4</sup> )	<sup>40</sup> Ar*/ <sup>39</sup> ArK	Age (Ma)
Coqui Co2-2					
1	4,47	9,08	0,00	10,96	521 ± 11,7
2	1,71	9,73	0,00	10,87	517 ± 8,70
3	1,11	6,00	0,00	10,99	522 ± 18,8
4	1,01	13,50	0,00	10,89	518 ± 6,20
5	1,06	18,44	0,00	10,84	515 ± 4,20
6	1,84	11,75	0,00	10,71	510 ± 7,10
7	0,40	24,52	0,00	10,90	518 ± 4,00
Fusion	1,94	6,97	0,00	10,76	512 ± 14,4
Age intégré:					517,0 ± 2,7
Itaberai Ita-4					
1	12,55	0,29	0,04	39,99	888 ± 27
2	1,30	3,99	0,00	40,26	893 ± 2
3	0,47	7,28	0,00	35,91	815 ± 1,5
4	0,35	7,26	0,00	35,47	807 ± 1,5
5	0,23	7,97	0,00	37,10	837 ± 1,5
6	0,32	11,67	0,00	35,88	815 ± 1,5
7	0,20	13,42	0,00	34,29	785 ± 1,5
8	0,28	7,69	0,00	34,65	792 ± 1,5
9	0,48	6,18	0,00	33,29	767 ± 1,5
10	0,10	4,62	0,00	33,77	776 ± 2,5
11	0,12	10,70	0,00	33,00	762 ± 1
12	0,20	10,96	0,00	32,46	751 ± 1,5
13	0,15	6,00	0,00	34,65	792 ± 1,5
14	0,72	1,29	0,00	35,74	812 ± 6
Fusion	1,05	0,68	0,00	35,10	801 ± 8
Age intégré:					795 ± 17
Santa Terezinha Sta11a					
1	-	0,19	0,00	22,69	556 ± 99
2	1,65	3,16	0,00	20,57	511 ± 8
3	0,05	11,73	0,00	21,06	521 ± 3
4	0,13	4,89	0,00	20,81	516 ± 4
5	0,16	18,95	0,00	20,90	518 ± 2
6	0,08	23,40	0,00	20,95	519 ± 1
7	0,20	9,40	0,00	20,98	520 ± 2,5
8	-	5,42	0,00	20,94	519 ± 4
Fusion	-	22,87	0,00	21,19	524 ± 1,5
Age intégré:					520 ± 2,7

(a) Dans le district minier de Carnaíba de Baixo, nous avons étudié des échantillons provenant des carrières de Braulia, Bode et Formiga.

- **Braulia** - Les âges K-Ar obtenus sur les phlogopites Bra-1 (phlogopitite fine) et Bra-2 (phlogopitite grossière) provenant d'une même colonne métasomatique sont respectivement de  $1916 \pm 38$  Ma et  $1964 \pm 32$  Ma (tableau III.1). La phlogopite Bra-3 (phlogopitite grossière) qui est recoupée par des veines de quartz à muscovite a donné un âge de  $1909 \pm 38$  Ma.

L'étude aux rayons X (sur monograin) des ces trois échantillons a révélé la présence d'argile et de chlorite ou serpentine. Ainsi, la variation d'âge mise en évidence pour ces échantillons peut-être due soit à la présence des minéraux néoformés (comme la chlorite ou la serpentine) soit à une réouverture du système K-Ar (avec perte de l'argon) lors de la mise en place des veines à muscovite.

Cependant, ces âges sont concordants, dans la marge d'erreur, avec l'âge plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  à  $1942 \pm 8$  Ma qui a été obtenu par Cheilletz et al. (1993) pour la phlogopite BaFl2.II.1, échantillonnée dans la même colonne métasomatique.

Une analyse K-Ar a été effectuée sur l'échantillon Bra-3a (muscovite associée à une veine de quartz qui recoupe la colonne métasomatique). L'âge, à  $2019 \pm 40$  Ma, est concordant dans la marge d'erreur avec l'âge plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  de  $1976 \pm 8$  Ma, obtenu par Cheilletz et al. (1993) sur la muscovite Ba102, provenant de la même zone hydrothermale.

- **Bode** - Un monograin (taille: 0.44 mm) de la phlogopitite Bod-6 (échantillonnée dans le roof-pendant de Bode) donne un âge plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  à  $1945 \pm 4$  Ma (fig. III.1), calculé avec plus de 70% du total de l'argon 39 extrait, et un âge K-Ar de  $1942 \pm 39$  Ma (tableau III.1). Même si la forme du spectre d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  suggère un effet de recul d'argon 39, cet effet est très faible et, comme ça, l'âge plateau doit être valable. Giuliani et al. (1994) ont obtenu un âge K-Ar à  $1962 \pm 46$  Ma sur la phlogopite Bo106, appartenant à une zone minéralisée.

Une analyse K-Ar effectuée sur la muscovite Bod-6a, associée à une veine de quartz qui recoupe la métasomatite, a donné un âge à  $2006 \pm 39$  Ma.

- **Formiga** - Un monograin de la phlogopitite For-4 (taille: 0.25 mm) donne un âge plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  à  $1967 \pm 4$  Ma (fig. III.2), le plateau étant défini avec plus de 90% du total de l'argon 39 extrait. L'âge K-Ar pour le même échantillon est de  $1953 \pm 38$  Ma. L'échantillon For-5 donne un âge K-Ar de  $1952 \pm 39$  Ma, concordant avec les âges trouvés pour For-4.

Ces âges sont concordants avec l'âge K-Ar de  $1964 \pm 37$  Ma obtenu par Giuliani et al. (1994) pour la phlogopite For100.

En conclusion, nous constatons pour Carnaíba de Baixo, que d'une carrière à l'autre: (1) les âges  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  et K-Ar sont concordants dans la marge d'erreur près, aussi

bien pour les phlogopites que pour les muscovites. Ainsi, l'âge de formation qui sera retenu pour la phlogopite ou la muscovite sera l'âge plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ; (2) l'âge de la muscovite est toujours plus vieux que l'âge de la phlogopite, bien que les filons à muscovite soient postérieurs; (3) les deux âges plateau obtenus sur la phlogopite de Bode et Formiga sont différents, respectivement  $1945 \pm 4$  Ma et  $1967 \pm 4$  Ma. Ces résultats semblent indiquer que les phlogopites se sont formées à deux époques distinctes. Cependant, les données géologiques (Rudowski, 1989) indiquent que la formation des différentes zones minéralisées est contemporaine. D'autre part, les données cristallochimiques indiquent que l'âge sur la phlogopite varie suivant sa composition chimique (voir chapitre IV). Ainsi, les deux âges plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  obtenus sur les phlogopites ne peuvent indiquer que l'âge de refroidissement de ce minéral.

Suivant ces considérations, et compte tenu des propriétés cristallochimiques de la muscovite, l'âge plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  à  $1976 \pm 8$  Ma (Cheilletz et al., 1993) obtenu sur la muscovite des filons de quartz à molybdénite de Braulia sera retenu comme l'âge minimum de formation des métasomatites potassiques du district minier de Carnaíba de Baixo.

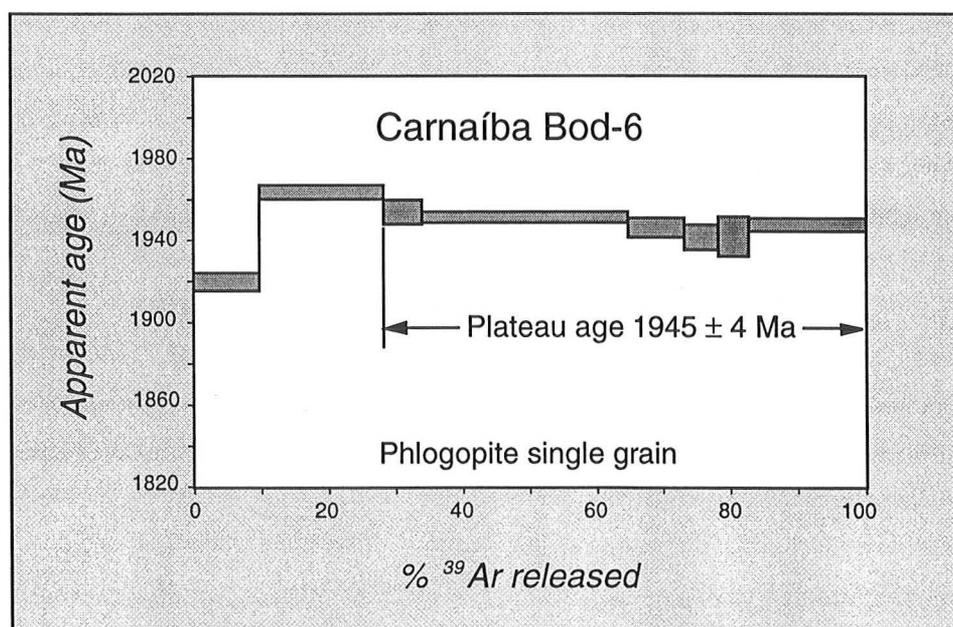


Figure III.1 - Spectre d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  obtenu sur un monograin de phlogopite de Carnaíba (Bod-6).

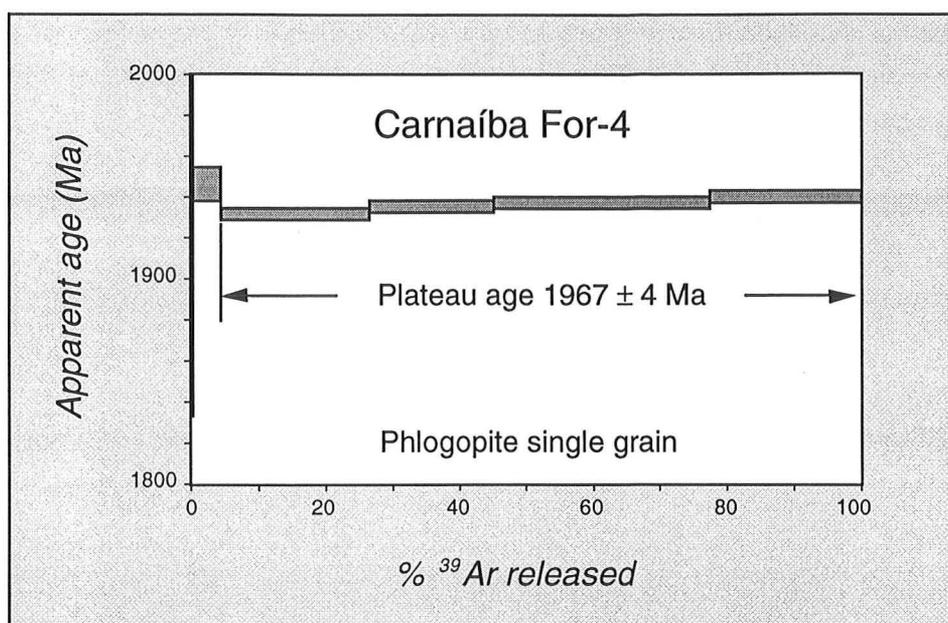


Figure III.2 - Spectre d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  obtenu sur un monograin de phlogopite de Carnaíba (For-4).

(b) Dans le district minier de Carnaíba de Cima, nous avons analysé par les méthodes K-Ar et  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  des phlogopites provenant des carrières de Novo Trecho Velho, Cabra et Bica.

- **Novo Trecho Velho** - L'âge K-Ar de l'échantillon Nt-7 à  $1981 \pm 39$  Ma (tableau III.1) est concordant avec l'âge plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  de  $1995 \pm 4$  Ma (fig. III.3), lequel a été obtenu sur un monograin du même échantillon (taille: 0.4 mm). L'âge intégré  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  pour ce même échantillon est de  $1989 \pm 4$  Ma. L'analyse du monograin Nt-7 a donné un spectre d'âge remarquablement plat et l'âge plateau a été calculé avec 93% du total de  $^{39}\text{Ar}$  extrait.

Un autre échantillon de phlogopite (Nt-8) a donné un âge K-Ar à  $1980 \pm 39$  Ma.

- **Cabra** - L'âge plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  obtenu pour l'échantillon de phlogopite Cab-10 (taille: 0.3 mm), est de  $1990 \pm 4$  Ma (fig. III.4), sur 70% de l'argon  $^{39}\text{Ar}$  extrait. Le spectre d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  suggère un léger recul. L'âge K-Ar est de  $1965 \pm 39$  Ma. Ces âges sont concordants dans la marge d'erreur.
- **Bica** - L'échantillon de phlogopite Bic-9 donne un âge K-Ar de  $1954 \pm 38$  Ma.

En conclusion, pour la zone de Carnaíba de Cima, nous remarquons: (1) Comme à Carnaíba de Baixo, les âges  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  et K-Ar des phlogopites appartenant à une même colonne métasomatique sont concordants dans la marge d'erreur; (2) En l'absence de données sur des muscovites hydrothermales, nous retenons l'âge plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  à  $1995 \pm 2$  Ma, obtenu sur l'échantillon Nt-7, comme l'âge minimum de formation des phlogopites. Cet âge est concordant, dans la marge d'erreur, avec l'âge plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

obtenu sur la colonne de Cabra et avec les âges K-Ar obtenus sur les trois carrières étudiées.

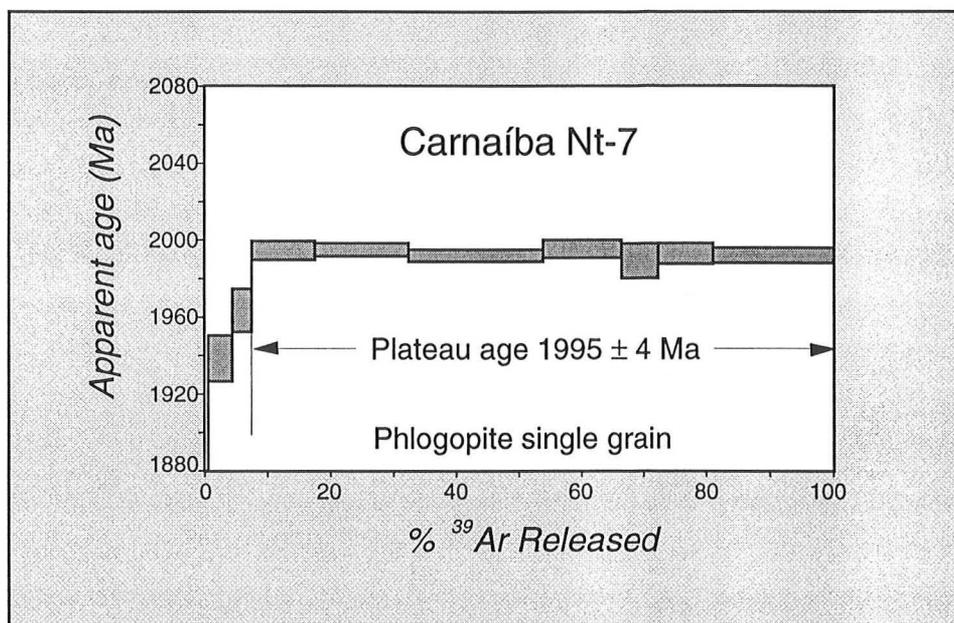


Figure III.3 - Spectre d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  obtenu sur un monograin de phlogopite de Carnaíba (Nt-7).

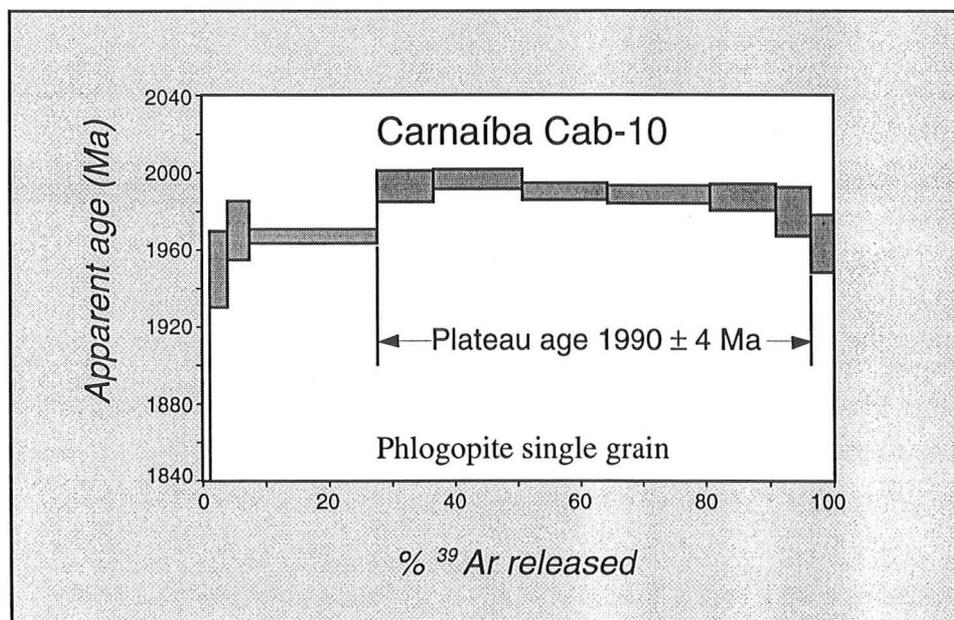


Figure III.4 - Spectre d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  obtenu sur un monograin de phlogopite de Carnaíba (Cab-10).

### III.1.2 - Les micas du Granite de Campo Formoso et les métasomatites potassiques de Socotó

**Les micas du Granite Campo Formoso** - Deux analyses K-Ar effectuées sur les muscovites Cf-13 et Cf-15 donnent des âges respectifs à  $2104 \pm 41$  Ma et  $2053 \pm 40$  Ma (tableau III.1). La muscovite Cf-13 provient d'une veine de quartz qui recoupe une colonne métasomatique de Socotó. La muscovite Cf-15 est associée à une pegmatite qui recoupe le faciès  $\gamma_1$  du Granite de Campo Formoso.

Un âge intégré  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  à  $2030 \pm 14$  Ma et un âge K-Ar à  $2040 \pm 24$  Ma ont été obtenus par Giuliani et al. (1994) sur une muscovite appartenant au faciès  $\gamma_1$  du Granite de Campo Formoso (échantillon CF180). Ces âges sont identiques, dans la marge d'erreur, à l'âge K-Ar à  $2053 \pm 40$  Ma que nous avons obtenu sur la muscovite Cf-15.

Nous pouvons donc, proposer un âge moyen à  $2040 \pm 25$  Ma (moyenne des âges K-Ar et  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  de Giuliani et al., 1994 et de l'âge K-Ar obtenu pour la muscovite Cf-15) comme l'âge de la muscovitisation deutérique du faciès granitique  $\gamma_1$  du pluton de Campo Formoso.

Les âges K-Ar obtenus sur les biotites du faciès  $\gamma_2$  de Campo Formoso (qui recoupe le faciès  $\gamma_1$ ), sont dispersés entre  $1883 \pm 39$  Ma et  $1908 \pm 47$  Ma (Giuliani et al., 1994). L'âge de la muscovite de l'échantillon CF48B (de  $\gamma_1$ ) a donné le même âge que la biotite associée, soit 1895 Ma. L'importante chloritisation qui a affecté l'ensemble des granites a provoqué un rajeunissement des âges K-Ar sur les biotites de  $\gamma_1$  et surtout  $\gamma_2$  (Giuliani et al., 1994). Ainsi, l'âge de mise en place du faciès  $\gamma_2$  du pluton de Campo Formoso n'est pas connu.

**Les métasomatites potassiques de Socotó** - Trois âges K-Ar ont été obtenus sur des phlogopites (tableau III.1). Les âges sont respectivement, de  $2026 \pm 40$  Ma (Cf-12);  $1993 \pm 40$  Ma (Cf-11) et  $1977 \pm 27$  Ma (Soc-16).

Un âge plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  de  $1978 \pm 4$  Ma (figure III.5) a été obtenu pour l'échantillon Soc-16, sur un monograin (taille: 0.4 mm). Il a été calculé avec 99% du total de  $^{39}\text{Ar}$  libéré. L'âge intégré  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  est de  $1974 \pm 4$  Ma et il est concordant avec celui obtenu par K-Ar. Giuliani et al. (1994) ont obtenu un âge K-Ar à  $2033 \pm 42$  Ma sur la phlogopite SO1, qui est concordant, dans la marge d'erreur, avec les âges K-Ar et  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  obtenus dans ce travail.

Le gisement de Socotó se situe à la périphérie NE du pluton de Campo Formoso et les pegmatites qui recoupent les serpentinites du Protérozoïque Inférieur sont déconnectées du pluton granitique. Ainsi, l'absence d'un âge précis pour le faciès granitique  $\gamma_2$  ne nous permettra pas de discuter précisément de l'âge de la mise en place des pegmatites associées à la minéralisation de Socotó.

Cependant, le seul plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  obtenu sur une phlogopitite de Socotó nous a donné un âge de  $1978 \pm 4$  Ma (échantillon Soc-16), identique à ceux rencontrés à Carnaíba pour les roches du même type. Cet âge doit être considéré aussi comme un âge minimum de formation des phlogopitites (car nous montrons pour ce type de mica, résultant d'une métasomatose potassique, que la variation d'âge est fonction de la cristalochimie des micas, voir chapitre IV). L'âge K-Ar de la muscovite Cf-13 (à  $2104 \pm 40$  Ma), associée à un filon de quartz postérieur à la formation de phlogopitites, nous donnerait, comme nous l'avons dit pour Carnaíba, un âge minimum de formation des phlogopitites. De plus, cet âge indiquerait que les pegmatites présentes à Socotó seraient reliées à la mise en place du faciès granitique  $\gamma 1$  ( $2040 \pm 25$  Ma). Toutefois, la marge d'erreur obtenu pour cet âge ( $\pm 40$  Ma) nous laisse supposer que l'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  correspondant doit être nettement plus jeune (comme démontré pour les âges K-Ar et  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  obtenus sur les muscovites de Braulia). Ainsi, seule une analyse  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  sur la muscovite Cf-13 devrait nous permettre d'établir un âge minimum de formation pour les phlogopites de Socotó.

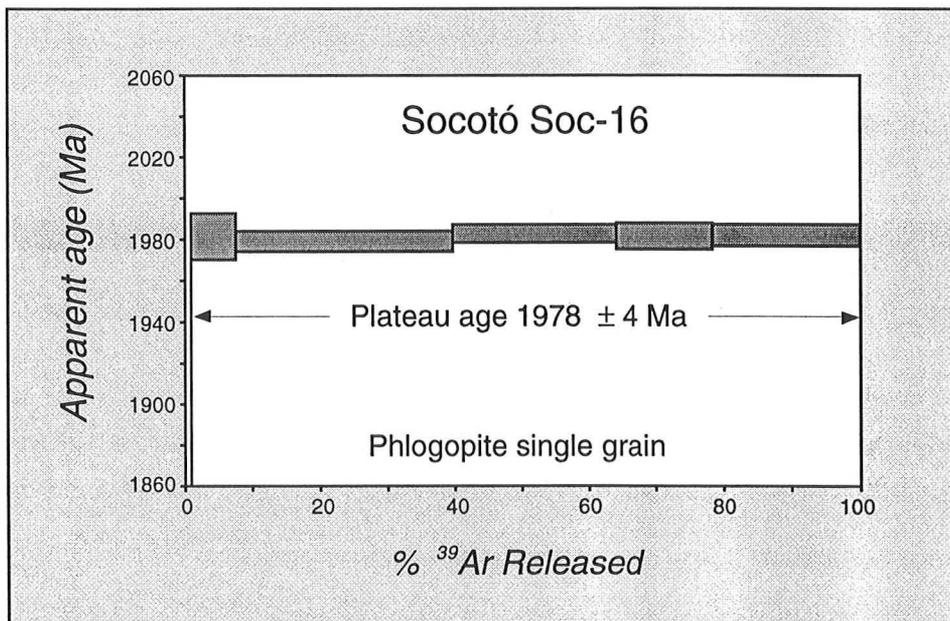


Figure III.5 - Spectre d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  obtenu pour le monograin de Soc-16.

### III.1.3 - Les métasomatites potassiques de Pombos et Juca

Les métasomatites de ces indices ont été analysées seulement par la méthode K-Ar. L'analyse de deux échantillons de phlogopite de Pombos (tableau III.1) a fourni des âges à  $504 \pm 8$  Ma (P-6a) et à  $500 \pm 7$  Ma (P-7).

Pour l'indice de Juca, trois âges ont été obtenus à partir de trois échantillons de phlogopites (tableau III.1):  $498 \pm 8$  Ma (Ju-1),  $482 \pm 7$  Ma (Ju-6) e  $577 \pm 7$  Ma (Ju-2). Les deux âges les plus jeunes sont concordants dans la marge d'erreur et donnent un âge moyen de  $490 \pm 8$  Ma, considéré comme représentatif pour ce gisement. Le troisième âge, nettement discordant, peut être attribué à un excès d'argon due à la présence de trémolite dans les encaissantes des phlogopites (voir la Partie II de ce travail).

On remarque la concordance, dans la marge d'erreur, des âges trouvés pour ces deux gisements.

### III.1.4 - Les métasomatites potassiques de Pirenópolis

L'âge K-Ar obtenu pour l'échantillon Pir-13 est de  $649 \pm 9$  Ma (tableau III.1). Analysé par la méthode  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , le monograin de l'échantillon Pir-3 (0.9 mm) montre un spectre plat avec un âge plateau à  $650 \pm 2$  Ma, calculé avec 88% de l'argon 39 extrait (fig. III.6). (La lacune observée avant le dernier palier est due à un problème technique et non pas à une perturbation liée à l'échantillon).

L'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  intégré est de  $648 \pm 2$  Ma (tableau III.2), concordant avec l'âge K-Ar.

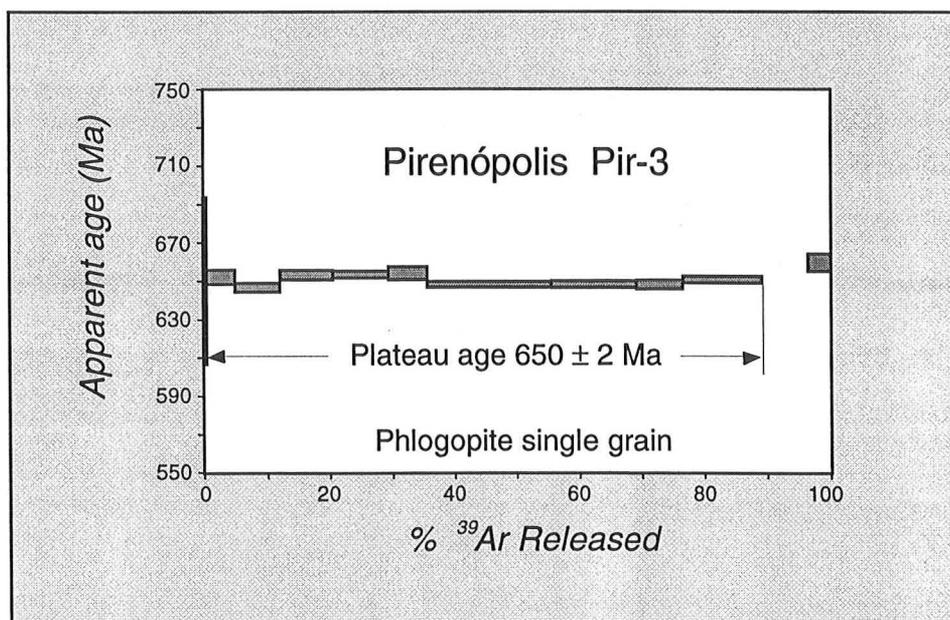


Figure III.6 - Spectre d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  obtenu sur un monograin de phlogopite de Pirenópolis.

### III.1.5 - Les métasomatites potassiques de Capoeirana

Un seul grain de l'échantillon Cap-1 (1.0 mm) a été analysé par chauffage-laser et il donne un spectre plat (fig. III.7), avec un âge plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  à  $509 \pm 2$  Ma calculé avec 82% du total de  $^{39}\text{Ar}$  extrait. L'âge intégré trouvé pour cet échantillon est de  $511 \pm 2$  Ma (tableau III.2).

Aucun échantillon de ce gisement n'a été analysé par la méthode K-Ar.

Malgré la représentation ponctuelle de cette donnée, nous n'avons pas d'argument pour rejeter sa validité. Donc, on garde l'âge à  $509 \pm 2$  Ma comme représentatif pour cette minéralisation.

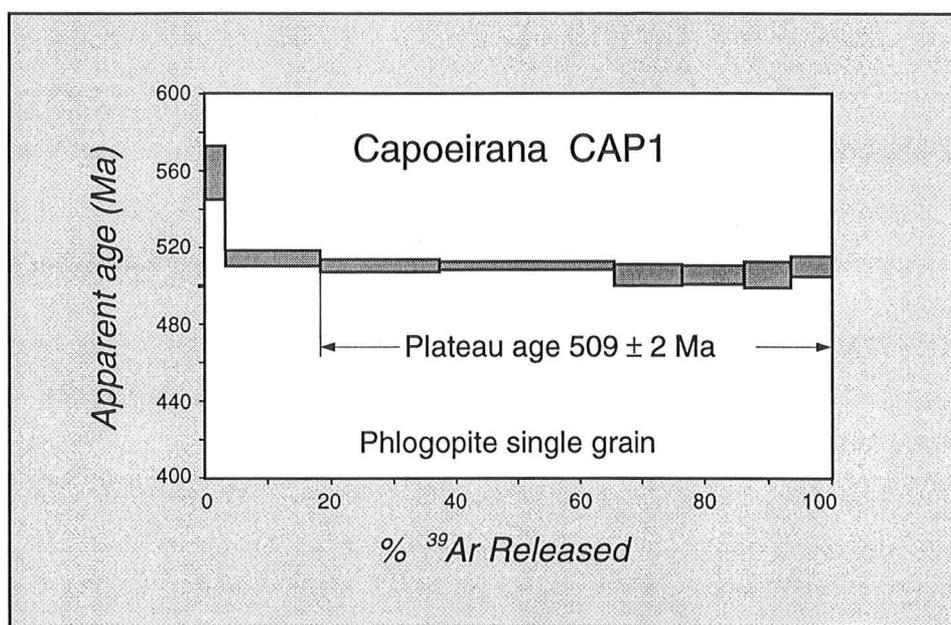


Figure III.7 - Spectre d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  obtenu sur un monograin de phlogopite de Capoeirana.

### III.1.6 - Les métasomatites potassiques de Coqui

Deux échantillons de phlogopites issus des métasomatites potassiques de Coqui, montrent des spectres d'âge plats et reproductibles (figures III.8 et 9), avec des âges plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  de  $515 \pm 3$  Ma pour Co-1 et de  $517 \pm 5$  Ma pour Co2-2. Les âges plateau ont été calculés avec une fraction de  $^{39}\text{Ar}$  extrait de 79% et 100% pour Co-1 et Co2-2, respectivement.

Les âges intégrés sont de  $511 \pm 1$  Ma et  $517 \pm 3$  Ma pour les phlogopites Co-1 et Co2-2, respectivement (tableau III.2).

Ces phlogopites n'ont pas été soumises à des analyses K-Ar, mais la bonne reproductibilité entre ses âges  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  nous permet de les garder comme représentatifs pour l'indice de Coqui.

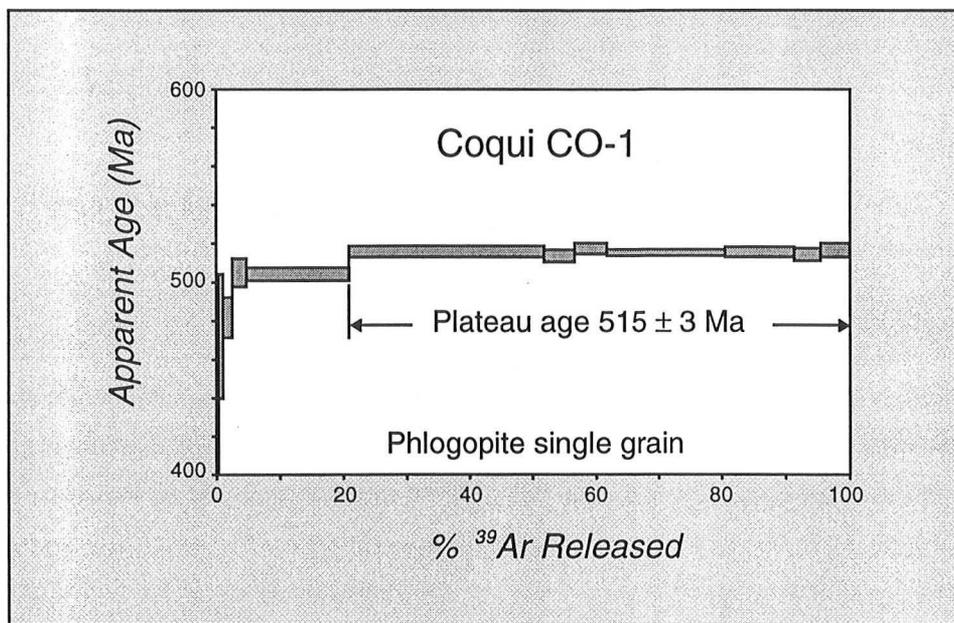


Figure III.8 - Spectre d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  obtenu sur un monograin de phlogopite de Coqui (Co-1).

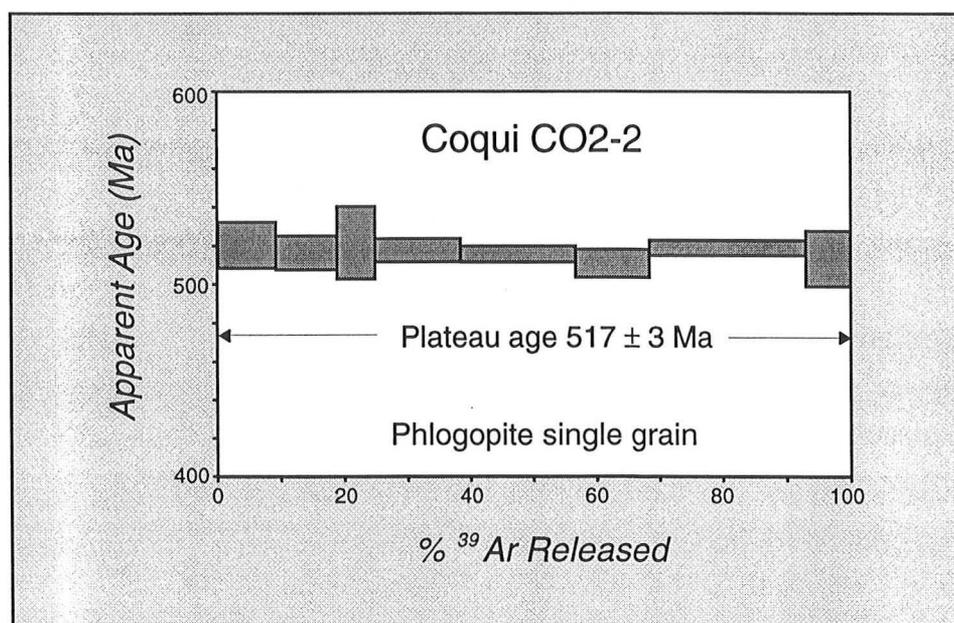


Figure III.9 - Spectre d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  obtenu sur un monograin de phlogopite de Coqui (Co2-2).

### **III.1.7 - Les métasomatites potassiques de Tauá**

Un seul échantillon de phlogopite (Ta-4) a été analysé par la méthode K-Ar et donne un âge de  $764 \pm 10$  Ma. Comme cet échantillon est marqué par la présence de la chlorite (tableau III.1) et est entouré par des schistes à amphibole, l'âge doit être considéré avec réserve. Comme dans le cas de Ju-2, l'existence de ce gradient d'âge inhabituel entraîne que l'échantillon peut être affecté par excès d'argon (voir Partie II).

## **III.2 - Les gisements associés à des zones de cisaillement**

### **III.2.1 - Les métasomatites potassiques de Santa Terezinha**

Les analyses, par la méthode K-Ar, de quatre échantillons de phlogopite de ce gisement ont fourni des âges à  $509 \pm 8$  Ma (Sta11g),  $505 \pm 7$  Ma (Sta11a),  $493 \pm 7$  Ma (Sta19) et  $488 \pm 7$  Ma (Sta20), tableau III.1. La relative dispersion des âges peut avoir son origine dans la forte et hétérogène association des phlogopites analysées avec le talc et la chlorite, qui peut représenter jusqu'à 3% (voir chapitre I.4).

Les spectres d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  obtenus pour les monograins de phlogopite provenant de Santa Terezinha sont assez variés. Ils peuvent avoir une forme en bosse caractéristique ("upward-convex" de Foland, 1983), représenté sur la figure III.10 (Sta11g-a); ils peuvent exhiber un plateau tout à fait correct (fig. III.10, Sta11a); ou ils peuvent avoir une forme intermédiaire entre les précédentes (fig. III.10, Sta11g-b), mais qui répond au critère d'âge plateau.

Nous remarquons ici que, sans la mesure de l'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  de Sta11a, nous pourrions prendre l'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  de Sta11g-b comme un âge plateau sans aucun problème. Ceci montre que le concept même d'âge plateau est très arbitraire.

L'analyse  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  effectuée sur le monograin Sta11g-a, qui donne le spectre en forme de bosse, donne un âge intégré de  $613 \pm 2$  Ma. L'analyse des monograins de phlogopite Sta11g-b et Sta11a a fourni des âges plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  à  $550 \pm 4$  Ma (à  $2\sigma$  et 99% de l'argon 39 extrait) et  $520 \pm 2$  Ma (aussi à  $2\sigma$ , avec 97% de l'argon 39 extrait), respectivement. Pour les mêmes échantillons l'âge intégré est de  $547 \pm 2$  Ma et de  $520 \pm 3$  Ma (tableau III.2).

Comme la phlogopite Sta11a ne présente aucune impureté (au niveau de l'analyse par des rayons-X), son âge plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  ( $520 \pm 2$  Ma) est considéré comme la meilleure estimation d'âge pour la minéralisation de Santa Terezinha.

Les résultats complexes obtenus pour le gisement de Santa Terezinha seront examinés en détail dans la partie II de ce travail.

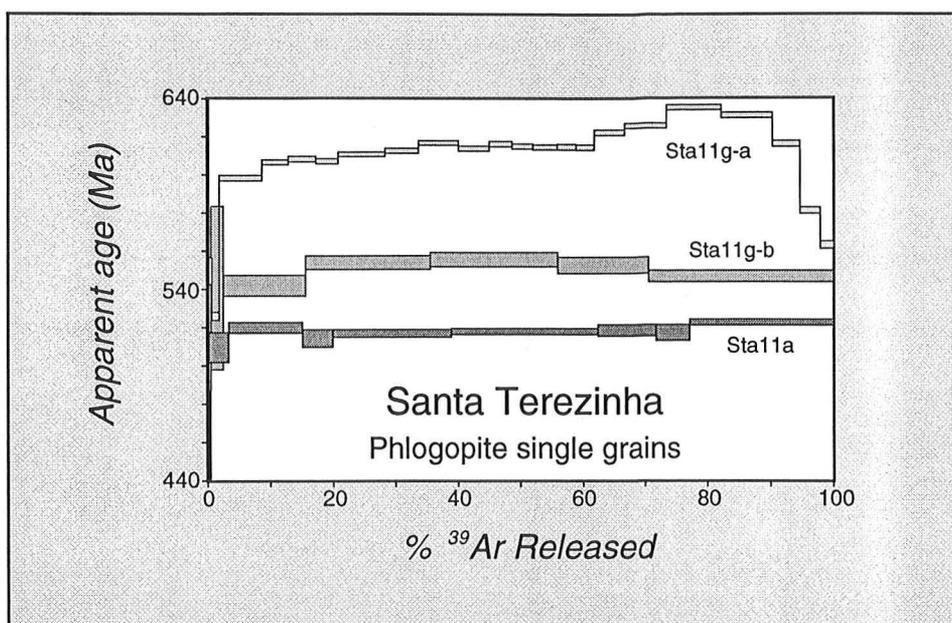


Figure III.10 - Spectres d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  obtenus sur trois monograins de phlogopite du gisement de Santa Terezinha.

### III.2.2 - Les métasomatites potassiques d'Itaberaí

Trois analyses K-Ar effectuées sur trois différents échantillons de phlogopite, Ita-4, Ita-5 et Ita-2, donnent des âges à  $904 \pm 12$  Ma,  $948 \pm 14$  Ma et  $985 \pm 14$  Ma, respectivement (tableau III.1).

Les spectres d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  obtenus pour les trois monograins de phlogopite, deux provenant de l'échantillon Ita-2 et le troisième provenant de l'échantillon Ita-4, sont fortement perturbés, sans aucun âge plateau. En fait, dans les trois cas une forte et constante décroissance des âges accompagne l'augmentation de température (fig. III.11). Les âges intégrés pour ces grains sont de  $867 \pm 1$  Ma,  $851 \pm 2$  Ma et  $795 \pm 17$  Ma (tableau III.2).

La grande dispersion des âges, le désaccord entre les âges K-Ar et  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  et la forme perturbée des spectres  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  suggèrent que ces âges n'ont pas de signification géologique, et ne peuvent même pas être considérés comme une approximation de l'âge de formation de la minéralisation. En plus, la forte contamination par le talc (qui peut atteindre 38% de la roche totale) dans ces phlogopitites évoque la possibilité que les spectres d'âge soient le résultat de l'excès d'argon provoqué par la présence du talc (voir Partie II).

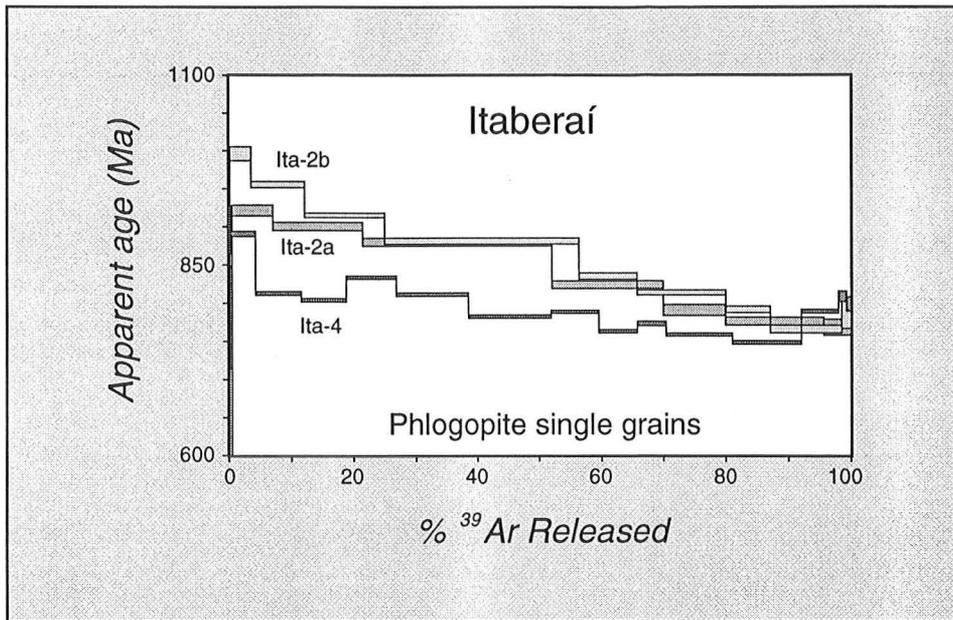


Figure III.11 - Spectres d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  obtenus sur trois monograins de phlogopite de Itaberaí.



**DEUXIEME PARTIE :**  
**L'INFLUENCE DE LA CRISTALLOCHIMIE DE LA**  
**PHLOGOPITE SUR LA RETENTION DE L'ARGON**

## Introduction

### Les enjeux et les limites de la géochronologie K-Ar et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

Les méthodes géochronologiques sont quelquefois inaptes à fournir des âges significatifs lorsque confrontées à la réalité géologique. Les méthodes K-Ar et  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  n'échappent pas à cette règle.

