

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans

THÈSE présentée par :

Mourad ESSALHI

soutenue le : **04 décembre 2009**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline : Sciences de la Terre et de l'Atmosphère

**Application de l'étude du magnétisme des
roches à la compréhension des gisements :**

**Traçage des paléocirculations (expérimentation et cas des minéralisations
de La Florida, Espagne) ;**

**Structuration et histoire de l'altération des amas sulfurés (cas des
chapeaux de fer de la Province Pyriteuse Sud Ibérique, Espagne).**

THÈSE dirigée par :

M. Luc BARBANSON Maître de conférences, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

M. Alain CHEILLETZ Professeur, Université de Nancy/ENSG

M. Bernard HENRY Chargé de recherche, CNRS Saint Maur

JURY:

M. Yan CHEN	Professeur, Université d'Orléans, Président du jury
M. Lakhlifi BADRA	Professeur, Université My Ismaïl Meknès, Maroc
M. Luc BARBANSON	Maître de conférences, Université d'Orléans
M. Alain CHEILLETZ	Professeur, Université de Nancy/ENSG
M. Aomar ENNACIRI	Directeur Exploration, MANAGEM/ONA, Maroc
M. Bernard HENRY	Chargé de recherche, CNRS Saint Maur
M. Pierre ROCHETTE	Professeur, Université d'Aix-Marseille III
M. Stanislas SIZARET	Maître de conférences, Université d'Orléans

À mes parents

En mémoire de ma tante Mimouna et de mon oncle Si Lhoussaine

AVANT PROPOS

Mes premiers remerciements s'adressent tout naturellement à mes deux directeurs de thèse, Luc Barbanson et Stanislas Sizaret qui m'ont accueilli au sein de leur équipe depuis mon stage de DEA. Merci infiniment pour votre grande disponibilité, votre enthousiasme ainsi que pour vos précieux conseils qui ont fait progresser ce travail. Cette thèse n'aurait jamais vu le jour sans leur confiance, leur patience et leur sympathie. Au-delà de leurs qualités scientifiques, je les remercie également pour leurs qualités humaines. Je leur exprime donc toute ma gratitude et leur dis mille mercis.

Je souhaite exprimer un merci tout particulier à Yan Chen qui m'a fait bénéficier de ses compétences et de ces précieux conseils. Il m'a initié aux méthodes magnétiques (ASM, paléomagnétisme...) avec beaucoup de gentillesse et de patience, et a toujours été présent lors de mes réunions de thèse pour des discussions scientifiques efficaces, objectives et souvent décisives.

Merci également à Bernard Henry et Alain Cheilletz d'avoir acceptés de rapporter cette thèse. J'en profite aussi pour remercier des membres complétant le jury : Aomar Ennaciri, Lakhlifi Badra et Pierre Rochette.

Merci à d'autres personnes de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires pour différentes mesures. Je pense à : Pierre Camps pour les mesures d'ARM à Montpellier (Géosciences Montpellier) ; Laurent Thirkell pour la cathodoluminescence à Orléans (LPCE) ; Pierre Rochette et François Demory pour les mesures d'hystérésis à Aix-en Provence (CEREG) ; Maxime Le Goff et France Lagroix pour les mesures respectives d'hystérésis et de thermomagnétisme de basse température à Saint Maur (IPGP) ; et enfin, Miriam Chligui, Aurélien Canizares et Patrick Simon pour la spectroscopie Raman à Orléans (CEMHTI).

Je remercie également toutes les personnes qui ont assuré le côté technique des différentes analyses réalisées au laboratoire, à commencer par les litholamelleurs, Jean-Gabriel Badin et Sylvain Janiec (champion de sections polies doubles faces, dont l'amitié restera ancrée, autant que son caractère revendicatif et son humour décalé) ; Dominique Panis et Philippe Penhoud pour la goniométrie de texture et la diffractométrie des rayons X, ainsi qu'Annick Genty et Olivier Rouer pour le MEB.

De nombreux chercheurs et enseignants-chercheurs de l'ISTO m'ont aidé, par de fructueuses discussions, à avancer dans mes travaux de recherche. Merci à Yannick Branquet, Patrick Baillif, Jean-Robert Disnar, Régis Guégan, Fabrice Gaillard, Xavier Bourrat, Lionel Mercury...

Merci aux personnes qui m'ont encadrées ou aidées lors de enseignements au sein du département des Sciences de la Terre de l'Université d'Orléans, au cours de mes trois années de monitorat : Eric Marcoux, Nicole Le Breton, Dominique Cluzel, Christian Di-Giovanni, Mohammed Boussafir, Romain Augier, Emmanuel Chapron.

Je n'oublie pas de remercier tous mes collègues présents ou passés, doctorants ou docteurs pour ces trois années superbes : je commence par celui avec qui j'ai partagé le bureau Nicolas Charles, puis Flavien Choulet, Boris Sterligov, Ke Chen, Khalifa Eldursi, Aurore Dissaux, Mouna Elmekki, Emmanuelle Joignaux, Frédéric Delarue, Majda Bouzid, Audrey Gallaud, Wang Bo, Sheng Zhen, Mariem Ghayeza, Paul Turrillot, David Picard, Jérôme Gouin, Aïda Ben Hassen, Amanda Pires, Aurore Joly, Pierre Trap, Jérémie Melleton, Gérardo Soto, Sébastien Jégo, Anne Pommier, Cynthia Garibaldi, Marlène Lavrieux, Renata Zocatelli, Sébastien Gogo, Guangrong Li, Julie Machaults... Je pense également aux jeunes de master 2 de l'année dernière, amis d'Ali Haballo, avec qui j'ai aussi passé de bons moments et qui sont tous actuellement en thèse : Damien Do Couto, Nicolas Bost, Anaëlle Simonneau, Mathieu Bellanger et Mickaël Laumonier... Et j'en oublie certainement d'autres.

Merci aussi à mes amis avec qui j'ai passé de bons moments en dehors du labo, je pense en premier lieu à Miriam Chligui, Nizar Al-Sharif, Abdelhafid Aouina, Khaled Bellhassine, Claire Somers, Imad Khoder, Mohamed El-Safadi, El Miloud Ameer et sa famille, Mohamed Laghrari, Aziz Kafa...

Enfin, de tout mon cœur, je remercie ma famille de m'avoir fait confiance et de m'avoir soutenue tant au long de mon parcours, et surtout lors de mon séjour en France. Je commence tout naturellement par mes parents, mes frères et ma petite sœur, tout en faisant un petit coucou aux deux petits nouveaux de la famille : mon neveu Yahya et ma nièce Fatima Zahra. Je n'oublie pas de remercier mon oncle Abdelhafid pour son aide et son soutien.

A toute ma famille je dédie ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	19
I. METHODES MISES EN ŒUVRE	25
1. Anisotropie de Susceptibilité Magnétique (ASM).....	27
1.1. La susceptibilité magnétique.....	27
1.2. Différents comportement magnétiques	27
1.3. Principe de l'ASM	29
1.4. Origine de l'ASM.....	30
1.5. Paramètres quantifiant l'ASM.....	32
2. Le paléomagnétisme	33
3. Analyse des orientations cristallines par goniométrie de texture.....	35
4. Spectroscopie Raman	36
II. THEORIE DE LA CROISSANCE CRISTALLINE ET RELATION AVEC LA CIRCULATION DE FLUIDES	39
1. Introduction	41
2. La cristallisation	41
2.1. Quelques notions de base	42
2.1.1. Concentration	43
2.1.2. Sursaturation	44
2.2. La nucléation.....	44
2.2.1. Nucléation homogène (primaire).....	45
2.2.2. Nucléation hétérogène (secondaire)	47
2.3. La croissance cristalline	48
2.3.1. Sites de croissance à la surface du solide ou aspect structural	49
2.3.2. Cinétiques de surface et de volume ou aspect cinétique.....	51
2.4. Paramètres contrôlant la forme des cristaux	53
3. La symétrie cristalline	54
4. Relation entre la forme des cristaux et les conditions du milieu de cristallisation	56
4.1. Historique et travaux antérieurs	57
4.1.1. Observations.....	57
4.1.2. Expérimentation et modèles proposés	58
4.2. Circulation de fluides en Sciences de la Terre	62
III. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CROISSANCE CRISTALLINE DANS UN MILIEU DYNAMIQUE	65
1. Introduction	67
2. Protocole expérimental	67
2.1. Milieu statique	67
2.2. Milieu dynamique	68

Sommaire

3.	Résultats et discussion	69
3.1.	Résultats	69
3.2.	Discussion	73
4.	Relation entre la forme des cristaux et l'ASM.....	74
5.	Conclusion.....	75
IV.	LES CARBONATES CALCAIRE ET DOLOMITIQUE ENCAISSANT LES MINÉRALISATIONS ZN-PB DE LA FLORIDA, CANTABRIE, ESPAGNE	77
1.	Introduction	79
2.	Contexte géologique	80
2.1.	Généralités	80
2.2.	Cadre géologique	80
2.3.	Cadre métallogénique	82
2.4.	Pétrographie de l'encaissant des minéralisations	85
2.4.1.	Calcaire	85
2.4.2.	Dolomie	85
2.4.3.	Dolomie ferrière	85
2.5.	Etude structurale	87
3.	Analyse texturale de l'encaissant des minéralisations	88
3.1.	Orientation préférentielle des axes cristallographiques.....	89
3.2.	Etude de l'orientation préférentielle de forme et des bandes de croissance dans le plan isotrope (0001)	89
4.	Etude magnétique de l'encaissant des minéralisations	92
4.1.	Comportement magnétique des carbonates.....	93
4.2.	Identification du (des) minéral (aux) porteur (s) de la susceptibilité magnétique	94
4.2.1.	Susceptibilité magnétique volumique des échantillons	95
4.2.2.	Thermomagnétisme.....	96
4.2.3.	Aimantation Rémanente Isotherme (ARI).....	99
4.2.4.	Mesures d'hystérésis	99
4.2.5.	Anisotropie d'Aimantation Rémanente (AAR).....	102
4.2.6.	Conclusion.....	103
4.3.	Fabrique magnétique.....	104
4.3.1.	Susceptibilité magnétique dans les matériaux diamagnétiques	104
4.3.2.	Paramètre de forme T vs. degré d'anisotropie P'	104
4.3.3.	Projection des axes principaux de l'ellipsoïde de l'ASM.....	108
4.4.	Discussion des résultats	110
4.4.1.	Fabrique sédimentaire	110
4.4.2.	Fabrique liée à la métasomatose ferrière.....	111
5.	Conclusion.....	113
V.	CADRE GÉOLOGIQUE DES CHAPEAUX DE FER DE LA CEINTURE PYRITEUSE SUD IBERIQUE	115
1.	Généralités.....	117
2.	Géologie générale et métallogénie de la CPSI.....	119
2.1.	Stratigraphie de la CPSI	119
2.1.1.	Groupe des Phyllites et Quartzites PQ	119

Sommaire

2.1.2.	Complexe Volcano-Sédimentaire (CVS)	120
2.1.3.	Culm ou groupe flyschöide	121
2.2.	Plutonisme dans la CPSI	122
2.3.	Déformation et métamorphisme dans la CPSI	122
2.4.	Métallogénie de la CPSI	123
2.4.1.	Amas sulfurés polymétalliques	123
2.4.2.	Stockwerks et jaspes/cherts minéralisés.....	124
3.	Travaux antérieurs sur les chapeaux de fer de la CPSI.....	124
3.1.	Généralités	124
3.2.	Les gossans de la CPSI	125
3.3.	Age des gossans de la CPSI	126
VI.	ETUDE DE LA FABRIQUE MAGNETIQUE DES GOSSANS, DES TERRASSES ET DES AMAS SULFURES DE LA CPSI.	127
1.	Introduction	129
2.	Etude minéralogique.....	130
2.1.	Microscopie optique et MEB	130
2.2.	Spectroscopie Raman.....	134
2.3.	Conclusion	137
3.	Amas sulfurés et gossans du Filón Sur de Tharsis.....	137
3.1.	Minéralogie magnétique	137
3.1.1.	Susceptibilité magnétique volumique.....	137
3.1.2.	Diffraction des rayons X (DRX)	138
3.1.3.	Thermomagnétisme de haute température.....	139
3.1.4.	Cycles d'hystérésis.....	140
3.1.5.	Aimantation Rémanente Isotherme (ARI).....	143
3.1.6.	Thermomagnétisme de basse température.....	145
3.1.7.	Anisotropie de l'Aimantation Rémanente (AAR)	147
3.1.8.	Conclusion.....	147
3.2.	Présentation et discussion des résultats	149
3.2.1.	Diagramme P'-T	149
3.2.2.	Projection des ellipsoïdes d'ASM	150
3.2.3.	Discussion	151
3.3.	Conclusion	155
4.	Gossans primaires, amas sulfurés et terrasse du district minier de Río Tinto.....	156
4.1.	Minéralogie magnétique	156
4.1.1.	Thermomagnétisme.....	156
4.1.2.	Diffraction des rayons X (DRX)	158
4.1.3.	Hystérésis	160
4.1.4.	Aimantation Rémanente Isotherme	160
4.1.5.	Conclusion sur la minéralogie magnétique	161
4.2.	Présentation des résultats et discussion	163
4.2.1.	Diagramme P'-T	163
4.2.2.	Données ASM	164
4.3.	Discussion et interprétation des résultats	170
5.	Terrasses ou gossans déplacés de La Zarza	172
5.1.	Minéralogie magnétique	172
5.2.	Présentation et discussion des résultats.....	175

Sommaire

6.	Conclusion sur la fabrique magnétique	178
VII.	ETUDE PALEOMAGNETIQUE DES CHAPEAUX DE FER DE LA CPSI	181
1.	Introduction	183
2.	Gossans du district minier de Río Tinto	184
2.1.	Echantillonnage et analyses magnétiques	184
2.1.1.	Minéraux porteurs de la rémanence	185
2.1.2.	Analyse des directions magnétiques.....	185
2.1.3.	Distribution verticale des polarités.....	187
2.1.4.	Directions moyennes et test d'inversion.....	188
2.2.	Age de l'oxydation des sulfures et acquisition de la Rémanence Magnétique Chimique (RMC)....	192
3.	Filón Sur de Tharsis.....	194
3.1.	Echantillonnage.....	194
3.2.	Porteurs de la rémanence magnétique	194
3.3.	Analyse des directions magnétiques, diagramme de Zijderveld	195
3.4.	Directions moyennes Test de l'inversion	197
3.5.	Distribution verticale des données	198
3.6.	Calcul des paléopôles.....	198
4.	CONCLUSION	199
VIII.	MODELE DE MISE EN PLACE DES GOSSANS DE LA CPSI	201
1.	Introduction	203
2.	Altération diphasique des amas sulfurés.....	203
2.1.	Première phase d'altération.....	203
2.2.	Deuxième phase d'altération.....	204
3.	Corrélation entre le paléomagnétisme, l'ASM et les travaux antérieurs	205
4.	Conclusion.....	207
IX.	PRESENCE DE LA PYRRHOTITE DANS LES CHAPEAUX DE FER	209
1.	Introduction	211
2.	Oxydation des sulfures	211
3.	Présence de la pyrrhotite dans les gossans et terrasses	212
3.1.	Sulfures et minéraux d'altération dans les milieux oxydants	212
3.2.	Origine de la pyrrhotite dans les gossans et terrasses de la CPSI.....	213
4.	Conclusion.....	214
	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	215
	REFEERENCES	221
	ANNEXES	237

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

I. METHODES MISES EN ŒUVRE

- Figure 1. 1. Diagramme montrant les susceptibilités diamagnétique (K_{dia}), paramagnétique (K_{para}) et ferromagnétique (s.l.) (K_f). 28
- Figure 1. 2. Ellipsoïde de susceptibilité magnétique (Tarling et Hrouda, 1993). 30
- Figure 1. 3. Interaction magnétique entre des grains de magnétite à proximité l'un de l'autre (Bouchez, 2000). L'ellipsoïde de l'ASM reflète la forme d'un grain de magnétite (A) ou bien l'alignement de deux grains (B et C). 31
- Figure 1. 4. Modèle du champ magnétique dipolaire axial géocentrique montrant des lignes de force du champ magnétique terrestre (A), ces lignes pénétrant par le nord et sortant par le sud indiquent que la polarisation du champ est normale. Les caractéristiques de ce champ sont indiquées en (B). D : déclinaison, F : intensité du champ, I : inclinaison. 35
- Figure 1. 5. Exemple d'un spectre Raman montrant les trois raies citées dans le texte. Dans cette figure, seule une vibration est observée, mais dans la réalité, on peut aussi bien en observer une dizaine qu'aucune. 37

II. THEORIE DE LA CROISSANCE CRISTALLINE ET RELATION AVEC LA CIRCULATION DE FLUIDES

- Figure 2. 1. Evolution de l'enthalpie libre lors d'une nucléation primaire. ΔG_V : énergie de volume, ΔG_S : énergie de surface, ΔG_N : somme des deux grandeurs, ΔG_V et ΔG_S , ΔG_C : c'est la ΔG_N maximale (Dans Papon et al., 2002 et www.inp-toulouse.fr). 46
- Figure 2. 2. Evolution de la courbe de concentration en fonction température lors d'une nucléation primaire (dans Klein et al., 1989 et www.inp-toulouse.fr). On passe d'une solution sous-saturée à une sursaturée en baissant la température. Voir la signification des variables dans le texte. 47
- Figure 2. 3. Représentation schématisée d'un cristal en croissance exhibant des faces planes (F), en escalier (S) ou en crans (K). Fa : croissance par germination bidimensionnelle. Fb : croissance par spirale. (Klein et al., 1989). 48
- Figure 2. 4. Modalités de fixation des unités de croissance sur la surface d'un cristal. 1- Marche de croissance, 2 - Unité de croissance adsorbée à la surface, 3- Impureté adsorbée à la surface, 4- Unité de croissance adsorbée sur la marche, 5- Impureté adsorbée sur la marche, 6- Décrochement « kink », 7- Unité de croissance adsorbée à la marche contre un « kink », 8- Impureté empoisonnant un « kink », 9- Lacune dans la marche, 10- Lacune en surface (dans www.inp-toulouse.fr). 50
- Figure 2. 5. Etapes d'une la croissance en spirale à partir d'une dislocation vis. A. Création d'une dislocation vis par un cisaillement dans une partie limitée du cristal et qui joue le rôle d'une marche, B. Déplacement de la marche par intégration d'éléments de croissance et formation d'une hélice à la surface du solide (dans Klein et al., 1989). C. Exemple d'un cristal de graphite cristallisé par ce processus (dans www.inp-toulouse.fr). 51
- Figure 2. 6. Profil de concentration autour d'un cristal dans le modèle du film (dans Klein et al., 1989). δ est l'épaisseur de la couche limite, C_i est la concentration à l'interface, C_s est la concentration à l'équilibre, C est la concentration moyenne de la solution. $C-C_i$ est la force motrice de transfert de matière et C_i-C_s est la sursaturation à l'interface. 53
- Figure 2. 7. Schémas simplifiés montrant l'organisation des atomes dans un cristal. 56
- Figure 2. 8. Observation des cristaux grandissant dans un fluide en circulation. (A) section perpendiculaire à l'axe $\langle c \rangle$ d'un quartz transparent (gris) entouré d'un quartz translucide (blanc) observée par Newhouse (1941). (B) Cristal de galène observé par Kessler (1972). Les flèches indiquent le sens de circulation du fluide. 57
- Figure 2. 9. Effet de la vitesse de la solution sur le taux de croissance de monocristaux d'alun potassique à une température de 32°C. Les tirets horizontaux représentent des taux de croissance purs calculés quand la vitesse tend vers l'infini (Garside et al. (1975)). 59

Figure 2. 10. Reconstruction schématique de trois phases de croissance de calcites dans un fluide en mouvement, les sections sont perpendiculaires à l'axe $\langle c \rangle$ (dans le plan (0001)) (Sizaret et al., 2006b). A. forme initiale isotrope, B. le flux est parallèle au plan de symétrie du cristal, C-F. croissance cristalline pour des faces faisant des angles compris entre 30° et -10° avec le flux. L'axe d'élongation (en gris) est modélisé à l'aide du programme SPO (Launeau et Robin, 1996). 62

III. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CROISSANCE CRISTALLINE DANS UN MILIEU DYNAMIQUE

Figure 3. 1. Dispositif expérimental utilisé afin d'étudier la croissance de cristaux de K-alun dans un fluide en mouvement. La signification des lettres est donnée dans le texte. 69

Figure 3. 2. Photos de cristaux de K-alun poussant dans une solution sursaturée statique (A et C) et dessins correspondant (B et D, respectivement). t_0 et t_n sont respectivement l'état initial et final du cristal. Noter les épaisseurs équivalentes des bandes de croissance autour des cristaux..... 70

Figure 3. 3. Photos de cristaux de K-alun poussant dans une solution sursaturée dynamique (A et C) et dessins correspondant montrant les épaisseurs des bandes de croissances (B et D, respectivement). t_0 et t_n sont respectivement l'état initial et final du cristal. Les flèches indiquent le sens de circulation du fluide. Noter la différence d'épaisseur entre les faces amont et aval. 71

Figure 3. 4. Rapport d'épaisseurs de la bande de croissance entre les faces amont et aval de quelques cristaux de K-alun en fonction de la vitesse (A) et du nombre de Peclet (B). Les rapports de températures à droite des diagrammes représentent les températures du cristallisateur (ambiante)/les températures de la solution.72

IV. LES CARBONATES CALCAIRE ET DOLOMITIQUE ENCAISSANT LES MINERALISATION ZN-PB DE LA FLORIDA, CANTABRIE, ESPAGNE

Figure 4. 1. Carte géologique simplifiée du bassin Crétacé contenant le district minier de La Florida. A. Vue d'ensemble du bassin (le rectangle au NW indique approximativement la zone étudiée). B. Zoom sur cette zone..... 81

Figure 4. 2. Coupe verticale du district minier de La Florida (d'après Barbanson, 1987). Les points montrent les sites d'échantillonnage des carottes destinées à l'étude ASM (Cf. plus loin). C : calcaire, D : dolomie et DF : dolomie ferrifère..... 83

Figure 4. 3. Succession paragenétique générale des minéralisations Zn-Pb du district minier de La Florida (d'après Barbanson et Touray, 1987). 84

Figure 4. 4. Photographies montrant la pétrographie des trois lithologies encaissant la minéralisation ainsi que les oxydes de fer observés dans les lames de dolomie ferrifère. A. calcaire, B. dolomie, les photos sont prises au microscope pétrographique. C à F : dolomie ferrifère. C, E et F sont des photos MEB (électrons rétrodiffusés) alors que D représente un schéma d'une structure observée au MEB. Ca : calcite ; D : dolomite, DF : dolomite ferrifère ; OF : oxyde de fer ; Py : pyrite..... 86

Figure 4. 5. Structures synsédimentaires observées sur un affleurement de dolomie d'aspect sableux de la base des alternances marnes/calcaire micritique. A. Schéma d'ensemble, B. et C. Détails des observations. ... 88

Figure 4. 6. Orientation préférentielle des pôles (0006) correspondant aux axes $\langle c \rangle$ des carbonates, comparés au signal magnétique des échantillons concernés. Le dégradé de couleurs représente la densité des pôles (h k i l). Ces mesures concernent la dolomite (A et B), et la dolomite ferrifère (C et D). La projection des pôles est faite dans l'hémisphère supérieur afin de faciliter la comparaison entre les deux types de données (orientation des axes cristallographique et magnétiques). ($\square$: K1, $\triangle$: K2 et $\circ$: K3). Les enveloppes d'erreur n'apparaissent pas sur la figure parce qu'elles sont plus petites que les symboles des axes de l'ASM. L'échantillon A (LFE-76b) vient du site D5 avec $K_v = 18.8 \times 10^{-6}$ [SI], B (LFW-43) vient de D2 avec $K_v = 18.58 \times 10^{-6}$ [SI], C (LC-40) vient de FD4 avec $K_v = 154.2 \times 10^{-6}$ [SI] et D (LFE-45) vient du site FD8 avec $K_v = 45 \times 10^{-6}$ [SI]. K_v étant la susceptibilité magnétique volumique. 90

Figure 4. 7. A et B : Distribution du fer dans une lame de dolomie ferrifère (LC-40). A est prise au MEB en électron rétrodiffusé et B en microscopie à cathodoluminescence. Sur A, les parties en gris sombre représentent les reliques de la roche dolomitique mère, alors que les zones en gris claires montrent les parties enrichies en fer lors de la métasomatose ferrifère. Les traits en pointillés indiquent les limites des cristaux de dolomie ferrifère. C : forme moyenne des reliques de dolomie (gris sombre en A). D : distance moyennes entre les "plus proches voisins" de ces reliques. C et D sont calculés en utilisant le programme SPO2003 de Launeau et Robin (1996). E, F et G : Bandes de croissance observées sur une

- lame de dolomie, (E et G) sont prises au MEB en électrons rétrodiffusés et (F) en microscopie à cathodoluminescence. Les tiretés délimitent les bandes de croissance. K1, K2 et K3 sont les semi-axes maximum, intermédiaire et minimum de susceptibilité magnétique. 92
- Figure 4. 8. Histogramme de susceptibilité magnétique des spécimens de chaque lithologie. 95
- Figure 4. 9. Evolution de la susceptibilité magnétique massique K_m en fonction de la température dans le calcaire (A), la dolomie (B) et la dolomie ferrifère (C). Les flèches montrent le sens d'évolution de la température (chauffe ou refroidissement)..... 98
- Figure 4. 10. Courbes d'Aimantation Rémanente Isotherme (ARI) pour le calcaire (A), la dolomie (B) et la dolomie ferrifère (C) ; et Boucles d'hystérésis pour le calcaire (D), la dolomie (E) et la dolomie ferrifère (F). Les courbes de gauche dans D, E et F représentent les boucles d'hystérésis brutes, et les courbes de droites sont obtenus après une correction permettant de soustraire les fractions dia- et paramagnétique.
- Les spécimens étudiés par l'ARI ont des susceptibilités magnétiques $K_v = -5.84 \times 10^{-6} [SI]$ pour le calcaire (spécimen LFW-6b, site C3), $K_v = 14.47 \times 10^{-6} [SI]$ pour la dolomie (LFE-20, D4) et $K_v = 120 \times 10^{-6} [SI]$ pour la dolomie ferrifère (LFW-29, DF2). Ceux mesurés par hystérésis ont $K_v = -4.46 \times 10^{-6} [SI]$ pour le calcaire (LFW-3, site C3), $K_v = 6.20 \times 10^{-6} [SI]$ pour la dolomie (LFE-83b, D5) et $K_v = 111 \times 10^{-6} [SI]$ pour la dolomie ferrifère (LFW-29, DF2)..... 100
- Figure 4. 11. Comparaison entre les axes principaux de l'ASM (noirs) et de l'AAR (gris) (■ : K1, ▲ : K2 et ● : K3). A. Calcaire, B. Dolomie et C. Dolomie ferrifère. Les ellipses représentent les intervalles de confiance à 95%. L'échantillon de calcaire (LFE-84b, site C10), de dolomie (LFW-45, D2) et de dolomie ferrifère (LFW-38a, DF3) ont respectivement des susceptibilités magnétiques de -1.02×10^{-6} , 18.77×10^{-6} et -160.3×10^{-6} . La projection est faite en partie dans l'hémisphère inférieur (traits pleins) et en partie dans l'hémisphère supérieur (tiretés) après correction du pendage des couches..... 103
- Figure 4. 12. Projection du paramètre de forme T en fonction du degré d'anisotropie P'. 105
- Figure 4. 13. Degré d'anisotropie P' en fonction de la susceptibilité magnétique volumique K_v pour le calcaire. 107
- Figure 4. 14. Projections stéréographiques des directions principales de l'ellipsoïde de l'ASM pour la dolomie ferrifère. Les ellipses représentent les intervalles de confiance à 95%. (■ : K1, ▲ : K2 et ● : K3). La projection est faite dans l'hémisphère inférieur. Le stéréogramme q montre la projection de la moyenne de tous les sites de dolomie ferrifère. 109
- Figure 4. 15. Projections stéréographiques des directions principales de l'ellipsoïde de l'ASM pour le calcaire (C) et la dolomie (D). Les ellipses représentent les intervalles de confiance à 95%. (■ : K1, ▲ : K2 et ● : K3). La projection est faite dans l'hémisphère inférieur..... 110
- Figure 4. 16. A et B. Reconstruction schématique de la croissance d'un carbonate (calcite) dans un fluide en mouvement, les sections sont perpendiculaires à l'axe <c> (dans le plan (0001)) (Sizaret et al., 2006b). A. forme initiale isotrope, B. le flux est parallèle au plan de symétrie du cristal. C. Correspondance entre l'axe d'élongation provoqué par la circulation du fluide et l'axe K2 de l'ellipsoïde de l'ASM dans une dolomite ferrifère, K1 étant parallèle aux axes <c>. (■ : K1, ▲ : K2 et ● : K3)..... 112
- Figure 4. 17. Bloc-diagramme montrant les principales directions de circulation du fluide minéralisateur, ainsi que la direction de transport des sédiments déduites des résultats de la présente étude. 114
- Tableau 1. 1. Données ASM et leurs paramètres associés. C : calcaire, D : dolomite, DF : dolomie ferrifère, n : nombre de spécimens, P' : degré d'anisotropie, T : paramètre de forme, K_v : susceptibilité magnétique volumique, D : déclinaison, I : inclinaison, K1, K2 et K3 sont respectivement les axes maximal, intermédiaire et minimal de susceptibilité magnétique
- $$P' = \exp \left\{ 2 \left[(\ln k_1 - \ln k_m)^2 + (\ln k_2 - \ln k_m)^2 + (\ln k_3 - \ln k_m)^2 \right] \right\}^{1/2}; \ln k_m = (\ln k_1 + \ln k_2 + \ln k_3) / 3$$
- $$P' = \exp \left\{ 2/9 \left[(\ln(k_1/k_2) + \ln(k_1/k_3))^2 + (\ln(k_2/k_1) + \ln(k_2/k_3))^2 + (\ln(k_3/k_1) + \ln(k_3/k_2))^2 \right] \right\}^{1/2}$$
- $$T = [2 \ln(k_2/k_3) / \ln(k_1/k_2)] - 1$$
- 106

V. CADRE GEOLOGIQUE DES CHAPEAUX DE FER DE LA CEINTURE PYRITEUSE SUD IBERIQUE

Figure 5. 1. A. Carte géologique simplifiée de la ceinture hercynienne de l'Ibérie (Quesada et al., 1991). B. Carte géologique simplifiée de la Zone Sud Portugaise (Quesada et al., 1991). C. Succession stratigraphique des trois formations principales de la CPSI (Tornos, 2006, 2008) Aj : Aljustrel, Az : Aznalcollar, CP : Pluton de Campofrio, CPSI : Ceinture Pyriteuse Sud Ibérique, Hr : Herreras, NC : Nevès-Corvo, PG : anticlinal de Puebla de Guzman, RT : Río Tinto, Th : Tharsis, Za : La Zarza, CVS : Complexe volcano-Sédimentaire, PQ : groupe des Phyllites et quartzites. CZ: Cantabrian Zone; WALZ: West Asturian-Leonese Zone; GTZ: Galicia Tras-os-Montes Zone; CIZ: Central Iberian Zone; BCSZ: Badajoz-Córdoba Shear Zone; OMZ: Ossa-Morena Zone; PTSZ: Porto Tomar Shear Zone; PL: Pulo do Lobo; SPZ: South Portuguese Zone. 118

VI. ETUDE DE LA FABRIQUE MAGNETIQUE DES GOSSANS, DES TERRASSES ET DES AMAS SULFURES DE LA CPSI

- Figure 6. 1. Carte de localisation des amas sulfurés étudiés (et des gossans associés). An : Angostura, CA : Corta Atalaya, LZ : La Zarza, Po : Poderosa, SM : San Miguel, Th : Tharsis. Les étoiles montrent les villes proches (Leistel et al., 1998c). 130
- Figure 6. 2. Photos illustrant les observations au microscope pétrographique de lames polies d'amas sulfurés (A et B), de gossans primaires (C à E, G et H) et de terrasses (F). bo : boxworks, cpy : chalcoppyrite, go : gothite, he : hématite, ilm : ilménite, qz : quartz, po : pyrrhotite, py : pyrite. La description des photos est donnée dans le texte. A, B, C, D, E et G proviennent de Tharsis, F d'Alto de la Mesa et H de San Miguel. 132
- Figure 6. 3. Photos MEB de microfaciès de gossans. cs : cassitérite, go : gothite, he : hématite, ilm : ilménite, qz : quartz. La description des photos est donnée dans le texte. Toutes les lames proviennent de Tharsis. 133
- Figure 6. 4. Cartographie Raman (analysée statistiquement par DCLS, Cf. Chapitre 1 pour la définition) dans l'amas sulfuré (A ; échantillon 456 de Tharsis). (B) et (C) représentent les cartes de répartition des phases minéralogiques (le maximum d'intensité est en rouge), tandis que (B') et (C') représentent une comparaison entre les spectres des zones à maximum d'intensité (rouge) et les spectres de référence (bleu). 135
- Figure 6. 5. Cartographie Raman (analysée statistiquement par DCLS Cf. Chapitre 1 pour la définition) dans le gossan (A ; échantillon 313 de Tharsis). (B), (C), (D) et (E) représentent les cartes de répartition des phases minéralogiques (le maximum d'intensité est en rouge), tandis que (B'), (C'), (D') et (E') représentent une comparaison entre les spectres des zones à maximum d'intensité (rouge) et les spectres de référence (bleu). 137
- Figure 6. 6. Distribution des susceptibilités magnétiques des échantillons étudiés. 138
- Figure 6. 7. Diffractogrammes de rayons X d'échantillons provenant du gossan primaire du Filón Sur de Tharsis (A, B et C), et de l'amas sulfuré sous-jacent (D). 139
- Figure 6. 8. Evolution de la susceptibilité magnétique massique Km en fonction de la température. (A), (B) et (C) échantillons pris dans le gossan à profondeur croissante ; (D) : amas sulfuré. Les flèches horizontales indiquent les sens d'évolution de la température, et les flèches verticales montrent les différentes Tc (g : goethite, h : hématite, p : pyrrhotite et m : magnétite ou titanomagnétite). 141
- Figure 6. 9. Cycles d'hystérésis. (A), (B) et (C) sont des échantillons prélevés dans le gossan à profondeur croissante et (D) dans l'amas sulfuré. Les petites courbes de gauche représentent les cycles d'hystérésis brutes, et les courbes de droite sont obtenus après une correction permettant de soustraire les fractions dia- et paramagnétique. 143
- Figure 6. 10. Courbes d'Aimantation Rémanente Isotherme. (A), (B) et (C) : échantillons prélevés dans le gossan à profondeur croissante ; (D) : amas sulfuré. 145
- Figure 6. 11. Evolution de la rémanence à saturation lors du refroidissement (RT-SIRM) et puis la chauffe (ZFC) pour un échantillon de l'amas sulfuré (A) et deux échantillons du gossan (B et C) de Tharsis. La courbe RT-SIRM est représentée par des cercles pleins, alors que la courbe ZFC est représentée par des cercles vides. Tp : transition de la pyrrhotite et Tv : température de Verwey. (D) Comparaison entre les axes principaux de l'ASM (noirs) et de l'AAR (gris) (■ : K1, ▲ : K2 et ● : K3), les ellipses représentent les erreurs à 95%. 148

- Figure 6. 12. Paramètre de forme T en fonction du degré d'anisotropie P'. Les losanges représentent les sites prélevés dans les gossans et les carrés ceux dans l'amas. 149
- Figure 6. 13. Projections stéréographiques des directions principales de l'ellipsoïde de l'ASM pour les sites du Filón Sur de Tharsis. (■ : K1, ▲ : K2 et ● : K3). Les symboles gris représentent les échantillons tandis que les symboles noirs leurs moyennes. Les ellipses montrent les intervalles de confiance à 95% autour des moyennes. La projection est faite dans l'hémisphère inférieur. Les sites P et Q sont prélevés dans l'amas sulfuré, le reste étant dans le gossan. 153
- Figure 6. 14. Evolution de la susceptibilité magnétique (A), du degré d'anisotropie P' (B) du paramètre de forme T (C) en fonction de la profondeur des sites. L'échelle en profondeur n'est pas respectée, il s'agit ici de montrer qualitativement l'évolution de ces paramètres en fonction de la profondeur. La longueur des segments horizontaux est égale à deux fois l'écart-type. 155
- Figure 6. 15. Evolution de la susceptibilité magnétique massique en fonction de la température dans des échantillons provenant de l'amas (A) et des gossans (B, C, E et F). (D) est un zoom de (C). AM : Alto de la Mesa; CA : Corta Atalaya, SM : San Miguel. Les flèches horizontales indiquent les sens d'évolution de la température, et les flèches verticales montrent les différentes Tc (g : goethite, h : hématite, p : pyrrhotite et m : magnétite ou titanomagnétite). 157
- Figure 6. 16. Diffractogrammes des rayons X avant (gauche) et après (droite) chauffe des échantillons étudiés par thermomagnétisme. L'échantillon S1b (A et B) correspond à l'amas, les 4 autres échantillons (C à J) proviennent des différents gossans. 159
- Figure 6. 17. Cycles d'hystérésis (gauche) et d'ARI (droite) pour des échantillons provenant de l'amas (A et E) et des gossans (B, C, D, F, G et H). 162
- Figure 6. 18. Paramètre de forme T en fonction du degré d'anisotropie P'. Carrés gris : amas sulfurés, losanges pleins : gossans primaires, losanges vides : stockwerks oxydés, triangle : encaissant schisteux, ronds : terrasse d'Alto des la Mesa. 163
- Figure 6. 19. Projections stéréographiques des directions principales de l'ellipsoïde de l'ASM pour les sites de San Miguel. (■ : K1, ▲ : K2 et ● : K3). Les symboles gris représentent les échantillons tandis que les symboles noirs, leurs moyennes. Les ellipses montrent les intervalles de confiance à 95%. La projection est faite dans l'hémisphère inférieur. Le site I est prélevé dans l'amas sulfuré, le reste l'est dans le gossan. 166
- Figure 6. 20. Projections stéréographiques des directions principales de l'ellipsoïde de l'ASM pour les sites de Poderosa. Pour la signification des symboles, voir légende de la Figure 6.19. 167
- Figure 6. 21. Projections stéréographiques des directions principales de l'ellipsoïde de l'ASM pour les sites de Corta Atalaya. Pour la signification des symboles, voir légende de la Figure 6.19. 168
- Figure 6. 22. Projections stéréographiques des directions principales de l'ellipsoïde de l'ASM pour les sites d'Angostura. Pour la signification des symboles, voir légende de la Figure 6.19. 169
- Figure 6. 23. Projections stéréographiques des directions principales de l'ellipsoïde de l'ASM pour les sites de la terrasse d'Alto de la Mesa. Pour la signification des symboles, voir légende de la Figure 6.19. 170
- Figure 6. 24. Analyses de la minéralogie magnétique de deux échantillons représentatifs des terrasses de La Zarza. A et B : diffraction des rayons X, C et D thermomagnétisme, E et F : Aimantation rémanente isotherme. 174
- Figure 6. 25. Paramètre de forme T en fonction du degré d'anisotropie P' dans les terrasses du secteur de La Zarza. Les ronds représentent les sites des terrasses sédimentaires alors que le triangle montre le site prélevé dans l'encaissant schisteux. 176
- Figure 6. 26. Réponse ASM dans les terrasses du secteur de La Zarza. (■ : K1, ▲ : K2 et ● : K3). Les symboles gris représentent les échantillons tandis que les symboles noirs, leurs moyennes. Les ellipses montrent les intervalles de confiance à 95%. La projection est faite dans l'hémisphère inférieur. Tous les sites sont prélevés dans des terrasses sauf le site (H) qui est prélevé dans l'encaissant schisteux. 177
- Figure 6. 27. Schéma récapitulatif résumant les quatre fabriques magnétiques observées dans cette étude. FD et FO sont respectivement le front d'oxydation et le front de déshydratation. 180
- Tableau 6. 1. Données ASM et leurs paramètres associés. Lith. : Lithologie, GP : gossan primaire, AS : amas sulfuré, n : nombre d'échantillons par site, P' : degré d'anisotropie, T : paramètre de forme, Kv :

susceptibilité magnétique volumique, D : déclinaison, I : inclinaison, K1, K2 et K3 sont respectivement les axes maximal, intermédiaire et minimal de susceptibilité magnétique.....	150
Tableau 6. 2. Données ASM et leurs paramètres associés. Lith. : Lithologie, n : nombre d'échantillons par site, P' : degré d'anisotropie, T : paramètre de forme, Kv : susceptibilité magnétique volumique, D : déclinaison, I : inclinaison, K1, K2 et K3 sont respectivement les axes maximal, intermédiaire et minimal de susceptibilité magnétique, SM : San Miguel, Pr : Poderosa, AM : Alto de la Mesa, CA : Corta Atalaya, Ag : Angostura, AS : amas sulfuré, GP : gossan primaire ou en place, Te : terrasse, SO : stockwerk oxydé, ES : encaissant schisteux.....	164
Tableau 6.3. Données ASM des terrasses de La Zarza et leurs paramètres associés. Lith. : Lithologie, n : nombre d'échantillons par site, P' : degré d'anisotropie, T : paramètre de forme, Kv : susceptibilité magnétique volumique, D : déclinaison, I : inclinaison, K1, K2 et K3 sont respectivement les axes maximal, intermédiaire et minimal de susceptibilité magnétique, Za : La Zarza, Te : terrasse, ES : encaissant schisteux.....	176

VII. ETUDE PALEOMAGNETIQUE DES CHAPEAUX DE FER DE LA CPSI

Figure 7. 1. Courbes d'évolution de la rémanence magnétique normalisée en fonction de la température (gauche) et diagrammes de Zijdeveld (droite). (A, B, C et D) : polarité normale, (E et F) : polarité inverse, et (G et H) : mélange des deux polarités. Les flèches verticales dans les courbes de gauche indiquent les différentes températures de Curie, g : gothite, h : hématite, m : magnétite (ou titanomagnétite) et p : pyrite. Dans les courbes de droite, les cercles pleins (vides) représentent les plans horizontaux (verticaux).	186
Figure 7. 2. Répartition des directions magnétiques dans les gossans primaires de San Miguel (A, B et C), Poderosa (D), Corta Atalaya (E et F) et Angostura (H). Les cercles pleins représentent les polarités normales, tandis que les cercles vides représentent les polarités inverses.....	189
Figure 7. 3. Répartition des directions magnétiques dans la terrasse d'Alto de la Mesa. Cf. Figure 7.2 pour la légende.	190
Figure 7. 4. Projection stéréographique des données paléomagnétiques de haute température pour l'ensemble des données des gossans primaires (A) et de la terrasse d'Alto de la Mesa (B). Les polarités normales sont représentées par les cercles pleins et les polarités inverses par les cercles vides. Les étoiles donnent les directions moyennes pour chaque polarité. Les cercles noirs représentent les intervalles de confiance de la moyenne à 95% de probabilité.....	191
Figure 7. 5. Pôles paléomagnétiques obtenus pour l'ensemble des échantillons des gossans primaires (étoiles), de leur polarité normale (grands cercles pleins) et inverse (cercles vides), et de l'ensemble des échantillons de la terrasse (polygone) et leurs cercles de confiance, comparées à la Courbe de Dérive Apparente du Pôle (CDAP) de l'Ibérie (A ; Schott, 1988; Osete et al., 1997) et de l'Europe (B ; Besse et Courtillot, 2002) au cours des derniers 35 Ma. Les cercles gris représentent les α_{95} des différentes composantes du CDPA.....	193
Figure 7. 6. Rémanence magnétique normalisée de tous les échantillons du Filón Sur de Tharsis, dont les données ont été exploitées, en fonction de la température. La longueur des segments verticaux est égale à deux fois l'écart-type. Les flèches montrent les différentes Températures de Curie ou de Néel (g : gothite, h : hématite, p : pyrrhotite et m : magnétite ou titanomagnétite).....	195
Figure 7. 7. Filón Sur de Tharsis : courbes d'évolution de la rémanence magnétique normalisée en fonction de la température (gauche) et diagrammes de Zijdeveld (droite) pour deux échantillons représentatifs à polarité normale (A, B, C et D) et deux à polarité inverse (E, F, G et H). Les flèches verticales dans les courbes de gauche indiquent les différentes températures de Curie, g : gothite, h : hématite, m : magnétite (ou titanomagnétite) et p : pyrite. Dans les courbes de droite, les cercles pleins (vides) représentent les plans horizontaux (verticaux).	196
Figure 7. 8. (A) projection des polarités normales (cercles noirs) et inverses (cercles blancs) avec leurs moyennes, étoile blanche et noire, respectivement. (B) Pôles correspondants aux deux polarités normale (grand cercle noir) et inverse (grand cercle blanc). Les petits cercles noirs représentent la CDAP de l'Europe (Besse et Courtillot, 2002). Les cercles autour des étoiles représentent les enveloppes d'erreurs à 95%.....	197
Figure 7. 9. Répartition des polarités magnétiques le dong du Filón Sur de Tharsis. Les cercles pleins représentent les polarités normales, tandis que les vides représentent les polarités inverses.	199

Tableau 7. 1. Directions paléomagnétiques et leurs pôles correspondants pour les gossans primaires et la terrasse du district minier de Río Tinto. n: nombre d'échantillons pris en compte dans les statistiques; Dec.: déclinaison; Inc.: inclinaison; k: paramètre de précision; α_{95} (A95): intervalles de confiance à 95% autour de la direction (du pôle) moyenne; P_{Lat.} et P_{Lon.} : latitude et longitude du pôle, respectivement. P_{Lat.} et P_{Lon.} sont calculées à 37,72°N and 6,64°E. 191

Tableau 7. 2. Directions magnétiques moyennes et leurs pôles correspondants pour les deux polarités magnétiques normale et inverse (Tharsis). N : nombre d'échantillons prise en compte dans les statistiques ; Dec. : déclinaison ; Inc. : inclinaison ; k : paramètre de précision ; α_{95} (A95) : intervalles de confiance à 95% autour de la direction (du pôle) moyenne ; P_{Lat.} et P_{Lon.} : latitude et longitude du pôle, respectivement. P_{Lat.} et P_{Lon.} Sont calculées à 37,58°N and 6,12°E. I : polarité inverse et N : polarité normale 198

VIII. MODELE DE MISE EN PLACE DES GOSSANS DE LA CPSI

Figure 8. 1. Schéma explicatif montrant l'évolution des gossans de la CPSI depuis la mise en place des amas sulfurés au Dévonien supérieur jusqu'à la formation des terrasses par érosion/altération et transport des débits, avec les fabriques magnétiques et les âges paléomagnétiques correspondants. FO : front d'oxydation ; N : nord ; NP : niveau de la nappe. Les petits (grands) cercles représentent la fabrique magnétique (la distribution des polarités) le long des profils étudiés (district de Río Tinto). 207

INTRODUCTION

Dans la littérature, le magnétisme des roches *sensu stricto* est défini comme étant un outil géophysique qui permet d'étudier les propriétés magnétiques des roches. Il englobe ainsi l'ensemble des techniques d'analyse de la fabrique magnétique et de reconnaissance de la minéralogie magnétique des roches. Il est souvent différencié du paléomagnétisme, qui lui s'occupe de l'étude du champ magnétique fossile enregistré par les minéraux ferromagnétiques (s.l.) d'une roche. Cependant, dans un souci de simplification nous utiliserons au long de cette thèse (y compris dans son titre) le terme de magnétisme des roches *sensu lato*, qui englobe toutes les techniques et méthodes basées sur le magnétisme, à savoir le paléomagnétisme, l'anisotropie de la susceptibilité magnétique (ASM), et l'ensemble des techniques d'analyse de la minéralogie magnétique (hystérésis, thermomagnétisme de basse et haute température, aimantation rémanente isotherme,...).

L'objectif de cette thèse est d'utiliser le magnétisme des roches (couplé à d'autres méthodes classiques) dans la compréhension des modes de mise en place des minéralisations et de l'évolution de certains gisements. La thèse aborde deux cas d'étude avec deux objectifs complètement différents, dont le point commun est l'utilisation du magnétisme de roches comme outil principal, complété par un ensemble de méthodes classiques telles que la microscopie optique, le MEB, la diffractométrie des rayons X,...

La première application concerne le traçage des paléocirculations de fluides dans un contexte carbonaté. En effet, la relation entre ASM et analyse texturale d'encroûtements calcitiques actuels montre que ces mesures permettent d'évaluer la direction et le sens de circulation des fluides (Sizaret et al., 2006a). Cette méthode a été appliquée avec succès aux minéralisations hydrothermales à goethite et barytine de Chaillac (Indre, France ; Sizaret et al., 2003). La méthode est basée sur le lien entre l'anisotropie de forme caractérisant les cristaux d'une roche qui croissent dans un fluide en écoulement (Kessler et al., 1972), et l'ASM enregistrée dans cette roche (Sizaret et al., 2006a). Les cristaux poussant dans un fluide en mouvement présentent des bandes de croissance d'épaisseur inégale entre les faces amont et aval. Si les cristaux présentant une telle anisotropie de forme portent également l'ASM, l'ellipsoïde de susceptibilité magnétique présentera un allongement selon la direction de circulation du fluide.

La première partie de cette thèse vise à étudier ce lien entre circulation de fluides, anisotropie de forme et ASM : (i) tout d'abord en vérifiant expérimentalement la relation entre variation de l'aspect externe des cristaux d'alun potassique ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$), et les

paramètres de l'écoulement du fluide à partir duquel ils se développent. Le protocole expérimental permet de modifier la vitesse de circulation, la température et la sursaturation de la solution. Ensuite, (ii) en utilisant la brisure de symétrie provoquée par les paléocirculations de fluides et son effet sur l'anisotropie de forme des cristaux et sur l'anisotropie de susceptibilité magnétique pour déterminer, dans un cas naturel, la direction de circulation des fluides à partir desquels ces cristaux se sont formés. Notre étude correspond à une analyse approfondie de la texture des roches étudiées par des moyens directs tels que l'orientation des axes cristallographiques (goniométrie de texture) ou l'analyse statistique de l'orientation préférentielle des grains, et des méthodes indirectes comme la détermination de leur fabrique magnétique (ASM). Le cas naturel choisi pour cette étude concerne les carbonates abritant les minéralisations à Zn–Pb de La Florida (Cantabrie, nord de Espagne). Nous allons donc tenter de définir la direction et le sens des fluides « minéralisateurs » dans un contexte où la migration de solutions a été mise en évidence par des études antérieures (Hu et al., 1995, 1998 ; Grandia et al., 2003).

La deuxième application du magnétisme des roches est consacrée à l'étude de la structuration et de l'histoire de l'altération des amas sulfurés de la Province Pyriteuse Sud Ibérique (CPSI, Andalousie, sud de l'Espagne). Ces différents amas sulfurés, en s'oxydant sous l'effet de l'infiltration des eaux météoriques et du contact avec l'oxygène, ont développé plusieurs chapeaux de fer, ou gossans, dont l'histoire de la mise en place est en partie méconnue. Une étude complète utilisant le magnétisme des roches (anisotropie de susceptibilité magnétique, paléomagnétisme et mesures magnétiques associées) et classiques (diffractométrie des rayons X, spectroscopie Raman, microscopie optique et électronique) a donc été conduite afin de comprendre le processus d'altération et l'évolution dans le temps de ces gossans.

Dans la CPSI, une des provinces à amas sulfurés les plus importantes au monde, l'étude concerne trois objets géologiques différents : (i) les amas sulfurés (zone non oxydée composée pour l'essentiel de pyrite), (ii) les gossans primaires développés immédiatement sur les amas et (iii) les terrasses sédimentaires, parfois appelées « gossans transportés » étant donné qu'ils résultent de l'érosion/altération, transport, puis dépôt de fragments de gossans en place.

Ce manuscrit est divisé en deux grandes parties correspondant chacune à l'un des deux objectifs. Le manuscrit comporte en tout huit chapitres ; le premier donne un bref aperçu des

différentes méthodes employées dans l'étude, les chapitres 2, 3 et 4 composent la première partie qui concerne l'application du magnétisme des roches au traçage des paléocirculations de fluides. Ainsi, le deuxième chapitre expose quelques aspects de la croissance cristalline. Le troisième chapitre montre une étude expérimentale de la croissance cristalline avec et sans circulation de fluides, tandis que le quatrième chapitre expose le cas d'étude des circulations de fluides dans l'encaissant carbonaté du gisement à Zn–Pb de La Florida. Les chapitres 5, 6, 7, 8 et 9 constituent la partie 2 qui étudie l'apport du magnétisme des roches à l'étude des altérations des amas sulfurés et gossans de la CPSI. Le cinquième chapitre parle du cadre géologique de la CPSI, alors que le sixième et le septième chapitres sont respectivement consacrés à l'ASM et au paléomagnétisme. Le 8^{ème} chapitre constitue une synthèse de l'étude magnétique (ASM et paléomagnétisme) des gossans et propose un modèle de leur évolution dans l'espace et dans le temps. Le 9^{ème} et dernier chapitre discute la présence « étrange » de la pyrrhotite dans les gossans et terrasses associées.

I. METHODES MISES EN ŒUVRE

1. Anisotropie de Susceptibilité Magnétique (ASM)

1.1. La susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique K d'un corps est définie comme étant le rapport du moment magnétique induit dans ce corps sur le champ magnétique appliqué.

$$K = M/H \quad (1.1)$$

Où M est le moment induit et H l'intensité du champ appliqué exprimées tous les deux en A/m ; la susceptibilité magnétique K est donc sans dimension et est exprimée en [SI].

1.2. Différents comportement magnétiques

Selon leur susceptibilité magnétique, nous pouvons distinguer trois familles de minéraux magnétiques (Figure 1.1) :

Les minéraux **diamagnétiques** dont la susceptibilité K_{dia} est toujours négative et faible ($\approx -10^{-5}$ [SI]), elle est due aux mouvements des électrons sur leurs orbitales. Parmi ces minéraux on a : le quartz, les feldspaths et la calcite. La susceptibilité diamagnétique est indépendante de la température.

Les minéraux **paramagnétiques** ont une susceptibilité K_{para} qui est toujours positive et faible ($\approx 10^{-5}$ à 10^{-4} [SI]). Le paramagnétisme est dû à la présence d'électrons célibataires, il est la manifestation macroscopique du spin des électrons. Dans les composés naturels, le paramagnétisme est fréquemment associé à la présence d'atomes de fer au sein des silicates (micas, amphiboles, pyroxènes, olivine, grenat) et de certains oxydes (ilménite). La pyrite et les principaux silicates sont donc de ce type. La susceptibilité paramagnétique varie en fonction de la température suivant la loi hyperbolique de Curie-Weiss. K_{para} est inversement proportionnelle à la température.

Les minéraux **ferromagnétiques** *sensu lato* (s.l.) présentent quelques différences par rapport aux deux premiers types décrits précédemment. En effet, l'aimantation due aux phénomènes diamagnétique et paramagnétique n'apparaît qu'en présence d'un champ magnétique. Si on coupe ce champ, leur aimantation disparaît. Au contraire, les minéraux ferromagnétiques (s.l.) conservent une aimantation même après suppression du champ magnétique (exception faite aux minéraux antiferromagnétiques colinéaires). C'est ce que l'on appelle l'aimantation

rémanente sur laquelle se basent les études paléomagnétiques. Trois sous-types de comportements ferromagnétiques sont reconnus : (i) le **ferromagnétisme sensu stricto (s.s.)** se rencontre dans les métaux des éléments de transition (Fe, Ni, Co et leurs alliages). La susceptibilité associée, K_{ferro} , est en champ faible très forte et positive. (ii) le **ferrimagnétisme** est présent dans de nombreux oxydes comme la magnétite. La susceptibilité ferrimagnétique, K_{ferri} , est positive et assez forte (de 10^{-3} à 10^3 [SI]) en champ faible. Et enfin l'**antiferromagnétisme** qui est le comportement de certains oxydes comme l'hématite et la goethite. La susceptibilité K_{anti} est positive et plus faible en champ faible que K_{ferro} et K_{ferri} . Les minéraux ferromagnétiques (s.s.) et ferrimagnétiques montrent une saturation de l'aimantation en champ magnétique fort donc leur susceptibilité s'annule. Au contraire, la susceptibilité antiferromagnétique reste la même en champ fort.

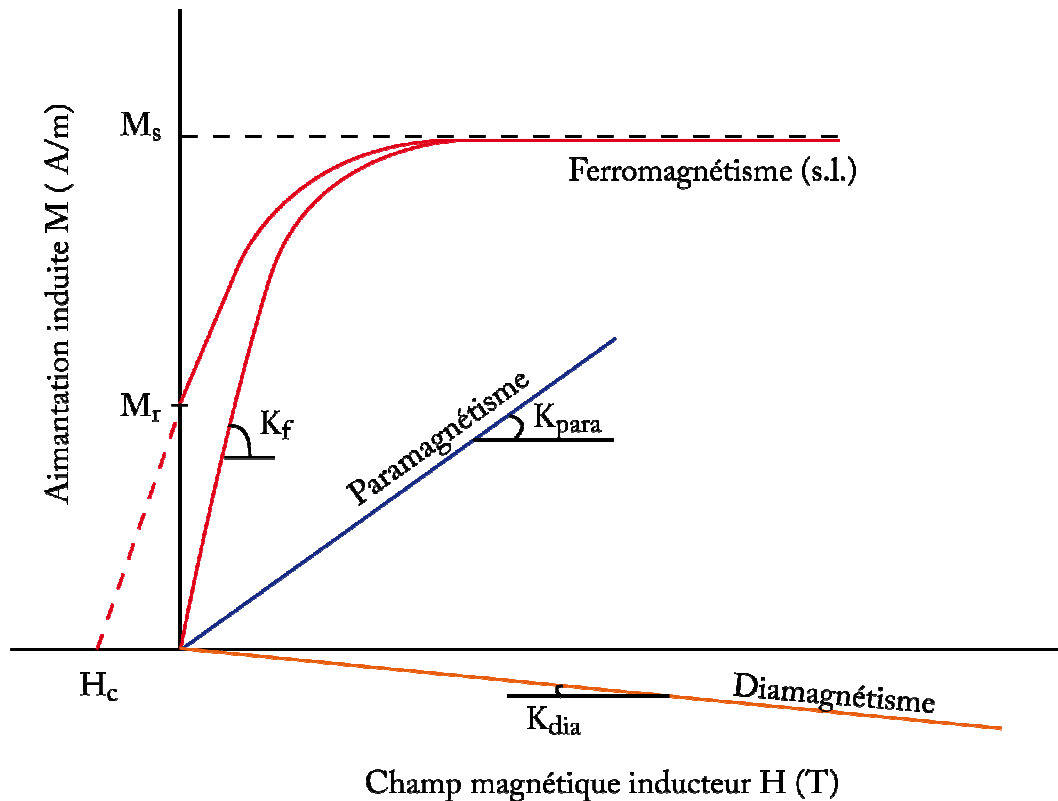


Figure 1. 1. Diagramme montrant les susceptibilités diamagnétique (K_{dia}), paramagnétique (K_{para}) et ferromagnétique (s.l.) (K_f).

On notera que les comportements ferromagnétiques, ferrimagnétiques et antiferromagnétiques strictement colinéaires ou non sont différentes manifestations d'un agencement ordonné des moments magnétiques portés par les atomes composant un cristal.

Ces ordres peuvent être éliminés si l'agitation thermique devient trop importante. Du fait, au dessus d'une température critique (température de Curie pour les composés ferro- et ferrimagnétiques, température de Néel pour les substances antiferromagnétiques), les ordres magnétiques disparaissent, le minéral adopte alors un comportement paramagnétique. De ce point de vue, paramagnétisme et magnétisme ordonné forment un couple indissociable, le premier correspond à un comportement "chaud", alors que le deuxième n'est qu'à basse (voire très basse) température. De fait, dans la nature il n'y a que très peu de composés (magnétite, hématite, pyrrhotite pour les plus courants) présentant un ordre magnétique à la température ambiante.

Une roche étant l'association de plusieurs minéraux, sa susceptibilité magnétique est la combinaison des susceptibilités des différentes phases constituantes. C'est donc par leur forte susceptibilité que les phases minérales ferromagnétiques (s.l.) et paramagnétiques contribuent le plus à la susceptibilité totale d'une roche quand elles y sont présentes, et ce même en faibles quantités. La susceptibilité diamagnétique est en général négligeable devant les autres comportements magnétiques. Il est donc crucial lors d'une étude d'Anisotropie de Susceptibilité Magnétique (ASM), de connaître au préalable la minéralogie "magnétique" des roches étudiées, on parle dans ce cas des minéraux porteurs de la susceptibilité magnétique.

Il ne faut pas confondre la susceptibilité avec la rémanence magnétique. La susceptibilité concerne tous les minéraux, il suffit donc d'avoir un champ magnétique appliqué à n'importe quel minéral pour pouvoir mesurer une susceptibilité magnétique, que ce minéral soit dia- para- ou ferromagnétique (s.l.). La rémanence quant à elle, correspond au champ magnétique qui reste fossilisé dans le matériau après suppression du champ externe, par ailleurs la rémanence magnétique ne concerne pas tous les minéraux, elle n'est mesurable que dans les minéraux ferromagnétiques (s.l.).

1.3. Principe de l'ASM

En plus de la température T et de l'intensité du champ magnétique H , la valeur de la susceptibilité magnétique K d'un solide dépend souvent de la direction selon laquelle H est appliqué à ce solide. Celui-ci est donc anisotrope vis-à-vis de la susceptibilité magnétique, ce qui est le cas de la majorité des minéraux étudiés en géologie. En ce qui concerne les minéraux isotrope vis-à-vis de la susceptibilité magnétique, K est un scalaire ; elle est donc constante et ne dépend pas de l'orientation du champ appliqué. Ce type de matériaux

n'intervient quasiment pas dans les études géologiques car ils n'apportent pas beaucoup d'informations intéressantes. Quant aux minéraux anisotropes, la valeur de la susceptibilité magnétique est variable. Deux cas sont à prendre en compte : (i) si H est faible, sa relation avec le champ induit M est linéaire, K est donc un tenseur de deuxième ordre, et elle peut être graphiquement modélisée par un ellipsoïde dit de susceptibilité magnétique, défini par trois demi-axes principaux $K_1 \geq K_2 \geq K_3$ (Figure 1.2). L'axe K_1 représente la linéation magnétique alors que l'axe K_3 correspond au pôle de la foliation magnétique, celle-ci est constituée par les deux demi-axes K_1 et K_2 . C'est cet ellipsoïde qui permet par sa forme et la valeur de ses demi-axes principaux, de définir la fabrique magnétique du corps étudié. (ii) Pour des valeurs de H fortes, la relation entre H et M n'est pas nécessairement un tenseur de deuxième ordre. C'est la raison pour laquelle on travaille toujours en champ faible, et d'où le nom de "Susceptibilité magnétique en champ faible". Il faut noter que dans le cadre de cette thèse, toutes les mesures ont été faites en champ faible (300 A/m), ce qui signifie que l'ASM est toujours caractérisée par un tenseur de second ordre.

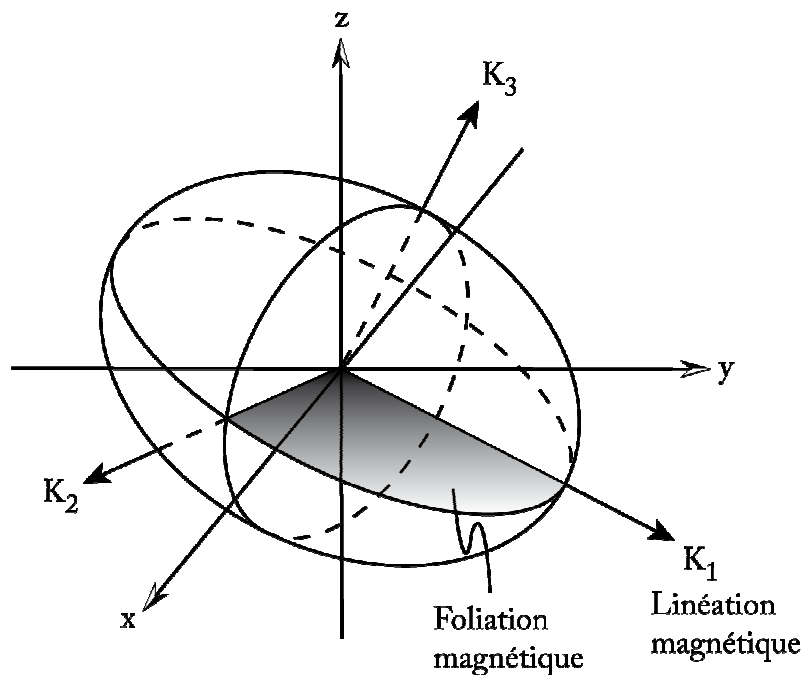


Figure 1. 2. Ellipsoïde de susceptibilité magnétique (Tarling et Hrouda, 1993).

1.4. Origine de l'ASM

L'ASM d'une roche peut avoir trois origines différentes : (i) l'anisotropie magnétocristalline est celle observée, à l'échelle du réseau cristallin, lorsque des axes

cristallins sont magnétiquement plus susceptibles que d'autres, la susceptibilité étant plus forte le long de certains axes cristallographiques. C'est le cas par exemple des phyllosilicates (biotite, chlorite...) qui présentent un axe minimum de susceptibilité K_3 perpendiculaire aux plans de clivages, c'est-à-dire aux plans (001) du réseau cristallin. (ii) l'ASM peut aussi avoir pour origine une anisotropie de la forme des grains, puisqu'une particule déformée développera une anisotropie de forme suivant les différents axes d'allongement (Figure 1.3A). (iii) Enfin, l'ASM est aussi influencée par l'alignement et l'agencement statistique des grains au sein de la roche (Figure 1.3B et C).

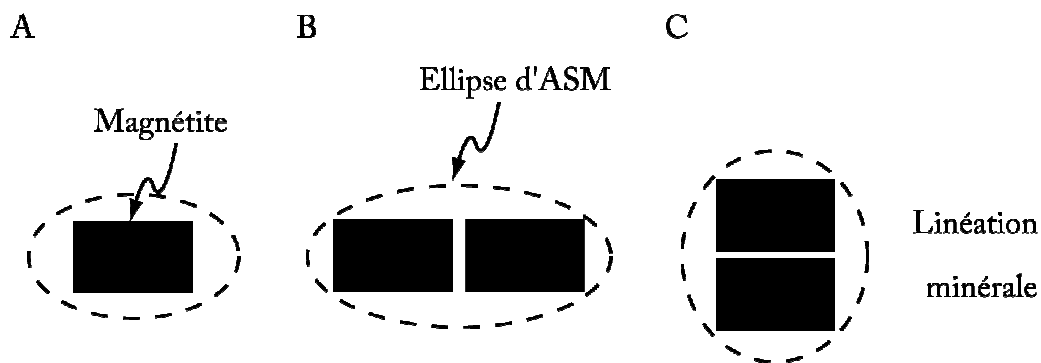


Figure 1. 3. Interaction magnétique entre des grains de magnétite à proximité l'un de l'autre (Bouchez, 2000). L'ellipsoïde de l'ASM reflète la forme d'un grain de magnétite (A) ou bien l'alignement de deux grains (B et C).

L'ASM totale d'une roche correspond à la combinaison de ces différentes anisotropies, même si dans la majorité des cas elle est dominée par l'anisotropie de forme et celle liée à la distribution statistique des grains. Vu que la susceptibilité magnétique des minéraux ferromagnétiques (s.l.) est plusieurs fois supérieure à celle des dia- et paramagnétiques, et que l'ASM dans ces minéraux est essentiellement générée par la forme et la distribution statistique des grains, il est donc souvent accepté dans la majorité des cas d'étude, que l'ASM totale d'une roche traduit principalement l'orientation préférentielle des minéraux magnétiques qui la composent. Toutefois, nous allons voir par la suite que l'ASM peut refléter la forme des cristaux, par exemple celle de cristaux de calcite ou de dolomite pure constituant des formations carbonatées dans lesquels des minéraux para- et ferromagnétiques (s.l.) sont absents.

1.5. Paramètres quantifiant l'ASM

Pour caractériser l'ellipsoïde de susceptibilité magnétique et donc la fabrique magnétique des roches étudiées, plusieurs paramètres basés sur la valeur des demi-axes de l'ellipsoïde sont définis. Khan (1962) ; Jelinek (1981) ; Hrouda (1982) ; Borradaile (1988), et Tarling et Hrouda (1993) ont défini de nombreux paramètres dont les plus importants et les plus utilisés sont :

La susceptibilité magnétique moyenne :

$$K_{moy} = \frac{K_1 + K_2 + K_3}{3} \quad (1.2)$$

Le facteur de linéation normalisée :

$$L = \frac{K_1 - K_2}{K_m} \quad (1.3)$$

Avec $K_m = \sqrt[3]{K_1 K_2 K_3}$

Le facteur de foliation normalisée :

$$F = \frac{K_2 - K_3}{K_m} \quad (1.4)$$

Le paramètre de forme :

$$T = \frac{\left[\ln\left(\frac{K_2}{K_3}\right) - \ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) \right]}{\left[\ln\left(\frac{K_2}{K_3}\right) + \ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) \right]} \quad (1.5)$$

T nous renseigne sur la forme de l'ellipsoïde, il varie entre -1 (forme en cigare ou prolate) et +1 (forme en galette ou oblate).

Le degré d'anisotropie :

$$P' = \exp \left[2 \sum_{i=1}^3 \left(\ln \frac{K_i}{K_m} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.6)$$

P' donne une idée sur le degré de déformation des roches étudiées, il est toujours supérieur à 1 et quantifie la différence entre l'ellipsoïde et une sphère.

Les techniques de reconnaissance de la minéralogie magnétique seront évoquées tour à tour lors des études de cas dans les chapitres qui suivent. Pour plus de détails sur la méthodologie de la technique basée sur l'ASM (échantillonnage, mesures, traitement des données...) et pour plus d'information sur le géomagnétisme, lecteur peut se référer à Tarling et Hrouda (1993) et à Tauxe (2005), respectivement.

2. Le paléomagnétisme

Bien que les Chinois aient découvert les premiers le magnétisme terrestre dès l'an 1040, il revient à William Gilbert, physicien et médecin de la reine Elisabeth I d'Angleterre au 16^e siècle, d'avoir réalisé que si l'aiguille aimantée d'une boussole pointe invariablement vers le Nord, c'est qu'il y a quelque chose, une sorte d'aimant placé au centre de la terre, et qu'il devient possible de calculer la direction et l'intensité du champ magnétique en tout point de la surface du globe. La terre agit comme un dipôle magnétique, ou encore comme un aimant. Les lignes de force du champ magnétique établissent tout autour de la planète un champ magnétique terrestre (Figure 1.4A). C'est la raison pour laquelle l'aiguille d'une boussole s'aligne automatiquement selon les lignes de force, dans une direction nord-sud.

Le paléomagnétisme est donc basé sur l'étude du champ magnétique fossile ou rémanent enregistré par les minéraux ferromagnétiques (s.l.) lors de leur cristallisation ou transformation au-dessous de leur température de Curie (T_c), température au-delà de laquelle le minéral ferromagnétique (s.l.) perd sa rémanence magnétique (au delà de T_c, le matériel devient paramagnétique). En effet, l'aimantation M (en A/m), qui est la capacité d'une substance à acquérir des propriétés magnétiques en présence ou en l'absence d'un champ magnétique, comporte deux aspects : l'aimantation induite (induite par un champ appliqué) qui s'annule quand on supprime le champ, et l'aimantation rémanente (ou rémanence), celle qui persiste en l'absence de champ externe H. C'est sur ce deuxième type d'aimantation que se base le paléomagnétisme, puisque on s'intéresse au champ géomagnétique fossilisé dans

les minéraux ferromagnétiques (s.l.), champ qui régnait à l'époque de formation des roches étudiées.

L'origine du champ terrestre est à rechercher au niveau du noyau externe liquide qui fonctionne comme une dynamo auto-entretenu où les énergies mécanique et thermique, liées à la convection, génèrent une énergie magnétique et peuvent parfois créer des inversions du champ magnétique terrestre, c'est-à-dire que le pôle nord magnétique devient le pôle sud, et inversement. Le champ magnétique terrestre s'oriente en fonction des mouvements des fluides de la partie externe du noyau du globe, composée à 80 % de fer. Les inversions du champ magnétique terrestre ont été découvertes pour la première fois par David (1904) et Brunhes (1906) dans des roches volcaniques anciennes, puis par Matuyama (1929) dans des laves du Quaternaire. Ces inversions du champ terrestre sont d'échelle globale et une fois datées, elles servent de référence géochronologique.

Le principe du paléomagnétisme repose sur le concept du dipôle axial géocentrique (Figure 1.4A), c'est-à-dire que le champ magnétique terrestre est considéré comme produit par un dipôle magnétique localisé au centre de la Terre et aligné sur son axe de rotation. Le champ magnétique terrestre étant, à chaque période de l'histoire du globe et pour un emplacement donné, caractérisé par une déclinaison (D), une inclinaison (I) et une intensité (F) (Figure 1.4B). La latitude λ du pôle magnétique peut être retrouvée puisqu'elle est directement liée à l'inclinaison du champ par la relation $\tan I = 2 \tan \lambda$. Cette relation permet de calculer la position du Pôle Géomagnétique Virtuel (PGV) attaché au site où les minéraux ferromagnétiques ont été formés. La datation par paléomagnétisme s'obtient en comparant le PGV d'un site à la Courbe de Dérive Apparente du Pôle (CDAP) du continent sur lequel ce site se situait (plus connu en anglais sous le nom d'APWP, Apparent Polar Wander Path).

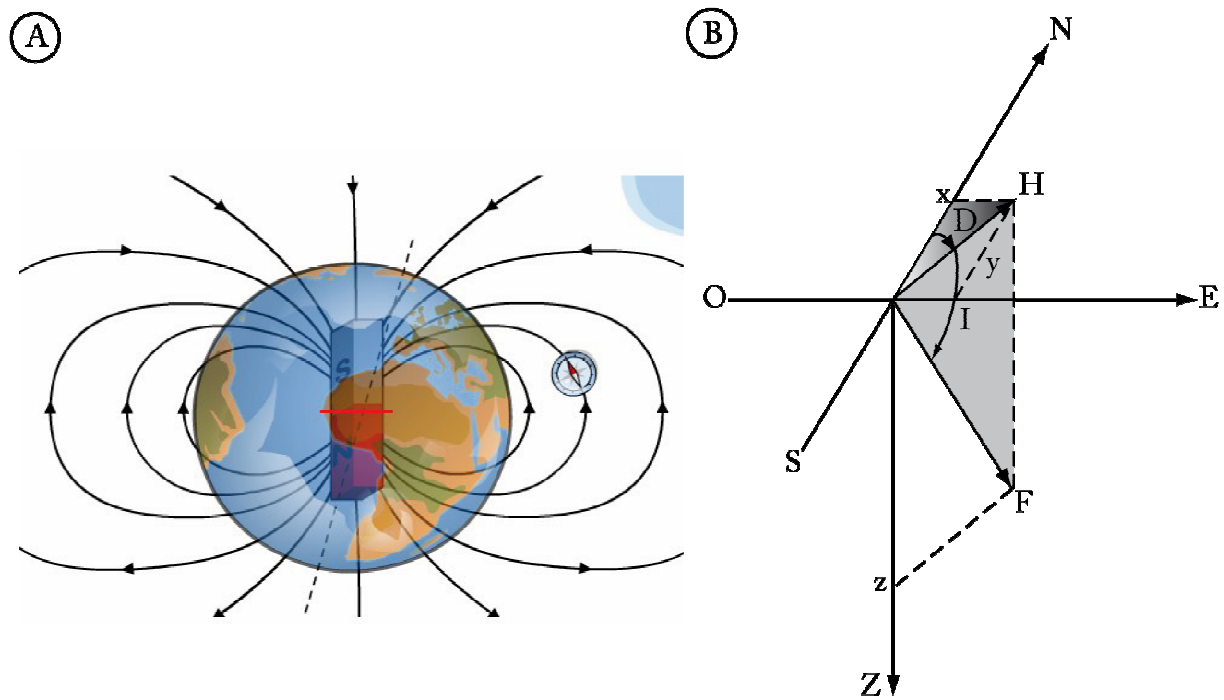


Figure 1. 4. Modèle du champ magnétique dipolaire axial géocentrique montrant des lignes de force du champ magnétique terrestre (A), ces lignes pénétrant par le nord et sortant par le sud indiquent que la polarisation du champ est normale. Les caractéristiques de ce champ sont indiquées en (B). D : déclinaison, F : intensité du champ, I : inclinaison.

3. Analyse des orientations cristallines par goniométrie de texture

Comme nous le discuterons par la suite, la forme des cristaux peut nous informer sur leurs conditions de cristallisation (milieu statique ou dynamique). En outre, l'orientation du réseau cristallin peut être à l'origine d'une anisotropie de susceptibilité magnétique. Il est donc utile de déterminer l'orientation des directions cristallographiques des minéraux portant la susceptibilité magnétique de l'échantillon étudié. Pour cette raison, on a réalisé des analyses des orientations préférentielles de réseau par goniométrie de texture afin de comprendre le lien entre l'orientation des axes cristallographiques des phases minéralogiques et l'ASM. Le goniomètre de texture permet d'enregistrer des figures de pôles des plans réticulaires d'un minéral donné par diffraction des rayons X. Ces figures de pôles sont ensuite utilisées pour déterminer les orientations préférentielles des cristallites de cette phase. Les échantillons étudiés sont sous forme de sucres de roches à faces parallèles. La première étape d'une analyse par d'un échantillon par le goniomètre est la réalisation d'un diffractogramme afin de repérer les pics des phases présentes. Pour chaque phase minéralogique, les raies

caractéristiques sont donc dégagées, celles-ci correspondent aux plans cristallographiques du minéral et par extension à ses axes cristallographiques. Dans le cas du quartz par exemple, on repère les raies puis on mesure leurs intensités respectives au cours du balayage de l'échantillon. Le point fort du goniomètre est qu'il permet un balayage complet et complexe de l'échantillon par rotation de déclinaison (ψ) et azimutale (ϕ) présentes. L'enregistrement des intensités (intensités diffractées par les plans) se fait sur un canevas stéréographique (Wulff, hémisphère supérieur) où l'on enregistre les densités des pôles de ces plans. Le goniomètre dont on dispose est de marque Inel, pour plus d'information sur l'appareil et le principe des mesures, le lecteur peut se reporter à la thèse de Nicol (1997).

4. Spectroscopie Raman

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Il consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh (Figure 1.5) : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes ; Figure 1.5). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée. Deux types de règles régissent donc ce processus : la conservation de l'énergie qui est représentée sur le dessin précédent et aussi des règles de symétrie qui dépendent du matériau étudié.

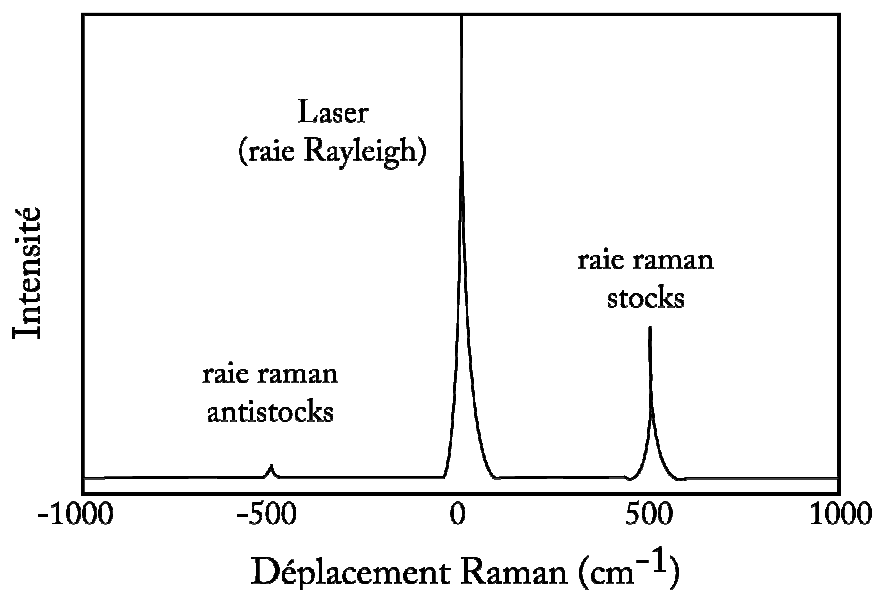


Figure 1. 5. Exemple d'un spectre Raman montrant les trois raies citées dans le texte. Dans cette figure, seule une vibration est observée, mais dans la réalité, on peut aussi bien en observer une dizaine qu'aucune.

D'un point de vue pratique, pour réaliser une expérience de diffusion Raman, il faut focaliser de la lumière (en général un laser) sur l'échantillon à étudier à l'aide d'une lentille. Ensuite la lumière diffusée est recueillie à l'aide d'une autre lentille et est envoyée dans un monochromateur, puis son intensité est mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur. La lumière diffusée est plutôt détectée dans une direction autre que celle de la lumière réfléchiée par l'échantillon, sauf dans les montages sous microscope.

Les mesures faites dans le cadre de cette thèse ont été effectuées avec un spectromètre Renishaw Invia Reflex, doté d'un système d'imagerie "ligne" Streamline® du laboratoire CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation, CNRS/Université d'Orléans).

Le long des mesures Raman on s'est intéressé uniquement à des cartographies (pas de mesures ponctuelles) afin de définir la composition minéralogique des échantillons étudiés. Le principe de la cartographie Raman est d'acquérir plusieurs dizaines de milliers de spectres avec un pas de 1 μm , sur une zone de défaut ou d'échantillon'' de l'ordre de quelques mm², et à partir des analyses statiques on peut sonder l'inhomogénéité et la répartition des éléments chimiques. Comme type de cartographie nous avons utilisé la DCLS (direct classical least squares) pour visualiser la répartition des éléments chimiques dans la zone cartographiée.

II. THEORIE DE LA CROISSANCE CRISTALLINE ET RELATION AVEC LA CIRCULATION DE FLUIDES

1. Introduction

Une grande variété de fluides circulent dans les roches de la croûte terrestre, et ce, à des profondeurs parfois très importantes pouvant atteindre plusieurs kilomètres. Les vitesses instantanées de circulation de ces fluides sont considérées comme très faibles, mais à l'échelle des temps géologiques elles concernent des volumes rocheux importants. Ces solutions circulent, entre autre, dans de grandes fractures. Elles peuvent provenir des zones chaudes du manteau et être constituées de l'excès de vapeur d'eau d'un magma. Il peut également s'agir de d'eau piégée dans les bassins sédimentaires profonds. Si ces solutions sont sursaturées en certains sels ou minéraux, ces derniers vont précipiter et donner des cristaux de différentes tailles. Ainsi, les beaux spécimens à grands cristaux que l'on retrouve dans des veines proviennent d'un tel processus. L'or et l'argent de ces veines se sont également formés ainsi. L'étude de la taille, de la forme et de la texture de ces cristaux peut nous informer sur leurs conditions de cristallisation, et ainsi de remonter au contexte et aux événements géologiques qui se sont déroulés à l'époque de leur formation. Notre travail concerne plus particulièrement les paramètres hydrodynamiques : direction, sens et vitesse d'écoulement des fluides à l'origine des minéraux étudiés

Dans ce chapitre, un rappel de quelques notions et définitions relatives aux processus de cristallisation sera donné. Il sera suivi d'un historique des travaux antérieurs relatifs au lien entre les aspects extérieurs des cristaux et leurs conditions de formation. Enfin nous présenterons l'ensemble des travaux réalisés au cours de cette thèse, des travaux qui seront exposés de façon détaillée dans les chapitres suivants.

2. La cristallisation

Le cristal est un terme usuel pour désigner un solide aux formes régulières. Un cristal est un solide où les atomes, ions ou molécules qui le constituent sont agencés dans l'espace de façon périodique sur de grandes distances. Les relations de symétrie que l'on peut observer entre les faces planes qui délimitent parfois un cristal sont le reflet, à l'échelle macroscopique, de l'ordre périodique qui régit, à l'échelle atomique, la distribution spatiale des constituants du solide cristallin. Les propriétés empiriques des cristaux s'expliquent par deux facteurs : leur composition atomique et l'arrangement spatial des atomes. La cristallographie est, quant à elle, la science qui étudie la formation, la forme et les caractéristiques géométriques des cristaux. Cette discipline ne date pas d'aujourd'hui ; les Egyptiens connaissaient déjà la

turquoise et les gemmes (diamant, saphir, émeraude, rubis) qui étaient aussi très appréciées au temps de l'Antiquité.

La cristallisation, processus physique et non pas chimique, est le passage d'un état désordonné liquide (composé fondu ou dissous dans un solvant), gazeux ou solide (verre) à un état ordonné solide. Cette transition est contrôlée par des lois cinétiques complexes. Elle peut se faire soit en milieu naturel, soit de façon synthétique. Le quartz est par exemple produit par la cristallisation de la silice. Dans la nature, la cristallisation des minéraux se fait à partir d'un matériau fondu (magma ou lave), ou bien de solutions (hydrothermales, eaux profondes ou de surface...), mais rarement à partir de vapeurs. Des cristallisations à partir de mélanges peuvent également avoir lieu comme c'est le cas pour les fluides pegmatitiques et pneumatolitiques qui résultent respectivement d'un mélange matériau fondu/solution et solution/gaz.

La cristallisation est l'une des opérations les plus anciennes pratiquées (évaporation de l'eau de mer pour isoler le sel). Pour cristalliser un minéral donné, deux approches sont généralement utilisées : (i) soit en augmentant la concentration du produit en solution (comme pour l'eau de mer) par évaporation du solvant jusqu'à atteindre la sursaturation de la solution vis-à-vis du produit dissous provoquant sa cristallisation ; (ii) soit en faisant varier un paramètre (température, pH, f_{O_2} , ...) de façon à diminuer la solubilité du soluté. La solubilité est quant à elle définie comme la quantité maximale d'un constituant sous forme de poudre que l'on peut dissoudre dans un solvant. Lorsque la poudre ne se dissout plus, on dit que la solution est saturée et l'équilibre est atteint. Si la concentration du soluté est supérieure à la concentration à l'équilibre, la solution est dite sursaturée. C'est ce deuxième type de cristallisation qui a été mis en œuvre dans la partie expérimentale de ce travail. La cristallisation se déroule en deux étapes successives : la nucléation (ou germination) puis la croissance (ou grossissement).

2.1. Quelques notions de base

Les deux notions de base qui interviennent lors de du phénomène de cristallisation sont la concentration et la sursaturation. Quoique ces deux notions soient relativement simples, il existe souvent des ambiguïtés.

2.1.1. Concentration

La concentration exprime la teneur en soluté (substance dissoute) dans la solution. Pour définir la concentration, on utilise le plus souvent la fraction massique W ou molaire X .

$$W = \frac{M_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}} + M_{\text{solvant}} + M_{\text{impureté}}} \quad (2.1)$$

$$X = \frac{N_{\text{soluté}}}{N_{\text{soluté}} + N_{\text{solvant}} + N_{\text{impureté}}} \quad (2.2)$$

Où M et N sont respectivement les masses et les nombres de moles. On utilise également les définitions classiques en se référant soit au volume (V) ou à la masse (M) pour définir respectivement la concentration volumique C et massique C' .

$$C = \frac{N_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} \quad (2.3)$$

$$C' = \frac{N_{\text{soluté}}}{M_{\text{solution}}} \quad (2.4)$$

Notons que lorsqu'il s'agit de mélanges binaires solvant/soluté, on utilise pour calculer la concentration, la masse de soluté rapportée à la masse du solvant, ou encore la masse de soluté rapportée au volume du solvant.

Les unités utilisées sont de préférence celles du système international (SI). On a donc :

W est adimensionnel [kg (de soluté)/kg (de solution)] ;

X est adimensionnel [mol (de soluté)/mol (de solution)] ;

C est en mol (de soluté)/m³ (de solution)] ;

C' est en mol (de soluté)/kg (de solution)].

On utilise également la molarité en mol/l ($N_{\text{soluté}}/V_{\text{solution}}$) ou en mol/kg ($N_{\text{soluté}}/M_{\text{solution}}$).

Il faut noter qu'en thermodynamique et pour les solutions électrolytiques, il n'est pas suffisant d'utiliser les concentrations telles qu'elles sont définies ci-avant, on utilise donc les activités a_i qui correspondent aux concentrations C_i multipliées par un coefficient d'activité f .

$$a_i = f_i C_i \quad (2.5)$$

2.1.2. Sursaturation

Une solution sursaturée est une solution qui contient plus de soluté qu'elle ne peut en dissoudre normalement. Ces solutions sont métastables et le soluté en sursaturation précipite à la moindre perturbation. On produit ces solutions en jouant sur la variation de la solubilité en fonction de la température : en général la solubilité augmente avec la température. La sursaturation σ est donc définie par la relation :

$$\sigma = (C - C_s)/C_s \quad (2.6)$$

Où C est la concentration de la solution avant que la cristallisation n'ait lieu et C_s est la concentration à saturation (qui correspond également à la solubilité) (Klein et al., 1989).

La sursaturation telle qu'elle est définie dans la relation (2.6) présente l'avantage d'être normalisée par rapport la concentration à saturation C_s , ce qui rend plus facile la comparaison entre les différents systèmes. Cependant, la sursaturation est la plus communément utilisée dans l'industrie est la différence $C - C_s$.

Lors des expériences de cristallisation qui seront évoquées dans le chapitre qui suit, lorsque la cristallisation a lieu dans un milieu à une température (T_2) est inférieure à celle de la solution mère (T_1), la sursaturation est donnée par la relation (Prieto et al., 1996) :

$$\sigma = \frac{C_1(T_1) - C_2(T_2)}{C_2(T_2)} \quad (2.7)$$

Où $C_1(T_1)$ est la concentration à saturation à la température T_1 et $C_2(T_2)$ est la concentration à saturation à la température T_2 .

2.2. La nucléation

La nucléation (appelée aussi germination) est la première étape de la formation d'un cristal. Elle consiste en l'apparition d'un nucléus cristallin viable au sein d'un milieu homogène. La principale condition pour qu'une nucléation puisse avoir lieu est que le milieu homogène considéré soit sursaturé. Suivant les mécanismes de mise en place du nucléus, deux types de nucléations sont distinguées : une nucléation homogène (ou primaire) et une nucléation hétérogène (ou secondaire).

2.2.1. Nucléation homogène (primaire)

En effet, dans une solution saturée ou sous-saturée, les éléments du soluté (atome, ions, molécules) se déplacent librement dans le solvant. En revanche, dans le cas d'une solution sursaturée, les éléments du soluté se regroupent sous la forme d'agrégats. À ce stade là, ces éléments du soluté peuvent quitter ou intégrer les agrégats. Lorsque la sursaturation est égale à une sursaturation limite (sursaturation à laquelle les cristaux apparaissent spontanément), les agrégats atteignent leur taille maximale ou taille critique (r_c). A cet instant, les éléments de l'agrégat s'ordonnent selon une maille cristalline : c'est la nucléation. La croissance débute alors, les éléments du soluté intégrant progressivement les nucléi en prolongeant le réseau cristallin. Pour faire disparaître un nucléus ou en extraire des éléments de soluté, il faut le dissoudre en le repassant dans une solution sous-saturée (dilution ou réchauffement).

Créer un nucléus revient à former un petit élément solide caractérisé par son volume et sa surface. Ces deux caractéristiques mettent en jeu deux énergies antagonistes dont les valeurs respectives contrôlent la nucléation. La stabilité d'un agrégat solide formé à partir d'un milieu homogène est évaluée à partir de son énergie de volume ΔG_V , qui augmente avec la taille de l'agrégat (Figure 2.1). En première approximation cette énergie varie en r^3 , où r est le rayon d'un nucléus supposé sphérique. La formation de l'agrégat implique la création d'une surface isolant le solide du milieu extérieur. La création de cette surface nécessite l'apport d'une énergie de surface ΔG_S (Figure 2.1). En première approximation cette énergie varie en r^2 . Ainsi, la variation d'enthalpie libre de formation d'un nucléus ΔG_N qui est la somme des deux grandeurs ΔG_V et ΔG_S , passe par un maximum ΔG_C . Tant que ΔG_N augmente, le processus est réversible et les agrégats peuvent se défaire (ils sont moins stables que la phase homogène). Mais au-delà de ΔG_C , ΔG_N diminue et le processus devient irréversible ; les agrégats s'organisent alors selon un réseau cristallin qui ne peut être détruit que par dissolution et qui va continuer à croître selon un autre mécanisme. ΔG_C constitue donc une barrière énergétique, et ce n'est qu'au-delà de la taille critique r_c lui correspondant, qu'un agrégat devient stable et forme un nucléus. Celui-ci est alors définitivement plus stable que la phase homogène.

Considérons maintenant ce qui se passe dans le plan concentration-température. Dans la Figure 2.2, les courbes de solubilité et de sursaturation limite sont respectivement représentées en trait continu et en tiretés. A une température inférieure à T^* , dans une solution de concentration C , les éléments du soluté sont libres dans le solvant et peuvent se déplacer

dans toutes les directions de l'espace. A la température T^* , la saturation est atteinte, des agrégats commencent à se former entre T^* et T_{lim} , la solution entre dans la zone métastable, la taille des agrégats est inférieure à la taille critique : les agrégats se forment et disparaissent. A la température T_{lim} , la sursaturation limite est atteinte, les agrégats atteignent leur taille critique, la nucléation débute.

L'intersection entre la concentration C du soluté et les courbes de solubilité et de sursaturation limite permettent de déterminer respectivement les températures T^* et T_{lim} (Figure 2.2). C^* définit comme l'intersection entre la courbe de solubilité et T_{lim} , est la concentration à saturation qui aurait une solution de concentration C à la température à laquelle débute la nucléation. A partir de ces paramètres on peut définir : (i) la sursaturation limite ΔC_{lim} ($\Delta C_{lim} = C - C^*$) et le sous-refroidissement limite ΔT_{lim} ($\Delta T_{lim} = T_{lim} - T^*$) (Figure 2.2).

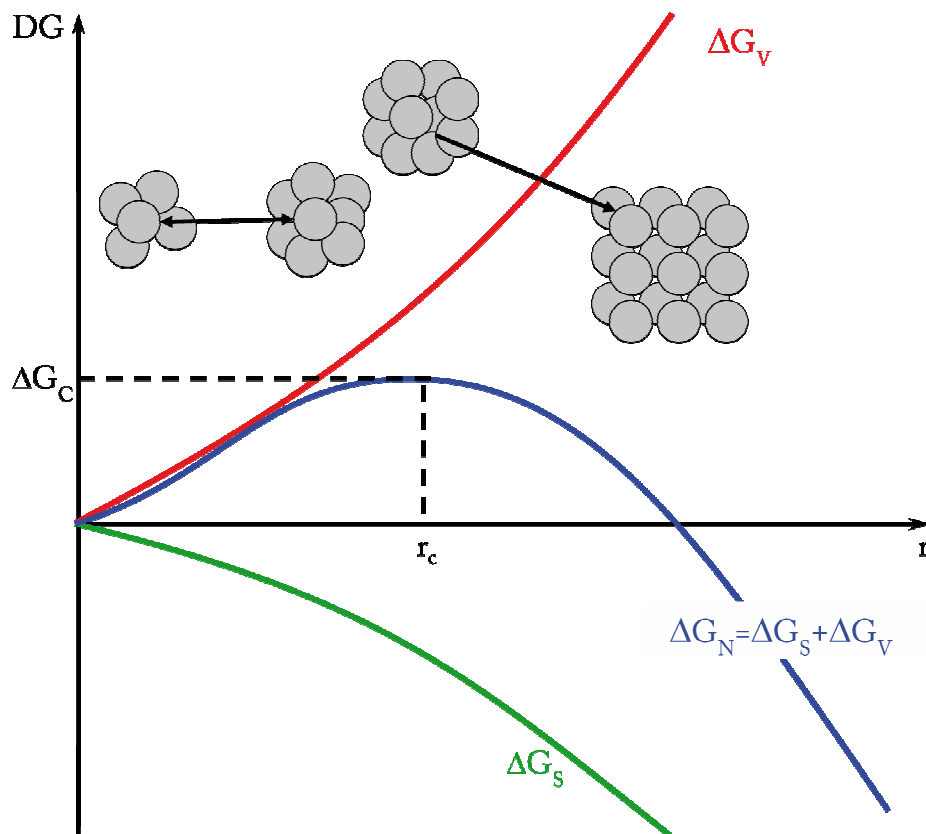


Figure 2. 1. Evolution de l'enthalpie libre lors d'une nucléation primaire. ΔG_V : énergie de volume, ΔG_S : énergie de surface, ΔG_N : somme des deux grandeurs, ΔG_V et ΔG_S , ΔG_C : c'est la ΔG_N maximale (Dans Papon et al., 2002 et www.inp-toulouse.fr).

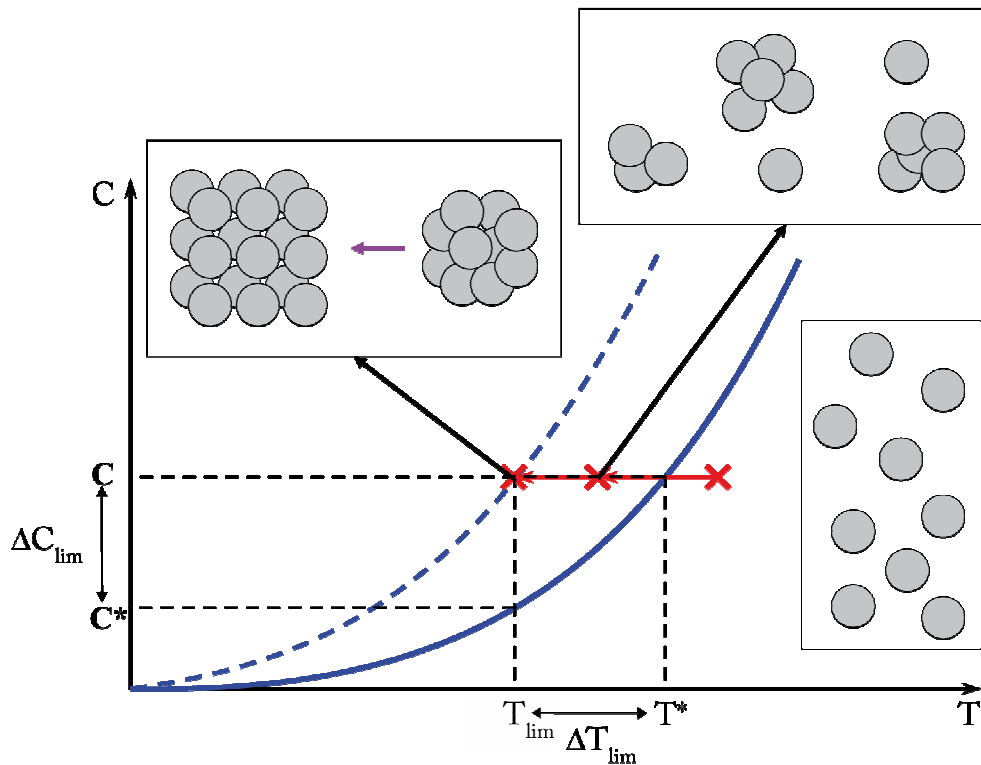


Figure 2. Evolution de la courbe de concentration en fonction température lors d'une nucléation primaire (dans Klein et al., 1989 et www.inp-toulouse.fr). On passe d'une solution sous-saturée à une sursaturée en baissant la température. Voir la signification des variables dans le texte.

2.2.2. Nucléation hétérogène (secondaire)

On parle de nucléation hétérogène (ou secondaire) quand une substance, qui peut être "étrangère" au système étudié, catalyse la nucléation. La nucléation hétérogène est un phénomène plus complexe que la nucléation homogène. La nucléation hétérogène fait intervenir de nombreux mécanismes de différentes natures. Ce type de nucléation a lieu quand le nucléus est formé à la surface d'une impureté, d'une poussière, d'une paroi ou autre. Dans les grandes lignes, le rôle des impuretés est de diminuer l'enthalpie de surface (ΔG_s) et donc la taille critique r_c , effet qui stabilise le nucléus.

Chernov (1990) décrit un type de nucléation secondaire où les impuretés sont des petits cristaux du composé à synthétiser formés par fragmentation d'un cristal "primaire" lors de sa croissance. Chernov (1990) lie directement ce processus au degré de sursaturation de la solution. Plus la solution est sursaturée, plus le taux de croissance est fort, et plus le cristal "primaire" sera parfait. Dans le même temps, le cristal aura moins de chance d'être cassé ; ce

qui revient à dire que la nucléation secondaire se produit à des valeurs de sursaturation plus faibles que celles de la nucléation primaire.

2.3. La croissance cristalline

Lorsque le nucléus dépasse sa taille critique il se met à croître, et sa croissance durera tant que le milieu restera sursaturé. Le cristal en cours de cristallisation est limité par des faces planes F et des faces rugueuses en escalier S ou en crans K (Figure 2.3). Cependant, une fois la cristallisation est achevée et sauf cas exceptionnel, le cristal est toujours limité uniquement par des faces planes F puisque les faces S et K disparaissent très rapidement à cause de leur vitesse de croissance souvent très grande. Au niveau de l'interface solide – fluide, la croissance cristalline est fonction des caractéristiques superficielles du solide ainsi que des caractéristiques du fluide, particulièrement de la tranche à proximité du solide. Deux aspects sont donc à prendre en compte lors d'une croissance cristalline : (i) les sites de croissance à la surface du solide, qu'on peut qualifier d'aspect structural, et (ii) les cinétiques à la surface du solide et dans la tranche du fluide située à proximité du solide qu'on peut appeler aspect cinétique.

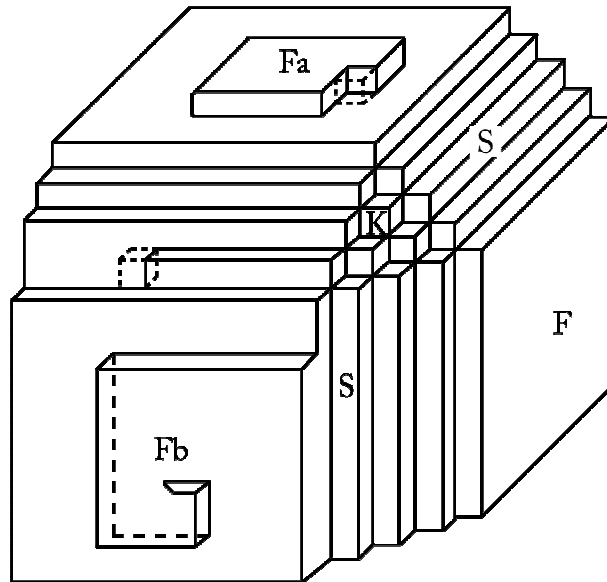


Figure 2. 3. Représentation schématique d'un cristal en croissance exhibant des faces planes (F), en escalier (S) ou en crans (K). Fa : croissance par germination bidimensionnelle. Fb : croissance par spirale. (Klein et al., 1989).

2.3.1. Sites de croissance à la surface du solide ou aspect structural

La croissance cristalline est le processus qui va suivre la germination et permettre d'augmenter de la taille des germes pour conduire aux cristaux. Elle régit la façon dont les nouvelles molécules/atomes/ions, appelées unités de croissance, vont venir s'accrocher à la surface du cristal et donc le faire grandir. La croissance cristalline est caractérisée par l'empilement à la surface du cristal de nouvelles particules qui se logent dans des sites préférentiels. Les unités de croissance ne vont pas s'intégrer n'importe où sur une surface cristalline. Elles vont aller de préférence là où l'énergie nécessaire pour leur insertion dans le réseau cristallin est minimale. Plus l'aire mise en commun entre la surface cristalline et l'unité de croissance est importante, plus l'énergie nécessaire sera faible. Ces points précis sont appelés sites d'intégration.