Parmi les complications qui peuvent apparaître avec l'utilisation de ces méthodes de datation, on peut en citer trois principales : (1) la réouverture partielle du système isotopique lors d'événements tectoniques et/ou thermiques postérieurs à la cristallisation des roches et des minéraux étudiés, (2) la présence d'excès d'argon, (3) la différence existante entre les mécanismes qui interviennent lors du refroidissement des systèmes naturels et ceux qui interviennent lors des expériences sous vide.

(1) La réouverture partielle du système isotopique conduit au phénomène de perte d'argon et au rajeunissement des échantillons, sans que dans la plupart des cas, une quantification précise du phénomène puisse être établie. Dans le cadre de l'étude des gisements de Socotó et Carnaíba, des pertes d'argon significatives et un rajeunissement des âges ont déjà été mis en évidence par Giuliani et al., (1994) qui ont attribué cette variation à une chloritisation partielle des phlogopites analysées. Ce phénomène se traduit par un étalement des âges depuis 2000 Ma jusqu'à 1800 Ma, déterminés aussi bien par les méthodes K-Ar et  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  (Giuliani et al., 1994) que par la méthode Rb/Sr (Sabaté et al., 1990; Rudowski, 1989), également très sensible aux phénomènes de chloritisation des minéraux.

Ces effets de rajeunissement peuvent, dans le cas de Socotó et Carnaíba, être attribués à des phases tectoniques ultérieures, récemment mises en évidence dans la région de la Serra de Jacobina par une étude structurale et géochronologique (Ledru et al., sous presse). Dans ce travail, nous nous sommes attachés à sélectionner des minéraux prélevés en dehors des zones de remobilisation tectonique. La bonne reproductibilité des résultats obtenus tant sur population que sur monograins par les méthodes K-Ar et  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  atteste de la qualité de notre échantillonnage.

(2) A l'inverse, le phénomène d'excès d'argon entraîne l'obtention d'âges géologiques trop vieux si l'on se réfère aux données géologiques. En général, l'obtention d'âges plateaux  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  est un bon critère de validité de ces âges. Cependant, il est maintenant connu que les micas, en particulier la biotite, peuvent présenter ce critère de qualité bien qu'ayant incorporé de l'argon  $^{40}$  en excès lors de leur croissance (Roddick et al., 1980; Folland, 1983; Li et al., 1994; Renne, 1995). Ce phénomène est particulièrement fréquent quand les biotites se sont développées en domaine métamorphique, lorsque se produisent des transformations à l'état solide, comme c'est le cas dans l'auréole de métamorphisme encaissant les gisements d'émeraude étudiés.

Plusieurs arguments nous conduisent à rejeter l'hypothèse d'un excès d'argon à l'origine des variations d'âge sur les micas de Socotó et de Carnaíba et dont les résultats sont présentées au chapitre III.

D'abord, il est admis que parmi les micas, les biotites incorporent plus facilement de l'argon en excès que les muscovites, en raison de différences dans les taux d'adsorption de l'argon à une température donnée (Roddick, 1980). A Carnaíba et Socotó, le fait que les âges des muscovites (voir chapitre III) soient systématiquement plus vieux que les âges des biotites est cohérent et permet de rejeter l'hypothèse d'un excès d'argon.

D'ailleurs, le métamorphisme granulitique dans le craton du São Francisco est daté à 2080 Ma (Pb/Pb, Ledru et al., 1994), donc similaire aux âges les plus anciens obtenus sur muscovite et biotite pour les gisements de Carnaíba et Socotó. Il n'y a donc pas de raison de retenir l'excès d'argon comme susceptible d'expliquer les variations d'âge observées sur les analyses K-Ar et  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .

(3) Les expériences sous vide sont loin de refléter les conditions naturelles qui entraînent la diffusion de l'argon. Des expériences effectuées sous des conditions plus proches des conditions naturelles de température et pression (voir Giletti, 1973 et Giletti & Tullis, 1977) sont plus appropriées, encore faut-il pouvoir les effectuer (durée des expériences, pouvoir disposer d'une autoclave haute pression, etc.). C'est pourquoi les expériences réalisées sous vide ne peuvent fournir que données approximatives sur la caractérisation de la diffusion et ce non seulement en raison de conditions expérimentales, mais aussi des modèles utilisés qui considèrent des solides définis et homogènes (sphère, cylindre, plan), ce qui n'est pas le cas des matériaux naturels comme les minéraux.

Ainsi, l'utilisation de données de retentivité (obtenues à partir des expériences sous vide) pour l'établissement de séquences de refroidissement des systèmes naturels peut être très contestable (Blanckenburg et Villa, 1988; Blanckenburg et al., 1989).

Nous nous proposons donc, dans cette deuxième partie, de tester sur des minéraux synchrones (du point de vue géologique), les relations entre la diffusion de l'argon et la cristallogénèse du minéral.

Enfin, le dernier chapitre traitera de l'interprétation des spectres perturbés obtenus sur le gisement de Santa Terezinha, à partir des données partielles dont nous disposons.



## *Chapitre IV*

*La rétention de l'argon dans les phlogopites de  
Carnaíba (Bahia, Brésil)*

### *La rétention de l'argon dans les phlogopites de Carnaíba (Bahia, Brésil)*

#### *IV.1- Introduction*

La phlogopite est le principal constituant des roches encaissantes des minéralisations à émeraude de Carnaíba. Rudowski (1989) a caractérisé d'importantes variations dans la composition des phlogopites synchrones observées dans les colonnes métasomatiques de ces gisements, qui se sont développés au contact de granites différenciés. A partir des travaux de Giletti (1973), Norwood (1974) et Harrison et al. (1985), qui mettent en évidence le rôle de la composition sur le taux de diffusion de l'argon dans la série de solution solide annite-phlogopite, nous avons voulu étudier cette relation dans un système naturel. Les phlogopites de Carnaíba constituent un exemple idéal pour une telle étude.

La datation des phlogopites de cette région par les méthodes K-Ar et  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  a mis en évidence une corrélation négative entre les âges et la teneur en annite. En fait, la variation de la composition chimique provoque des changements dans les caractéristiques physiques des cristaux, ce qui pourrait avoir un effet important sur la rétention de l'argon.

Dans cette partie, nous envisageons d'étudier les principales substitutions dans la composition des micas qui peuvent avoir une influence sur la rétention de l'argon. Il est bien connu que l'adéquation d'un minéral à l'application de la méthode K-Ar dépend fortement de sa capacité à retenir son argon radiogénique. Le meilleur critère pour évaluer cette capacité est l'énergie d'activation pour la diffusion de l'argon (Brandt et Voronovskij, 1964; Fechtig et Kalbitzer, 1966; Zimmermann, 1970). Cette énergie peut être définie comme l'énergie nécessaire pour déplacer un atome du site qu'il occupe à un autre site identique. Il est possible que pour un même minéral on puisse trouver plusieurs énergies d'activation, attribuées à différentes positions de l'argon. Ces valeurs peuvent varier d'un échantillon à l'autre pour une même espèce. Apparemment cette variation dépend de la structure des minéraux, des modèles théoriques et des processus expérimentaux utilisés (Zimmermann, 1970). Nous envisageons de mettre en évidence les relations entre la cristallogénie des micas et la diffusion de l'argon.

La dernière partie concerne le calcul des coefficients de diffusion, des énergies d'activation et des températures de fermeture des micas étudiés.

Il est important de rappeler que même si les calculs sont basés sur les lois de la diffusion des gaz dans les solides, les minéraux ne représentent pas le matériel idéal. En outre, les conditions de laboratoire sont très différentes de celles qui ont régné pendant l'histoire géologique d'un échantillon, d'autant plus que nos expérimentations se font sous vide.

Gaber et al. (1988) et Lee et al. (1990) pensent que les données de dégazage sous vide obtenues pour des minéraux hydratés par la méthode  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  sont inutilisables pour les calculs de diffusion d'argon car la décomposition de tels minéraux a lieu à des températures élevées et les modèles théoriques utilisés sont beaucoup plus simples que les modèles naturels. Ainsi, les résultats doivent être considérés avec prudence.

Des études de diffusion ont également été effectuées pour deux standards du Laboratoire de Géochronologie du CRPG: Mica-Mg (phlogopite de Madagascar) et Mica-Fe (biotite de Razès, France).

Plusieurs auteurs ont déjà démontré la forte liaison entre la rétention de l'argon et celle de l'eau de constitution pour les micas (Reynolds, 1957; Evernden et al., 1960; Amirkhanov et al., 1960; Brandt & Voronovskij, 1964; Zimmermann, 1972). Nous avons procédé à des études sur la libération de l'eau en fonction des teneurs en annite des échantillons. A titre de comparaison avec la libération de l'argon, nous avons envisagé la libération de l'eau en l'assimilant, en première approximation, à une "diffusion" (Zimmermann, 1972; Zhang et al., 1991).

#### ***IV.2 - Caractérisation chimique des phlogopites de Carnaíba***

Dans la série solution solide annite-phlogopite, la phlogopite représente le terme magnésien. Cette définition étant très restreinte, Deer et al. (1966) ont proposé l'utilisation du mot phlogopite pour désigner les micas trioctaédriques riches en magnésium et qui sont distinguées de la biotite par un rapport  $\text{Mg}:\text{Fe} > 2:1$ , c'est à dire, une valeur  $X_{\text{Fe}} < 0,33$  (où  $X_{\text{Fe}} = [\text{Fe}+\text{Mn}]/[\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Mg}]$  en a.f.u.). C'est dans cet esprit que nous avons caractérisé nos micas (figure IV.1). Parmi 16 échantillons, ayant une variation de  $X_{\text{Fe}}$  entre 0.14 et 0.39, seul l'échantillon Bod-6 présente une valeur de  $X_{\text{Fe}} > 0,33$ . Pour une question de simplicité, il sera également considéré comme une phlogopite.

La composition chimique (éléments majeurs) des phlogopites étudiées a été déterminée par le Service Commun d'Analyses de l'Université Henri Poincaré de Nancy, avec la microsonde Caméca SX. Les résultats (moyennes des plusieurs mesures) sont donnés dans le tableau IV.1, où la teneur en fer est exprimée en tant que FeO (les données complètes sont présentées dans l'Annexe I) avec les formules structurales correspondantes.

Le tableau IV.2 présente les résultats obtenus au Laboratoire de Chimie du CRPG pour les éléments  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  et  $H_2O^+$ , ajoutés aux données des éléments majeurs obtenues à la microsonde pour 8 phlogopites de Carnaíba. Nous reviendrons ultérieurement à ce tableau.

Une description détaillée des variations chimiques des phlogopites observées dans les colonnes métasomatiques des gisements de Carnaíba est présentée par Rudowski (1989). Selon cet auteur, les phlogopites montrent une nette décroissance de Al, Fe, K et F et une forte augmentation de Si, Mg, Ca et  $H_2O$ , depuis les zones internes vers les zones externes des colonnes métasomatiques. Apparemment ces tendances sont aussi observées dans la colonne de Novo Trecho Velho (échantillons Ntv2, Ntv4c, Ntv4a-a, Ntv5, Ntv6, Ntv4b).

La diffraction des rayons X atteste de la pureté des phlogopites analysées par les méthodes K-Ar et  $^{40}Ar/^{39}Ar$ .

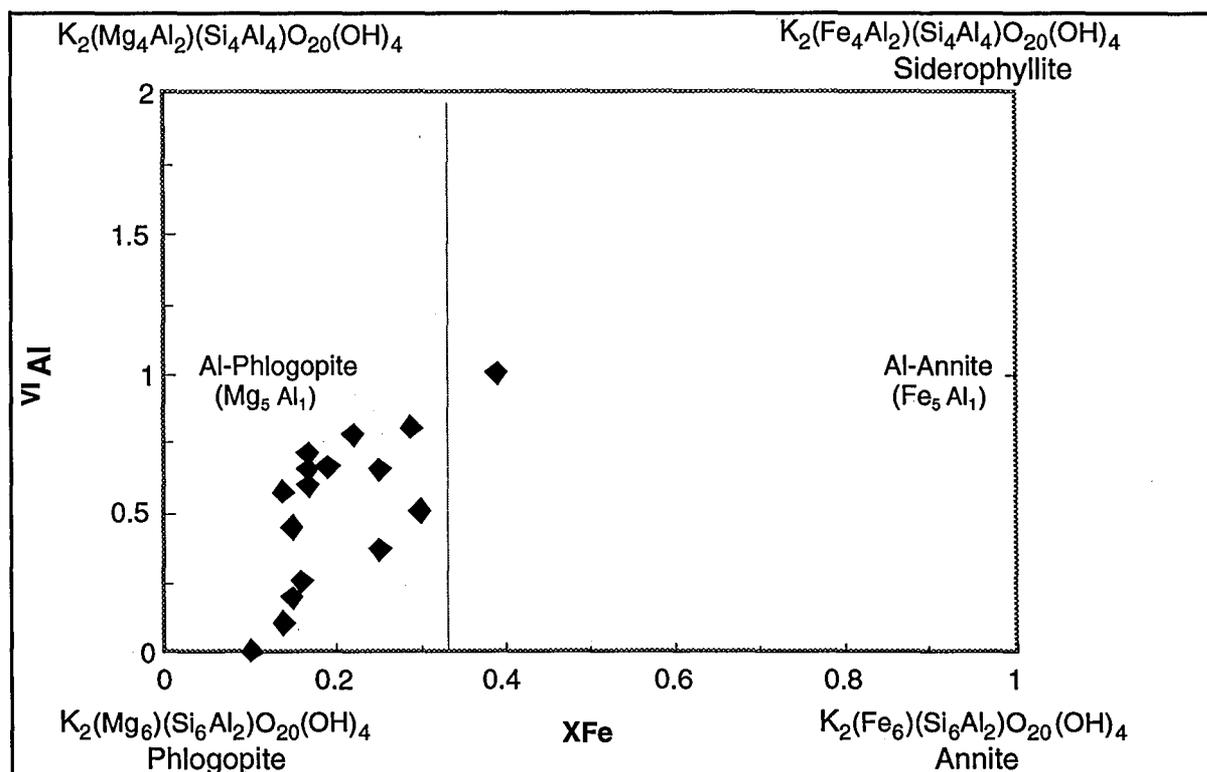


Figure IV.1- La position des phlogopites de Carnaíba dans le "plan idéal de la biotite" de Guidotti (1984), base 22 oxygènes. La division à  $XFe=0.33$  est suggérée par Deer et al. (1963).

Tableau IV.1 - Rappel des analyses (moyennes) des phlogopites de Carnaíba.

N°Ech	Bra-1		Bra-2		Bra-3		For-4		For-5		Bod-6		Nt-7		Nt-8	
Anal.	moy	σ														
SiO2	40.25	0.67	43.02	0.83	40.03	0.24	40.95	0.38	40.15	0.51	39.75	0.55	42.54	0.52	43.02	0.38
Al2O3	14.00	0.75	11.27	0.64	16.10	0.50	15.87	0.37	15.75	0.27	16.98	0.28	12.26	0.23	11.34	0.21
TiO2	0.04	0.05	0.03	0.04	0.22	0.03	0.20	0.09	0.60	0.05	0.61	0.06	0.13	0.04	0.09	0.06
FeO	7.66	0.57	5.22	0.31	10.53	0.59	7.62	0.35	9.68	0.26	13.16	0.76	7.02	0.15	6.81	0.13
MnO	0.07	0.06	0.06	0.05	0.59	0.15	0.44	0.06	0.58	0.10	0.73	0.12	0.13	0.06	0.07	0.07
MgO	22.30	0.48	25.10	0.39	15.17	0.49	18.35	0.58	16.58	0.23	11.73	0.26	22.42	0.35	23.24	0.28
CaO	0.01	0.02	0.02	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
Cr2O3	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.51	0.10	0.34	0.08	0.17	0.08	0.44	0.22	0.41	0.19
NiO	0.12	0.05	0.11	0.09	0.28	0.15	0.07	0.12	0.06	0.06	0.08	0.09	0.08	0.06	0.22	0.07
Na2O	0.12	0.03	0.11	0.04	0.16	0.03	0.12	0.03	0.12	0.02	0.14	0.03	0.25	0.10	0.16	0.07
K2O	9.54	0.35	9.36	0.42	9.98	0.23	10.10	0.11	10.02	0.17	9.88	0.20	9.34	0.23	9.03	0.17
Total	94.11	0.57	94.31	1.00	93.07	0.73	94.22	0.35	93.89	0.39	93.22	0.61	94.62	0.76	94.39	0.61
Rb2O	0.24	0.03	0.19	0.06	0.28	0.03	0.17	0.05	0.21	0.09	0.22	0.09	0.28	0.11	0.27	0.08
F	2.36	0.21	3.19	0.16	1.40	0.11	3.63	0.19	1.23	0.14	1.30	0.10	3.91	0.17	3.96	0.19
H2O*	3.01	0.09	2.69	0.08	3.36	0.07	-	-	3.49	0.06	3.37	0.03	2.32	0.08	2.30	0.10
O=F	-0.99	0.09	-1.34	0.07	-0.59	0.05	-1.54	0.08	-0.52	0.06	-0.55	0.04	-1.65	0.07	-1.67	0.08
Total	98.73	0.63	99.04	1.05	97.52	0.73	96.48	0.44	98.30	0.42	97.56	0.62	99.50	0.86	99.25	0.62

## Formule structurale (22 Oxygènes)

Si	5.85	0.07	6.12	0.15	5.97	0.05	5.94	0.04	5.92	0.06	5.98	0.06	6.11	0.03	6.18	0.03
AlIV	2.15	0.07	1.85	0.09	2.03	0.05	2.06	0.04	2.08	0.06	2.02	0.06	1.89	0.03	1.82	0.03
Z	8.00	0.00	7.97	0.15	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00
AlVI	0.25	0.07	0.04	0.03	0.80	0.07	0.66	0.05	0.65	0.03	0.99	0.04	0.19	0.02	0.10	0.04
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.01	0.04	0.01	0.02	0.01	0.05	0.03	0.05	0.02
Fe	0.93	0.07	0.62	0.04	1.31	0.07	0.92	0.04	1.19	0.04	1.66	0.10	0.84	0.02	0.82	0.02
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01
Mg	4.83	0.08	5.32	0.12	3.37	0.11	3.97	0.11	3.64	0.05	2.63	0.05	4.80	0.05	4.97	0.04
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.07	0.02	0.05	0.01	0.07	0.01	0.09	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
Ti	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.01	0.07	0.01	0.07	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
Y	6.05	0.04	6.01	0.13	5.62	0.03	5.70	0.03	5.67	0.04	5.47	0.05	5.92	0.03	5.98	0.03
Ca	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.03	0.01	0.21	0.86	0.05	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.04	0.01	0.07	0.03	0.04	0.02
K	1.76	0.06	1.70	0.08	1.90	0.04	1.87	0.02	1.88	0.03	1.90	0.04	1.71	0.04	1.65	0.03
X	1.80	0.06	1.91	0.83	1.95	0.04	1.90	0.02	1.92	0.03	1.94	0.04	1.78	0.04	1.70	0.02
XYZ	15.84	0.03	15.89	0.55	15.56	0.05	15.60	0.03	15.59	0.04	15.40	0.05	15.70	0.02	15.68	0.03
XFe	0.16	0.01	0.10	0.01	0.28	0.01	0.19	0.01	0.25	0.01	0.39	0.02	0.15	0.00	0.14	0.00

N°Ech	Bic-9		Cab-10		Ntv-2		Ntv4aa		Ntv4b		Ntv4c		Ntv-5		Ntv-6	
Anal.	moy	σ	moy	σ	moy	σ	moy	σ	moy	σ	moy	σ	moy	σ	moy	σ
SiO2	38.92	0.44	39.31	0.43	41.91	0.43	42.82	0.85	43.49	0.33	42.80	1.05	43.01	0.18	42.93	0.83
Al2O3	15.14	0.43	14.09	0.23	15.37	0.52	14.32	0.52	13.56	0.67	14.33	0.58	14.63	0.09	13.27	0.59
TiO2	1.00	0.07	0.99	0.09	0.15	0.03	0.22	0.06	0.11	0.01	0.23	0.04	0.06	0.06	0.14	0.06
FeO	12.24	0.39	10.55	0.31	8.05	0.64	6.55	0.51	5.65	0.42	6.64	0.59	6.06	0.14	6.32	0.54
MnO	0.29	0.10	0.11	0.07	0.34	0.17	0.34	0.07	0.28	0.11	0.36	0.11	0.33	0.04	0.34	0.10
MgO	16.09	0.43	17.95	0.30	16.63	0.17	18.19	0.39	19.62	0.29	18.81	0.28	18.20	0.31	20.15	0.30
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr2O3	0.01	0.02	0.24	0.11	0.60	0.12	0.79	0.10	0.43	0.14	0.63	0.16	0.31	0.16	0.50	0.13
NiO	0.04	0.05	0.10	0.08	0.09	0.13	0.06	0.07	0.07	0.05	0.06	0.05	0.08	0.07	0.13	0.11
Na2O	0.23	0.02	0.27	0.06	0.26	0.04	0.22	0.08	0.21	0.07	0.25	0.07	0.26	0.06	0.23	0.05
K2O	9.63	0.10	8.98	0.14	9.85	0.11	10.17	0.14	10.30	0.19	10.22	0.17	10.38	0.17	10.16	0.17
Total	93.59	0.55	92.59	0.99	93.25	0.91	93.68	0.74	93.72	0.58	94.34	0.55	93.84	0.21	94.15	0.73
Rb2O	0.29	0.11	0.12	0.05	0.34	0.07	0.40	0.15	0.32	0.09	0.28	0.07	0.27	0.08	0.32	0.13
F	1.24	0.12	1.60	0.08	2.07	0.28	2.51	0.26	2.68	0.06	2.43	0.33	2.58	0.12	2.46	0.25
H2O*	3.42	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O=F	-0.52	0.05	-0.68	0.04	-0.87	0.12	-1.06	0.11	-1.13	0.02	-1.02	0.14	-1.09	0.05	-1.04	0.11
Total	98.02	0.56	93.63	1.02	94.79	0.76	95.54	0.76	95.59	0.56	96.02	0.59	95.60	0.17	95.89	0.69

## Formule structurale (22 Oxygènes)

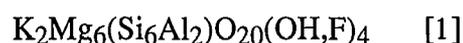
Si	5.82	0.04	5.88	0.03	6.13	0.08	6.20	0.08	6.27	0.06	6.16	0.12	6.22	0.02	6.19	0.10
AlIV	2.18	0.04	2.12	0.03	1.87	0.08	1.80	0.08	1.73	0.06	1.84	0.12	1.78	0.02	1.81	0.10
Z	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00	8.00	0.00
AlVI	0.50	0.04	0.37	0.02	0.78	0.03	0.65	0.02	0.57	0.06	0.60	0.02	0.71	0.03	0.45	0.03
Cr	0.00	0.00	0.03	0.01	0.07	0.01	0.09	0.01	0.05	0.02	0.07	0.02	0.04	0.02	0.06	0.01
Fe	1.53	0.05	1.32	0.03	0.98	0.08	0.79	0.06	0.68	0.05	0.80	0.07	0.79	0.02	0.76	0.07
Ni	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg	3.59	0.10	4.00	0.05	3.63	0.05	3.93	0.07	4.21	0.07	4.04	0.05	3.92	0.06	4.33	0.05
Mn	0.04	0.01	0.01	0.01	0.04	0.02	0.04	0.01	0.03	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01
Ti	0.11	0.01	0.11	0.01	0.02	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.03	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
Y	5.77	0.03	5.85	0.02	5.53	0.05	5.53	0.03	5.57	0.02	5.58	0.05	5.52	0.02	5.67	0.04
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.07	0.01	0.08	0.02	0.07	0.01	0.06	0.02	0.06	0.02	0.07	0.02	0.07	0.02	0.06	0.02
K	1.84	0.02	1.71	0.02	1.84	0.01	1.88	0.02	1.89	0.03	1.88	0.03	1.91	0.03	1.87	0.03
X	1.91	0.02	1.79	0.03	1.91	0.02	1.94	0.03	1.95	0.04	1.95	0.05	1.99	0.03	1.93	0.03
XYZ	15.68	0.03	15.65	0.03	15.45	0.06	15.48	0.05	15.52	0.05	15.53	0.07	15.51	0.04	15.60	0.06
XFe	0.30	0.01	0.25	0.01	0.21	0.01	0.17	0.01	0.14	0.01	0.17	0.01	0.17	0.00	0.15	0.01

Tableau IV.2 - Données chimiques moyennes obtenues à la sonde pour huit phlogopites des gisements d'émeraude de Carnafba (\* Données obtenues en chimie)

	Bra-1	For-4	Bod-6	Nt-7	Cab-10	Ntv-2	Ntv-4aa	Ntv-4b
SiO <sub>2</sub>	40.25	40.95	39.75	42.54	39.31	41.91	42.82	43.49
TiO <sub>2</sub>	0.04	0.20	0.61	0.13	0.99	0.15	0.22	0.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.00	15.87	16.98	12.26	14.09	15.37	14.32	13.56
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.51	0.17	0.44	0.24	0.60	0.79	0.43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	3.39	1.80	0.85	2.65	2.62	1.18	1.83	2.13
FeO *	4.89	6.24	11.76	4.90	8.57	7.02	5.12	4.14
MnO	0.07	0.44	0.73	0.13	0.11	0.34	0.34	0.28
MgO	22.30	18.35	11.73	22.42	17.95	16.63	18.19	19.62
CaO	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na <sub>2</sub> O	0.12	0.12	0.14	0.25	0.27	0.26	0.22	0.21
K <sub>2</sub> O	9.54	10.10	9.88	9.34	8.98	9.85	10.17	10.30
Li <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Rb <sub>2</sub> O	0.24	0.17	0.22	0.28	0.12	0.34	0.40	0.32
Cs <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NiO	0.12	0.07	0.08	0.08	0.10	0.09	0.06	0.07
F	2.36	3.63	1.30	3.91	1.60	2.07	2.51	2.68
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H <sub>2</sub> O *	3.17	2.47	2.40	2.27	3.78	1.89	1.47	1.34
-O=F	-0.99	-1.53	-0.55	-1.65	-0.67	-0.87	-1.06	-1.13
-O=Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	99.52	99.39	96.05	99.95	98.06	96.83	97.41	97.55
Si	5.78	5.90	6.11	6.07	5.77	6.27	6.35	6.42
Al iv	2.22	2.10	1.89	1.93	2.23	1.73	1.65	1.58
Al vi	0.14	0.60	1.18	0.13	0.21	0.98	0.86	0.78
Ti	0.00	0.02	0.07	0.01	0.11	0.02	0.02	0.01
Cr	0.00	0.06	0.02	0.05	0.03	0.07	0.09	0.05
Fe <sup>3+</sup>	0.37	0.20	0.10	0.28	0.29	0.13	0.20	0.24
Fe <sup>2+</sup>	0.59	0.75	1.51	0.58	1.05	0.88	0.64	0.51
Mn	0.01	0.05	0.10	0.02	0.01	0.04	0.04	0.04
Mg	4.77	3.94	2.69	4.77	3.93	3.71	4.02	4.32
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Li	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Oct	5.90	5.63	5.68	5.86	5.64	5.83	5.89	5.95
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ba	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.03	0.03	0.04	0.07	0.08	0.08	0.06	0.06
K	1.75	1.86	1.94	1.70	1.68	1.88	1.93	1.94
Rb	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.03	0.04	0.03
Cs	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Int	1.80	1.91	2.00	1.79	1.77	1.99	2.03	2.03
F	1.07	1.65	0.63	1.76	0.74	0.98	1.18	1.25
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
OH	3.04	2.38	2.46	2.16	3.70	1.89	1.46	1.32
Somme	4.11	4.03	3.09	3.93	4.44	2.86	2.63	2.57
Total	19.81	19.57	18.77	19.58	19.85	18.69	18.55	18.55

Pour étudier l'influence de la cristalochimie sur la variation d'âge des phlogopites de Carnaíba, nous avons choisi des substitutions indépendantes, impliquant les sites tétraédriques, les sites octaédriques et l'espace interfoliaire. Nous avons essayé de relier les variations de la composition chimique et les modifications de la structure des micas afin de voir comment elles affectaient la rétention de l'argon.

En partant d'une formule structurale idéale, calculée sur la base de 20 oxygènes et 4 groupements hydroxyyles (et/ou fluor):



nous avons appliqué les substitutions suivantes:

- 1) La substitution Fe - Mg (vers l'annite);
- 2) La substitution F - OH;
- 3) La substitution Al-Tschermak (vers la Al-phlogopite);
- 4) La substitution vers un pôle "mica tétrasilicique", représenté par les lacunes octaédriques;
- 5) La substitution vers un pôle "talc", représenté par les carences en alcalins.

Ces substitutions seront détaillées par la suite. Nous ne tenons pas compte de la substitution Ti-Tschermak (introduction de titane) à cause de la faible teneur de cet élément dans les micas étudiées.

Trois échantillons ne sont pas pris en compte dans les considérations qui suivent. Ce sont: Bra-1, à cause de l'excès d'occupation octaédrique (probablement dû à sa teneur en  $\text{Fe}^{3+}$ , 0.37, qui peut correspondre à une chloritisation provoquant la diminution de son âge K-Ar), et les phlogopites Ntv-4b et Ntv-4c, probablement contaminées par le talc, présent dans la colonne métasomatique.

### ***IV.3 - Relation entre l'âge et la substitution Fe--> Mg pour les phlogopites de Carnaíba***

La substitution du  $\text{Mg}^{2+}$  (0.72Å) par le  $\text{Fe}^{2+}$  (0.78Å), un cation légèrement plus gros, provoque une expansion différentielle du polyèdre entre les couches octaédriques et tétraédriques des micas (Takeda & Morosin, 1975). D'après Hazen & Burnham (1973), cette expansion chimique mène les anneaux d'oxygène à une forme hexagonale idéale (dans la direction des termes riche en Fe), ce qui se traduit par une décroissance de l'angle  $\alpha$  (l'angle de rotation des anneaux des tétraèdres) et par une ouverture du site interfoliaire (figure IV.2). Ceci pourrait entraîner notamment une plus grande facilité de diffusion de l'argon.

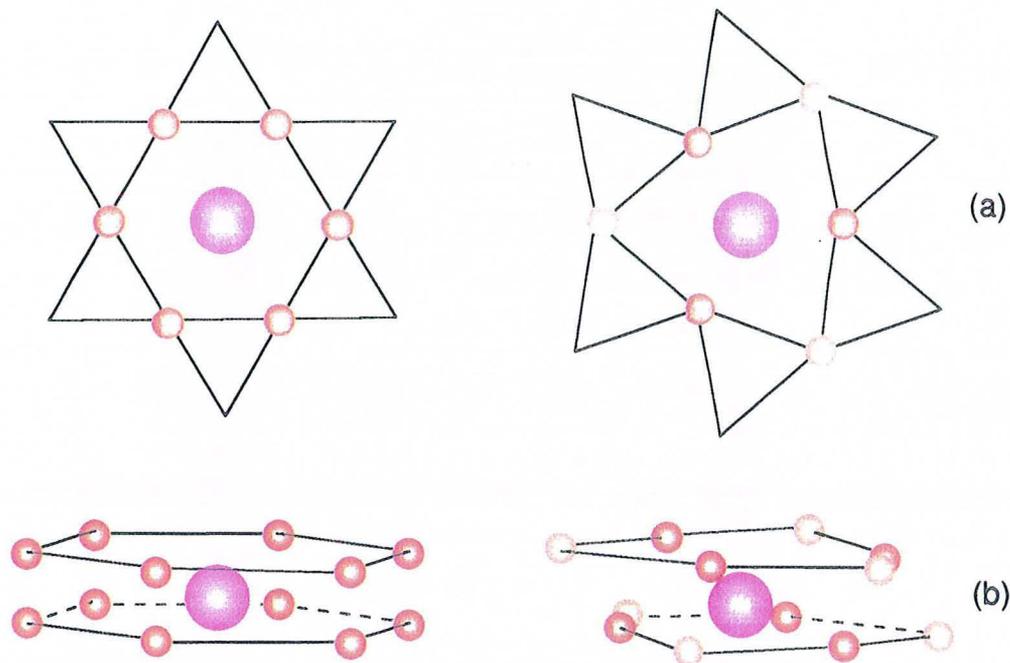


Figure IV.2 - (a) Projection sur le plan 001 des anneaux tétraédriques. Pour l'annite (à gauche) la symétrie sénnaire est conservée alors qu'elle est divisée par deux, à cause de la rotation des tétraèdres, dans le cas de la phlogopite (à droite). (b) Perspective "cavalière" de la lacune interfoliaire: douze liaisons K-O dans le cas de l'annite, six liaisons K-O dans le cas de la phlogopite.

Après avoir évalué la variation de la teneur en annite des phlogopites de Carnaíba, nous avons procédé aux analyses K-Ar pour déterminer les âges de ces échantillons. Les résultats K-Ar pour les phlogopites de Carnaíba sont présentés dans le tableau IV-3. La figure IV.3 donne le diagramme de corrélation entre les âge K-Ar et la teneur en annite. Nous remarquons la décroissance des âges des échantillons (avec une variation de  $\pm 3\%$ ) à mesure que la teneur en annite augmente.

En observant ce diagramme on peut toujours argumenter que la variation d'âge se trouve dans la marge d'erreur des analyses K-Ar. C'est pourquoi nous avons procédé à des analyses  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  (qui sont beaucoup plus précises et avec une erreur plus faible) sur quatre échantillons de Carnaíba. La figure IV.4 montre la bonne concordance entre les âges plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  (tableau IV.4 ) et les âges K-Ar réalisées sur les mêmes échantillons.

Tableau IV.3 - Données analytiques K-Ar pour les phlogopites de Carnafba.

Echantillon	Impuretés données R-X	Granulométrie (mm)	K %	$^{40}\text{Ar}^*$ ( $10^{-6}\text{cm}^3/\text{g}$ )	contamination atmosphér. %	age K-Ar (Ma)
Bra-1	--	0.2-0.12	7.97	1057.2	7.2	1916 ± 38
Bra-2	--	0.2-0.12	7.60	1050.1	8.4	1964 ± 32
Bra-3	--	0.2-0.12	8.07	1064.3	6.8	1909 ± 38
For-4	--	0.2-0.12	8.33	1139.4	5.3	1953 ± 38
For-5	--	0.2-0.12	8.09	1106.3	6.7	1952 ± 39
Bod-6	chlorite ( $<1.5\%$ )	0.2-0.12	8.09	1097.4	18	1942 ± 39
Nt-7	--	0.2-0.12	7.8	1092.9	6.3	1981 ± 39
Nt-8	--	0.2-0.12	7.74	1083.2	21.3	1980 ± 39
Bic-9	--	0.2-0.12	7.65	1047.9	5.4	1954 ± 38
Cab-10	chlorite ( $<1.5\%$ )	0.2-0.12	7.30	1009.6	3	1965 ± 39
Ntv-2	--	0.5-0.2	8.02	1084.3	2.8	1939 ± 27
Ntv-4aa	--	0.5-0.2	8.25	1088.8	2	1911 ± 26
Ntv-4b	--	0.5-0.2	8.20	1167.4	1.7	2001 ± 27
Ntv-4c	--	0.5-0.2	8.11	1165.1	0.5	2012 ± 27
Ntv-5	--	0.5-0.2	8.13	1087.6	0.2	1927 ± 26
Ntv-6	--	0.5-0.2	8.23	1114.5	0.5	1941 ± 26

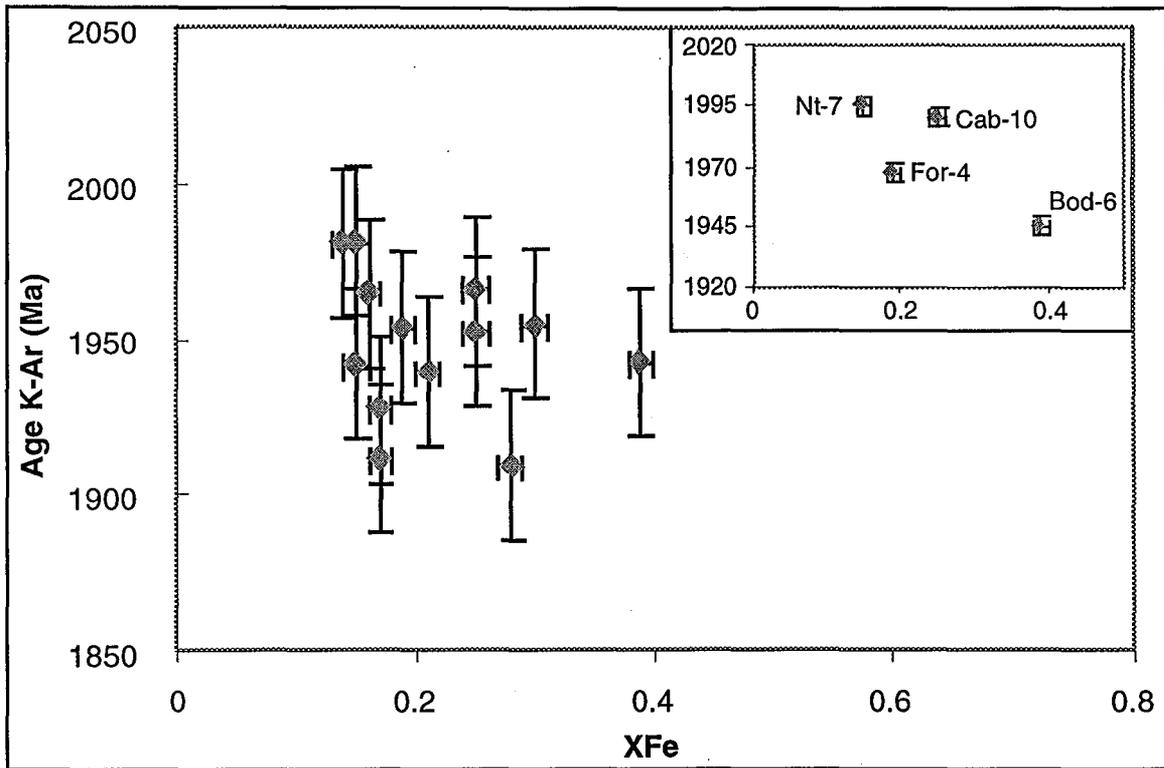


Figure IV.3 - Variation de l'âge en fonction de la teneur en annite pour les phlogopites du district à émeraude de Carnaíba. En détail, la variation des âges plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .

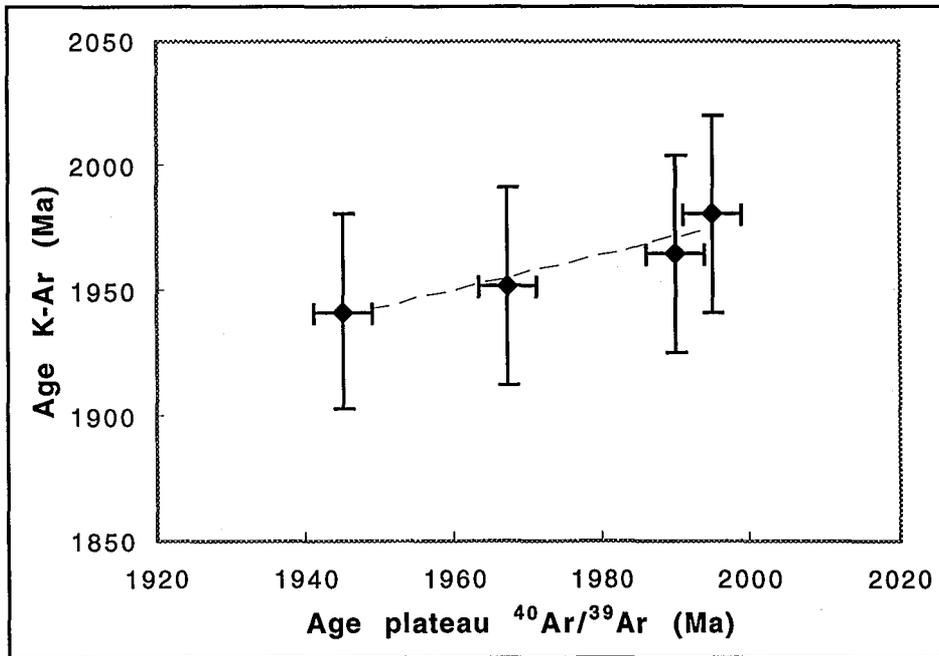


Figure IV.4 - La corrélation entre les âges plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  et les âges K-Ar pour quatre phlogopites de Carnaíba.

Tableau IV.4 - Données analytiques  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  pour les quatre phlogopites de Carnafba.

Palier n°	Cont. atm %	$^{39}\text{ArK}$ %	$^{37}\text{ArCa}/^{39}\text{ArK}$ ( $\times 10^{-4}$ )	$^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{ArK}$	Age (Ma)
<b>For-4</b>					
1	–	0.30	5.41	63.37	1973.4 $\pm$ 119
2	0.83	4.13	0.69	63.51	1976.1 $\pm$ 8.1
3	0.24	22.09	0.06	62.79	1962.4 $\pm$ 2.7
4	0.02	18.61	0.00	62.98	1966.1 $\pm$ 2.7
5	0.05	32.33	0.03	63.08	1967.8 $\pm$ 2.6
Fusion	0.15	22.54	0.02	63.24	1970.9 $\pm$ 2.8
Age intégré:					1967.3 $\pm$ 1.4
<b>Bod-6</b>					
1	0,63	9,74	0,15	60,60	1920,1 $\pm$ 4,0
2	0,19	18,45	0,00	62,90	1964,5 $\pm$ 3,2
3	0,00	5,80	0,39	62,36	1954,1 $\pm$ 5,7
4	0,16	30,61	0,11	62,24	1951,9 $\pm$ 2,3
5	0,32	8,61	0,18	61,97	1946,6 $\pm$ 4,5
6	0,61	5,05	0,80	61,66	1940,7 $\pm$ 5,9
7	0,00	4,47	0,00	61,76	1942,7 $\pm$ 9,5
Fusion	0,18	17,28	0,01	62,06	1948,3 $\pm$ 2,9
Age intégré:					1949,2 $\pm$ 1,3
<b>Nt-7</b>					
1	–	0,65	0,98	37,80	1409,5 $\pm$ 63,6
2	–	3,74	0,59	61,56	1938,8 $\pm$ 11,7
3	–	3,09	0,07	62,93	1964,9 $\pm$ 10,9
4	0,21	10,05	0,16	64,59	1996,2 $\pm$ 4,6
5	0,03	14,90	0,08	64,61	1996,7 $\pm$ 3,2
6	0,08	21,43	0,17	64,43	1993,4 $\pm$ 2,9
7	–	12,50	0,08	64,63	1997,1 $\pm$ 4,4
8	–	5,97	0,00	64,31	1991,0 $\pm$ 8,7
9	–	8,81	0,01	64,51	1994,8 $\pm$ 5,1
Fusion	0,11	18,88	0,00	64,46	1993,9 $\pm$ 3,7
Age intégré:					1988,6 $\pm$ 1,6
<b>Cab-10</b>					
1	54.97	1.25	0.00	27.24	1113.3 $\pm$ 54
2	6.75	2.71	0.00	62.17	1950.5 $\pm$ 19.6
3	2.20	3.49	1.23	63.11	1968.4 $\pm$ 15.0
4	0.46	20.21	0.47	63.01	1966.6 $\pm$ 3.4
5	0.87	8.92	0.41	64.41	1992.9 $\pm$ 7.9
6	0.74	14.19	0.70	64.57	1996.1 $\pm$ 4.9
7	0.24	13.45	0.00	64.29	1990.8 $\pm$ 4.1
8	0.17	16.50	0.00	64.21	1989.2 $\pm$ 4.4
9	0.04	10.32	0.52	64.08	1986.8 $\pm$ 6.6
10	1.64	5.40	0.88	63.65	1978.7 $\pm$ 12.5
Fusion	2.05	3.56	0.73	62.79	1962.4 $\pm$ 14.7
Age intégré:					1973.9 $\pm$ 2.1

#### *IV.4 - Relation entre l'âge et la substitution F --> OH pour les phlogopites de Carnaíba*

Il apparaît que la substitution F --> OH a pour effet de diminuer la répulsion entre K<sup>+</sup> et H<sup>+</sup> de façon à réduire l'espace interfoliaire (Dahl, 1996) et augmenter la force des liaisons interfoliaires avec le K<sup>+</sup>. Ceci peut expliquer une plus grande capacité de rétention de l'argon pour les phlogopites plus riches en fluor. Giese (1984) montre que l'énergie nécessaire pour séparer les couches T-O-T adjacentes de leur espacement normal de 3.3-3.4 Å est de 20 kcal/mole pour une phlogopite 1M riche en fluor et de 15 kcal/mole pour une phlogopite 1M riche en OH. Ceci correspondrait au fait que la liaison K-F est plus forte que la liaison K-O dans les phlogopites (ce qui est dû à la plus forte électronégativité de l'ion F<sup>-</sup> par rapport à celle de l'ion OH<sup>-</sup>). La distance de la liaison K-O dans les phlogopites 1M varie entre 2,9 et 3,4 Å (Steinfink, 1962; Hazen & Burnham, 1973).