Considérons maintenant la surface d'un cristal en pleine croissance (Figure 2.4), sur cette surface apparaissent ce que l'on appelle des marches de croissance (1). Les unités de croissance peuvent s'intégrer au réseau en se fixant sur une surface plane. Elle ne met en commun qu'une seule surface avec le cristal (2), c'est la possibilité la moins probable puisque cela demande un maximum d'énergie. Les unités de croissance peuvent également s'intégrer au réseau en se fixant le long d'une marche. Cette fois-ci par contre, elles mettent en commun deux surfaces avec le cristal (4). Cette possibilité est plus probable que la précédente car elle demande moins d'énergie. Quand les unités de croissance se fixent le long d'une marche, elles forment une sorte de décrochements appelés « kink » (6). Les unités de croissance peuvent ainsi se fixer le long d'une marche contre un « kink » en mettant en commun trois surfaces avec le cristal (7). C'est la possibilité la plus probable car elle demande beaucoup moins d'énergie que les deux précédentes. Quand la marche est presque complète, il peut y rester une ou plusieurs lacunes (9), une unité de croissance pourra s'y insérer si la vitesse de croissance n'est pas trop rapide. Par contre, si la vitesse de croissance est trop rapide, la lacune va subsister et il apparaîtra une lacune en surface qui sera difficilement comblée (10).

Il faut noter que des impuretés peuvent jouer le rôle d'une unité de croissance et se fixer au cristal en ayant en commun une seule surface (3), deux (5) ou trois (8). Dans ce dernier cas, l'impureté joue le rôle d'un « kink ». Si une impureté vient occuper un site de croissance, elle peut provoquer un ralentissement de la croissance.

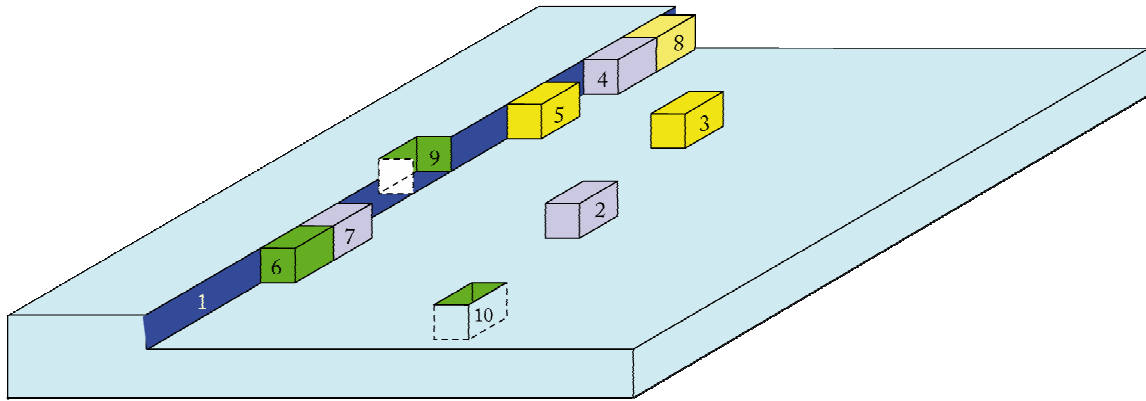


Figure 2. 4. Modalités de fixation des unités de croissance sur la surface d'un cristal. 1- Marche de croissance, 2 - Unité de croissance adsorbée à la surface, 3- Impureté adsorbée à la surface, 4- Unité de croissance adsorbée sur la marche, 5- Impureté adsorbée sur la marche, 6- Décrochement « kink », 7- Unité de croissance adsorbée à la marche contre un « kink », 8- Impureté empoisonnant un « kink », 9- Lacune dans la marche, 10- Lacune en surface (dans www.inp-toulouse.fr).

Un mécanisme particulier de croissance cristalline est celui de la croissance en spirale à partir d'une dislocation vis (Frank, 1949) (Figure 2.5). Ce type de dislocation est un glissement de plans réticulaires le long d'une dislocation L (Figure 2.5A). Il en résulte la création d'une marche à la surface du cristal. Le défaut de surface que représente la marche créée par la dislocation est un site d'intégration pour les unités de croissance car l'énergie nécessaire pour placer l'unité de croissance dans le réseau cristallin y est minimisée. Les unités de croissance continuent à se fixer le long de marche créée par la dislocation, et au bout d'un certain temps une hélice apparaît à la surface du cristal (Figure 2.5B). Le déplacement de la marche donne à la surface du cristal une forme hélicoïdale (Figure 2.5C).

La croissance peut également avoir lieu par germination bidimensionnelle (Figure 2.3). Ce phénomène a lieu lorsque la surface F est parfaitement plane, dans ce cas les unités de croissance du soluté adsorbées ne trouvent aucun site d'intégration préférentiel où elles peuvent se fixer. Après une migration par diffusion superficielle, un certain nombre de ces unités de croissance se rencontrent et coalescent en un complexe appelé germe bidimensionnel ou germe 2D, ce qui permet la croissance du cristal suivant la face concernée.

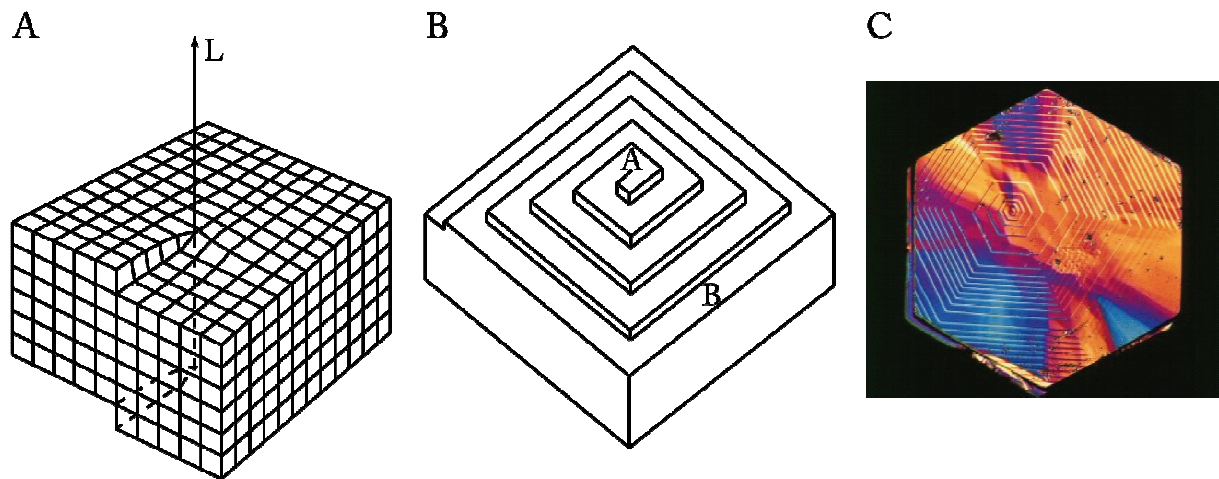


Figure 2. 5. Etapes d'une la croissance en spirale à partir d'une dislocation vis. A. Création d'une dislocation vis par un cisaillement dans une partie limitée du cristal et qui joue le rôle d'une marche, B. Déplacement de la marche par intégration d'éléments de croissance et formation d'une hélice à la surface du solide (dans Klein et al., 1989). C. Exemple d'un cristal de graphite cristallisé par ce processus (dans www.inp-toulouse.fr).

Le phénomène de croissance cristalline se poursuit jusqu'à ce que la solution rejoigne la courbe d'équilibre. La solution obtenue en fin de cristallisation est ainsi (en théorie) exactement à saturation (à la limite de solubilité du sel considéré). Il faut noter que la qualité finale des cristaux formés (taille et répartition) dépend des vitesses de germination et de grossissement.

2.3.2. Cinétiques de surface et de volume ou aspect cinétique

La diffusion est un phénomène qui permet à un système physique d'atteindre un état d'équilibre à partir d'une solution initiale hors d'équilibre. Ainsi, on a diffusion de la matière dans une solution lorsqu'il existe une différence de concentration en son sein. Lors du processus de cristallisation, deux types de diffusion sont à prendre en compte, la diffusion de volume et la diffusion de surface. La diffusion de volume correspond aux processus de migration des unités de croissance à travers le volume de solution sursaturée. En effet, sous l'effet de la température, les unités de croissance peuvent diffuser ce qui leur permet, d'une part, de trouver le site d'adsorption le plus stable et en particulier de s'attacher aux marches et donc faire croître le cristal "primaire" et, d'autre part, de se lier à d'autres unités de croissance pour former des agrégats, ce qui correspond dans ce deuxième cas à la nucléation. Concernant la diffusion de surface, lorsqu'une unité de croissance appartenant à la solution vient sur une surface du cristal, elle est instantanément intégrée au site d'adsorption le plus proche de son

point d'impact sur la surface (Sanders et De Pristo, 1991). Cependant, il a souvent été admis que les processus de diffusion volumique sont négligés dans le cas d'une cristallisation à partir de vapeur (Burton et al., 1959), et que la diffusion surfacique est négligée dans le cas de cristallisation à partir de solution (Burton et al., 1959 ; Chernov, 1961). Un troisième élément est à prendre en compte, c'est l'équilibre à l'interface liquide solide ou équilibre interfacial, puisque l'intégration des molécules dans le cristal dépend de la sursaturation à l'interface. Le modèle couramment utilisé pour décrire le transfert de matière d'un liquide vers un solide est le « modèle du film » dont le principe est décrit dans la Figure 2.6. La vitesse de transfert à travers un liquide stationnaire est donnée par la « loi de Fick » :

$$\dot{M} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (2.8)$$

Avec :

$\dot{M} (kg.m^{-2}.s^{-1})$: flux massique de transfert ;

$D (m^2/s)$: coefficient de diffusion moléculaire ;

x, y et z : coordonnées spatiales.

Les concentrations C sont exprimées en kg de soluté par m³ de solution. Pour une diffusion unidimensionnelle (Figure 2.6) et pour un gradient de concentration constant, la loi de Fick devient.

$$\dot{M} = \frac{D}{\delta} (C - C_i) \quad (2.9)$$

Avec :

$C (kg/m^3)$: concentration moyenne en solution loin du cristal ;

$C_i (kg/m^3)$: concentration à l'interface cristal – solution ;

δ : épaisseur de la couche limite.

Toutefois, le transfert de matière se fait aussi par advection en plus de la diffusion pure, et l'équation utilisée dans le modèle devient :

$$\dot{M} = k_D (C - C_i) \quad (2.10)$$

Où $k_D(m/s)$ est un coefficient de transfert globalisant les deux phénomènes (diffusion + convection).

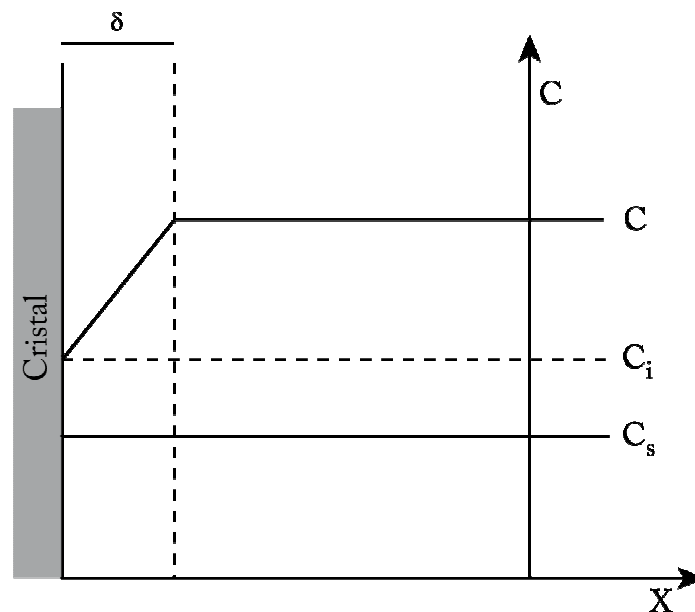


Figure 2. 6. Profil de concentration autour d'un cristal dans le modèle du film (dans Klein et al., 1989). δ est l'épaisseur de la couche limite, C_i est la concentration à l'interface, C_s est la concentration à l'équilibre, C est la concentration moyenne de la solution. $C-C_i$ est la force motrice de transfert de matière et C_i-C_s est la sursaturation à l'interface.

2.4. Paramètres contrôlant la forme des cristaux

La forme des cristaux, témoins des conditions de cristallisation, est contrôlée par un ensemble de différents facteurs. D'après Kostov et Kostov (1999), elle dépend de plusieurs agents qui sont par ordre d'importance : (i) La sursaturation, comme il a été observé sur des échantillons naturels et prouvé expérimentalement par Kern (1955). En effet, les minéraux allongés selon un seul axe tendent à se développer plus facilement suivant cette direction jusqu'à acquérir une forme aciculaire. L'exemple le plus connu de l'influence de la sursaturation sur la forme des cristaux est celui de la halite (NaCl) qui en cristallisant forme des cubes quand la solution est faiblement saturée et des octaèdres à forte sursaturation. (ii) Les impuretés jouent également un rôle important dans la définition de la forme finale du cristal. En effet, bien que Hartman (1973a et 1973b) considère le solvant lui-même comme une impureté, il est souvent accepté que ce terme soit réservé à tout autre corps en dehors du solvant et du soluté. Le rôle des impuretés a été abordé par Mokievskii et Mokievskaya

(1950), qui ont montré expérimentalement que les cristaux d'epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) changent de forme quand on leur rajoute du borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Ces impuretés s'adsorbent sur certaines faces du cristal (dites faces K de Hartman), provoquant un retardement ou une discontinuité de la croissance de celle-ci. Cependant, ayant travaillé sur des cristaux de halite (NaCl), Bienfait et al. (1963) ont prouvé que les effets de la sursaturation et des impuretés sont étroitement liés. (iii) L'effet de la température sur la forme des cristaux est aussi bien connu puisque l'augmentation de celle-ci facilite l'adsorption des impuretés. La température est souvent liée à la sursaturation car ces deux variables sont inversement proportionnelles. L'influence de la température a été expérimentalement démontrée par Ikornikova (1961) sur la calcite, mais aussi par Franke et Ghobarker (1980) sur des cristaux d'albite. D'après ces auteurs, une modification de la température de cristallisation peut induire des variations substantielles de la vitesse de développement des faces cristallines. Certaines, bien représentées à basse température tendent à disparaître à plus haute température, alors que la vitesse de développement d'autres faces varie en sens inverse avec la température. Il en résulte des formes cristallines différentes suivant la température de formation du minéral. (iv) La pression quant à elle, joue un rôle moins important mais n'est cependant pas négligeable puisqu'à température constante, Neuhaus et Brenner (1961) ont conclu que de faibles pressions favoriseraient le développement de cristaux tabulaires de corindon, tandis que de fortes pressions développeraient plutôt des cristaux de forme prismatique. (v) Le pH joue également un rôle dans la définition de la forme des cristaux, mais reste un des facteurs les moins importants comparé au quatre évoqués auparavant. Le pH est étroitement lié à celui de la sursaturation. (vi) La position du cristal (i.e. de ses axes cristallographiques) dans le milieu, ainsi que (vii) sa taille peuvent influencer sa forme.

3. La symétrie cristalline

Les cristaux résultent de l'assemblage par différents types de liaisons d'unités de croissance (atomes, ions ou molécules) agencées en édifices géométriques périodiques. Le cristal est donc, comme défini auparavant, un solide possédant une structure ordonnée et périodique, et une composition chimique bien définie. La distribution spatiale des atomes/ions/molécules dans un cristal est décrite en utilisant les notions de réseau périodique et de motif. Plus précisément un cristal est constitué par la répétition d'un motif selon un réseau cristallin infini (Figure 2.7A). Le motif est un assemblage d'atomes ou d'ions (Figure 2.7B) et le réseau est une abstraction mathématique permettant de comprendre comment s'organisent ces motifs dans l'espace (Figure 2.7C). Un réseau est un agencement de **nœuds**

ou points, qualifiés de réticulaires, possédant tous le même environnement. Cette contrainte de similitude d'environnement implique une distribution périodique des points réticulaires. On notera en passant que tout plan passant par trois nœuds est un **plan réticulaire**. Un réseau périodique donné est caractérisé sans ambiguïté par ses éléments de symétrie. Les éléments de symétrie d'une espèce cristalline donnée résultent de la combinaison des éléments de symétrie du réseau et ceux caractérisant le motif. On notera qu'une espèce cristalline donnée peut posséder moins d'éléments de symétrie que le réseau utilisé pour décrire l'agencement spatial des atomes qui le composent. Par commodité, un réseau périodique peut être également décrit comme la juxtaposition de parallélépipèdes jointifs, tous identiques entre eux et caractéristiques de l'espèce. Un tel parallélépipède est appelé maille (Figure 2.7C et D), elle est répétée par translation et est identique à elle-même dans tout le solide. La maille primitive est la plus petite unité de répétition par translation du cristal ; Une maille est caractérisée par trois demi-axes : **a**, **b**, **c** et trois angles interaxiaux, α (entre **b** et **c**), β (entre **a** et **c**) et γ (entre **a** et **b**) (Figure 2.7D).

Pour l'ensemble des cristaux, il existe sept formes de mailles élémentaires : cubique, quadratique, orthorhombique, monoclinique, triclinique, rhomboédrique et hexagonale. Ces mailles sont différenciées grâce aux valeurs des trois demi-axes (*a*, *b* et *c*) et des angles interaxiaux (α , β et γ). Chacune de ces mailles est caractérisée par un ensemble d'éléments de symétrie qui permettent de la différencier des autres, il s'agit des centres, axes et plans de symétrie. A l'échelle macroscopique, la symétrie est la faculté d'un élément géométrique (face, sommet, arête) d'un cristal de se superposer à lui-même de plusieurs façons différentes. Les éléments de symétrie d'une espèce cristalline donnée, recensés à l'aide d'observations macroscopiques sont le strict reflet des symétries qui régissent, à l'échelle microscopique, la distribution spatiale des atomes constituant cette espèce. En particulier on notera, qu'à l'échelle macroscopique, les cristaux peuvent présenter un nombre d'éléments de symétrie inférieur à celui de la forme de la maille élémentaire, on parle alors de mériédrie, et de holoédrie dans le cas contraire. Nous rappelons qu'on parle de maille simple (en nombre de sept) lorsqu'il s'agit d'un seul nœud par maille. Cependant, si l'on envisage tout les réseaux possibles en incluant les mailles multiples contenant plus d'un nœud, on peut en dénombrer quatorze correspondant à ce que l'on appelle **réseaux de Bravais**.

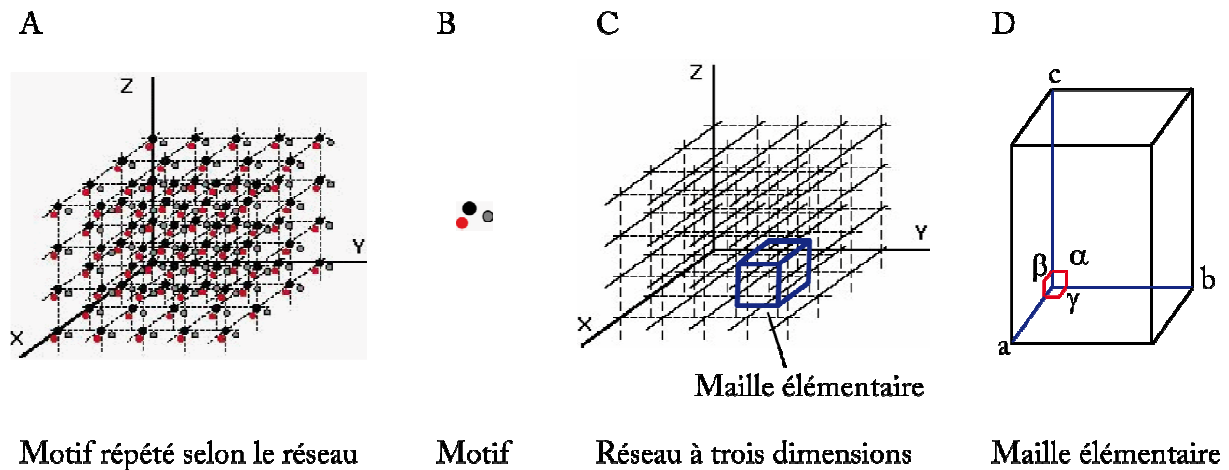


Figure 2. 7. Schémas simplifiés montrant l'organisation des atomes dans un cristal.

4. Relation entre la forme des cristaux et les conditions du milieu de cristallisation

L'étude de la forme des cristaux peut nous informer sur les conditions de leur formation, à savoir dans notre étude, la dynamique du fluide qui alimente la croissance du cristal en question. Il est bien connu que la forme que prend un cristal dépend à la fois de ses propriétés intrinsèques mais aussi de l'influence de facteurs externes (Curie, 1908), puisque la morphologie des cristaux dépend de la vitesse relative de croissance des différentes faces. Si l'on considère un cristal qui croît dans un milieu statique, c'est-à-dire dans un milieu où l'influence d'agents externes est isotrope, théoriquement celui-ci doit être "parfaitement automorphe" et aura une forme qui traduira fidèlement les symétries qui le caractérisent. Cependant, un cristal poussant dans un milieu dynamique (sous l'influence d'un fluide en circulation) verra sa forme contrôlée aussi bien par les propriétés de symétrie qui lui sont propres, mais aussi par les propriétés des facteurs externes (vitesse, sens...). Il faut souligner qu'un composé chimique donné cristallisera toujours dans le même type de réseau cristallin, mais ce dernier ne caractérise que sa maille cristalline, et non son apparence macroscopique, qui elle dépendra aussi des facteurs externes.

Finalement, la relation entre facteurs externes et apparence macroscopique d'un cristal peut être décrite selon le principe de Curie. (i) Dans un milieu isotrope (symétrie ∞m) on obtiendra un cristal dont l'apparence macroscopique sera strictement régie par les symétries de l'espèce cristalline. (ii) Dans un milieu anisotrope (symétrie dans le cas d'une croissance au sein d'un fluide en écoulement ∞m) l'apparence macroscopique du cristal dépendra aussi des symétries du milieu. Dans ce deuxième cas, l'apparence macroscopique du cristal traduit

une brisure de symétrie par rapport à l'apparence macroscopique du cristal dans le cas (i). Selon le principe de Curie, cette brisure de symétrie est induite par la brisure de symétrie du milieu de croissance.

Ce sont les relations entre brisure de symétrie de l'apparence macroscopique d'un cristal et symétrie du milieu nourricier qui sont explorés dans ce travail, avec comme objectif de montrer comment l'apparence macroscopique des cristaux constituant un agrégat peut-elle apporter des informations sur les caractéristiques hydrodynamiques du milieu.

4.1. Historique et travaux antérieurs

4.1.1. Observations

Depuis 1941, Newhouse avait observé sur des sections de quartz taillées perpendiculairement à leurs axes $\langle c \rangle$, et pour des cristaux poussant dans un fluide circulant selon une direction bien définie, que ceux-ci grandissaient d'une manière anisotrope, c'est-à-dire que les faces situées en amont présentent un développement plus important que les faces en aval (Figure 2.8A). La même observation a été également faite par Kessler (1972) lorsqu'il avait remarqué que le taux de croissance de la face amont était plus important que celui de la face aval pour une galène naturelle (Figure 2.8B).

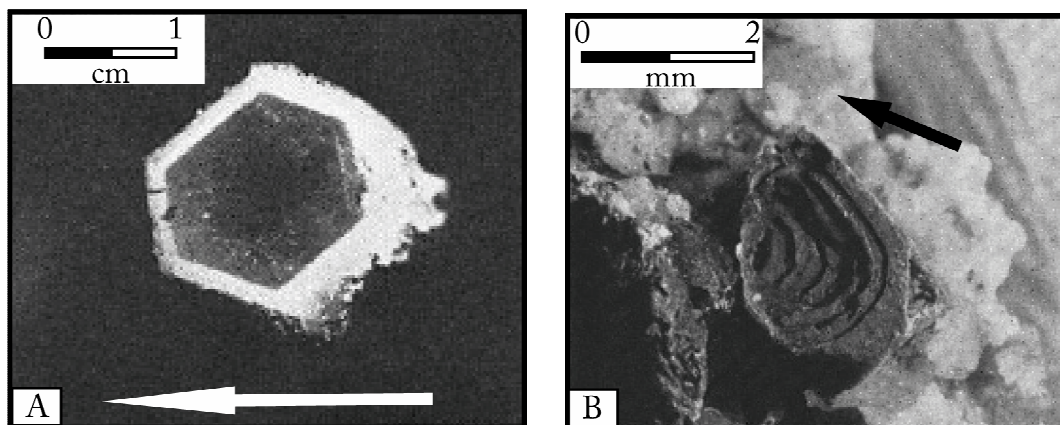


Figure 2. 8. Observation des cristaux grandissant dans un fluide en circulation. (A) section perpendiculaire à l'axe $\langle c \rangle$ d'un quartz transparent (gris) entouré d'un quartz translucide (blanc) observée par Newhouse (1941). (B) Cristal de galène observé par Kessler (1972). Les flèches indiquent le sens de circulation du fluide.

4.1.2. Expérimentation et modèles proposés

La relation entre la circulation de fluides et la texture des cristaux a fait l'objet de nombreuses études. Ainsi, Garside et al. (1975) ont démontré que, dans le cas d'une diffusion de volume, le taux de croissance volumique d'un cristal se développant dans un fluide en mouvement est proportionnel à la racine carrée de la vitesse du fluide (Figure 2.9). Cette observation, ainsi que celles faites par Newhouse (1941) et Kessler (1972) concernant le développement inégal des faces amont par rapport aux faces aval ont été aussi vérifiées expérimentalement par Prieto et Amoros (1981) qui ont travaillé sur des cristaux de ADP (Ammonium Dihydrogen Phosphate, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Ils ont montré que le taux de croissance d'un cristal augmente avec la vitesse du fluide jusqu'à un certain seuil où il se stabilise. A partir de ce seuil, la vitesse n'a plus aucune influence sur le taux de croissance des différentes faces du cristal.

En 1984, Takubo et al. ont étudié expérimentalement la relation entre, d'une part, l'apparence extérieure d'un cristal et le taux de croissance de ses faces, et d'autre part, la sursaturation, le taux de refroidissement, la vitesse du fluide et direction du fluide. Ils ont pris l'ADP comme exemple d'étude en plaçant les cristaux dans un cristallisateur et les faisant croître dans un fluide présentant des vitesses de circulation allant de quelques dizaines à quelques centaines de cm/s. Ils ont montré que la croissance d'un cristal dans un fluide en mouvement et sous l'effet d'un refroidissement modéré, peut être divisée en quatre étapes α , β , γ et δ . Selon ces travaux, pendant la phase α , le taux de croissance est faible et ne dépend pas de la vitesse du fluide et l'apparence extérieure du cristal n'est donc affecté ni par la vitesse ni par la direction du fluide. A ce stade, le mécanisme de croissance le plus probable est celui de dislocation en vis de Frank (1949). Le taux de croissance ne dépend alors que de la cinétique interfaciale. Lors de la phase β se développent des cristaux aciculaires avec des faces courbes, dans cette étape il est très probables que les diffusions de volume et de surface agissent simultanément avec des intensités comparables. La phase γ est considérée comme un stade transitoire durant lequel la vitesse du fluide influence fortement le taux de croissance. Cette influence est expliquée par le fait que la diffusion de volume devient plus importante comparée à la cinétique interfaciale, ce qui lui permet contrôler la croissance pendant cette étape. Enfin, la phase δ est celle au cours de laquelle le taux de croissance est remarquablement important. Takubo et al. (1984) concluent que la direction et la vitesse du fluide ont bien une influence sur le taux de croissance des cristaux ainsi que sur leur apparence extérieure à partir de la phase β .

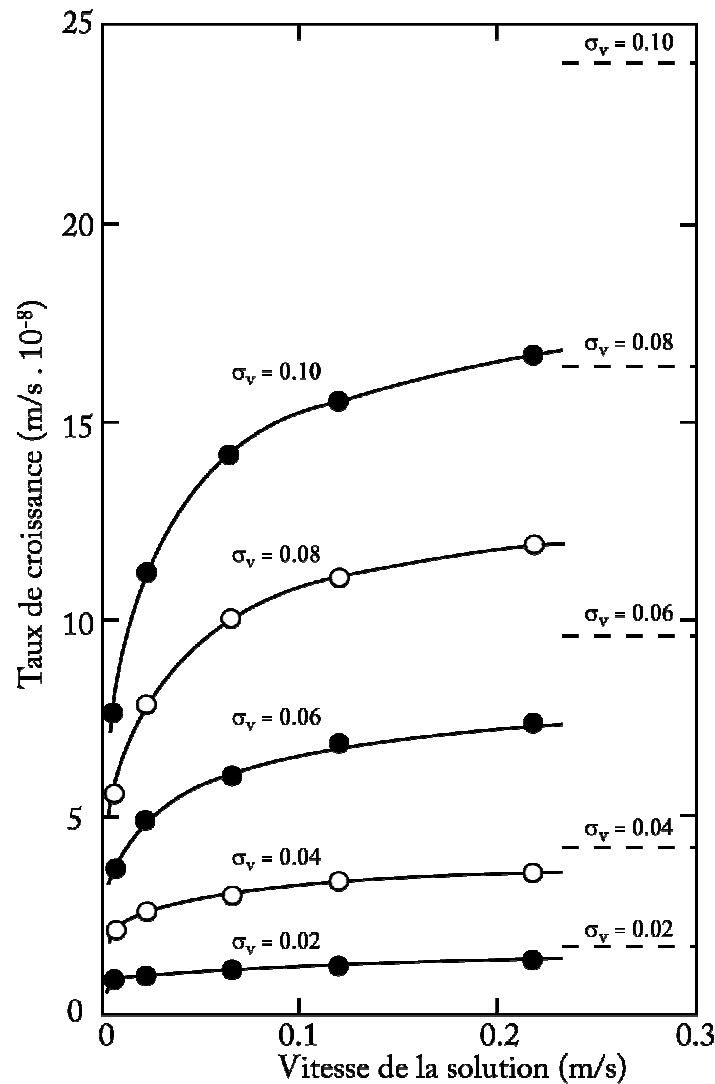


Figure 2. 9. Effet de la vitesse de la solution sur le taux de croissance de monocristaux d'alun potassique à une température de 32°C. Les tiretés horizontaux représentent des taux de croissance purs calculés quand la vitesse tend vers l'infini (Garside et al. (1975)).

Chernov (1992) a étudié l'effet de la circulation de solution au niveau des couches limites sur la stabilité de la croissance. Il a proposé un modèle où il démontre que le flux local est considéré uniquement au voisinage du cristal ; il est donc parallèle à la face du cristal et augmente exponentiellement de zéro au niveau des parois avec une tendance vers une valeur constante à l'infini, ce qui à cette échelle, rend négligeable l'effet de la vitesse du fluide au voisinage des faces.

Les premières tentatives d'établir un lien quantitatif entre le taux de croissance des cristaux et la vitesse de circulation du fluide l'alimentant étaient limitées aux cas où la face

concernée du cristal est parallèle à la direction du flux (Carlson, 1958 ; Gilmer et al., 1971 ; Rosenberger, 1979). Ainsi, Gilmer et al. (1971) ont développé une série de calculs qui permettent de décrire la croissance cristalline en tenant en compte deux types de processus ; (i) la diffusion du soluté à travers un volume de liquide "presque" stable vis-à-vis de la surface du cristal, et (ii) des réactions au niveau de la surface qui permettent l'incorporation des unités de croissance dans le réseau. Prieto et al. (1996), quant à eux, considèrent trois orientations différentes des faces par rapport au flux ; la première normale à la direction du flux, la deuxième parallèle à la direction du flux et une troisième dite dans l'ombre ou en position aval. Ils montrent, expérimentalement, sur des cristaux de ADP, que pour de faibles vitesses ($V_s < 3\text{cm.s}^{-1}$) du fluide en circulation et des sursaturations modérées ($\sigma_\infty = 2.45\%$), le taux de croissance dépend de l'angle que fait la face étudiée du cristal avec la direction des lignes de courant. A l'inverse, pour des vitesses plus importantes ($V_s > 3\text{cm.s}^{-1}$) et de fortes sursaturations, l'orientation de la face n'influence pas la cinétique de croissance. Il faut noter que Gilmer et al. (1971) et Prieto et al. (1996) ont fait appel dans leurs modèles respectifs à la théorie de la couche limite hydrodynamique classique afin d'expliquer le transfert de masse par « la couche limite de concentration ». Dans la zone d'ombre définie par Prieto et al. (1996), il a été vérifié expérimentalement que le taux de croissance y est plus faible que dans les autres zones (faces parallèle et normale à la direction du flux). Vu la complexité de la modélisation de la croissance dans ce secteur, et en vu des résultats expérimentaux, l'approximation d'un fluide statique dans les zones d'ombre est généralement acceptée.

Lee et al. (1996) et Lee et Morse (1999) ont essayé, en utilisant un flux de fluide à travers un réacteur, de simuler le dépôt de calcite dans des veines synthétiques. L'objectif était (i) d'affiner et de tester le modèle de transport de masse dans des roches carbonatées de surface précédemment proposé par Morse et Mackenzie (1993), (ii) de trouver des outils expérimentaux permettant de le développer. Les résultats ont montré une cohérence entre le modèle et l'expérimentation concernant le dépôt de la calcite dans les veines synthétiques. Leur modèle a permis également de prévoir l'influence de la surface, de la saturation et de la vitesse de la solution sur la cristallisation de la calcite. Ils en ont déduit que pour avoir un dépôt de calcite uniforme, il faut que la vitesse de circulation de la solution soit assez élevée (quelques centaines à quelques milliers de cm.h^{-1}), ou bien que la solution soit légèrement sursaturée. Cependant, la faible sursaturation exige un volume de solution déraisonnablement grand pour pouvoir produire des veines d'assez grande taille telles que celles qu'ils avaient

étudiées, ce qui rend peu probable cette option pour les processus naturels conduisant à la formation de filons.

Plus récemment, Sizaret et al. (2006b) ont proposé un modèle permettant d'établir le lien entre fluide en circulation et l'anisotropie de forme du cristal qui en résulte. Ils se sont basés dans ce modèle sur les couches limites "autosimilaires" de Falkner-Skan, à des nombres de Reynolds élevés. Leur modèle permet de calculer les taux de croissance locaux quand les processus de diffusion de volume dominant, et pour des faces cristallines orientées à différents angles (allant de 90° à -18°) et par rapport à la direction de flux pour différentes vitesses. Ce modèle qui tient compte des différentes positions possibles des faces cristallines par rapport au flux de solution, constitue une généralisation des travaux antérieurs qui, comme évoqué auparavant, se contentaient de cas particuliers : faces parallèles ou normales au flux. Sizaret et al. (2006b) concluent que le principal paramètre contrôlant l'aspect extérieur final d'un cristal poussant dans un fluide en mouvement est la valeur des angles que font ses faces avec la direction du flux, c'est-à-dire que plus l'angle est petit plus important sera le taux de croissance (Figure 2.10E). Ils montrent également, à l'échelle d'une seule face cristalline, que le taux de croissance décroît à partir du côté amont, ce qui provoque la modification de son orientation, ce qui expliquerait les formes allongées (anisotropie de forme) accompagnée d'une légère déviation par rapport à la direction du flux. Ainsi, un cristal dont un plan de symétrie est parallèle à la direction du flux présentera une anisotropie de son aspect extérieur qui se traduira par un allongement selon la direction d'écoulement (Figure 2.10B). Si le plan de symétrie fait un angle non nul avec la direction d'écoulement, on aura pour chaque stade de croissance un allongement, mais l'angle d'incidence des faces variant au cours du temps, l'axe d'allongement tournera vers la direction du flux (Figures 2.10C à F).

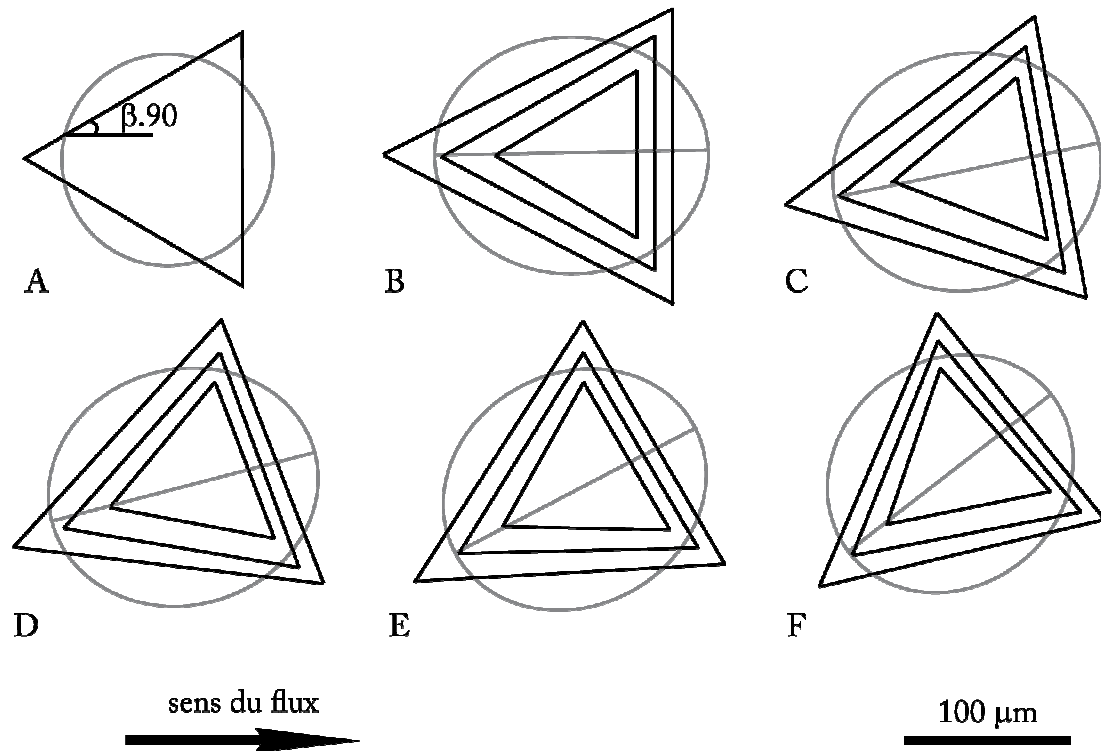


Figure 2. 10. Reconstruction schématique de trois phases de croissance de calcites dans un fluide en mouvement, les sections sont perpendiculaires à l'axe $\langle c \rangle$ (dans le plan (0001)) (Sizaret et al., 2006b). A. forme initiale isotrope, B. le flux est parallèle au plan de symétrie du cristal, C-F. croissance cristalline pour des faces faisant des angles compris entre 30° et -10° avec le flux. L'axe d'élongation (en gris) est modélisé à l'aide du programme SPO (Launeau et Robin, 1996).

En se basant sur l'anisotropie de forme générée, à l'échelle du cristal, par le fluide en mouvement, Sizaret et al. (2009) ont proposé un outil permettant d'estimer la vitesse du fluide à partir du rapport des taux de croissance de la face amont sur la face aval. Ils ont également proposé un modèle numérique qui lie la vitesse du fluide au taux de croissance.

4.2. Circulation de fluides en Sciences de la Terre

Les modalités de circulations de fluides ont été étudiées à plusieurs reprises afin de comprendre et d'interpréter un ensemble de phénomènes géologiques. En géologie minière par exemple, Barnes (1997) avait démontré que ce genre d'études permettrait de comprendre les mécanismes qui conditionnent la mise en place des minéralisations, ce qui constitue un guide d'exploration assez puissant. La circulation de fluides a aussi été couplée à la déformation afin de comprendre le mode de dépôt des minéralisations à Au-Ag-Pb-Zn dans le

gisement de Kanjiawan en Chine (Zhang et al., 2005). Ce travail a été précédé par une modélisation quantitative de Hobbs et al. (2000), qui tient compte de la déformation, circulation de fluides, transfert de chaleur et des réactions chimiques pour définir les paramètres impliqués dans la mise en place des minerais et ainsi à terme, orienter l'exploration.

Ce genre d'études concerne également la déformation (Mullis et al., 2001 ; Dragnevski et al, 2002 ; Zhang et al., 2006, 2007 ; Bayer et al., 2008) puisque la circulation de fluides modifie les propriétés physiques de la roche et conditionne donc le type de déformation l'affectant. Hurwitz et al. (2007) ont étudié et modélisé l'effet des fluides hydrothermaux sur la déformation dans les caldeiras, ils ont montré que l'injection de ces fluides dans les parties supérieures de la croûte terrestre influence clairement le comportement de celles-ci vis-à-vis de la déformation.

L'étude des circulations de fluides est aussi couplée au métamorphisme (e.g. Ferry, 1995 ; Hanson, 1995 ; Ferry et al., 2002). Il est reconnu que la minéralogie des roches métamorphiques est contrôlée non seulement par les fortes pressions et températures, mais aussi par le flux des fluides chimiquement actifs liés au métamorphisme. Dans sa réponse à Hanson (1995), Ferry (1995) a expliqué pourquoi les assemblages minéralogiques dans des calcaires dolomitisés changent systématiquement de composition en fonction de la quantité et de la direction du fluide. Ferry et al. (2002) expliquent également la formation de la wollastonite par la circulation de fluides riches en eau dans des grès à quartz et calcite lors d'un métamorphisme de contact. La distribution de la wollastonite étant un bon indicateur de la direction du flux de fluide accompagnant le métamorphisme.

III. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CROISSANCE CRISTALLINE DANS UN MILIEU DYNAMIQUE

1. Introduction

La forme extérieure d'un minéral automorphe dépend des propriétés de symétrie propre du cristal et des conditions du milieu extérieur contrôlant la croissance cristalline. Dans ce chapitre seront présentés les résultats expérimentaux relatifs à la croissance de quelques cristaux d'alun, d'abord dans un milieu statique, puis dans un fluide en écoulement. Les données de croissance cristallines dans le milieu statique et dynamique seront comparées afin d'en déduire l'influence de la circulation de fluides sur la forme des cristaux.

2. Protocole expérimental

Dans un premier temps nous avons commencé les expériences de croissance cristalline en faisant pousser de la jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$). Les résultats furent médiocres, la jarosite ayant une faible solubilité dans l'eau. Nous avons alors choisi d'étudier la croissance de l'alun potassique qui a l'avantage d'être très soluble dans l'eau (Hilgers et Urai, 2002). L'alun potassique ou K-alun est un sulfate d'aluminium et de potassium, de formule chimique $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$. Le K-alun cristallise dans le système cubique diploïde (isométrique diploïdal $2/m\bar{3}$), caractérisé par trois axes de symétrie d'ordre 2, quatre axes inverses d'ordre 3, trois miroirs et un centre de symétrie.

2.1. Milieu statique

Les expériences de croissance cristalline dans un milieu statique, sont réalisées dans un bécher à partir d'un germe de cristal et d'une solution sursaturée. Pour obtenir une solution sursaturée, une solution est chauffée avec des cristaux d'alun jusqu'à ce que la dissolution soit complète puis la solution est refroidie lentement. Avant d'atteindre la saturation à la température ambiante ($\approx 22\text{-}23^\circ\text{C}$), un monocristal d'alun le plus régulier possible est introduit. Ce cristal joue le rôle du germe autour duquel les unités de croissance viendront s'accréter. La croissance cristalline est suivie en continu avec une loupe binoculaire, sur laquelle est branché un appareil photo et un ordinateur. La croissance est suivie en continu par une prise de photographie numérique toutes les deux minutes.

2.2. Milieu dynamique

Le dispositif expérimental pour faire croître des cristaux dans un fluide en écoulement nécessite de contrôler la température (donc la sursaturation) et la vitesse de la solution sursaturée. Le dispositif employé est présenté sur la Figure 3.1 ; il est constitué de :

- (i) Un bain-marie dans lequel est mis le bécher rempli de solution, ce qui permet de fixer la température (Figure 3.1A). Un agitateur permet d'homogénéiser la concentration de la solution mère dans le bécher. Cette solution chaude saturée permet d'obtenir une solution sursaturée par refroidissement. Compte tenu de la difficulté à maintenir une température stable sur la plaque chauffante, la température de la solution mère de l'ensemble des expériences est comprise entre 32 et 40°C. A 30°C, la valeur de saturation du K-alun est d'environ 160 g/l, les expériences commençaient donc toujours avec une saturation moyenne avoisinant les 200 g/l pour assurer une bonne sursaturation.
- (ii) Une pompe à débit constant à affichage digital permettant de contrôler avec précision la vitesse de la solution dans le cristalliseur (Figure 3.1B). Concernant la vitesse, elle varie entre un minimum de 10^{-4} m/s et un maximum de 10^{-3} m/s. Le flux est toujours perpendiculaire à deux faces parallèles du cristal, qui seront appelées plus tard face amont et face aval.
- (iii) Un cristalliseur transparent en plexiglas dans lequel le cristal est fixé permet de faire circuler le fluide sursaturé provenant du bécher (Figure 3.1C). Les expériences se déroulaient généralement à température ambiante ($\approx 22-23^\circ\text{C}$). Cependant, il est arrivé que la salle soit plus chaude diminuant ainsi le taux de sursaturation, certaines expériences se sont donc déroulées à une température ambiante de 30°C (Chauffage artificiel de la salle).
- (iv) Une loupe binoculaire est utilisée pour agrandir l'image du cristal permettant d'observer les taux de croissance des différentes faces du cristal (Figure 3.1D)
- (v) La transparence du cristalliseur donne la possibilité de photographier le cristal à des intervalles de temps très petits, et donc de suivre en temps réel l'évolution de sa taille et de sa forme. Nous avons donc utilisé un appareil de photographique

numérique (Figure 3.1E) lié à un ordinateur pour le stockage des données (Figure 3.1F) ;

- (vi) La solution est enfin récupérée dans un deuxième b cher (Figure 3.1G).
- (vii) Afin de pouvoir corriger l'effet des fluctuations de la température de la salle, celle-ci est suivie en continue à l'aide d'un thermomètre (Figure 3.1H).

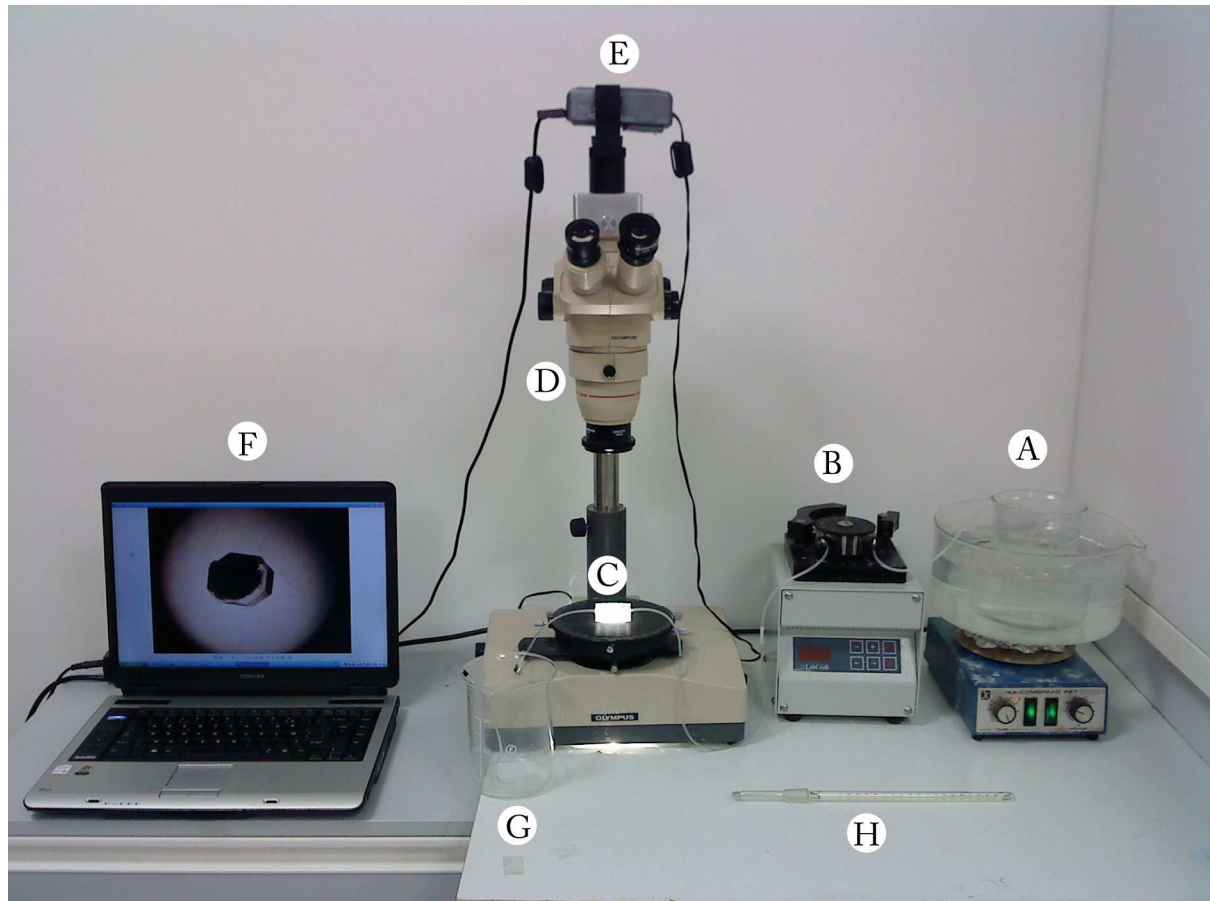


Figure 3. 1. Dispositif expérimental utilisé afin d'étudier la croissance de cristaux de K-alun dans un fluide en mouvement. La signification des lettres est donnée dans le texte.

3. Résultats et discussion

3.1. Résultats

La Figure 3.2 montre deux cristaux de K-alun que nous avons fait croître dans un milieu statique et la Figure 3.3 montre deux autres cristaux poussant sous l'influence d'un fluide en mouvement. Les petits cristaux au centre des images (dessins) montrent l'état initial (  t_0),

c'est-à-dire les germes que nous avons posés dans la solution afin de les faire croître, tandis que les grands cristaux représentent l'état final après croissance (à t_n). La durée des expériences est en moyenne de 30 minutes. L'épaisseur de la bande de croissance est l'écart entre les contours du cristal aux temps t_0 et t_n .

Dans le cas d'une solution statique, les photographies et les dessins associés montrent que les bandes de croissances autour des cristaux ont des épaisseurs constantes équivalentes (Figure 3.2), tandis que dans le cas dynamique, la circulation du fluide produit un allongement du cristal dans la direction du flux lié à un taux de croissance supérieur sur la face amont par rapport à la face aval.

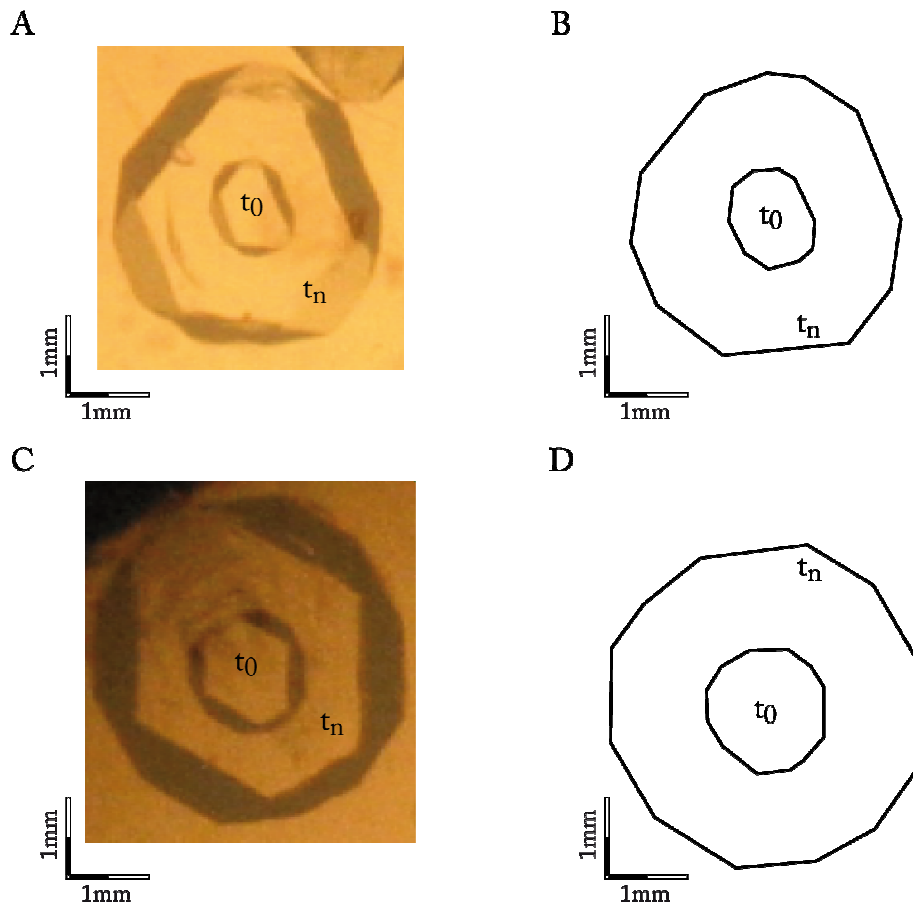


Figure 3. 2. Photos de cristaux de K-alun poussant dans une solution sursaturée statique (A et C) et dessins correspondant (B et D, respectivement). t_0 et t_n sont respectivement l'état initial et final du cristal. Noter les épaisseurs équivalentes des bandes de croissance autour des cristaux.