La substitution F --> OH serait aussi responsable de l'effondrement du site interfoliaire (Yoder & Eugster, 1954). En outre, selon Deer et al. (1963) les phlogopites riches en fluor ont une plus grande stabilité thermique que les phlogopites normales.

L'influence de la substitution F --> OH sur la variation d'âge de nos micas peut aussi être observée, même si il y a beaucoup moins de données que pour la substitution Mg --> Fe. Des analyses de l'eau de constitution (H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>) ont été effectuées en chimie pour 8 échantillons (tableau IV.2), alors que le fluor a été déterminé par la microsonde SX. Les diagrammes (figure IV.5) montrent la relation entre la valeur OH/(OH+F), (obtenue à partir des valeurs des formules structurales) et les âges K-Ar.

Nous remarquons une tendance générale de décroissance des âges avec la diminution en fluor, mais cette tendance n'est pas nette. Les échantillons Bra-1 et Ntv-4b sont exceptionnellement considérés dans ces diagrammes.

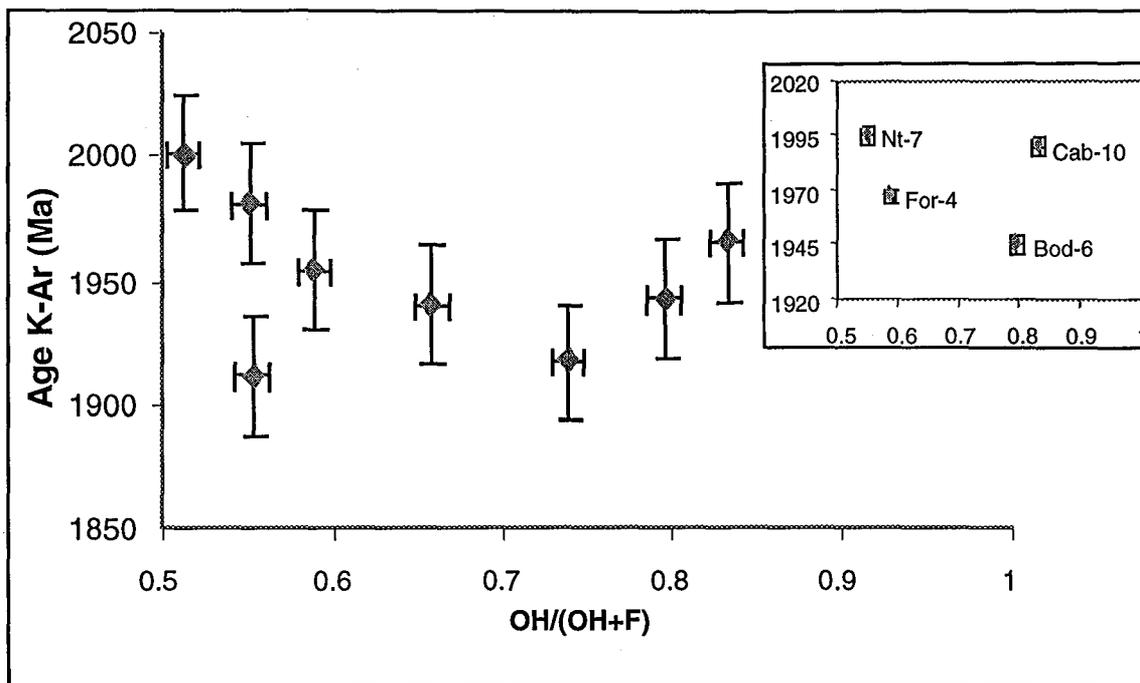
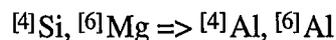


Figure IV.5 - La variation de l'âge K-Ar en fonction de la substitution F-OH dans les phlogopites de Carnaíba. En détail, la variation des âges  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .

#### IV.5 - La relation entre l'âge et la substitution Al-Tschermak pour les phlogopites de Carnaíba

Dans la substitution Al-Tschermak, une partie des cations divalents en coordinance octaédrique est remplacé par de l'aluminium. L'excès de charge ainsi créé est compensé par une substitution couplée de Si par Al dans la couche tétraédrique, d'où l'équation:



Le taux de substitution est représenté par la variable (x), et correspond à la teneur en  $[6]\text{Al}$  (si du fer ferrique est présent en quantité notable il doit être pris en compte dans la valeur de x). La formule structurale [1] montrée dans le paragraphe IV.2 devient alors:



Dans cette équation, Mg représente la somme des cations divalents présents dans les sites octaédriques ( $\text{Mg} = \text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$ , etc.), et Al (dans le site

octaédrique) représente les cations trivalents ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , etc.). Quand  $x=1$ , on obtient la Al-phlogopite.

Normalement, cette substitution a une tendance à fermer le site interfoliaire (Robert, 1981).

Dans notre cas, on ne trouve pas de corrélation entre l'âge et la substitution Al-Tschermak calculé à partir des données chimiques obtenues à la sonde. Par contre, une tendance apparaît en utilisant les données du tableau III.2 et en considérant le fer ferrique. Dans le diagramme qui en résulte (figure IV.6), nous observons une décroissance des âges en fonction de la teneur en  $^{6}\text{Al} + \text{Fe}^{3+}$ , en contradiction avec les données de la littérature.

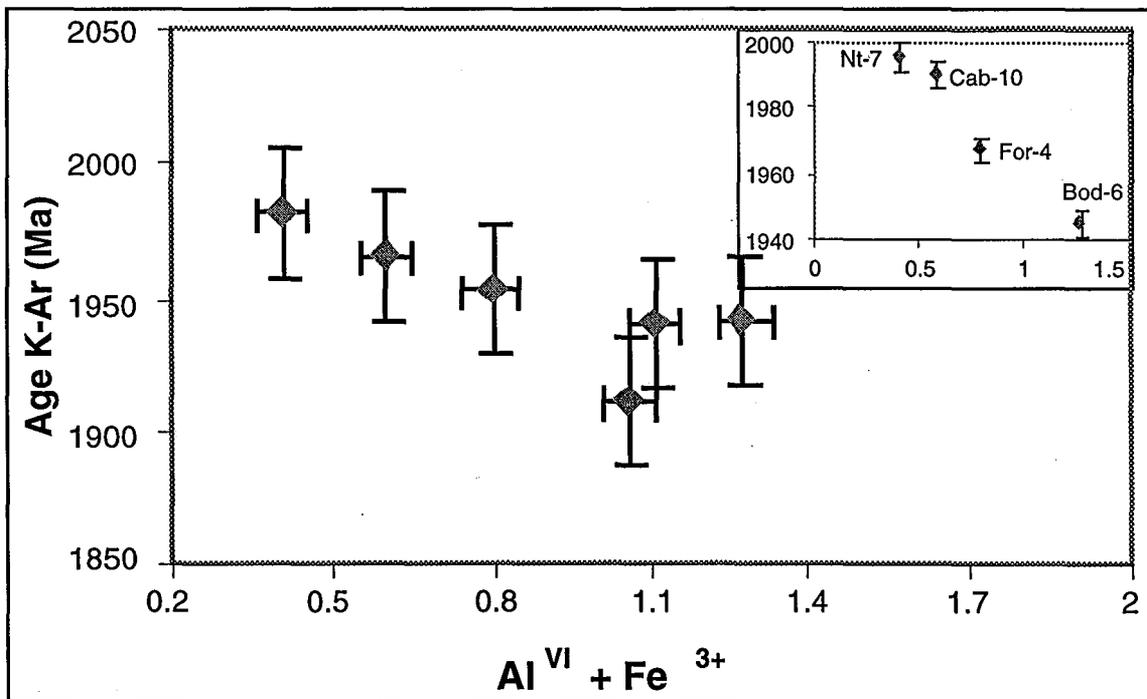


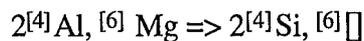
Figure IV.6- La variation de l'âge K-Ar en fonction de la teneur en  $^{6}\text{Al} + \text{Fe}^{3+}$  (substitution Al-Tschermak). En détail, la variation des âges  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .

#### ***IV.6 - Le rapport entre l'âge et la substitution vers le pôle "mica tétrasilicique" pour les phlogopites de Carnaíba***

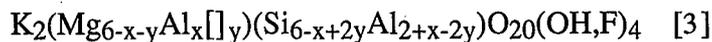
La substitution en direction d'un pôle mica tétrasilicique donne une solution solide continue avec la phlogopite. La formule structurale de ce mica, qui a été synthétisé par Seifert & Schreyer (1971), s'écrit:



Cette substitution est représenté par l'équation:



Si le taux de substitution est représenté par la variable (y), qui correspond à la quantité des sites octaédriques vacants, la formule structurale devient:



La muscovite, pôle dioctaédrique, peut être obtenue à partir de la phlogopite par l'application des deux mécanismes de substitution: Al-Tschermak et mica tétrasilicique, puisqu'elle correspond à  $x=4$  et  $y=2$ .

Normalement, cette substitution a une tendance à ouvrir le site interfoliaire au moyen d'une diminution de l'angle de rotation tétraédrique (Toraya et al., 1976). Par conséquent, la tendance est à une perte plus facile de l'argon.

L'influence de la variable (y) sur la variation d'âge, et en conséquence, sur la rétention de l'argon est montré dans la figure IV.7. Effectivement, on observe la décroissance régulière des âges avec l'augmentation du nombre de lacunes octaédriques.

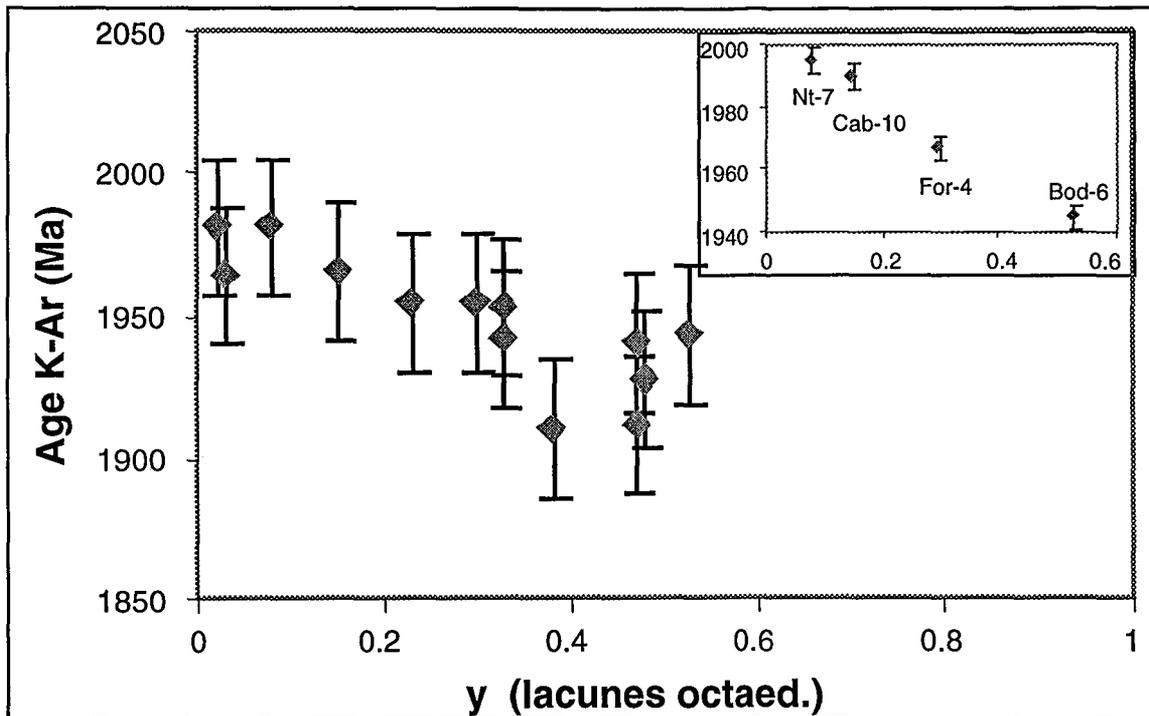
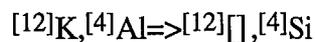


Figure IV.7- La variation de l'âge K-Ar en fonction du nombre de lacunes octaédriques dans les phlogopites de Carnaíba. En détail, la variation des âges  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .

#### IV.7 - Le rapport entre l'âge et la substitution vers un pôle "talc"

La substitution en direction d'un pôle talc  $[\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH},\text{F})_4]$  est responsable des carences en alcalins de la plupart des micas. Le mécanisme menant de la phlogopite au talc s'écrit:



En appelant (z) le taux de cette substitution, la formule structurale devient:



Cette substitution a tendance à ouvrir le site interfoliaire, par intermédiaire d'une diminution de l'angle de rotation tétraédrique (Rayner & Brown, 1975). Toutefois, la figure IV.8 montre une nette tendance de croissance des âges avec le taux de substitution (z) pour les micas de Carnaíba.

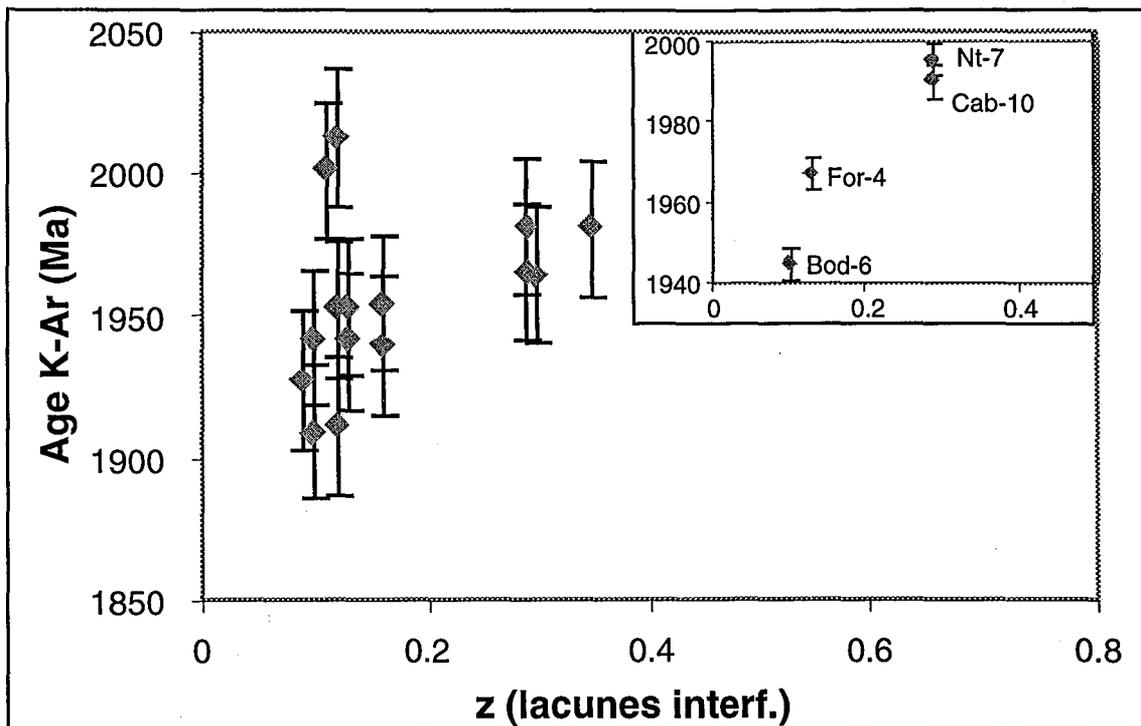


Figure IV.8 - La variation de l'âge K-Ar en fonction du nombre de lacunes interfoliaires pour les phlogopites de Carnaíba. En détail, la variation de l'âge plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .

#### IV.8 - Le rapport entre l'âge et l'angle $\alpha$ pour les phlogopites de Carnaíba

On sait que la structure des micas peut être plus ou moins "fermée" (et en conséquence plus ou moins rétentive pour l'argon) en réponse aux substitutions chimiques. Ces substitutions provoquent des variations dans la géométrie du cristal, qui doit s'adapter aux éléments nouveaux, et peuvent se traduire par une variation de l'angle de rotation des anneaux de tétraèdres, l'angle  $\alpha$  (figure IV.9).

Toutes les substitutions citées auparavant ayant une influence plus ou moins directe sur l'angle de rotation des tétraèdres on a voulu aussi examiner le rapport entre l'âge et l'angle  $\alpha$  de huit phlogopites de Carnaíba.

A partir de données chimiques et des paramètres de maille on a calculé l'angle  $\alpha$  pour huit phlogopites de Carnaíba. Les formules utilisées pour ce calcul sont:

$$\cos \alpha = \frac{b}{4dt\sqrt{2}} \quad (\text{Donnay et al., 1964})$$

et

$$dt = \left( 0.163 \times \frac{Al^{iv}}{Al^{iv} + Si} \right) + 1.608 \text{ \AA} \quad (\text{Hazen et Burnham, 1973})$$

où

$b$  correspond à l'axe  $b$  de la cellule unitaire, donné par l'analyse RX.

Les valeurs trouvées pour l'angle  $\alpha$  sont données dans le tableau IV.5.

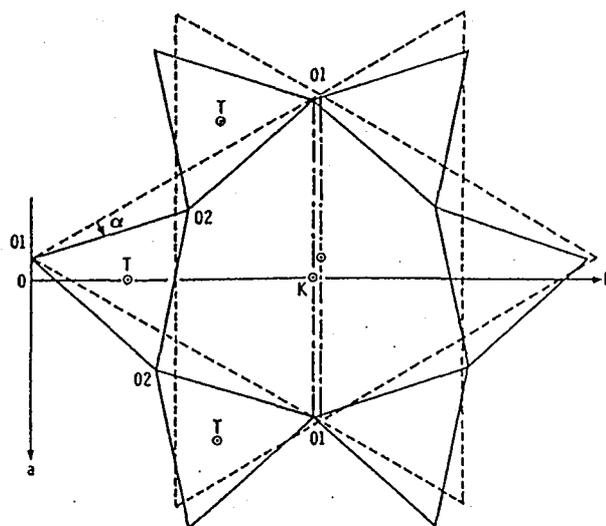


Figure IV.9 - Schéma pour illustrer l'arrangement des tétraèdres de silice autour de l'ion K dans le feuillet des micas. La position des tétraèdres avant et après la rotation est représenté par le lignes pointillées et solides, respectivement. (D'après Donnay et al., 1964 et Takeda et Morosin, 1975).

échantillon	Al <sup>IV</sup>	b (Å)	dt (Å)	cos $\alpha$	$\alpha$ (°)
Bra-1	2.15	9.21	1.65181	0.98539	9.81
For-4	2.06	9.19	1.64997	0.98431	10.16
Bod-6	2.02	9.20	1.64916	0.98641	9.46
Cab-10	2.12	9.20	1.65120	0.98542	9.80
Nt-7	1.89	9.21	1.64651	0.98925	8.41
Ntv-2	1.87	9.18	1.64610	0.98592	9.63
Ntv-4aa	1.8	9.17	1.64468	0.98567	9.71
Ntv-4b	1.73	9.17	1.64325	0.98637	9.47

Tableau IV.5 - Données utilisées pour le calcul de l'angle  $\alpha$ .

Les figures IV.10 et IV.11 indiquent les valeurs de l'angle  $\alpha$  en fonction de la teneur en annite et des âges K-Ar des phlogopites de Carnaíba. L'angle  $\alpha$  étant tributaire d'autres facteurs cristallochimiques, qui ont des influences diverses sur la structure, nous n'observons pas ici une relation marquée entre l'angle  $\alpha$  et la teneur en annite ou l'âge des phlogopites.

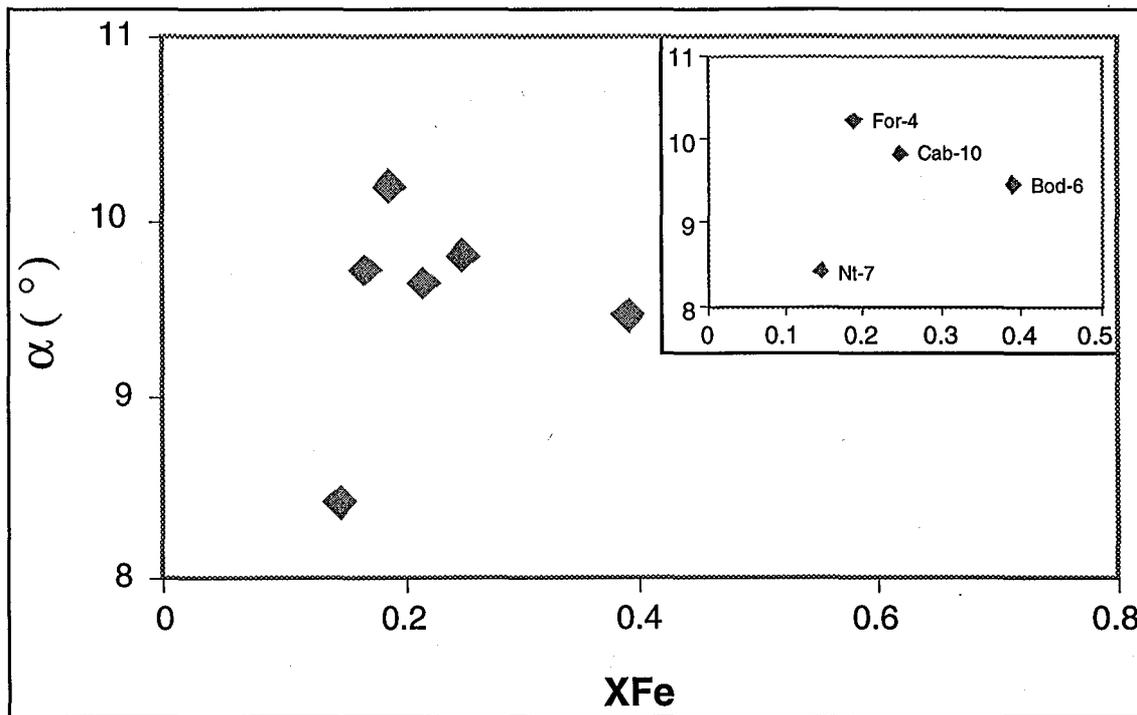


Figure IV.10 - La variation de l'angle  $\alpha$  en fonction de la teneur en annite des phlogopites de Carnaíba.

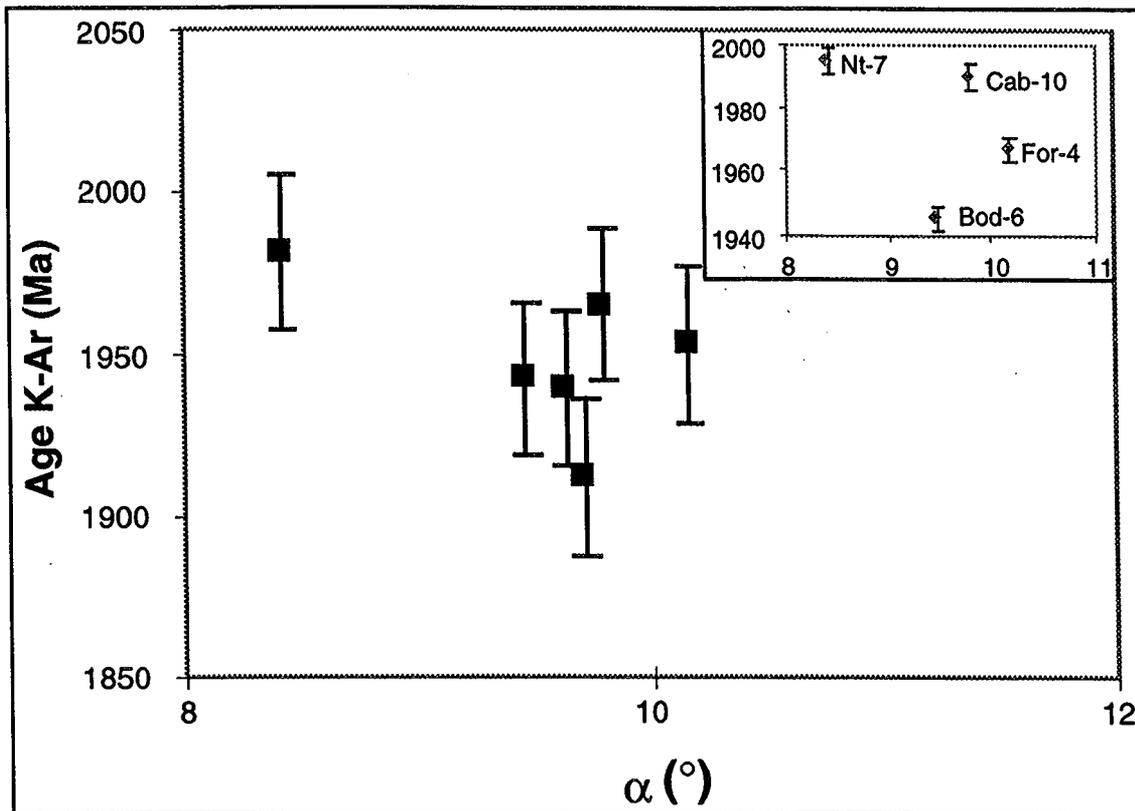


Figure IV.11 - La variation de l'âge en fonction de l'angle de rotation des tétraèdres ( $\alpha$ ) pour les phlogopites de Carnafba.

#### IV.9 - Cristallochimie des micas et de la phlogopite

La structure des phyllosilicates est basée sur la superposition de deux plans structuraux différents (figure IV.12):

- Couches de tétraèdres: ces tétraèdres ont trois sommets en situation planaire ( $O^{2-}$  basaux) en commun, le 4<sup>ème</sup> ( $O^{2-}$  apical) étant libre.  
Les tétraèdres, dans le plan 001 ainsi défini (contenant les paramètres a et b), s'organisent en anneaux de symétrie pseudo-hexagonale, avec 6 tétraèdres. Le centre de l'anneau est occupé par un anion hydroxyle  $OH^-$  (parfois substitué par  $F^-$ ).
- Les  $O^{2-}$  apicaux et les  $OH^-$  de deux couches tétraédriques, décalées respectivement de  $a/3$ , constituent un plan intermédiaire "sandwich" constitué de cavités octaédriques couchées.

La structure des micas est donc à la base de feuillets 2:1 (ou T-O-T). Ce feuillet est représenté par l'anion structural  $Si_4O_{10}(OH)_2^{6-}$ , qui est ainsi chargé négativement. Ces 6 charges négatives seront compensées par l'introduction de cations dans les lacunes octaédriques qui sont au nombre de trois par anion structural.

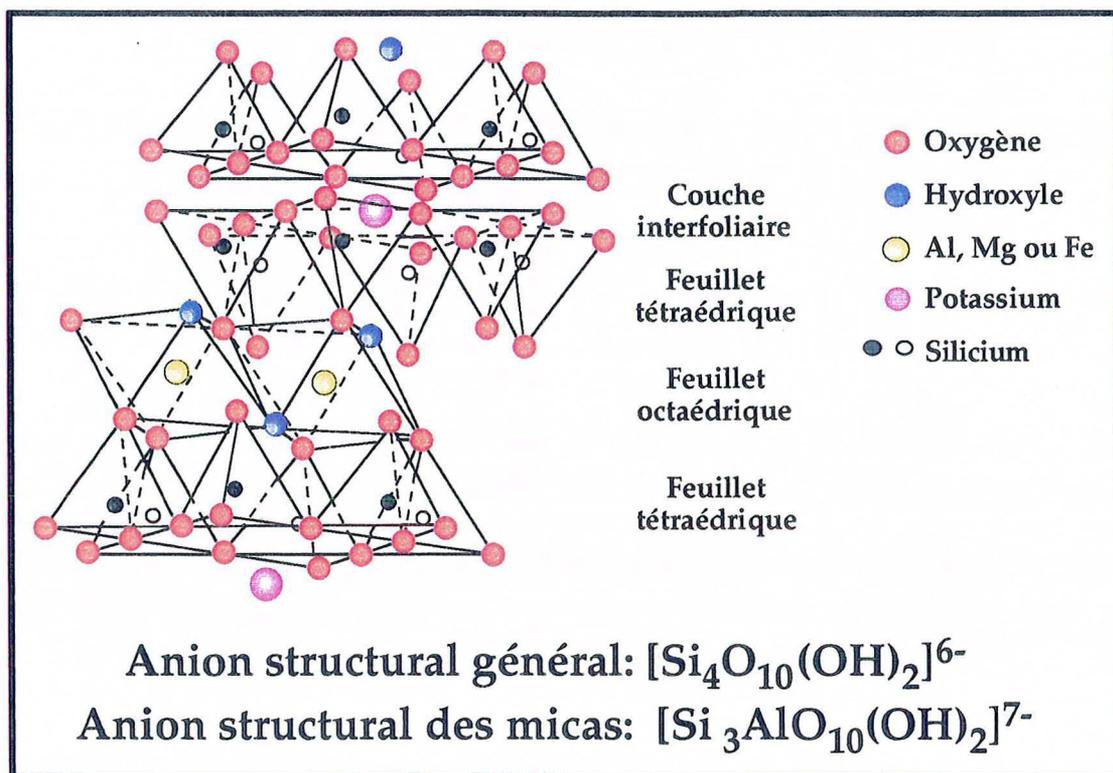


Figure IV.12 - Vue en perspective de la structure des micas trioctaédriques (d'après Grim, 1953).

Quand deux cations trivalents ( $\text{Al}^{3+}$  le plus souvent) suffisent à compenser les 6 charges négatives, une lacune octaédrique reste inoccupée: c'est le cas pour les micas dioctaédriques.

Quand trois cations bivalents ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  généralement) peuvent compenser ces 6 charges les trois lacunes sont occupées et on classe ces micas comme trioctaédriques.

Dans les micas, 1 Si / 4 est remplacé par 1 Al dans les plans tétraédriques. La charge négative supplémentaire est compensée par un ion monovalent ( $\text{K}^+$  généralement) en position interfoliaire, c'est à dire, entre deux feuillets successifs.

Dans les cas des dioctaédriques, la lacune vide aura un volume supérieur aux deux autres, entraînant une dissymétrie de la couche octaédrique.

La cohésion entre deux feuillets successifs est assurée par les liaisons du cation interfoliaire avec les  $\text{O}^{2-}$  basaux et les radicaux  $\text{OH}^-$  de ces deux feuillets. Les liaisons sont généralement faibles en raison de la taille du polyèdre de coordination autour du cation interfoliaire. Elles ne nuisent donc pas à la bonne qualité du clivage (001) caractéristique des phyllosilicates.

Le mode d'empilement des différents feuillets les uns par rapport aux autres définit le polytypisme. Etant donné la symétrie pseudo-sénaire des anneaux tétraédriques, les feuillets pourront admettre une rotation relative de  $k\pi/3$ , avec  $k=0, 1, 2, \dots$  sans qu'il y ait

modification de la forme des différents polyèdres de coordination: ce sont les polytypes.

Les polytypes plus fréquemment rencontrés sont:

- 1M (k = 0): symétrie monoclinique à 1 couche;
- 2M (k = 2 et 4 alternativement): symétrie monoclinique à 2 couches.

La phlogopite fait partie des micas trioctaédriques avec 3  $Mg^{2+}$  occupant les 3 lacunes octaédriques. Elle constitue, avec l'annite (3  $Fe^{2+}$ ), un pôle de la solution solide phlogopite --> annite, avec les termes intermédiaires constituant les biotites *s. l.* (micas ferro-magnésiens).

Le schéma structural des micas trioctaédriques, avec les différents paramètres de maille, est montré dans la figure IV.13.

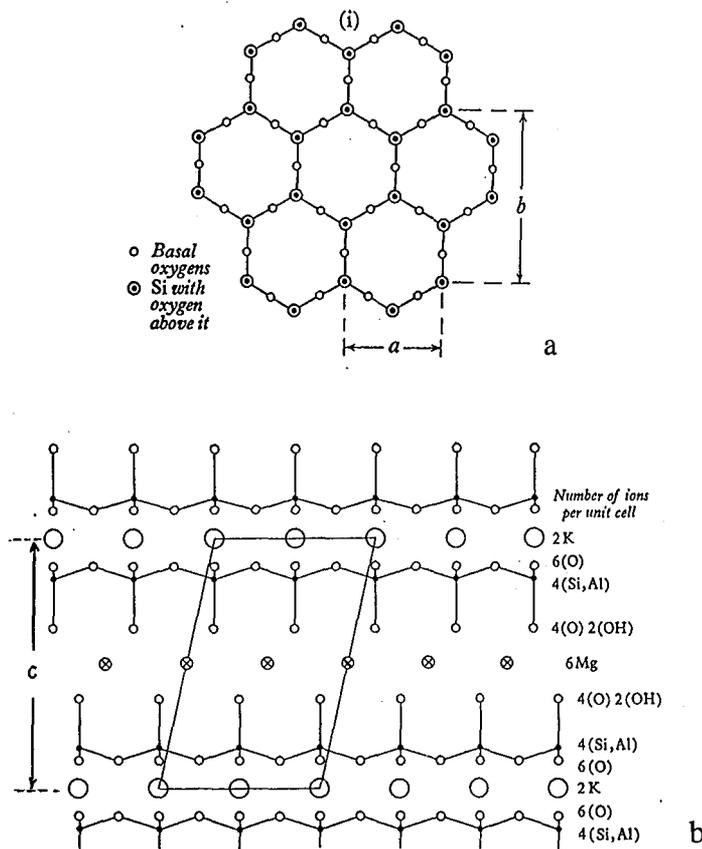


Figure IV.13 - La structure des micas. (a) plan de la couche tétraédrique ( $SiO_4$ ) avec les dimensions  $a$  et  $b$  de la maille; (b) la dimension  $c$  de la maille dans une vue le long de l'axe  $y$ . D'après Deer et al., 1963.

#### IV.10 - Les paramètres de maille des phlogopites de Carnaíba

Les données de diffractométrie des rayons X obtenues sur des monograins de phlogopites de Carnaíba montrent que ces micas peuvent se présenter soit avec une structure 1M soit avec une structure 2M. La détermination des paramètres de maille a été réalisée au Service Commun de Diffractométrie de Rayons X de l'Université Henri Poincaré de Nancy par le Professeur Y. Dusausoy.

Un monocristal de l'ordre de  $0.4\mu\text{m}$  est placé sur une tête goniométrique, elle même montée sur un diffractomètre à quatre cercles Nonius. Le rayonnement X est obtenu à l'aide d'une anode tournante à rayonnement  $K\alpha_1$  du Cuivre. Vingt cinq taches de diffraction sont enregistrées dans toute la sphère réciproque avec des angles  $\theta$  de Bragg compris entre  $15$  et  $20^\circ$ . Un affinement par moindres carrés à partir des données angulaires de 25 réflexions permet d'affiner les quatre paramètres de la maille monoclinique des minéraux 1M et 2M, à savoir  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et l'angle  $\beta$ , avec un écart type de l'ordre de  $5.10^{-3} \text{ \AA}$  sur les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  et  $0.05^\circ$  sur l'angle  $\beta$ .

Les paramètres de maille obtenus pour huit phlogopites de Carnaíba sont donnés dans le tableau IV.6.

Echant	$a$ (Å)	$\sigma a$	$b$ (Å)	$\sigma b$	$c$ (Å)	$\sigma c$	$\beta$ (°)	$\sigma \beta$	$V$ (Å <sup>3</sup> )
Bra-1	5.3156	0.0025	9.2075	0.0025	20.2715	0.0066	95.015	0.0321	988.345
Nt-7	5.3141	0.0022	9.2139	0.0040	10.1979	0.0068	99.978	0.0435	491.772
For-4	5.3104	0.0013	9.1872	0.0045	20.1681	0.0064	94.531	0.0226	980.43
Cab-10	5.3142	0.0024	9.2044	0.0025	10.216	0.0093	100.168	0.0545	491.85
Bod-6	5.3212	0.0044	9.2023	0.0065	20.1301	0.0510	94.983	0.1494	981.77
Ntv2	5.3036	0.0020	9.1806	0.0028	10.1794	0.0069	100.168	0.0491	487.855
Ntv4aa	5.2978	0.0019	9.1704	0.0022	10.1649	0.0028	100.111	0.0254	486.171
Ntv4b	5.2994	0.0044	9.1689	0.0060	10.1692	0.0052	100.200	0.0501	486.302

Tableau IV.6 - Paramètres de maille des phlogopites de Carnaíba.

#### IV.11 - Le rapport entre l'âge et le polytype pour les micas de Carnaíba

Grâce aux données des paramètres de maille pour huit échantillons de phlogopite de Carnaíba (tableau IV.6), nous avons mis en évidence l'existence de deux polytypes 1M et 2M. Nous avons testé l'influence du polytypisme sur la variation d'âge.

En prenant par exemple, la variation de l'âge en fonction de la substitution Al-Tschermak, tout en faisant la séparation des deux polytypes, il apparaît une bonne corrélation pour les micas 1M (figure IV.14). Par contre, la corrélation pour les micas 2M ne peut pas être définie avec trois points seulement; de nouvelles analyses sont nécessaires (figure IV.15).

Une bonne partie de l'argon radiogénique ainsi que le potassium dont il est issu sont localisés dans le site interfoliaire des micas. Dans le polytype 2M, le site interfoliaire est plus fermé que dans le polytype 1M, comme résultat d'une rotation tétraédrique plus élevée (J-L Robert, communication orale). Effectivement, les variations d'âge les plus faibles sont observées pour les échantillons du polytype 2M; ce qui correspond à un effet de rétention plus fort dans le site interfoliaire.

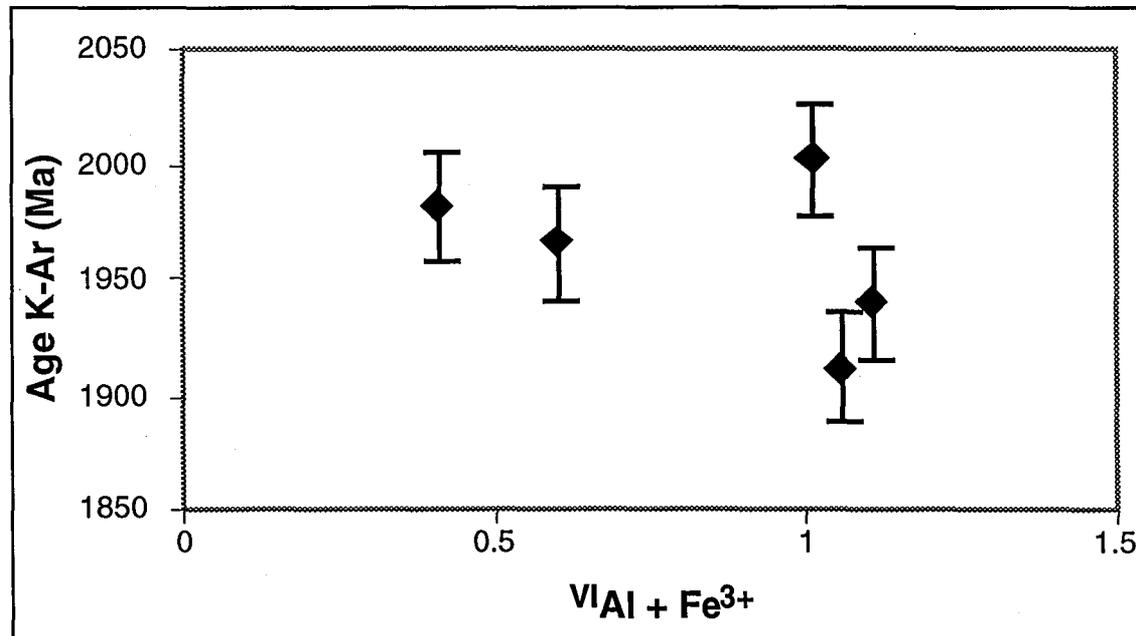


Figure IV.14 - La variation de l'âge K-Ar en fonction de la substitution Al-Tschermak pour les phlogopites 1M de Carnaíba.

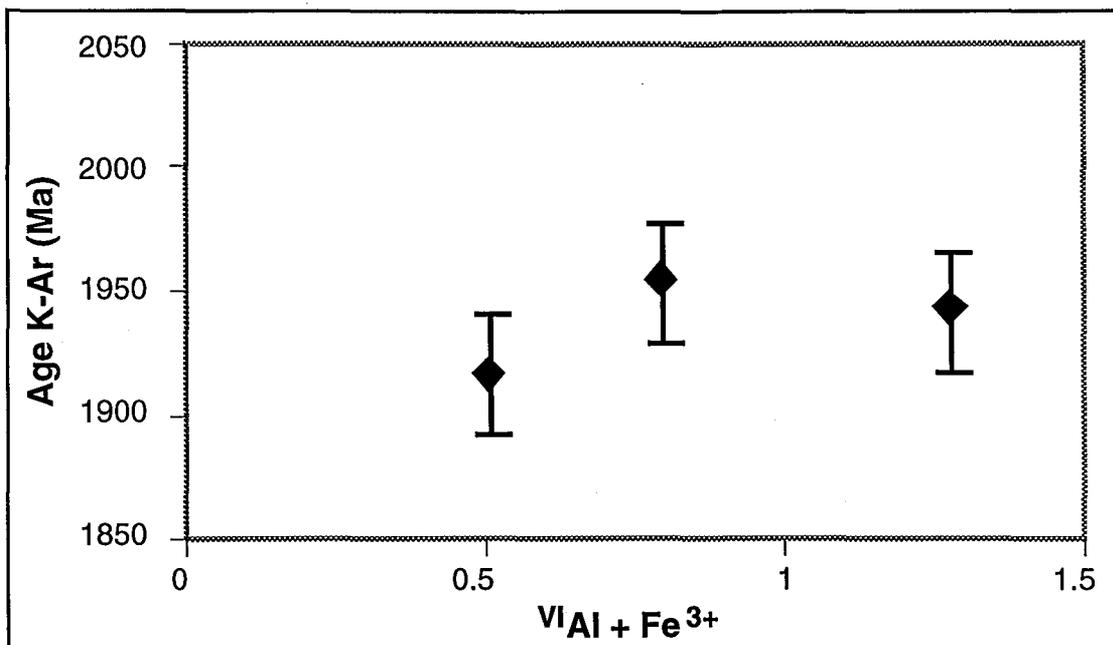


Figure IV.15 - La variation de l'âge K-Ar en fonction de la substitution Al-Tschermak pour les phlogopites 2M de Carnafba.

#### IV.12 - La localisation de l'argon dans la structure des micas

L'opinion selon laquelle la totalité de l'argon  $^{40}\text{Ar}$  dans les micas se trouve dans les sites interfoliaires, avec le potassium (le "parent" radioactif), est assez répandue. Si cela est vrai, on peut s'attendre à un départ très facile de l'argon, ce qui n'est pas le cas; pendant les expériences de libération sous vide, l'argon est expulsé des minéraux à des températures élevées.

La désintégration du  $^{40}\text{K}$  en  $^{40}\text{Ar}$  par capture électronique se produit avec l'émission d'un rayonnement gamma de 1.46 MeV, responsable d'une énergie de 28 eV communiquée à l'atome de  $^{40}\text{Ar}$  (le "fils" radiogénique). D'après Brandt et Voronovskiy (1967), cette énergie permettrait l'insertion d'une partie des atomes de  $^{40}\text{Ar}$  dans le feuillet élémentaire des micas.