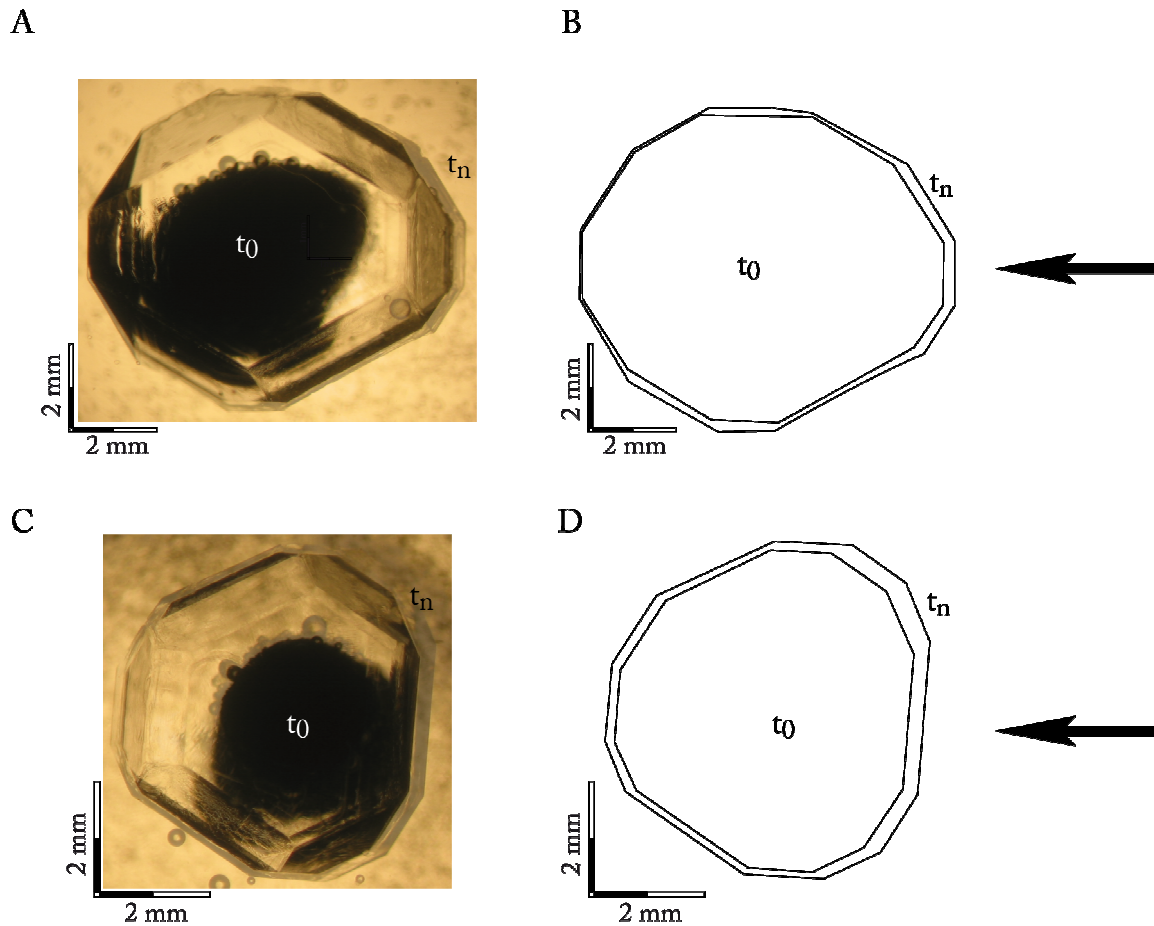


Figure 3. 3. Photos de cristaux de K-alun poussant dans une solution sursaturée dynamique (A et C) et dessins correspondant montrant les épaisseurs des bandes de croissances (B et D, respectivement). t_0 et t_n sont respectivement l'état initial et final du cristal. Les flèches indiquent le sens de circulation du fluide. Noter la différence d'épaisseur entre les faces amont et aval.

Ces expériences ont été réalisées pour étudier la relation existant entre la sursaturation, la vitesse de circulation du fluide et le taux de croissance relatif entre la face amont et la face aval. Les germes utilisés ont des tailles sensiblement différentes qui restent comprises entre 3 et 6 mm de diamètre. Pour chaque germe étudié le taux de sursaturation est différent. En revanche, au cours de la croissance d'un germe, le taux de saturation est maintenu constant, seule la vitesse varie. Les résultats sont présentés dans la Figure 3.4. Dans cette figure, les rapports d'épaisseurs de la bande de croissance entre les faces amont et aval sont représentés pour différents taux de sursaturation en fonction de la vitesse du fluide (Figure 3.4A) et du nombre de Peclet (Pe) (Figure 3.4B). Le nombre de Peclet est le produit de la vitesse et du rayon du cristal divisé par le coefficient de diffusion. L'utilisation de ce nombre permet de

nous affranchir en partie des tailles des différents cristaux observés. La Figure 3.4A montre que le rapport du taux de croissance de la face amont sur le taux de croissance de la face aval augmente avec la vitesse. Cette augmentation dépend fortement de la sursaturation. C'est par la sursaturation la plus forte que l'influence de la vitesse est la plus importante (Figures 3.4A et B).

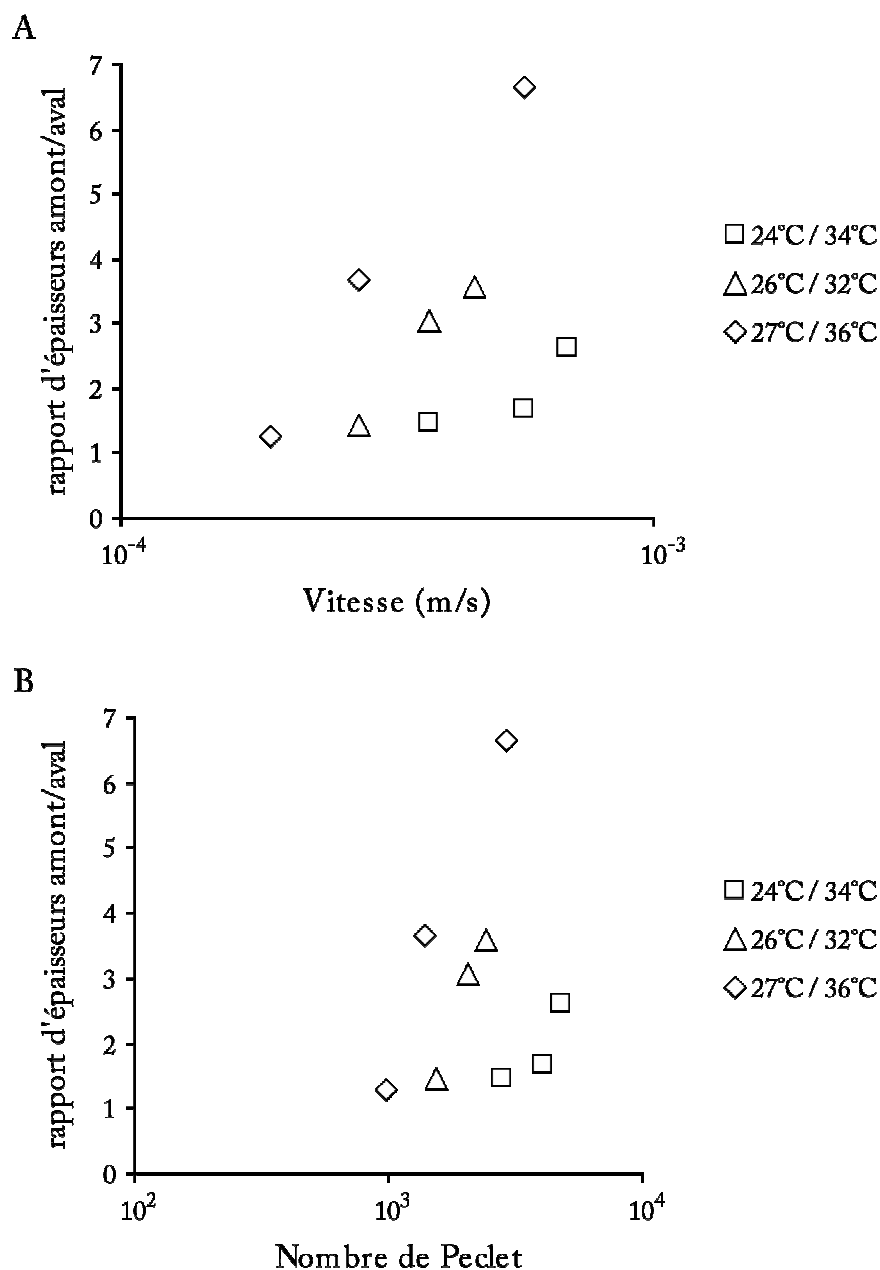


Figure 3. 4. Rapport d'épaisseurs de la bande de croissance entre les faces amont et aval de quelques cristaux de K-alun en fonction de la vitesse (A) et du nombre de Peclet (B). Les rapports de températures à droite des diagrammes représentent les températures du cristalliseur (ambiante)/les températures de la solution.

3.2. Discussion

La cristallisation est un phénomène qui est généralement décrit en deux étapes successives : (i) la nucléation et (ii) la croissance (Cf. Chapitre 2). Les expériences menées lors de cette thèse ont pour but d'étudier la deuxième étape.

La croissance cristalline est elle-même décrite en trois étapes successives (Gilmer et al., 1971). Les unités constitutives doivent diffuser à travers le volume de la couche limite entourant le cristal, puis ces unités sont adsorbées sur la surface. Enfin les unités adsorbées peuvent soit être désorbées, soit diffusées jusqu'à un site d'incorporation dans le cristal comme un « kink ». Le premier processus va dépendre du milieu extérieur notamment de l'épaisseur de la couche limite, alors que les deux processus suivant sont liés aux propriétés de surface du cristal. Pour que l'influence du milieu sur la croissance cristalline soit perceptible, il faut que les processus de diffusion soient plus lents que les processus de surface. En partant de cette hypothèse, si on étudie la croissance de faces cristallographiquement équivalentes dans un milieu isotrope, la croissance de chacune de ces faces doit être aussi équivalente. C'est ce qui se passe dans le cas statique pour lequel on observe une taille équivalente des bandes de croissance des faces cristallographiquement équivalentes (Figure 3.2). En plus, pour le composé étudié, et pour une durée d'expérience de l'ordre de 30 minutes, dans le cas statique, l'épaisseur de la bande de croissance varie peu d'une face à l'autre. La forme extérieure du cristal n'est pas modifiée. On notera que si la solution contient des éléments inhibant la croissance de certaines faces, cette inhibition sera équivalente pour toutes les faces.

Pour chaque expérience, on place perpendiculairement à la circulation du fluide, une face régulière à laquelle on peut faire correspondre une face équivalente en position aval. Nous avons choisi d'étudier le rapport des taux de croissance de la face amont par rapport à la face aval. Intuitivement, il est facile d'imaginer que la face amont aura un taux de croissance élevé puisqu'elle sera exposée à un flux important de solution mère et donc d'unités de croissance. A l'opposé, à l'aval dans la zone d'ombre de l'écoulement, le cristal sera exposé à un flux plus faible, car le fluide circule moins vite, et la solution mère est moins concentrée puisque dépourvue de quelques unités de croissance piégés en amont (Figure 3.3). Les taux de croissance de ces faces équivalentes du point de vue cristallographique sont différents et produisent un changement de forme du cristal. De tels changements de forme ont été observés dans des cas naturels (Newhouse, 1941 ; Kessler 1972, Sizaret et al., 2006a)

Pour un taux de sursaturation donné, le rapport des taux de croissance des deux faces augmente avec la vitesse de circulation du fluide (Figure 3.4). En outre, la valeur plus élevée du taux de croissance sur la face amont que sur la face aval est dû à la faible épaisseur de la couche limite vers l'amont que vers l'aval. Quand la vitesse d'écoulement du fluide augmente, l'épaisseur de la couche limite diminue, mais cette diminution est plus importante sur la face amont que sur la face aval. Dans ces conditions, la diffusion volumique contribuera de façon plus efficace à la croissance sur la face amont que sur la face aval. Ce comportement était attendu suite à des simulations numériques réalisées antérieurement (Sizaret et al. 2006b, 2009).

4. Relation entre la forme des cristaux et l'ASM

Un des objectifs initiaux de cette partie expérimentale était d'étudier également l'influence de l'anisotropie de forme sur l'ASM. Malheureusement, l'alun étant diamagnétique, sa susceptibilité est très faible et les valeurs mesurées sont très proches de l'incertitude de l'appareil de mesure. Il a été impossible de conclure expérimentalement sur les rapports existant entre l'ASM de forme et la vitesse de circulation de la solution mère.

Néanmoins, la relation entre l'anisotropie de forme et l'ASM est traitée dans la littérature. Classiquement, il est admis que l'anisotropie de susceptibilité magnétique (ASM) est contrôlée par (i) la distribution spatiale des grains, (ii) l'orientation des axes cristallographiques et (iii) la forme des cristaux (Tarling et Hrouda, 1993 ; Bouchez, 2000). La fabrique magnétique d'une roche est contrôlée soit par l'un de ces facteurs, ou bien par la combinaison de deux ou trois d'entre eux. L'anisotropie de forme est un facteur contrôlant la fabrique magnétique des roches, notamment dans les cas où le porteur de la susceptibilité magnétique est un minéral ferrimagnétique à forte susceptibilité comme la magnétite (Bouchez, 2000), et/ou lorsque les deux autres facteurs sont moins importants, telles que pour certaines phases diamagnétiques. Il a été démontré expérimentalement (Grégoire et al., 1995) et numériquement (Gaillot et al., 2002) que la fabrique magnétique des granites à magnétite est principalement (si ce n'est pas exclusivement) contrôlée par la forme des grains de magnétite qu'ils contiennent.

Concernant la contribution de la forme des phases diamagnétiques à l'ASM, les relations entre les deux, établies dans les dolomites non ferrières de La Florida (Cf. Chapitre

4), suggèrent que le paramètre forme est susceptible de contrôler l'ASM dans une roche composée de carbonates diamagnétiques.

L'anisotropie de forme induite par la circulation de fluides engendre une anisotropie de susceptibilité magnétique. A l'échelle de l'échantillon, cette ASM sera plus ou moins exprimée suivant l'intensité du signal magnétique du minéral concerné, et aussi selon la contribution de l'anisotropie magnétocristalline et d'alignement dans l'ASM totale de la roche. Quand l'ASM due à l'anisotropie de forme est dominante, la circulation de fluide peut être retracée en se basant, entre autre, sur les mesures de l'ASM.

5. Conclusion

Cette étude expérimentale montre qu'un cristal poussant dans un fluide en mouvement développe des bandes de croissance dont les épaisseurs varieront en fonction de leur position par rapport au fluide. La croissance cristalline sera plus importante dans la partie amont que dans la partie aval du cristal et le rapport entre le taux de croissance de la face amont sur la face aval augmente avec la vitesse. Cette augmentation est plus forte pour des sursaturations élevées. La circulation de fluides dans les systèmes géologiques peut alors être enregistrée dans les roches sous forme d'anisotropie de croissance cristalline. L'anisotropie de forme engendrée par ces variations de taux de croissance est susceptible d'être mesurée par l'ASM. Cependant, cette propriété est à prendre en compte avec précaution, car l'ASM due à l'anisotropie de forme est souvent moins exprimée, comparée à celle provenant de l'alignement des particules, surtout quand il s'agit de phases minéralogiques de faible susceptibilité. Par conséquent, pour utiliser cette propriété dans le traçage des paléocirculations de fluides, il est très important de s'assurer que l'ASM due à l'anisotropie de forme dans une roche est dominante par rapport aux autres types (magnétocristalline et d'alignement). Des mesures de l'orientation des axes cristallographiques et des statistiques de distribution spatiale des grains sont donc essentielles pour une bonne exploitation des données.

**IV. LES CARBONATES CALCAIRE ET DOLOMITIQUE ENCAISSANT
LES MINÉRALISATIONS ZN–Pb DE LA FLORIDA, CANTABRIE,
ESPAGNE**

Dans ce chapitre seront présentés les résultats de l'application de la méthode basée sur l'ASM accompagnées d'autres techniques d'analyse texturale, au traçage des paléocirculations de fluides. L'étude concerne les formations dolomitiques qui encaissent les minéralisations à Zn-Pb du district minier de La Florida dans la province de Santander au Nord de l'Espagne. Ce travail est publié dans la revue « Earth and Planetary Science Letters » (Essalhi et al., 2009c).

1. Introduction

L'anisotropie de susceptibilité Magnétique (ASM), considérablement développée au cours des 30 dernières années, a été souvent appliquée aux études structurales, et à l'analyse de la texture des roches (e.g. Hrouda, 1982 ; Tarling et Hrouda, 1993 ; Ferré, 2002), mais aussi à la caractérisation des conditions de mises en place des plutons granitiques (e.g. Jover et al., 1989 ; Bouillin et al., 1993 ; Talbot et al., 2005), à la description des flux magmatiques (e.g. Nomade et al., 2000), ou encore à l'étude de la déformation des roches (e.g. Borradaile et Tarling, 1981 ; Evans et al., 2003). Dans ce travail nous essayons d'utiliser cette méthode dans un contexte particulier et pour des objectifs tout à fait différents : le traçage des circulations de fluides dans de formations carbonatées. Le traçage des paléocirculations de fluides est l'un des challenges dans le domaine des recherches sur le métasomatisme. Les études classiques sont généralement basées sur la signature géochimique ainsi que sur des modèles hydrodynamiques à l'échelle mégascopique (e.g. Wing et Ferry, 2007). Cependant, dans ces modèles, les trajectoires suivies par les fluides ne sont pas contraintes par des observations de terrain. Par ailleurs, une méthode basée sur l'ASM a été proposée pour tracer les paléocirculations de fluides (e.g. Sizaret et al., 2001 ; Sizaret, 2002 ; Sizaret et al., 2003, 2006a, 2009 ; De Wall et Warr, 2004, Sizaret et al., 2006a, 2009). Le principe de l'ASM ainsi que son lien avec la circulation de fluides ont été développés auparavant (Cf. Chapitres 1, 2 et 3).

L'objectif est donc de relier l'ASM, couplée à l'étude de la texture des roches carbonatées étudiées, aux paléocirculations de fluides à une échelle régionale ; celle de tout le district minier de La Florida (Province de Santander). Dans ce district, des études antérieures ont montré qu'il y avait bien des circulations de fluides à grande échelle (Hu, 1994 ; Hu et al., 1995, 1998 ; Grandia et al., 2003) qui ont accompagné le dépôt des minéralisations à Zn-Pb. Ces fluides avaient également produit la métasomatose ferrifère des formations carbonatées d'âge Aptien (Barbanson et al., 1983 ; Barbanson et Touray, 1987 ; Barbanson, 1993).

2. Contexte géologique

2.1. Généralités

La province de Santander est localisée au Nord de la péninsule ibérique. Elle est limitée au Nord par la mer cantabrique, à l'Est par le Pays Basque, au Sud par la Vieille Castille et à l'Ouest par les Asturies. Cette Province minière abrite plusieurs gisements d'une échelle européenne telle que la mine de Reocín avec ses 3.3×10^6 t de Zn + Pb, Udias–Novalès, ou encore le groupe minier de La Florida, un des objets d'étude de cette thèse. Ces mines ont été exploitées pour le zinc et le plomb. Le district minier de La Florida se situe sur la partie occidentale de la province de Santander, à quelque 60 Km au SW de la ville de Santander (Figure 4.1A).

2.2. Cadre géologique

La Province de Santander constitue la partie occidentale d'un vaste bassin créacé s'appuyant à l'Ouest sur le massif paléozoïque Asturien, et à l'Est sur le Massif Basque (Figure 4.1A). Il est recouvert au Sud par les bassins tertiaires de la Vielle Castille et de l'Ebre. D'après Barbanson (1987), au cours de son histoire géologique, la Province de Santander a subi l'influence structurale successive de la Chaîne Hercynienne des Asturies, de l'ouverture du golfe de Gascogne puis de la Chaîne Pyrénéenne. L'histoire géologique de la Province de Santander peut donc être résumée en quatre périodes principales (Barbanson, 1987) : (i) une période anté-stéphanienne : durant laquelle l'évolution de la géologie de la région était liée à l'évolution de l'arc asturien, suivie d'une (ii) période allant des phases tectoniques cassantes tardi-hercyniennes aux phases néo-cimmériennes. Cette dernière est indépendante de l'évolution paléozoïque précoce, et se traduit par la mise en place de deux familles de failles lors de la sédimentation permienne (familles E–W et NW–SE). Ensuite (iii) une période Crétacé-Eocène Moyen est marquée par l'individualisation de la marge cantabrique lors de la distension liée à l'ouverture du golfe de Gascogne. Enfin (iv) la phase terminale est marquée par la compression pyrénéenne au cours de laquelle la région acquiert sa structure actuelle.

Le méridien de Santander constitue une limite approximative entre un domaine oriental Basque où la déformation pyrénéenne est plus intense, et un domaine occidental ouest-Santandérin où cette déformation, moins intense, n'a pas oblitéré l'héritage hercynien. Le groupe minier de La Florida, qui fait partie de ce dernier domaine, est localisé sur le flanc

septentrional de l'anticlinal de « Escuado de Cabuerniga », et est limité à l'Est par l'accident de « Treceno-San Vicente ». La partie médiane de cet accident est soulignée par les extrusions diapiriques d'évaporites d'âge triasique de Cabezón de la Sal (Figure 4.1B).

Au cours de l'Aptien et l'Albien, un fléchissement extensif de l'ensemble basco-cantabrique favorisa le développement d'une marge continentale passive (Rat, 1982 et Rat et Pascal, 1982). C'est sur cette marge que s'installeront plus tard les formations urgoniennes. Dans le domaine ouest-Santandérin qui nous intéresse, se développent de puissantes plateformes carbonatées homoclines à faible pente. La tectonique synsédimentaire se traduit par une variation de puissance du complexe urgonien. Ainsi, à l'échelle du district de La Florida, on note qu'en allant de Cuevanos (Est) à La Cuerre (Ouest), l'épaisseur des formations urgoniennes diminue tout en gardant la même structuration verticale (Figure 4.2).

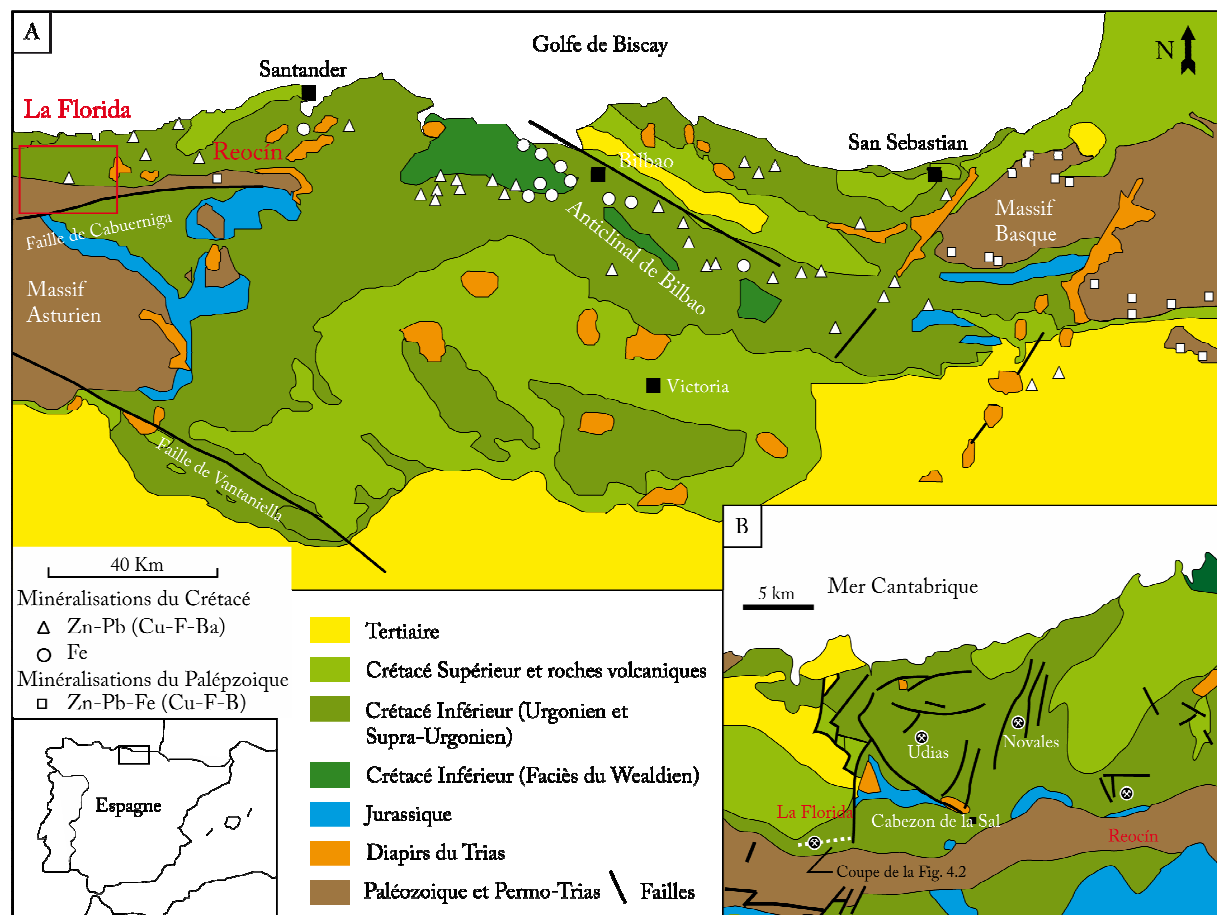


Figure 4. 1. Carte géologique simplifiée du bassin Crétacé contenant le district minier de La Florida. A. Vue d'ensemble du bassin (le rectangle au NW indique approximativement la zone étudiée). B. Zoom sur cette zone.

L'évolution du complexe Urgonien dans le domaine ouest-santandérin a été décrite par Pascal (1982 et 1984). Celui-ci considère que cette évolution correspond à une succession dans le temps de trois systèmes bio-sédimentaires. Les deux premiers ont débuté chacun par une séquence d'ouverture évoluant en séquence de fermeture. Les deux séquences de fermetures correspondent respectivement à la Barre Urgonienne Inférieure (BUI) et Supérieure (BUS) (Figure 4.2). Le troisième système bio-sédimentaire, quant à lui, correspond à une invasion du bassin par des sédiments terrigènes.

2.3. Cadre métallogénique

Comme évoqué un peu plus haut, le district minier de La Florida est localisé tout près de celui de Reocín (60 mT à 8% Zn (dans Barbanson, 1987)). L'ensemble des minéralisations Zn-Pb-(Ba) ouest-santandérines est encaissé dans une formation carbonatée composée essentiellement de dolomite ferrifère (formation de Castro Rubio) localisée dans les barres urgoniennes (Barbanson et Touray, 1987) (Figure 4.2). Dans cette province minière, plusieurs points communs à tous les gisements ont permis à Barbanson et Touray (1987) de définir un type de gisement "ouest-santandérin" à blende – galène en milieu carbonaté. Les principales caractéristiques de ce type sont : (i) toutes les minéralisations sont localisées dans un halo de dolomie ferrifère, encaissé dans les parties dolomitisées du calcaire Aptien, (ii) concentration de ces minéralisations à proximité d'accidents qui contrôlent la sédimentation urgonienne et (iii) la succession paragénétique est décomposable en une succession de séquence précoce à blende – galène – dolomite ferrifère, suivie d'une séquence tardive à dolomite – marcasite (Figure 4.3). Barbanson et Touray (1987) ont mis en évidence deux types de minéralisations : (i) des minéralisations synsédimentaires localisées dans des paléochenaux, et (ii) des minéralisations épigénétiques déposées dans des cavités souterraines. Par ailleurs, des observations géologiques ont montré que les deux types de minéralisations ont été mis en place au cours de l'époque métallogénique de l'Aptien – Cénomanién Inférieur. Les deux types de minéralisations ont la même succession paragénétique que celle décrite précédemment et résumée dans la Figure 4.3. A noter que d'après Barbanson (1993), la dolomie ferrifère est affectée par une émigration aptienne.

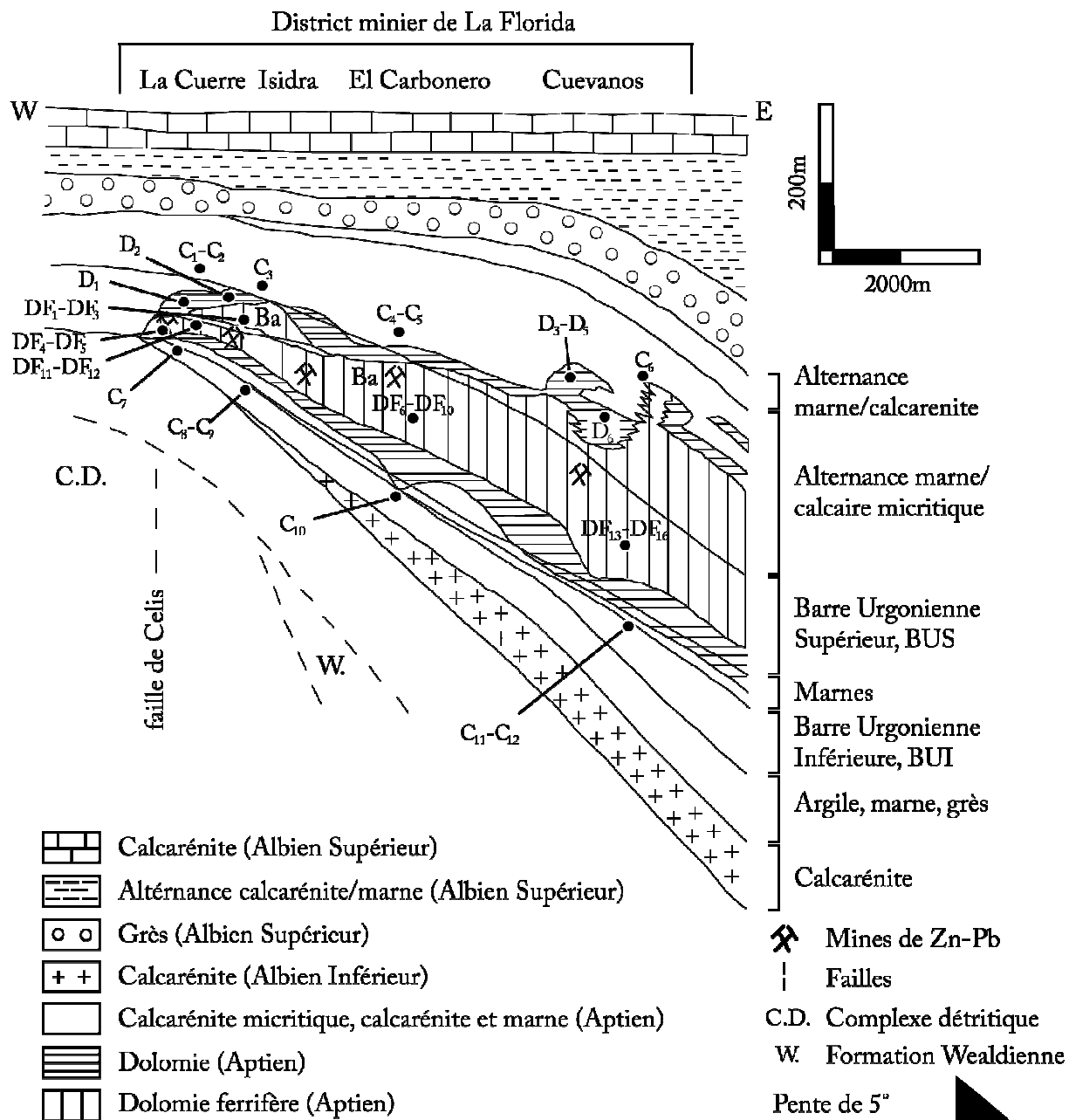


Figure 4. 2. Coupe verticale du district minier de La Florida (d'après Barbanson, 1987). Les points montrent les sites d'échantillonnage des carottes destinées à l'étude ASM (Cf. plus loin). C : calcaire, D : dolomie et DF : dolomie ferrifère.

Dans la Province minière de Santander, deux étapes de dolomitisation sont reconnues ; (i) la première est une dolomitisation pénétrative affectant le calcaire aptien. En se basant sur les valeurs de $\delta^{13}C_{PDB}$ et de $\delta^{18}C_{SMOW}$ de la dolomie de Reocín, Velasco et al. (2003) ont conclu que ces dolomies sont le résultat d'une circulation précoce de fluides chauds riches en ions Mg^{2+} issus de la déshydratation des pélites du bassin. (ii) La seconde étape est

caractérisée par un enrichissement en fer de la dolomie, la transformant ainsi en la dolomie ferrière encaissant les minéralisations. Le fluide minéralisateur a également été étudié : la température d'homogénéisation mesurée dans la sphalérite à Reocín est de l'ordre de 77°C avec une salinité de 25.5wt.% équivalent NaCl (Grandia et al., 2003). Enfin, les teneurs en Na, Cl et Br dans les inclusions fluides de sphalérite et de dolomite associées à la sphalérite de La Florida et de Reocín, comparées à celles d'autres minéralisations du bassin basco-cantabrique suggèrent que la solution minéralisatrice résulte d'un mélange de deux fluides différents : le premier correspondrait à une saumure fortement évaporée et le second à une saumure non saturée en halite (Grandia et al., 2003).

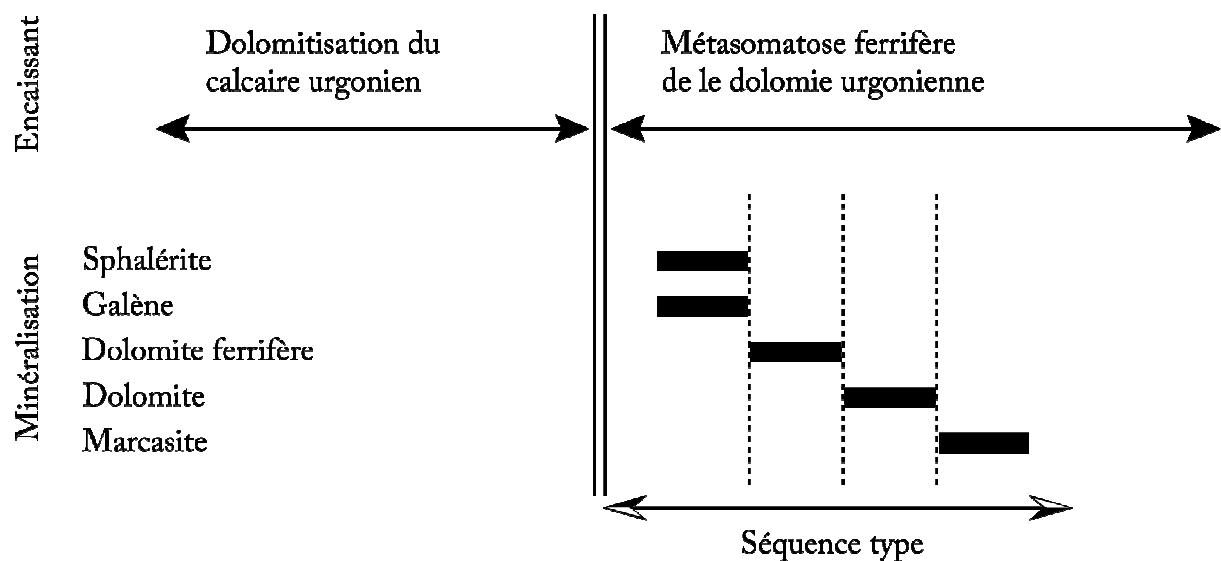


Figure 4. 3. Succession paragenétique générale des minéralisations Zn-Pb du district minier de La Florida (d'après Barbanson et Touray, 1987).

A La Florida, les minéralisations à Zn-Pb sont strictement associées à de la dolomie ferrière (encaissant immédiat des minéralisations), elle-même encaissée dans de la dolomie (encaissant proche), le tout étant encaissé dans du calcaire d'âge Aptien (encaissant lointain) (Figure 4.2 ; Barbanson et al., 1983 ; Velasco et al., 2003). L'étude de la matière organique contenue dans l'encaissant des minéralisations Zn-Pb suggère l'existence d'un processus de fractionnement géochromatographique, ce qui confirme le caractère épigénétique d'au moins une partie des minéralisations de ce district (Hu, 1994 ; Hu et al., 1997, 1998). L'ensemble des données géologiques et gîtologiques suggère qu'il existe bien une relation étroite entre la dolomitisation épigénétique, la métasomatose ferrière, le dépôt de la minéralisation et la tectonique précoce (Barbanson, 1993).

2.4. Pétrographie de l'encaissant des minéralisations

Des observations microscopiques ont été faites sur dix lames minces polies (4 lames de calcaire, 4 de dolomie et 3 de dolomie ferrifère). Le but de ces observations est d'établir la composition minéralogique des trois lithologies principales : calcaire, dolomie et dolomie ferrifère. Ces observations ont aussi pour but de détecter la présence de minéraux ferromagnétiques (s.l.) (surtout les oxydes de fer), vue l'importance de ce type de phases dans les études magnétiques.

2.4.1. Calcaire

La composition minéralogique du calcaire est relativement simple, il est constitué en grande partie de micrite riche en fossiles (Figure 4.4A). Cette biomicrite a subi, par endroits, une dolomitisation partielle qui affecte aussi bien la matrice que les tests des fossiles. La teneur en oxydes de fer est très faible, ceux-ci sont systématiquement liés aux parties dolomitisée de la micrite (Figure 4.4A).

2.4.2. Dolomie

Tout comme le calcaire, la dolomie montre aussi une minéralogie simple. L'observation des lames de dolomie montre qu'elle est essentiellement constituée de cristaux de dolomite xénomorphes (Figure 4.4B). Quelques petits grains d'oxydes de fer sont également observés, ils sont en très faible quantité et sous forme de disséminations (Figure 4.4B).

2.4.3. Dolomie ferrifère

Trois lames minces polies ont été étudiées au microscope pétrographique afin de définir la composition minéralogique globale, la distribution du fer et de ses oxydes dans les échantillons. L'étude de la distribution du fer a été complétée par des observations au MEB. La composition minéralogique et la texture de la dolomie ferrifère sont très proches de celles de la dolomie, et c'est seulement au MEB qu'on peut observer une variation de la teneur en fer. La quantité d'oxydes de fer est légèrement plus importante que dans le calcaire et la dolomie, mais reste toujours négligeable devant la matrice carbonatée.

Tant au microscope pétrographique qu'au MEB, les cristaux de dolomite ferrifère montrent une zonation évidente ; on observe ainsi des zones plus sombres que d'autres. Cette zonation est visible aussi bien à l'échelle d'un monocristal (Figure 4.4C) qu'à l'échelle d'un groupe de cristaux (Figure 4.7A). Dans ce dernier cas la zonation est exprimée sous forme de

bandes sombres dont les limites sont sécantes sur les périphéries des cristaux adjacents. Cette observation suggère l'intervention d'un processus postérieur à la dolomitisation et qui a modifié la composition chimique de la dolomie. Les images aux électrons rétrodiffusés et les analyses SDE (Spectrométrie en dispersion d'Énergie) montrent que les parties sombres correspondent à de la dolomite tandis que les parties claires correspondent plutôt à de la dolomite ferrifère.

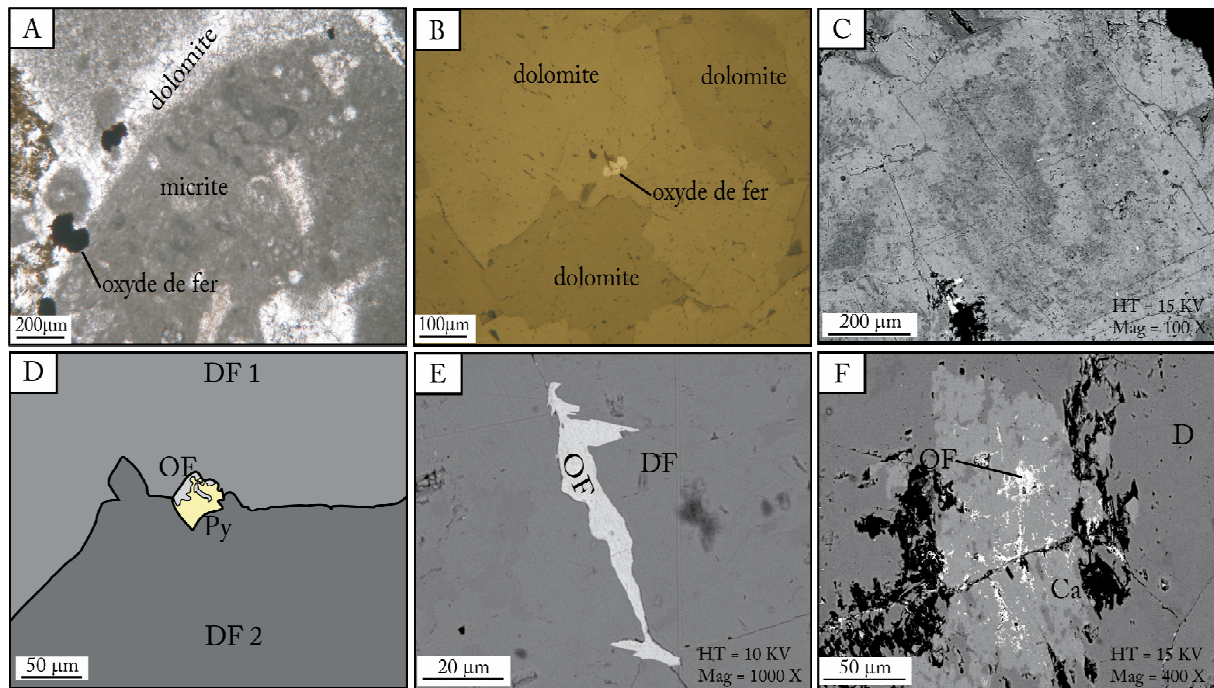


Figure 4. 4. Photographies montrant la pétrographie des trois lithologies encaissant la minéralisation ainsi que les oxydes de fer observés dans les lames de dolomie ferrifère. A. calcaire, B. dolomie, les photos sont prises au microscope pétrographique. C à F : dolomie ferrifère. C, E et F sont des photos MEB (électrons rétrodiffusés) alors que D représente un schéma d'une structure observée au MEB. Ca : calcite ; D : dolomite, DF : dolomite ferrifère ; OF : oxyde de fer ; Py : pyrite.

Concernant les oxydes de fer, trois groupes ont été observés ; parfois ils se présentent sous forme de pyrites oxydées disséminées (Figure 4.4D). Ces pyrites sont occasionnellement framboïdales ce qui prouve qu'au moins une partie des oxydes de fer provient de la transformation de sulfures. Des oxydes de fer sont également observés sous forme de remplissage soit de microfissures (Figure 4.4E), soit de clivages (Figure 4.4F). Il faut noter que la taille de ces oxydes de fer est tellement petite qu'il est impossible de définir leur nature

(magnétite, hématite...). D'autres méthodes indirectes (faisant appel aux propriétés magnétiques des roches) seront employées pour déterminer la nature de ces oxydes.

2.5. Etude structurale

Un affleurement de dolomie d'aspect sableux appartenant à la série des alternances marnes/calcaire micritique a été étudié (Figure 4.5). Il montre une déformation synsédimentaire se présentant sous la forme d'un basculement NW-SE accompagné du dépôt de matière carbonée en "éventail" au toit des blocs basculés (Figures. 3.5A, B et C). Ce basculement synsédimentaire est dû à des instabilités gravitaires. Sur le même affleurement, nous avons mis en évidence une famille de lignes de direction N110. Celles-ci présentent les caractéristiques d'une déformation hydroplastique de type "grove mark" développée dans un sédiment partiellement lithifié. Le plan d'instabilité ou de plissement principal est localisé dans un niveau riche en lutite, elle même riche en matière carbonée. Une deuxième phase de déformation a été observée, il s'agit d'une déformation syndolomitisation. Elle se traduit par des veines subverticales de direction N30 qui ont la particularité d'être remplies de « dolomite baroque ». Ce type de dolomite forme toujours la gangue de la minéralisation à Zn-Pb. Cette famille de veines est très probablement le résultat d'une réactivation d'anciennes structures synsédimentaires, ce qui n'a pas pu être vérifié sous microscope, car aucun indice de cisaillement n'a été observé. Cependant, cette déformation reste faible et très peu exprimée (un seul affleurement, celui de la Figure 4.5). Concernant la déformation pyrénéenne, elle reste très faiblement exprimée, à l'exception de quelques stylolithes qui n'ont pas pu être bien orientés.

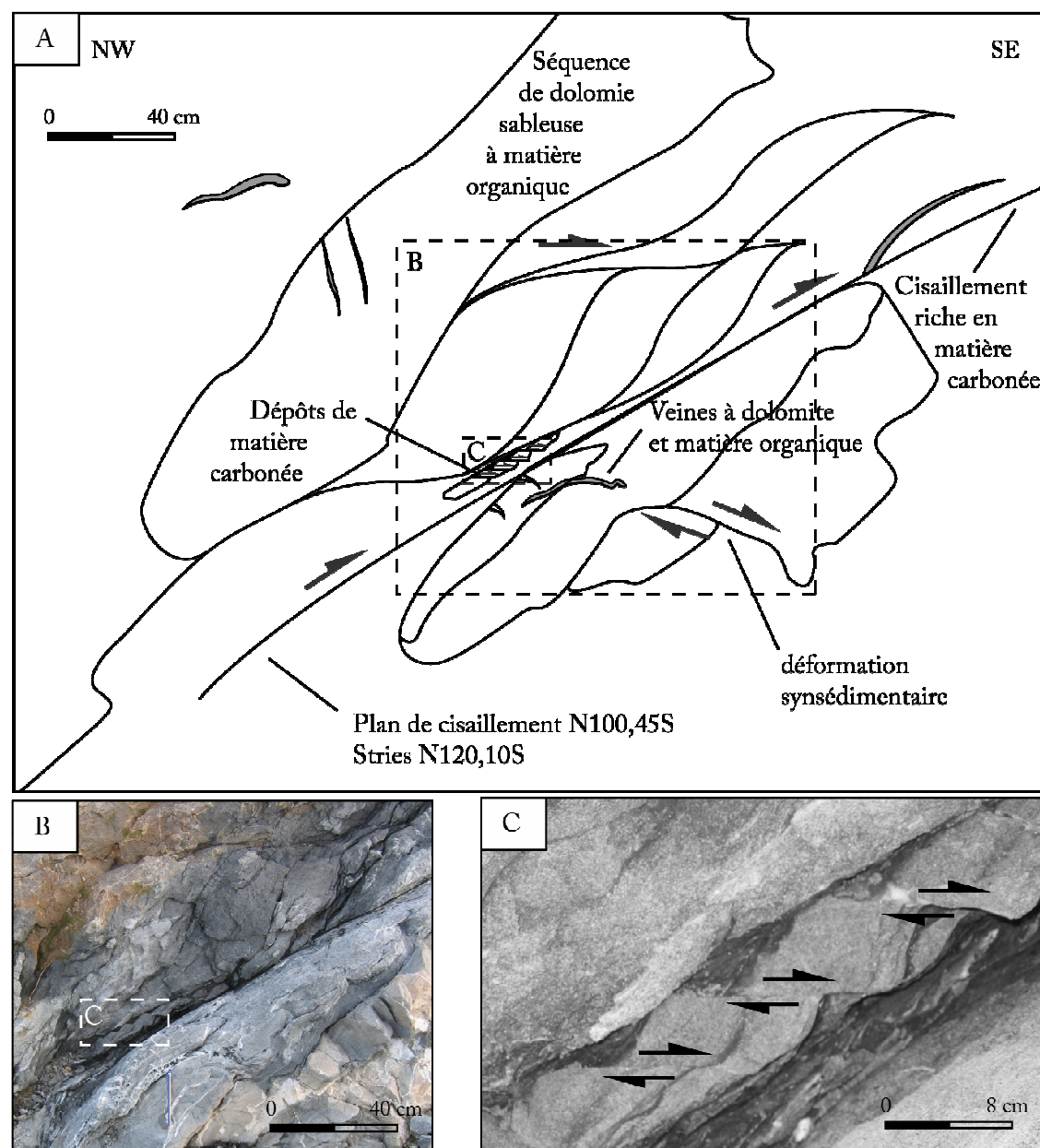


Figure 4. 5. Structures synsédimentaires observées sur un affleurement de dolomie d'aspect sableux de la base des alternances marnes/calcaire micritique. A. Schéma d'ensemble, B. et C. Détails des observations.

3. Analyse texturale de l'encaissant des minéralisations

Comme mentionné auparavant, une analyse texturale détaillée est nécessaire afin de comprendre la signification de la fabrique magnétique. Des mesures de l'orientation des axes

cristallographique par goniométrie de texture ont été faites ainsi que des statistiques d'orientation préférentielle des grains et une analyse des bandes de croissance.

3.1. Orientation préférentielle des axes cristallographiques

Deux échantillons de dolomie et deux de dolomie ferrifère ont été analysés par goniométrie de texture. Pour faciliter la comparaison entre les données ASM et d'orientation cristallographique, les échantillons ont été préparés en se basant sur leur réponse ASM, c'est-à-dire que les carottes ont été sciées suivant leurs plans de foliation K_1K_2 ou bien les plans K_2K_3 . Lors de cette étude, toutes les mesures sont faites avec une fenêtre de collimateur de $1 \times 1 \text{ mm}^2$, et les échantillons sont déplacés par étapes sur une longueur totale de 15 mm. L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans la Figure 4.6. Il est évident sur cette figure que les axes $\langle c \rangle$ sont bien regroupés et en position verticale, que se soit dans la dolomite (Figures 4.6A et B) ou la dolomite ferrifère (Figures 4.6C et D).

3.2. Etude de l'orientation préférentielle de forme et des bandes de croissance dans le plan isotrope (0001)

Des lames minces ont été réalisées sur les mêmes "sucres" étudiés par goniométrie de texture. Ces lames ont été observées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par microscopie à cathodoluminescence afin de déterminer leur composition minéralogique et d'étudier les bandes de croissances développées dans le plan "isotrope" perpendiculaire aux axes $\langle c \rangle$ des carbonates étudiés. Certaines de ces images MEB et de cathodoluminescence sont présentées sur la Figure 4.7.

Dans la dolomie ferrifère on note la présence de deux types de rubans qui sont sécants par rapport aux limites des grains de dolomite ferrifère (Figure 4.7A et B). Au niveau de ces monocristaux de dolomite ferrifère, deux zones sont fréquemment distinguées ; une zone dolomitique contenant des inclusions sombres probablement argileuses, et une zone claire plus riche en fer et sans inclusions. Les analyses ponctuelles montrent que les rubans clairs sont composés de $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$ alors que les rubans sombres sont constitués de $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Ces derniers, composés uniquement de dolomite, correspondent à des reliques de la roche mère (i.e. la dolomie). La différence de composition chimique entre les deux types de rubans et la relation géométrique entre leurs limites et la périphérie des monocristaux évoque un enrichissement en fer des grains de dolomite, et donc l'intervention d'un flux

chimique induisant une métasomatose ferrifère progressant du bord des cristaux de dolomite vers leur centre.

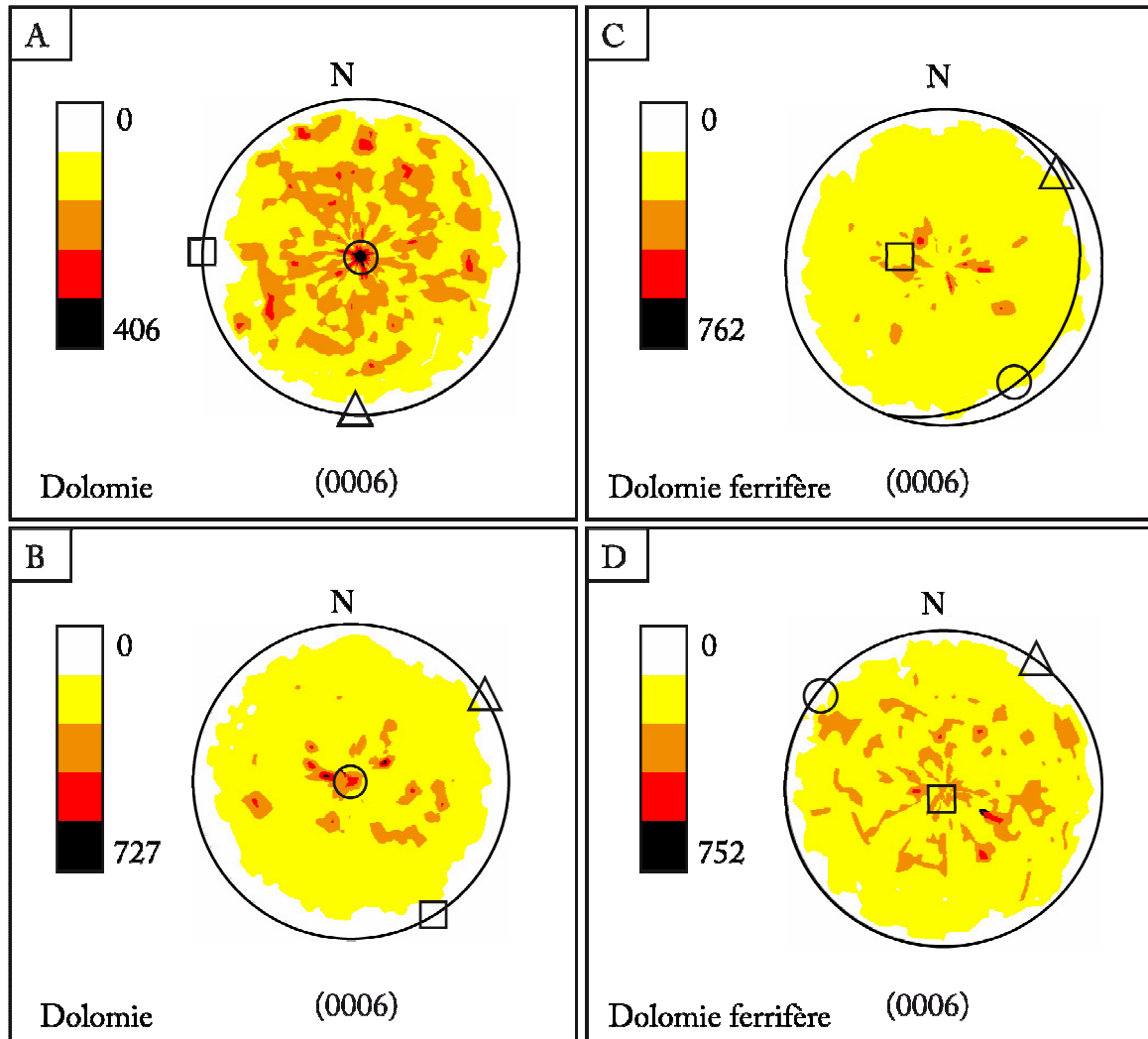


Figure 4. 6. Orientation préférentielle des pôles (0006) correspondant aux axes $\langle c \rangle$ des carbonates, comparés au signal magnétique des échantillons concernés. Le dégradé de couleurs représente la densité des pôles (h k l). Ces mesures concernent la dolomite (A et B), et la dolomite ferrifère (C et D). La projection des pôles est faite dans l'hémisphère supérieure afin de faciliter la comparaison entre les deux types de données (orientation des axes cristallographique et magnétiques). ($\square$: K₁, $\triangle$: K₂ et $\circ$: K₃). Les enveloppes d'erreur n'apparaissent pas sur la figure parce qu'elles sont plus petites que les symboles des axes de l'ASM. L'échantillon A (LFE-76b) vient du site D₅ avec $K_v = 18.8 \times 10^{-6}$ [SI], B (LFW-43) vient de D₂ avec $K_v = 18.58 \times 10^{-6}$ [SI], C (LC-40) vient de FD₄ avec $K_v = 154.2 \times 10^{-6}$ [SI] et D (LFE-45) vient du site FD₈ avec $K_v = 45 \times 10^{-6}$ [SI]. K_v étant la susceptibilité magnétique volumique.

Afin de définir l'orientation moyenne de ces rubans, des statistiques d'orientation préférentielle de forme ont été faites sur des images MEB de dolomie ferrifère. Ces statistiques ont été réalisées en utilisant le programme SPO2003 (Launeau et Robin, 1996). Les résultats obtenus sont résumés sur les Figures 4.7C et D. Les statistiques faites sur quatre images prises en électrons rétrodiffusés et dans différents endroits de la lame montrent la même orientation. On observe une élongation moyenne ENE–WSW bien définie avec un facteur de forme R de 1,387 (Figure 4.7C). Des statistiques du "plus proche voisin" sont faites sur les reliques dolomitiques en utilisant le même programme. Celles-ci montrent un alignement suivant la direction ENE–WSW avec un paramètre de forme R de 1,11 (Figure 4.7D). On retrouve en microscopie à cathodoluminescence les même (Figure 4.7B et F).

Concernant la dolomie on remarque la présence de bandes de croissance autour des sections triangulaires des monocristaux de dolomite (i.e. les sections isotropes) (Figures 4.7E, F et G). Comme montré par les analyses ponctuelles du MEB, la différence d'intensité de gris entre les différentes bandes est due à une différence de composition chimique ; les zones grises claires et grises sombres sont respectivement riches en Fe et Mg. La différence de composition chimique est ainsi retrouvée à l'échelle des monocristaux de dolomite. Notons que la dolomie est également affectée par la métasomatose ferrifère, sauf que celle-ci s'y exprime de façon moins intense que dans la dolomie ferrifère. La variation de l'épaisseur des différentes bandes de croissance souligne une anisotropie des bandes de croissance liée à des facteurs externes (Cf. Chapitres 2 et 3).

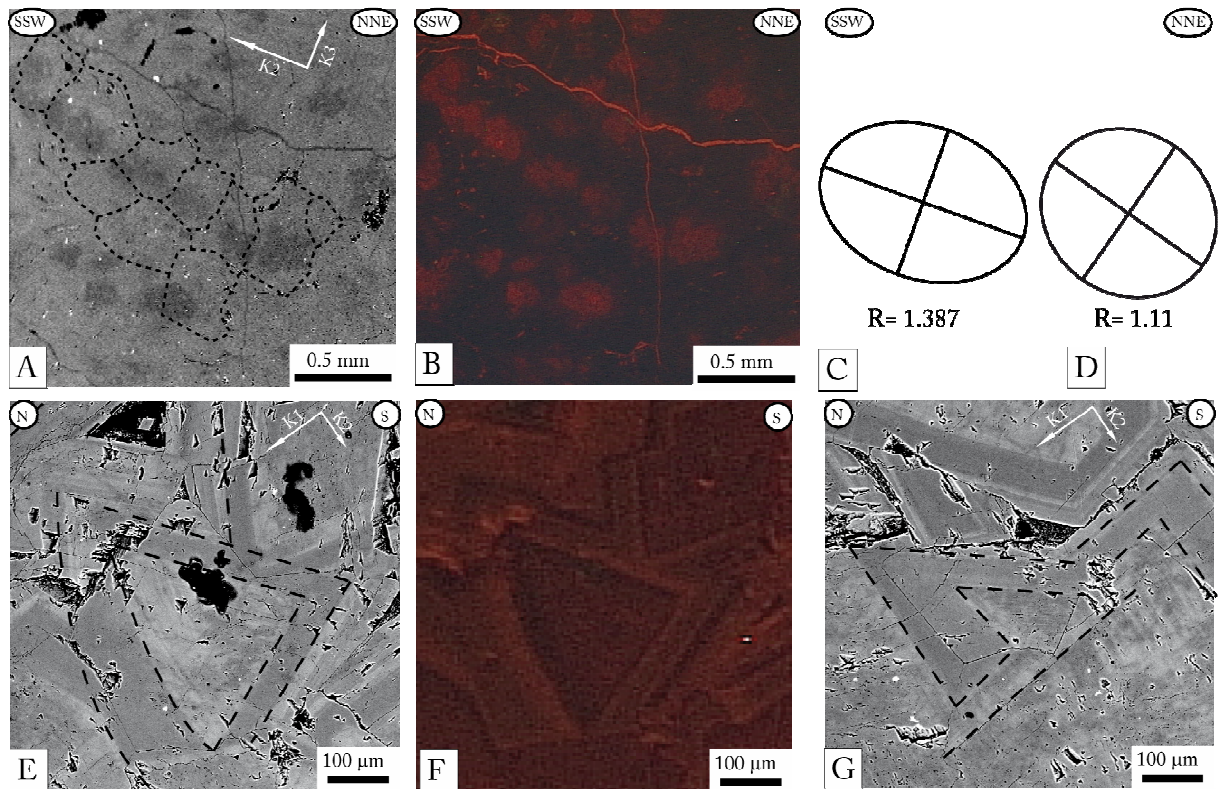


Figure 4. 7. A et B : Distribution du fer dans une lame de dolomie ferrière (LC-40). A est prise au MEB en électron rétrodiffusé et B en microscopie à cathodoluminescence. Sur A, les parties en gris sombre représentent les reliques de la roche dolomitique mère, alors que les zones en gris claires montrent les parties enrichies en fer lors de la métasomatose ferrière. Les traits en pointillés indiquent les limites des cristaux de dolomie ferrière. C : forme moyenne des reliques de dolomie (gris sombre en A). D : distance moyennes entre les "plus proches voisins" de ces reliques. C et D sont calculés en utilisant le programme SPO2003 de Launeau et Robin (1996). E, F et G : Bandes de croissance observées sur une lame de dolomie, (E et G) sont prises au MEB en électrons rétrodiffusés et (F) en microscopie à cathodoluminescence. Les tiretés délimitent les bandes de croissance. K_1 , K_2 et K_3 sont les semi-axes maximum, intermédiaire et minimum de susceptibilité magnétique.

4. Etude magnétique de l'encaissant des minéralisations

Trois cents vingt sept spécimens orientés ont été prélevés suivant quatre coupes dans les trois lithologies étudiés ; calcaire, dolomie et dolomie ferrière (Figure 4.2). Ces coupes sont localisées sur le flanc nord d'un anticlinal dont l'axe est orienté E-W. Le schéma d'échantillonnage choisi permet de comparer le signal magnétique entre la dolomie ferrière

minéralisée et où la circulation de fluides a eu lieu et son encaissant calcaréo-dolomitique, mais aussi de suivre la variation spatiale de la réponse magnétique pour chaque lithologie.

Les échantillons sont prélevés sur les affleurements à l'aide d'une foreuse à essence. Le principe consiste à forer des carottes de 3 à 6 cm de longueur dans la roche à l'aide d'un foret à diamant. Chaque carotte est ensuite orientée à l'aide d'une table d'orientation. On mesure grâce à cela la déclinaison, c'est-à-dire la direction par rapport au Nord, et l'inclinaison, angle par rapport à l'horizontale, d'une génératrice de l'échantillon. Des mesures solaires sont également faites pour corriger les effets d'agents magnétiques externes. Ultérieurement, les échantillons sont sciés à une taille conventionnelle (2,5 cm de diamètre et 2,2 cm de longueur) pour être mesurés. Afin d'avoir des statistiques fiables, au moins quatre échantillons par site ont été prélevés. Les méthodes d'échantillonnage et de mesure sont détaillées dans Bouchez (1997) et Tarling et Hrouda (1993).

4.1. Comportement magnétique des carbonates

Il est bien connu que la susceptibilité magnétique des carbonates est contrôlée par l'orientation de leurs axes cristallographiques (e.g. Nye, 1961). Les carbonates concernés par cette étude ont une symétrie trigonale et leur maille peut être définie par quatre axes cristallographiques ; trois axes coplanaires $\langle a \rangle$, $\langle b \rangle$ et $\langle t \rangle$ sont à 120 les uns des autres, et un quatrième axe $\langle c \rangle$ qui est perpendiculaire aux trois autres. Les trois premiers axes ont un même module différent de celui de l'axe $\langle c \rangle$ ($\langle a \rangle = \langle b \rangle = \langle t \rangle \neq \langle c \rangle$). L'axe $\langle c \rangle$ est parallèle à l'axe de symétrie d'ordre 3. Dans le cas d'un cristal de calcite « parfait » par exemple (parfait devant être compris ici, non seulement au sens cristallographique et chimique, mais également au sens de développement identique des faces cristallographiquement équivalentes), la susceptibilité magnétique absolue suivant l'axe $\langle c \rangle$ est supérieure à celles mesurées suivant les trois autres axes $\langle a \rangle$, $\langle b \rangle$ et $\langle t \rangle$; ceux-ci ayant la même valeur de susceptibilité ($K_c = -1.38 \times 10^{-5}$ [SI], $K_a = K_b = K_t = -1.24 \times 10^{-5}$ [SI], d'après le « International Critical Tables » ; Nye, 1961). De ce point de vue, et selon le principe de Neumann, la calcite et tous les autres cristaux "parfaits" de carbonates à symétrie trigonale sont isotropes vis-à-vis de la susceptibilité magnétique suivant leurs plans cristallographiques (0001), plan qui contient les axes $\langle a \rangle$, $\langle b \rangle$ et $\langle t \rangle$ et qui est perpendiculaire aux axes $\langle c \rangle$.

D'un autre côté, l'anisotropie de susceptibilité magnétique des carbonates a fait l'objet de nombreuses études (Owens et Rutter, 1978 ; Rochette, 1988 ; Hrouda, 2004 ; Schneider et

al., 2004 ; Schmidt et al., 2006). Il a été démontré que l'ASM des carbonates est contrôlée par l'orientation de leurs axes cristallographiques, par leur chimie ainsi que par l'alignement de leurs grains. Selon Schmidt et al. (2006), les axes $\langle c \rangle$ sont parallèles à l'axe K_3 de l'ASM (fabrique inverse) dans les carbonates pauvres en fer (il faut noter que K_1 , K_2 et K_3 sont ici classés selon leurs valeurs algébriques, selon la convention proposée par Hrouda (1982)). Ainsi, dans les carbonates à symétrie trigonale telle que la calcite ou la dolomie pure (les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sont diamagnétiques), les axes $\langle c \rangle$ sont parallèles à l'axe de plus faible valeur algébrique de susceptibilité. Concernant les carbonates riches en fer (Fe^{2+} est un cation paramagnétique) Schmidt et al. (2006) ont montré que les axes $\langle c \rangle$ sont plutôt parallèles à l'axe correspondant à la valeur maximale de susceptibilité (K_1) (fabrique normale). La comparaison entre goniométrie de texture et ASM (Figure 4.6) montre que ces relations entre cristallographie et ellipsoïde de susceptibilité magnétique sont bien respectées dans les échantillons étudiés. Dans la dolomie à faible teneur en fer, les axes $\langle c \rangle$ sont bien regroupés et parallèles à l'axe K_3 de l'ellipsoïde magnétique (Figures 4.6A et B). Inversement, dans la dolomie riche en fer, les axes $\langle c \rangle$ sont plutôt parallèles à l'axe K_1 (Figures 4.6C et D). Ce constat indique que la teneur en fer des carbonates contrôle leur susceptibilité magnétique ainsi que son anisotropie.

4.2. Identification du (des) minéral (aux) porteur (s) de la susceptibilité magnétique

En plus de l'observation microscope détaillée auparavant, cinq autres méthodes ont été utilisées pour définir la (les) phase(s) minérale(s) qui porte(nt) la susceptibilité magnétique de nos échantillons. Il s'agit de la susceptibilité magnétique volumique (l'appareil utilisé est un Kappabridge KLY-3S de AGICO), le thermomagnétisme (appareil CS-3 de AGICO pour chauffer et refroidir des poudres, couplé à un susceptomètre Kappabridge KLY-3S pour mesurer leur susceptibilité), l'Aimantation Rémanente Isotherme (communément connue sous le sigle IRM pour Isothermal Remanent Magnetization, l'appareil utilisé est un magnétomètre JR-5 de AGICO). Ces trois types de mesures ont été effectués au Laboratoire de Magnétisme des Roches (LMR) de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO). Des boucles d'hystérésis ont été également réalisées (magnétomètre à échantillon vibrant ou Vibrating Sample Magnetometer (VSM), les mesures ont été faites en utilisant le "Princeton Measurements Model 3900" de l'Université de l'Illinois du Sud aux Etats-Unis, le VMS du CEREGE à Aix-en-Provence, et l'inductomètre à électro-aimant de l'IPG de Paris). Nous avons également effectué des mesures d'Anisotropie d'Aimantation Rémanente (AAR

souvent connue en anglais sous "ARM" ou "Anisotropy of Remanent Magnetization"). L'appareil utilisé est un magnétomètre SQUID cryogénique 2G de l'Université de Montpellier).

4.2.1. Susceptibilité magnétique volumique des échantillons

La première technique permettant d'évaluer la teneur en minéraux magnétiques des échantillons est d'observer leur susceptibilité magnétique volumique. L'histogramme de la Figure 4.8 montre les intervalles de susceptibilité magnétique dominants pour chaque lithologie. Dans le calcaire, les valeurs de susceptibilité magnétique sont très faibles et négatives, ces échantillons contiennent principalement des minéraux diamagnétiques. Cependant, certains de ces échantillons ont une susceptibilité positive ce qui suggère la présence de faibles quantités de minéraux paramagnétiques et/ou ferromagnétiques (s.l.). Les échantillons de dolomie et de dolomie ferrifère montrent une susceptibilité positive et relativement plus forte, ces roches sont plutôt constituées de minéraux paramagnétiques avec probablement la présence de faibles quantités de minéraux ferromagnétiques (s.l.).

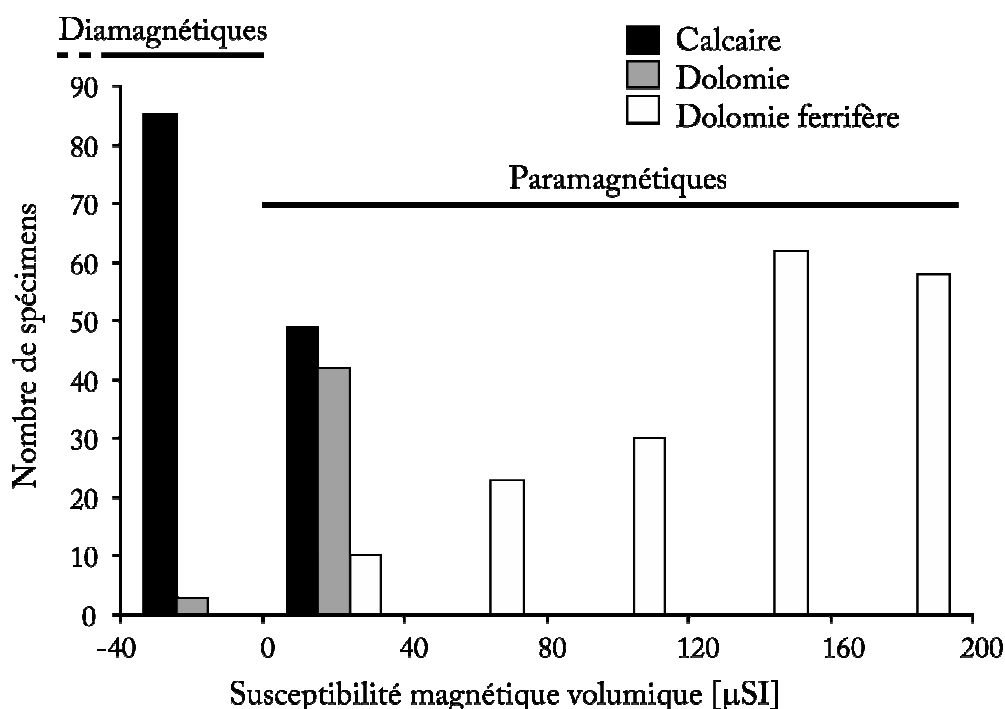


Figure 4. 8. Histogramme de susceptibilité magnétique des spécimens de chaque lithologie.

4.2.2. Thermomagnétisme

L'appareil utilisé est conçu pour faire des mesures sur des poudres de roches. Le principe de la méthode est le suivant : dans un composé ferromagnétique (s.l.), les moments magnétiques portés par les ions ou les atomes tendent à s'ordonner dans l'espace, mais cette tendance est contrecarrée par l'agitation thermique. Si cette dernière l'emporte, le composé devient paramagnétique. La température de Curie (T_c) est la température à laquelle s'effectue la transition entre ordres ferromagnétiques (s.l.) – paramagnétique. Cette température est caractéristique du minéral. Suivant une suggestion de Marfunin (1979), un tel comportement est dû, d'une part à la nature des liaisons au sein du groupe anionique carbonate, et d'autre part à l'orientation de ces groupes dans les carbonates. Les groupes anioniques CO_3^{2-} sont structurés de la façon suivante :

- (i) Le carbone est situé au centre d'un triangle équilatéral dont chacun des sommets est "décoré" par un oxygène ;
- (ii) Les orbitales périphériques du carbone comportent trois orbitales hybrides sp^2 et une orbitale p ;
- (iii) Entre chacune des orbitales sp^2 du carbone et une orbitale p de chacun des 3 oxygènes s'établit une liaison σ ;
- (iv) Une liaison π s'établit entre l'orbitale p du carbone et l'orbital p d'un des 3 oxygènes. Cette liaison peut exister avec n'importe quel oxygène. Il en résulte que les électrons π soient délocalisés à l'échelle du groupe anionique CO_3^{2-} . Du point de vue du comportement magnétique, chaque groupe carbonate peut être assimilé à une spire de courant à laquelle est associé un moment magnétique.

Les groupes carbonates étant coplanaires, et les plans contenant ces groupes sont perpendiculaires à l'axe $\langle c \rangle$. Sous l'action d'une sollicitation magnétique extérieure, les moments magnétiques associés à chaque groupe anionique CO_3^{2-} prendront une même orientation, parallèle à l'axe $\langle c \rangle$ et opposée au champ magnétique extérieur.

Le but de ces mesures thermomagnétiques est donc de suivre l'évolution de la susceptibilité magnétique des poudres en fonction de la température afin de repérer les différentes T_c et en déduire les différents minéraux composant la roche. Il faut noter qu'avec

l'appareillage dont on dispose, il n'est possible de détecter que phases minérales présentant un comportement ferromagnétique (s.l.) à la température ambiante. En effet, les minéraux dia- et paramagnétiques à température ambiante ont une T_c inférieure à 0°C, pour les repérer il faut procéder à des mesures thermomagnétiques à faible température (inférieure à 0°C). Les mesures se font en chauffant les poudres puis en les refroidissant ce qui permet de repérer d'éventuelles transformations minéralogiques pendant la chauffe (lorsque la courbe est irréversible). Un échantillon de chaque lithologie (calcaire, dolomie et dolomie ferrifère) a été broyé, et les mesures ont été réalisées pour quatre intervalles de température différents (40°C-150°C, 40°C-350°C, 40°C-500°C et 40°C-700°C). Le but de faire les mesures en plusieurs étapes est de repérer d'éventuelles transformations minéralogiques à basses températures.

Les courbes obtenues pour les trois échantillons sont représentées dans la Figure 4.9. On remarque que les courbes sont irréversibles (grand écart entre les courbes de chauffe et de refroidissement) même pour de faibles températures (350 °C), ce qui indique que la l'augmentation de la température provoque la transformation d'au moins une partie des phases minéralogiques constituant les échantillons. Cela complique l'interprétation des courbes puisqu'on n'a aucun moyen de définir la quantité des minéraux transformés.

Une augmentation de la susceptibilité magnétique (K) avec la température dans le calcaire (Figure 4.9A) et la dolomie (Figure 4.9B) est probablement due à une formation en oxydes de fer de certains minéraux. Par ailleurs, la diminution de K avec la température dans la dolomie ferrifère (Figure 4.9C) reflète la transformation d'oxydes de fer pour donner des phases minérales à faible K (Trincade et al., 2001 ; Henry et al., 2003). Dans le calcaire (Figure 4.9A), les courbes montrent deux températures de Curie, l'une à 490°C et l'autre vers 575°C ce qui correspond très probablement à un mélange de magnétite monodomaine et polydomaine (Dunlop et Özdemir, 1997). La courbe de refroidissement, quant à elle ne montre qu'une seule température de Curie de 575°C ce qui indique que l'une des magnétites s'est transformée pour ne donner au final qu'un seul type de magnétite. Concernant la dolomie (Figure 4.9B), une T_c de 480°C indique la présence probable de la magnétite polydomaine de petite taille. Cependant, les valeurs de K étant plus faibles lors du refroidissement que lors de la chauffe, au moins une partie de cette magnétite est donc transformée en un autre minéral peu ou pas susceptible, puisque la T_c n'a pas changée. Pour la dolomie ferrifère (Figure 4.9C), la transformation minéralogique est beaucoup plus marquée que dans les deux autres lithologies. Ainsi, on remarque que les valeurs initiales de K avoisinent les 7 [SI]/g, mais ces valeurs atteignent les 70 [SI]/g sur la courbe de

refroidissement. Sur la courbe représentant la dolomie ferrifère on note une diminution progressive de K jusqu'à environ 480°C où on a une chute marquant à priori la T_c de la magnétite polydomaine à grains très fins (Dunlop et Özdemir, 1997).

Il est par ailleurs évident que ces courbes thermomagnétiques sont difficiles à interpréter puisque des transformations minéralogiques apparaissent lors de la mesure. L'augmentation brutale de K lors de la chauffe montre qu'au moins une partie des minéraux ferromagnétiques est secondaire et résulte de la transformation d'autres phases minérales. Les mesures thermomagnétiques ne sont pas donc suffisantes pour définir le porteur de la susceptibilité magnétique. Par conséquent, d'autres techniques ont été employées.

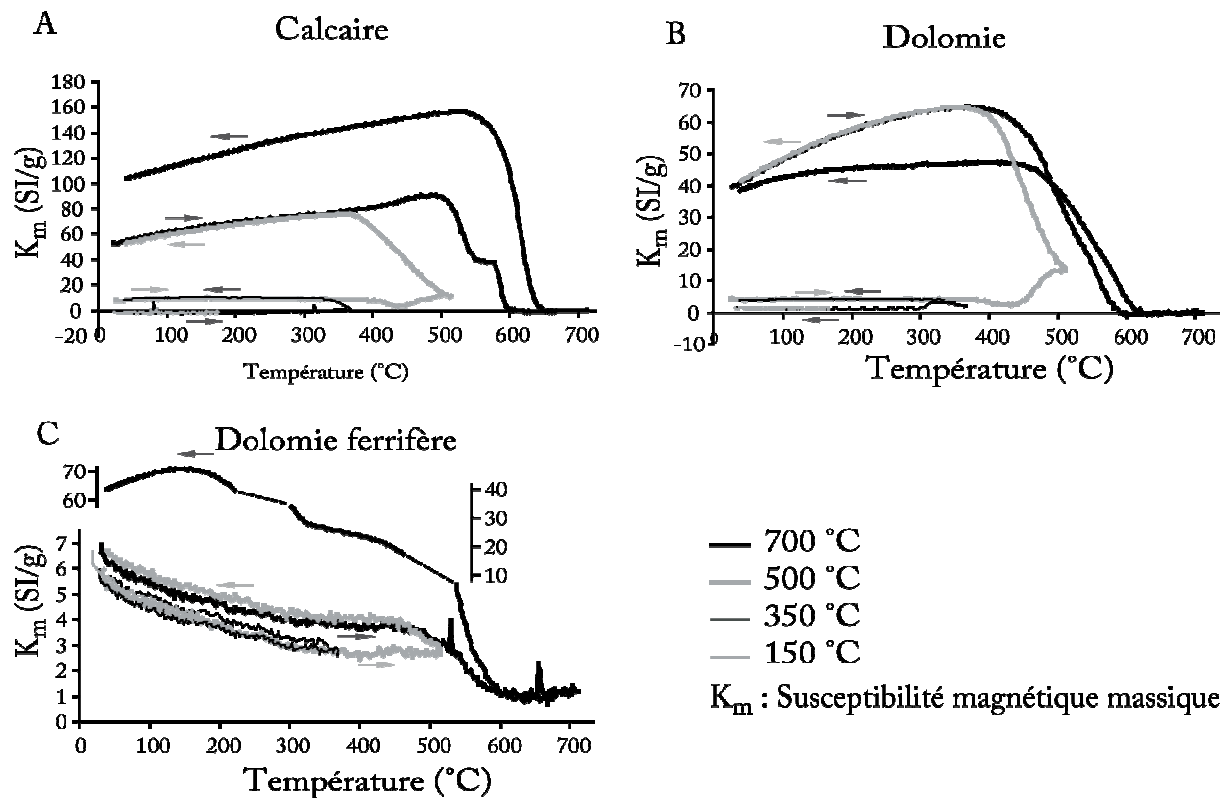


Figure 4. 9. Evolution de la susceptibilité magnétique massique K_m en fonction de la température dans le calcaire (A), la dolomie (B) et la dolomie ferrifère (C). Les flèches montrent le sens d'évolution de la température (chauffe ou refroidissement).

4.2.3. Aimantation Rémanente Isotherme (ARI)

Dans le but d'évaluer le type et la quantité de minéraux ferromagnétiques (s.l.) dans les trois lithologies étudiées, un spécimen de chacune de ces trois lithologies a été soumis à des champs magnétiques d'intensité croissante allant de 0 T (Rémanence Magnétique Naturelle ou NRM ; Natural Remanent Magnetization) à 1.5 T, en mesurant à chaque fois la rémanence magnétique qui persiste dans l'échantillon après suppression du champ. Comme pour le thermomagnétisme ce type de mesures s'adresse exclusivement à l'identification des minéraux ferromagnétiques (s.l.) puisque seules ces phases minérales sont susceptibles de posséder une rémanence magnétique. Les résultats sont résumés sur la Figure 4.10.

La courbe correspondant à l'échantillon de calcaire (Figure 4.10A) montre une saturation rapide et totale à 180 mT. Cette valeur de saturation indique la présence uniquement de minéraux ferromagnétique (s.l.) à faible coercivité correspondant ici à de la magnétite (Dunlop et Özdemir, 1997). Dans la dolomie (Figure 4.10B) et la dolomie ferrique (Figure 4.10C) on note, en plus de la composante à faible coercivité (la magnétite), une composante à forte coercivité montrée par une augmentation quasi linéaire de la rémanence magnétique en fonction du champ appliqué. Ce comportement magnétique illustre très probablement la présence de la goethite et/ou de l'hématite qui sont saturables à des valeurs de champs supérieures à 1.5 T (entre 3 et 5 T) (Dunlop et Özdemir, 1997). Toutefois, il faut noter que les valeurs de l'aimantation rémanente sont très faibles suggérant une faible quantité de minéraux ferromagnétiques (s.l.) dans l'ensemble des échantillons étudiés par l'ARI.

4.2.4. Mesures d'hystérésis

Les mesures d'hystérésis ont été faites sur des échantillons venant des mêmes sites que ceux étudiés par ARI. Comme cité dans l'introduction de cette partie, trois appareils différents ont été utilisés et ils donnent des résultats similaires, quelques uns de ces résultats sont données dans la Figure 4.10. Le principe des mesures d'hystérésis est d'appliquer un champ magnétique alternativement croissant puis décroissant à un échantillon, et de mesurer le moment magnétique résultant dans celui-ci (induit + rémanent). La relation entre ces deux grandeurs est tout simplement la susceptibilité magnétique K (Cf. relation 1.11).

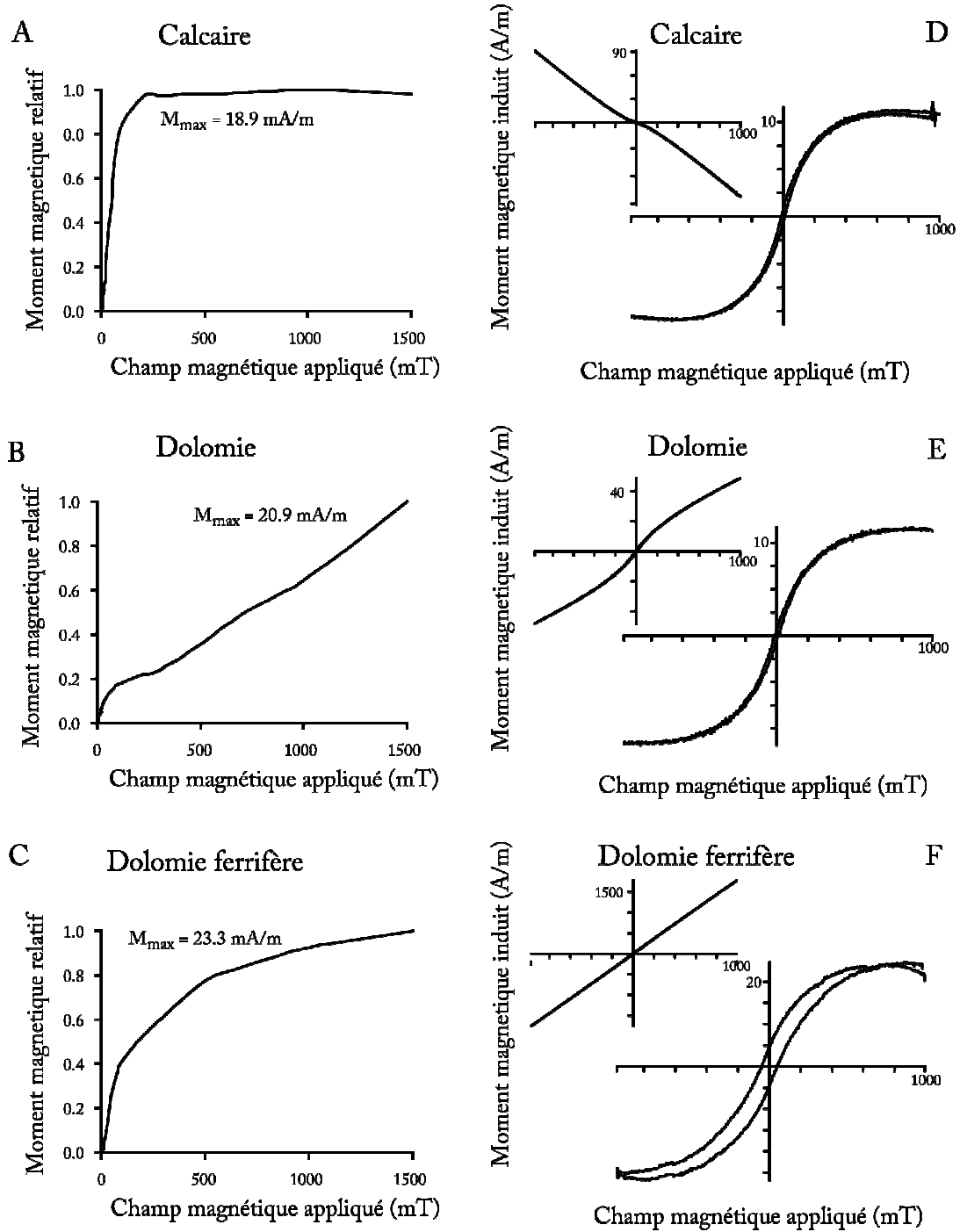


Figure 4. 10. Courbes d'Aimantation Rémanente Isotherme (ARI) pour le calcaire (A), la dolomie (B) et la dolomie ferrifère (C) ; et Boucles d'hystérésis pour le calcaire (D), la dolomie (E) et la dolomie ferrifère (F). Les courbes de gauche dans D, E et F représentent les boucles d'hystérésis brutes, et les courbes de droites sont obtenus après une correction permettant de soustraire les fractions dia- et paramagnétique. Les spécimens étudiés par l'ARI ont des susceptibilités magnétiques $K_v = -5.84 \times 10^{-6} [\text{SI}]$ pour le calcaire (spécimen LFW-6b, site C₃), $K_v = 14.47 \times 10^{-6} [\text{SI}]$ pour la dolomie (LFE-20, D₄) et

$K_v = 120 \times 10^{-6} [SI]$ pour la dolomie ferrifère (LFW-29, DF₂). Ceux mesurés par hystérésis ont $K_v = -4.46 \times 10^{-6} [SI]$ pour le calcaire (LFW-3, site C₃), $K_v = 6.20 \times 10^{-6} [SI]$ pour la dolomie (LFE-83b, D₅) et $K_v = 111 \times 10^{-6} [SI]$ pour la dolomie ferrifère (LFW-29, DF₂).

Les courbes d'hystérésis ne sont pas parfaitement linéaires pour les trois lithologies étudiées, et montrent une dominance des phases dia-, para- et antiferromagnétiques comparées aux phases ferrimagnétiques. La courbe représentant le calcaire montre une pente négative (courbe de gauche de la Figure 4.10D), K est donc négative et indique une dominance de la fraction diamagnétique dans le calcaire. La correction de la courbe d'hysteresis permettant de soustraire les fractions dia-, para- et antiferromagnétique montre la présence d'une petite quantité de magnétite (courbe de droite de la Figure 4.10D). Le porteur principal de K sont donc les minéraux diamagnétiques mélangés avec de faibles quantités de minéraux ferromagnétiques (s.l.) et peut-être paramagnétiques. La dolomie (Figure 4.10E) et la dolomie ferrifère (Figure 4.10F), quant à elles, montrent une pente positive, ce qui signifie que K est dans ces deux cas portée par un mélange de minéraux para- et ferromagnétiques (s.l.), et peut être diamagnétiques. La saturation définie sur ces courbes d'hystérésis est atteinte vers 500 à 600 mT. Vers 180 mT (saturation de la magnétite), on a environ 75% de saturation pour le calcaire (Figure 4.10D), 60% pour la dolomie (Figure 4.10E) et 55% pour la dolomie ferrifère (Figure 4.10F). Cela indique que la contribution des minéraux ferromagnétiques (s.l.) est un mélange entre des minéraux de faible et forte coercivité (magnétite et hématite/goethite, respectivement).

Bien que l'histogramme de distribution de la susceptibilité magnétique dans les échantillons étudiés (Figure 4.8) montre une dominance des minéraux dia- et paramagnétiques dans le calcaire et les dolomies, respectivement, des oxydes de fer ont cependant été observés en microscopie (Figure 4.4), et une contribution de minéraux ferromagnétiques (s.l.) a également été détectée par les mesures d'ARI (Figures 4.10A, B et C) et d'hystérésis (Figures 4.10D, E et F). Dans le calcaire, l'ARI montre que la seule contribution ferromagnétique (s.l.) à la susceptibilité magnétique est celle de la magnétite (Figure 4.10A). Pourtant, les boucles d'hystérésis suggèrent plutôt un mélange entre magnétite et hématite/goethite (Figure 4.10D). Dans la dolomie et la dolomie ferrifère, l'ARI (Figures 4.10B et C, respectivement) et les hystérésis (Figures 4.10E et F, respectivement) montrent également un mélange magnétite et hématite/goethite. Cependant, il est très difficile de déterminer la teneur exacte en chacun de

ces oxydes de fer dans nos échantillons, puisque la boucle globale d'hystérésis ne correspond pas à une simple somme des contributions de chacune des composantes (magnétite et hématite), car il y a une interaction entre la magnétite et l'hématite (Hejda et al., 1994). Néanmoins, les valeurs de M_{rs}/M_s (M_{rs} étant la rémanence magnétique après saturation et M_s le moment magnétique induit à saturation) dans la dolomie (0,043) et dans la dolomie ferrifère (0,19) montrent qu'il y a une dominance de la magnétite par rapport à la goethite et l'hématite (Peters et Thompson, 1998). Une estimation de la quantité de magnétique est toutefois possible en utilisant la valeur de la rémanence à saturation (M_{rs}). Ainsi, M_{rs} est proportionnelle à la concentration en magnétite. En considérant la valeur de M_{rs} de la magnétite, on peut en déduire sa teneur dans le calcaire, la dolomie et la dolomie ferrifère. Elle est respectivement inférieure à 2,1, 1,2 et 9,7 ppm. Considérant ces teneurs en oxydes de fer et tenant compte des valeurs de susceptibilité magnétique reportées dans la littérature (Rochette et al., 1992), la contribution de ces minéraux ferromagnétiques (s.l.) apparaît très faible. Cela est plus évident pour la dolomie ferrifère vu que la dolomite ferrifère a une susceptibilité magnétique plus forte que celle de la dolomite et la calcite. Ce point doit être éclairé par une comparaison entre l'ASM et l'AAR.

4.2.5. Anisotropie d'Aimantation Rémanente (AAR)

Les mélanges entre différentes phases magnétiques rend l'identification du minéral (aux) porteur (s) de la susceptibilité magnétique plus difficile. Des mesures d'AAR ont donc été faites sur un échantillon de chaque lithologie. Le principe de l'AAR est similaire à celui de l'ASM sauf que pour l'AAR on s'intéresse à l'orientation des vecteurs de la rémanence magnétique après suppression du champ appliqué, tandis que pour l'ASM on est intéressé par l'orientation du vecteur du moment magnétique induit par le champ externe. Les mesures ont été acquises en trois étapes ; (i) désaimantation des spécimens par un champ alternatif ($AF = 160$ mT), (ii) acquisition de l'AAR avec un champ direct polarisé de $250 \mu T$ (et $AF = 150$ mT) et (iii) mesure de l'AAR induite. Ces trois étapes sont répétées pour 9 positions différentes. Comme pour l'ASM, l'AAR est modélisée par un ellipsoïde. Sur la Figure 4.11 sont présentés les stéréogrammes montrant la relation entre les deux ellipsoïdes d'ASM et d'AAR. La dolomie montre une superposition quasi-parfaite entre les demi-axes des ellipsoïdes de susceptibilité et de rémanence magnétiques (Figure 4.11B), ce qui confirme que le porteur de la susceptibilité est un mélange entre les minéraux dia- para- et ferromagnétiques (s.l.) avec une dominance de ces derniers. Quant à la dolomie ferrifère, le stéréogramme

montre une grande différence entre l'ASM et l'AAR (Figure 4.11C), le porteur de la susceptibilité ne peut donc pas être un minéral ferromagnétique (s.l.), mais plutôt paramagnétique. Dans le calcaire les axes des ellipsoïdes de susceptibilité et de rémanence sont comparables et les enveloppes d'erreur de leurs axes se recoupent (Figure 4.11A). Cependant, cette relation est moins évidente que dans la dolomie, le porteur est très probablement un mélange entre des minéraux dia- et ferromagnétiques (s.l.), et peut être paramagnétiques.

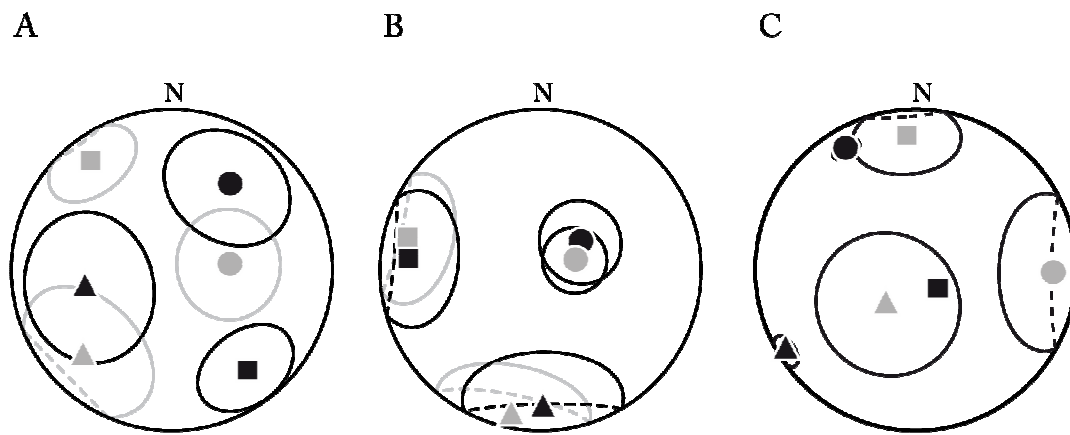


Figure 4. 11. Comparaison entre les axes principaux de l'ASM (noirs) et de l'AAR (gris) (■ : K_1 , ▲ : K_2 et ● : K_3). A. Calcaire, B. Dolomie et C. Dolomie ferrifère. Les ellipses représentent les intervalles de confiance à 95%. L'échantillon de calcaire (LFE-84b, site C_{10}), de dolomie (LFW-45, D_2) et de dolomie ferrifère (LFW-38a, DF_3) ont respectivement des susceptibilités magnétiques de -1.02×10^{-6} , 18.77×10^{-6} et -160.3×10^{-6} . La projection est faite en partie dans l'hémisphère inférieur (traits pleins) et en partie dans l'hémisphère supérieur (tiretés) après correction du pendage des couches.

4.2.6. Conclusion

Tenant compte des résultats des différentes techniques utilisées pour déterminer le porteur de la susceptibilité magnétiques dans les carbonates étudiés, on peut conclure que le porteur est un minéral paramagnétique (dolomite ferrifère) dans la dolomie ferrifère, et un mélange entre des oxydes de fer (essentiellement de la magnétite) et des carbonates dans le calcaire et la dolomie (calcite et dolomite, respectivement).

4.3. Fabrique magnétique

Après mesures de la susceptibilité magnétique pour chaque spécimen, les axes principaux de l'ellipsoïde de susceptibilité magnétiques ont été calculés par le programme SUSAR de AGICO et la moyenne des orientations de ces axes pour chaque site a été calculée par des "statistiques bivariées" (Henry et Le Goff, 1995).

4.3.1. Susceptibilité magnétique dans les matériaux diamagnétiques

Pour les minéraux diamagnétiques, Hrouda (2004) propose deux modèles pour expliquer le signal magnétique dans la quartzite/évaaporite et le marbre/calcaire. Il suggère l'utilisation des valeurs algébriques de axes (approche 1) pour projeter K_1 , K_2 et K_3 , et les valeurs absolues (approche 2) pour calculer le paramètre T dans le cas du marbre et du calcaire. La raison est que le T est, dans cette deuxième approche, calculé à partir de la distribution des axes $\langle c \rangle$ (contrairement au modèle de la quartzite/évaaporites qui propose l'usage d'un paramètre T calculé à partir des valeurs algébriques des axes (approche 1)). Dans ce cas là, T décrit plutôt la forme de l'ellipsoïde de l'ASM du mélange ferro-/paramagnétique (s.l.)). Nous avons donc utilisé dans ce travail la méthode la mieux adaptée aux carbonates, puisque le programme SUSAR utilise l'approche 1 pour projeter les axes de l'ASM et l'approche 2 pour calculer les paramètres associés.

4.3.2. Paramètre de forme T vs. degré d'anisotropie P'

Le Tableau 4.1 résume toutes les données ASM avec les principaux paramètres qui leur sont associés, et la Figure 4.12 montre les paramètres de forme T de chaque site en fonction des degrés d'anisotropie P' pour les trois lithologies étudiées. P' pour les spécimens diamagnétiques est calculé en utilisant les équations données dans la légende du Tableau 4.1.

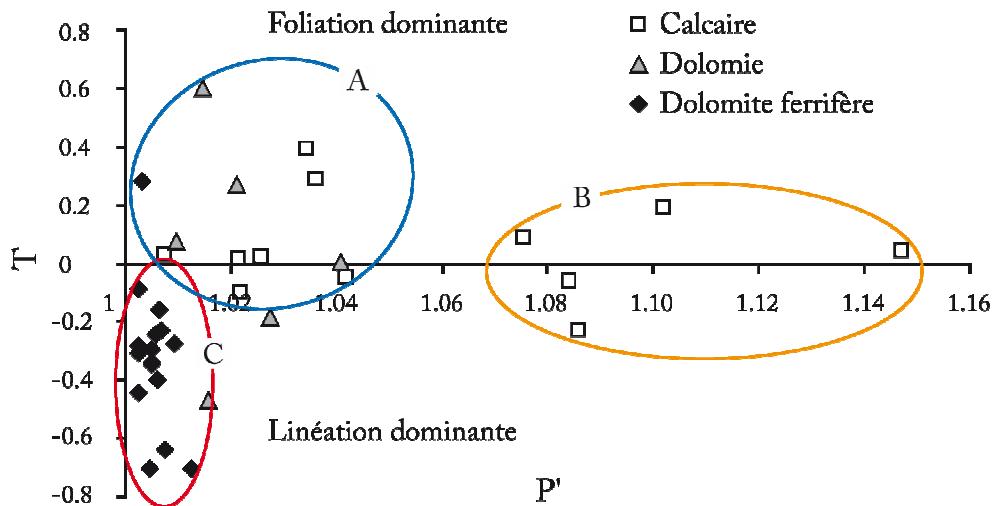


Figure 4. 12. Projection du paramètre de forme T en fonction du degré d'anisotropie P' .

Dans le calcaire, le paramètre de forme T est majoritairement positif ; l'ellipsoïde d'ASM adopte donc une forme en galette. Par ailleurs, un P' remarquablement élevé est observé (Tableau 4.1 et groupe A de la Figure 4.12). Cependant, ces valeurs "anormales" correspondent à un artefact introduit par un chevauchement entre les susceptibilités dia- et paramagnétiques. Hrouda (1986) avait montré par une étude ASM sur les quartzites, que l'interférence entre le dia- et le paramagnétisme peut modifier les mesures ASM et changer les valeurs du degré d'anisotropie P' pour certains intervalles de susceptibilité magnétique. Ce phénomène observé par Hrouda (1986) semble également affecter nos échantillons de calcaire comme le montre la Figure 4.13 où le paramètre P' est reporté en fonction de la susceptibilité volumique K_v . Ainsi, une forte augmentation de P' est observée lorsque K_v est très proche de 0. Les fortes valeurs de P' classiquement interprétés en termes de déformation mais, semblent dans notre cas, correspondre plutôt à l'artefact mentionné par Hrouda (1986). On peut donc conclure que le l'ASM du calcaire est caractérisée par une forme en galette de son ellipsoïde et une faible anisotropie.

Comme pour le calcaire, l'ellipsoïde de l'ASM de la dolomie est en forme de galette et le degré d'anisotropie P' y est aussi faible, ce qui suggère l'absence d'une déformation significative (Tableau 4.1 et groupe B de la Figure 12) (Tarling et Hrouda, 1993).