Toutefois, la présence de l'argon dans le feuillet élémentaire des micas a été contestée par Sardarov (1961, in Mitchell et al., 1988). Cet auteur indique qu'une structure de mica parfaite ne possède pas d'espaces inter-atomiques assez larges pour laisser passer l'argon sans une importante déformation.

Le parallélisme entre le départ de l'argon et de l'eau, déjà montré par Zimmermann (1972) et confirmé plus loin dans le présent travail (voir chapitre V), ainsi que le comportement similaire de la diffusion des molécules d'eau et de celles des gaz nobles,

notamment de l'argon (Zhang et al., 1991; Zhang & Xu, 1995), suggèrent que l'argon se trouve en partie dans le réseau des micas et pas uniquement dans les sites interfoliaires avec le potassium.

Les spectres d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  plats, obtenus sur des biotites non perturbées, semblent constituer un argument en faveur de la présence de l'argon dans les sites interfoliaires avec le potassium, puisqu'il y a synchronisme entre la libération de ces deux éléments. Cependant, lors de l'irradiation des minéraux par bombardement neutronique (et la conséquente formation de  $^{39}\text{Ar}$  à partir du  $^{39}\text{K}$ ), l'énergie reçue par ceux-ci ( $> 300$  keV) est suffisante pour perturber la structure. En fait, les énergies des liaisons chimiques les plus fortes dans les micas (O-Al et O-Si) sont entre  $\sim 5$  et  $\sim 8$  eV (Kerr & Trotman-Dickenson, 1981). Avec l'irradiation certains éléments comme le  $\text{Fe}^{55}$  ( $T=2.6$  ans) deviennent radioactifs (Dalrymple et al., 1981), la distribution des ions dans la structure du minéral peut devenir aléatoire et l'argon  $^{39}$  pourrait aussi se fixer dans les feuillets (Mitchell et al., 1988). Ceci pourrait expliquer pourquoi l'argon  $^{40}$  peut être libéré en même temps que le potassium devenu  $^{39}\text{Ar}$ .



*Chapitre V*

*ETUDE DE LA DIFFUSION DE L'EAU ET DE  
L'ARGON DANS LES PHLOGOPITITES DE  
CARNAIBA*



### *Etude de la diffusion de l'eau et de l'argon dans les phlogopitites de Carnafba*

#### *V.1 - La déshydratation des micas*

Parmi les premiers travaux qui supposent que la diffusion de l'argon peut être influencée par la déshydratation, on trouve ceux de Reynolds (1957) et Evernden et al. (1960). Ils ont émis cette hypothèse à partir du fait que la perte des ions  $\text{OH}^-$  des minéraux hydratés constitue une transformation de la maille. D'après Zimmermann (1972), l'augmentation des paramètres de maille qui survient à la température de déshydratation des micas correspondrait à la dilatation de la couche octaédrique et à la migration des ions oxygènes, laissés libres par le départ des ions  $\text{OH}^-$  sous forme de  $\text{H}_2\text{O}$  dans les sites octaédriques inoccupés.

Le rapport entre la libération de l'eau de constitution et celle de l'argon radiogénique est confirmée par plusieurs articles (notamment Amirkhanov et al., 1960 et Brandt & Voronovskij, 1964). Ces auteurs ont constaté que l'eau et l'argon s'échappent en même temps d'un échantillon de phlogopite, et que les processus de libération sont reliés à d'autres phénomènes physiques qui apparaissent sous l'influence de la température, comme par exemple la dilatation de la couche octaédrique citée plus haut.

Nous avons étudié la libération des fluides de quatre phlogopites de Carnafba (For-4, Bod-6, Nt-7, Cab-10) et de deux micas standards (la phlogopite de Madagascar, Mica-Mg et la biotite de Razès Mica-Fe). Ces analyses sont effectuées sous vide, au moyen d'un spectromètre de masse quadrupolaire Balzers QMG 420 (Zimmermann et al., 1995a et 1995b). Les taux de libération de chaque fluide sont donnés par les analyses par chauffage en continu tandis que la composition de la phase fluide est obtenue avec les analyses par chauffage en paliers de température (douze paliers de  $100^\circ\text{C}$  à  $1200^\circ\text{C}$ ).

Les courbes de libération continue de l'eau qui résultent de l'analyse par chauffage en continu montrent deux maxima (figure V.1): le premier, autour de  $350^\circ\text{C}$ , correspond à la désorption de l'eau piégée dans le site interfoliaire du mica (l'eau interfoliaire); le deuxième, compris entre  $860^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$  selon l'échantillon, correspond à la libération de l'eau liée sous forme d'ions  $\text{OH}^-$  (l'eau structurale). Le premier pic se trouve approximativement à la même température pour les quatre phlogopites de Carnafba; pour le second pic, la température (de libération de l'eau liée) la plus basse correspond à la

valeur XFe la plus élevée (courbe Bod-6) et révèle la relation existante entre la teneur en Fe (ou en Mg) et la libération de l'eau structurale.

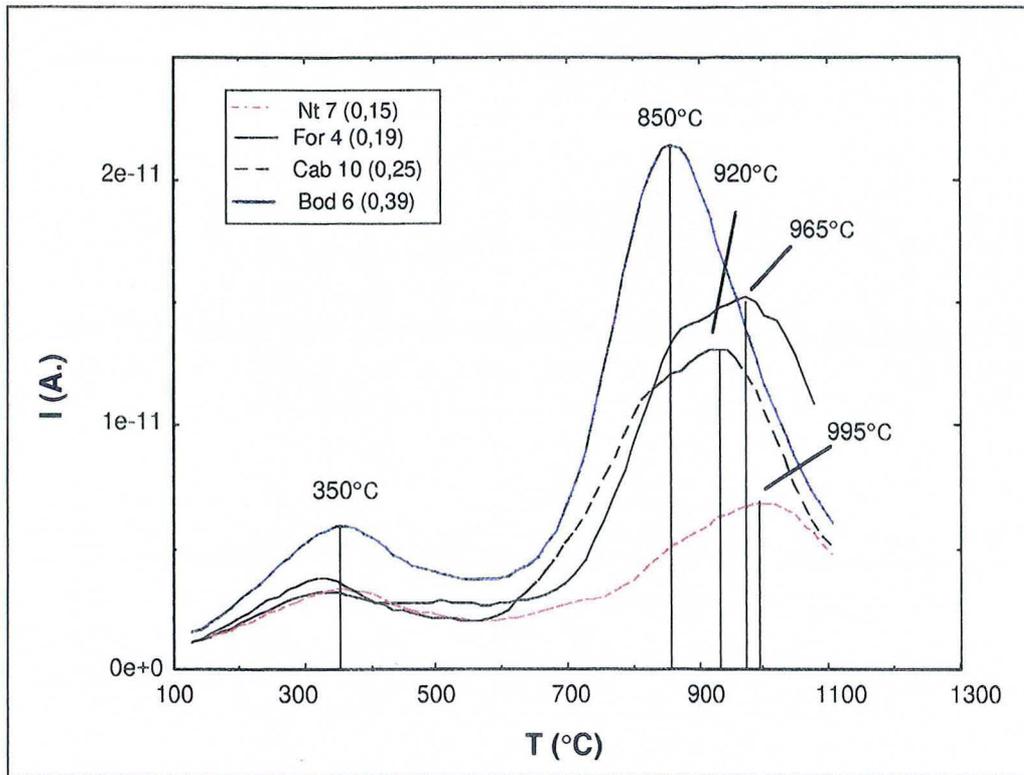


Figure V.1 - Libération de l'eau par chauffage en continu et pompage permanent de la cellule du quadrupole pour les phlogopites de Carnaíba: courbes dérivées. Les valeurs entre parenthèses correspondent à la fraction d'annite.

Cette relation est corroborée par les résultats obtenus pour la libération de l'eau par chauffage incremental, effectuées pour trois phlogopites de Carnaíba (courbes cumulées, figure V.2). Les histogrammes de libération des fluides (figures V.3a, b, c et d) confirment la forte corrélation existante entre les teneurs en Fe et en hydrogène. Ces analyses, qui servent à déterminer la composition qualitative et quantitative de la phase fluide libérée à chaque palier, montrent que les fluides principaux sont H<sub>2</sub>O (50 à 70%), H<sub>2</sub> (23 à 40%), CO<sub>2</sub> (3 à 6,4%), N<sub>2</sub> (0,6 à 0,8%), CO (<0,9%), CH<sub>4</sub> (<0,4%), composés organiques (<0,06%), He (<0,02%) et Ar (<0,01%).

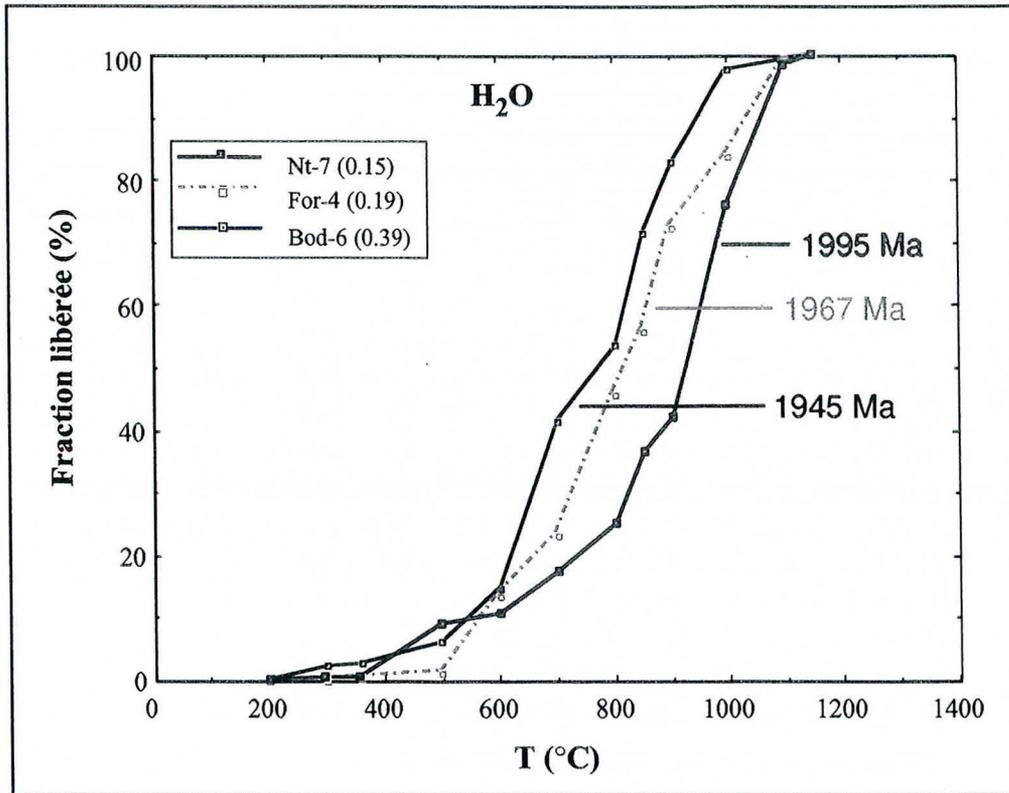
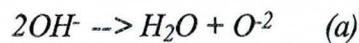
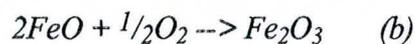


Figure V.2 - Libération de l'eau par chauffage en paliers dans les phlogopites de Carnaíba: courbes cumulées. Les valeurs entre parenthèses correspondent à la fraction d'annite; âges plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .

Nous avons observé que les échantillons les plus riches en fer libèrent le moins d'eau et le plus d'hydrogène. On sait que l'eau appartenant au réseau se présente sous la forme d'ions  $\text{OH}^-$  situés de part et d'autre des couches octaédriques. Dès l'instant où ces ions acquièrent une énergie additionnelle appropriée, ils abandonnent leurs positions structurales et se réajustent sous forme de molécules d'eau, selon la réaction suivante:



L'eau et l'oxygène résultantes de cette réaction oxydent le fer bivalent en fer trivalent et libèrent l'hydrogène, conformément les réactions ci-dessous:



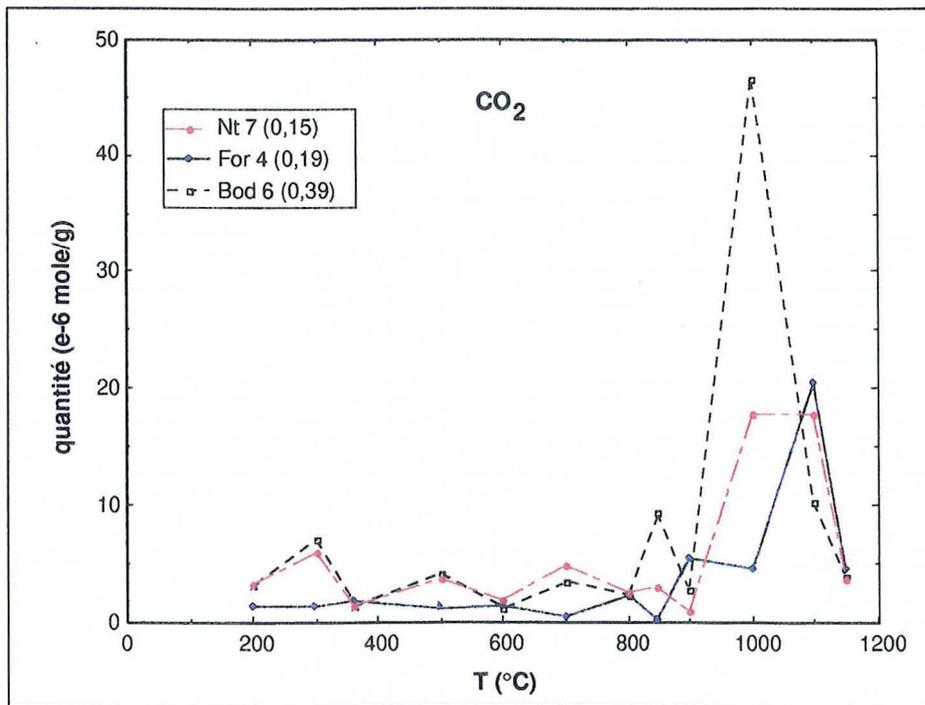


Figure V.3(a) - Libération du CO<sub>2</sub> par chauffage par paliers pour les phlogopites de Carnaíba. Les valeurs entre parenthèses correspondent à la fraction d'annite.

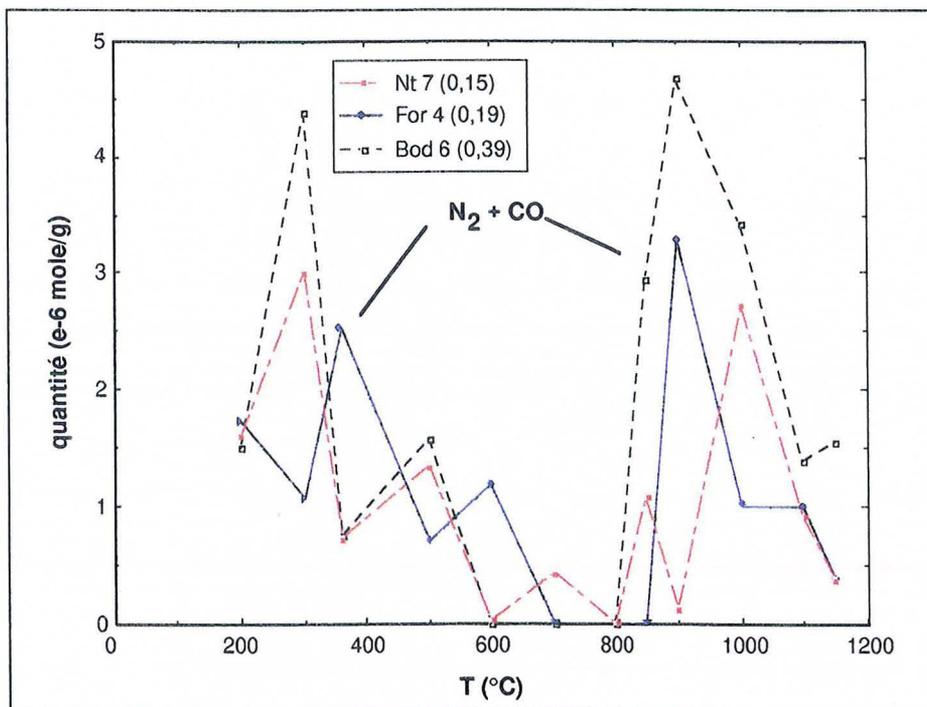


Figure V.3(b) - Libération de N<sub>2</sub> + CO par chauffage par paliers pour les phlogopites de Carnaíba. Les valeurs entre parenthèses correspondent à la fraction d'annite.

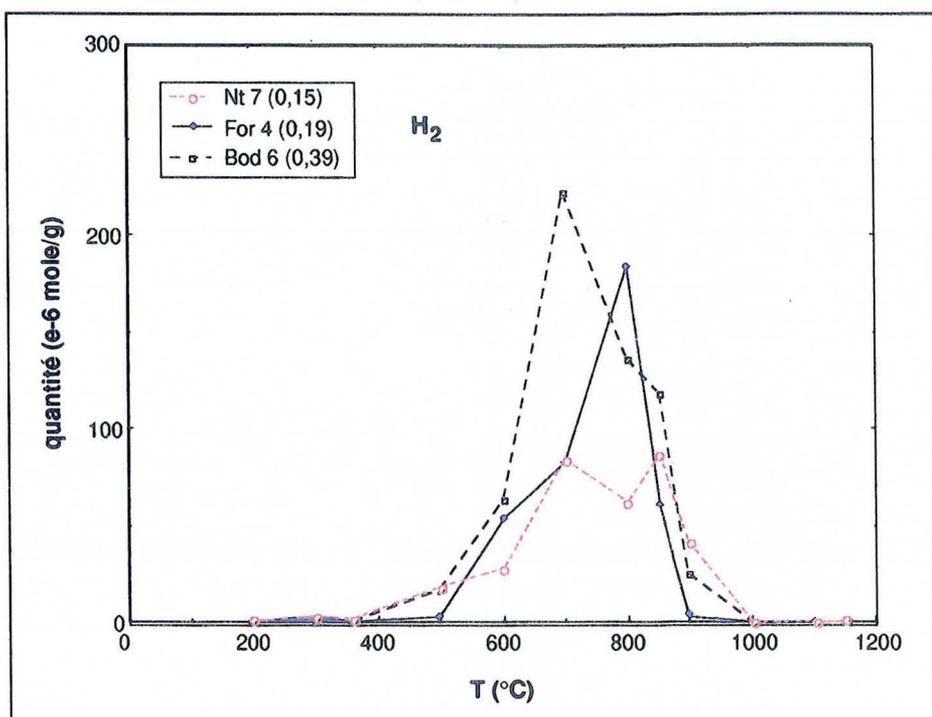


Figure V.3(c) - Libération de H<sub>2</sub> par chauffage par paliers pour les phlogopites de Carnaíba. Les valeurs entre parenthèses correspondent à la fraction d'annite.

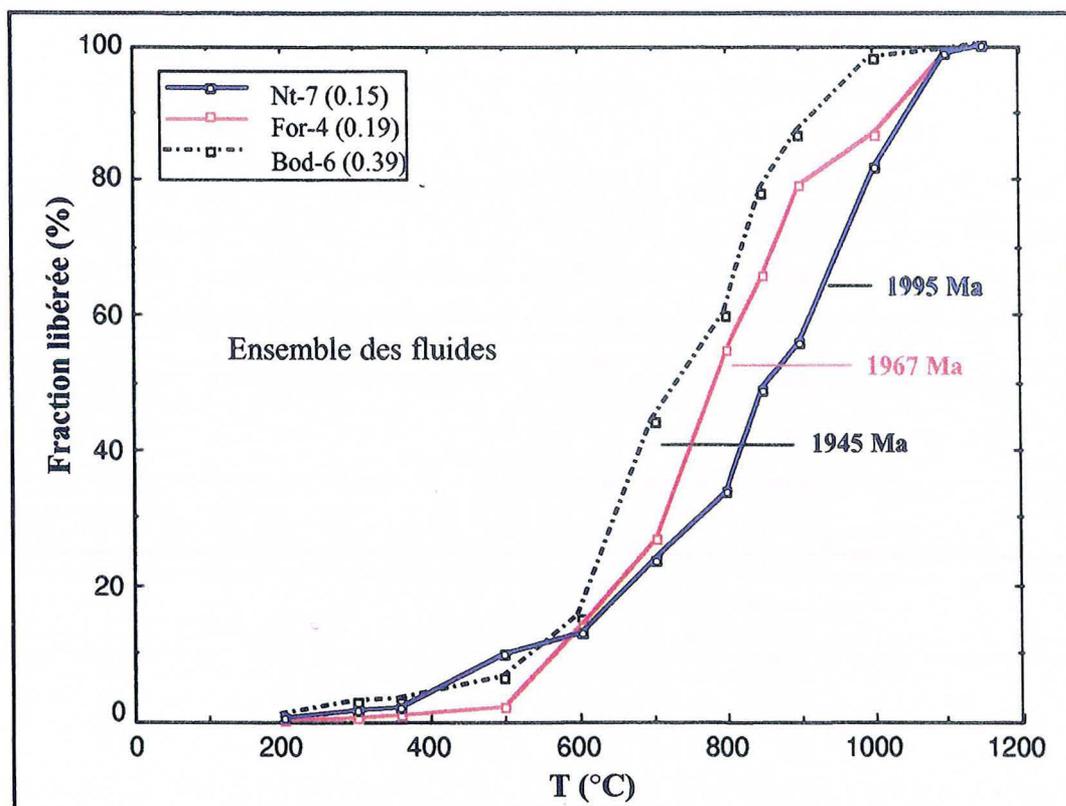
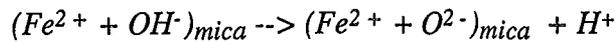
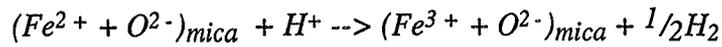


Figure V.3(d) - Libération de l'ensemble des fluides par chauffage par paliers des phlogopites de Carnaíba: courbes cumulées. Les valeurs entre parenthèses correspondent à la fraction d'annite; âges plateau <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar.

D'après Rancourt et al. (1993) la réaction d'oxydation se passe en deux étapes, d'abord avec la dissociation d'un groupe  $\text{OH}^-$  qui crée un proton interstitiel:



puis, avec le déplacement d'un électron à partir de  $\text{Fe}^{2+}$  vers le proton interstitiel:



Ainsi, il apparaît que l'hydrogène libéré pendant les analyses ne représente pas un gaz piégé dans la structure, ni issu de la dissociation des hydrocarbures (qui sont très peu présents dans ces phlogopites). Vraisemblablement cet hydrogène est le résultat de l'oxydation du fer par l'eau pendant l'étuvage sous vide des minéraux (Zimmermann et al., 1996).

Cette idée est renforcée par l'étroite relation trouvée entre les teneurs (en %) de l'eau de constitution mesurés en chimie et ceux de  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$  mesurés au spectromètre quadrupolaire (fig. V.4).

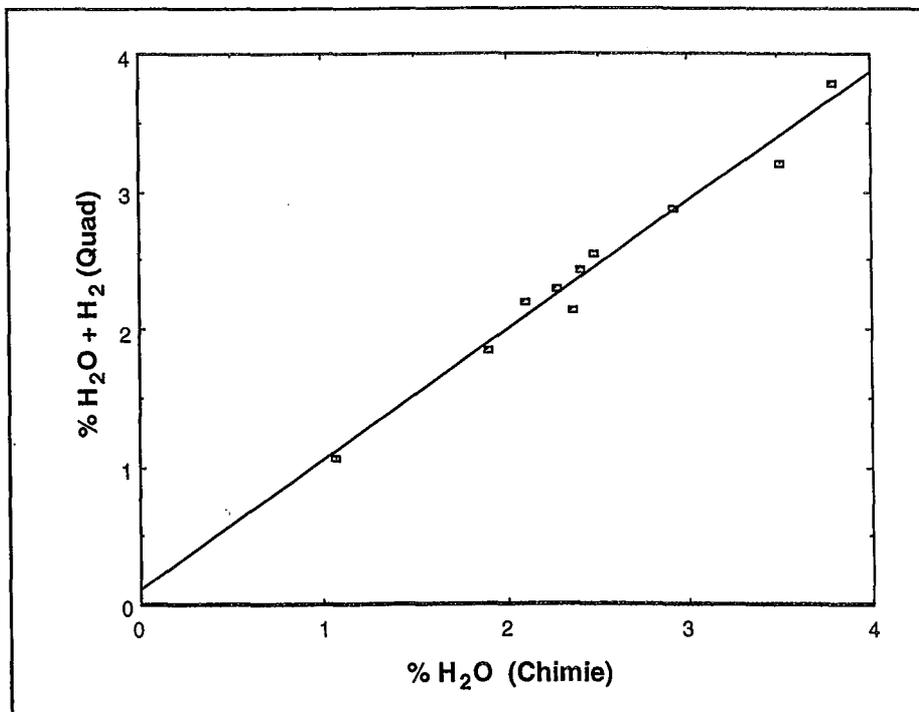


Figure V.4 - Relation entre les teneurs en  $\text{H}_2\text{O}$  mesurés en chimie et les teneurs en  $(\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2)$  mesurés au spectromètre quadrupolaire pour les phlogopites de Carnafba, (teneurs en poids %).

En outre, la relation existante entre le  $H_2$  libéré et le  $X_{Fe}$  de plusieurs échantillons est donnée dans la figure V.5. Le même type de corrélation a été trouvé par Sanz et al. (1983) sur des échantillons de biotite lors d'analyses effectuées à l'air et sous vide combinant l'infrarouge et la spectroscopie Mössbauer.

Ce type de réaction (oxydation du fer) peut intervenir lors des analyses des isotopes de l'hydrogène. Ainsi, l'hydrogène résultant de l'oxydation du fer par l'eau peut s'associer au fluor (dans le cas de micas fluorés) et doit être pris en compte dans le calcul final des isotopes (avec l'eau).

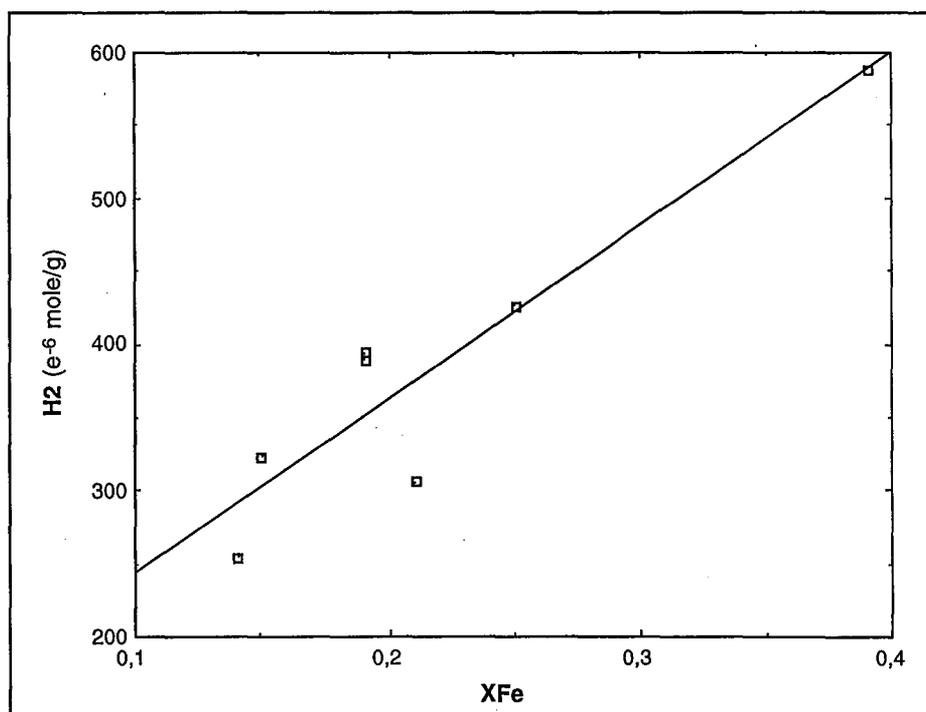


Figure V.5 - Relation entre la quantité d'hydrogène libéré (mesurée au spectromètre quadrupolaire) et la fraction d'annite dans les phlogopites de Carnaíba.

## V.2 - Le phénomène de diffusion dans les solides

La diffusion est définie comme un processus de transfert de matière d'une partie à une autre d'un système à la suite de mouvements moléculaires désordonnés. Chaque atome ou molécule se déplace indépendamment des autres, d'une façon purement désordonnée et la matière en diffusion se transfère graduellement des régions de haute concentration vers les régions de basse concentration. Ainsi, la diffusion est un processus

irréversible qui tend à atténuer et éventuellement annuler les différences dans la concentration des molécules qui diffusent.

Les gaz radiogéniques comme l'hélium et l'argon diffusent facilement. Suivant leur taille et les énergies auxquelles ils sont soumis, ces gaz peuvent circuler à travers les interstices et les sites vacants des réseaux puis s'échapper en empruntant des fissures et autres défauts des structures (Zimmermann, 1970).

En géologie, la diffusion est un des nombreux processus physiques qui requière une consommation d'énergie thermique pour franchir un état énergétique; c'est un processus "*thermiquement activé*".

Les modèles mathématiques qui décrivent la diffusion moléculaire sont essentiellement les mêmes qui décrivent le transfert de chaleur, soit par conduction soit par diffusion d'énergie thermique. Fick (1855, *in* McDougall et Harrison, 1988) a montré cette analogie et a fourni la base théorique pour la diffusion en adaptant l'Équation de Conduction de Chaleur de Fourier (Fourier, 1822, *in* McDougall et Harrison, 1988) au flux de masse. Ainsi, la diffusion dans une substance complètement isotrope est décrite par la **première loi de Fick** :

$$F = -D \left( \frac{\partial C}{\partial X} \right)$$

où

$F$  représente le taux de transfert de la substance que diffuse par unité de surface;

$D$  est une constante appelée le **coefficient de diffusion** pour un élément donné dans le cristal concerné (à une température  $T$  donnée) et désigne la facilité du transfert;

$\partial C / \partial X$  représente le gradient (ou l'écart) de concentration selon la direction  $X$ .

Le signe négatif indique que le transfert de molécules s'effectue vers la concentration la plus petite (Dalrymple et Lanphere, 1969).

La variation de la concentration avec le temps est exprimée par l'équation de la **seconde loi de Fick**:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \right)$$

valable seulement dans un système où  $D$  est constant et où le gradient de concentration se situe dans la direction  $X$  (ou dans une seule direction). Cette représentation est modifiée lorsqu'il s'agit d'autres géométries (sphérique ou cylindrique, par exemple). Les calculs théoriques pour la diffusion dans un plan ou dans un milieu semi-infini s'appuient sur les méthodes de séparation des variables et sur la transformée de Laplace. Les données ainsi

obtenues servent de base à l'étude de la diffusion dans des modèles à géométries différentes: sphérique, cylindrique et rectangulaire. Ces calculs sont détaillées dans un chapitre de l'ouvrage de McDougall & Harrison (1988) et ne feront pas objet de discussion dans le présent travail.

### V.3 - La diffusion de l'argon et la notion de température de fermeture (ou de blocage)

L'âge d'un minéral ou roche calculé à partir de l'accumulation de produits radiogéniques correspond à l'instant où le produit radiogénique complètement mobile devient immobile et fixé dans le minéral ou roche. Cet instant, que l'on croyait correspondre à la cristallisation du minéral (ou de la roche) ou à la recristallisation pendant le métamorphisme, est en fait lié à la température de fermeture du minéral pour l'élément en question (dans notre cas, l'argon). Cette température de fermeture peut être bien en dessous de la température de cristallisation (Dodson, 1973).

Quand le minéral est chauffé, l'argon radiogénique piégé peut s'échapper par diffusion dans l'espace intergranulaire. Ainsi, les mesures d'âge par les méthodes K-Ar et  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  peuvent être utilisées non seulement pour déterminer l'âge, mais aussi pour évaluer quelques paramètres physiques liés à la diffusion de l'argon. L'objectif d'une telle étude, appelée "thermochronométrie des isotopes de l'argon" (Berger & York, 1981), est la détermination des températures de fermeture des minéraux d'une roche pour l'élément radiogénique.

La plus grande partie des processus de diffusion dépend de la température. La relation entre le coefficient de diffusion  $D$  (en  $\text{cm}^2/\text{sec}$ ) et la température  $T$  (en  $^\circ\text{K}$ ) est donnée par l'équation d'Arrhenius:

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}$$

où

$D$  est le coefficient de diffusion,

$D_0$  est le facteur de fréquence ( $D$  à  $T$  infinie, en  $\text{cm}^2/\text{sec}$ ),

$R$  est la constante des gaz (1,987 cal/deg/mol),

$T$  est la température en  $^\circ\text{K}$ ;

$E$  correspond à l'énergie d'activation pour le processus de diffusion (en kcal/mol).

L'expression logarithmique de l'équation d'Arrhenius correspond à une droite:

$$\ln D = \ln D_0 - \left(\frac{E}{RT}\right)$$

Les valeurs numériques des coefficients de diffusion calculés à partir de données de libération d'argon par paliers de température donnent une série de points définissant une droite de coordonnées  $\ln D$  (y) et  $1/T$  (x) (ou  $10^3/T$ , si l'on veut rendre l'énergie d'activation  $E$ , exprimé en kcal/mol, compatible avec la constante des gaz  $R$ , exprimé en cal/deg/mol).

L'énergie d'activation  $E$  est proportionnelle à la pente  $m$  de la droite:  $E=mR$ .

Le facteur de fréquence  $\ln D_0$  est représenté par l'ordonnée à l'origine.

Dodson (1973) a introduit une constante de temps,  $\tau$ , qui représente le temps nécessaire pour que  $D$  diminue d'un facteur 10 (ce qui correspond à une réduction de 37% de sa valeur précédente). Ainsi,

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{E}{RT_0} - \frac{t}{\tau}\right)}$$

$$D = D(0) e^{-\frac{t}{\tau}}$$

où

$D(0)$  est le coefficient de diffusion, et

$T_0$  est la température initiale à  $t = 0$ .

A partir de cette équation Dodson (1973) a dérivé la relation suivante:

$$\frac{E}{RT_c} = \ln\left(\frac{AtD_0}{a^2}\right)$$

où

$a$  (en  $\text{cm}^2$ ) est le rayon du grain à partir duquel l'argon diffuse, et

$A$  est une constante numérique dépendant de la géométrie du solide (ici, le grain), soit: 55 pour la diffusion radiale dans une sphère, 27 pour la diffusion radiale dans un cylindre et 8,7 pour la diffusion perpendiculaire à un plan.

Cette relation, utilisée pour l'obtention de la "température de fermeture" (en anglais: closure temperature,  $T_c$ ), suppose que cette température soit indépendante de la température initiale.

La valeur de  $T_c$  est donnée par la relation suivante:

$$T_c = \frac{(E/R)}{\ln\left(\frac{ART_c^2 D_0 / a^2}{E(dT/dt)}\right)}$$

Cette équation est implicite en  $T_c$ , et on lui associe une méthode d'itérations successives avec une  $T_{c0}$  fixée (à une valeur raisonnable) et insérée dans l'argument du logarithme jusqu'à la convergence de la boucle (McDougall et Harrison, 1988).

Une attention spéciale doit être donnée à la détermination des températures de blocage obtenues à partir des expérimentations sous-vide, qui comportent des processus physiques "non-Arrhenius", comme c'est le cas pour le présent travail. Les processus impliqués dans ce type d'expérimentation sont très différents des processus géologiques naturels (Villa et Puxeddu, 1994) et peuvent mener à des histoires thermiques incorrectes.

#### ***V.4 - L'étude de la diffusion de l'argon dans les phlogopites de Carnaíba***

Nous avons procédé à des analyses sous vide par paliers de température pour mesurer la libération d'argon sur quatre phlogopites de Carnaíba et sur deux micas utilisés comme standards internes dans le Laboratoire de Géochronologie du CRPG (Mica-Mg et Mica-Fe).

Les analyses ont été effectuées au moyen du spectromètre de masse THN205 (voir chapitre II pour la méthodologie) et pour chaque échantillon l'argon libéré est dosé sur 11 paliers de température. Les résultats de ces analyses sont montrés dans le tableau V.1 ainsi que sur la figure V.6.

La durée de chaque étape est contrôlée par la fin de la libération des gaz (indiqué par la jauge pirani), et se situe entre 30 et 60 minutes.

Les résultats des analyses par paliers montrent que les températures de libération de l'argon des différentes phlogopites étudiées varient avec leur teneur en annite. La figure V.6 montre que l'échantillon le plus riche en fer est le premier à perdre son argon, et que le plus riche en Mg libère son argon à des températures plus élevées. La relation pour les deux termes intermédiaires est moins nette.

Tout en sachant que les phénomènes de libération de l'argon ne suivent pas strictement la loi d'Arrhenius, nous avons cependant procédé à des calculs de paramètres de diffusion pour les six micas analysés, à partir de cette loi.

Pour ces calculs nous avons envisagé une géométrie cylindrique, en utilisant la méthode de Crank (1975) pour un transport radial, perpendiculaire à l'axe infini d'un cylindre (le modèle du "cylindre infini").

Giletti (1973) et Harrison et al. (1985) ont considéré que le modèle du cylindre infini peut caractériser le mieux la diffusion de l'argon dans les micas. En effet, en tenant compte de la taille de l'argon ( $r=1.65\text{\AA}$ ), il est logique de penser qu'il diffuse préférentiellement le long du plan 001; il en résulte que le modèle du cylindre infini semble le plus adéquat pour étudier la diffusion de l'argon dans les micas.

De plus, comme la structure des micas est fortement anisotrope, il est probable que la diffusion ne soit pas un processus isotrope; par conséquent, le modèle de diffusion radiale dans une sphère ne semble pas approprié.

Les données sur les caractéristiques de la diffusion sont exprimés en termes de  $\log D_{(t)}$  et placés dans un diagramme "d'Arrhenius" avec  $\log D_{(t)}$  en fonction de  $1000/T$  ( $T$  en °K).

A partir de ces "droites" on peut obtenir la valeur de l'énergie d'activation  $E$  ( $E=mR$ , où  $m$  est la pente de la droite et  $R$  est la constante des gaz) et la valeur du facteur de fréquence  $D_0$  ( $\text{Log } D_0 = \text{ordonnée à l'origine}$ ).

L'énergie d'activation constitue un très bon indicateur de la capacité d'un minéral à retenir son argon radiogénique.

Les données obtenues concernant la diffusion sont présentés dans les figures V.7 à V.12.

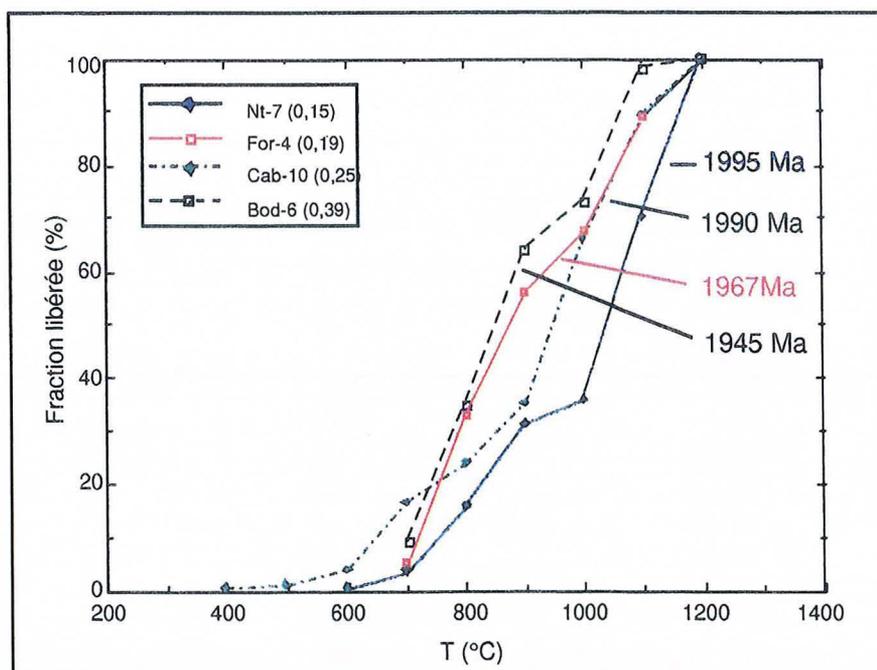


Figure V.6 - Courbes intégrées montrant la libération d'argon en fonction de la température. La valeur entre parenthèses correspond à la teneur en annite; âges plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .

Nt-7		
Palier	Températures (°C)	Ar <sup>40</sup> radiogénique 10 <sup>-6</sup> mole/g
3	600	0.134994E+00
4	700	0.794016E+00
5	750	0.214975E+01
6	800	0.111138E+01
7	850	0.295319E+01
8	900	0.117892E+01
9	1000	0.121139E+01
10	1100	0.924882E+01
11	1200	0.803433E+01
For-4		
Palier	Températures (°C)	Ar <sup>40</sup> radiogénique 10 <sup>-6</sup> mole/g
4	700	0.145127E+01
5	750	0.457983E+01
6	800	0.391903E+01
7	850	0.500673E+01
8	900	0.209106E+01
9	1000	0.342153E+01
10	1100	0.642611E+01
11	1200	0.346326E+01
Cab-10		
Palier	Températures (°C)	Ar <sup>40</sup> radiogénique 10 <sup>-6</sup> mole/g
1	400	0.634427E-01
2	500	0.871473E-01
3	600	0.582509E+00
4	700	0.239529E+01
5	750	0.738364E+00
6	800	0.660737E+00
7	850	0.148346E+01
8	900	0.754891E+00
9	1000	0.597031E+01
10	1100	0.448773E+01
11	1200	0.210847E+01
Bod-6		
Palier	Températures (°C)	Ar <sup>40</sup> radiogénique 10 <sup>-6</sup> mole/g
4	700	0.259447E+00
5	750	0.542736E+01
6	800	0.178866E+01
7	850	0.539329E+01
8	900	0.276153E+01
9	1000	0.260642E+01
10	1100	0.702371E+01
11	1200	0.435925E+01

Tableau V.1 - L'argon radiogénique déterminé par paliers de température.

#### V.4.1- La géométrie du cylindre infini: la solution de Crank (1975)

A partir des données obtenues avec les analyses par paliers de température nous avons calculé les coefficients de diffusion pour les échantillons For-4, Bod-6, Nt-7, Cab-10, Mica-Mg et Mica-Fe.

L'équation utilisée est :

$$f \cong \frac{4}{\pi^{1/2}} \left( \frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} - \frac{Dt}{a^2} - \frac{1}{3\pi^{1/2}} \left( \frac{Dt}{a^2} \right)^{3/2} \quad (a)$$

où

$f$  est la fraction des gaz perdu à chaque palier;

$D$  est le coefficient de diffusion;

$t$  représente la durée du palier (en secondes), et

$a$  est le rayon du grain à partir duquel l'argon diffuse.

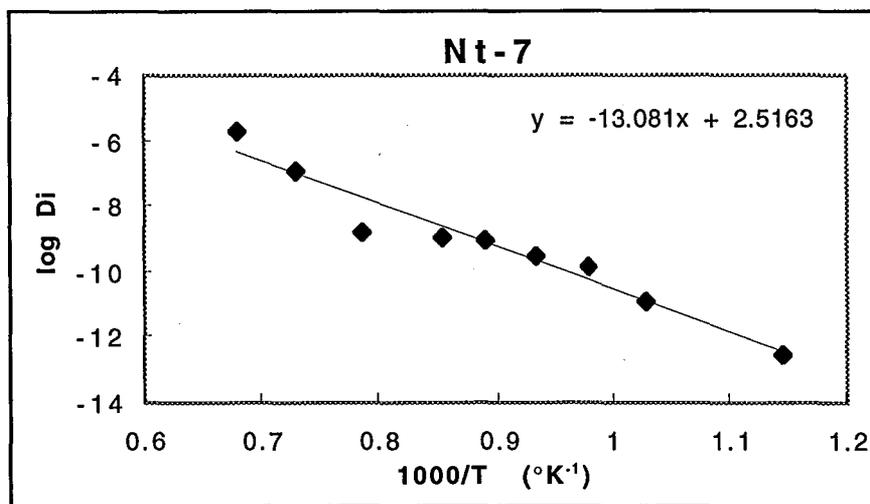
Les résultats des expérimentations et les coefficients de diffusion calculés avec l'équation (a) sont donnés dans les figures V.8-13, ainsi que les diagrammes "d'Arrhenius" correspondants.