IV. Carbonates encaissant les minéralisations Zn-Pb de La Florida, Cantabrie, Espagne

Site	Lithologie	n	P'	T	K [μ SI]	K ₁		K ₂		K ₃	
						D (°)	I (°)	D (°)	I (°)	D (°)	I (°)
C ₁	C	12	1,022	- 0,098	- 4,5	269	3	168	75	358	13
C ₂	C	26	1,026	0,020	0,2	121	18	338	67	210	6
C ₃	C	14	1,084	- 0,062	0,8	296	14	54	61	204	29
C ₄	C	6	1,035	0,394	- 4,0	24	20	149	50	279	30
C ₅	C	5	1,021	0,019	- 4,6	21	18	121	17	249	63
C ₆	C	10	1,008	0,048	- 7,3	200	15	326	11	56	80
C ₇	C	14	1,147	0,040	- 1,5	123	39	265	45	16	20
C ₈	C	9	1,042	- 0,049	- 3,9	304	13	35	65	196	34
C ₉	C	10	1,086	- 0,231	1,2	314	10	45	20	195	66
C ₁₀	C	16	1,102	0,191	5,3	324	5	58	10	175	82
C ₁₁	C	5	1,076	0,085	5,9	137	55	359	31	252	11
C ₁₂	C	7	1,036	0,291	10,1	60	3	327	23	153	65
D ₁	D	9	1,027	- 0,192	6,0	187	75	12	13	99	5
D ₂	D	10	1,015	0,602	21,2	272	11	3	10	117	70
D ₃	D	7	1,041	0,005	11,1	264	53	48	20	138	28
D ₄	D	6	1,01	0,073	8,7	338	61	169	30	262	2
D ₅	D	9	1,021	0,232	8,5	115	3	182	53	7	39
D ₆	D	5	1,016	- 0,472	17,7	186	47	303	18	47	27
DF ₁	DF	11	1,006	- 0,245	139,4	263	85	179	6	93	7
DF ₂	DF	6	1,005	- 0,294	122,6	105	69	210	1	309	17
DF ₃	DF	11	1,007	- 0,640	154	93	72	218	9	314	18
DF ₄	DF	17	1,006	- 0,402	107,4	105	66	233	13	329	16
DF ₅	DF	11	1,012	- 0,704	158,7	70	62	186	11	280	23
DF ₆	DF	8	1,002	- 0,282	129,1	88	67	266	16	354	3
DF ₇	DF	6	1,003	- 0,446	112,1	82	78	318	2	227	2
DF ₈	DF	6	1,005	- 0,342	78,7	10	85	218	4	127	3
DF ₉	DF	9	1,003	- 0,087	140,4	180	80	42	5	312	11
DF ₁₀	DF	4	1,005	- 0,337	81,4	66	48	215	35	317	16
DF ₁₁	DF	11	1,002	- 0,308	139,2	82	50	329	8	213	28
DF ₁₂	DF	27	1,007	- 0,233	82,8	80	79	305	9	184	9
DF ₁₃	DF	4	1,005	- 0,704	84,7	235	68	66	15	156	0
DF ₁₄	DF	5	1,009	- 0,276	159,0	184	84	5	11	276	2
DF ₁₅	DF	5	1,007	- 0,160	146,3	206	81	8	6	99	3
DF ₁₆	DF	6	1,003	0,285	52,2	18	9	189	81	289	2

Tableau 4. 1. Données ASM et leurs paramètres associés. C : calcaire, D : dolomite, DF : dolomie ferrière, n : nombre de spécimens, P' : degré d'anisotropie, T : paramètre de forme, K_v : susceptibilité magnétique volumique, D : déclinaison, I : inclinaison, K₁, K₂ et K₃

sont respectivement les axes maximal, intermédiaire et minimal de susceptibilité magnétique.

$$P' = \exp\left\{2\left[(\ln k_1 - \ln k_m)^2 + (\ln k_2 - \ln k_m)^2 + (\ln k_3 - \ln k_m)^2\right]\right\}^{1/2}; \ln k_m = (\ln k_1 + \ln k_2 + \ln k_3)/3$$

$$P' = \exp\left\{2/9\left[(\ln(k_1/k_2) + \ln(k_1/k_3))^2 + (\ln(k_2/k_1) + \ln(k_2/k_3))^2 + (\ln(k_3/k_1) + \ln(k_3/k_2))^2\right]\right\}^{1/2}$$

$$T = [2 \ln(k_2/k_3) / \ln(k_1/k_2)] - 1$$

Contrairement aux deux lithologies précédentes (calcaire et dolomie) les ellipsoïdes de l'ASM de la dolomie ferrifère montrent un degré d'anisotropie P' très faible et un paramètre de forme T négatif, ce qui veut dire que dans la dolomie ferrifère, la fabrique magnétique est dominée par une texture linéaire. (Tableau 4.1 et groupe C de la Figure 4.12) (Tarling et Hrouda, 1993). Cette forme en cigare de l'ellipsoïde de l'ASM semble être héritée de la métasomatose ferrifère, car ce processus apparaît comme le principal facteur qui permettrait de marquer la différence entre la fabrique magnétique de la dolomie ferrifère abritant les minéralisations et l'encaissant calcaire ou dolomitique.

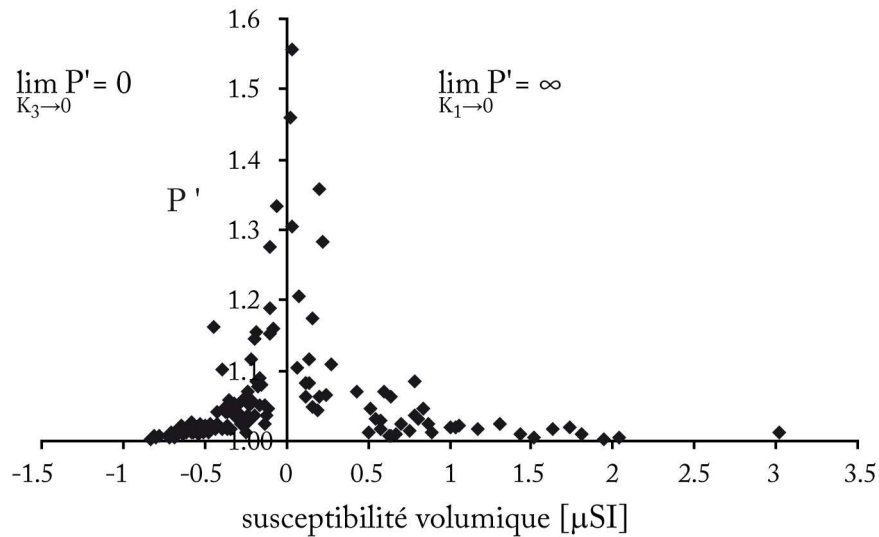


Figure 4. 13. Degré d'anisotropie P' en fonction de la susceptibilité magnétique volumique K_v pour le calcaire.

4.3.3. Projection des axes principaux de l'ellipsoïde de l'ASM

Les Figures 4.14 et 4.15 présentent les projections stéréographiques des ellipsoïdes de l'ASM après correction des pendages pour la dolomie ferrifère (Figure 4.14) et l'encaissant calcaire et dolomitique (Figure 4.15). Dans la dolomie ferrifère la linéation magnétique est bien dessinée et est principalement dans une position verticale (e.g. Figure 4.14a, h et m), à l'exception du site DF₁₆ qui montre plutôt une linéation horizontale (Figure 4.14p) et une surprenante valeur positive du paramètre de forme T. Contrairement à la dolomie ferrifère, tous les sites de calcaire ont une linéation magnétique horizontale à direction NW–SE dominante (e.g. Figure 4.15b, c et j). Cette linéation est cohérente avec la direction de transport des sédiments dans le bassin, mentionnée auparavant (Cf. § 2.5). La linéation horizontale et la forme en galette de l'ellipsoïde de l'ASM suggèrent une fabrique sédimentaire dans le calcaire. Concernant la dolomie, le signal magnétique est plus compliqué, la fabrique magnétique est dispersée et semble être intermédiaire entre la fabrique du calcaire et celle de la dolomie ferrifère. Cela peut être dû au mélange entre les susceptibilités magnétiques des phases para- et ferromagnétiques (s.l.) ; les résultats observés dépendraient donc de la teneur en minéraux ferromagnétiques (s.l.) des échantillons étudiés.

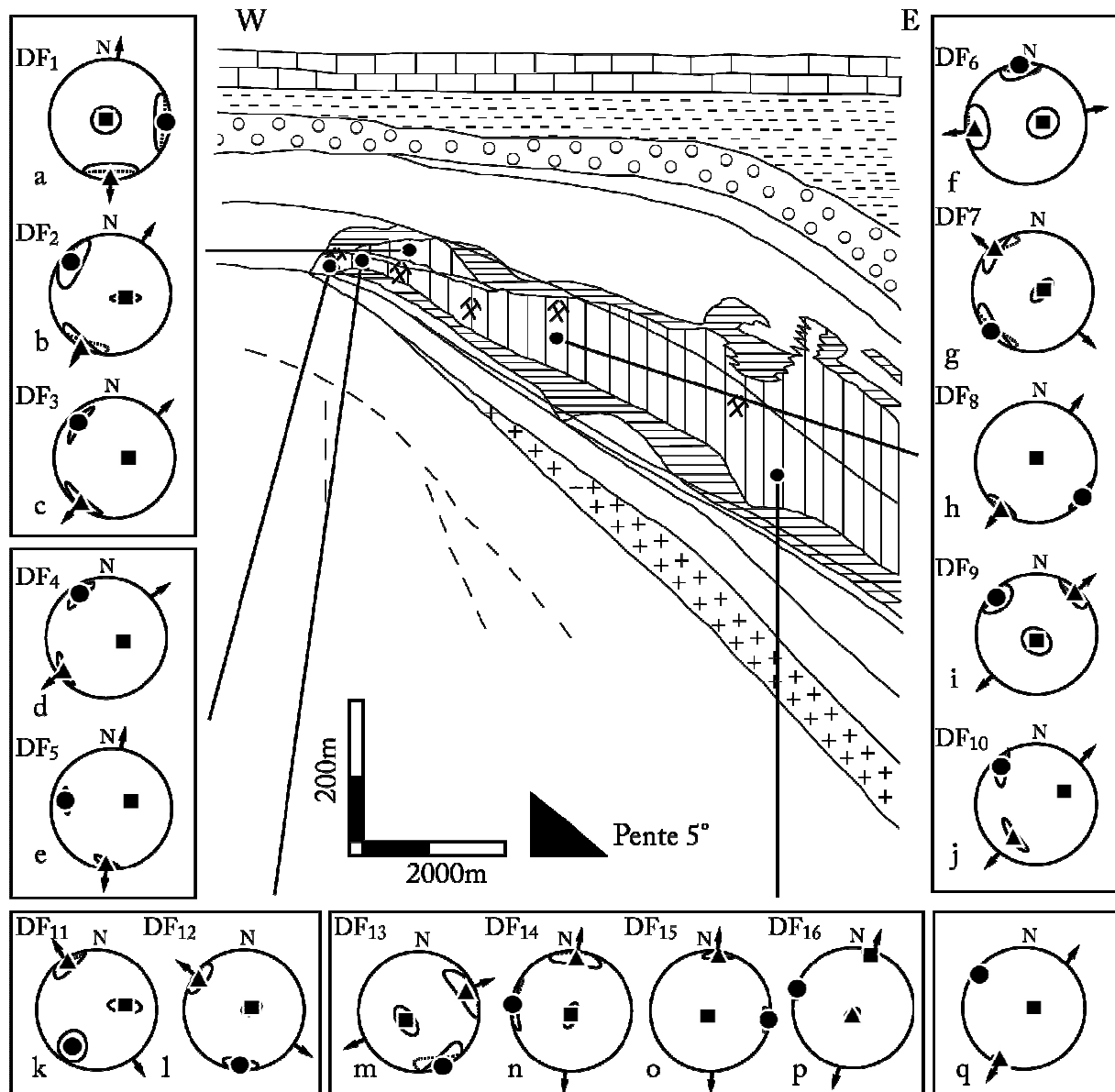


Figure 4. 14. Projections stéréographiques des directions principales de l'ellipsoïde de l'ASM pour la dolomie ferrière. Les ellipses représentent les intervalles de confiance à 95%. (■ : K_1 , ▲ : K_2 et ● : K_3). La projection est faite dans l'hémisphère inférieur. Le stéréogramme q montre la projection de la moyenne de tous les sites de dolomie ferrière.

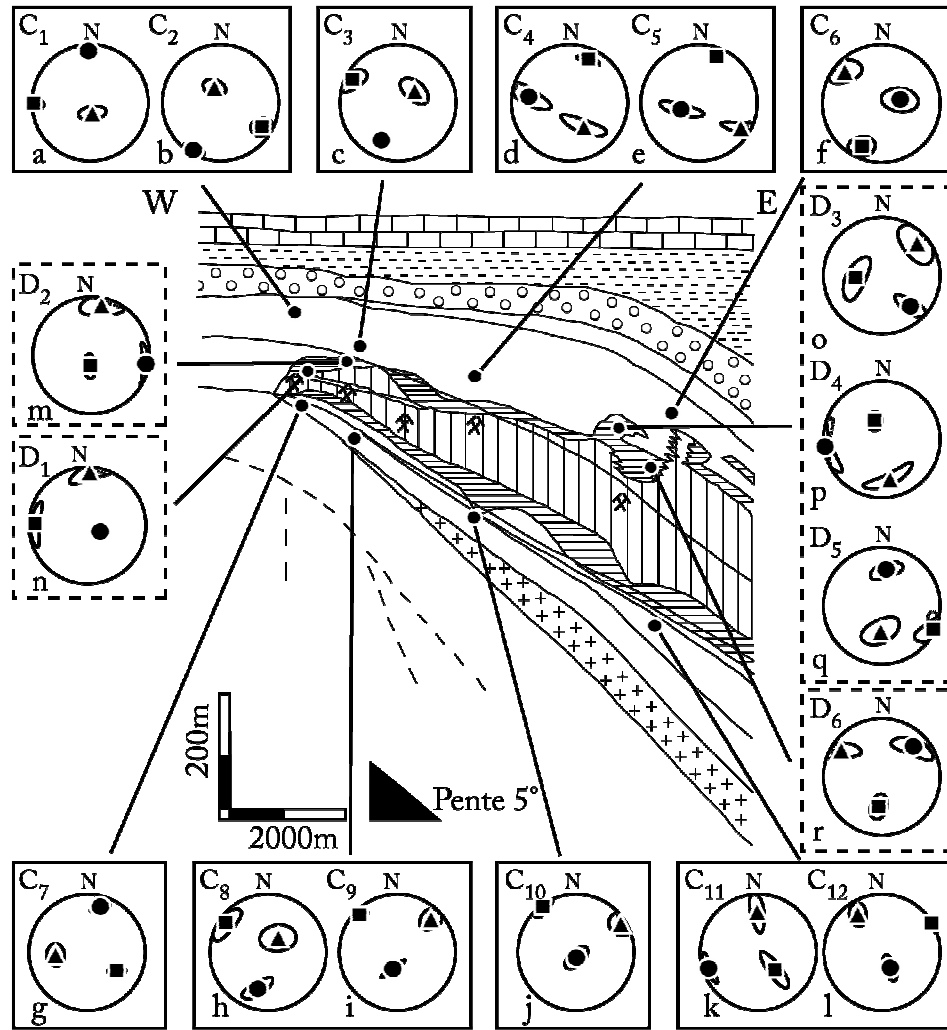


Figure 4. 15. Projections stéréographiques des directions principales de l'ellipsoïde de l'ASM pour le calcaire (C) et la dolomie (D). Les ellipses représentent les intervalles de confiance à 95%. (■ : K_1 , ▲ : K_2 et ● : K_3). La projection est faite dans l'hémisphère inférieur.

4.4. Discussion des résultats

Le signal ASM montre une grande différence entre la dolomie ferrifère qui abrite les minéralisations à Pb-Zn et l'encaissant stérile calcaire et dolomitique. Deux fabriques magnétiques sont donc distinguables et qui correspondent chacune à un processus génétique différent : sédimentaire et métasomatique.

4.4.1. Fabrique sédimentaire

La fabrique sédimentaire est observée dans le calcaire malgré le signal magnétique complexe dû au mélange de porteurs de la susceptibilité entre les phases dia- et

ferromagnétiques (s.l.) (Figure 4.11A). Cette fabrique est caractérisée par une forme en galette de l'ellipsoïde de susceptibilité magnétique (groupe A de la Figure 4.12) et une linéation magnétique horizontale (e.g. Figures 4.15b, h et j). Cependant, six des sites étudiés dans le calcaire présentent une linéation magnétique bien orientée NW–SE (e.g. Figures 4.15c et i). Cette direction apparaît cohérente avec celle (N110) observée sur le terrain (Cf. § 2.5). Cette fabrique reflète donc la direction de transport des sédiments vers le bassin (Figure 1.17).

Dans la dolomie, l'influence de la circulation de fluides est reflétée par les bandes de croissances anisotropes observées en microscopie électronique et en cathodoluminescence (Figures 4.7E, F et G). Cependant, le signal magnétique est difficile à interpréter à cause du mélange entre phases para- et ferromagnétique (s.l.) et surtout à cause de la variation d'un échantillon à l'autre de la teneur en minéraux ferromagnétiques (s.l.) comme l'ont révélées les études d'ARI, d'hystérésis et d'AAR (Figures 4.10B et E, et 3.11B, respectivement). La fabrique magnétique dans la dolomie semble être un mélange entre la fabrique sédimentaire du calcaire et la fabrique métasomatique de la dolomie ferrière.

4.4.2. Fabrique liée à la métasomatose ferrière

Comme discuté dans le paragraphe 4.1, la valeur absolue de la susceptibilité magnétique dans les carbonates est importante suivant l'axe $\langle c \rangle$ et relativement faible dans le plan (0001) perpendiculaire (contenant les axes $\langle a \rangle$, $\langle b \rangle$ et $\langle t \rangle$). Ainsi, la comparaison entre les analyses de goniométrie de texture et les résultats ASM permet de bien définir la relation entre les axes cristallographiques et les axes de l'ellipsoïde de l'ASM. Dans la dolomie ferrière, les axes $\langle c \rangle$ sont parallèles à l'axe K_1 (grand axe de l'ellipsoïde de l'ASM) (Figures 4.6C et D) avec une position verticale (e.g. Figures 4.14c, g et o). La brisure de symétrie causée par la croissance anisotrope des cristaux de dolomite ferrière et qui est due à la circulation du fluide métasomatique et est enregistrés par le plan "isotrope" (0001) (Figure 4.16). Seul un site ne montre pas la même fabrique magnétique, celui-ci est caractérisé par une linéation magnétique horizontale (Figure 4.14p). Ce site est aussi le seul à avoir un ellipsoïde d'ASM en forme de galette. Ceci est probablement dû au mélange entre minéraux para- et ferromagnétiques (s.l.) et peut être aussi diamagnétiques.

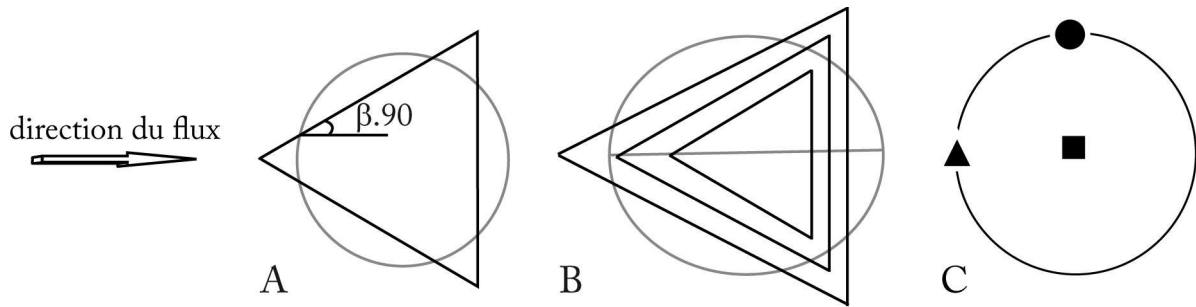


Figure 4. 16. A et B. Reconstruction schématique de la croissance d'un carbonate (calcite) dans un fluide en mouvement, les sections sont perpendiculaires à l'axe $\langle c \rangle$ (dans le plan (0001)) (Sizaret et al., 2006b). A. forme initiale isotrope, B. le flux est parallèle au plan de symétrie du cristal. C. Correspondance entre l'axe d'élongation provoqué par la circulation du fluide et l'axe K_2 de l'ellipsoïde de l'ASM dans une dolomite ferrique, K_1 étant parallèle aux axes $\langle c \rangle$. (■ : K_1 , ▲ : K_2 et ● : K_3).

A une échelle millimétrique, deux zones différentes ont été observées par microscopie électronique et à cathodoluminescence : des zones grises-sombres qui correspondent à la relique de la roche mère dolomitique, et d'autres grises-claires qui indiquent un enrichissement en fer (Cf. Barbanson et al., 1983). Cette différence de composition reflète un flux chimique qui a causé la transformation de grandes parties de dolomie en dolomie ferrique. Les zonations sous formes de rubans ont une direction bien définie par les statistiques d'orientation préférentielle de forme : leur orientation est parallèle à l'axe K_2 (axe intermédiaire de l'ellipsoïde de l'ASM) (Figure 4.7C). Les statistiques du "plus proche voisin" montrent également une orientation similaire (Figure 4.7D). L'axe K_2 nous donne alors la direction du fluide métasomatique (e.g. Figures 4.15d et h), le K_1 reflétant alors les axes $\langle c \rangle$.

Tenant compte de l'analyse texturale et de l'ASM on peut distinguer deux directions différentes ; (i) une direction NE–SW dominante interprétée comme étant la direction globale du flux (e.g. Figures 4.14c, d et h), et (ii) une direction NW–SE qui correspondrait aux sinuosités du trajet parcouru par le fluide (e.g. Figures 4.14g et k). Par ailleurs, La direction principale (NE–SW) est statistiquement largement dominante lorsqu'on projette toutes les données de la dolomie ferrique dans le même stéréogramme (Figure 4.14q). Les données ASM permettent donc de retracer les paléocirculations de fluides.

La direction principale de circulation de fluide NE–SW obtenue lors de cette étude peut être interprétée comme étant la conséquence des processus métasomatiques probablement liés aux diapirs situés au NE du district minier de La Florida (Figures 4.1 et 3.17). D'un autre côté, des études précédentes ont montrées une relation spatiale et temporelle entre ces diapirs et les minéralisations de La Florida (Barbanson et al., 1983 ; Barbanson et Touray, 1987 ; Barbanson, 1993 ; Grandia et al., 2003). Nous considérons donc que ce flux est responsable de la métasomatose des carbonates urgoniens. De plus, les minéralisations étant associées dans le temps et dans l'espace à la dolomie ferrière, nous concluons que la direction NE–SW correspond à celle du fluide minéralisateur. Le bloc-diagramme de la Figure 4.17 représente une compilation des résultats de l'étude ASM et des observations géologiques.

5. Conclusion

La direction des fluides métasomatiques peut être retracée par l'utilisation de la fabrique magnétique. Cependant, l'interprétation des données ASM dans les carbonates nécessite une bonne connaissance de la minéralogie magnétique des roches étudiées, ainsi qu'un approfondissement de la correspondance entre les axes principaux de l'ellipsoïde de l'ASM et les axes cristallographiques des phases minéralogiques porteuses de la susceptibilité magnétique. L'analyse texturale est donc cruciale pour interpréter correctement le signal magnétique résultant d'une circulation de fluide.

Couplée avec la goniométrie de texture et les observations microscopiques ainsi que les statistiques d'orientation préférentielle de forme, la fabrique magnétique montre une grande différence entre la dolomie ferrière, encaissant immédiat de la minéralisation à Zn–Pb, et l'encaissant stérile calcaire et dolomitique. Une elongation suivant la direction NE–SW est ainsi déduite à partir de l'axe K_2 de l'ellipsoïde de l'ASM de la dolomie ferrière. Elle est interprétée comme étant la direction de migration du fluide minéralisateur dans les carbonates urgoniens étudiés. Cette étude régionale améliore la compréhension des processus métasomatiques dans le district minier de la Florida. Le couplage entre l'étude texturale et l'ASM s'est donc révélé comme un outil puissant de traçage des paléocirculations des fluides métasomatiques à l'échelle régionale, et ce même à des faibles valeurs de susceptibilité magnétique comme c'est le cas des carbonates. Ce nouvel outil peut ainsi être très utile dans les prospections minières, surtout qu'il présente un double avantage par rapport aux techniques d'exploration classiques : il est rapide et peut être utilisable à des échelles assez importantes.

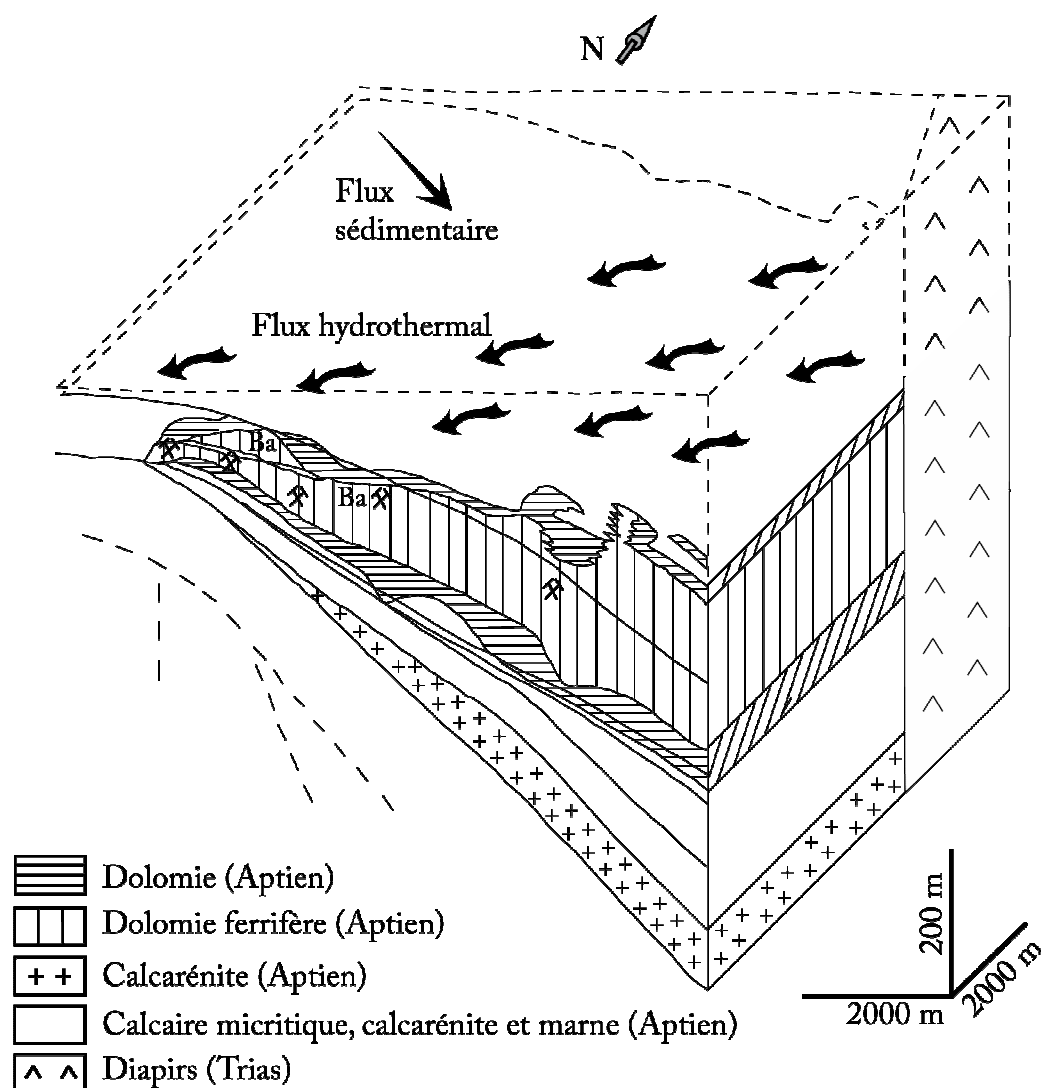


Figure 4. 17. Bloc-diagramme montrant les principales directions de circulation du fluide minéralisateur, ainsi que la direction de transport des sédiments déduites des résultats de la présente étude.

**V. CADRE GEOLOGIQUE DES CHAPEAUX DE FER DE LA CEINTURE
PYRITEUSE SUD IBERIQUE (CPSI)**

1. Généralités

Située au Sud-Ouest de la Péninsule Ibérique, la Ceinture Pyriteuse Sud Ibérique (CPSI) est l'une des provinces métallogéniques les plus importantes au monde. En effet, longue de 250 km et large de 50 à 70 km, la CPSI abrite plus de 1600 millions de tonnes (Mt) de sulfures massifs et environ 250 Mt remplissant les stockwerks (Tornos, 2006) ; ces sulfures sont concentrés dans plus de 80 gisements. La province abrite 14,6 Mt de Cuivre (Cu), 13 Mt de Plomb (Pb), 34,9 Mt de Zinc (Zn), 46000 tonnes d'argent (Ag) et 880 tonnes d'or (Au) (Leistel et al., 1998c).

Les travaux miniers dans la CPSI datent de très longtemps, ils ont débuté à l'époque du Chalcolithique (3000 ans av. J-C.) et ils ont continué à travers plusieurs périodes et particulièrement pendant l'époque Romaine. Pendant le XIX^{ème} siècle, l'exploitation des corps minéralisés de la CPSI s'est intensifiée, principalement dans les mines à ciel ouvert telles que Río Tinto, Tharsis ou encore La Zarza. La majorité de ces mines ont été exploitées pour la pyrite, leur potentiel polymétallique étant redécouvert plus tard. La découverte en 1977 du gisement caché de Nevès–Corvo au Portugal (riche en Cu, Sn et Zn) a relancé l'exploration dans la CPSI et a conduit à plusieurs autres découvertes. Dans les années 90, les études géophysiques et notamment gravimétriques ont permis la découverte des gisements de Las Majadas, Castiellejitos, Las Cruces et Lagoa Salgada.

Le fait que la pyrite ne soit plus utilisée comme matière première pour la fabrication de l'acide sulfurique, et la pauvreté en métaux de base des corps minéralisés, ont conduit à la fermeture d'une grande majorité des mines de la CPSI. Aujourd'hui on n'exploite plus que le gisement d'Aznalcólar en Espagne et Nevès–Corvo au Portugal. Ces fermetures ont laissé derrière elles des puits non protégés ainsi que les rejets de l'exploitation. En outre dans presque toutes les mines abandonnées, des drainages acides sont observés avec une influence négative directe sur les eaux de surfaces ou souterraines. Cependant, la relance de l'exploration par des méthodes géophysiques a permis récemment de découvrir de nouveaux corps minéralisés, notamment sous des couvertures récentes ou encore sous des corps minéralisés comme à La Zarza où a été découvert un amas sous l'amas déjà exploité, ce qui permettra très probablement la reprise de l'exploitation d'anciennes mines de la CPSI.

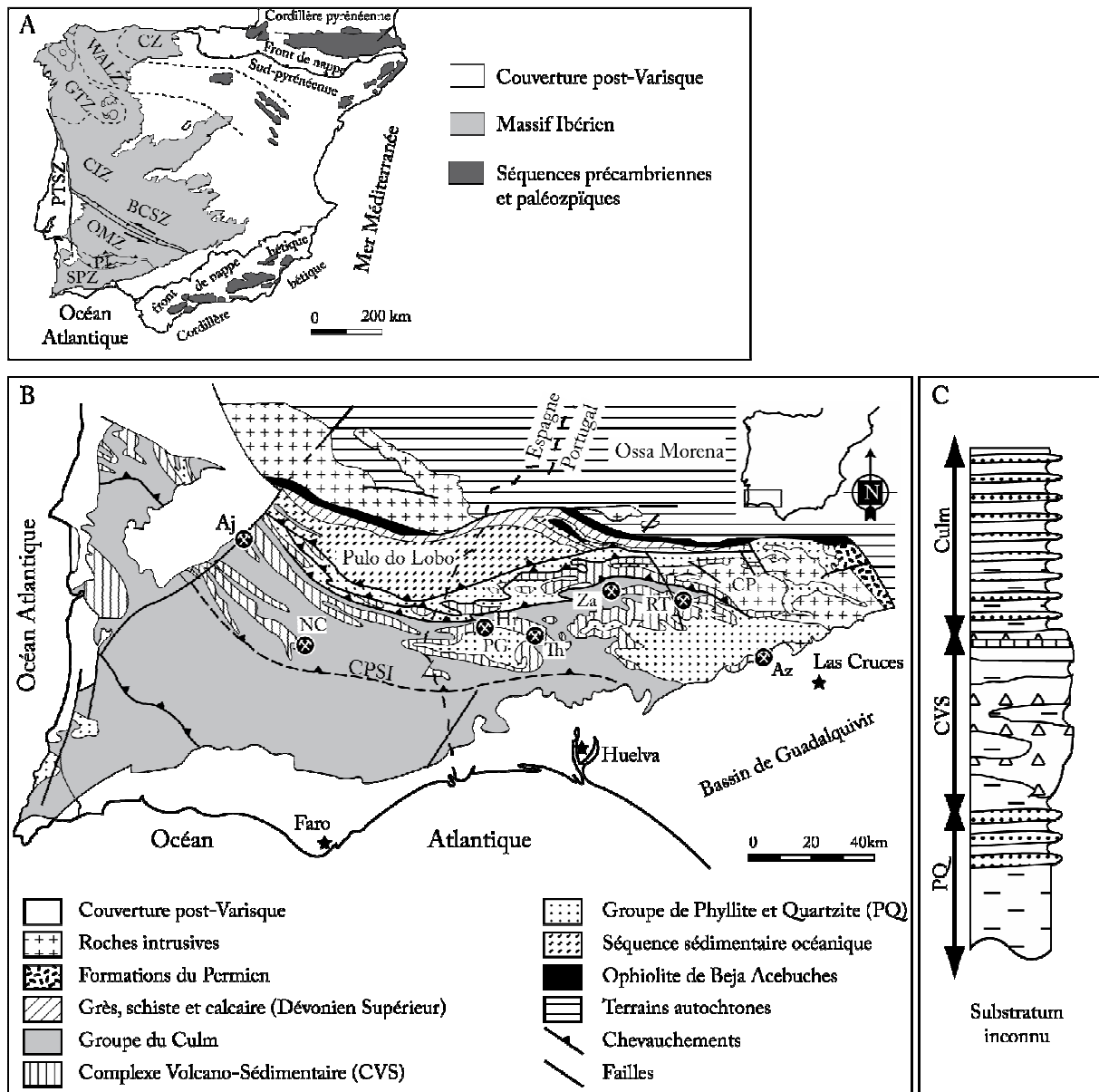


Figure 5. 1. A. Carte géologique simplifiée de la ceinture hercynienne de l'Ibérie (Quesada et al., 1991). B. Carte géologique simplifiée de la Zone Sud Portugaise (Quesada et al., 1991). C. Succession stratigraphique des trois formations principales de la CPSI (Tornos, 2006, 2008) Aj : Aljustrel, Az : Aznalcollar, CP : Pluton de Campofrio, CPSI : Ceinture Pyriteuse Sud Ibérique, Hr : Herreras, NC : Nevès-Corvo, PG : anticlinal de Puebla de Guzman, RT : Río Tinto, Th : Tharsis, Za : La Zarza, CVS : Complexe volcano-Sédimentaire, PQ : groupe des Phyllites et quartzites. CZ: Cantabrian Zone; WALZ: West Asturian-Leonese Zone; GTZ: Galicia Tras-os-Montes Zone; CIZ: Central Iberian Zone; BCSZ: Badajoz-Córdoba Shear Zone; OMZ: Ossa-Morena Zone; PTSZ: Porto Tomar Shear Zone; PL: Pulo do Lobo; SPZ: South Portuguese Zone.

2. Géologie générale et métallogénie de la CPSI

Le Massif Ibérique, partie méridionale de la chaîne Varisque Ouest Européenne, est composé de six (Lotze, 1945) ou cinq domaines (Julivert, 1974 ; Robardet, 1976), subdivision qui a été faite sur des critères magmatiques, stratigraphiques et structuraux. Il est constitué dans son extrémité septentrionale par La Zone Cantabrique et par La Zone Sud Portugaise (ZSP) dans sa partie méridionale (Figure 5.1A). Ce massif affleurant dans la Péninsule Ibérique est géographiquement représenté dans les deux pays de l'Europe de l'Ouest : l'Espagne et le Portugal. Il est limité au Nord par le golfe de Gascogne, au Nord-Est par la chaîne des Pyrénées, à l'Est par le bassin de l'Ebre, au Sud par la Mer Méditerranée et à l'Ouest par l'Océan Atlantique.

La Zone Sud Portugaise est constituée de trois principaux domaines dans le secteur espagnol de la province, qui sont du Nord vers le Sud : (i) le complexe ophiolitique de Baja-Acebuches, (ii) l'antiforme de Pulo do Lobo et (iii) la Ceinture Pyriteuse Sud Ibérique (CPSI) (Figure 5.1B). Dans sa partie portugaise, on trouve les séries flyschoides du Baixo Alentejo et le domaine Sud Portugais. Dans cette étude, on s'intéressera plutôt à la partie méridionale du secteur espagnol de la ZSP, à savoir la Ceinture Pyriteuse Sud Ibérique.

2.1. Stratigraphie de la CPSI

La succession stratigraphique de la CPSI est relativement simple ; elle est constituée dans sa majeure partie par la superposition de trois unités principales dévono-carbonifères dont le substratum est inconnu (Figure 5.1C). Elles sont de la plus ancienne à la plus jeune : (i) le groupe des Phyllites et Quartzites (PQ), (ii) le Complexe Volcano-Sédimentaire (CVS) abritant les amas sulfurés polymétalliques, et (iii) la série flyschoides du Culm (Van den Boogaard, 1967 ; Strauss, 1970 ; Schermerhorn, 1971 ; Lécolle, 1977 ; Routhier et al., 1980).

2.1.1. Groupe des Phyllites et Quartzites PQ

Comme son nom l'indique, cette formation détritique épaisse d'environ 2000 m est composée principalement de phyllite et de quartzite, mais également de grauwackes, de grès et de rares conglomérats, avec une couche d'environ 30 m de chert et de calcaire bioclastique au toit. Cette unité stratigraphique, datée du Frasnien au Fammenien Supérieur (Dévonien Supérieur), est l'unité la plus ancienne de la CPSI (Van den Boogaard, 1967 ; Van den Boogaard et Schermerhorn, 1975). L'âge minimal de la série PQ est incertain puisque la datation a été faite à base de faune à Trilobites, Clyménies, Brachiopodes et Conodontes

retrouvée dans une série de chert et de calcaire bioclastique du toit de la série PQ (Cf. Van den Boogaard, 1963 ; 1967). Les faciès riches en quartz du toit de la série PQ et l'augmentation du rapport sable/lutite du mur vers le toit de la série PQ sont interprétés par Moreno et al. (1996) comme un témoin d'un épisode régressif majeur, en relation directe avec l'épisode tectonique fini-Dévonien synchrone de la mise en place du CVS. De plus, la présence des carbonates discontinus et de conglomérats de forte énergie indiquent un changement radical du régime de sédimentation, lié au début de l'activité de l'orogénèse Varisque (Moreno et al., 1996). Ainsi, l'activité sismique associée à ce début d'orogénèse est marquée par des événements tectoniques et sédimentaires tels que la liquéfaction des sédiments, les glissements, les failles synsédimentaires, les effondrements, etc. (Moreno et al., 2007). La tectonique extensive initiale a produit plusieurs affaissements ainsi qu'une succession de horsts et de grabens (Moreno, 1996). Cette paléogéographie complexe a conditionné la sédimentation des séries du CVS.

2.1.2. Complexe Volcano-Sédimentaire (CVS)

Ce complexe qui abrite les minéralisations de la CPSI est constitué d'une succession de schistes noirs et de roches volcaniques et volcanoclastiques, les carbonates (calcaires) et les cherts sont occasionnellement présents (Van den Boogaard, 1967). L'épaisseur du CVS est variable selon les auteurs, il est généralement admis qu'elle est épaisse de 500 à 750 m (Schermerhorn, 1971 ; Routhier et al., 1980), mais elle peut atteindre les 1300 m (Leistel et al., 1998c). Les amas sulfurés de la CPSI sont essentiellement encaissés dans la partie inférieure du CVS d'âge Fammenien Supérieur (Van den Boogaard, 1967). Le volcanisme a toujours été considéré comme bimodal avec une succession de trois phases acides (VA_1 , VA_2 et VA_3) et deux phases basiques (VB_1 et VB_2). Cependant, les travaux d'Onézime (2001) montrent, à partir de diagrammes géochimiques discriminants, que le volcanisme recouvre l'ensemble des domaines (acide, basique et intermédiaire) depuis un pôle rhyolitique prépondérant jusqu'à un pôle basaltique en passant par un pôle andésitique.

La stratigraphie « la plus complète » du CVS qui abrite les minéralisations polymétalliques a été établie par Leistel et al. (1998c) dans la branche sud de la CPSI. Celle-ci est composée de bas en haut par :

- (i) Une séquence rhyolitique inférieure (VA_1), avec des pyroclastites à grains fins à grossiers et des laves ;

- (ii) Une deuxième séquence rhyolitique (VA_2 ou VA_1' de Routhier et al., 1980) avec encore des pyroclastites et des laves ;
- (iii) Une troisième séquence rhyolitique (VA_3 ou VA_2 de Routhier et al., 1980). Cette dernière séquence est composée essentiellement de tufs et de schistes siliceux ;
- (iv) Des laves basiques (BA_1 et BA_2) localement en coussin. Ces petites séries basiques sont intercalées entre les deux séries acides (VA_1 et VA_2). On trouve également des dykes et des filons basiques injectés dans la partie inférieure du complexe ;
- (v) Une mince couche de schiste bleu à violet située à la base de VA_3 ;
- (vi) Enfin, une séquence de grès et de schiste noir/pélite. Cette séquence, connue sous le nom de « série ou unité intermédiaire » chez les espagnols, contient les quelques lentilles de jaspe et de calcaire du CVS. Les minéralisations et les cherts, ainsi que les carbonates à Mn et les faciès silicatés sont associés aux deux premiers événements volcaniques (VA_1 et VA_2) (Routhier et al., 1980). Aucun type de minéralisation (amas, stockwerk ou dissémination) n'est associé au VA_3 (Leistel et al., 1998a).

Basée sur la faune des petites couches de calcaires bioclastiques, la datation du CVS donne un âge allant du Fammenien Supérieur au Viséen Supérieur (Van den Boogaard, 1967). Les âges radiométriques sont quant à eux plus rares, mais sont toujours corrélables avec ceux obtenus par la paléontologie (Cf. Quesada, 1999 en ce qui concerne les âges U/Pb. Une synthèse complète des âges paléontologiques et radiométriques des formations de la CPSI est donnée dans Onézime (2001). Plus récemment, une étude géochronologique et d'isotopes de l'hafnium (Hf) utilisant l'ablation laser ICP-MS sur grains de zircon, a donné un âge Fammenien à Tournaisien pour les roches volcaniques acides du secteur portugais de la CPSI (Rosa et al., 2009).

2.1.3. Culm ou groupe flyschöide

D'âge Viséen Supérieur – Pennsylvanien Moyen à Supérieur (Schermerhorn, 1971, Oliveira, 1983, 1990), la série turbiditique du Culm est composée de schiste, arénites et quelques conglomérats. Là encore, l'épaisseur du Culm est variable selon les auteurs, mais on

admet souvent qu'elle dépasse les 3000 m (Tornos, 2006). La présence de gros blocs de conglomérats à éléments polygéniques d'origine volcanique suggère que les sédiments du Culm ont comme principale origine le CVS sous-jacent (Schermerhorn, 1971).

2.2. Plutonisme dans la CPSI

Les roches plutoniques sont rares et limitées au Nord de la CPSI (Figure 5.1). Elles correspondent majoritairement à de la diorite, tonalite et leucotonalite avec peu de granite et de gabbro (Schütz et al., 1987). D'après Thiéblemont et al. (1998), ces roches plutoniques sont géochimiquement équivalentes aux roches volcaniques du CVS, ce qui pose naturellement la question de la relation entre le plutonisme et le volcanisme de la CPSI. Ainsi, basées sur des données géochimiques, deux hypothèses sont proposées : (i) la première considère que plutonisme et volcanisme sont syngénétiques, ils ont donc la même origine et le même âge (Schütz et al., 1987), et (ii) la deuxième considère plutôt le plutonisme comme tardi-Hercynien et donc plus jeune que le volcanisme du CVS (Simancas, 1983 ; Quesada, 1998). Cependant, les études structurales notamment celles de Stein et al. (1996) et Onézime et al. (2002) ont montré que les plutons ont été affectés, comme les terrains volcaniques du CVS, par l'ensemble des événements tectoniques ayant structuré la Ceinture Pyriteuse Sud Ibérique. Des datations U/Pb sur Zircon du pluton de Campofrío (354 ± 5 Ma, Dunning et al., (2002) et 346 ± 1 Ma, Barrie et al., (2002)) renforcent la première hypothèse et suggèrent qu'au moins une partie des roches plutoniques de la CPSI sont syngénétiques avec le volcanisme du CVS.

2.3. Déformation et métamorphisme dans la CPSI

Résultant de l'orogénèse Varisque, la Ceinture Pyriteuse Sud Ibérique a été affectée par une déformation à vergence S à SW, s'exprimant par des chevauchements et des plis (Viséen à Moscovien) (Silva et al., 1990). L'ensemble des formations de la CPSI est donc plissé durant l'orogénèse Varisque. Ces formations montrent des évidences de déformation superficielle « Thin-skinned deformation » (Silva et al., 1990). La déformation de la CPSI s'est déroulée en trois phases (Onézime, 2001 ; Onézime et al., 2002) : (i) une phase D_1 correspondant à la mise en place d'éléments précoces à vergence Sud (chevauchements, plis et schistosité de plan axial S_1 associée globalement E-W et à très fort pendage). (ii) Une deuxième phase D_2 , majoritairement à vergence Nord, moins pénétrative et affectant surtout le toit des chevauchements issus de la D_1 . Par endroits et surtout dans les zones où la

déformation est la plus marquée, les plis à vergence Sud issus de la D₂ témoignent de la continuité de la déformation à vergence Sud commencée durant la D₁, et (iii) une phase D₃ avec des chevauchements tardifs recoupant les structures antérieures (observés dans le secteur de La Zarza). Ceux-ci marquent la continuité de la déformation à vergence Sud et le stade ultime de la déformation dans la CPSI (Onézime, 2001 ; Onézime et al., 2002).

Les roches de la CPSI ont également été soumises à un métamorphisme régional de très faible à faible degré, allant du faciès schiste vert au faciès zéolitique (Munhà, 1979, 1990). Les roches du groupe PQ et du CVS ont été affectées par une altération hydrothermale pré-Varisque (Munhà, 1990 ; Barriga, 1990).

2.4. Métallogénie de la CPSI

Les minéralisations dans la CPSI se présentent sous forme d'amas, de stockwerks ou de disséminations (comme dans les jaspes et les cherts). La mise en place des amas sulfurés a eu lieu pendant la période Dévono-Carbonifère de l'orogénèse Varisque ; le pic des minéralisations étant vers 350 Ma (Lescuyer et al., 1998 ; Mathur et al., 1999 (isotopes Re–Os)). La palynologie a également fourni un âge similaire dans plusieurs secteurs de la province pyriteuse tels que Tharsis, Aznalcóllar, Sotiel–Coronada ou encore Nevès–Corvo (González et al., 2002 ; Sáez et al., 2008). Cela renforce l'hypothèse qu'un événement unique de minéralisation a été responsable de la genèse de la plupart des dépôts de sulfures massifs de la CPSI.

2.4.1. Amas sulfurés polymétalliques

Les amas sulfurés de la CPSI sont associés à la fois à des roches volcaniques (Río Tinto), volcanodétritiques (La Zarza) ou purement sédimentaires (Tharsis). Cela en fait des gisements intermédiaires entre le type « SEDEX » (exhalatif sédimentaire ou « SEDimentary EXhalative ») et le type « VMS » (amas sulfurés volcanogéniques ou « Volcanogenic Massive Sulfides »). Les métallogénistes lui ont donc attribué un nom spécifique : « le type ibérien » (Sáez et al., 1996 ; Sáez et al., 1999). Ce type a été divisé en trois sous-groupes. Ainsi, on a appelé amas « autochtones ou proximaux » les minéralisations spatialement associées au volcanisme du CVS (Río Tinto par exemple) ; amas « allochtones ou distaux » les minéralisations spatialement associées aux roches sédimentaires (Tharsis). Ce dernier type de minéralisation se serait mis en place par remobilisation sous l'action de la gravité par gravité des boues minéralisées. Ce modèle est parfois contredit par la présence de stockwerks

associés à l'amas, comme à Tharsis par exemple. Enfin, un type « intermédiaire » a été défini pour les corps minéralisés associés aux roches volcanoclastiques (La Zarza ; Carvalho, 1979).

Du point de vue de la paragenèse, les amas sulfurés de la CPSI sont principalement à pyrite (tous les amas), mais on trouve également de la chalcopryrite (Aznalcollar, El Carmen...), de la sphalérite (Tharsis, San Platon...), de la galène (Los Silos, Nevès Corvo...) ainsi que de faibles quantités de pyrrhotite (Tharsis, Sotiel... ; Marcoux et al., 1996). La présence de minéraux accessoires a également été décrite de façon détaillée par Marcoux et Leistel (1996).

2.4.2. Stockwerks et jaspes/cherts minéralisés

Une étude complète (géométrique, minéralogique, texturale et géochimique) des stockwerks de la CPSI a été faite par Onézime (2001). Il en déduit que ces stockwerks sont de deux types : (i) certains sont antérieurs à la déformation hercynienne discutée ci-dessus, puisqu'ils sont plissés, cisailés et schistosés. Ils sont liés à la mise en place des amas et sont orientés E-W ; (ii) alors que d'autres empruntent les discontinuités issues de la déformation considérés comme syn- à tardi-hercyniens, ils sont orientés NW-SE. Comme les amas, les stockwerks sont riches en pyrite et contiennent chalcopryrite, sphalérite et galène (Onézime, 2001).

Dans la CPSI, on trouve également des jaspes et des cherts minéralisés, ce qui fait entre autre la particularité de cette province. Ces gisements ont longtemps été exploités pour le fer et le manganèse. Les cherts sont considérés comme marqueurs des stades tardi-volcaniques (Barriga, 1990), mais aussi comme le résultat de l'altération hydrothermale des jaspes et des radiolarites minéralisés de la CPSI (Barriga et Fyfe, 1988).

3. Travaux antérieurs sur les chapeaux de fer de la CPSI

3.1. Généralités

Les chapeaux de fer correspondent aux parties oxydés en surface d'un gisement métallifère. Un chapeau de fer est donc toute formation ferrifère résiduelle produite par l'oxydation en surface de concentrations primaires de minéraux riches en fer. Le terme « gossan », emprunté au vocabulaire minier anglais désigne le cas particulier des chapeaux de fer dont les roches mères sont des sulfures (Kosakevitch, 1979 ; Wilhelm et Kosakevitch,

1978, 1979). Dorénavant, nous utiliserons donc ce terme pour désigner les chapeaux de fer de la CPSI.

A l'origine, les chapeaux de fer représentaient eux-mêmes des gisements recherchés pour leur fer, mais aussi pour d'autres métaux tels que le cuivre, l'or ou encore l'argent. Cependant, le développement des techniques minière, minéralurgiques et métallurgiques ainsi que les besoins croissants de l'industrie en matières premières ont poussé les mineurs à s'intéresser aux formations sous-jacentes, longtemps considérées comme « stériles ». Cela a transformé les chapeaux de fer considérés comme gisements propres à de simples indices de prospection (Kosakevitch, 1979).

3.2. Les gossans de la CPSI

Plusieurs gossans liés aux amas sulfurés de la CPSI ont été exploités pour leurs métaux, comme à Río Tinto ou au Filón Sur de Tharsis (exploités pour l'or). Dans ces gisements secondaires par exemple, le taux d'enrichissement en Au est d'environ 6, avec une teneur oscillant entre 1 et 3 g/t (Capitán et al., 2003).

Les gossans de la CPSI sont de deux types : (i) des gossans massifs primaires ou « en place », résultat de l'oxydation des amas sulfurés (e.g. Filón Sur de Tharsis, La Joya). Ces gossans primaires peuvent parfois dépasser les 70 m d'épaisseur (Núñez et al., 1986). Et (ii) des gossans déplacés ou « remobilisés » (e.g. quelques gossans du secteur de La Zarza, Alto de la Mesa) qui correspondent à des limonites sédimentaires déposées suite à une altération puis au transport des oxy-hydroxydes de fer des gossans « en place » (IGME, 1982). En toute rigueur, ces dernières formations ferrifères superficielles ne sont pas des gossans au sens de la définition donnée précédemment, et c'est pour cette raison que nous préférons les appeler dans le reste du manuscrit comme de « terrasses », terme utilisé par un ensemble de géologues espagnols (e.g. Capitán et al. 2003). Ces deux types de gossans, bien qu'ils aient la même origine (oxydation des amas sulfurés), ont des teneurs différentes en métaux. Ainsi, Wilhelm et Kosakevitch (1978) et Viallefond (1994) ont montré, qu'au moins dans la partie espagnole de la CPSI, les gossans primaires sont riches en Cu, Pb, Ag, As, Sb, Bi, Au et Sn, et contiennent des valeurs erratiques en Mo et Co et de faibles valeurs en Mn, Ni et B. A l'inverse, les terrasses sont très pauvres en métaux. Cette distinction de composition chimique est ainsi utilisée comme indice pour estimer la proximité ou non des amas sulfurés.

3.3. Age des gossans de la CPSI

Les études concernant les gossans de la CPSI sont rares, en particulier celles permettant de les dater. En effet, les seules références qu'on peut citer dans ce sens sont, à notre connaissance, celle de Phillips (188) qui a attribué un âge Miocène déduit des fossiles prélevés dans les formations sédimentaires englobant les limonites sédimentaires de Río Tinto. La deuxième référence et la plus récente est celle de Moreno et al. (2003) qui ont réalisé une étude micropaléontologique des sédiments sableux recouvrant les corps minéralisés de Las Cruces. Ils en ont déduit un âge Tortonien Supérieur comme âge minimum de l'oxydation de l'amas et donc de la formation du gossan associé.

VI. ETUDE DE LA FABRIQUE MAGNETIQUE DES GOSSANS, DES TERRASSES ET DES AMAS SULFURES DE LA CPSI

Ce chapitre présente les résultats de l'application de l'ASM, complétée par d'autres techniques d'analyse de la minéralogie, à l'étude de la structuration des amas sulfurés, des gossans et des terrasses de la Ceinture Pyriteuse Sud Ibérique. Ce travail est soumis à Mineralium Deposita (Essalhi et al., 2009a, soumis).

1. Introduction

Afin de comprendre la structuration des gossans, une analyse texturale basée sur l'Anisotropie de la Susceptibilité Magnétique (ASM ; Cf. Chapitre 1 pour une présentation de l'ASM) a été menée sur cinq gossans primaires et les amas sulfurés sous-jacents ainsi que sur deux terrasses de la CPSI. L'étude a porté sur trois grandes localités : (i) Filón Sur de Tharsis, (ii) La Zarza et (iii) le district minier de Río Tinto (Corta Atalaya, San Miguel, Poderosa et Angostura). Dans ce dernier district, les formations superficielles de l'Alto de la Mesa ont également été échantillonnées. La localisation géographique de ces sites est reportée sur la Figure 6.1. Les gossans étudiés sont évidemment des deux types cités ci-dessus, à savoir le gossan primaires (ou massifs) qui sont le Filón Sur de Tharsis, Corta Atalaya, San Miguel, Poderosa et Angostura), et (ii) les terrasses (ou gossan déplacé) qui sont La Zarza et Alto de la Mesa.

Comme à La Florida, les échantillons sont prélevés sur les affleurements à l'aide d'une foreuse à essence. Le principe consiste à forer des carottes de 3 à 6 cm de longueur dans la roche à l'aide d'un foret à diamant. Chaque carotte est ensuite orientée à l'aide d'une table d'orientation. On mesure grâce à cela la déclinaison, c'est-à-dire la direction par rapport au Nord, et l'inclinaison, angle par rapport à l'horizontale, d'une génératrice de l'échantillon. Des mesures solaires sont également faites pour corriger les effets d'agents magnétiques externes. Ultérieurement, les échantillons sont sciés à une taille conventionnelle (2,5 cm de diamètre et 2,2 cm de longueur) pour être mesurés. Afin d'avoir des statistiques fiables, au moins quatre échantillons par site ont été prélevés. Au total, 138 spécimens ont été échantillonnés à Tharsis, 214 au district minier de Río Tinto et 146 à La Zarza. Pour les gossans en place, le schéma d'échantillonnage a été fait de façon à obtenir un profil vertical le plus complet possible (quand les conditions de prélèvement le permettaient) allant du protore « intact », jusqu'aux parties les plus altérées des gossans. L'objectif étant de comparer le signal magnétique entre le gossan et les roches mères. Cela nous permettra, entre autre, d'étudier l'évolution de l'altération des gossans et donc l'influence de la percolation des eaux météoriques dans la roche.

Concernant les terrasses, l'échantillonnage s'est effectué dans des terrasses formées par des concentrations d'oxydes de fer provenant des gossans en place sous forme détritique et chimique. L'échantillonnage s'est concentré sur les parties des terrasses où la fraction détritique était la moindre.

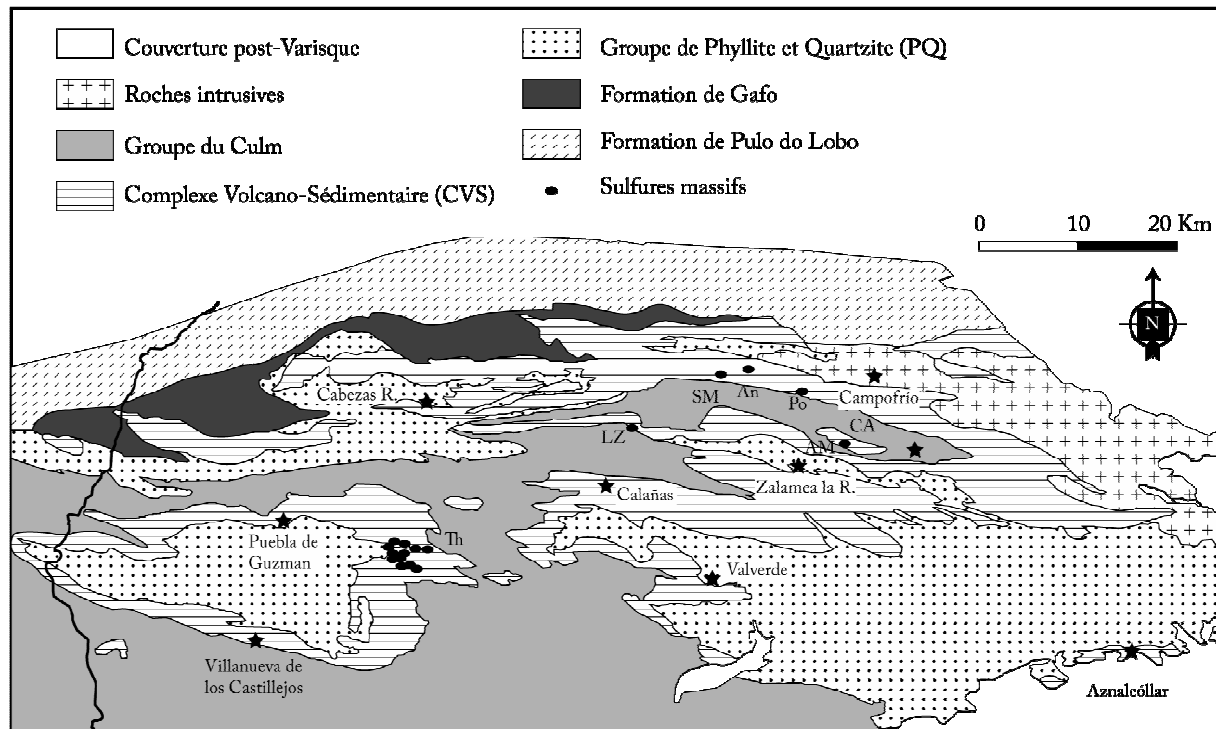


Figure 6. 1. Carte de localisation des amas sulfurés étudiés (et des gossans associés). An : Angostura, CA : Corta Atalaya, LZ : La Zarza, Po : Poderosa, SM : San Miguel, Th : Tharsis. Les étoiles montrent les villes proches (Leistel et al., 1998c).

2. Etude minéralogique

2.1. Microscopie optique et MEB

Afin d'avoir une idée sur la composition minéralogique des amas sulfurés et des gossans (en place et terrasses), un ensemble de lames et sections polies ont été observées au microscope pétrographique (lumière réfléchiée et transmise) et au microscope électronique à balayage (images aux électrons rétrodiffusés et analyses chimiques qualitatives en dispersion d'énergie).

Les lames et sections préparées dans des échantillons d'amas sulfurés montrent une minéralogie relativement simple ; elles sont majoritairement constituées de pyrite pouvant

contenir de petites inclusions de pyrrhotite et de chalcopryrite (Figures 6.2A et B). Les lames faites dans des échantillons de gossans (et de terrasses) montrent une minéralogie dominée par les oxy-hydroxydes de fer. Celle-ci est légèrement différente d'un profil à l'autre et change suivant la position au sein d'un même profil, mais partout, la goethite, l'ilménite, l'hématite et le quartz sont dominants (Figure 6.2C à H).

Concernant la goethite, phase dominante, au moins deux générations sont mises en évidence : (i) des sphérolites de goethite encroutés par un « gel » goethitique (texture en mamelons sans anisotropie visible) à pouvoir réflecteur variable et qui n'est pas toujours présent. Dans les « gels » goethitiques eux même, deux générations ont été distingués (Figure 6.2D) ; l'aspect de ces « gels » suggère une cristallinité meilleure dans le « gel 1 » que dans le « gel 2 ». Le tout est entouré de (ii) rubans de gothite plus ou moins continus (Figure 6.2C). De grandes quantités de quartz sont observées dans quasiment toutes les lames (Figures 6.2D, E et F). Ce quartz se trouve régulièrement en remplissage de fissures, et est mélangé avec des sphérolites de goethite ou des oxydes de fer très fins qui correspondraient peut être à de l'hématite (Figures 6.2D et E), ou encore prend l'aspect d'un microgrès cimenté d'oxy-hydroxydes de fer (Figure 6.2F). L'ilménite, souvent métamorphosée au rutil, est aussi présente en quantités abondantes et de tailles variées, surtout dans le gossans de Tharsis (Figure 6.2F). Cette déstabilisation d'ilménite en rutil témoigne d'une altération intense des différentes parties des gossans. Concernant l'hématite, en plus des grains très fins mélangés avec le quartz, elle se présente également sous formes d'agencements évoquant des boxworks au milieu des encroutements de goethite (Figure 6.2H).

La Figure 6.2C montre des boxworks automorphes indiquant la forme initiale des sulfures primaires (pyrite). Il faut noter que des fragments de schistes ont été observés dans différentes lames, ils correspondraient soit à des dépôts sédimentaires dans la pyrite lors de la mise en place des amas sulfurés, ou à des éléments d'une brèche contemporaine de la formation des gossans.

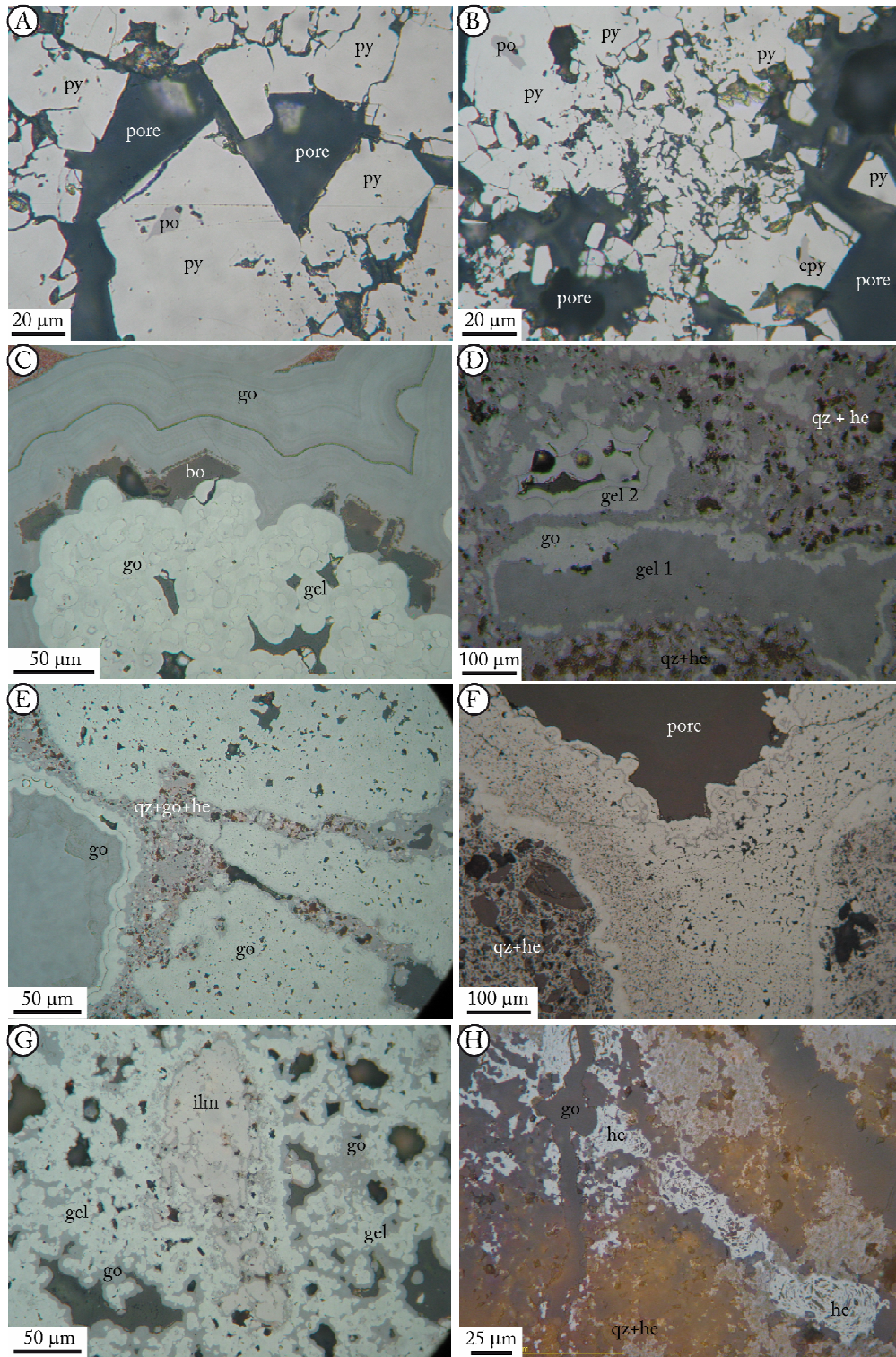


Figure 6. 2. Photos illustrant les observations au microscope pétrographique de lames polies d'amas sulfurés (A et B), de gossans primaires (C à E, G et H) et de terrasses (F). bo : boxworks, cpy : chalcopyrite, go : gothite, he : hématite, ilm : ilménite, qz : quartz, po : pyrrhotite, py : pyrite. La description des photos est donnée dans le texte. A, B, C, D, E et G proviennent de Tharsis, F d'Alto de la Mesa et H de San Miguel.

Le MEB a été aussi utilisé pour : (i) identifier ou confirmer la présence de quelques phases minéralogiques observées par microscopie optiques (analyses ponctuelles de spectrométrie en dispersion d'énergie dans les zones de doute), et (ii) rechercher d'autres phases de petite taille invisibles au microscope. Le MEB nous a permis de confirmer la présence de la pyrrhotite et de la chalcopryrite en plus de la pyrite dans les amas sulfurés, et la goethite, l'hématite, l'ilménite/rutile et le quartz dans les gossans et terrasses associées. En plus de ces phases majoritaires, le MEB nous a aussi permis de détecter de nouvelles phases minéralogiques minoritaires et de petites tailles comme le zircon et le xénotime, et surtout de la cassitérite comme relique de la minéralisation primaire (Figure 6.3A). Les transformations de la goethite en hématite sont aussi observées par le MEB (Figure 6.3B), ainsi que le remplissage des microcavités par du quartz (Figure 6.3C). Enfin, la forme de certains agrégats de goethite (Figure 6.3D) présente des similitudes avec celle de la pyrite framboïdale.

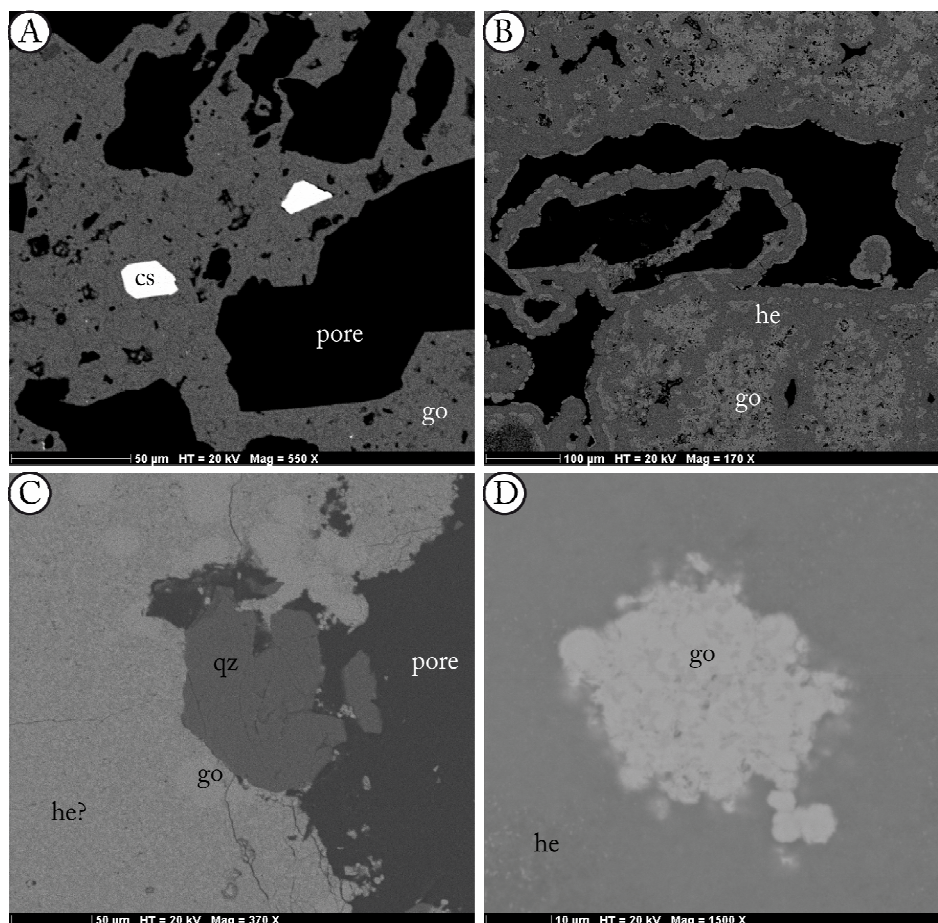


Figure 6. 3. Photos MEB de microfaciès de gossans. cs : cassitérite, go : goethite, he : hématite, ilm : ilménite, qz : quartz. La description des photos est donnée dans le texte. Toutes les lames proviennent de Tharsis.

2.2. Spectroscopie Raman

Des « cartographies Raman » ont été réalisées sur quatre lames minces polies pour évaluer la distribution spatiale des phases minéralogiques avec un moyen différent du MEB et pour détecter des grains de petite taille difficiles à repérer en microscopie. Vu que les résultats sont semblables, seules deux cartographies sont présentées dans ce paragraphe (Figures 6.4 et 5), les autres sont données en Annexe A.

Les cartographies Raman montrent que l'amas sulfuré est principalement composé de pyrite (Figures 4B et B') et de pyrrhotite (Figures 4C et C'). Seuls ces deux minéraux ont été détectés par spectroscopie Raman, certainement à cause de la petite taille de la zone balayée. Les cartographies faites sur des échantillons du gossan montrent des résultats assez surprenants, puisque la phase majoritaire n'est plus la goethite, mais c'est plutôt l'hématite (Figures 5B et B') et la jarosite (Figures 5C et C'). Cependant, l'hématite et la jarosite ayant des spectres de référence très proches, il se peut que le programme de traitement ait confondu les deux spectres. Néanmoins, la comparaison avec le spectre de référence confirme la présence d'hématite en grande quantité. La goethite est aussi présente, bien qu'elle soit moins abondante que l'hématite, les deux phases minéralogiques sont spatialement complémentaires (Figures 5D et D'). L'ilménite et/ou rutil sont aussi présents en quantité non négligeables (Figures 5E et E'), sauf qu'on ne peut pas clairement distinguer les deux phases car leurs spectres de référence sont très proches.

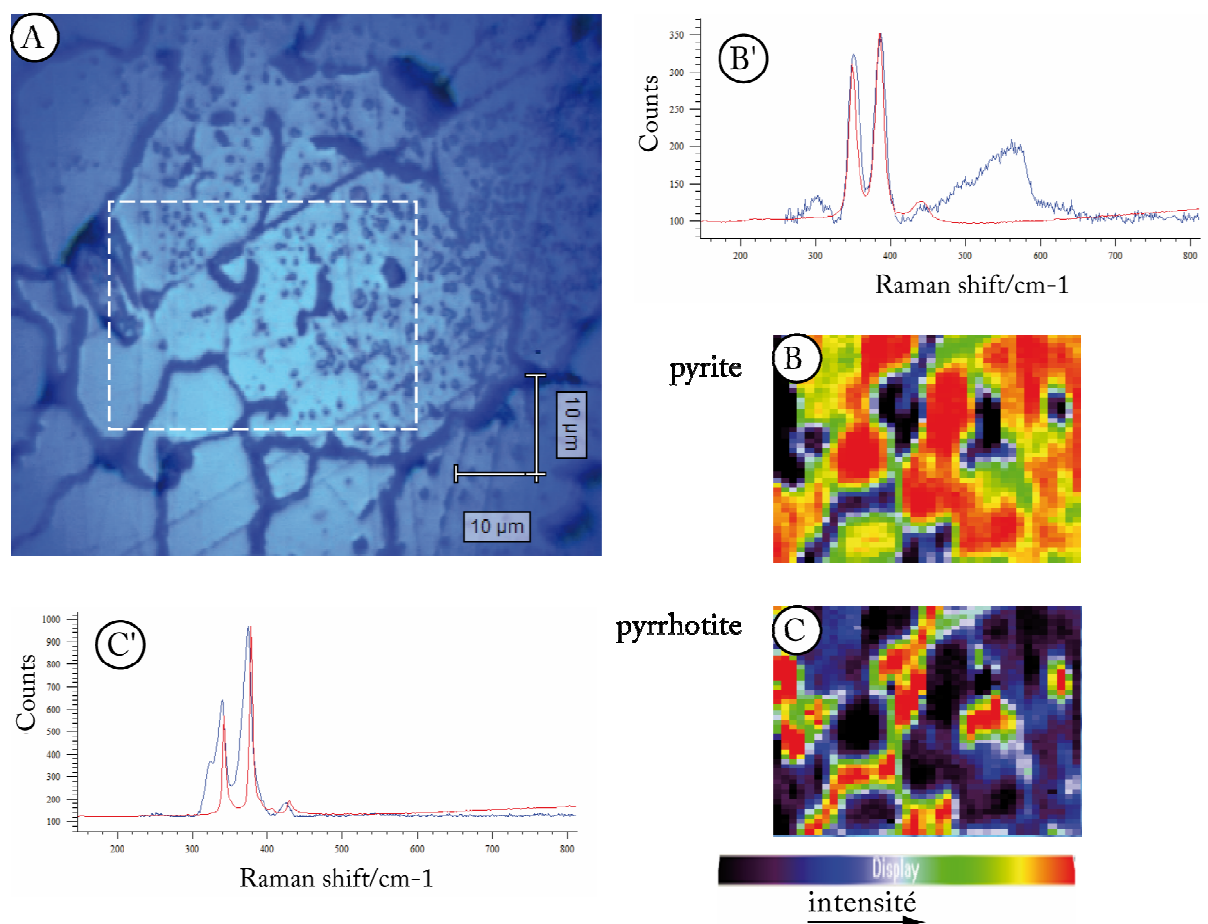


Figure 6. 4. Cartographie Raman (analysée statistiquement par DCLS, Cf. Chapitre 1 pour la définition) dans l'amas sulfuré (A ; échantillon 456 de Tharsis). (B) et (C) représentent les cartes de répartition des phases minéralogiques (le maximum d'intensité est en rouge), tandis que (B') et (C') représentent une comparaison entre les spectres des zones à maximum d'intensité (rouge) et les spectres de référence (bleu).

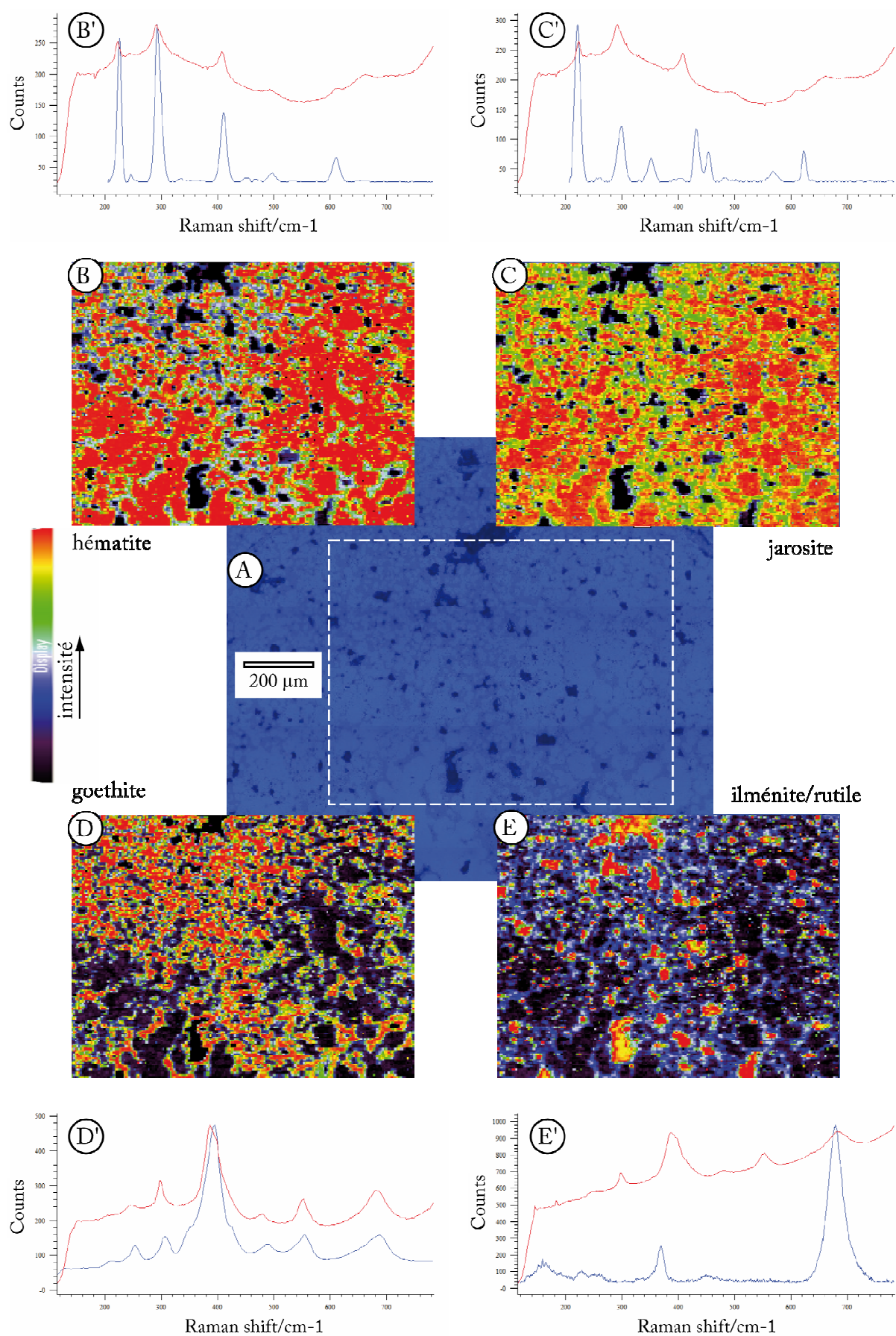


Figure 6. 5. Cartographie Raman (analysée statistiquement par DCLS Cf. Chapitre 1 pour la définition) dans le gossan (A ; échantillon 313 de Tharsis). (B), (C), (D) et (E) représentent les cartes de répartition des phases minéralogiques (le maximum d'intensité est en rouge), tandis que (B'), (C'), (D') et (E') représentent une comparaison entre les spectres des zones à maximum d'intensité (rouge) et les spectres de référence (bleu).

2.3. Conclusion

Cette étude nous a permis de définir la composition minéralogique des amas sulfurés et des gossans de la CPSI. Ils sont constitués de différentes phases dont l'importance vis-à-vis de l'analyse magnétique est aussi différente. Cependant, on peut d'ores et déjà noter la présence de minéraux ferromagnétiques (s.l.) réputés souvent porter la susceptibilité magnétique lorsqu'ils sont présents en quantités suffisantes, il s'agit de l'hématite, de la goethite et de la pyrrhotite. Néanmoins, une analyse mettant en œuvre des méthodes magnétiques est encore nécessaire.

3. Amas sulfurés et gossans du Filón Sur de Tharsis

3.1. Minéralogie magnétique

Le principe et la méthodologie des techniques utilisées pour définir le(s) minéral(aux) porteur(s) de la susceptibilité magnétique ont été détaillés dans la chapitre 3. C'est la raison pour laquelle nous ne discuterons ici que des résultats, exception faite pour les méthodes employées pour la première fois. Dans ce cas, le principe et l'appareillage utilisés seront décrits au fur et à mesure.

3.1.1. Susceptibilité magnétique volumique

La répartition des susceptibilités magnétiques volumiques de tous les échantillons prélevés dans les gossans des trois districts étudiés est présentée sur la Figure 6.6. La répartition est à peu près équivalente dans les trois districts, on peut donc raisonner sur l'ensemble. L'histogramme de la Figure 6.6 montre que plus de 91% des échantillons étudiés ont une susceptibilité magnétique supérieure à $10^{-4}[SI]$ (453 spécimens sur 498), ce qui indique une dominance de phases minérales à forte susceptibilité et donc des minéraux ferromagnétiques (s.l.) dans tous les amas sulfurés associés, gossans primaires, et terrasses de la CPSI.

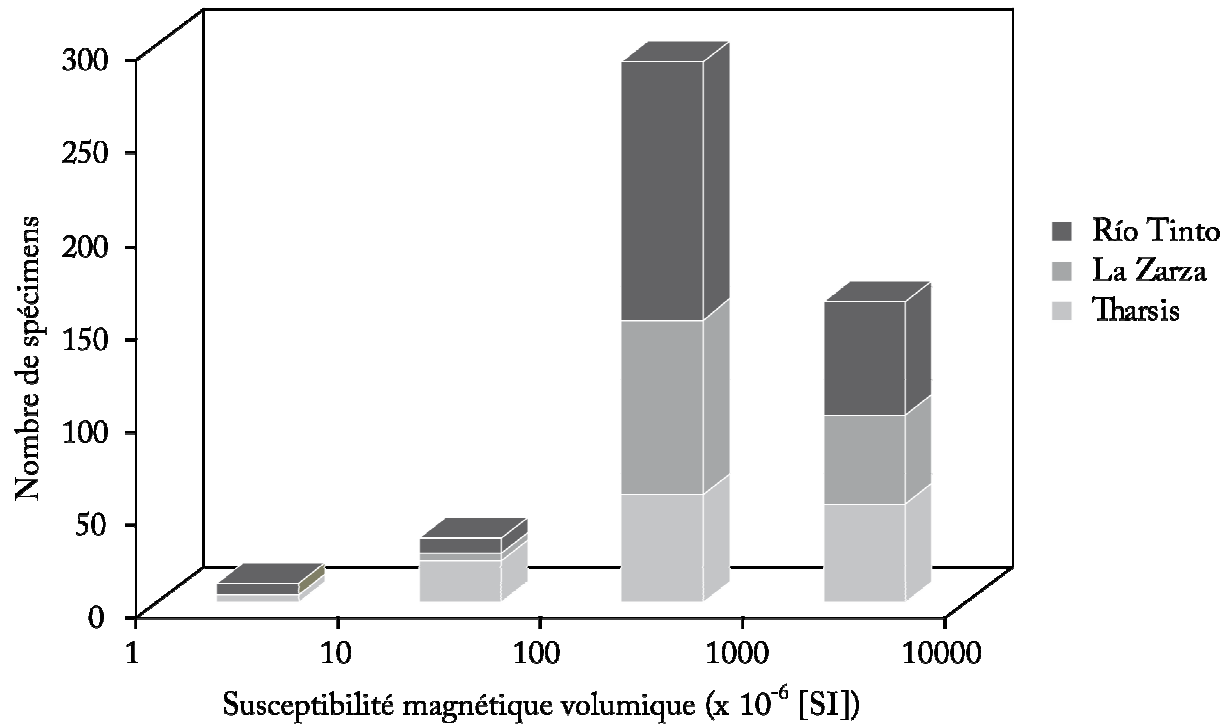


Figure 6. 6. Distribution des susceptibilités magnétiques des échantillons étudiés.

3.1.2. Diffractométrie des rayons X (DRX)

Afin de déterminer les phases minéralogiques majoritaires, quatre de nos échantillons provenant des différentes zones du profil ont été étudiés par diffractométrie de rayons X (364, 313 et 469 dans le gossan, les échantillons sont dans un ordre de profondeur croissant, 448 est un échantillon pris dans l'amas sulfuré). Les spectres montrent la présence de goéthite et d'hématite dans tout le gossan, surtout dans ses parties supérieures les plus oxydées (Figures 6.7A et B). Dans la partie inférieure, couverture immédiate de l'amas, on remarque la présence, en plus de ces deux minéraux, de quantités importantes de quartz (Figure 6.7C). Quant à l'amas sulfuré, une seule phase minéralogique est déterminée par DRX, à savoir la pyrite (Figure 6.7D).

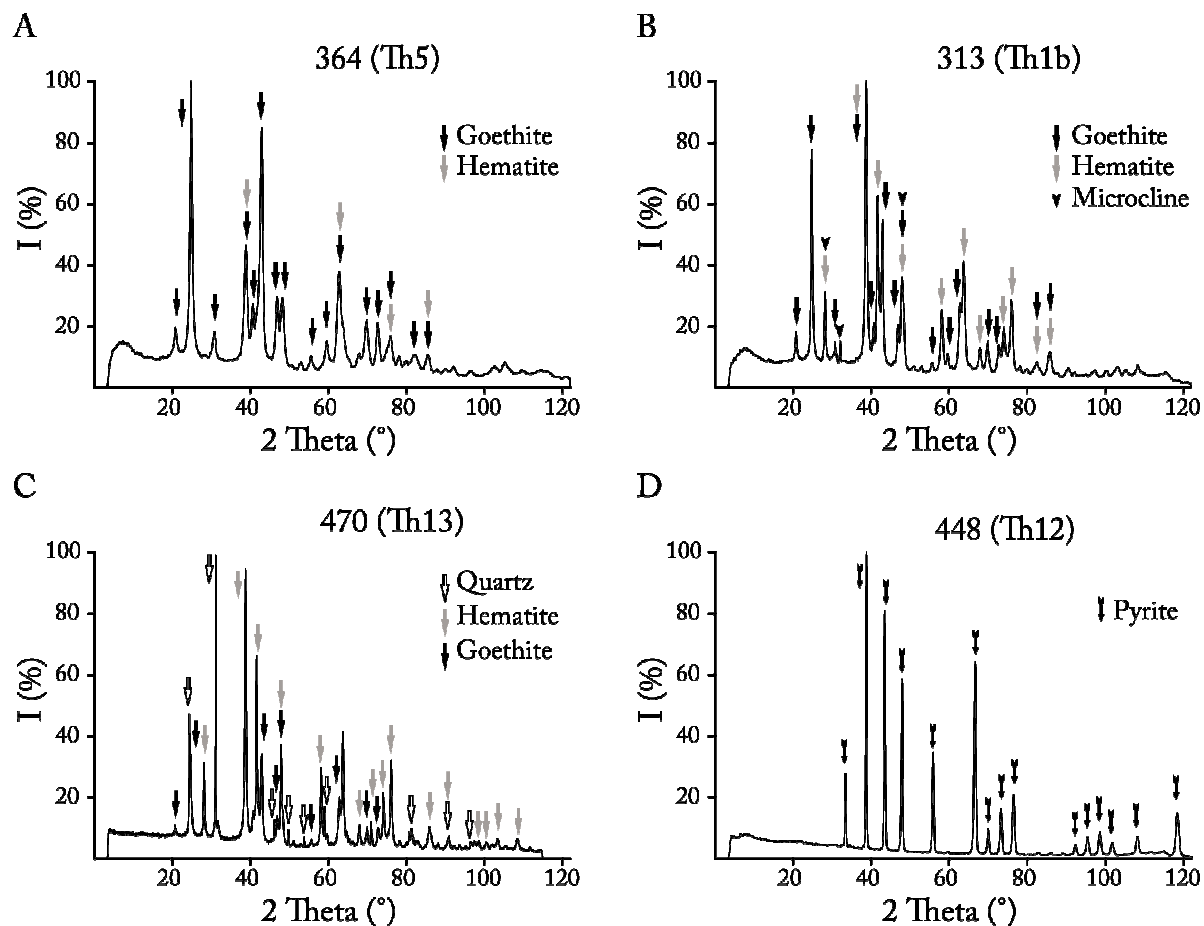


Figure 6. 7. Diffractogrammes de rayons X d'échantillons provenant du gossan primaire du Filón Sur de Tharsis (A, B et C), et de l'amas sulfuré sous-jacent (D).

3.1.3. Thermomagnétisme de haute température

Des échantillons provenant des mêmes sites étudiés par DRX ont été soumis à une température croissante puis décroissante en mesurant leurs susceptibilités magnétiques, l'objectif étant de repérer les températures de Curie (T_c) (ou de Néel) des différents minéraux présents. Toutes les courbes sont irréversibles, ce qui indique une transformation minéralogique importante lors de la chauffe, surtout pour les échantillons 313 et 448 (Figures 6.8B et D, respectivement). Dans ces deux cas, les minéraux primaires sont transformés en d'autres phases minéralogiques à forte susceptibilité. Dans l'amas pyriteux, les courbes de chauffe et de refroidissement montrent un point de curie vers 580°C indiquant la présence de la magnétite (Figures 6.8D) (Dunlop et Özdemir, 1997). Cependant, la courbe de retour montre une hausse drastique de la susceptibilité magnétique liée à la formation, lors de la chauffe, d'une espèce chimique à forte susceptibilité (K) ayant une $T_c = 320^\circ\text{C}$. Cette espèce correspond vraisemblablement, en terme de magnétisme des roches, à de la greigite ou de la

pyrrhotite. Dans le chapeau de fer, on note toujours une T_c aux alentours de 300°C (Figures 6.8A, B et C) indiquant la présence de sulfures ferrimagnétiques (pyrrhotite ou greigite), ainsi que deux autres T_c vers 570°C et 680°C (Figures 6.8A et C) correspondant respectivement à la magnétite et l'hématite (Dunlop et Özdemir, 1997), bien que ces T_c apparaissent toujours après une hausse de K , ce qui veut dire qu'au moins une partie de ces phases résulte des transformations minéralogiques. La T_c de la goethite est plus difficile à repérer, même si l'on remarque une baisse progressive de K à faibles températures (0 à 150°C) (Figures 6.8B et D), pouvant refléter la présence d'une goethite à taille de grains variable (la T_c de la goethite étant d'environ 120°C).

3.1.4. Cycles d'hystérésis

La DRX et le thermomagnétisme de haute température ont montré la présence d'oxyhydroxydes de fer antiferromagnétiques (hématite et goethite) dans le gossan, et de la magnétite (ferrimagnétique) dans l'amas. Cependant, des températures de Curie correspondant à des sulfures de fer ferrimagnétiques ont également été repérées vers 300°C. Les mesures d'hystérésis sont utiles pour affirmer ou infirmer la présence de telles phases. 3 échantillons ont été étudiés par l'inductomètre à électro-aimant de l'IPG à Saint Maur et 14 échantillons par le VMS du CEREGE à Aix-en-Provence. Seules les mesures de quatre échantillons seront représentées dans le corps de la thèse. Les résultats correspondant aux spécimens restant sont donnés dans l'Annexe B.

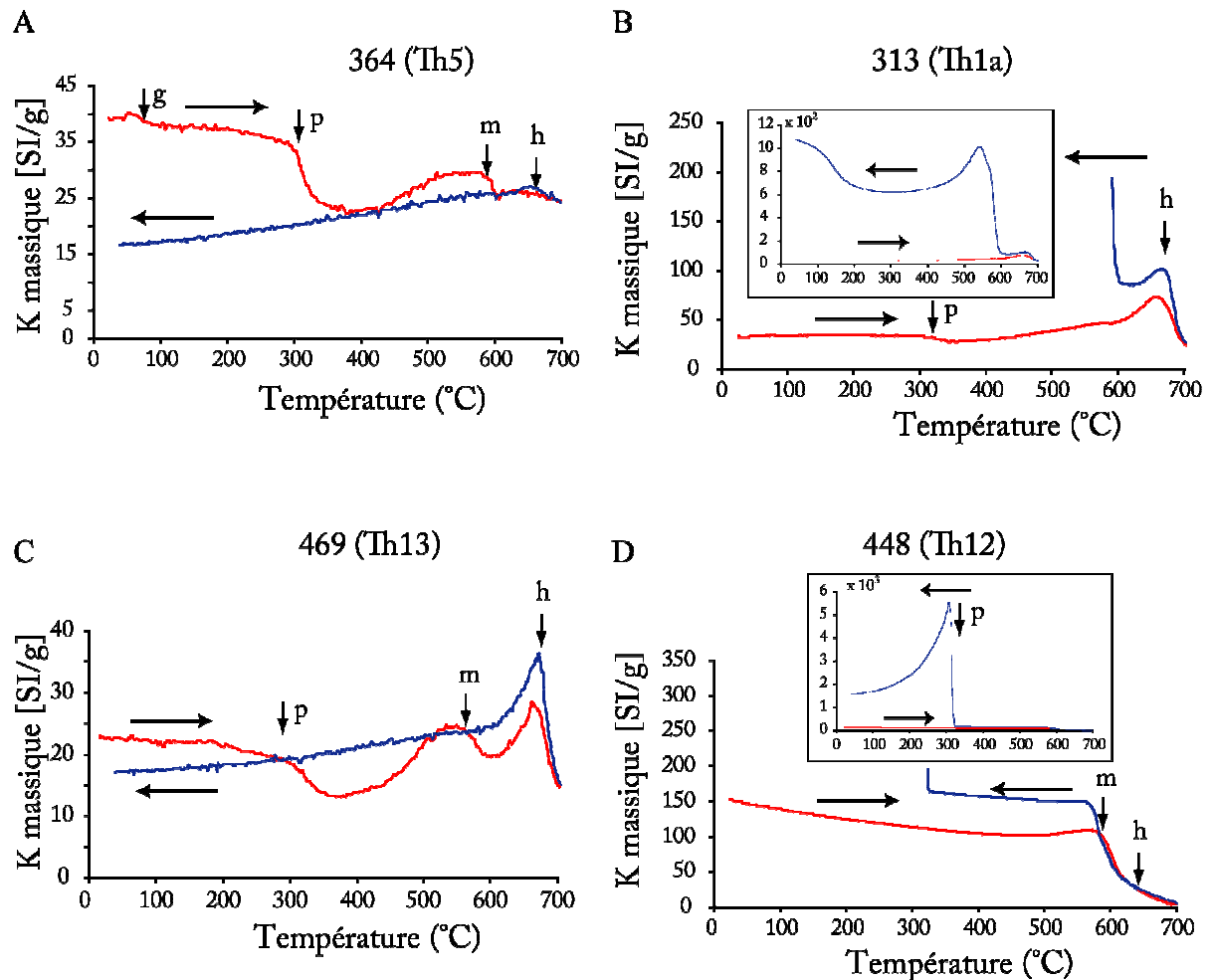


Figure 6. 8. Evolution de la susceptibilité magnétique massique K_m en fonction de la température. (A), (B) et (C) échantillons pris dans le gossan à profondeur croissante ; (D) : amas sulfuré. Les flèches horizontales indiquent les sens d'évolution de la température, et les flèches verticales montrent les différentes T_c (g : goethite, h : hématite, p : pyrrhotite et m : magnétite ou titanomagnétite).

La Figure 6.9 montre les cycles d'hystérésis d'échantillons provenant des mêmes sites que les échantillons étudiés par thermomagnétisme et DRX (on a gardé les mêmes échantillons quand cela est possible). Ces cycles montrent la présence le long de tout le profil de minéraux ferromagnétiques (s.l.) avec toujours une composante ferrimagnétique et une autre antiferro- et/ou paramagnétique (Figure 6.9). Par ailleurs, ces courbes d'hystérésis permettent de mettre en évidence deux types de comportements magnétiques bien distinctifs ; un premier type observé dans le gossan où les courbes sont clairement irréversibles (Figures 6.9A, B et C) et un deuxième type observé dans l'amas où la courbe est parfaitement réversible (Figure 6.9D). Après correction de la partie linéaire des courbes correspondant aux fractions

para- et peut être diamagnétiques, les courbes permettent de déterminer l'ensemble des paramètres caractéristiques (M_{rs} , la rémanence à saturation ; M_s , moment magnétique à saturation ; H_{cr} , coercivité rémanente et H_c , champ coercitif). Dans le gossan, les valeurs de H_{cr} sont très élevées (e.g. 371 mT pour le 364 ; Figures 6.9A, B et C) ce qui indique la présence en grande quantité de minéraux « durs » (ou à forte coercivité), et plus spécialement l'hématite qui a une valeur de H_{cr} supérieure à 100 mT (Peters et Thompson, 1998).

Dans l'amas sulfuré, les valeurs de H_{cr} sont très faibles (24,91 mT pour l'échantillon 448 ; Figure 6.9D), la phase représentée par cette courbe d'hystérésis est un minéral « doux » (ou à faible coercivité) qui correspondrait à la magnétite et/ou à la pyrrhotite. La différenciation entre ces deux phases minéralogiques étant très difficile, Rochette et al. (1990) ont proposé un certain nombre de critères discriminants. Parmi ces critères les valeurs de M_{rs}/M_s et B_{cr}/B_c . Les valeurs obtenues sur nos échantillons sont plutôt en faveur d'une dominance de la magnétite (e.g. $M_{rs}/M_s = 0.03$ et $B_{cr}/B_c = 7.33$ pour l'échantillon 448). En plus, d'après (Dunlop et Özdemir, 1997), l'allure des courbes ressemblerait plus à celle de la magnétite superparamagnétique (Figure 6.9D).

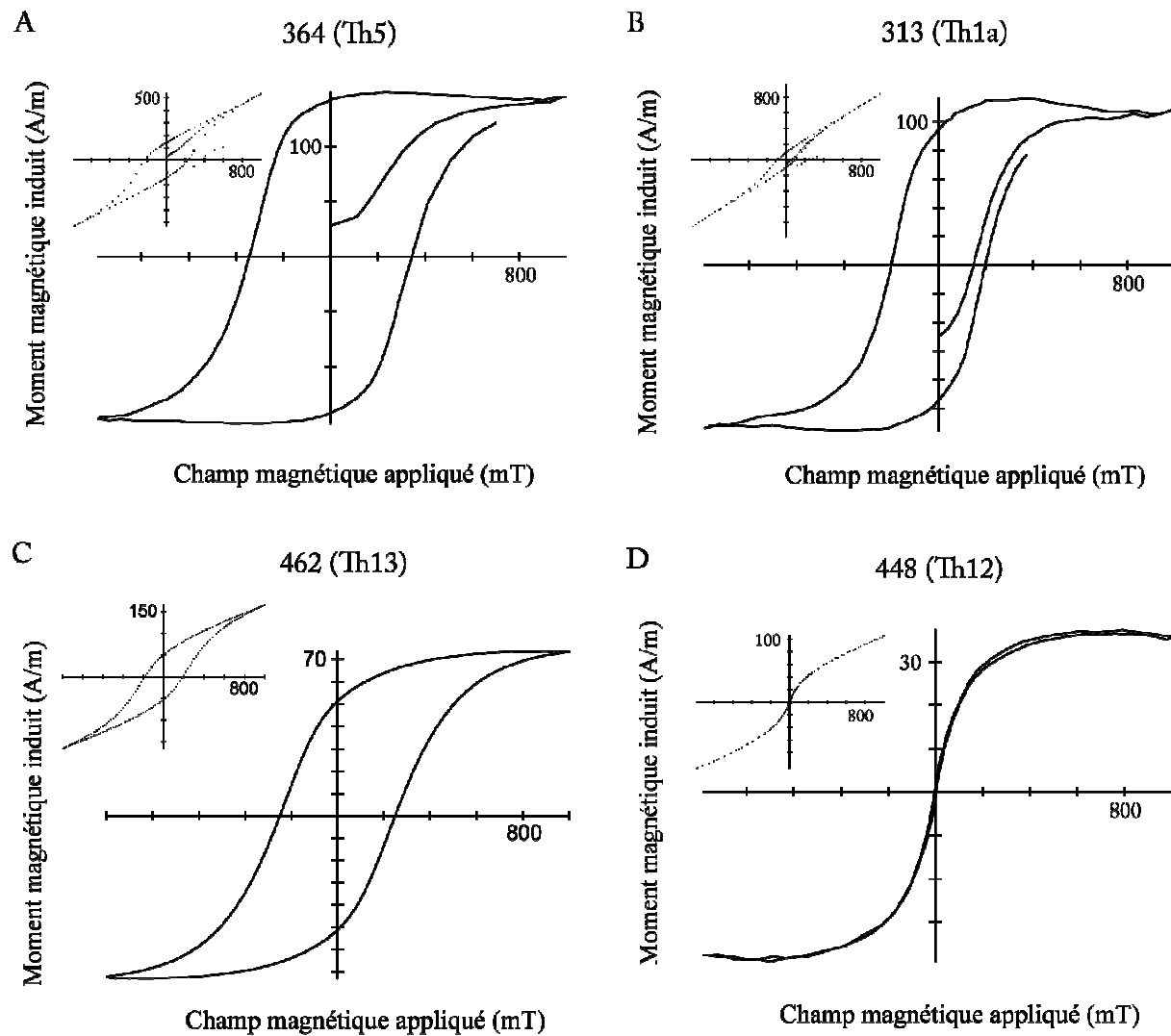


Figure 6. 9. Cycles d'hystérésis. (A), (B) et (C) sont des échantillons prélevés dans le gossan à profondeur croissante et (D) dans l'amas sulfuré. Les petites courbes de gauche représentent les cycles d'hystérésis brutes, et les courbes de droite sont obtenus après une correction permettant de soustraire les fractions dia- et paramagnétique.

3.1.5. Aimantation Rémanente Isotherme (ARI)

Afin de définir les minéraux ferromagnétiques présents dans nos échantillons, deux de chacun des sites étudiés auparavant (DRX, thermomagnétisme et hystérésis) ont été soumis à des champs magnétiques croissants dans le but de mesurer leur rémanence isotherme (ARI). Les résultats, résumés dans la Figure 6.10, montrent encore une différence assez nette entre le signal magnétique observé dans le gossan et dans l'amas. Dans les différentes parties du gossan, l'aimantation augmente progressivement avec la valeur du champ appliqué, mais sans arriver à saturation, même à des valeurs de champ de 1,5 T (Figures 6.10A, B et C). Il s'agit là

de minéraux « durs » à forte coercivité de type hématite ou goethite, dont les coercivités (valeur du champ nécessaire pour saturer les minéraux ferromagnétiques (s.l.) de la roche) sont importantes, et qui peuvent atteindre une dizaine de teslas (Dunlop et Özdemir, 1997 ; Tauxe, 2005). Il faut noter que dans ces échantillons provenant du gossan, la valeur du moment magnétique maximale atteinte à 15 T est assez forte (82,3 à 249 A/m), indiquant ainsi que les minéraux fortement coercitifs sont présents en grandes quantités.