Pour la majeure partie des échantillons étudiés les droites de régression linéaires ont été construites en éliminant quelques points qui correspondent à des paliers où la quantité d'argon libéré n'atteint pas les 10%. Nous avons fait le choix d'une seule droite de corrélation bien qu'en toute rigueur on pourrait en envisager deux, correspondant aux sites de l'argon dans la structure des phlogopites.

Les valeurs de  $E$  sont obtenues en multipliant la pente  $m$  pour  $R$  (la constante des gaz = 1.987cal/deg/mol) et pour 2,3 (pour être homogène avec les logarithmes népériens utilisés dans le programme de calcul, voir annexe II). Les résultats obtenus sont bien corrélés avec les âges et les teneurs en annite des échantillons.

Nt-7						
$^{40}\text{Ar}^*$ ( $10^{-6}$ mol/g)	Q(i)	F(i)	D(i)*E+6 ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )	1000/T ( $^{\circ}\text{K}^{-1}$ )	log(Di) ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )	dt (sec)
0.13499	0.005	0.005	0.00000028	1.1455	-12.558	1800
0.79402	0.0296	0.0346	0.00001327	1.0277	-10.877	1800
2.14975	0.0802	0.1148	0.00015065	0.9775	-9.822	1800
1.11138	0.0414	0.1563	0.00028403	0.932	-9.547	1800
2.95319	0.1101	0.2664	0.0008674	0.8905	-9.062	1800
1.17892	0.044	0.3103	0.00120219	0.8525	-8.92	1800
1.21139	0.0452	0.3555	0.00161307	0.7855	-8.792	1800
9.24882	0.3449	0.7004	0.11680619	0.7283	-6.933	1800
8.03433	0.2996	1	1.87354541	0.6789	-5.727	1800

(a)



(b)

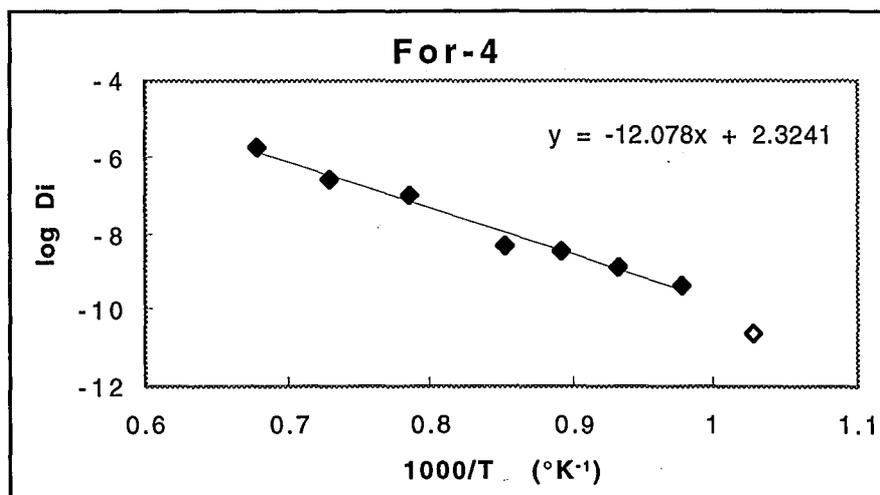
Figure V.7 - (a) données de diffusion de l'argon pour l'échantillon Nt-7, modèle du cylindre infini (Crank, 1975).

(b) données pour la diffusion de l'argon dans la phlogopite Nt-7. La valeur pour l'énergie d'activation (E) est de 60.26 kcal/mole.

**For-4**

$^{40}\text{Ar}^*$ ( $10^{-6}$ mol/g)	Q(i)	F(i)	D(i)*E+6 ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )	1000/T ( $^{\circ}\text{K}^{-1}$ )	log(Di) ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )	dt (sec)
1.45127	0.0478	0.0478	0.00002541	1.0277	-10.595	1800
4.57983	0.1509	0.1987	0.00046777	0.9775	-9.33	1800
3.91903	0.1291	0.3278	0.00135229	0.932	-8.869	1800
5.00673	0.1649	0.4927	0.00333146	0.8905	-8.477	1800
2.09106	0.0689	0.5615	0.00450493	0.8525	-8.346	1800
3.42153	0.1127	0.6743	0.10513671	0.7855	-6.978	1800
6.42611	0.2117	0.8859	0.25146174	0.7283	-6.6	1800
3.46326	0.1141	1	1.87354541	0.6789	-5.727	1800

(a)



(b)

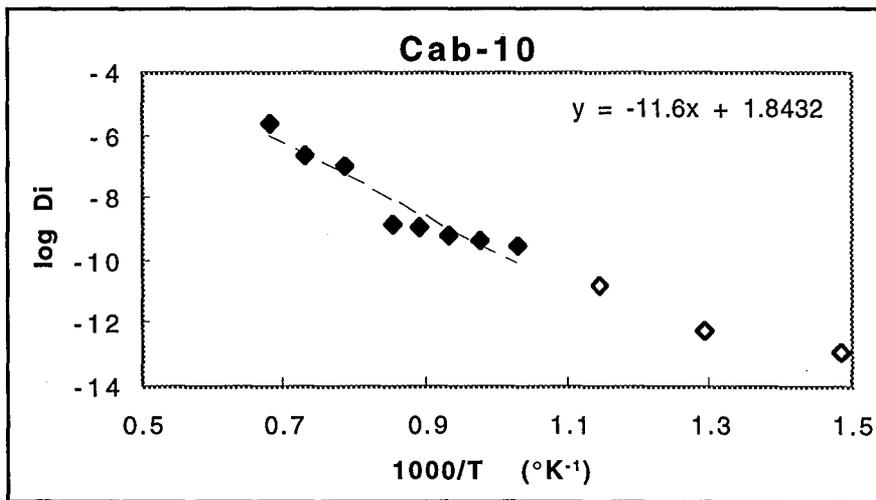
Figure V.8 - (a) données de diffusion de l'argon pour l'échantillon For-4, modèle du cylindre infini (Crank, 1975).

(b) données pour la diffusion de l'argon dans la phlogopite For-4. La valeur pour l'énergie d'activation (E) est de 55.66 kcal/mole (le palier représenté par le carré noir n'a pas été considéré pour le calcul).

**Cab-10**

<sup>40</sup> Ar* (10 <sup>-6</sup> mol/g)	Q(i)	F(i)	D(i)*E+6 (cm <sup>2</sup> /sec)	1000/T (°K <sup>-1</sup> )	log(Di) (cm <sup>2</sup> /sec)	dt (sec)
0.06344	0.0033	0.0033	0.00000012	1.4859	-12.93	1800
0.08715	0.0045	0.0078	0.00000066	1.2937	-12.178	1800
0.58251	0.0301	0.0379	0.00001592	1.1455	-10.798	1800
2.39529	0.1239	0.1618	0.00030538	1.0277	-9.515	1800
0.73836	0.0382	0.2	0.00047446	0.9775	-9.324	1800
0.66074	0.0342	0.2342	0.00066057	0.932	-9.18	1800
1.48346	0.0767	0.3109	0.00120711	0.8905	-8.918	1800
0.75489	0.039	0.35	0.00155891	0.8525	-8.807	1800
5.97031	0.3088	0.6588	0.09867421	0.7855	-7.006	1800
4.48773	0.2321	0.8909	0.25772896	0.7283	-6.589	1800
2.10847	0.1091	1	2.26865625	0.6789	-5.644	1800

(a)



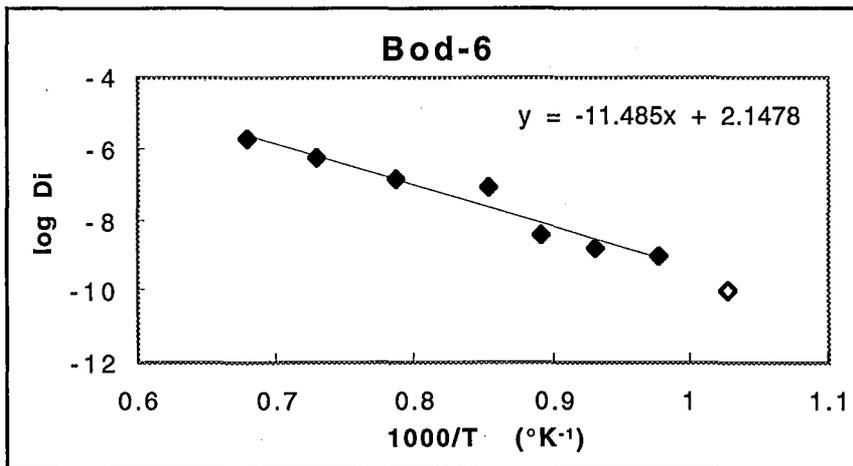
(b)

Figure V.9- (a) données de diffusion de l'argon pour l'échantillon Cab-10, modèle du cylindre infini (Crank, 1975); (b) données pour la diffusion de l'argon dans la phlogopite Cab-10. La valeur pour l'énergie d'activation (E) est de 53.36 kcal/mole (les paliers représentés par les losanges vides n'ont pas été considérés pour le calcul).

**Bod-6**

$^{40}\text{Ar}^*$ ( $10^{-6}$ mol/g)	Q(i)	F(i)	D(i)*E+6 ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )	1000/T ( $^{\circ}\text{K}^{-1}$ )	log(Di) ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )	dt (sec)
2.59447	0.0926	0.0926	0.00009701	1.0277	-10.013	1800
5.42736	0.1936	0.2862	0.00101051	0.9775	-8.995	1800
1.78866	0.0638	0.35	0.00155899	0.932	-8.807	1800
5.39329	0.1924	0.5424	0.00415503	0.8905	-8.381	1800
2.76153	0.0985	0.6409	0.09154364	0.8525	-7.038	1800
2.60642	0.093	0.7339	0.13333355	0.7855	-6.875	1800
7.02371	0.2506	0.9844	0.52936023	0.7283	-6.276	1800
0.43593	0.0156	1	1.87354541	0.6789	-5.727	1800

(a)



(b)

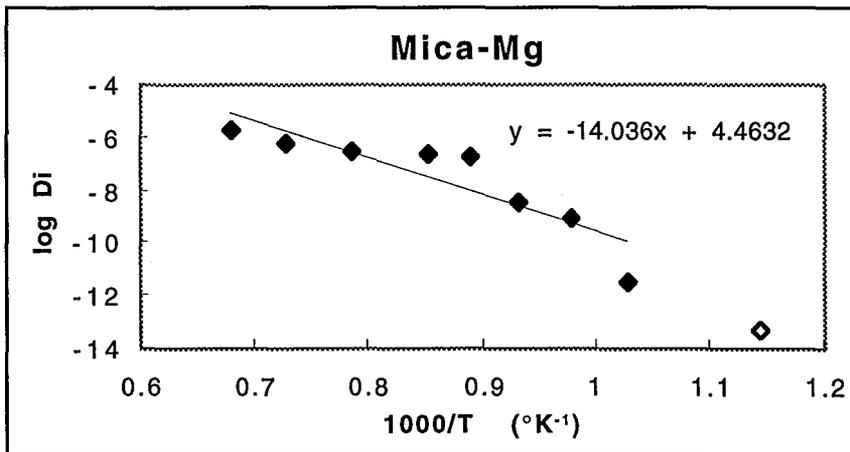
Figure V.10 - (a) données de diffusion de l'argon pour l'échantillon Bod-6, modèle du cylindre infini (Crank, 1975).

(b) données pour la diffusion de l'argon dans la phlogopite Bod-6. La valeur pour l'énergie d'activation (E) est de 52.85 kcal/mole (le palier représenté par le losange vide n'a pas été considéré pour le calcul).

**Mica-Mg**

$^{40}\text{Ar}^*$ ( $10^{-6}$ mol/g)	Q(i)	F(i)	D(i)*E+6 ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )	1000/T ( $^{\circ}\text{K}^{-1}$ )	log(Di) ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )	dt (sec)
0.0066	0.0022	0.0022	0.00000006	1.1455	-13.258	1800
0.0439	0.015	0.0172	0.00000325	1.0277	-11.488	1800
1.4947	0.5094	0.5266	0.00194019	0.932	-8.712	3600
1.0066	0.343	0.8696	0.11641455	0.8525	-6.934	3600
0.1466	0.05	0.9196	0.30020884	0.7855	-6.523	1800
0.2055	0.07	0.9896	0.58555174	0.7283	-6.232	1800
0.0305	0.0104	1	1.87354541	0.6789	-5.727	1800

(a)



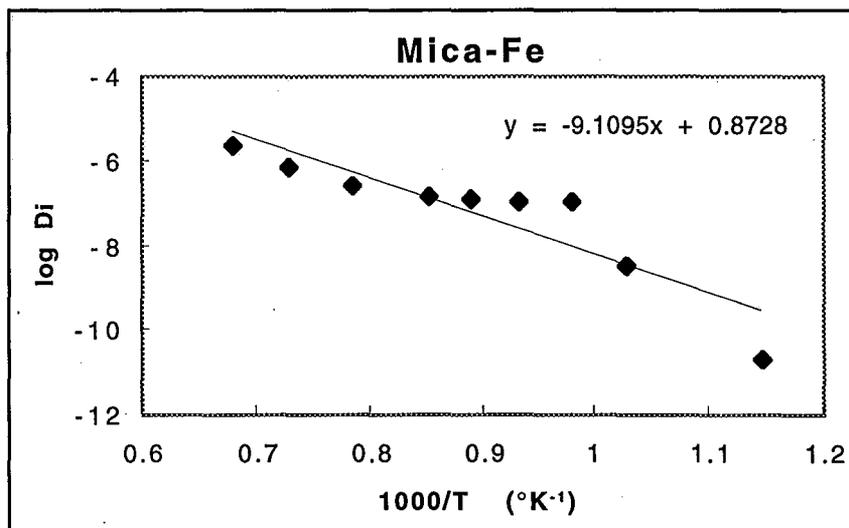
(b)

Figure V.11- (a) données de diffusion de l'argon pour l'échantillon standard Mica-Mg, modèle du cylindre infini (Crank, 1975);

(b) données pour la diffusion de l'argon dans l'échantillon standard Mica-Mg. La valeur pour l'énergie d'activation (E) est de 64.54 kcal/mole (le palier représenté par le losange vide n'a pas été considéré pour le calcul).

Mica-Fe						
$^{40}\text{Ar}^*$ ( $10^{-6}$ mol/g)	Q(i)	F(i)	D(i)*E+6 ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )	1000/T ( $^{\circ}\text{K}^{-1}$ )	log(Di) ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )	dt (sec)
0.0811	0.0429	0.0429	0.0000204	1.1455	-10.69	1800
0.8669	0.4583	0.5012	0.00346474	1.0277	-8.46	1800
0.3503	0.1852	0.6864	0.05522382	0.932	-7.258	3600
0.1272	0.0673	0.7537	0.0720557	0.8525	-7.142	3600
0.2567	0.1357	0.8894	0.25577161	0.7855	-6.592	1800
0.2006	0.1061	0.9955	0.70085067	0.7283	-6.154	1800
0.0086	0.0045	1	2.26865625	0.6789	-5.644	1800

(a)



(b)

Figure V. 12 - (a) données de diffusion de l'argon pour l'échantillon standard Mica-Fe, modèle du cylindre infini (Crank, 1975);

(b) données pour la diffusion de l'argon dans l'échantillon standard Mica-Fe. La valeur pour l'énergie d'activation (E) est de 41.91 kcal/mole.

### V.4.2 - L'énergie d'activation pour la diffusion de l'argon

Nous avons comparé les caractéristiques de la diffusion avec les variations de la teneur en annite des échantillons et nous montrons qu'il existe une décroissance linéaire des énergies d'activation pour la diffusion de l'argon avec l'augmentation des teneurs en annite (figure V.14). Ainsi nous avons retrouvé la corrélation observé par Harrison et al. (1985) et nous la précisons avec quatre micras de Carnaíba et avec deux micras standards (mica-Mg et mica-Fe).

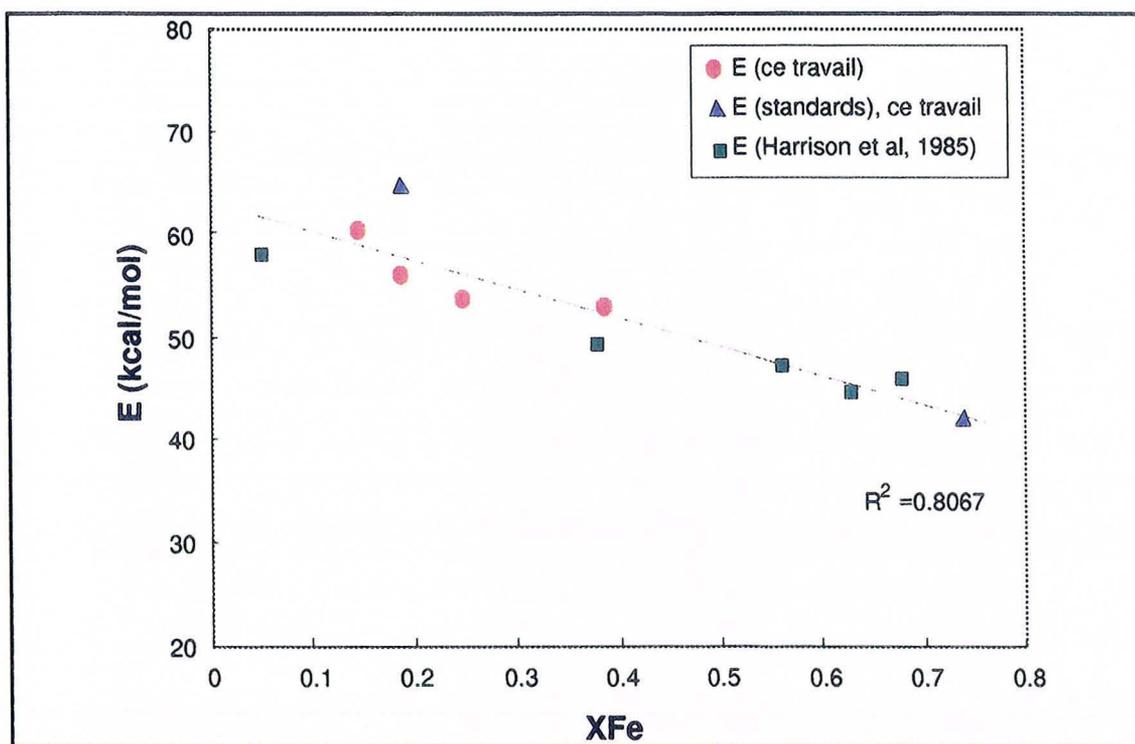


Figure V.13 - La variation de l'énergie d'activation ( $E$ ) pour la diffusion de l'argon dans les micras en fonction de leur teneur en annite.

### V.4.3 - Calcul des températures de fermeture pour les phlogopites de Carnaíba

A partir des données obtenues pour la diffusion dans un cylindre infini, nous avons calculé les températures de fermeture pour l'argon dans les quatre phlogopites de Carnaíba et les deux standards (Mica-Mg et Mica-Fe) en utilisant l'équation établie par Dodson (1973) pour un refroidissement linéaire en  $1/T$ .

Pour le calcul de  $T_c$ , le rayon est supposé comme égal à 0,8 mm pour tous les échantillons (en fait, nous avons travaillé avec de populations de grains que varient entre 0.12 et 0.2 mm).

Les données utilisées pour ces calculs sont présentées dans le tableau V.2 et les températures de fermeture ainsi obtenues, dans le tableau V.3.

	D(o)	a <sup>2</sup>	R	A	T	dT/dt (°/sec)	E (cal/mol)	t	D(o)/a <sup>2</sup>
Nt-7	331.1311215	0.000064	1.98	27	623	-5.39066E-14	60260	2.00126E+14	2 299 521.68
Cab-10	69.18309709	0.000064	1.98	27	623	-5.39066E-14	53360	2.26004E+14	480 438.17
For-4	208.9296131	0.000064	1.98	27	623	-5.39066E-14	55660	2.16665E+14	1 450 900.09
Bod-6	141.2537545	0.000064	1.98	27	623	-5.39066E-14	52850	2.28185E+14	980 928.85
Mica-Mg	28840.31503	0.000064	1.98	27	623	-5.39066E-14	64540	1.86854E+14	200 279 965.49
Mica-Fe	7.413102413	0.000064	1.98	27	623	-5.39066E-14	41910	2.87749E+14	51 479.88

Tableau V.2 - Données obtenues à partir des calculs de diffusion dans une géométrie cylindrique et utilisées pour le calcul de la température de fermeture de micas de Carnaíba et de micas standards.

- dT/dt est assumé comme égal à 1.7°/Ma.

Ces résultats indiquent une variation de la température de fermeture pour les micas de Carnaíba de ~62°C, pour une variation d'âge de ~39 Ma, ce que donne un taux de refroidissement assez faible de 1.6°C/Ma.

L'absence de données précises sur la température de mise en place du Granite de Carnaíba et de son auréole de métamorphisme en plus de l'incertitude concernant les valeurs absolues des températures de blocage calculées à partir des expérimentations sous vide pour les phlogopites de Carnaíba ont empêché la construction d'un modèle de taux de soulèvement pour la région.

échantillon	t	I#1	I#2	I#3	I#4	I#5	Tc (°C)
		Tc <sup>1</sup> (°K)	Tc <sup>2</sup> (°K)	Tc <sup>3</sup> (°K)	Tc <sup>4</sup> (°K)	Tc <sup>5</sup> (°K)	
Nt-7	623	587	588	588	588	588	<b>315</b>
Cab-10	623	535	534	538	538	538	<b>265</b>
For-4	623	546	549	549	549	549	<b>276</b>
Bod-6	623	552	526	526	526	526	<b>253</b>
Mica-Mg	623	579	581	581	581	581	<b>308</b>
Mica-Fe	623	437	529	525	526	526	<b>253</b>

Tableau V.3 - Valeurs de température de fermeture obtenues par des calculs itératifs effectués sur l'équation de Dodson (1973).

t correspond à une température d'essai, utilisée pour la première itération (I#1). La valeur ainsi obtenue (Tc<sup>1</sup>) est insérée dans l'équation à la place de t (c'est la deuxième itération), et ainsi de suite. De cette façon on obtient une valeur qui se stabilise rapidement et que correspond à la température de fermeture "idéal". Quelque soit la température d'essai (t) insérée dans la première itération, on obtient toujours le même résultat final.

Les variations des températures de fermeture pour l'argon présentés dans ce travail mettent en évidence que des gradients naturels existent et peuvent être approchés par l'expérimentation.

Toutefois, Gaber et al. (1988) sont très critiques concernant l'utilisation de tels résultats expérimentaux pour l'étude de la diffusion. Selon eux, les variations observées sont le reflet de différences de stabilité plutôt que des différences entre les caractéristiques de diffusion de l'argon.

Malgré cela, l'étude de la diffusion par expérimentation sous vide permet d'approcher le processus naturel car la diffusivité *s.s.* et la déshydratation sous vide sont contrôlées par la force du lien inter-feuillets (Dahl, 1996). Ainsi, la corrélation entre l'énergie d'activation pour la diffusion de l'argon et la teneur en anite des micas, mise en évidence figure V.13, doit être valable dans les conditions naturelles (température et pression notamment).



## *Chapitre VI*

*Le problème de mélange de phases: l'exemple du  
gisement de Santa Terezinha avec le mélange  
phlogopite-talc .*



## Chapitre VI

### *Le problème de mélange de phases: l'exemple du gisement de Santa Terezinha avec le mélange phlogopite-talc .*

#### *VI.1 - Caractérisations minéralogiques et isotopiques de l'association de la phlogopite et du talc*

Le gisement d'émeraude de Santa Terezinha (Etat de Goiás, Brésil) est le résultat de deux processus qui ont agité séparément (Giuliani et Couto, 1988): le premier est le métamorphisme régional (attribuée à l'orogénèse Espinhaço, 1200-1000 Ma) responsable de la formation, entre autres, de talc-schistes carbonatés; le deuxième est l'infiltration de fluides hydrothermaux, responsable de la métasomatose qui est à l'origine des phlogopitites qui encaissent les émeraudes, et attribué à l'orogénèse Brasiliano (650-500 Ma, voir chapitre III).

L'examen pétrographique et par diffraction de rayons X des échantillons de talc-schistes biotitisés provenant de Santa Terezinha a montré une très grande hétérogénéité dans la distribution de l'association talc+phlogopite( $\pm$ chlorite). Ainsi, sur un même échantillon (Sta-11) où l'observation au microscope ne révèle pas d'impuretés, deux fractions de phlogopites séparées manuellement sont caractérisées, par microdiffractométrie X, soit par la présence de talc et chlorite (fraction Sta-11g, figure VI.1a), soit par la présence de phlogopite pure (fraction Sta-11a, figure VI.1b).

L'hétérogénéité de ces micas a été aussi observé dans les analyses  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  : les trois monograins de phlogopite analysés donnent des spectres d'âge très différents (figure VI.2).

Dans le cas de la phlogopite Sta-11g, deux monograins révèlent des spectres d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  complexes, caractérisés par des âges apparents plus jeunes dans les premiers et les derniers paliers de température; tandis que pour les paliers de température intermédiaire on trouve des âges apparents plus vieux . Cette forme de spectre d'âge est appelée "en voûte" ("upward-convex" de Foland, 1983).

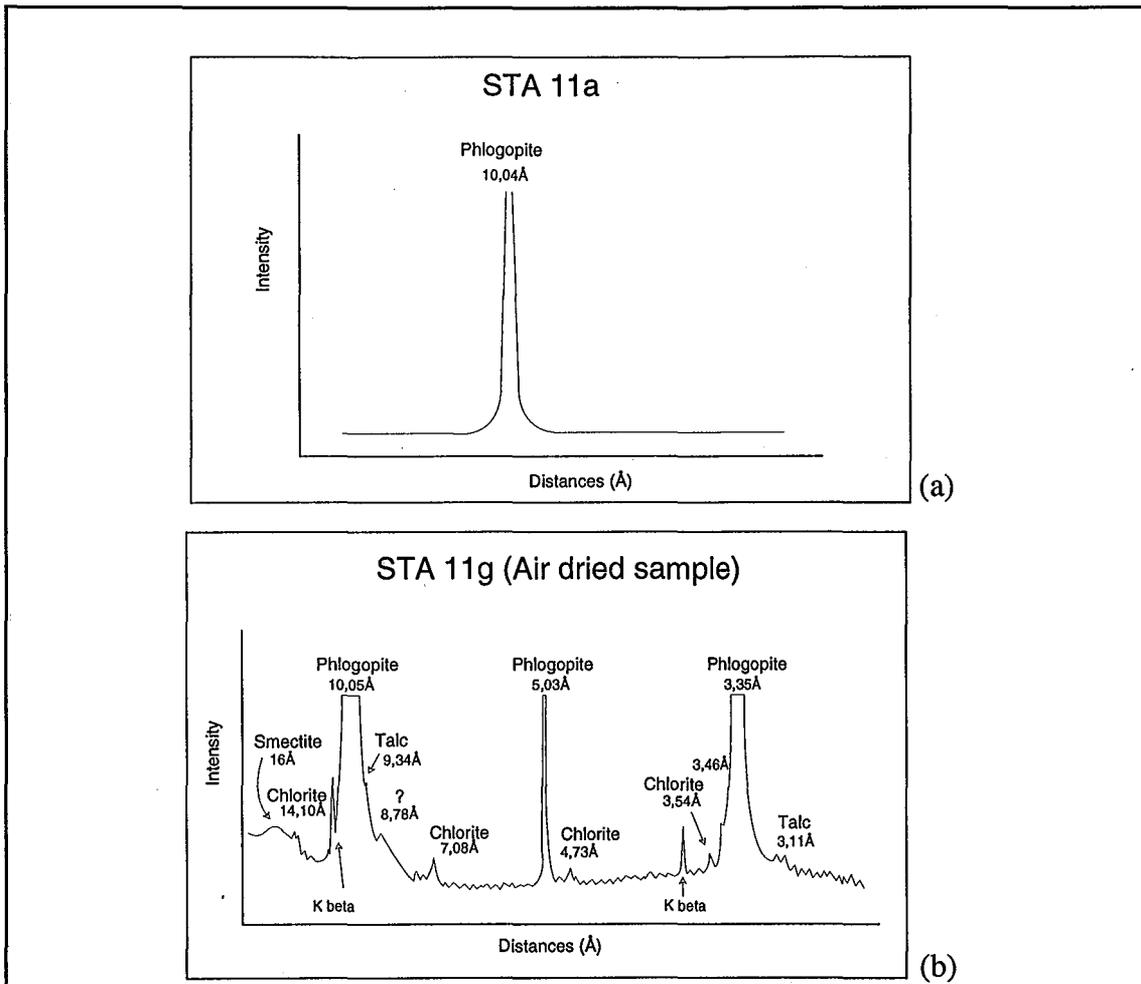


Figure VI.1- Diffractogrammes de rayons X obtenus sur monograin: (a) Sta-11a et (b) Sta-11g.

Pour le premier grain (Sta11g-a, figure VI.2), les âges varient de 530 à 600 Ma dans les premiers paliers de température, atteignent un maximum à 630-635 Ma pour les paliers de température intermédiaire à haute, et montrent une forte décroissance (jusqu'à 560 Ma) dans les derniers paliers. Même si le spectre d'âge obtenu pour le deuxième grain (Sta11g-b) répond au critère d'âge plateau (à  $2\sigma$ ), il conserve encore le caractère "upward-convex" (figure VI.2). Ici, la variation d'âge est moins importante: 540 Ma pour les paliers de basse température; 550-560 Ma pour les paliers de température intermédiaire - haute, et finalement une discrète diminution pour le dernier palier de température, à 545 Ma. En contraste, le spectre d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  obtenu sur la phlogopite Sta-11a est parfaitement plat (figure VI.2) et donne un âge plateau à  $520 \pm 2$  Ma sur 97% de  $^{39}\text{Ar}$  dégazé.

Nous soulignons ici que, sans avoir mesuré l'âge de Sta-11a, le spectre d'âge obtenu pour Sta11g-b aurait été pris par un âge plateau sans aucun problème. Ceci pourrait être une erreur fatale et implique que le concept même d'âge plateau est assez arbitraire. En outre, l'hétérogénéité des monograins met en question leur représentativité pour les analyses  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .

Les âges K-Ar obtenus sur des phlogopites de la séquence Santa Terezinha sont donnés dans le tableau VI.1. Ils ont été obtenus sur des populations de phlogopites pouvant contenir de petites quantités de chlorite et/ou talc.

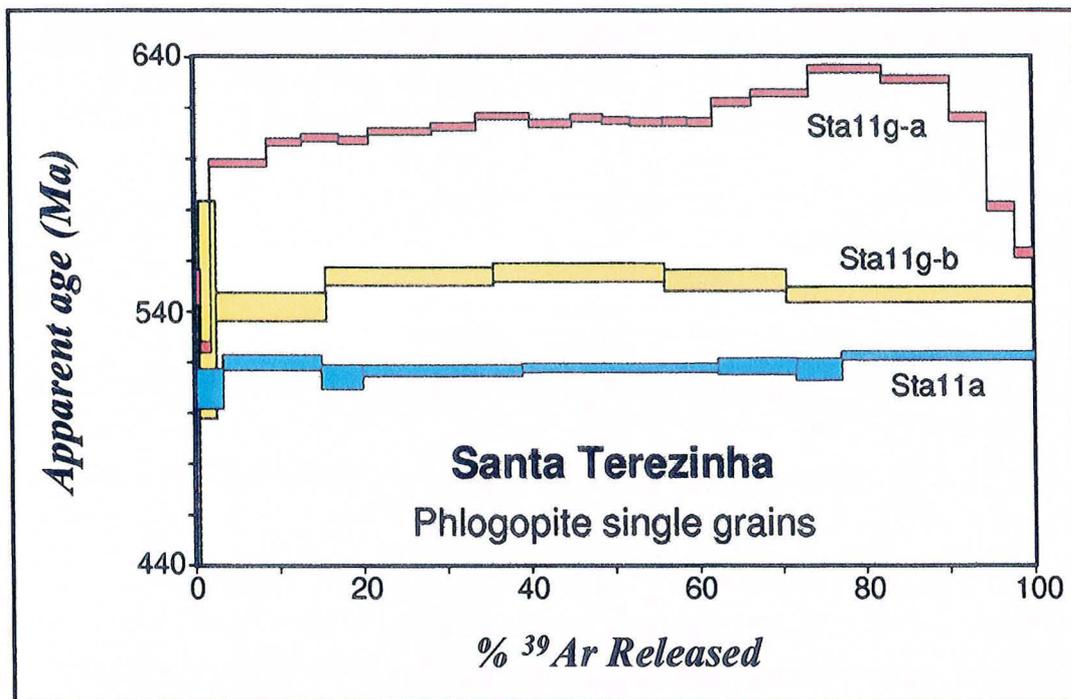


Figure VI.2 - Spectres d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  obtenus sur monograins de phlogopites provenant du gisement de Santa Terezinha.

Echantillon	Minéral	Rayons-X	Age K-Ar (Ma)
Sta11g	Phlogopite	Talc, Chlorite	$509 \pm 8?$
Sta11a	Phlogopite	-----	$505 \pm 7$
Sta19	Phlogopite	-----	$493 \pm 7$
Sta20	Phlogopite	Chlorite	$488 \pm 7$

Tableau VI.1- Ages K-Ar obtenus pour quatre échantillons de phlogopites de Santa Terezinha.

## VI.2 - L'excès d'argon dans le talc

Les perturbations observées sur les spectres d'âge obtenus pour les phlogopites de Santa Terezinha peuvent être expliquées par la présence du talc. Elles dépendent de la proportion de grains imbriqués et de la quantité d'argon radiogénique présente dans le minéral associé.

Comme, théoriquement, le potassium ne fait pas partie de la composition chimique du talc ( $Mg_6[Si_8O_{20}](OH)_4$ ), l'explication basée sur la présence d'argon radiogénique *s.s.* dans le talc peut sembler étrange. Aussi, nous avons procédé à des analyses K-Ar de deux échantillons de talc pur (figure VI.3); elles ont révélé la présence de teneurs en potassium comprises entre 0.032 et 0.061%, et des quantités d'argon 40 variant entre  $0.3125$  et  $0.5779 \times 10^{15}$  at/g.

Un calcul simple, basé sur la formule d'âge K-Ar, montre que les quantités d'argon 40 mesurées ne sont pas compatibles avec la quantité d'argon 40 radiogénique attendue pour le talc à partir de la désintégration du  $^{40}K$ . Donc, pour un talc de 1200 Ma (âge estimé pour la formation de ce minéral) on évalue l'excès d'argon entre  $0.2555 \times 10^{15}$  et  $0.4693 \times 10^{15}$  at/g (tableau VI.2), ce qui représente plus de 80% de  $^{40}Ar^*$  total mesuré dans le talc et jusqu'à 10% de l'argon de la phlogopite. Par comparaison, la phlogopite Sta11a renferme  $4.8904 \times 10^{15}$  at/g d'argon radiogénique.

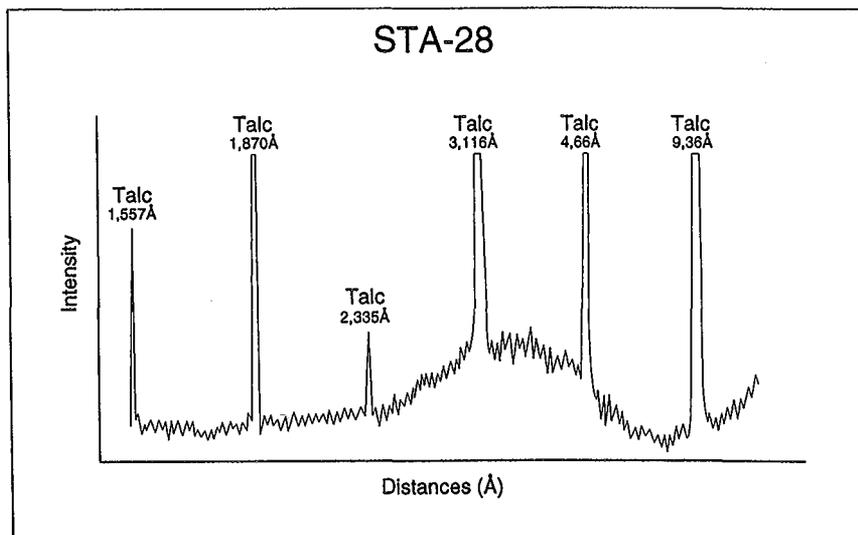


Figure VI.3 - Diffractogramme de rayons X type montré par les échantillons de talc Sta28 et Sta28-a.

Echantillon	%K	$^{40}\text{Ar}$ mesuré	$^{40}\text{Ar}$ calculé (à 1.2 Ma)	$^{40}\text{Ar}$ hérité (excès)
		at/g (E+15)	at/g (E+15)	at/g (E+15)
Sta28	0.032	0.3125	0.057	0.2555
Sta28-a	0.061	0.5779	0.1086	0.4693

Tableau VI.2 - Résultats K-Ar pour deux échantillons de talc de Santa Terezinha. Les deux fractions sont issues du même échantillon de schiste à talc et phlogopite.

L'argon  $^{40}\text{Ar}$  résiduel trouvé dans le talc doit être le responsable des perturbations observées dans les résultats  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  des phlogopites. Cet argon a pu être incorporé dans le talc soit en provenance des minéraux voisins par diffusion, soit par absorption (occlusion) pendant un événement thermique attribué au Proterozoïque Moyen.

### ***VI.3 - Les pics de dégazage de l'argon $^{40}\text{Ar}$ dans le talc et dans la phlogopite***

Le dégazage de l'argon dans le talc a été étudié avec l'analyse de l'échantillon Sta-28 au spectromètre quadropolaire par chauffage continu et par paliers de température. La courbe de dégazage de l'argon  $^{40}\text{Ar}$  (sans correction pour l'argon atmosphérique) obtenu par chauffage continu montre un dégazage maximum vers  $1000^\circ\text{C}$  (figure VI.4). Ce dégazage pourrait expliquer la bosse de haute température observée pour le spectre d'âge obtenu pour le monograin Sta11g-a.

Quant aux autres gaz analysés dans le talc, le chauffage en continu montre des maxima de dégazage à des températures très élevées (vers  $1000^\circ\text{C}$ ) pour l'eau et le  $\text{CO}_2$  (figures VI.5 et VI.6).

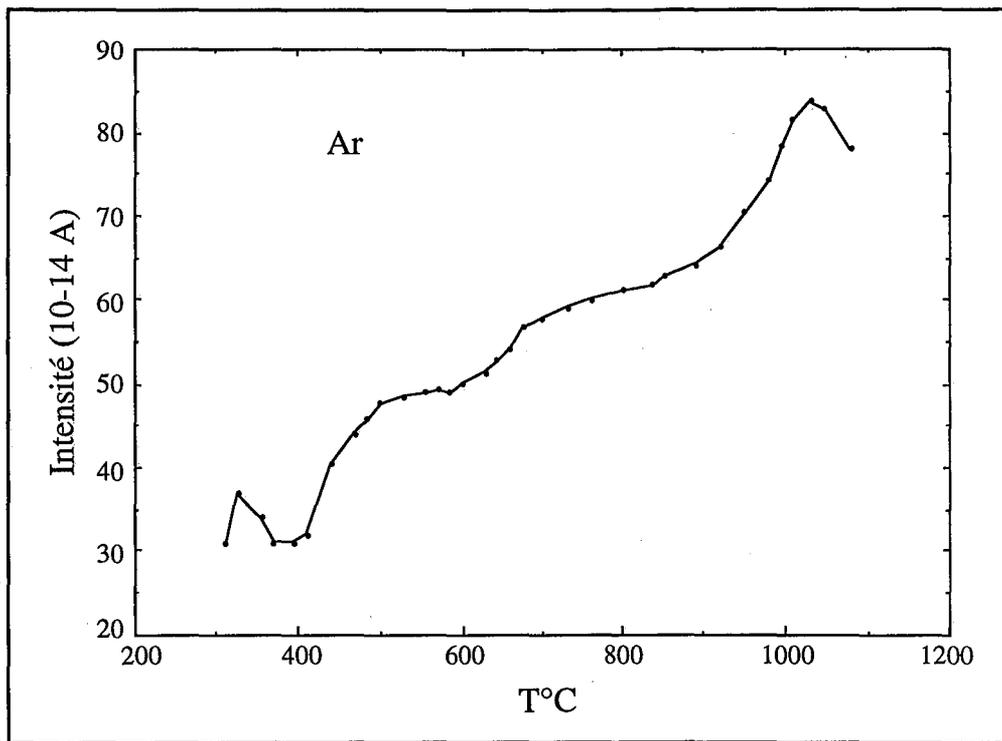


Figure VI.4 - Courbe de dégazage de l'  $^{40}\text{Ar}$  (sans correction pour l'argon atmosphérique) dans le talc Sta-28: chauffage en continu avec pompage: analyse au spectromètre quadrupolaire.

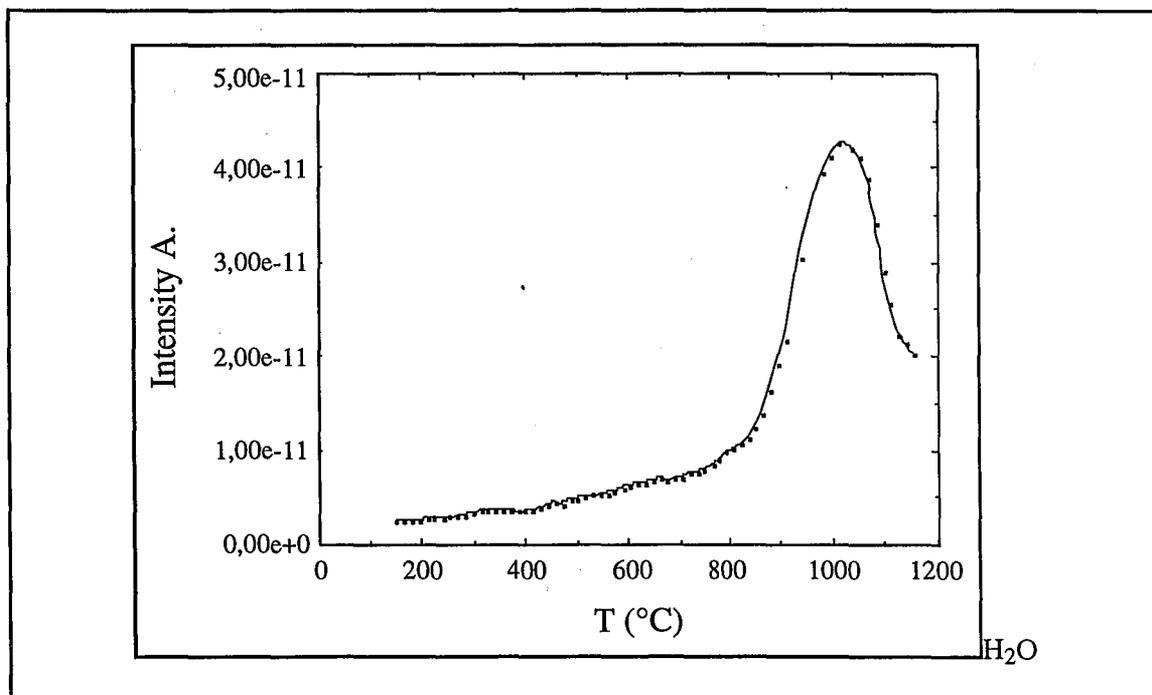


Figure VI.5- Libération de l'eau dans le talc Sta28: chauffage en continu et analyse au spectromètre quadrupolaire.

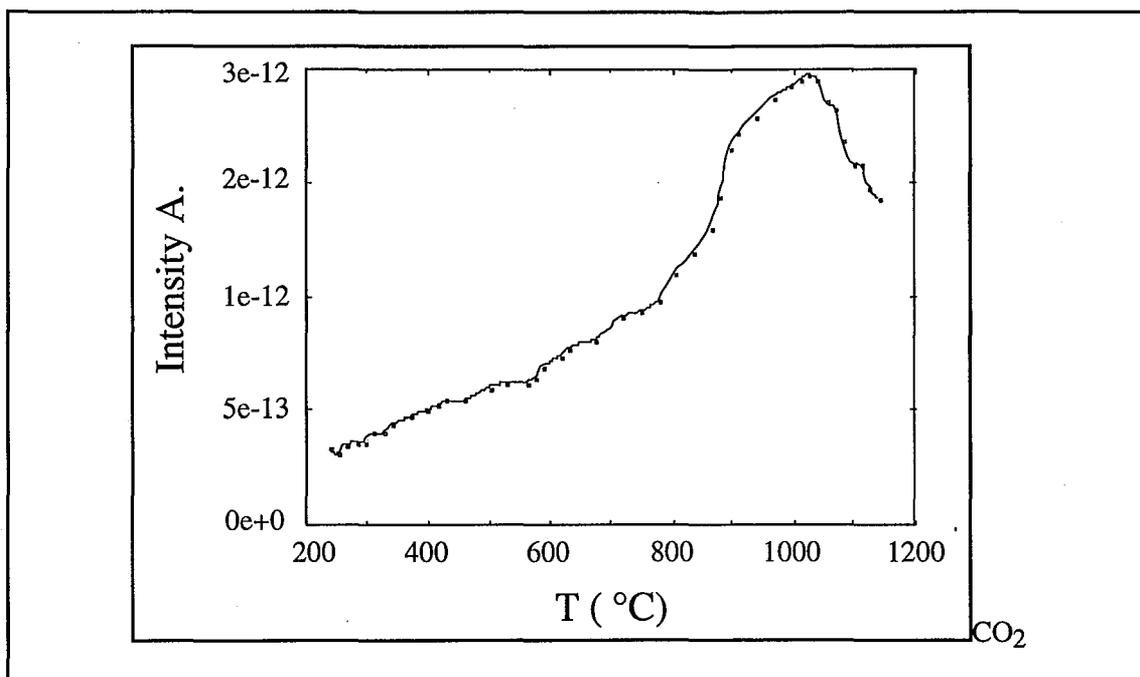


Figure VI.6- Libération du CO<sub>2</sub> dans le talc Sta28: chauffage en continu et analyse au spectromètre quadrupolaire.

En ce que concerne la phlogopite, les analyses  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  sont effectuées par chauffage laser sans contrôle de température. Ainsi, pour la libération d'argon dans ce minéral nous avons utilisé comme modèle la courbe de dégazage de l'échantillon BaFl2 (phlogopite pure de Cheilletz et al., 1993), puis inséré les valeurs de  $^{40}\text{Ar}^*$  trouvés pour la phlogopite Sta11a (pure). La courbe ainsi obtenue est donnée dans la figure VI.7.

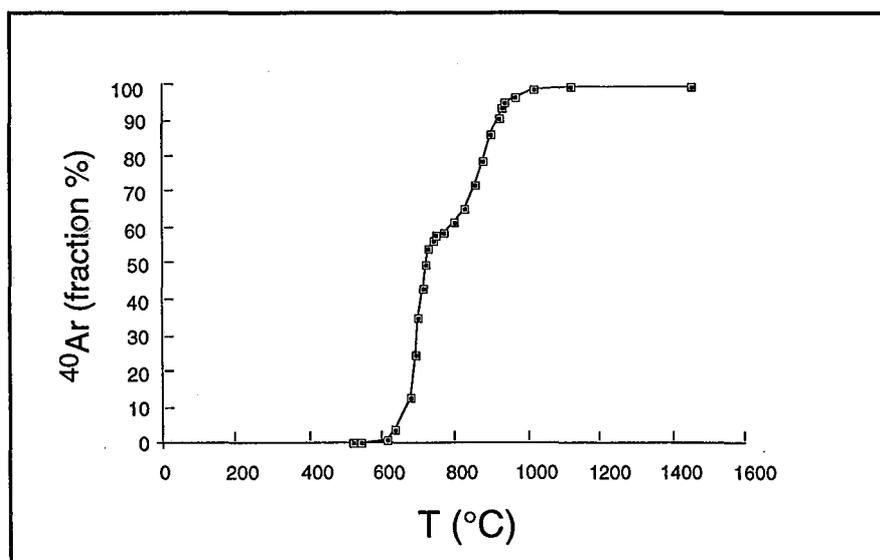


Figure VI.7 - Courbe intégrée de dégazage de  $^{40}\text{Ar}^*$  pour la phlogopite Sta11a. Voir texte pour explications.

#### VI.4 - Les courbes de mélange. Discussion

Pour évaluer les effets du mélange talc-phlogopite sur l'âge K-Ar, nous avons établi un mélange modèle entre ces deux composants à partir des courbes précédentes, avec leur âge K-Ar intégré (soit 3240 Ma pour le talc et 505 Ma pour la phlogopite). On aboutit ainsi aux données du tableau VI.3 où la variation de l'âge K-Ar en fonction du mélange est déterminée. La courbe de mélange ainsi obtenue est présentée dans la figure VI.8.

La courbe de mélange pour l'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  n'a pas pu être construite car nous ne disposons pas de la courbe de dégazage de l' $^{39}\text{Ar}$  pour le talc.

talc fraction	phlogopite fraction	Age K-Ar (Ma)
0	1	505.63
0.05	0.95	508.19
0.1	0.9	511.03
0.15	0.85	514.19
0.2	0.8	517.74
0.25	0.75	521.75
0.3	0.7	526.31
0.35	0.65	531.56
0.4	0.6	537.65
0.45	0.55	544.80
0.5	0.5	553.32
0.55	0.45	563.66
0.6	0.4	576.45
0.65	0.35	592.68
0.7	0.3	613.96
0.75	0.25	643.10
0.8	0.2	685.42
0.85	0.15	752.51
0.9	0.1	875.28
0.95	0.05	1 173.69
1	0	3 239.72

Tableau VI.3 - Ages K-Ar du mélange théorique entre phlogopite et talc (gisement de Santa Terezinha).

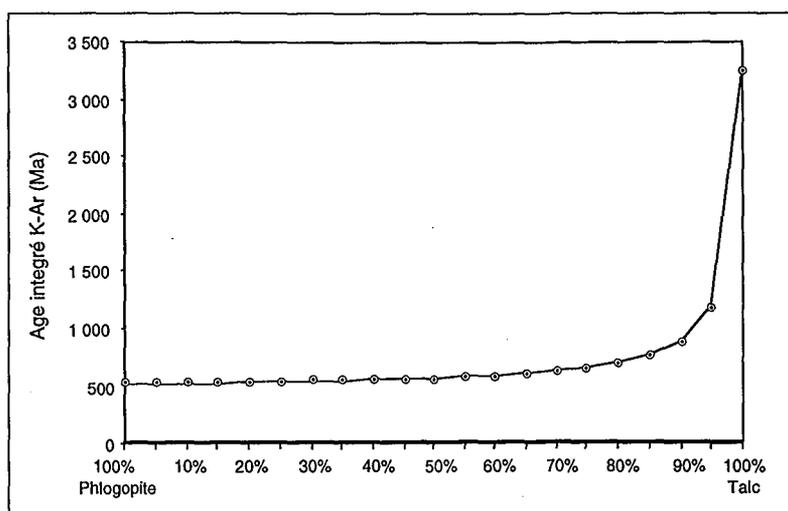


Figure VI.8 - Variation théorique de l'âge K-Ar en fonction du mélange phlogopite-talc du gisement de Santa Terezinha.

### VI.5 - Conclusions

Des spectres d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  en bosse ("upward-convex") ont été obtenus sur des monograins provenant d'une roche qui contient du talc formé dans un premier événement métamorphique (MR1) et de la phlogopite cristallisée pendant une métasomatose postérieure (MT2).

Nous n'avons pas d'arguments pour penser à un excès d'argon dans la phlogopite pure; par contre on a démontré la présence d'argon radiogénique dans le talc. Ainsi, la forme irrégulière de ces spectres s'expliquerait par le mélange, en proportions variables de deux composants de l'  $^{40}\text{Ar}$ : un composant radiogénique (phlogopite) et un composant hérité (talc), avec deux courbes de dégazage distinctes. Malheureusement les proportions de ces deux composants ne peuvent pas être déterminées pour chaque grain analysé.

Les différences d'âge apparent entre les monograins de phlogopite indiquent que l'excès d'argon varie d'un grain à l'autre.

Dans un tel mélange, il est probable que du recul de l'argon 39 (pendant l'irradiation par les neutrons) perturbe les spectres, comme dans le cas du mélange chlorite+ biotite (Lo & Onstott, 1989).

Nous pouvons envisager un problème équivalent dans les cas du gisement de Itaberáí. Les analyses  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  effectuées sur ce gisement donnent des spectres d'âge très perturbés (voir chapitre III), avec des âges très élevés dans les paliers de basse température qui pourraient refléter un excès d'argon provoqué soit par du talc présent dans les phlogopitites analysées, soit par de la trémolite, également présente dans l'encaissant.



*CONCLUSIONS GENERALES*



## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les résultats présentés dans ce mémoire ont été regroupés en deux parties distinctes. En effet, le but initial de notre travail était la datation des gisements d'émeraude du Brésil à partir d'un échantillonnage représentatif de 10 gisements et indices, c'est à dire, la quasi totalité des minéralisations brésiliennes.

Nous avons utilisé une procédure de datation indirecte de l'émeraude au moyen de l'analyse des phlogopitites qui constituent l'encaissant essentiel des gisements au Brésil. Cette procédure se révèle efficace, puisque 8 gisements sur 10 ont fourni des âges reproductibles et fiables en combinant les méthodes K-Ar et  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ .

Ces huit gisements et leurs âges respectifs sont: Socotó -->  $1978 \pm 4$  Ma; Carnaíba --> entre  $1995 \pm 2$  Ma et  $1976 \pm 8$  Ma; Pirenópolis -->  $650 \pm 2$  Ma; Santa Terezinha -->  $520 \pm 2$  Ma; Coqui -->  $516 \pm 4$  Ma; Capoeirana -->  $509 \pm 2$  Ma; Pombos -->  $502 \pm 8$  Ma; Juca -->  $490 \pm 8$  Ma. La seule mesure K-Ar dont nous disposons sur l'indice de Tauá ( $764 \pm 10$  Ma) ne nous permet pas de fixer définitivement son âge, des mesures complémentaires étant indispensables.

Aucun âge représentatif n'a pu être obtenu pour le gisement d'Itaberaí, probablement à cause d'un mélange de phases dans les échantillons analysés.

Sur le plan régional, les données géochronologiques que nous avons recueillies permettent de caractériser plus précisément les deux périodes orogéniques de formation de l'émeraude au Brésil: autour de 2 Ga (Transamazonien) pour les gisements de Carnaíba et Socotó et entre 650 et 500 Ma (Brésilien) pour les minéralisations de Pirenópolis, Santa Terezinha, Coqui, Capoeirana, Juca et Pombos. Ces données sont cohérentes avec l'évolution tectonique proposée par Brito-Neves & Cordani (1991) pour le Brésil: c'est à dire, des âges Transamazonien pour les gisements localisés dans le craton du São Francisco, et des âges Brésilien pour les gisements situés dans les ceintures mobiles attribuées au Protérozoïque Inférieur.

Les âges transamazoniens que nous avons obtenus pour les gisements de Carnaíba et Socotó sont proches de ceux qui ont été déterminés par Torquato et al. (1978) et Sabaté et al. (1990) pour l'événement magmatique qui a affecté les séries volcano-sédimentaires du nord du craton du São Francisco. Ces données suggèrent que la métasomatose potassique qui est à l'origine des phlogopitites encaissantes de l'émeraude est contemporaine du refroidissement du granite.

Le cycle Brésilien constitue une période orogénique très importante au Brésil, et se caractérise par un événement métamorphique régional important, mais l'on n'observe pas le magmatisme associé. Pour les gisements reliés à des pegmatites nous ne disposons pas des données géochronologiques des systèmes magmatiques qui voisinent

tels dépôts.

L'âge obtenu pour le gisement de Santa Terezinha (520 Ma) correspond à l'âge de formation du Linéament Transbrésilien (LTB de Brito-Neves & Cordani, 1991; voir figure I.1), qui recoupe la province structurale du Tocantins (depuis l'état du Goiás jusqu'aux états du Ceará et Rio Grande du Nord, dans le nord est du Brésil). Ce linéament recoupe des séries volcano-sédimentaires du Protérozoïque Moyen à Supérieur qui sont caractérisées par d'importants gisement d'or, d'étain et de béryllium. Le gisement d'or de Crixás montre des âges brésiliens (Fortes et al., 1996) et confirme le rôle métallogénique joué par les systèmes de cisaillement, notamment dans l'état de Goiás, ainsi que l'importance de l'événement tectonique Brésilien. Nos datations sur les gisements d'émeraude confirment l'importance du facteur "temps" dans les modèles métallogéniques, et ceci quelque soit le type de métal considéré.

La définition des âges précis de formation des émeraudes du Brésil a été compliquée par un certain nombre de problèmes qui sont apparus. Il s'agit de l'obtention de spectres d'âge  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  perturbés, de mesures K-Ar non reproductibles (pour les gisements de Santa Terezinha et Itaberaí) et de la dispersion des âges sur Carnaíba et Socotó.

En ce qui concerne le problème des mélanges de phase dans les phlogopites de Santa Terezinha, nous avons montré que le talc était probablement à l'origine des perturbations observées sur les spectres  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ . Des mesures complémentaires sont nécessaires pour étudier le mélange de ces deux phases - mica et talc - afin de dater correctement de telles associations minérales par la méthode  $^{40}\text{Ar}$  et  $^{39}\text{Ar}$ .

A Carnaíba nous disposions d'un cas remarquable de croissance des micas à composition variable mais dans des conditions identiques de P, T et de temps. Cet exemple nous permettait donc, d'envisager l'étude du phénomène de diffusion de l'argon dans les micas dans un système naturel parfaitement homogène avec des paramètres géologiques identiques.

Treize mesures K-Ar réalisées sur Carnaíba (dont 4 confirmées par des âges plateau  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ) mettent en évidence une différence d'âge de 70 Ma, valeur supérieure à la marge d'erreur de la méthode utilisée (2%).

Nos résultats nous ont permis de confirmer la tendance à la décroissance des âges en fonction de la teneur en annite des phlogopites analysées.

Les âges que nous obtenons sur Carnaíba sont donc des âges de refroidissement pour lesquels la température de fermeture (ou de blocage) du système K-Ar est fondamentale.

Des études de libération de l'argon sous vide par paliers de température, sur quatre échantillons, nous ont permis de déterminer les caractéristiques de la diffusion de l'argon pour ces micas. Pour cela nous avons utilisé le modèle de diffusion dans un cylindre infini.

Les expériences effectuées sous vide pour déterminer les caractéristiques de la diffusion de l'argon sont loin de correspondre aux conditions naturelles de cette diffusion; par conséquent, l'utilisation des données ainsi obtenues doit être envisagée avec précaution, en particulier pour évaluer la température de fermeture d'un système. Toutefois, les températures obtenues à partir de nos données, en utilisant le modèle de Dodson (1973), sont comprises entre 253 et 315°C et ne semblent pas incompatibles avec les estimations géologiques (métasomatose estimée à ~400°C).

De plus, le mécanisme de libération des gaz sous vide n'implique pas le seul phénomène de diffusion; il faut tenir compte des modifications structurales engendrées par l'augmentation de température. L'affaiblissement des liaisons (Si-O, Al-O, K-O, etc.) provoque la dilatation des réseaux et le départ des fluides, principalement de l'eau, d'abord interfoliaire puis structurale (lorsque la liaison K-OH est détruite). L'eau (le fluide le plus abondant dans les silicates: 85 à 90%) entraîne avec elle les autres fluides, dont l'argon, d'autant plus facilement qu'il s'agit d'un atome neutre. Ceci explique l'étroite relation entre la libération de l'argon et celle de l'eau de constitution.

Cette hypothèse, déjà formulée par différents auteurs, est à nouveau confirmée par les études de la libération de l'eau sous vide par paliers de température dans les micas de Carnaíba, qui montrent que le départ de l'argon et de l'eau s'effectue aux mêmes températures (variant entre 850-1000°C). Ces températures sont corrélées à la teneur en annite des phlogopites analysées.

Pour expliquer les variations d'âge observées nous avons étudié l'influence des variations de la structure cristalline. Les mesures de composition chimique des phases analysées à la microsonde électronique (et les teneurs en  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  et en  $H_2O$ ), ainsi que les déterminations des paramètres de maille supportent les résultats obtenus. Ainsi, nous avons mis en évidence la corrélation existante entre les divergences d'âge des micas de Carnaíba et cinq substitutions chimiques: Fe-Mg, F-OH, Al-Tschermak, la substitution vers un pôle mica tétrasilicique et la substitution vers le talc. Par cette étude nous avons précisé l'influence de la cristallogénèse des phlogopites sur leur aptitude à la rétention de l'argon.

Dans la substitution vers le pôle mica tétrasilicique, l'augmentation de volume dans les sites octaédriques, avec une possible implantation d'une partie de l'argon 40 radiogénique dans ces sites, peut faciliter le départ de l'argon en même temps que l'expulsion de l'eau lors des expérimentations sous vide.

Ces résultats, qui impliquent à la fois le site interfoliaire et le site octaédrique des phlogopites, constituent une contribution supplémentaire à l'étude de la rétention de l'argon dans les micas, qui jusqu'ici mettait l'accent sur le site interfoliaire du mica.

Encore, ces résultats ouvrent des perspectives concernant le rôle de la cristallogénèse sur la localisation, la rétention et la diffusion de l'argon dans les minéraux potassiques.



## *Références Bibliographiques*



## *Références Bibliographiques*

- Almeida, F.F.M., Hasui, Y., Brito-Neves, B.B. et Fuck, R.A. (1976) Províncias estruturais brasileiras. *in* : SBG (Ed.) VIII Simpósio de Geologia do Nordeste, Recife, Brasil, 8: 363-391
- Amirkhanov, K.I., Brandt, S.B. et Bratnitskii, E.N. (1960) L'argon radiogénique dans les minéraux et les roches. *Izd. Akad. Nauk. SSSR, Dag. FAN*,
- Anhaeusser, C.R. (1971) Cyclic volcanicity and sedimentation in the evolutionary development of Archaen greenstone belts of Shield areas. *Geol. Soc. Australia, Special Publ*: 57-70
- Araújo-Filho, J.O. & Leonardos, O.H. (1986) A esmeralda do município de Pirenópolis, Goiás: um exemplo de greisenização de talcoxistos. *in* : SBG (Ed.) 34º Congresso Brasileiro de Geologia, Goiânia, Brasil, 4: 1835-1845
- Arndt, N.T., Teixeira, N.A. et White, W.M. (1989) Bizarre geochemistry of komatiites from the Crixás greenstone belt, Brazil. *Contr. Mineral. Petrol.*, **101**: 187-197
- Barbosa, P.A.R. (1987) Geologia e recursos minerais das seqüências supracrustais à leste de Mossamedes - GO. Thesis of Master of Science, Universidade de Brasília.
- Barros, J.G.C. & Bhaskara Rao, A. (1993) Emerald deposits in Archaen greenstone belts, Goiás, Brazil: geological framework and exploration guidelines. *in* : Eighth Quadrennial IAGOD Symposium, Stuttgart, Proceedings: 719-725
- Barros Neto, L.S. & Silva, L.J.H.D.-R. (1995) Evolução estrutural do distrito esmeraldífero de Campos Verdes, Goiás. *in* : UFRGS, S.C.-D. (Ed.) V Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos, Gramado, Brasil, Resumos expandidos: 337-339
- Berger, G.W. & York, D. (1970) Precision of the  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  dating technique. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **9**: 39-44
- Berger, G.W. & York, D. (1981) Geothermometry from  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**: 795-811
- Biondi, J.C. (1990) Depósitos de esmeralda de Santa Terezinha (GO). *Rev. Bras. Geoc.*, **20**: 7-24
- Biondi, J.C. & Poidevin, J.-L. (1994) Idade da mineralização e da seqüência do depósito

de esmeraldas de Santa Terezinha (Goiás - BR). *in* : 38° Congresso Brasileiro de Geologia, Camboriú, Abstracts (Metalogênese e recursos minerais): 302-304

Blanckenburg, F. & Villa, I.M. (1988) Argon retentivity and argon excess in amphiboles from the garnets of the Western Tauern Window, Eastern Alps. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **100**: 1-11

Blanckenburg, F., Villa, I.M., Baur, H., Morteani, G. et Steiger, R.H. (1989) Time calibration of a PT-path from the Western Tauern Window, Eastern Alps: the problem of closure temperatures. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **101**: 1-11

Botelho, N.F. & Pimentel, M.M. (1993) Geocronologia Rb-Sr das fases intrusivas do maciço granítico da Pedra Branca, Província Estanífera de Goiás. *in* : 4° Congresso Brasileiro de Geoquímica, Brasília, Resumos: 253-254

Brandt, S.B. & Voronovskij, S.N. (1964) Déshydratation et diffusion de l'argon radiogénique dans les micas. *Akad. Nauk. SSSR*, **11**: 78-82

Mapa Geológico do Estado de Goiás, 1:1.000.000 (1987) Republica Federativa do Brasil.

Brito-Neves, B.B. (1975) Regionalização geotectônica do Pré-Cambriano Nordeste. Thèse de Doctorat, IG, Universidade de São Paulo, Brasil, 198 p.

Brito-Neves, B.B. & Cordani, U.G. (1991) Tectonic evolution of South America during the late Proterozoic. *Precambrian Res.*, **53**: 23 - 40

Camacho, G.B. (1995) Datation radiométrique K-Ar des gisements d'émeraude (Juca, Pombos, Pirenópolis, Tauá, Itaberai) du Brésil. Rapport Mémoire de fin de cycle *CESEV*

Cassedanne, J.P. & Barros, J.C. (1986) Quelques gîtes d'émeraude de Goiás. *Rev. Gemmol., AFG*, **88**: 9-12

Cassedanne, J.P., Cassedanne, J.O. et Mello, Z.F. (1976) A ocorrência de esmeralda de Açude Sossego (Município de Anagé - Bahia). *Min. e Metal.*, **40**: 36-42

Cassedanne, J.P., Cassedanne, J.O. et Mello, Z.F. (1979) As esmeraldas de Tauá e Pilão Arcado. *Min. e Metal.*, **410**: 50-58

Cassedanne, J.P. & Sauër, D.A. (1982) Les émeraudes de Santa Terezinha (Goiás). *Rev. Gemmol., AFG*, **71**: 4-8

- Cassignol, C., Cornette, Y., David, B. et Gillot, P.Y. (1978) Technologie Potassium-Argon. Rapport CEA-R-4908. *Service de documentation C.E.N. Saclay*
- Castelo Branco, R.M.G., Giuliani, G., Cheilletz, A. et Clementelle, L. (1988) Os berilos verdes da região de Coqui, Município de Quixeramobim: novas ocorrências de esmeraldas no estado do Ceará. *in* : SBG (Ed.) XXXV Congresso Brasileiro de Geologia, Belém, Brasil, 1: 383-397
- Castelo Branco, R.M.G. & Menezes, J.S. (1987) Gems occurrences in the state of Ceará, Northeast Brazil. *in* : XXI International Gemmological Conference, Rio de Janeiro, Abstracts:
- Castelo Branco, R.M.G., Schwarz, D., Svisero, D.P. et Mendes, J.C. (1984) Dados mineralógicos da esmeralda da Fazenda Boa Esperança, Município de Tauá - Ceará. *in* : SBG (Ed.) XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia, Rio de Janeiro, 4986-4994
- Cheilletz, A., Féraud, G., Giuliani, G. et Ruffet, G. (1993) Emerald dating through  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  step-heating and laser spot analysis of syngenetic phlogopite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **120**: 473-485
- Cordani, U.G. & Brito-Neves, B.B. (1982) The geologic evolution of South America during the Archaen and Early Proterozoic. *Rev. Bras. Geoc.*, **12**: 78-88
- Cordani, U.G. & Iyer, S.S. (1979) Geochronological investigation on the Precambrian granulitic terrain of Bahia, Brazil. *Precambrian Res.*, **9**: 255-274
- Costa, S.A.G. (1986) Correlação da seqüência encaixante das esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás com os terrenos do tipo greenstone belt de Crixás e tipologia dos depósitos. *in* : SBG (Ed.) XXXIV Congresso Brasileiro de Geologia, Goiânia, 2: 597-614
- Couto, P. (1978) Projeto Serra da Jacobina; geologia e prospecção geoquímica. Rapport Final, 415 p. *Convênio DNPM/CPRM, Salvador*
- Cox, A. & Dalrymple, G.B. (1967) Statistical analysis of geomagnetic reversal data and the precision of potassium-argon dating. *J. Geophys. Res.*, **72**: 2603-2614
- Crank, J. (1975) The mathematics of diffusion. Clarendon Oxford, p.
- Cuney, M., Sabaté, P., Vidal, P., Marinho, M.M. et Conceição, H. (1990) The 2 Ga peraluminous magmatism of the Jacobina - Contendas Mirante Belt (Bahia, Brazil):

- Major and trace-element geochemistry and metallogenic potential. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **44**: 123-141
- Cunha, O.L. (1961) Esmeralda da Fazenda do Sossego, Santana dos Ferros, Minas Gerais, Brasil. *Gemologia*, **Ano VII**: 9-14
- Dahl, P. (1996) The effects of composition on retentivity of argon and oxygen in hornblende and related amphiboles: a field-tested empirical model. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**: 3687-3700
- Dahl, P.S. (1996) The crystal-chemical basis for Ar retention in micas: inferences from interlayer partitioning and implications for geochronology. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **123**: 22-39
- Dalrymple, B.G. & Lanphere, M.A. (1969) Potassium-Argon dating: principles techniques and applications to geochronology. Freeman, W. H. and Company San Francisco, 258 p.
- Dalrymple, G.B., Alexander, E.C., Lanphere, M.A. et Kraker, G.P. (1981) Irradiation of samples for  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  dating using the Geological Survey TRIGA reactor. *U.S Geol. Surv. Prof. Paper*, **1176**:
- Dalrymple, G.B. & Lanphere, M.A. (1971)  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  technique of K-Ar dating: A comparison with the conventional technique. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **12**: 300-308
- Damon, P.E. & Kulp, J.L. (1958) Excess helium and argon in beryl and other minerals. *The American Mineralogist*, **43**: 433-459
- Danni, J.C.M. & Ribeiro, C.C. (1978) Caracterização estratigráfica da seqüência vulcanossedimentar de Pilar de Goiás e de Guarinos, Goiás. *in* : SBG (Ed.) XXX Congresso Brasileiro de Geologia, Recife, 2: 582-596
- Deer, W.A., Howie, R.A. et Zussman, J. (1963) Sheet Silicates. Rock-Forming minerals. Longmans, Green and Co. London, 269 p.
- Dodson, M.H. (1973) Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **40**: 259-274
- Donnay, G., Donnay, J.D.H. et Takeda, H. (1964) Trioctahedral one-layer micas. II. Prediction of the structure from composition and cell dimensions. *Acta Cryst.*, **17**: 1374-1381
- Dowty, E. (1980) Crystal-chemical factors affecting the mobility of ions in minerals.

*Amer. Mineral.*, **65**: 174-182

Mapa geológico do Estado do Ceará, 1:500.000 (1983) Ministério das Minas e Energia.

Evernden, J.F., Curtis, G.H., Kistler, R.W. et Obradovich, J. (1960) Diffusion de l'argon dans la glauconite, le microcline, la sanidine, la leucite et la phlogopite. *Amer. J. Sci.*, **258**: 583-604

Faure, G. (1977) Principles of isotopes geology. John Wiley & Sons New York, 281 p.

Foland, K.A. (1983)  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  incremental heating plateaus for biotites with excess argon. *Isot. Geosc.*, **1**: 3-21

Fortes, P.T.F.O., Cheilletz, A. et Giuliani, G. (1996) K-Ar and Ar/Ar geochronology of Mina III gold deposit, Crixás greenstone belt, Central Brazil. *in* : S.B.G. (Ed.) IGCP Project 342: age and isotopes of South American Ores (XXXIX Congresso Brasileiro de Geologia), Salvador, 7: 316-318

Gaber, L.J., Foland, K.A. et Corbató, C.E. (1988) On the significance of argon release from biotite and amphibole during  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  vacuum heating. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**: 2457-2465

Giese, R.F. (1984) Electrostatic energy model of micas. *in* : Reviews in mineralogy: Micas, W, B.S. (Ed.) Mineralogical Soc. Am., Washington, 105-144

Giletti, B.J. (1973) Studies in diffusion I : Argon in phlogopite mica. *in* : Geochemical transport and kinetics, Hofman, A.W., Giletti, B.J. et al. (Eds), Carnegie institution of Washington, Warrenton (Virginia), 107-115

Giletti, B.J. & Tullis, J. (1977) Studies in diffusion, IV.: Pressure dependence of Ar diffusion in phlogopite mica. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **35**: 180-183

Giuliani, G., Cheilletz, A., Féraud, G., Zimmermann, J.-L., Carillo, V., Rueda, F., Baker, J. et Montigny, R. (1994 b) Age and sulphur isotope signatures of Brazilian and Colombian emeralds. *in* : Concepcion, U.d. (Ed.) 7º Congresso Geológico Chileno, Concepcion, II: 1491-1495

Giuliani, G. & Couto, P. (1988b) O metassomatismo de infiltração e sua importância nos depósitos de esmeralda do Brasil. *in* : SBG (Ed.) VII Congresso Latino-Americano de Geologia, Belém, Pará (Brasil), 1: 459-475

Giuliani, G. & Fernandés, P.C.A. (1988a) The Archaen and Proterozoic molybdenum mineralizations of the Bahia state, Brazil: metallogenetic implications. *in* : SBG

(Ed.) VII Congresso Latino-Americano de Geologia, Belém, Pará (Brasil), 1: 230-242

Giuliani, G., Olivo, G.R., Marini, O.J. et Michel, D. (1993) The Santa Rita gold deposit in the Proterozoic Paranoá Group, Goiás, Brazil: An example of fluid mixing during ore deposition. *Ore Geology Reviews*, **8**: 503-523

Giuliani, G., Silva, L.J.H.D. et Couto, P. (1990) Origin of emerald deposits of Brazil. *Miner. Depos.*, **25**: 57-64

Giuliani, G. & Weisbrod, A. (1988c) Scanning electron microscopy (SEM) and its applications: determination of solid and daughter minerals in fluid inclusions from some brasilian emerald deposits. *in* : SBG (Ed.) VII Congresso Latino-Americano de Geologia, Belém, 1: 445-458

Giuliani, G., Zimmermann, J.L. et Montigny, R. (1994) K-Ar and  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  evidence for a Transamazonian age (2030-1970 Ma) for the granites and emerald-bearing K-metasomatites from Campo Formoso and Carnaíba (Bahia, Brazil). *J. S. Amer. Earth Sci.*, **7**: 149-165

Grim, R.E. (1953) Clay mineralogy. McGraw-Hill New York, p.

Guidotti, C.V. (1984) Micas in metamorphic rocks. *in* : Reviews in mineralogy: Micas, Bailey, S.W. (Ed.) Mineralogical Society of America, 357-456

Harrison, T.M., Duncan, I. et McDougall, I. (1985) Diffusion of  $^{40}\text{Ar}$  in biotite: Temperature, pressure and compositional effects. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**: 2461-2468

Hazen, R.M. & Burnham, C.W. (1973) The crystal structures of one-layer phlogopite and annite. *Amer. Mineral.*, **58**: 889-900

Kawashita, K. (1974) The behaviour of solid mass spectrometer and ages of some rocks from the state of Ceará, Brazil. CP-GEO/USP. Rapport inédit, 7p.

Kerr, J.A. & Trotman-Dickenson, A.F. (1981) Strengths of chemical bonds. *in* : CRC Handbook of Chemistry and Physics, Weast, R.C. (Ed.) Chemical Rubber Company Press Inc., 220-229

Kishida, A. & Riccioli, L. (1979) "Greenstone Belt" do Rio Itapicuru (BA) - Estratigrafia e algumas idéias sobre a sua evolução. *in* : Simp. de Geol. do Cráton São Francisco e suas faixas marginais, Salvador, Resumos: 38

- Korzhinskii, D.S. (1965) The theory of systems with perfectly mobile components and processes of mineral formation. *Amer. J. Sci.*, **263**: 193-205
- Korzhinskii, D.S. (1970) Theory of metasomatic zoning. Clarendon Press Oxford, 162 p.
- Ladeira, E.A. (1981) Primeiras lavas com almofadas ("pillow") encontradas no Supergrupo Rio das Velhas, de idade Arqueana, no Quadrilátero Ferrífero e no Distrito de Pitangui, Minas Gerais. *Ciências da Terra*, **1**: 12-14
- Lafon, J.P., Macambira, J.B. et Macambira, M.B. (1990) A faixa de dobramento Araguaia (TO) - Novos dados geocronológicos. *in* : 36º Congresso Brasileiro de Geologia, **6**: 2550-2564
- Ledru, P., Cocherie, A., Barbosa, J., Johan, V. et Onstott, T. (1994) Ages du métamorphisme granulitique dans le craton du São Francisco (Brésil). Implications sur la nature de l'orogène transamazonien. *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, **318**: 251-257
- Lee, J.K.W., Onstott, T.C. et Hanes, J.A. (1990) An  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  investigation of the contact effects of a dyke intrusion, Kapuskasing structural zone, Ontario. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **105**: 87-105
- Leinz, V. & Leonardos, O.H. (1936) Notas sobre as esmeraldas da Fazenda das Lages, Itaberaí, Goiás. *Min. e Metal.*, **1**: 147-151
- Leutwein, F. & Kaplan, G. (1963) Quelques recherches sur l'aptitude de certains cristaux de néoformation à capturer de l'argon radiogénique. *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, **257**: 1315-1317
- Lima Junior, E.A., Deus, W.T. et Priori, R.S. (1984) Gemas no estado de Goiás: ocorrências e estudos gemológicos. *in* : SBG (Ed.) XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia, Rio de Janeiro, 5027-5039
- Lo, C.-H. & Onstott, T. (1995) Rejuvenation of K-Ar systems for the minerals in the Taiwan Mountain Belt. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **131**: 71-98
- Lo, C.H. & Onstott, T.C. (1989)  $^{39}\text{Ar}$  recoil artifacts in chloritized biotite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**: 2697-2711
- Machado, N., Noce, C.M., Belo de Oliveira, O.A. et Ladeira, E.A. (1989) Evolução geológica do Quadrilátero no Arqueano e Proterozóico Inferior com base em geocronologia U-Pb. *in* : Anais do V Simpósio de Geologia de Minas Gerais,

Brasília, 10: 1-5

- Marinho, M.M. & Sabaté, P. (1982) The Contendas-Mirante volcanosedimentary sequence and its granitic-magmatic basement. *in* : International Symposium on Archaen and Proterozoic (ISAP), Salvador, Brazil, Excursion n° 7:
- Marini, O.J. & Botelho, N.F. (1986) A província de granitos estaníferos de Goiás. *Rev. Bras. Geoc.*, **16**: 119-131
- Mascarenhas, J.F. (1976) Estruturas do tipo *greenstone belt* no leste da Bahia. *in* : XXIX Congresso Brasileiro de Geociências, Ouro Preto, 4: 25-50
- Mascarenhas, J.F. (1979) Estruturas do tipo "Greenstone Belts" no leste da Bahia. *Geologia e Recursos Minerais do Estado da Bahia*, **2**: 25-56
- Mascarenhas, J.F., Pedreira, A.J., Misi, A., Motta, A.C. et Sá, J.H.S. (1984) Província São Francisco. *in* : O Pré-Cambriano do Brasil, Almeida, F.F.M. & Hasui, Y. (Eds), Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 46-122
- McDougall, I. & Harrison, T.M. (1988) Geochronology and thermochronology by the  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  method. Oxford University Press New York, 212 p.
- Merrill, C. & Turner, G. (1966) Potassium-Argon dating by activation with fast neutrons. *J. Geophys. Research*, **71**: 2852-2857
- Mitchell, J.G. (1968) The argon-40/argon-39 method for potassium-argon age determination. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **32**: 781-790
- Mitchell, J.G., Penven, M.-J., Ineson, P.R. et Miller, J.A. (1988) Radiogenic argon and major-element loss from biotite during natural weathering: a geochemical approach to the interpretation of potassium-argon ages of detrital biotite. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*, **72**: 111-126
- Montalvão, R.M.G. (1985) Evolução geotectônica dos terrenos granitoide-greenstone belt de Crixás, Guarinos, Pilar de Goiás-Hidrolina (GO). Thèse de doctorat, Universidade de São Paulo, 372 p.
- Montigny, R. (1985) Méthode classique potassium-argon. *in* : Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels; applications, Roth, E. & Poty, B. (Eds), Masson, Paris, 309-340
- Nier, A.O. (1947) A mass spectrometer for isotope and gas analysis. *Rev. Sci. Instrument*, **18**: 398-411

- Nier, A.O. (1950) A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium. *Phys.Rev.*, **77**: 789-793
- Norwood, C.B. (1974) Radiogenic argon diffusion in the biotite micas. M. S. thesis, Brown University.
- Pimentel, M., Heaman, L., Fuck, R.A. et Marini, O.J. (1991) U-Pb zircon geochronology of Precambrian tin-bearing continental-type acid magmatism in central Brazil. *Precambrian Res.*, **52**: 321-335
- Rancourt, D.G., Tume, P. et Lalonde, A.E. (1993) Kinetics of the  $(\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^-)_{\text{mica}} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}^{2-})_{\text{mica}} + \text{H}$  oxidation reaction in bulk single-crystal biotite studied by Mössbauer Spectroscopy. *Phys. Chem. Minerals*, **20**: 276-284
- Rayner, J.H. & Brown, G. (1975) The crystal structure of talc. *Clays Clay Miner.*, **21**: 103-114
- Renne, P.R. (1995) Excess  $^{40}\text{Ar}$  in biotite and hornblende from the Noril'sk 1 intrusion, Siberia: implications for the age of the Siberian Traps. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **131**: 165-176
- Reynolds, J.H. (1957) Etude comparative de la teneur en argon et la diffusion de l'argon dans les micas et les feldspaths. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**: 177-184
- Robert, J.-L. (1981) Etudes cristallographiques sur les micas et les amphiboles. Applications pétrographiques et géochimiques. Thèse d'Etat, Université Paris XI, 206 p.
- Robert, J.-L., Beny, J.-M., Della Ventura, G. et Hardy, M. (1993) Fluorine in micas: crystal-chemical control of the OH-F distribution between trioctahedral and dioctahedral sites. *Eur. J. Mineral.*, **5**: 7-18
- Roddick, J.C., Cliff, R.A. et Rex, D.C. (1980) The evolution of excess argon in alpine biotites- $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  analysis. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **48**: 185-208
- Rossi, P., Andrade, G.F. et Cocherie, A. (1992) The 1.58 Ga A-Type granite of Serra da Mesa (GO): an example of "NYF" fertile granite pegmatite. *in* : SBG (Ed.) XXXVII Congresso Brasileiro de Geologia, São Paulo, Brasil, Resumos Expandidos: 389-390
- Rudowski, L. & Fontelles, M. (1988) Existence de deux séries évolutives distinctes dans les granites peralumineux de Campo Formoso, et leur relations avec le granite

- de Carnaíba et les minéralisations à émeraudes (Serra da Jacobina, Bahia, Brésil). *C. R. Acad. Sci.*, **T. 307, Série II, 8**: 935-940
- Rudowski, L., Giuliani, G. et Sabaté, P. (1987) The proterozoic granite massifs of Campo Formoso and Carnaíba (Bahia, Brazil) and their Be, Mo, W mineralizations. *in* : International Symposium on Granites and Associated Mineralization (ISGAM), Salvador, Brazil, Extended abstracts: 253-257
- Ruffet, G., Féraud, G. et Amouric, M. (1991) Comparison of  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  conventional and laser dating of biotites from the North Trégor Batholith. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**: 1675-1688
- Sabaté, P., Marinho, M.M., Vidal, P. et Caen-Vachette, M. (1990) The 2-Ga peraluminous magmatism of the Jacobina-Contendas Mirante belts (Bahia, Brazil): geologic and isotopic constraints on the sources. *Chem. Geol.*, **83**: 325-338
- Sabóia, L.A. (1979) Os "greenstone belts" de Crixás e Goiás (GO). *Boletim Informativo do Núcleo Centro-Oeste (SBG)*, **9**: 43-72
- Santana, A.J., Moreira, M.D. et Couto, P.A.A. (1995) Esmeralda de Carnaíba e Socotó, Bahia: geologia e potencialidade econômica. Rapport Série Arquivos Abertos n° 9. *Comp. Baiana de Pesquisa Mineral*
- Santos, E.J. & Brito-Neves, B.B. (1984) Província Borborema. *in* : O Pré-Cambriano do Brasil, Almeida, F.F.M. & Hasui, Y. (Eds), Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 123-186
- Sanz, J., González-Carreño, T. et Gancedo, R. (1983) On dehydroxylation mechanisms of a biotite in vacuo and in oxygen. *Phys. Chem. Minerals*, **9**: 14-18
- Scaillet, S. & Féraud, G. (1990)  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  laser-probe dating by step heating and spot fusion of phengites from the Dora Maira nappe of the western Alps, Italy. *Geology*, **18**: 741-744
- Schaeffer, O.A. & Zahringer, J. (1966) Potassium-argon dating. Springer-Verlag New York, 234 p.
- Schorscher, H.D. (1978) Komatiitos na estrutura "Greenstone Belt" Série Rio das Velhas, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil. *in* : XXX Congresso Brasileiro de Geologia, Recife, 1: 292-293
- Schorscher, H.D. (1982) Quadrilátero Ferrífero - Minas Gerais state: Rio das Velhas Greenstone Belt and Proterozoic Rocks. *in* : International Symposium on Archean

and Proterozoic, , A Guide to excursions: 1-25

- Schorscher, H.D. & Guimarães, P.F. (1976) Estratigrafia e tectônica do Supergrupo Minas e geologia do distrito ferrífero de Itabira. *in* : SBG (Ed.) XXIX Congresso Brasileiro de Geologia, Ouro Preto, Roteiro das Excursões: 75-86
- Schwarz, D. (1986) Classificação genética das ocorrências de esmeralda. *in* : SBG (Ed.) XXXIV Congresso Brasileiro de Geologia, Goiânia, 4: 1854-1862
- Schwarz, D. (1987) Esmeraldas - Inclusões em gemas. Imprensa Universitária UFOP Ouro Preto, 450 p.
- Seifert, F. & Schreyer, W. (1971) Synthesis and stability of micas in the system K<sub>2</sub>O-MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and their relations to phlogopite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **30**: 196-215
- Shanon, R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**: 751-767
- Silva, L.J.D. & Giuliani, G. (1988) Controle estrutural da jazida de esmeraldas de Santa Terezinha de Goiás: implicações na gênese, tectônica regional e no planejamento da lavra. *in* : SBG (Ed.) XXXV Congresso Brasileiro de Geologia, Belém, Pará (Brasil), 1: 413-427
- Sinkankas, J. & Read, P. (1986) Beryls. Butterworths Gems Book. 225 p.
- Souza, J.L. (1990) Mineralogia e Geologia da esmeralda da jazida de Itabira, MG. *Revista da Escola de Minas*, **43**: 31-40
- Souza, J.L., Mendes, J.C., Garibaldi, E. et Svisero, D.P. (1989) Aspectos geológicos da área do garimpo de Capoeirana, Nova Era: uma nova ocorrência de esmeralda em Minas Gerais. *in* : SBG (Ed.) 5º Simpósio de Geologia do Núcleo de Minas Gerais / 1º Simpósio do Núcleo de Brasília, , Resumos expandidos: 94-98
- Souza, J.L., Mendes, J.C., Silveira Bello, R.M., Svisero, D.P. et Valarelli, J.V. (1992) Petrographic and microthermometrical studies of emeralds in the 'Garimpo' of Capoeirana, Nova Era, Minas Gerais State, Brazil. *Miner. Depos.*, **27**: 161-168
- Souza, J.V., Marques Junior, F. et Andrade Filho, J.F. (1994) Contexto geológico e classificação da ocorrência de esmeralda de Tauá - CE. *in* : 38º Congresso Brasileiro de Geologia, Camboriú, Abstracts (Geologia Econômica e Prospecção Mineral): 142-143

- Steiger, R.H. & Jäger, E. (1977) Subcommittee on geochronology: Convention on the use of decay constant in geo- and cosmo-chronology. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **36**: 359-362
- Steinfink, H. (1962) Crystal structure of a trioctahedral mica: phlogopite. *Amer. Mineral.*, **47**: 886-896
- Suess, H.E. (1948) On the radioactivity of  $K^{40}$ . *Phys. Rev.*, **15**: 140
- Takeda, M. & Morosin, B. (1975) Comparison of Observed and Predicted Structural Parameters of Mica at High Temperature. *Acta Cryst.*, **B31**: 2444-2452
- Tapia-Calle, C.H. (1995) Processamento integrado de dados geofísicos e geoquímicos da região de Santa Terezinha de Goiás. Tese de mestrado, Universidade de Brasília, 91 p.
- Tassinari, C.C.G., Siga Jr, O. et Teixeira, W. (1981) Panorama geocronológico do centro-oeste brasileiro: soluções, problemáticas e sugestões. *in* : 1º Simpósio Geologia Centro Oeste, , Anais: 93-116
- Taylor, S.R. & McLennan, S.M. (1985) The continental crust: Its composition and evolution. Blackwell Oxford, p.
- Thompson, F.C. & Rowlands, S. (1943) Dual decay of potassium. *Nature*, **152**: 103
- Toraya, H., Iwai, S., Marumo, F., Daimon, M. et Kondo, R. (1976) The crystal structure of tetrasilicic potassium fluor mica,  $KMg_{2.5}Si_4O_{10}F_2$ . *Z. Kristallogr.*, **144**: 42-52
- Torquato, J.R., Oliveira, M.A.F.T. et Bartels, R.L. (1978) Idade radiométrica do granito de Campo Formoso, BA - uma idade mínima para o Grupo Jacobina. *Rev. Bras. Geoc.*, **8**: 171-179
- Turner, G. (1968) The distribution of potassium and argon in chondrites. L H Ahrens ed. Pergamon New York, 387 p.
- Turner, G., Huneke, J.C., Podosek, F.A. et Wasserburg, G.J. (1971)  $^{40}Ar$ - $^{39}Ar$  ages and cosmic ray exposure age of Appollo 14 samples. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **12**: 19-35
- Vidal, P., Lasnier, B. et Poirot, J.P. (1992) Determination of the age and origin of emeralds using rubidium-strontium analysis. *J. Gemm.*, **23**: 198-200
- Viljoen, R.P. & Viljoen, M.J. (1969) Evidence for the existence of a mobile extrusive peridotite magma from the Komati Formation of the Overwatch Group. (In the

Upper Mantle Project). *Geol. Soc. S. Afrique, Spec Publ*: 87-112

- Villa, I.M. & Puxeddu, M. (1994) Geochronology of the Larderello geothermal field: new data and the "closure temperature" issue. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **115**: 415-426
- Wasserburg, G.J., Hayden, R.J. et Jensen, K.J. (1956) Ar<sup>40</sup>-K<sup>40</sup> dating of igneous rocks and sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **10**: 153-165
- Wijbrans, J.R. & McDougall, I. (1986) <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar dating of the white micas from an Alpine high-pressure metamorphic belt on Naxos (Greece): the resetting of the argon isotopic system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **93**: 187-194
- Yoder, H.S. & Eugster, H.P. (1954) Phlogopite synthesis and stability range. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **6**: 157-185
- Zhang, Y., Stolper, E.M. et Wasserburg, G.J. (1991) Diffusion of water in rhyolitic glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**: 441-456
- Zhang, Y. & Xu, Z. (1995) Atomic radii of noble gas elements in condensed phases. *Amer. Mineral.*, **80**: 670-675
- Zimmermann, J.-L. (1970) Contribution à l'étude de la déshydratation et de la libération de l'argon des micas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**: 1327-1350
- Zimmermann, J.-L. (1972) L'eau et les gaz dans les principales familles de silicates. *Sci. Terre Mem.*, **22**: 1-188
- Zimmermann, J.-L., Giuliani, G. et Cheilletz, A. (1995a) Quadrupolar mass spectrometry study of fluids in gems: an application to Colombian emeralds. *Bol. Soc. Española Mineral.*, **18(1)**: 277-278
- Zimmermann, J.-L. & Odin, G. (1982) Kinetics of the release of argon and fluids from glauconies. *in* : Numerical dating in stratigraphy, Odin, G.S. (Ed.) IGCP 33, 345-362
- Zimmermann, J.-L., Ribeiro-Althoff, A.M., Cheilletz, A. et Robert, P. (1995b) Mass spectrometric study of fluids in phlogopites: artifacts or realities? *Eur. J. Mineral.*, **7(1)**: 280
- Zimmermann, J.-L., Ribeiro-Althoff, A.M., Cheilletz, A. et Robert, P. (1996) Relations entre les teneurs en fer et en magnésium des micas et les fluides libérés. Conséquences pour la géochronologie Argon. *in* : 16 Réunion des Sciences de la

Terre, Orléans, Résumés: 168

Zimmermann, J.-L., Vernet, M., Guyetand, G. et Dautel, D. (1985) Données sur potassium et argon (de 1976 à 1984) dans quelques échantillons géochimiques de référence. *Géostandards Newsletter*, **IX**: 205-208



## *ANNEXE I*

*Les données chimiques complètes des phlogopites des  
gisements d'émeraude du Brésil*

N°Ech	Soc-16		Cf-11				Cf-12					
N°Anal.	6	7	10	13	18	19	6	7	8	9	10	11
SiO2	42.10	43.08	47.20	43.13	43.20	43.17	42.46	41.85	40.95	41.21	41.23	41.94
Al2O3	14.84	14.43	10.78	12.95	13.10	13.17	12.65	12.60	12.24	12.18	12.23	12.47
TiO2	0.14	0.21	0.00	0.25	0.20	0.21	0.05	0.16	0.11	0.22	0.18	0.19
FeO	7.66	7.76	3.18	6.72	7.17	6.49	6.49	6.82	6.41	6.48	6.47	6.68
MnO	0.32	0.48	0.19	0.23	0.23	0.10	0.17	0.22	0.09	0.10	0.17	0.06
MgO	18.50	19.07	25.40	22.31	22.69	22.55	22.20	22.50	22.17	22.10	21.77	22.51
CaO	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
Cr2O3	0.08	0.29	0.00	0.55	0.33	0.22	0.30	0.37	0.49	0.47	0.52	0.40
NiO	0.01	0.19	0.13	0.05	0.00	0.14	0.04	0.00	0.08	0.28	0.12	0.10
Na2O	0.27	0.25	0.03	0.09	0.17	0.18	0.12	0.18	0.13	0.19	0.18	0.13
K2O	9.93	9.90	8.20	8.85	9.85	8.79	9.96	10.15	9.79	9.77	9.81	9.93
Total	93.85	95.66	95.21	95.13	96.94	95.02	94.44	94.85	92.46	93.00	92.68	94.45
Rb2O	0.34	0.20	0.07	0.11	0.00	0.05	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.02
F	4.64	5.03	5.02	3.52	3.33	3.27	4.00	3.97	4.00	4.02	3.85	3.87
O=F	-1.96	-2.12	-2.13	-1.49	-1.41	-1.39	-1.69	-1.68	-1.69	-1.70	-1.63	-1.64
FORMULE STRUCTURALE (22 Oxygènes)												
Si	6.11	6.14	6.51	6.12	6.06	6.12	6.11	6.03	6.04	6.05	6.07	6.05
AlIV	1.89	1.86	1.49	1.88	1.94	1.88	1.89	1.97	1.96	1.95	1.93	1.95
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
AlVI	0.65	0.56	0.26	0.29	0.23	0.32	0.26	0.17	0.17	0.15	0.19	0.17
Cr	0.01	0.03	0.00	0.06	0.04	0.02	0.03	0.04	0.06	0.05	0.06	0.05
Fe	0.93	0.92	0.37	0.80	0.84	0.77	0.78	0.82	0.79	0.80	0.80	0.81
Ni	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.03	0.01	0.01
Mg	4.00	4.05	5.22	4.72	4.75	4.76	4.76	4.83	4.87	4.83	4.78	4.84
Mn	0.04	0.06	0.02	0.03	0.03	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.02	0.01
Ti	0.02	0.02	0.00	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02
Y	5.64	5.67	5.88	5.93	5.91	5.93	5.86	5.91	5.92	5.91	5.88	5.91
Ca	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Na	0.08	0.07	0.01	0.02	0.05	0.05	0.03	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04
K	1.84	1.80	1.44	1.60	1.76	1.59	1.83	1.87	1.84	1.83	1.84	1.83
X	1.91	1.87	1.46	1.63	1.81	1.64	1.86	1.92	1.88	1.88	1.89	1.87
XYZ	15.56	15.54	15.34	15.55	15.72	15.57	15.73	15.82	15.80	15.79	15.77	15.78
XFe	0.19	0.19	0.07	0.14	0.15	0.14	0.14	0.15	0.14	0.14	0.14	0.14
N°Ech	Cf-13				Cf-15				Bra-1			
N°Anal.	1	2	3	4	5	24	25	24	25	26	27	28
SiO2	48.18	48.34	48.77	48.18	49.10	45.75	45.16	39.14	40.57	39.96	39.86	41.44
Al2O3	29.81	29.91	29.56	29.40	29.97	32.71	32.66	15.07	13.76	14.49	13.21	13.50
TiO2	0.91	0.94	1.01	0.87	0.89	0.26	0.24	0.00	0.00	0.04	0.00	0.16
FeO	4.41	4.76	4.64	4.37	4.66	3.62	3.15	7.23	7.04	7.67	8.71	7.26
MnO	0.04	0.09	0.00	0.00	0.05	0.18	0.11	0.09	0.00	0.04	0.15	0.16
MgO	1.81	1.65	1.95	1.83	1.83	0.74	0.71	21.76	22.65	22.10	21.99	22.66
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00
Cr2O3	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.09	0.13	0.14	0.14
Na2O	0.29	0.33	0.23	0.27	0.18	0.26	0.69	0.12	0.12	0.14	0.13	0.08
K2O	9.51	10.31	8.21	10.46	7.41	11.17	10.52	10.00	9.78	9.54	8.98	9.77
Total	94.96	96.33	94.38	95.38	94.09	94.69	93.25	93.48	94.08	94.10	93.24	95.16
Rb2O	0.07	0.05	0.04	0.06	0.15	0.07	0.09	0.20	0.29	0.20	0.20	0.26
F	0.50	0.31	0.40	0.46	0.40	0.00	0.05	2.00	2.49	2.10	2.43	2.44
H2O(calc)								3.14	2.96	3.13	2.92	3.03
O=F	-0.21	-0.13	-0.17	-0.19	-0.17	0.00	-0.02	-0.84	-1.05	-0.89	-1.02	-1.03
TOTAL								4.50	4.68	4.55	4.53	4.70
FORMULE STRUCTURALE (22 Oxygènes)												
Si	6.50	6.47	6.56	6.50	6.58	6.24	6.23	5.74	5.89	5.81	5.87	5.94
AlIV	1.50	1.53	1.44	1.50	1.42	1.76	1.77	2.26	2.11	2.19	2.13	2.06
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
AlVI	3.23	3.19	3.24	3.18	3.32	3.49	3.53	0.34	0.24	0.29	0.17	0.23
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Fe	0.50	0.53	0.52	0.49	0.52	0.41	0.36	0.89	0.85	0.93	1.07	0.87
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02

Mg	0.36	0.33	0.39	0.37	0.37	0.15	0.15	4.76	4.90	4.79	4.83	4.84
Mn	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.02
Ti	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Y	4.19	4.15	4.26	4.13	4.30	4.10	4.08	6.00	6.01	6.04	6.11	5.99
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Na	0.08	0.09	0.06	0.07	0.05	0.07	0.18	0.03	0.03	0.04	0.04	0.02
K	1.64	1.76	1.41	1.80	1.27	1.94	1.85	1.87	1.81	1.77	1.69	1.79
X	1.71	1.85	1.47	1.87	1.31	2.01	2.03	1.91	1.84	1.81	1.74	1.81
XYZ	13.90	14.00	13.73	14.00	13.62	14.11	14.11	15.91	15.85	15.85	15.84	15.80
XFe	0.58	0.62	0.57	0.57	0.59	0.73	0.71	0.16	0.15	0.16	0.18	0.15

N°Ech	Bra-1			Bra-2								
N°Anal.	29	30	31	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO2	39.71	40.61	40.68	43.77	42.88	41.37	42.76	42.71	42.98	42.86	42.86	44.15
Al2O3	14.97	12.92	14.11	10.73	10.03	12.62	11.65	10.47	11.47	10.88	11.14	10.81
TiO2	0.09	0.00	0.01	0.03	0.03	0.00	0.00	0.04	0.07	0.05	0.00	0.12
FeO	7.89	8.31	7.16	5.15	5.20	5.62	5.43	5.54	5.14	5.49	5.65	5.46
MnO	0.04	0.00	0.10	0.05	0.07	0.06	0.03	0.00	0.09	0.01	0.18	0.01
MgO	21.57	22.65	23.02	25.25	24.47	24.04	25.05	24.89	25.14	25.01	24.81	25.23
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	0.00	0.07	0.00	0.00
Cr2O3	0.00	0.03	0.00	0.00	0.02	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NiO	0.19	0.05	0.19	0.19	0.20	0.00	0.13	0.15	0.17	0.16	0.07	0.06
Na2O	0.10	0.17	0.09	0.11	0.14	0.11	0.10	0.10	17.00	0.12	0.12	0.13
K2O	9.86	9.18	9.20	9.19	8.78	10.12	10.06	8.41	9.30	8.94	9.06	9.15
Total	94.41	93.92	94.54	94.47	91.82	94.00	95.24	92.35	111.35	93.58	93.88	95.11
Rb2O	0.27	0.28	0.25	0.07	0.15	0.13	0.13	0.24	0.21	0.12	0.25	0.24
F	2.24	2.60	2.60	3.49	3.12	2.87	3.28	3.28	3.15	3.06	3.03	3.05
H2O(calc)	3.07	2.88	2.94	2.56	2.62	2.79	2.66	2.57	2.72	2.72	2.74	2.80
O=F	-0.94	-1.10	-1.09	-1.47	-1.31	-1.21	-1.38	-1.38	-1.32	-1.29	-1.28	-1.28
TOTAL	99.05	98.59	99.23	99.12	96.40	98.59	99.94	97.06	116.11	98.19	98.63	99.92

FORMULE STRUCTURALE (22 Oxygènes)

Si	5.77	5.92	5.86	6.23	6.27	5.98	6.08	6.21	5.54	6.17	6.15	6.23
AlIV	2.23	2.08	2.14	1.77	1.73	2.02	1.92	1.79	1.74	1.83	1.85	1.77
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	7.28	8.00	8.00	8.00
AlVI	0.34	0.14	0.25	0.03	0.00	0.13	0.03	0.00	0.00	0.01	0.04	0.03
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.96	1.01	0.86	0.61	0.64	0.68	0.65	0.67	0.55	0.66	0.68	0.64
Ni	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.00	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
Mg	4.67	4.92	4.94	5.35	5.34	5.18	5.31	5.39	4.83	5.36	5.31	5.31
Mn	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00
Ti	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01
Y	6.01	6.09	6.09	6.02	6.02	6.00	6.01	6.09	5.42	6.06	6.06	6.01
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
Na	0.03	0.05	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	4.25	0.03	0.03	0.04
K	1.83	1.71	1.69	1.67	1.64	1.87	1.83	1.56	1.53	1.64	1.66	1.65
X	1.86	1.76	1.71	1.70	1.68	1.90	1.86	1.59	5.78	1.68	1.69	1.68
XYZ	15.86	15.84	15.80	15.72	15.69	15.89	15.87	15.68	18.47	15.74	15.75	15.69
XFe	0.17	0.17	0.15	0.10	0.11	0.12	0.11	0.11	0.10	0.11	0.11	0.11

N°Ech	Bra-2											
N°Anal.	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
SiO2	42.33	41.28	44.74	42.50	43.59	42.31	42.85	43.37	42.83	42.97	44.62	43.26
Al2O3	11.01	11.86	10.74	12.21	12.11	12.03	11.77	11.48	11.44	11.67	10.33	11.13
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.07	0.08	0.07	0.07	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
FeO	5.24	5.58	4.98	5.40	5.24	5.36	5.09	4.76	5.35	5.32	4.45	4.99
MnO	0.14	0.00	0.07	0.00	0.09	0.00	0.10	0.09	0.17	0.00	0.07	0.02
MgO	24.98	24.40	25.55	24.95	25.41	25.03	25.34	25.30	24.93	25.54	25.69	25.32
CaO	0.02	0.02	0.03	0.02	0.06	0.25	0.02	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00

Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
NiO	0.00	0.03	0.13	0.11	0.14	0.00	0.31	0.03	0.03	0.02	0.16	0.07
Na2O	0.09	0.07	0.16	0.13	0.10	0.18	0.07	0.07	0.15	0.07	0.10	0.00
K2O	9.27	9.91	9.10	9.60	9.44	9.09	9.00	10.00	9.25	9.65	9.28	9.89
Total	93.08	93.14	95.50	94.98	96.26	94.31	94.61	95.10	94.17	95.28	94.71	94.67
Rb2O	0.21	0.21	0.18	0.29	0.16	0.19	0.19	0.29	0.24	0.14	0.26	0.17
F	3.30	3.05	3.31	2.79	3.27	3.22	3.23	3.30	3.15	3.17	3.37	3.33
H2O(calc)	2.58	2.67	2.71	2.90	2.74	2.67	2.69	2.67	2.70	2.73	2.65	2.64
O=F	-1.39	-1.28	-1.39	-1.17	-1.38	-1.36	-1.36	-1.39	-1.33	-1.34	-1.42	-1.40
TOTAL	4.69	4.65	4.81	4.80	4.79	4.73	4.75	4.87	4.76	4.70	4.86	4.73

FORMULE STRUCTURALE (22 Oxygènes)

Si	6.13	6.01	6.27	6.04	6.10	6.04	6.09	6.14	6.13	6.08	6.30	6.16
AlIV	1.87	1.99	1.73	1.96	1.90	1.96	1.91	1.86	1.87	1.92	1.70	1.84
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
AlVI	0.01	0.05	0.05	0.09	0.09	0.07	0.06	0.06	0.06	0.03	0.02	0.03
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.63	0.68	0.58	0.64	0.61	0.64	0.60	0.56	0.64	0.63	0.53	0.59
Ni	0.00	0.00	0.02	0.01	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01
Mg	5.39	5.30	5.34	5.29	5.29	5.33	5.37	5.34	5.32	5.39	5.41	5.37
Mn	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00
Ti	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Y	6.06	6.03	6.00	6.04	6.03	6.05	6.09	5.98	6.04	6.06	5.99	6.01
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.03	0.02	0.04	0.04	0.03	0.05	0.02	0.02	0.04	0.02	0.03	0.00
K	1.71	1.84	1.63	1.74	1.68	1.66	1.63	1.81	1.69	1.74	1.67	1.80
X	1.74	1.86	1.68	1.78	1.72	1.74	1.65	1.83	1.73	1.77	1.70	1.80
XYZ	15.80	15.90	15.67	15.82	15.75	15.79	15.74	15.81	15.77	15.82	15.69	15.80
XFe	0.11	0.11	0.10	0.11	0.10	0.11	0.10	0.10	0.11	0.10	0.09	0.10

N°Ech	Bra-2		Bra-3				Bra-3a					
N°Anal.	22	23	23	24	25	26	27	22	28	29	30	31
SiO2	42.65	43.73	39.96	40.06	40.48	39.87	39.81	47.11	47.24	46.35	47.01	48.00
Al2O3	10.98	10.70	16.14	16.51	15.22	15.96	16.67	31.82	31.58	31.21	30.43	30.71
TiO2	0.00	0.00	0.26	0.20	0.25	0.18	0.22	0.09	0.01	0.13	0.01	0.02
FeO	4.95	4.69	11.41	10.43	9.61	10.41	10.83	2.08	2.27	2.87	2.78	2.75
MnO	0.10	0.03	0.59	0.87	0.47	0.45	0.58	0.13	0.15	0.13	0.07	0.25
MgO	25.39	25.62	15.52	14.93	15.82	15.18	14.41	2.70	2.76	3.19	3.25	3.44
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr2O3	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
NiO	0.32	0.18	0.25	0.10	0.24	0.54	0.25	0.00	0.08	0.19	0.00	0.03
Na2O	0.04	0.11	0.20	0.10	0.17	0.19	0.16	0.32	0.34	0.38	0.37	0.36
K2O	9.55	9.32	9.96	10.22	9.87	10.22	9.62	10.24	10.20	10.40	9.73	10.11
Total	93.97	94.41	94.27	93.40	92.12	93.00	92.57	94.49	94.63	94.86	93.67	95.68
Rb2O	0.10	0.28	0.26	0.30	0.32	0.25	0.27	0.15	0.03	0.26	0.27	0.06
F	3.24	3.22	1.27	1.37	1.51	1.55	1.30	0.00	0.00	0.01	0.12	0.00
H2O(calc)	2.64	2.69	3.45	3.39	3.29	3.28	3.39	4.45	4.45	4.43	4.35	4.49
O=F	-1.36	-1.36	-0.54	-0.58	-0.63	-0.65	-0.55	0.00	0.00	-0.01	-0.05	0.00
TOTAL	98.59	99.24	98.71	97.88	96.60	97.42	96.98	99.09	99.11	99.55	98.35	100.23

FORMULE STRUCTURALE (22 Oxygènes)

Si	6.13	6.22	5.91	5.95	6.06	5.96	5.96	6.35	6.36	6.27	6.40	6.41
AlIV	1.86	1.78	2.09	2.05	1.94	2.04	2.04	1.65	1.64	1.73	1.60	1.59
Z	7.98	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
AlVI	0.00	0.01	0.72	0.85	0.75	0.78	0.90	3.40	3.37	3.26	3.28	3.24
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.59	0.56	1.41	1.30	1.20	1.30	1.36	0.23	0.26	0.33	0.32	0.31
Ni	0.04	0.02	0.03	0.01	0.03	0.07	0.03	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00
Mg	5.44	5.43	3.42	3.31	3.53	3.38	3.21	0.54	0.55	0.64	0.66	0.68
Mn	0.01	0.00	0.07	0.11	0.06	0.06	0.07	0.02	0.02	0.01	0.01	0.03
Ti	0.00	0.00	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00

Y	6.08	6.02	5.69	5.59	5.60	5.61	5.60	4.20	4.21	4.27	4.27	4.27
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.01	0.03	0.06	0.03	0.05	0.05	0.05	0.08	0.09	0.10	0.10	0.09
K	1.75	1.69	1.88	1.94	1.89	1.95	1.84	1.76	1.75	1.80	1.69	1.72
X	1.76	1.72	1.94	1.97	1.93	2.00	1.89	1.84	1.84	1.90	1.79	1.81
XYZ	15.83	15.75	15.62	15.56	15.53	15.61	15.49	14.04	14.05	14.17	14.05	14.08
XFe	0.10	0.09	0.29	0.28	0.25	0.28	0.30	0.30	0.32	0.34	0.32	0.31

N°Ech	For-4						For-5					
N°Anal.	46	47	49	50	51	52	32	33	34	35	36	37
SiO2	40.93	40.93	41.17	41.49	40.21	40.96	40.19	39.17	40.84	40.03	40.42	40.56
Al2O3	16.35	15.91	15.54	15.27	16.23	15.91	15.43	16.01	15.77	15.57	15.78	15.47
TiO2	0.30	0.29	0.11	0.08	0.26	0.17	0.57	0.63	0.63	0.53	0.57	0.69
FeO	8.24	7.71	7.37	7.11	7.66	7.62	9.69	10.19	9.61	9.66	9.63	9.23
MnO	0.39	0.38	0.43	0.41	0.52	0.52	0.71	0.62	0.50	0.68	0.63	0.49
MgO	17.56	17.82	19.04	19.01	18.03	18.64	16.79	16.73	16.33	16.26	16.82	16.74
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr2O3	0.42	0.45	0.56	0.39	0.55	0.68	0.36	0.32	0.38	0.46	0.17	0.32
NiO	0.00	0.00	0.00	0.32	0.07	0.00	0.01	0.00	0.01	0.04	0.12	0.12
Na2O	0.15	0.07	0.14	0.11	0.12	0.14	0.10	0.14	0.11	0.16	0.09	0.14
K2O	9.93	10.27	10.17	10.00	10.12	10.11	10.00	10.00	10.23	9.82	10.02	9.81
Total	94.27	93.83	94.53	94.19	93.77	94.75	93.86	93.79	94.40	93.20	94.24	93.56
Rb2O	0.24	0.10	0.13	0.21	0.14	0.19	0.24	0.10	0.31	0.16	0.19	0.34
F	3.45	3.61	3.71	3.91	3.34	3.77	1.41	0.99	1.15	1.24	1.30	1.38
H2O(calc)							3.40	3.58	3.56	3.45	3.47	3.42
O=F	-1.46	-1.53	-1.57	-1.66	-1.42	-1.60	-0.59	-0.42	-0.49	-0.52	-0.55	-0.58
TOTAL							98.32	98.04	98.93	97.53	98.66	98.13

FORMULE STRUCTURALE (22 Oxygènes)

Si	5.94	5.97	5.95	6.01	5.88	5.92	5.93	5.80	5.97	5.94	5.93	5.97
AlIV	2.06	2.03	2.05	1.99	2.12	2.08	2.07	2.20	2.03	2.06	2.07	2.03
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
AlVI	0.74	0.70	0.60	0.61	0.67	0.63	0.61	0.60	0.69	0.66	0.65	0.65
Cr	0.05	0.05	0.06	0.04	0.06	0.08	0.04	0.04	0.04	0.05	0.02	0.04
Fe	1.00	0.94	0.89	0.86	0.94	0.92	1.20	1.26	1.18	1.20	1.18	1.14
Ni	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
Mg	3.80	3.87	4.10	4.10	3.93	4.01	3.69	3.70	3.56	3.60	3.68	3.67
Mn	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.09	0.08	0.06	0.09	0.08	0.06
Ti	0.03	0.03	0.01	0.01	0.03	0.02	0.06	0.07	0.07	0.06	0.06	0.08
Y	5.66	5.64	5.72	5.72	5.70	5.72	5.69	5.74	5.61	5.66	5.69	5.65
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.04	0.02	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.05	0.02	0.04
K	1.84	1.91	1.88	1.85	1.89	1.86	1.88	1.89	1.91	1.86	1.87	1.84
X	1.88	1.93	1.91	1.88	1.92	1.90	1.91	1.93	1.94	1.90	1.90	1.88
XYZ	15.54	15.57	15.64	15.60	15.62	15.62	15.60	15.67	15.55	15.56	15.59	15.53
XFe	0.21	0.20	0.18	0.17	0.19	0.19	0.24	0.25	0.25	0.25	0.24	0.24

N°Ech	For-5	Bod-6										
N°Anal.	38	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO2	39.84	39.97	39.72	39.58	39.02	39.80	40.26	39.84	41.02	40.24	39.21	39.66
Al2O3	16.23	17.15	17.10	17.00	16.81	16.77	16.25	17.51	16.88	17.23	16.91	17.03
TiO2	0.61	0.61	0.63	0.52	0.48	0.58	0.60	0.63	0.61	0.54	0.66	0.64
FeO	9.79	13.20	13.62	12.55	14.04	13.18	12.12	13.25	11.91	13.24	13.75	12.64
MnO	0.45	0.82	0.85	0.94	0.68	0.80	0.66	0.71	0.49	0.85	0.65	0.78
MgO	16.40	12.06	11.77	11.83	11.47	11.91	12.00	11.32	12.25	11.52	11.56	11.70
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Cr2O3	0.35	0.23	0.24	0.29	0.10	0.12	0.18	0.13	0.18	0.09	0.23	0.24
NiO	0.13	0.00	0.04	0.00	0.25	0.23	0.00	0.00	0.18	0.00	0.06	0.00
Na2O	0.11	0.09	0.15	0.15	0.17	0.11	0.10	0.18	0.14	0.14	0.16	0.15

K2O	10.28	10.15	9.78	9.65	9.90	9.84	9.75	10.32	9.84	9.75	9.92	10.03
Total	94.18	94.28	93.89	92.51	92.91	93.34	91.90	93.90	93.51	93.60	93.11	92.87
Rb2O	0.11	0.26	0.16	0.19	0.24	0.24	0.21	0.00	0.31	0.15	0.30	0.39
F	1.14	1.35	1.37	1.14	1.15	1.36	1.30	1.38	1.41	1.44	1.17	1.30
H2O(calc)	3.53	3.39	3.36	3.43	3.40	3.35	3.35	3.35	3.37	3.33	3.41	3.36
O=F	-0.48	-0.57	-0.58	-0.48	-0.49	-0.57	-0.55	-0.58	-0.59	-0.61	-0.49	-0.55
TOTAL	98.48	98.71	98.20	96.79	97.22	97.71	96.21	98.05	98.01	97.92	97.50	97.37

FORMULE STRUCTURALE (22 Oxygènes)

Si	5.86	5.95	5.95	5.98	5.93	5.99	6.10	5.96	6.09	6.01	5.93	5.98
AlIV	2.14	2.05	2.05	2.02	2.07	2.01	1.90	2.04	1.91	1.99	2.07	2.02
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
AlVI	0.68	0.96	0.96	1.01	0.95	0.96	1.00	1.05	1.04	1.05	0.95	1.01
Cr	0.04	0.03	0.03	0.03	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03
Fe	1.20	1.64	1.71	1.59	1.78	1.66	1.53	1.66	1.48	1.65	1.74	1.59
Ni	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00
Mg	3.60	2.68	2.63	2.66	2.60	2.67	2.71	2.52	2.71	2.57	2.61	2.63
Mn	0.06	0.10	0.11	0.12	0.09	0.10	0.08	0.09	0.06	0.11	0.08	0.10
Ti	0.07	0.07	0.07	0.06	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.06	0.08	0.07
Y	5.66	5.48	5.51	5.47	5.52	5.50	5.42	5.41	5.40	5.45	5.49	5.43
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.03	0.03	0.04	0.05	0.05	0.03	0.03	0.05	0.04	0.04	0.05	0.05
K	1.93	1.93	1.87	1.86	1.92	1.89	1.88	1.97	1.86	1.86	1.91	1.93
X	1.96	1.95	1.91	1.91	1.97	1.92	1.91	2.02	1.90	1.90	1.96	1.98
XYZ	15.62	15.44	15.42	15.38	15.48	15.41	15.33	15.43	15.31	15.35	15.45	15.41
XFe	0.25	0.38	0.39	0.37	0.41	0.38	0.36	0.40	0.35	0.39	0.40	0.38

N°Ech N°Anal.	Bod-6		Bod-6a					Nt-7				
	16	17	1	2	3	4	18	19	20	21	32	33
SiO2	39.66	38.77	46.61	46.56	46.36	48.11	46.24	47.40	47.54	46.56	42.40	42.22
Al2O3	17.06	17.00	29.29	28.59	28.45	30.30	30.34	30.70	30.22	29.55	12.44	12.33
TiO2	0.64	0.74	0.30	0.12	0.22	0.11	0.34	0.27	0.34	0.29	0.16	0.07
FeO	12.78	14.80	3.26	3.21	3.29	3.02	3.05	3.16	3.34	3.59	7.17	7.32
MnO	0.70	0.55	0.13	0.11	0.17	0.07	0.14	0.12	0.14	0.12	0.14	0.15
MgO	11.63	11.52	3.26	3.25	3.47	3.40	2.94	3.12	3.01	2.84	22.34	22.35
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr2O3	0.18	0.01	0.19	0.47	0.78	0.25	0.19	0.16	0.14	0.38	0.51	0.58
NiO	0.08	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.13	0.23
Na2O	0.14	0.08	0.30	0.29	0.30	0.35	0.27	0.27	0.29	0.43	0.25	0.26
K2O	10.00	9.56	10.28	9.88	9.84	10.56	10.36	10.44	10.49	10.05	9.15	9.10
Total	92.85	93.15	93.62	92.48	92.90	96.19	93.87	95.73	95.52	93.80	94.69	94.61
Rb2O	0.29	0.16	0.28	0.11	0.08	0.14	0.03	0.14	0.18	0.04	0.17	0.15
F	1.29	1.21	0.19	0.26	0.21	0.17	0.21	0.22	0.09	0.12	3.76	4.12
H2O(calc)	3.37	3.38	4.28	4.20	4.23	4.42	4.28	4.37	4.42	4.32	2.40	2.21
O=F	-0.54	-0.51	-0.08	-0.11	-0.09	-0.07	-0.09	-0.09	-0.04	-0.05	-1.58	-1.74
TOTAL	97.25	97.39	98.29	96.94	97.33	100.84	98.31	100.37	100.17	98.23	99.43	99.36

FORMULE STRUCTURALE (22 Oxygènes)

Si	5.98	5.88	6.40	6.46	6.42	6.41	6.33	6.36	6.39	6.39	6.09	6.08
AlIV	2.02	2.12	1.60	1.54	1.58	1.59	1.67	1.64	1.61	1.61	1.91	1.92
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
AlVI	1.02	0.92	3.14	3.13	3.06	3.18	3.22	3.21	3.18	3.16	0.19	0.17
Cr	0.02	0.00	0.02	0.05	0.09	0.03	0.02	0.02	0.02	0.04	0.06	0.07
Fe	1.61	1.88	0.37	0.37	0.38	0.34	0.35	0.35	0.38	0.41	0.86	0.88
Ni	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.03
Mg	2.61	2.61	0.67	0.67	0.72	0.68	0.60	0.62	0.60	0.58	4.78	4.79
Mn	0.09	0.07	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02
Ti	0.07	0.08	0.03	0.01	0.02	0.01	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01
Y	5.43	5.58	4.25	4.25	4.29	4.24	4.24	4.25	4.23	4.24	5.94	5.96
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.04	0.02	0.08	0.08	0.08	0.09	0.07	0.07	0.08	0.11	0.07	0.07

K	1.93	1.85	1.80	1.75	1.74	1.80	1.81	1.79	1.80	1.76	1.68	1.67
X	1.97	1.87	1.88	1.83	1.82	1.89	1.88	1.86	1.88	1.87	1.75	1.74
XYZ	15.40	15.45	14.13	14.08	14.11	14.12	14.12	14.11	14.11	14.11	15.69	15.71
XFe	0.38	0.42	0.36	0.36	0.35	0.33	0.37	0.36	0.38	0.41	0.15	0.16

N°Ech	Nt-7												Nt-8				Bic-9
N°Anal.	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	39					
SiO2	42.62	41.44	42.42	43.30	42.42	42.95	43.15	42.73	42.60	43.55	43.19	38.78					
Al2O3	12.34	12.12	12.50	12.48	11.78	12.34	12.02	11.28	11.18	11.69	11.21	14.55					
TiO2	0.11	0.15	0.22	0.15	0.07	0.13	0.15	0.11	0.16	0.00	0.11	0.92					
FeO	6.94	7.04	7.09	6.87	7.01	6.80	6.97	6.97	6.84	6.82	6.60	11.66					
MnO	0.09	0.25	0.20	0.09	0.10	0.13	0.04	0.18	0.00	0.09	0.03	0.32					
MgO	22.92	21.65	22.42	22.36	22.38	22.42	22.92	23.10	23.31	23.65	22.89	16.60					
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00					
Cr2O3	0.00	0.74	0.63	0.53	0.45	0.42	0.14	0.48	0.63	0.11	0.40	0.04					
NiO	0.04	0.04	0.11	0.00	0.08	0.04	0.08	0.30	0.23	0.26	0.11	0.00					
Na2O	0.25	0.25	0.19	0.10	0.16	0.27	0.50	0.07	0.24	0.21	0.11	0.24					
K2O	9.17	9.25	9.19	9.86	9.50	9.54	9.29	9.30	8.85	8.94	9.02	9.74					
Total	94.49	92.93	94.96	95.73	93.94	95.04	95.25	94.51	94.07	95.31	93.67	92.85					
Rb2O	0.42	0.21	0.19	0.47	0.30	0.32	0.34	0.23	0.16	0.28	0.40	0.28					
F	4.17	3.66	3.93	4.05	3.98	3.78	3.75	3.86	3.76	3.94	4.26	1.27					
H2O(calc)	2.21	2.36	2.33	2.31	2.25	2.41	2.43	2.34	2.38	2.36	2.14	3.38					
O=F	-1.76	-1.54	-1.65	-1.71	-1.68	-1.59	-1.58	-1.62	-1.58	-1.66	-1.79	-0.53					
TOTAL	99.54	97.61	99.75	100.85	98.80	99.95	100.19	99.31	98.79	100.23	98.68	97.24					

FORMULE STRUCTURALE (22 Oxygènes)

Si	6.11	6.08	6.07	6.14	6.14	6.14	6.15	6.15	6.14	6.18	6.23	5.85
AlIV	1.89	1.92	1.93	1.86	1.86	1.86	1.85	1.85	1.86	1.82	1.77	2.15
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
AlVI	0.20	0.18	0.18	0.23	0.16	0.21	0.16	0.07	0.05	0.13	0.14	0.43
Cr	0.00	0.09	0.07	0.06	0.05	0.05	0.02	0.05	0.07	0.01	0.05	0.00
Fe	0.83	0.86	0.85	0.82	0.85	0.81	0.83	0.84	0.83	0.81	0.80	1.47
Ni	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.04	0.03	0.03	0.01	0.00
Mg	4.90	4.73	4.78	4.73	4.83	4.77	4.87	4.96	5.01	5.00	4.92	3.73
Mn	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.04
Ti	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.00	0.01	0.10
Y	5.96	5.91	5.95	5.86	5.92	5.88	5.91	5.99	6.00	6.00	5.93	5.78
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.07	0.07	0.05	0.03	0.05	0.08	0.14	0.02	0.07	0.06	0.03	0.07
K	1.68	1.73	1.68	1.78	1.76	1.74	1.69	1.71	1.63	1.62	1.66	1.87
X	1.75	1.80	1.73	1.81	1.80	1.81	1.83	1.73	1.70	1.67	1.69	1.94
XYZ	15.71	15.71	15.68	15.67	15.72	15.70	15.73	15.71	15.70	15.67	15.62	15.73
XFe	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.14	0.14	0.14	0.14	0.28

N°Ech	Bic-9												Cab-10		
N°Anal.	40	41	42	43	44	45	46	47	48	36	37	38			
SiO2	38.52	38.73	39.55	38.54	39.55	38.47	39.49	39.12	38.46	39.57	38.92	39.31			
Al2O3	15.14	15.94	15.08	15.02	14.75	15.90	15.15	14.85	15.07	14.49	14.14	13.91			
TiO2	0.94	1.01	0.91	0.96	1.01	1.15	1.08	1.01	1.00	1.14	1.01	0.94			
FeO	12.51	12.63	11.70	12.23	11.96	12.98	12.33	12.26	12.11	10.74	10.51	9.83			
MnO	0.40	0.29	0.28	0.43	0.31	0.34	0.25	0.04	0.26	0.11	0.00	0.09			
MgO	16.21	15.66	16.39	15.94	16.43	15.03	16.27	16.16	16.25	17.99	17.76	18.29			
CaO	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01			
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00	0.11	0.17	0.14			
NiO	0.09	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.12	0.00	0.06	0.16			
Na2O	0.22	0.25	0.20	0.24	0.23	0.26	0.25	0.21	0.24	0.17	0.27	0.34			
K2O	9.59	9.72	9.66	9.37	9.62	9.68	9.67	9.66	9.60	9.01	8.75	8.96			
Total	93.61	94.30	93.76	92.72	93.85	93.86	94.49	93.43	93.09	93.33	91.59	91.98			
Rb2O	0.48	0.30	0.30	0.37	0.32	0.00	0.29	0.27	0.30	0.08	0.19	0.10			

F	1.10	1.12	1.34	1.37	1.21	1.00	1.35	1.37	1.26	1.71	1.65	1.60
H2O(calc)	3.48	3.50	3.40	3.32	3.46	3.53	3.41	3.36	3.39			
O=F	-0.47	-0.47	-0.56	-0.58	-0.51	-0.42	-0.57	-0.58	-0.53	-0.72	-0.70	-0.68
TOTAL	98.21	98.75	98.23	97.20	98.32	97.96	98.97	97.84	97.50			

FORMULE STRUCTURALE (22 Oxygènes)

Si	5.78	5.76	5.88	5.82	5.89	5.77	5.85	5.86	5.79	5.87	5.88	5.90
AlIV	2.22	2.24	2.12	2.18	2.11	2.23	2.15	2.14	2.21	2.13	2.12	2.10
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
AlVI	0.46	0.56	0.53	0.50	0.47	0.57	0.49	0.48	0.47	0.40	0.39	0.36
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02
Fe	1.57	1.57	1.45	1.54	1.49	1.63	1.53	1.54	1.53	1.33	1.33	1.23
Ni	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02
Mg	3.63	3.47	3.63	3.59	3.65	3.36	3.59	3.61	3.65	3.98	4.00	4.09
Mn	0.05	0.04	0.03	0.05	0.04	0.04	0.03	0.00	0.03	0.01	0.00	0.01
Ti	0.11	0.11	0.10	0.11	0.11	0.13	0.12	0.11	0.11	0.13	0.11	0.11
Y	5.82	5.77	5.75	5.79	5.76	5.74	5.76	5.76	5.80	5.86	5.86	5.84
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.06	0.07	0.06	0.07	0.07	0.08	0.07	0.06	0.07	0.05	0.08	0.10
K	1.84	1.85	1.83	1.81	1.83	1.85	1.83	1.85	1.84	1.70	1.69	1.72
X	1.90	1.92	1.89	1.88	1.89	1.92	1.90	1.91	1.91	1.75	1.76	1.82
XYZ	15.72	15.68	15.64	15.67	15.65	15.66	15.66	15.67	15.71	15.61	15.62	15.66
XFe	0.30	0.31	0.29	0.30	0.29	0.33	0.30	0.30	0.29	0.25	0.25	0.23

N°Ech	Cab-10												NTV2											
N°Anal.	39	40	41	42	43	44	45	5	7	8	9	10	5	7	8	9	10							
SiO2	39.68	38.59	39.05	39.73	38.96	39.22	40.09	41.39	42.55	41.69	42.26	41.67	41.39	42.55	41.69	42.26	41.67							
Al2O3	13.92	13.70	14.17	14.23	13.84	14.18	14.28	15.36	14.78	15.65	14.88	16.20	15.36	14.78	15.65	14.88	16.20							
TiO2	0.94	1.08	1.04	0.93	1.05	0.87	0.87	0.17	0.14	0.11	0.14	0.19	0.17	0.14	0.11	0.14	0.19							
FeO	10.81	10.16	10.83	10.67	10.71	10.45	10.79	8.83	6.95	8.44	7.79	8.22	8.83	6.95	8.44	7.79	8.22							
MnO	0.09	0.20	0.22	0.12	0.11	0.01	0.14	0.53	0.23	0.31	0.10	0.52	0.53	0.23	0.31	0.10	0.52							
MgO	17.79	17.31	17.81	18.00	17.90	18.35	18.34	16.58	16.67	16.38	16.91	16.59	16.58	16.67	16.38	16.91	16.59							
CaO	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01							
Cr2O3	0.08	0.38	0.34	0.33	0.28	0.18	0.35	0.69	0.75	0.47	0.45	0.65	0.69	0.75	0.47	0.45	0.65							
NiO	0.00	0.00	0.24	0.11	0.08	0.21	0.13	0.00	0.00	0.11	0.00	0.35	0.00	0.00	0.11	0.00	0.35							
Na2O	0.25	0.30	0.30	0.24	0.37	0.31	0.17	0.25	0.28	0.33	0.20	0.26	0.25	0.28	0.33	0.20	0.26							
K2O	9.09	8.96	8.93	8.94	8.83	9.04	9.28	9.84	9.75	9.88	9.74	10.03	9.84	9.75	9.88	9.74	10.03							
Total	92.66	90.68	92.93	93.31	92.13	92.83	94.44	93.64	92.10	93.37	92.45	94.69	93.64	92.10	93.37	92.45	94.69							
Rb2O	0.00	0.14	0.20	0.14	0.11	0.14	0.13	0.26	0.45	0.39	0.34	0.26	0.26	0.45	0.39	0.34	0.26							
F	1.59	1.46	1.47	1.64	1.54	1.70	1.66	1.68	2.51	1.94	2.21	2.00	1.68	2.51	1.94	2.21	2.00							
H2O(calc)																								
O=F	-0.67	-0.62	-0.62	-0.69	-0.65	-0.72	-0.70	-0.71	-1.06	-0.82	-0.93	-0.84	-0.71	-1.06	-0.82	-0.93	-0.84							
TOTAL																								

FORMULE STRUCTURALE (22 Oxygènes)

Si	5.93	5.90	5.84	5.89	5.87	5.85	5.89	6.07	6.25	6.11	6.21	6.03
AlIV	2.07	2.10	2.16	2.11	2.13	2.15	2.11	1.93	1.75	1.89	1.79	1.97
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
AlVI	0.38	0.37	0.34	0.38	0.32	0.35	0.36	0.72	0.81	0.81	0.78	0.79
Cr	0.01	0.05	0.04	0.04	0.03	0.02	0.04	0.08	0.09	0.05	0.05	0.07
Fe	1.35	1.30	1.35	1.32	1.35	1.30	1.33	1.08	0.85	1.03	0.96	1.00
Ni	0.00	0.00	0.03	0.01	0.01	0.03	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.04
Mg	3.96	3.94	3.97	3.98	4.02	4.08	4.01	3.62	3.65	3.58	3.70	3.58
Mn	0.01	0.03	0.03	0.02	0.01	0.00	0.02	0.07	0.03	0.04	0.01	0.06
Ti	0.11	0.12	0.12	0.10	0.12	0.10	0.10	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
Y	5.83	5.80	5.88	5.86	5.87	5.88	5.87	5.59	5.45	5.53	5.52	5.57
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.07	0.09	0.09	0.07	0.11	0.09	0.05	0.07	0.08	0.09	0.06	0.07
K	1.73	1.75	1.70	1.69	1.70	1.72	1.74	1.84	1.83	1.85	1.83	1.85
X	1.81	1.84	1.79	1.76	1.80	1.81	1.79	1.91	1.91	1.94	1.88	1.93
XYZ	15.63	15.64	15.67	15.62	15.67	15.70	15.65	15.50	15.36	15.47	15.40	15.49

XFe 0.25 0.25 0.25 0.25 0.25 0.24 0.25 0.23 0.19 0.22 0.21 0.22

N°Ech	Ntv4aa											Ntv4b	
N°Anal.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	24	
SiO2	42.09	42.36	42.93	41.89	44.08	43.37	41.49	43.52	43.63	43.03	43.27	43.59	
Al2O3	14.41	14.22	13.85	14.81	13.92	14.08	15.53	13.84	14.21	14.29	14.46	12.88	
TiO2	0.27	0.26	0.16	0.22	0.15	0.15	0.22	0.23	0.34	0.12	0.10	0.12	
FeO	6.75	6.08	6.27	7.48	6.38	6.00	7.36	6.16	6.44	6.03	5.95	5.46	
MnO	0.43	0.39	0.31	0.25	0.32	0.30	0.45	0.28	0.31	0.33	0.47	0.16	
MgO	18.04	18.24	18.47	17.60	18.31	18.49	17.51	18.32	18.75	19.19	19.37	19.78	
CaO	0.00	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	
Cr2O3	0.65	0.58	0.81	0.80	0.82	0.81	0.95	0.84	0.85	0.40	0.23	0.48	
NiO	0.08	0.08	0.00	0.16	0.05	0.18	0.00	0.00	0.00	0.05	0.05	0.15	
Na2O	0.18	0.19	0.27	0.13	0.28	0.20	0.38	0.12	0.24	0.13	0.28	0.30	
K2O	9.85	10.12	10.13	10.20	10.17	10.24	10.35	10.31	10.17	10.22	10.32	10.36	
Total	92.74	92.54	93.24	93.53	94.47	93.82	94.24	93.62	94.96	93.80	94.51	93.28	
Rb2O	0.19	0.54	0.52	0.32	0.49	0.51	0.25	0.60	0.22	0.19	0.22	0.40	
F	2.31	2.65	2.77	2.16	2.59	2.84	2.04	2.56	2.72	2.62	2.74	2.73	
H2O(calc)													
O=F	-0.98	-1.12	-1.17	-0.91	-1.10	-1.20	-0.86	-1.08	-1.15	-1.11	-1.16	-1.15	
TOTAL													

FORMULE STRUCTURALE (22 Oxygènes)

Si	6.16	6.20	6.24	6.12	6.31	6.26	6.03	6.29	6.22	6.20	6.20	6.31
AlIV	1.84	1.80	1.76	1.88	1.69	1.74	1.97	1.71	1.78	1.80	1.80	1.69
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
AlVI	0.65	0.66	0.61	0.66	0.66	0.65	0.68	0.65	0.61	0.63	0.63	0.51
Cr	0.08	0.07	0.09	0.09	0.09	0.09	0.11	0.10	0.10	0.05	0.03	0.06
Fe	0.83	0.74	0.76	0.91	0.76	0.72	0.89	0.74	0.77	0.73	0.71	0.66
Ni	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02
Mg	3.94	3.98	4.00	3.83	3.91	3.98	3.79	3.95	3.99	4.12	4.13	4.27
Mn	0.05	0.05	0.04	0.03	0.04	0.04	0.06	0.03	0.04	0.04	0.06	0.02
Ti	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.01	0.01	0.01
Y	5.58	5.53	5.53	5.57	5.48	5.52	5.55	5.49	5.54	5.59	5.58	5.55
Ca	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.05	0.05	0.08	0.04	0.08	0.05	0.11	0.03	0.07	0.04	0.08	0.08
K	1.84	1.89	1.88	1.90	1.86	1.88	1.92	1.90	1.85	1.88	1.88	1.91
X	1.89	1.95	1.96	1.94	1.94	1.94	2.03	1.93	1.92	1.92	1.96	2.00
XYZ	15.47	15.48	15.49	15.51	15.42	15.45	15.58	15.43	15.46	15.51	15.54	15.55
XFe	0.17	0.16	0.16	0.19	0.16	0.15	0.19	0.16	0.16	0.15	0.15	0.13

N°Ech	Ntv4b		Ntv4c				Ntv5					
N°Anal.	25	26	33	34	35	37	38	39	40	27	28	29
SiO2	43.56	44.01	41.56	42.11	42.15	42.86	42.23	44.39	44.34	43.06	43.20	43.15
Al2O3	13.02	13.17	14.65	14.78	14.71	14.43	14.88	13.47	13.40	14.54	14.80	14.64
TiO2	0.11	0.11	0.27	0.19	0.19	0.23	0.32	0.24	0.20	0.00	0.00	0.12
FeO	5.90	4.90	6.82	7.08	7.08	6.50	7.31	6.26	5.45	6.39	6.58	6.53
MnO	0.22	0.19	0.23	0.37	0.48	0.40	0.46	0.41	0.18	0.35	0.31	0.32
MgO	19.91	19.85	18.73	18.75	18.58	18.73	18.49	19.40	19.01	17.98	17.89	18.36
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Cr2O3	0.65	0.40	0.75	0.76	0.75	0.61	0.72	0.29	0.50	0.53	0.37	0.32
NiO	0.00	0.08	0.09	0.00	0.11	0.05	0.03	0.13	0.00	0.12	0.09	0.00
Na2O	0.17	0.16	0.33	0.22	0.17	0.23	0.38	0.18	0.24	0.31	0.27	0.23
K2O	10.60	10.01	10.20	10.40	10.01	10.46	10.29	9.99	10.18	10.30	10.09	10.48
Total	94.13	92.87	93.63	94.66	94.23	94.49	95.11	94.75	93.50	93.59	93.60	94.14
Rb2O	0.41	0.38	0.30	0.23	0.31	0.15	0.29	0.39	0.27	0.19	0.39	0.30
F	2.71	2.61	2.04	2.38	2.12	2.48	2.16	2.98	2.82	2.62	2.70	2.35
H2O(calc)												
O=F	-1.14	-1.10	-0.86	-1.00	-0.89	-1.05	-0.91	-1.26	-1.19	-1.10	-1.14	-0.99

## TOTAL

## FORMULE STRUCTURALE (22 Oxygènes)

Si	6.27	6.35	6.05	6.07	6.09	6.17	6.07	6.32	6.37	6.24	6.24	6.22
AlIV	1.73	1.65	1.95	1.93	1.91	1.83	1.93	1.68	1.63	1.76	1.76	1.78
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
AlVI	0.48	0.59	0.57	0.58	0.60	0.61	0.59	0.58	0.64	0.72	0.77	0.70
Cr	0.07	0.05	0.09	0.09	0.09	0.07	0.08	0.03	0.06	0.06	0.04	0.04
Fe	0.71	0.59	0.83	0.85	0.86	0.78	0.88	0.75	0.65	0.77	0.80	0.79
Ni	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00
Mg	4.27	4.27	4.07	4.03	4.00	4.02	3.96	4.12	4.07	3.88	3.85	3.94
Mn	0.03	0.02	0.03	0.04	0.06	0.05	0.06	0.05	0.02	0.04	0.04	0.04
Ti	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.00	0.00	0.01
Y	5.58	5.55	5.62	5.62	5.64	5.56	5.60	5.57	5.47	5.49	5.51	5.52
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.05	0.04	0.09	0.06	0.05	0.07	0.11	0.05	0.07	0.09	0.08	0.06
K	1.95	1.84	1.90	1.91	1.85	1.92	1.88	1.81	1.87	1.90	1.86	1.92
X	1.99	1.89	1.99	1.98	1.90	1.98	1.99	1.87	1.93	1.99	1.94	1.99
XYZ	15.57	15.44	15.61	15.60	15.54	15.54	15.59	15.44	15.41	15.49	15.44	15.51
XFe	0.14	0.12	0.17	0.17	0.18	0.16	0.18	0.15	0.14	0.17	0.17	0.17

N°Ech	Ntv5		Ntv6									
N°Anal.	31	32	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
SiO2	42.93	42.69	43.21	41.64	42.15	43.62	44.50	42.80	42.22	44.10	43.37	42.92
Al2O3	14.56	14.63	12.53	13.68	13.71	13.13	12.31	13.89	14.00	12.27	13.33	13.02
TiO2	0.15	0.05	0.08	0.21	0.05	0.15	0.22	0.11	0.24	0.11	0.13	0.17
FeO	6.83	6.55	5.86	6.88	6.23	5.74	5.81	6.64	7.21	5.72	6.26	5.79
MnO	0.39	0.26	0.35	0.39	0.28	0.33	0.12	0.32	0.45	0.30	0.34	0.58
MgO	18.07	18.73	20.15	19.56	19.84	20.24	20.62	20.33	19.70	20.42	20.29	20.38
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr2O3	0.28	0.05	0.27	0.54	0.40	0.49	0.33	0.41	0.67	0.70	0.41	0.68
NiO	0.00	0.18	0.06	0.27	0.02	0.28	0.01	0.17	0.14	0.00	0.06	0.31
Na2O	0.16	0.32	0.26	0.30	0.19	0.24	0.20	0.30	0.27	0.11	0.22	0.20
K2O	10.59	10.44	9.91	9.97	10.23	10.41	9.90	10.02	10.14	10.31	10.16	10.20
Total	93.97	93.89	92.68	93.43	93.10	94.62	94.02	94.97	95.03	94.04	94.56	94.23
Rb2O	0.18	0.29	0.36	0.37	0.31	0.32	0.42	0.06	0.18	0.50	0.36	0.52
F	2.61	2.61	2.51	2.30	2.24	2.71	2.83	2.30	2.11	2.93	2.30	2.66
H2O(calc)												
O=F	-1.10	-1.10	-1.06	-0.97	-0.95	-1.15	-1.19	-0.97	-0.89	-1.24	-0.97	-1.12
TOTAL												

## FORMULE STRUCTURALE (22 Oxygènes)

Si	6.21	6.18	6.30	6.09	6.15	6.25	6.37	6.12	6.07	6.34	6.22	6.19
AlIV	1.79	1.82	1.70	1.91	1.85	1.75	1.63	1.88	1.93	1.66	1.78	1.81
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
AlVI	0.70	0.67	0.45	0.44	0.50	0.46	0.45	0.47	0.44	0.42	0.47	0.40
Cr	0.03	0.01	0.03	0.06	0.05	0.06	0.04	0.05	0.08	0.08	0.05	0.08
Fe	0.83	0.79	0.72	0.84	0.76	0.69	0.70	0.79	0.87	0.69	0.75	0.70
Ni	0.00	0.02	0.01	0.03	0.00	0.03	0.00	0.02	0.02	0.00	0.01	0.04
Mg	3.90	4.04	4.38	4.26	4.31	4.32	4.40	4.34	4.22	4.38	4.33	4.38
Mn	0.05	0.03	0.04	0.05	0.04	0.04	0.01	0.04	0.05	0.04	0.04	0.07
Ti	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02
Y	5.51	5.56	5.64	5.71	5.67	5.62	5.62	5.71	5.71	5.61	5.66	5.68
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.05	0.09	0.07	0.08	0.05	0.07	0.06	0.08	0.07	0.03	0.06	0.05
K	1.96	1.93	1.84	1.86	1.90	1.90	1.81	1.83	1.86	1.89	1.86	1.88
X	2.00	2.01	1.92	1.94	1.96	1.97	1.86	1.91	1.93	1.92	1.92	1.93
XYZ	15.51	15.58	15.56	15.65	15.62	15.58	15.48	15.63	15.64	15.53	15.58	15.61
XFe	0.17	0.16	0.14	0.16	0.15	0.14	0.14	0.15	0.17	0.14	0.15	0.14

N°Ech	Ntv6		JU1									JU6	
N°Anal.	51	52	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
SiO2	42.33	42.26	40.02	39.92	39.36	39.45	39.91	39.58	39.59	39.77	40.03	39.91	
Al2O3	13.51	13.83	14.99	14.65	14.80	14.22	14.59	14.54	14.65	14.41	14.16	14.09	
TiO2	0.08	0.11	0.61	0.58	0.73	0.64	0.66	0.57	0.57	0.63	0.47	0.49	
FeO	6.56	7.20	12.21	12.38	11.77	11.38	11.50	12.21	11.68	11.58	10.72	11.39	
MnO	0.34	0.25	0.06	0.20	0.00	0.36	0.13	0.17	0.27	0.28	0.29	0.09	
MgO	20.24	20.06	17.42	17.95	17.51	17.80	17.44	17.91	17.53	17.23	18.37	18.98	
CaO	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Cr2O3	0.54	0.52	0.16	0.23	0.11	0.07	0.16	0.16	0.21	0.29	0.13	0.10	
NiO	0.07	0.14	0.16	0.12	0.20	0.00	0.12	0.02	0.00	0.01	0.00	0.04	
Na2O	0.18	0.26	0.45	0.42	0.52	0.52	0.41	0.42	0.40	0.36	0.43	0.42	
K2O	10.27	10.38	9.39	9.48	9.63	9.51	9.53	9.32	9.66	9.95	9.56	9.57	
Total	94.11	95.01	99.52	100.28	98.45	98.62	98.43	99.95	98.89	98.39	98.87	99.33	
Rb2O	0.26	0.16	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.07	0.00	0.06	0.00	0.17	
F	2.27	2.37	4.04	4.35	3.74	4.68	3.97	4.99	4.33	3.84	4.70	4.07	
H2O(calc)													
O=F	-0.96	-1.00	-1.71	-1.83	-1.58	-1.97	-1.68	-2.11	-1.83	-1.62	-1.99	-1.72	
TOTAL													

FORMULE STRUCTURALE (22 Oxygènes)

Si	6.13	6.08	5.85	5.83	5.82	5.86	5.89	5.83	5.85	5.89	5.91	5.85
AlIV	1.87	1.92	2.15	2.17	2.18	2.14	2.11	2.17	2.15	2.11	2.09	2.15
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
AlVI	0.43	0.43	0.44	0.35	0.39	0.36	0.43	0.36	0.40	0.40	0.37	0.29
Cr	0.06	0.06	0.02	0.03	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01
Fe	0.79	0.87	1.49	1.51	1.45	1.41	1.42	1.50	1.44	1.43	1.32	1.40
Ni	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	4.36	4.30	3.80	3.91	3.86	3.94	3.84	3.93	3.86	3.80	4.04	4.15
Mn	0.04	0.03	0.01	0.02	0.00	0.05	0.02	0.02	0.03	0.04	0.04	0.01
Ti	0.01	0.01	0.07	0.06	0.08	0.07	0.07	0.06	0.06	0.07	0.05	0.05
Y	5.71	5.71	5.84	5.89	5.82	5.84	5.80	5.90	5.83	5.78	5.84	5.92
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.05	0.07	0.13	0.12	0.15	0.15	0.12	0.12	0.11	0.10	0.12	0.12
K	1.89	1.90	1.75	1.77	1.82	1.80	1.79	1.75	1.82	1.88	1.80	1.79
X	1.95	1.98	1.88	1.88	1.96	1.95	1.91	1.87	1.94	1.98	1.92	1.91
XYZ	15.65	15.69	15.72	15.78	15.79	15.79	15.72	15.77	15.77	15.76	15.76	15.82
XFe	0.15	0.17	0.28	0.28	0.27	0.26	0.27	0.28	0.27	0.27	0.25	0.25

N°Ech	JU6		P6A					P7			PIR3	
N°Anal.	28	29	35	36	37	38	39	40	43	45	48	8
SiO2	39.70	40.30	39.88	38.60	39.13	39.20	38.91	38.83	39.61	39.08	38.79	37.66
Al2O3	14.51	14.26	16.57	16.57	16.44	15.97	16.37	16.62	17.17	16.73	17.79	14.35
TiO2	0.40	0.52	0.53	0.49	0.57	0.64	0.52	0.51	0.51	0.48	0.44	1.41
FeO	11.07	10.93	12.04	12.55	11.79	11.26	11.47	11.88	11.93	12.01	11.59	15.48
MnO	0.13	0.19	0.47	0.44	0.43	0.30	0.48	0.62	0.36	0.66	0.65	0.28
MgO	18.95	18.36	15.53	14.40	15.64	15.75	15.46	15.49	15.89	15.61	15.80	15.06
CaO	0.00	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr2O3	0.09	0.16	0.22	0.22	0.55	0.46	0.16	0.24	0.18	0.26	0.15	0.00
NiO	0.06	0.07	0.02	0.14	0.04	0.11	0.09	0.00	0.06	0.00	0.02	0.00
Na2O	0.39	0.40	0.18	0.18	0.18	0.20	0.16	0.14	0.27	0.26	0.22	0.06
K2O	9.66	9.71	8.78	9.14	9.20	8.96	8.35	9.05	9.14	9.48	9.39	9.70
Total	99.86	99.38	95.37	94.09	95.58	94.98	93.23	95.13	96.48	95.78	96.74	93.99
Rb2O	0.03	0.04	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.02	0.07	0.00	0.08	0.00
F	4.88	4.43	1.11	1.36	1.56	2.14	1.26	1.74	1.28	1.19	1.91	0.30
H2O(calc)												
O=F	-2.07	-1.88	-0.47	-0.58	-0.66	-0.91	-0.53	-0.74	-0.54	-0.50	-0.81	-0.13
TOTAL												

FORMULE STRUCTURALE (22 Oxygènes)

Si	5.82	5.91	5.87	5.82	5.80	5.86	5.85	5.79	5.78	5.77	5.69	5.73
AlIV	2.18	2.09	2.13	2.18	2.20	2.14	2.15	2.21	2.22	2.23	2.31	2.27
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
AlVI	0.33	0.37	0.74	0.76	0.67	0.67	0.75	0.71	0.74	0.69	0.77	0.30
Cr	0.01	0.02	0.03	0.03	0.06	0.05	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.00
Fe	1.36	1.34	1.48	1.58	1.46	1.41	1.44	1.48	1.46	1.48	1.42	1.97
Ni	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Mg	4.14	4.01	3.40	3.24	3.45	3.51	3.46	3.44	3.46	3.44	3.46	3.41
Mn	0.02	0.02	0.06	0.06	0.05	0.04	0.06	0.08	0.04	0.08	0.08	0.04
Ti	0.04	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.16
Y	5.91	5.83	5.77	5.74	5.77	5.76	5.81	5.80	5.78	5.77	5.80	5.88
Ca	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.11	0.11	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.04	0.08	0.07	0.06	0.02
K	1.81	1.82	1.65	1.76	1.74	1.71	1.60	1.72	1.70	1.79	1.76	1.88
X	1.92	1.93	1.71	1.81	1.79	1.77	1.65	1.76	1.78	1.86	1.82	1.90
XYZ	15.83	15.76	15.48	15.55	15.57	15.52	15.46	15.56	15.56	15.63	15.62	15.78
XFe	0.25	0.25	0.30	0.33	0.30	0.29	0.29	0.30	0.30	0.30	0.29	0.37

N°Ech	PIR3			PIR13			Stalla					
N°Anal.	9	10	11	1	2	3	4	6	10	52	53	54
SiO2	37.25	37.65	38.05	42.65	43.02	42.00	42.36	42.20	42.15	41.42	40.78	40.06
Al2O3	14.49	14.65	15.13	11.33	11.24	11.74	11.31	11.49	11.58	14.08	14.20	14.28
TiO2	1.59	1.39	1.39	0.48	0.51	0.62	0.34	0.61	0.59	0.25	0.25	0.22
FeO	15.07	14.54	14.81	8.42	8.81	8.25	8.85	8.66	8.45	6.78	6.57	6.98
MnO	0.38	0.00	0.23	0.00	0.13	0.11	0.11	0.13	0.08	0.00	0.07	0.00
MgO	14.86	15.12	15.10	21.60	21.65	21.17	21.12	20.85	21.15	21.55	20.69	20.80
CaO	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr2O3	0.00	0.02	0.00	0.23	0.25	0.35	0.19	0.27	0.24	0.24	0.01	0.10
NiO	0.01	0.02	0.00	0.23	0.11	0.12	0.00	0.22	0.22	0.06	0.00	0.08
Na2O	0.02	0.08	0.11	0.00	0.06	0.03	0.04	0.02	0.04	0.23	0.19	0.16
K2O	9.84	9.82	9.81	9.99	9.43	9.93	10.25	9.80	9.35	9.72	9.88	9.87
Total	93.53	93.29	94.63	97.23	97.44	97.05	97.25	97.05	95.83	96.47	95.06	94.89
Rb2O	0.00	0.00	0.00	0.14	0.26	0.00	0.13	0.12	0.11	0.00	0.00	0.01
F	0.30	0.20	0.23	2.16	1.98	2.73	2.56	2.67	1.89	2.14	2.42	2.31
H2O(calc)												
O=F	-0.13	-0.09	-0.10	-0.91	-0.84	-1.16	-1.08	-1.13	-0.80	-0.91	-1.03	-0.98
TOTAL												

FORMULE STRUCTURALE (22 Oxygènes)

Si	5.69	5.74	5.72	6.17	6.11	6.17	6.16	6.15	5.97	5.98	5.91	
AlIV	2.31	2.26	2.28	1.83	1.81	1.89	1.83	1.84	1.85	2.03	2.02	2.09
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
AlVI	0.31	0.37	0.40	0.10	0.10	0.13	0.11	0.13	0.14	0.36	0.44	0.39
Cr	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.04	0.02	0.03	0.03	0.03	0.00	0.01
Fe	1.93	1.85	1.86	1.02	1.06	1.00	1.08	1.06	1.03	0.82	0.81	0.86
Ni	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.01	0.00	0.03	0.03	0.01	0.00	0.01
Mg	3.39	3.43	3.38	4.66	4.64	4.59	4.59	4.53	4.60	4.63	4.53	4.57
Mn	0.05	0.00	0.03	0.00	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00
Ti	0.18	0.16	0.16	0.05	0.06	0.07	0.04	0.07	0.06	0.03	0.03	0.02
Y	5.85	5.82	5.83	5.88	5.91	5.86	5.85	5.86	5.90	5.87	5.81	5.87
Ca	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.01	0.02	0.03	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.06	0.05	0.05
K	1.92	1.91	1.88	1.84	1.73	1.84	1.90	1.82	1.74	1.79	1.85	1.86
X	1.93	1.93	1.91	1.84	1.75	1.85	1.92	1.83	1.75	1.85	1.90	1.90
XYZ	15.78	15.75	15.74	15.72	15.66	15.72	15.77	15.69	15.65	15.72	15.71	15.77
XFe	0.36	0.35	0.35	0.18	0.19	0.18	0.19	0.19	0.18	0.15	0.15	0.16

N°Ech	Stalla	Stallb	STA19									
N°Anal.	55	56	57	58	59	57	59	60	62	64	65	66

SiO2	41.64	41.41	41.60	41.27	41.08	41.26	41.34	41.60	41.30	41.13	40.92	41.55
Al2O3	13.60	13.14	13.53	13.66	13.41	14.52	14.67	14.22	14.49	14.91	14.86	14.76
TiO2	0.13	0.15	0.26	0.25	0.20	0.67	0.61	0.57	0.56	0.67	0.70	0.73
FeO	7.38	6.60	6.55	6.86	7.38	8.90	8.59	8.46	8.68	8.77	8.96	9.06
MnO	0.14	0.01	0.06	0.00	0.06	0.00	0.07	0.02	0.00	0.04	0.00	0.00
MgO	21.17	21.65	21.75	21.46	21.31	19.67	20.23	20.08	20.43	19.70	20.09	20.46
CaO	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.07	0.00	0.03	0.00	0.01	0.06	0.00
Cr2O3	0.13	0.87	0.43	0.86	0.81	0.05	0.00	0.05	0.03	0.09	0.05	0.03
NiO	0.09	0.22	0.11	0.21	0.10	0.00	0.17	0.25	0.00	0.14	0.03	0.07
Na2O	0.23	0.16	0.27	0.19	0.19	0.25	0.25	0.16	0.21	0.29	0.20	0.31
K2O	9.78	9.54	9.46	9.57	9.69	9.66	9.78	9.88	9.71	9.70	10.22	9.38
Total	96.53	95.78	96.48	96.37	96.03	95.04	95.72	95.32	95.40	95.44	96.08	96.36
Rb2O	0.00	0.00	0.05	0.03	0.00	0.02	0.17	0.00	0.06	0.11	0.08	0.06
F	2.25	2.03	2.40	1.99	1.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O(calc)												
O=F	-0.95	-0.86	-1.01	-0.84	-0.76	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL												

FORMULE STRUCTURALE (22 Oxygènes)

Si	6.02	6.01	6.01	5.96	5.96	5.95	5.92	5.98	5.93	5.91	5.87	5.91
AlIV	1.98	1.99	1.99	2.04	2.04	2.05	2.08	2.02	2.07	2.09	2.13	2.09
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
AlVI	0.34	0.26	0.31	0.29	0.26	0.42	0.40	0.39	0.38	0.44	0.38	0.38
Cr	0.01	0.10	0.05	0.10	0.09	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00
Fe	0.89	0.80	0.79	0.83	0.90	1.07	1.03	1.02	1.04	1.05	1.07	1.08
Ni	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.00	0.02	0.03	0.00	0.02	0.00	0.01
Mg	4.57	4.69	4.68	4.62	4.61	4.23	4.32	4.30	4.37	4.22	4.29	4.34
Mn	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti	0.01	0.02	0.03	0.03	0.02	0.07	0.07	0.06	0.06	0.07	0.08	0.08
Y	5.86	5.89	5.88	5.89	5.90	5.80	5.84	5.81	5.86	5.82	5.83	5.88
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
Na	0.06	0.05	0.08	0.05	0.05	0.07	0.07	0.04	0.06	0.08	0.05	0.09
K	1.81	1.77	1.74	1.76	1.79	1.78	1.79	1.81	1.78	1.78	1.87	1.70
X	1.87	1.81	1.82	1.82	1.85	1.86	1.86	1.86	1.84	1.86	1.93	1.79
XYZ	15.73	15.70	15.70	15.71	15.75	15.66	15.70	15.68	15.70	15.68	15.76	15.67
XFe	0.16	0.15	0.14	0.15	0.16	0.20	0.19	0.19	0.19	0.20	0.20	0.20

N°Ech	STA19	STA20	ITA2									
N°Anal.	67	73	74	75	76	77	78	38	39	40	41	43
SiO2	41.56	40.52	40.72	40.90	40.35	40.86	40.73	41.00	40.13	40.80	41.55	39.92
Al2O3	14.74	16.03	15.50	15.68	16.14	15.48	15.51	12.55	13.09	13.16	12.54	12.12
TiO2	0.72	0.66	0.58	0.67	0.48	0.60	0.58	0.55	0.54	0.49	0.30	0.41
FeO	8.57	8.82	8.40	8.65	8.64	7.39	8.41	7.82	7.11	7.28	7.38	7.61
MnO	0.00	0.03	0.21	0.00	0.07	0.00	0.06	0.00	0.09	0.01	0.08	0.10
MgO	19.94	19.02	19.87	19.39	19.46	20.15	20.26	22.35	21.80	21.79	22.52	21.60
CaO	0.00	0.11	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr2O3	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.08	0.32	0.26	0.23	0.17
NiO	0.13	0.15	0.04	0.17	0.18	0.20	0.00	0.00	0.03	0.14	0.06	0.00
Na2O	0.17	0.15	0.20	0.12	0.13	0.25	0.19	0.14	0.11	0.08	0.07	0.07
K2O	9.72	10.15	9.83	10.07	10.02	10.19	10.01	9.52	9.46	9.54	9.22	9.21
Total	95.54	95.67	95.37	95.65	95.46	95.15	95.75	94.01	92.67	93.54	93.95	91.21
Rb2O	0.00	0.04	0.02	0.00	0.01	0.17	0.04	0.00	0.03	0.00	0.02	0.08
F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.16	2.02	2.08	2.09	1.97
H2O(calc)												
O=F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.91	-0.85	-0.88	-0.88	-0.83
TOTAL												

FORMULE STRUCTURALE (22 Oxygènes)

Si	5.95	5.83	5.85	5.87	5.81	5.87	5.83	5.97	5.91	5.95	6.02	5.99
AlIV	2.05	2.17	2.15	2.13	2.19	2.13	2.17	2.03	2.09	2.05	1.98	2.01
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00

AlVI	0.44	0.54	0.48	0.52	0.54	0.49	0.45	0.12	0.19	0.22	0.16	0.13
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.03	0.03	0.02
Fe	1.03	1.06	1.01	1.04	1.04	0.89	1.01	0.95	0.88	0.89	0.89	0.95
Ni	0.01	0.02	0.00	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00
Mg	4.26	4.08	4.26	4.15	4.17	4.32	4.32	4.85	4.79	4.74	4.86	4.83
Mn	0.00	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01
Ti	0.08	0.07	0.06	0.07	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.03	0.05
Y	5.82	5.77	5.84	5.80	5.84	5.79	5.85	5.99	5.97	5.95	6.00	5.99
Ca	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.05	0.04	0.05	0.03	0.04	0.07	0.05	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02
K	1.78	1.86	1.80	1.84	1.84	1.87	1.83	1.77	1.78	1.78	1.70	1.76
X	1.82	1.92	1.86	1.88	1.87	1.94	1.88	1.81	1.81	1.80	1.72	1.78
XYZ	15.64	15.70	15.70	15.67	15.71	15.72	15.74	15.79	15.77	15.74	15.72	15.77
XFe	0.19	0.21	0.19	0.20	0.20	0.17	0.19	0.16	0.15	0.16	0.16	0.17

N°Ech	ITA5			TA4				CO1-a				
N°Anal.	12	14	15	61	62	64	66	69	1	2	3	8
SiO2	42.24	42.10	40.80	39.11	39.69	40.41	40.37	39.88	39.30	39.25	39.51	39.91
Al2O3	12.51	12.75	12.63	15.69	15.77	15.32	15.27	15.58	16.86	17.03	17.04	16.51
TiO2	0.30	0.33	0.35	0.94	0.89	0.71	0.28	0.50	0.57	0.53	0.58	0.62
FeO	7.28	7.78	7.16	9.08	8.65	8.36	7.22	7.26	10.14	9.87	9.73	9.51
MnO	0.21	0.16	0.06	0.06	0.01	0.18	0.06	0.07	0.85	0.80	0.71	0.66
MgO	22.63	22.33	21.01	19.01	18.95	19.25	20.01	19.89	17.39	16.85	16.75	17.13
CaO	0.00	0.05	0.06	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr2O3	0.08	0.70	0.67	0.34	0.22	0.16	0.31	0.16	0.07	0.10	0.08	0.03
NiO	0.12	0.14	0.12	0.05	0.00	0.03	0.08	0.07	0.05	0.11	0.00	0.00
Na2O	0.06	0.16	0.14	0.05	0.22	0.10	0.11	0.21	0.33	0.34	0.32	0.26
K2O	9.49	9.88	9.43	9.72	9.34	9.64	9.79	9.47	9.38	9.38	9.33	9.57
Total	97.64	99.56	94.87	94.28	94.73	94.47	94.65	94.03	94.94	94.26	94.05	94.20
Rb2O	0.00	0.03	0.03	0.00	0.04	0.00	0.03	0.06				
F	2.73	3.15	2.42	0.22	0.95	0.32	1.04	0.90				
H2O(calc)												
O=F	-1.16	-1.33	-1.02	-0.09	-0.40	-0.13	-0.44	-0.38				
TOTAL												

FORMULE STRUCTURALE (22 Oxygènes)

Si	6.06	5.99	6.03	5.73	5.80	5.88	5.88	5.84	5.73	5.76	5.79	5.84
AlIV	1.94	2.01	1.97	2.27	2.20	2.12	2.12	2.16	2.27	2.24	2.21	2.16
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
AlVI	0.18	0.13	0.23	0.45	0.52	0.50	0.51	0.52	0.63	0.70	0.74	0.69
Cr	0.01	0.08	0.08	0.04	0.03	0.02	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00
Fe	0.87	0.93	0.88	1.11	1.06	1.02	0.88	0.89	1.24	1.21	1.19	1.16
Ni	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00
Mg	4.84	4.74	4.63	4.15	4.13	4.17	4.35	4.34	3.78	3.68	3.66	3.74
Mn	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.11	0.10	0.09	0.08
Ti	0.03	0.04	0.04	0.10	0.10	0.08	0.03	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07
Y	5.97	5.94	5.88	5.87	5.83	5.81	5.82	5.84	5.83	5.78	5.75	5.74
Ca	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.02	0.04	0.04	0.01	0.06	0.03	0.03	0.06	0.09	0.10	0.09	0.07
K	1.74	1.79	1.78	1.82	1.74	1.79	1.82	1.77	1.75	1.76	1.74	1.79
X	1.75	1.85	1.83	1.83	1.80	1.82	1.86	1.83	1.84	1.85	1.84	1.86
XYZ	15.72	15.78	15.70	15.70	15.63	15.63	15.68	15.67	15.67	15.63	15.59	15.60
XFe	0.15	0.16	0.16	0.21	0.20	0.20	0.17	0.17	0.25	0.25	0.25	0.24

N°Ech	CO1-a		CO2-2		CAP1						
N°Anal.	31	16	26	1	2	3	4	5	6	7	
SiO2	40.26	38.19	38.26	38.54	38.54	38.39	38.47	38.23	39.39	38.82	
Al2O3	15.15	15.69	16.19	14.19	14.29	14.21	14.21	14.17	14.24	14.43	
TiO2	0.93	1.62	1.43	0.40	0.42	0.32	0.39	0.37	0.39	0.46	

FeO	11.50	12.73	13.38	11.48	11.31	11.22	11.86	11.43	11.49	11.76
MnO	0.66	0.58	0.45	0.07	0.14	0.27	0.17	0.18	0.09	0.13
MgO	17.11	15.33	15.35	18.50	18.59	18.56	18.42	18.52	18.63	18.53
CaO	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
Cr2O3	0.07	0.00	0.28	0.18	0.30	0.22	0.31	0.40	0.34	0.34
NiO	0.01	0.02	0.05	0.07	0.09	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
Na2O	0.17	0.16	0.14	0.52	0.48	0.47	0.44	0.43	0.52	0.52
K2O	9.36	9.28	8.71	8.70	8.56	8.83	8.93	8.58	8.90	8.94
Total	95.25	93.60	94.24	92.64	92.71	92.50	93.18	92.31	94.02	93.93
Rb2O	-	-	-	0.15	0.05	0.02	0.05	0.06	0.00	0.00
F	-	-	-	2.79	2.82	2.79	2.90	2.60	2.89	2.71
H2O(calc)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O=F	-	-	-	-1.18	-1.19	-1.18	-1.22	-1.10	-1.22	-1.14
TOTAL										

FORMULE STRUCTURALE (22 Oxygènes)

Si	5.88	5.73	5.69	5.79	5.78	5.78	5.77	5.77	5.83	5.77
AlIV	2.12	2.27	2.31	2.21	2.22	2.22	2.23	2.23	2.17	2.23
Z	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
AlVI	0.49	0.50	0.53	0.31	0.31	0.31	0.28	0.29	0.32	0.30
Cr	0.01	0.00	0.03	0.02	0.04	0.03	0.04	0.05	0.04	0.04
Fe	1.40	1.60	1.67	1.44	1.42	1.41	1.49	1.44	1.42	1.46
Ni	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	3.72	3.43	3.41	4.15	4.16	4.17	4.12	4.17	4.11	4.11
Mn	0.08	0.07	0.06	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02
Ti	0.10	0.18	0.16	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05
Y	5.81	5.79	5.86	5.98	6.00	5.99	5.99	6.01	5.95	5.97
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.05	0.05	0.04	0.15	0.14	0.14	0.13	0.13	0.15	0.15
K	1.74	1.78	1.65	1.67	1.64	1.70	1.71	1.65	1.68	1.70
X	1.80	1.82	1.69	1.82	1.78	1.83	1.84	1.78	1.83	1.85
XYZ	15.61	15.61	15.56	15.80	15.78	15.82	15.83	15.79	15.78	15.82
XFe	0.27	0.32	0.33	0.26	0.25	0.25	0.27	0.26	0.26	0.26



**ANNEXE II**

*Le programme pour le calcul des coefficients de  
diffusion*

```

*****
' nom                : diff2.bas
' date               : 19/06/96   modifié le :
' auteur             : P Robert
' commentaires      : calculs de diffusion de l'argon et de l'eau (selon les
'                   : lignes de data choisies) dans les mineraux
'                   : Equations de Crank (1975)
'                   : (geometrie cylindre infini)
'
*****

DECLARE SUB espace ()

DIM fichiera$(15)
DIM fichierb$(15)
DIM m$(20), nom$(20)
DIM ec(20), eccentr(20), indic(20)
DIM pv(20), pic36(20), pic38(20), pic40(20), pic40rad(20), temp(20), t(20)
DIM n38(20), n40(20), n40rad(20)

CLS

diffusion:
DIM q(20), f(20), y(20), D(20), d1(20), d2(20), x(20), logd(20), logd1(20), logd2(20)

'nom$ = "ph6": no = 8
'DATA 2.59447,5.42736,1.78866,5.39329,2.76153,2.60642,7.02371,0.43593
'DATA 1.8,1.8,1.8,1.8,1.8,1.8,1.8,1.8
'DATA 700,750,800,850,900,1000,1100,1200

'nom$ = "ph4": no = 8
'DATA 1.45127,4.57983,3.91903,5.00673,2.09106,3.42153,6.42611,3.46326
'DATA 1.8,1.8,1.8,1.8,1.8,1.8,1.8,1.8
'DATA 700,750,800,850,900,1000,1100,1200

FOR i = 1 TO no
READ n40rad(i)
PRINT n40rad(i)
NEXT
FOR i = 1 TO no
READ t(i)
PRINT t(i)
NEXT
FOR i = 1 TO no
READ temp(i)
PRINT temp(i)
NEXT
espace

somme40rad = 0
FOR i = 1 TO no
somme40rad = somme40rad + n40rad(i)
NEXT
PRINT somme40rad
espace

CLS
a = .01:a2 = a ^ 2
pi = 3.141592:rpi = pi ^ (1 / 2):pi2 = 3.141592 ^ 2
PRINT
PRINT " diffusion de "; nom$; " modale du cylindre infini"

```

```

PRINT
PRINT " Ar40 rad Q(i) F(i) D(i)*E+6 1000/T Log(D(i)) dt"
PRINT
FOR i = 1 TO no
  q(i) = (n40rad(i) / somme40rad)
  som = 0
  FOR j = 1 TO i
    som = som + q(j)
  NEXT
  f(i) = som
  IF q(i) = 0 THEN
    PRINT USING " ###.##### #.##### #.##### "; n40rad(i); q(i); f(i)
    drapo = 1
    GOTO finnext
  END IF

```

-----  
conditions sur f(i)  
-----

```

  IF f(i) >= 1 THEN f(i) = .999999#
  IF f(i) >= .6 AND f(i) < 1 THEN
    D(i) = -(LOG(13 * (1 - f(i)) / 9) * 5.78 * a ^ 2) / (t(i) * LOG(10))
    logd(i) = (LOG(D(i)) / LOG(10)) - 3
  END IF
  IF f(i) >= 0 AND f(i) < .6 THEN
    x1 = (2 / rpi) + SQR((4 / pi) - f(i))
    x2 = (2 / rpi) - SQR((4 / pi) - f(i))
    d1 = x1 ^ 2 * a2 / t(i)
    d2 = x2 ^ 2 * a2 / t(i)
    IF d1 < d2 THEN D(i) = d1
    IF d1 > d2 THEN D(i) = d2
    logd(i) = (LOG(D(i)) / LOG(10)) - 3
    espace
  END IF

  IF D(i) < 0 THEN
    PRINT USING " ###.##### #.##### #.##### #.##### #.##### "; n40rad(i); q(i); f(i);
D(i); 1000 / temp(i)
    GOTO finnext
  END IF
  IF d(i) = 0 THEN d(i) = 1
  D(i) = D(i) * 1000
  x(i) = 1000 / (temp(i) + 273)
  t(i) = t(i) * 1000
  PRINT USING " ###.##### #.##### #.##### #.##### #.##### #.##### #.##### "; n40rad(i);
q(i); f(i); D(i); x(i); logd(i); t(i)
finnext:
NEXT

```

```

BEEP
END

SUB espace
DO
  LOOP WHILE INKEY$ = ""
END SUB

```



**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE LORRAINE**

o o o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur FERAUD, Directeur CNRS, Université de Nice, NICE.**

**Monsieur ROBERT, Directeur CNRS, Centre de Recherche CNRS, ORLÉANS.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Madame RIBEIRO-ALTHOFF Ana Maria**

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Mise en évidence des âges Transamazonien ( 2Ga ) et Brésilien  
( 650-500 Ma ) des gisements d'émeraude du Brésil par les méthodes  
K-AR et 40 Ar / 39 Ar. Influence de la cristalochimie de la  
phlogopite sur la rétention de l'argon."**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE  
LORRAINE**

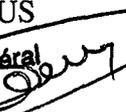
Spécialité : **"GEOSCIENCES"**

**Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois**

Fait à Vandoeuvre le, **20 décembre 1996**

Le Président de l'I.N.P.L.,

**M. LUCIUS**

Le Secrétaire Général  
de l'I.N.P.L. 

**N.GAND**