Dans l'amas sulfuré, on a un comportement tout à fait différent du précédent. Ainsi, on note une saturation rapide et complète des phases ferromagnétiques (s.l.) présentes. La saturation se fait à de faibles valeurs de l'intensité du champ appliqué (Figure 6.10D), ce qui veut dire que ces minéraux sont « doux » ou à faible coercivité. La valeur de cette coercivité étant de 180 mT, on peut conclure qu'il s'agit bien de la magnétite (O'Reilly, 1984). La coercivité de la pyrrhotite (et de la greigite) étant aussi faible mais très variables et souvent supérieure à celle de la magnétite (coercivité de la pyrrhotite : peut atteindre quelques 100aines de mT, O'Reilly (1984) ; celle de la greigite est comprise entre 60 et 100 mT, Roberts (1995)). Il est néanmoins possible que le signal de la pyrrhotite (et/ou de la greigite) soit caché par celui de la magnétite, ou que sa quantité soit plus faible que celle-ci. Là encore il faut noter la faible valeur de la rémanence magnétique (vers 6 A/m), la teneur de la magnétite (avec peut être la pyrrhotite ou la greigite) est faible si on la compare à la quantité de l'hématite (et goethite) dans le gossan.

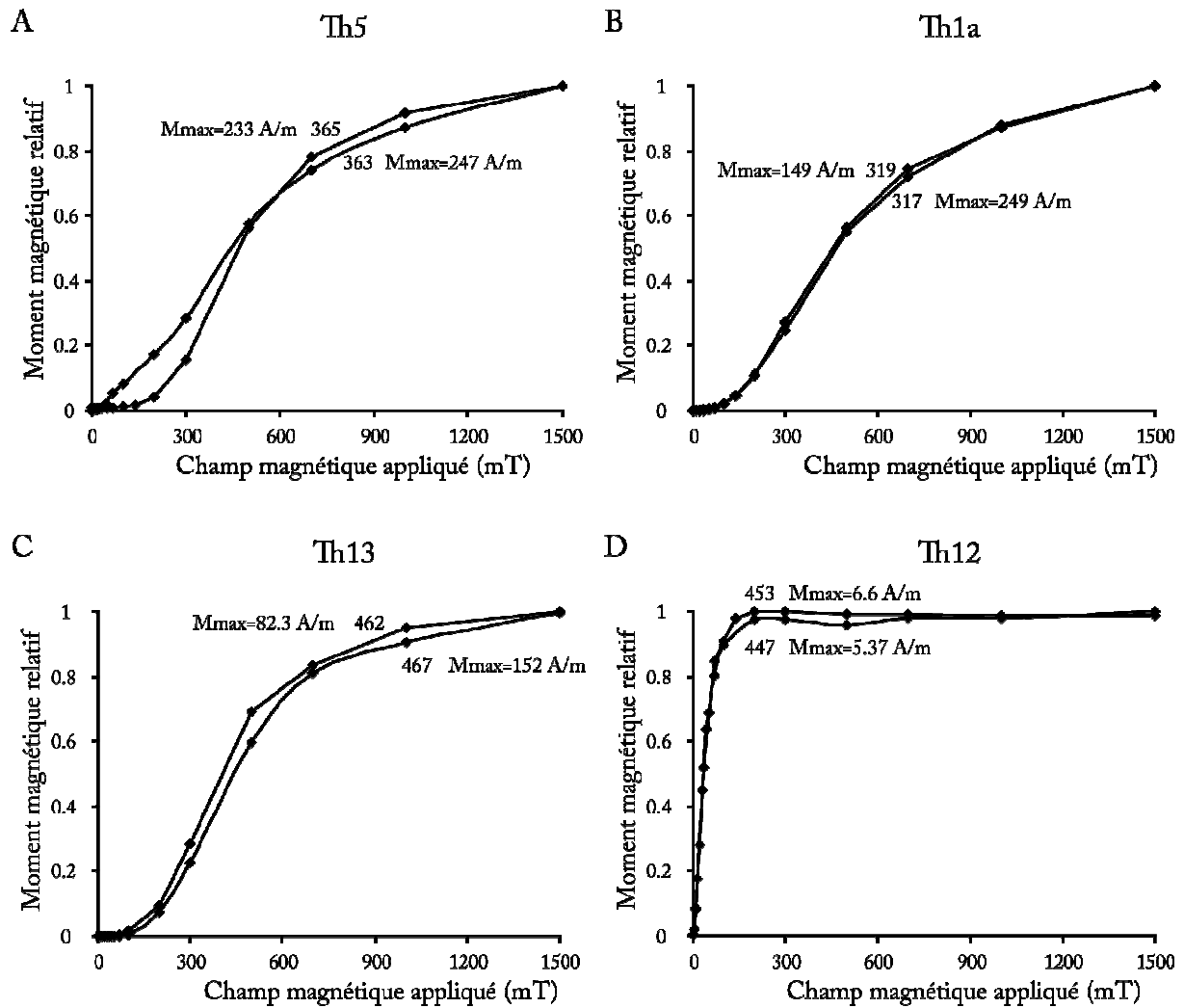


Figure 6. 10. Courbes d'Aimantation Rémanente Isotherme. (A), (B) et (C) : échantillons prélevés dans le gossan à profondeur croissante ; (D) : amas sulfuré.

3.1.6. Thermomagnétisme de basse température

Compte tenu des méthodes appliquées jusqu'à maintenant, il apparaît que le signal magnétique de l'hématite est dominant dans le gossan et celui de la magnétite et de la pyrrhotite dans l'amas. Cependant, des températures de Curie de la pyrrhotite ou de la greigite ont été observées (Cf. § 1.1.3). Les cycles d'hystérésis ont également montré la présence d'une fraction ferrimagnétique qui pourrait correspondre à la pyrrhotite monoclinique. Il est alors important d'affiner l'analyse de la minéralogie magnétique pour vérifier la présence de cette phase minérale. Pour cette raison des échantillons provenant des différentes parties du gossan de Tharsis et de l'amas sulfuré sous-jacent ont été étudiés à basse température. Les mesures ont été faites au Laboratoire de Magnétisme des Roches de Saint Maur (IPG Paris) en utilisant un MPMS (Quantum Design EverCool Magnetic Property Measurement System). Les

poudres étudiées ont été pesées et soumises à deux types de mesures. Le premier type est une mesure à température ambiante (300 K) de l'aimantation rémanente isotherme à saturation (RT-SIRM). L'aimantation est acquise à 2,5 T et son évolution en fonction de la température dans un champ nul est suivie lors du refroidissement de 300 K à 10 K (5 K/min). Lors du deuxième type de mesures, à 10 K, les poudres sont soumises encore à un champ magnétique de 2,5 T à faible température (LT-SIRM). L'évolution de la rémanence est encore suivie en fonction de la température dans un champ nul lors de la chauffe (10 K à 300 K, 5 K/min). Cette deuxième mesure est dite ZFC (zero field cooled). La figure 6.11 résume les résultats pour les mesures RT-SIRM et ZFC faites sur un échantillon de l'amas sulfuré (Figure 6.11A) et deux échantillons du gossan (Figures 6.11B et C).

La courbe ZFC de l'amas sulfuré montre une chute de 77 % de la LT-SIRM initiale à 35 K, qui reste constante jusqu'à 115 K, et puis rechute de 20 % entre 115 K et 125 K (Figure 6.11A). La première chute (T_p) est attribuée à la pyrrhotite, comme décrit par Dekkers (1989), Dekkers et al. (1989) et Rochette et al. (1990). La seconde perte de rémanence coïncide avec la transition de Verwey (T_v) de la magnétite (Figure 6.11A). T_v est également observée vers la même température sur la courbe de refroidissement (RT-SIRM). Finalement, nous constatons que 2 % uniquement de la ZFC reste après la désaimantation à 300 K, alors que 38 % de la LT-SIRM reste après désaimantation à 10 K.

Les échantillons du gossan (Figures 6.11B et C) ne montrent pas de transition de Verwey ni en ZFC ni en RT-SIRM, indiquant ainsi l'absence de la magnétite. Vers 35 K, les deux échantillons montrent une baisse de la rémanence sur la courbe ZFC, 30 % et 5 % pour les échantillons 364 et 470, respectivement (Figures 6.11B et C, respectivement), mais qui restent de loin inférieures à 77 % de baisse observée dans l'amas sulfuré (Figure 6.11A). La RT-SIRM de l'échantillon 364 (Figure 6.11B) augmente progressivement lors du refroidissement, elle augmente ainsi d'environ 85 % à 10 K. Ce comportement de la RT-SIRM est caractéristique de la goethite (e.g. Guyodo et al., 2006). L'échantillon 470, quant à lui, montre un comportement similaire, sauf que pour lui la rémanence n'augmente que de 5 % à 10 K.

Ces mesures thermomagnétiques de basse température nous ont permis de confirmer de la présence de la pyrrhotite dans le gossan et dans l'amas sulfuré, et d'exclure toute présence de la greigite car celle-ci, à la différence de la pyrrhotite, ne possède aucune transition de phase à basse température (Roberts, 1995 ; Torii et al., 1996 ; Dekkers et al., 2000). Elles ont

également confirmé la présence de la magnétite dans l'amas sulfuré et son absence dans le gossan, et aussi la présence de la goethite dans le gossan. L'absence de l'hématite sur cette courbe pourrait être due à des impuretés au niveau du réseau cristallin de celle-ci, des substitutions de Ti ou Al sont souvent la cause d'un tel comportement (F. Lagroix, com. per.).

3.1.7. Anisotropie de l'Aimantation Rémanente (AAR)

Des mesures de l'Anisotropie de l'Aimantation Rémanente (AAR) ont également été faites. Elles montrent dans l'amas sulfuré un parallélisme entre les axes de l'ellipsoïde de l'ASM et celui de l'AAR (Figure 6.11D). Il faut noter que nous avons essayé de faire de l'AAR aussi sur les spécimens provenant du gossan, mais les mesures ont été impossibles à faire à cause de la très forte coercivité des échantillons ; impossible de les aimanter.

3.1.8. Conclusion

L'ensemble des techniques utilisées et détaillées ci-dessus montrent que la susceptibilité magnétique est portée par l'hématite dans le gossan, avec une contribution faible voire négligeable de la goethite et de la pyrrhotite. La goethite est négligeable devant l'hématite du fait de sa faible susceptibilité (Hrouda, 1982 ; Hedley, 1979 ; Rochette et Fillion, 1989 ; Dunlop ; 1971 ; Rochette et al., 1992) et la pyrrhotite par sa faible quantité. Dans l'amas sulfuré, malgré sa faible quantité, la magnétite est le porteur de la susceptibilité même si de la pyrrhotite a également été observée grâce notamment à la microscopie optique et électronique, ainsi qu'au thermomagnétisme de haute et de basse températures.

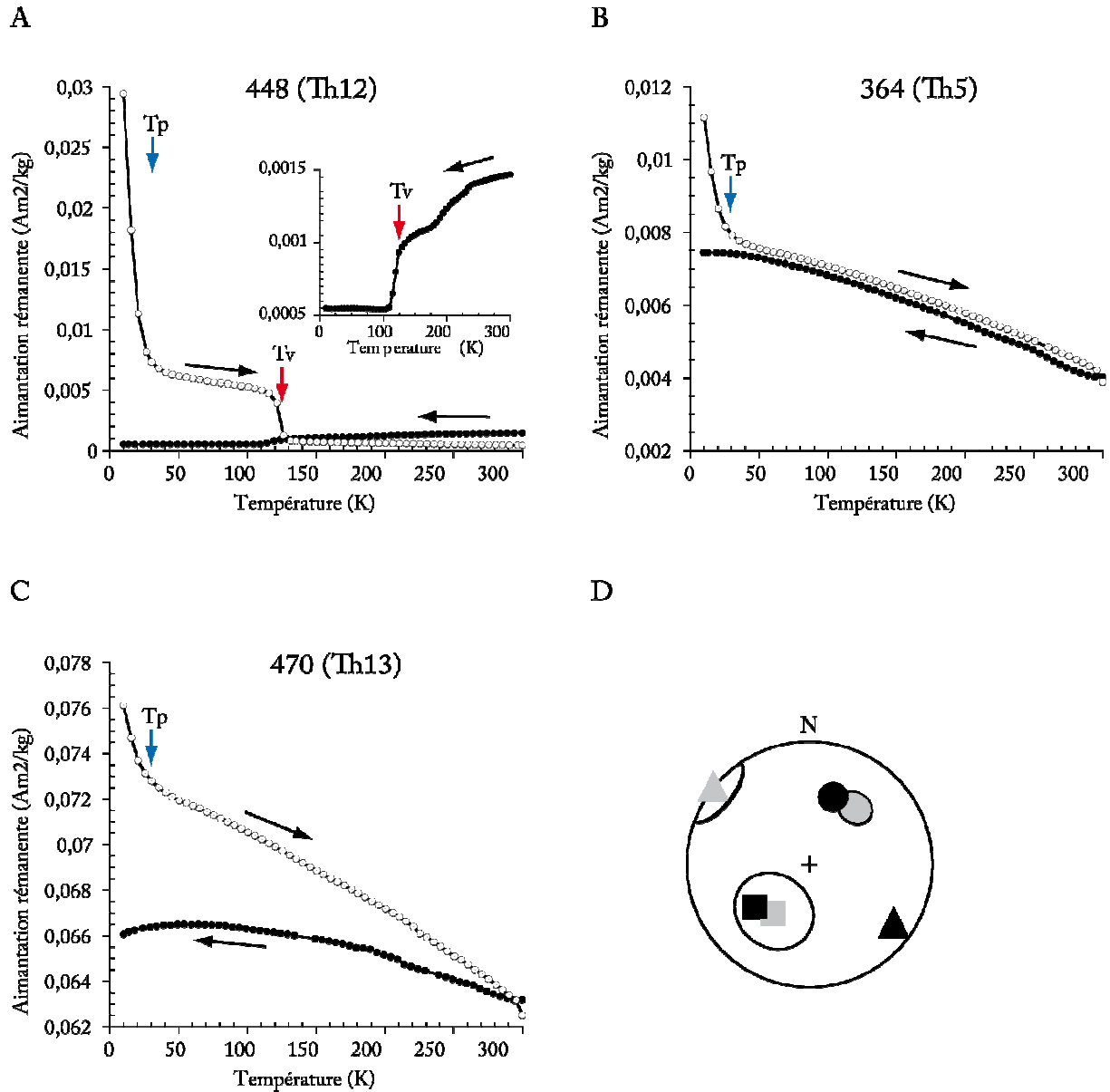


Figure 6. 11. Evolution de la rémanence à saturation lors du refroidissement (RT-SIRM) et puis la chauffe (ZFC) pour un échantillon de l'amas sulfuré (A) et deux échantillons du gossan (B et C) de Tharsis. La courbe RT-SIRM est représentée par des cercles pleins, alors que la courbe ZFC est représentée par des cercles vides. T_p : transition de la pyrrhotite et T_v : température de Verwey. (D) Comparaison entre les axes principaux de l'ASM (noirs) et de l'AAR (gris) (■ : K_1 , ▲ : K_2 et ● : K_3), les ellipses représentent les erreurs à 95%.

3.2. Présentation et discussion des résultats

Les mesures magnétiques ont permis de construire les ellipsoïdes d'ASM pour chaque échantillon. Les moyennes par sites ainsi que les enveloppes d'erreur ont été calculées par des « statistiques bivariées » (Henry et Le Goff, 1995). Le calcul des moyennes de susceptibilité magnétique volumique et des paramètres associés, et aussi la projection graphiques de tout les résultats ont été faites grâce programme Anisoft 4.2 de AGICO (Chadima et Jelínek, 2008).

3.2.1. Diagramme P' - T

Le diagramme représentant le degré d'anisotropie (P') en fonction du paramètre de forme (T) montre une dominance de la forme « en galette » ou « oblate » de l'ellipsoïde de l'ASM, à l'exception d'un site provenant de l'amas et un autre du gossan (Figure 6.12.). Cette forme indique une dominance de la foliation magnétique et donc des structures planaires par rapport aux structures linéaires. P' est généralement faible (proche de 1) indiquant une faible anisotropie. Cette faible valeur de P' indique un faible degré de déformation des roches étudiées. Cependant, les deux sites provenant de l'amas montrent des valeurs, certes faibles, mais un peu plus fortes que dans le gossan sus-jacent.

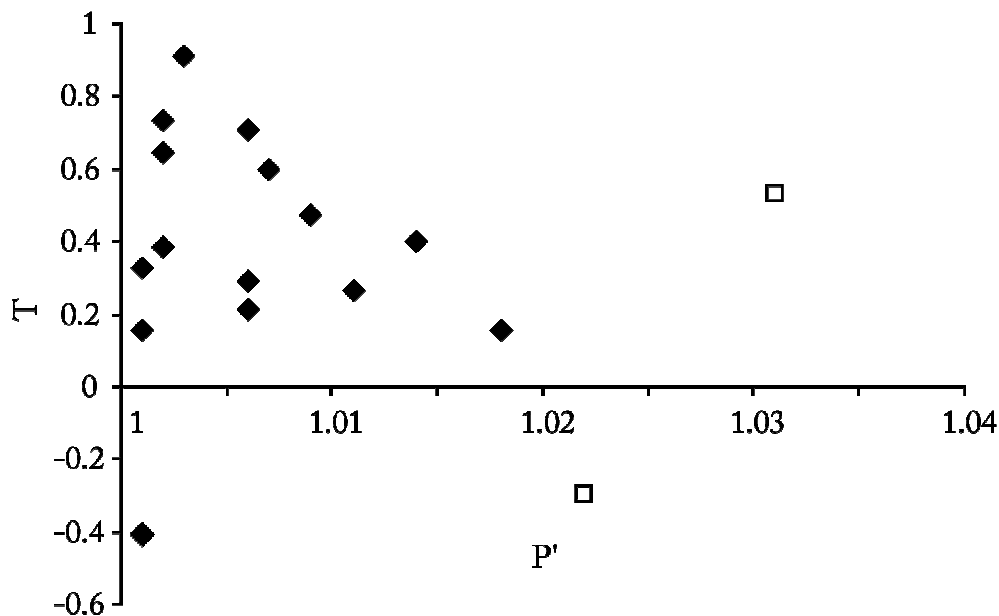


Figure 6. 12. Paramètre de forme T en fonction du degré d'anisotropie P' . Les losanges représentent les sites prélevés dans les gossans et les carrés ceux dans l'amas.

Site	Lith.	n	K_v		T	K_1		K_2		K_3	
			$\times 10^{-6}[\text{SI}]$	P'		D (°)	I (°)	D (°)	I (°)	D (°)	I (°)
Th5	GP	17	939	1,002	0,733	25	4	116	9	272	80
Th2'	GP	10	336	1,003	0,909	42	7	132	1	234	83
Th1a	GP	7	1130	1,002	0,386	215	17	124	5	18	72
Th1b	GP	7	1130	1,011	0,263	11	53	107	4	200	37
Th2	GP	6	594	1,001	0,158	152	8	61	11	277	76
Th3	GP	8	753	1,001	0,327	89	14	180	7	295	75
Th4	GP	6	635	1,007	0,598	17	40	113	8	213	49
Th6	GP	8	918	1,014	0,402	75	15	171	20	311	65
Th7	GP	7	992	1,001	-0,406	51	57	236	33	144	2
Th8a	GP	5	24	1,009	0,472	202	4	111	20	302	69
Th8b	GP	6	19	1,018	0,155	280	56	89	33	182	5
Th9	GP	9	97	1,006	0,708	335	41	244	1	153	49
Th10	GP	10	56	1,002	0,643	284	11	39	67	190	21
Th13	GP	5	338	1,006	0,215	89	39	256	50	354	6
Th14	GP	7	1400	1,006	0,292	120	45	15	15	271	41
Th12	AS	7	1720	1,031	0,531	254	22	125	58	354	23
Th15	AS	13	1370	1,022	-0,296	85	12	231	76	354	8

Tableau 6. 1. Données ASM et leurs paramètres associés. Lith. : Lithologie, GP : gossan primaire, AS : amas sulfuré, n : nombre d'échantillons par site, P' : degré d'anisotropie, T : paramètre de forme, K_v : susceptibilité magnétique volumique, D : déclinaison, I : inclinaison, K_1 , K_2 et K_3 sont respectivement les axes maximal, intermédiaire et minimal de susceptibilité magnétique.

3.2.2. Projection des ellipsoïdes d'ASM

Comme évoqué dans le paragraphe précédent, la fabrique magnétique est dominée par la foliation. Celle-ci se voit clairement dans la projection des axes des ellipsoïdes de l'ASM. Ainsi, on remarque le long de tout le profil étudié une foliation magnétique bien marquée mais qui change d'orientation selon la position des sites (Figure 6.13). Dans la partie supérieure du gossan on a une dominance d'une foliation magnétique horizontale avec les axes minimums de susceptibilité (K_3) bien regroupés en position verticale, et les axes maximums (K_1) et intermédiaires (K_2) dispersés suivant l'horizontale (e.g. Figures 6.13A, B et D). Dans la partie inférieure du gossan ainsi que dans l'amas sulfuré sous-jacent, la foliation magnétique est plutôt verticale avec une orientation globalement E-W (e.g. Figures 6.13M, N et P). Le signal ASM semble donc suivre une logique bien définie avec une fabrique dominée par la

foliation magnétique verticale en bas, et horizontale en haut avec quelques exceptions où les fabriques sont inversées (Figures 6.13G et J).

3.2.3. Discussion

La valeur de la susceptibilité magnétique moyenne des sites étudiés permet de différencier trois zones différentes (Figure 6.14A), qui sont du bas vers le haut : (i) l'amas sulfuré à forte susceptibilité magnétique (K), (ii) la partie inférieure du gossan à faible K, et (iii) sa partie supérieure à forte K. La forte K dans l'amas est due à la présence de la magnétite et de la pyrrhotite, et la différence entre les parties inférieure et supérieure du gossan reflète le rapport de quantité entre hématite et goethite qui est certainement plus important dans la partie supérieure, partie où l'oxydation est la plus poussée le long de tout le profil, car c'est la zone où le contact avec l'oxygène et les eaux météoriques est maximal. Concernant l'anisotropie, le paramètre la quantifiant (P') montre une faible valeur le long de tout le profil avec une légère hausse dans l'amas (Figure 6.14B).

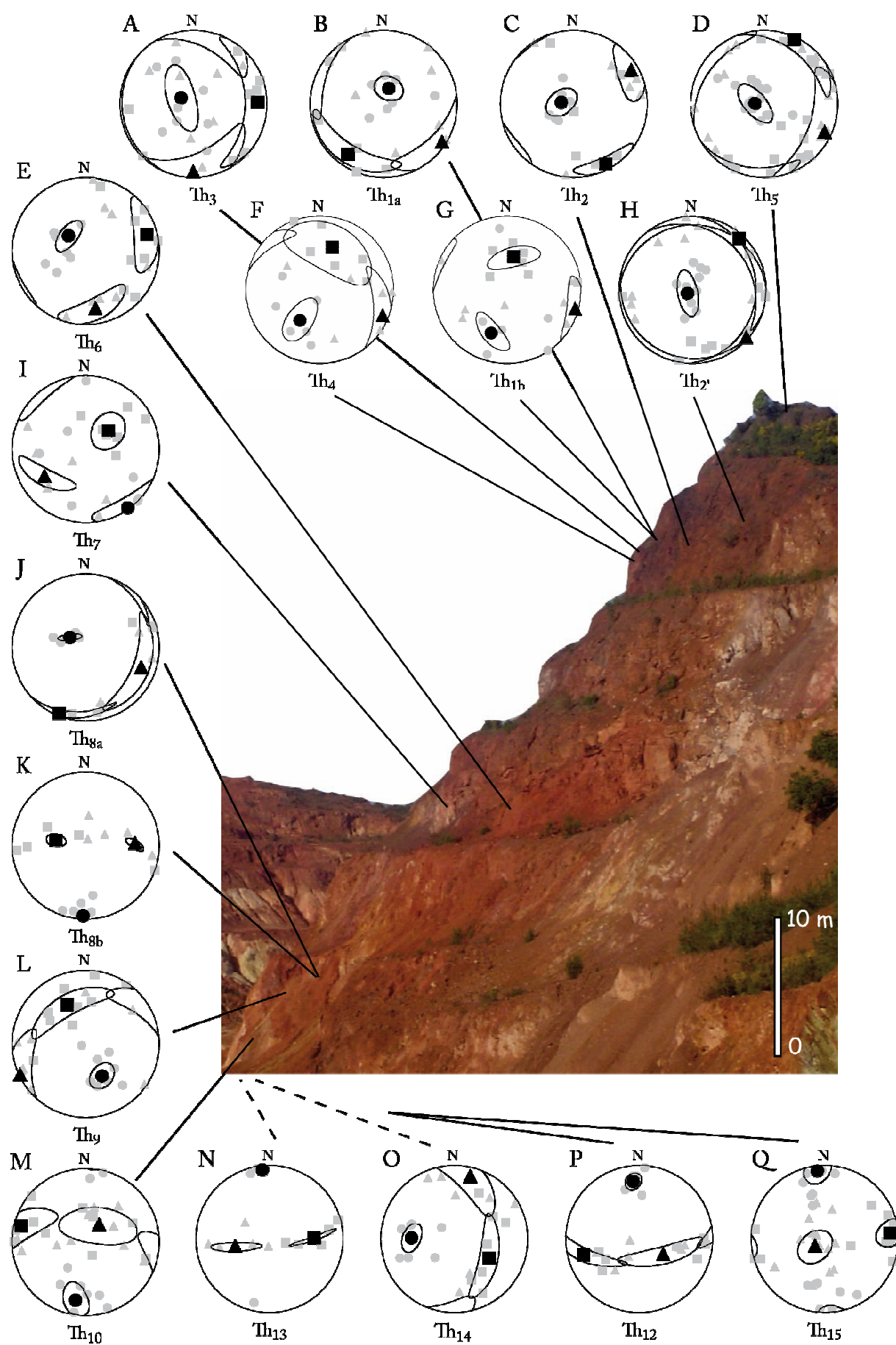


Figure 6. 13. Projections stéréographiques des directions principales de l'ellipsoïde de l'ASM pour les sites du Filón Sur de Tharsis. (■ : K_1 , ▲ : K_2 et ● : K_3). Les symboles gris représentent les échantillons tandis que les symboles noirs leurs moyennes. Les ellipses montrent les intervalles de confiance à 95% autour des moyennes. La projection est faite dans l'hémisphère inférieur. Les sites P et Q sont prélevés dans l'amas sulfuré, le reste étant dans le gossan.

De point de vue de la fabrique magnétique, une foliation magnétique est dominante le long de tout le profil à l'exception de deux sites appartenant l'un à l'amas et l'autre au gossan (Figures 6.12, 6.14C et Tableau 6.1). Cette foliation est verticale et orientée E-W dans la roche mère (amas ; Figures 6.13Pet Q). Cette foliation refléterait l'orientation préférentielle des grains magnétiques, en l'occurrence de la magnétite, héritée de la déformation hercynienne. La partie inférieure du gossan est aussi caractérisée par une foliation magnétique verticale similaire à celle observée dans l'amas (e.g. Figures 6.13M et N). Dans cette zone où la valeur de la susceptibilité magnétique volumique baisse drastiquement sans qu'il y ait changement de la fabrique est une zone de transition où l'on assiste à un remplacement pseudomorphique des minéraux d'origine (magnétite, pyrrhotite et pyrite) par des minéraux néoformés (hématite et goethite). Ce remplacement mimétique (Kligfield, et al., 1981) préserve la forme et l'orientation de la fabrique primaire (celle de l'amas), mais le degré d'alignement et l'anisotropie intrinsèque des minéraux néoformés sont relativement plus faibles que ceux des minéraux d'origine, c'est la raison pour laquelle on remarque une légère baisse du degré d'anisotropie P (Figure 6.14B). Ce comportement a été aussi observé dans plusieurs études sur des objets similaires basées, entre autre, sur l'ASM. Je citerais l'étude menée par Mathé et al. (1999) sur une séquence latéritique au Cameroun (Goyoun) et sur un profil d'altération au Maroc (Ifrane), et celle de Théveniaut et Freyssinet (1999) qui concerne des profils latéritiques de la Guyane française.

Bien que la foliation magnétique soit dominante dans l'ensemble du profil étudié, une linéation orientée E-W est bien marquée dans l'amas (Figure 6.13P et Q) et dans les sites du gossan se trouvant immédiatement au dessus (Figure 6.13M et N). Cette linéation, associée à une faible anisotropie suggère une fabrique dite L-tectonique (L-tectonite fabric) (Tarling et Hrouda, 1993). C'est une linéation magnétique qui reflète une linéation minérale développée dans le plan de la foliation perpendiculairement à la direction de raccourcissement de la déformation hercynienne.

La partie supérieure du gossan montre une fabrique magnétique tout à fait différente des deux premières. Dans cette zone du profil, on a une foliation magnétique horizontale (e.g. Figures 6.13C, D et H) accompagnée d'un degré d'anisotropie très faible (proche de 1) (Figure 6.14B). On remarque donc que dans cette partie supérieure, où l'altération est la plus avancée, que la fabrique primaire à foliation verticale est complètement oblitérée et remplacée par une autre fabrique à foliation horizontale. Cette distinction est aussi observée au niveau de la valeur de la susceptibilité volumique qui connaît une forte hausse (Figure 6.14A), ce qui montre que la quantité d'hématite, porteur de la susceptibilité dans le gossan, est plus importante que dans la partie inférieure de celui-ci. Cette fabrique suggère une compaction de la partie supérieure du gossan due à une perte de matière, résultat d'une altération avancée. Cette fabrique est observée dans des profils latéritiques où une foliation horizontale est constamment observée malgré la faible anisotropie magnétique de ces matériaux (Mathé et al., 1999).

D'autre part, une étude génétique basée sur la minéralogie et la texture des différentes parties du Filón Sur de Tharsis (Capitán et al., 2003) a montré une formation du gossan en deux phases : (i) oxydation des sulfures primaires (principalement de la pyrite) au-dessus du niveau de la nappe phréatique, formant ainsi de la goethite primaire et de la beudantite-corkite, et (ii) formation de goethite secondaire et d'hématite par déstabilisation de la beudantite et déshydratation de la goethite primaire. Ainsi, ils ont mis en évidence la présence de trois zones le long du profil, qui portent chacun le nom de la phase minéralogique majoritaire, et qui sont du haut vers le bas : (i) le gossan hématitique, (ii) goethitique et (iii) jarositique. Cette distinction expliquerait d'un côté les deux fabriques magnétiques relevées dans le gossan, car la partie inférieure qui garde la fabrique héritée de l'amas correspond à la zone moins altérée (puisque'elle n'a connu que la première phase d'oxydation (Capitán et al., 2003)). Par contre, dans la partie supérieure du gossan, là où la fabrique magnétique est complètement différente de celle de l'amas, l'altération est plus poussée car elle est en contact direct avec l'oxygène et les eaux météoriques. Dans cette zone, (Capitán et al., 2003) ont reconnu la superposition des deux phases d'oxydation. D'un autre côté, la quantité plus importante d'hématite et sa forte susceptibilité (Dunlop, 1971 ; Hrouda, 1982 ; Rochette et al., 1992), produite à la faveur de la succession dans le temps des deux phases d'altération dans la partie supérieure du gossan, expliquerait la hausse de la susceptibilité magnétique observée dans cette zone (Figure 6.14A). Dans cette partie du gossan, la superposition des deux phases d'altération produirait

une compaction de celle-ci par lessivage des minéraux primaires les plus solubles dans l'eau ; processus similaire à celui de la formation des latérites (Cf. Mathé et al., 1999).

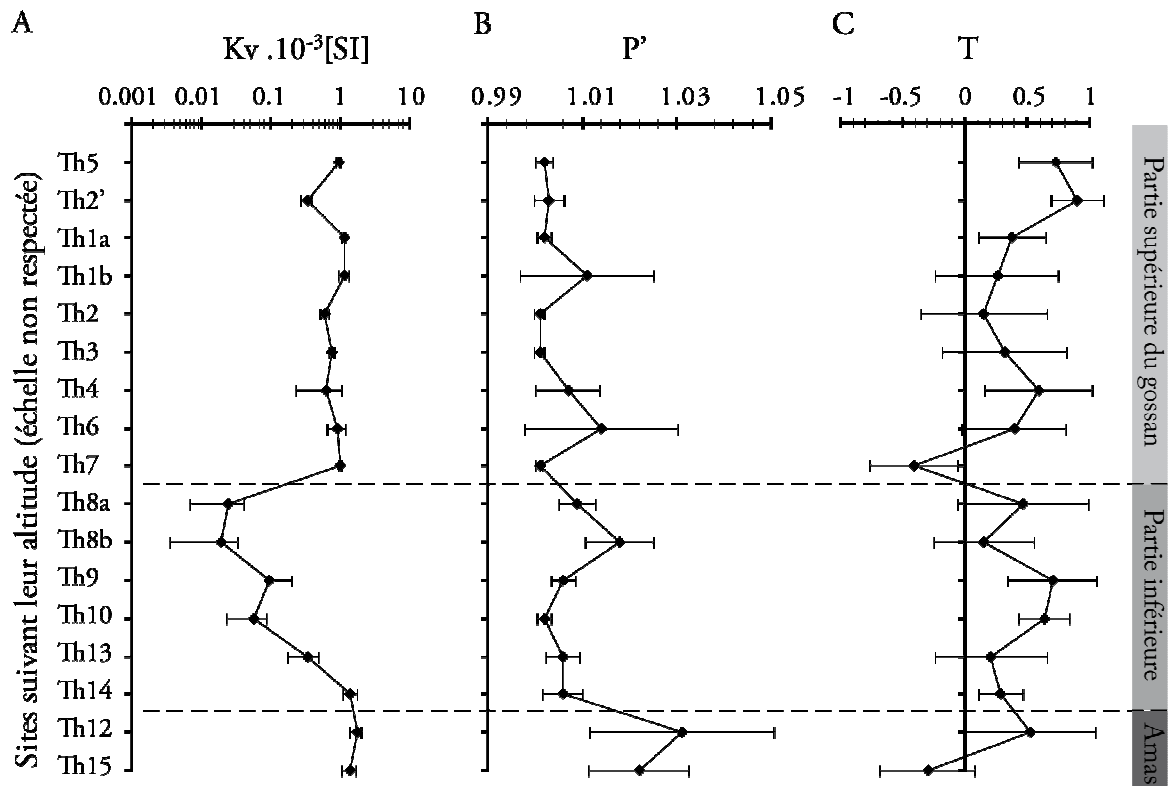


Figure 6. 14. Evolution de la susceptibilité magnétique (A), du degré d'anisotropie P' (B) du paramètre de forme T (C) en fonction de la profondeur des sites. L'échelle en profondeur n'est pas respectée, il s'agit ici de montrer qualitativement l'évolution de ces paramètres en fonction de la profondeur. La longueur des segments horizontaux est égale à deux fois l'écart-type.

3.3. Conclusion

Dans le gossan primaire de Tharsis, trois fabriques magnétiques dominées par la foliation sont mises en œuvre : (i) une fabrique que l'on peut qualifier de « hercynienne » observée dans le protore. Elle est marquée par une foliation magnétique verticale d'orientation E-W, et reflète la structuration des roches héritée de la déformation hercynienne. (ii) Une fabrique « de compaction » dans les zones supérieures du gossan, où la fabrique hercynienne est complètement oblitérée et remplacée par une nouvelle fabrique à foliation horizontale, accompagnée d'une baisse du degré d'anisotropie. Enfin, (iii) une fabrique « de mélange » située dans la partie inférieure du gossan et constitue une fabrique intermédiaire entre les deux

fabriques citées ci-dessus. Dans cette dernière fabrique, la foliation est verticale à orientations variables et à degré d'anisotropie très faible.

4. Gossans primaires, amas sulfurés et terrasse du district minier de Río Tinto

On entend par gossans du district de Río Tinto un ensemble de gossans développés sur des amas sulfurés appartenant au district minier de Río Tinto ; il s'agit de Corta Atalaya, San Miguel, Poderosa et Angostura. La terrasse d'Alto de la Mesa riche en oxy-hydroxydes de fer ne présentant pas de relation directe avec les sulfures, mais située à proximité de la Corta Atalaya, a également été étudiée.

4.1. Minéralogie magnétique

Dans ce paragraphe, les résultats de la recherche des porteurs de la susceptibilité magnétique seront donnés pour l'ensemble du secteur étudié en présentant des échantillons représentatifs, qui proviennent de différents secteurs des gossans et des terrasses étudiés.

4.1.1. Thermomagnétisme

Les comportements thermomagnétiques de cinq spécimens issus du gossan et de l'amas de San Miguel, du gossan de Corta Atalaya et de la terrasse d'Alto de la Mesa ont été évalués par thermomagnétisme. Les résultats sont présentés dans la Figure 6.15.

Sur cette figure, on note l'irréversibilité des courbes thermomagnétiques avec une augmentation drastique de la susceptibilité magnétique (K) lors du refroidissement pour certains échantillons, indiquant une transformation des minéraux originaux en d'autres minéraux à plus forte K (Figures 6.15A, C et E), et une diminution de K pour d'autres échantillons illustrant une transformation inverse, c'est-à-dire en phases minéralogiques moins susceptibles (Figures 6.15B et F). Néanmoins, bien qu'on ne puisse pas vérifier si elles sont réelles ou résultat de la transformation au cours de la chauffe, quatre chutes de la susceptibilité localisés aux alentours de 100°C, 350°C, 550°C et 650°C sont distinguées. Ces températures correspondent à des températures de Curie (T_c). Ainsi, on note clairement la présence de ces quatre T_c dans les échantillons S39 et A132 (Figures 6.15B et F, respectivement). Ces T_c correspondent, par ordre croissant de température, à la goethite, la pyrrhotite, la magnétite et l'hématite (e.g. Dunlop et Özdemir, 1997).

Dans l'amas sulfuré, la transformation minéralogique est aussi bien exprimée. Deux T_c correspondant à la magnétite et à l'hématite sont observées mais apparaissent suite à une augmentation importante de K (Figure 6.15A). Une grande partie de la susceptibilité magnétique des échantillons étudiés est donc issue de transformations minéralogiques. La magnétite et l'hématite peuvent résulter de la transformation de la pyrrhotite (Dekkers, 1990), qui peut être primaire ou issue de la transformation de la pyrite (Cf. paragraphe suivant, DRX).

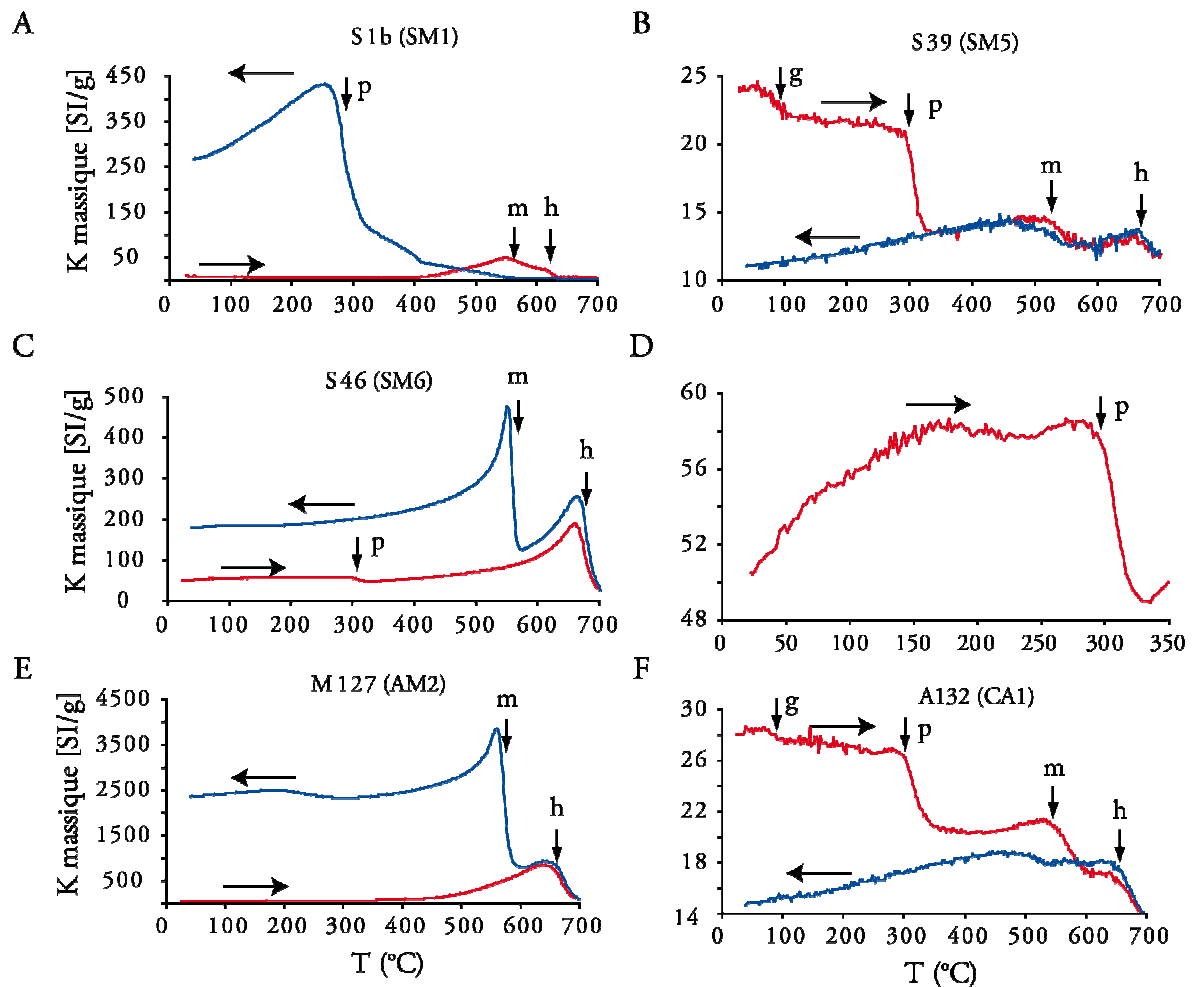


Figure 6. 15. Evolution de la susceptibilité magnétique massique en fonction de la température dans des échantillons provenant de l'amas (A) et des gossans (B, C, E et F). (D) est un zoom de (C). AM : Alto de la Mesa; CA : Corta Atalaya, SM : San Miguel. Les flèches horizontales indiquent les sens d'évolution de la température, et les flèches verticales montrent les différentes T_c (g : goethite, h : hématite, p : pyrrhotite et m : magnétite ou titanomagnétite).

Le problème de transformation minéralogique lors de la chauffe est courant dans nos mesures thermomagnétiques (Cf. aussi les résultats sur le Filón Sur de Tharsis, Figure 6.8). Pour comprendre les phénomènes qui interviennent lors de la chauffe, les poudres ont été analysées par diffractométrie des rayons X. Des diffractogrammes ont été établis sur les mêmes échantillons étudiés en thermomagnétisme, avant et après la chauffe (Figure 6.16).

4.1.2. Diffractométrie des rayons X (DRX)

La Figure 6.16 montre les phases minéralogiques majeures des échantillons étudiés avant (diffractogrammes de gauche) et après la chauffe à 700°C (diffractogrammes de droite). Pour l'échantillon de l'amas (S1b), il est constitué de quartz, de chlorite et de pyrite (Figure 6.16A). Alors que le quartz et la chlorite ne sont pas influencés par la température, la pyrite est complètement transformée en deux types de pyrrhotite : monoclinique et hexagonale (Figure 6.16B). Celles-ci expliqueraient le point de Curie vers 300°C sur la courbe de refroidissement lors des mesures thermomagnétiques (Figure 6.15A). Aucune trace de magnétite ou d'hématite n'a été détectée après la chauffe, indiquant que celles-ci ont été formées en faible quantité, ce qui se voit d'ailleurs très bien sur la courbe thermomagnétiques (Figure 6.15A), puisque l'on voit bien une dominance de la pyrrhotite sur la courbe de refroidissement, en comparaison à la magnétite et à l'hématite.

Dans le gossan, la minéralogie primaire est dominée par le quartz, la goethite et l'hématite (Figures 6.16C, E, G et I). Après la chauffe, on a constamment une déshydratation et disparition de la goethite pour donner de l'hématite (Figures 6.16D, F, H et J), exception faite pour l'échantillon M127 où apparaît de la magnétite en plus de l'hématite (Figure 6.16H).

Deux résultats importants sont à tirer de ces mesures de DRX : (i) Dans les gossans les oxyhydroxydes de fer dominants sont la goethite et l'hématite. Quant au quartz, substance diamagnétique et dernière phases majeure dans les gossans, sa contribution à l'ASM est négligeable. (ii) Si en s'appuyant sur Dekkers (1990), on considère que la magnétite et l'hématite proviennent de l'oxydation de la pyrrhotite lors de la chauffe des échantillons des gossans, alors, la formation de ces deux oxydes pourrait constituer un témoin indirect de la présence de la pyrrhotite. Dans l'amas, ce sulfure de fer est présent initialement dans l'échantillon et peut résulter d'une oxydation de la pyrite au début du processus de chauffe.

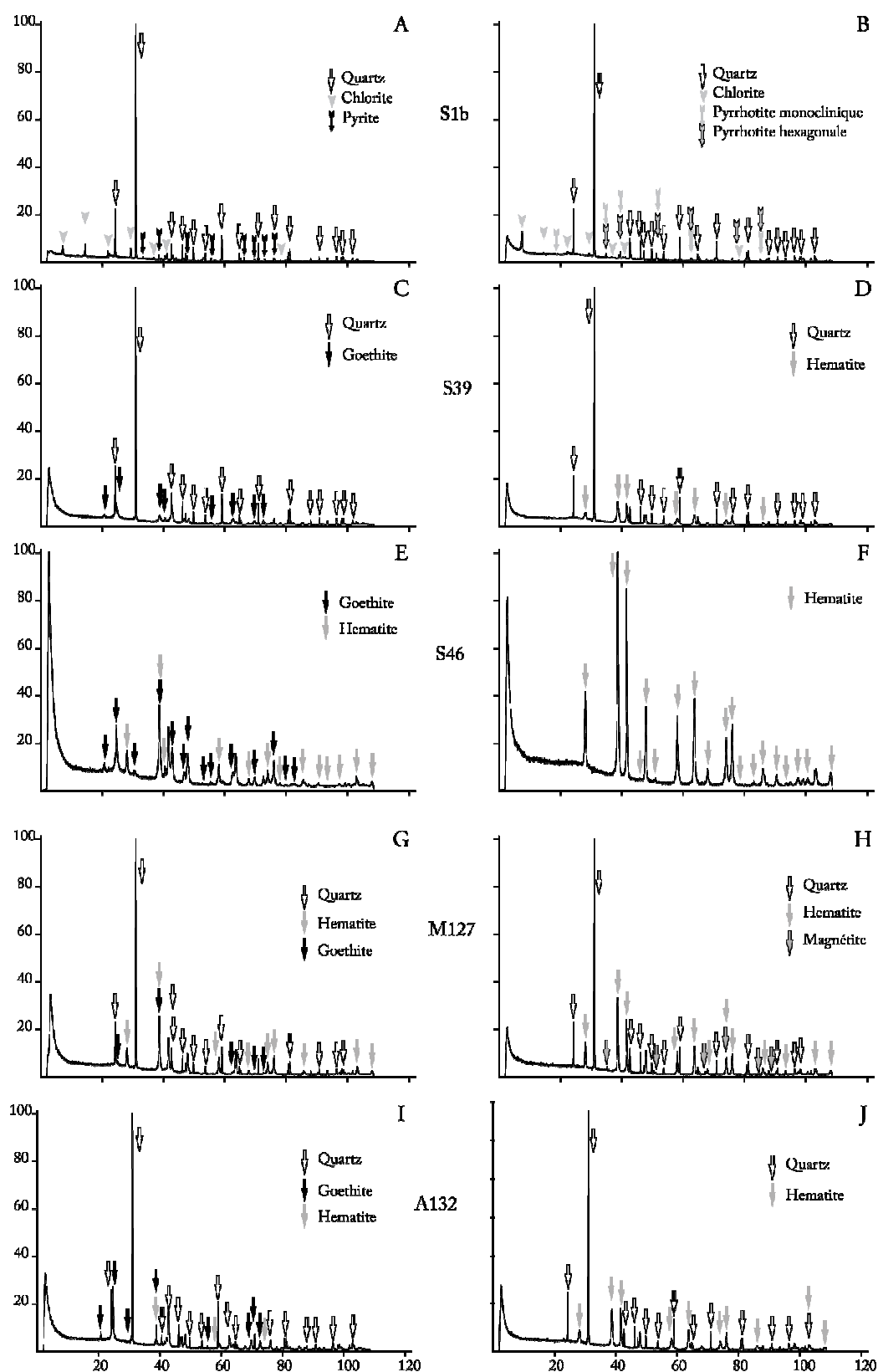


Figure 6. 16. Diffractogrammes des rayons X avant (gauche) et après (droite) chauffe des échantillons étudiés par thermomagnétisme. L'échantillon S1b (A et B) correspond à l'amas, les 4 autres échantillons (C à J) proviennent des différents gossans.

4.1.3. Hystérésis

Les cycles d'hystérésis ne sont pas très différents de ceux de Tharsis. En effet, dans le gossan, les cycles montrent une partie non linéaire puis une partie linéaire. Après correction de la partie linéaire qui représente les minéraux paramagnétiques, on constate que le moment magnétique induit augmente avec l'augmentation du champ appliqué jusqu'à atteindre une valeur de saturation ($M_s = 50.10^{-3} \text{ A.m}^2/\text{kg}$ pour l'échantillon S13a, $100.10^{-3} \text{ A.m}^2/\text{kg}$ pour le S35b et 150.10^{-3} pour le G185, Figures 6.17B, C et D, respectivement). Les champs coercitifs H_{cr} sont également assez forts indiquant la présence de l'hématite et de la goethite.

L'échantillon prélevé dans l'amas sulfuré (Figure 6.17A) montre une linéarité et une absence de saturation pour un champ appliqué inférieur ou égal à 1 T. Il s'agirait soit de minéraux paramagnétiques ou bien des minéraux antiferromagnétiques (ou les deux). Les mesures d'ARI seront cruciales pour trancher entre les deux possibilités évoquées ci-dessus.

4.1.4. Aimantation Rémanente Isotherme

Les courbes d'ARI sont de deux types. Dans le gossan, on a une dominance de minéraux à forte coercivité puisque les minéraux ne sont pas influencés par les champs magnétiques de faible valeur (jusqu'à 100 mT), mais à partir de cette valeur on note une augmentation importante de la rémanence avec le champ appliqué, sans qu'il y ait saturation même à un champ magnétique appliqué de 1T (Figures 6.17F, G et H).

Dans l'amas (Figure 6.17E), on a un comportement complètement différent : dans un premier temps, on observe une augmentation rapide de la rémanence magnétique dès les premières applications du champ magnétique (1 à 200 mT), ce qui indique une composante à faible coercivité. Puis cette augmentation diminue d'ampleur et continue doucement sans atteindre la saturation pour un champ appliqué inférieur de 1 T. Il est difficile d'envisager la présence de minéraux « durs » (hématite et goethite) dans un tel contexte ; il s'agirait donc ici soit d'un mélange de pyrrhotite et magnétite, avec nette dominance de la pyrrhotite, ou bien d'un mélange de pyrrhotites de différentes tailles de grains. La pyrrhotite est un minéral ferrimagnétique à faible coercivité dont la valeur de saturation est très variable (O'Reilly, 1984). A côté de cette phase minérale à faible coercivité, on note la présence d'une autre composante à forte coercivité (puisque on n'a pas de saturation à 1T), mais qui est minoritaire par rapport à la première.

4.1.5. Conclusion sur la minéralogie magnétique

Comme pour Tharsis, le gossan est majoritairement constitué de goethite et d'hématite, mais cette dernière ayant une susceptibilité plus importante que la première (Hrouda, 1982 ; Hedley, 1979 ; Rochette et Fillion ; Dekkers, 1988, Dunlop ; 1971 ; Rochette et al., 1992), elle domine la susceptibilité magnétique de la roche et marque son anisotropie. Dans l'amas sulfuré, et contrairement à Tharsis où nous avons détecté la présence de magnétite et de pyrrhotite avec dominance de la magnétite, ici au district minier de Río Tinto, la susceptibilité est plutôt dominée par la pyrrhotite.

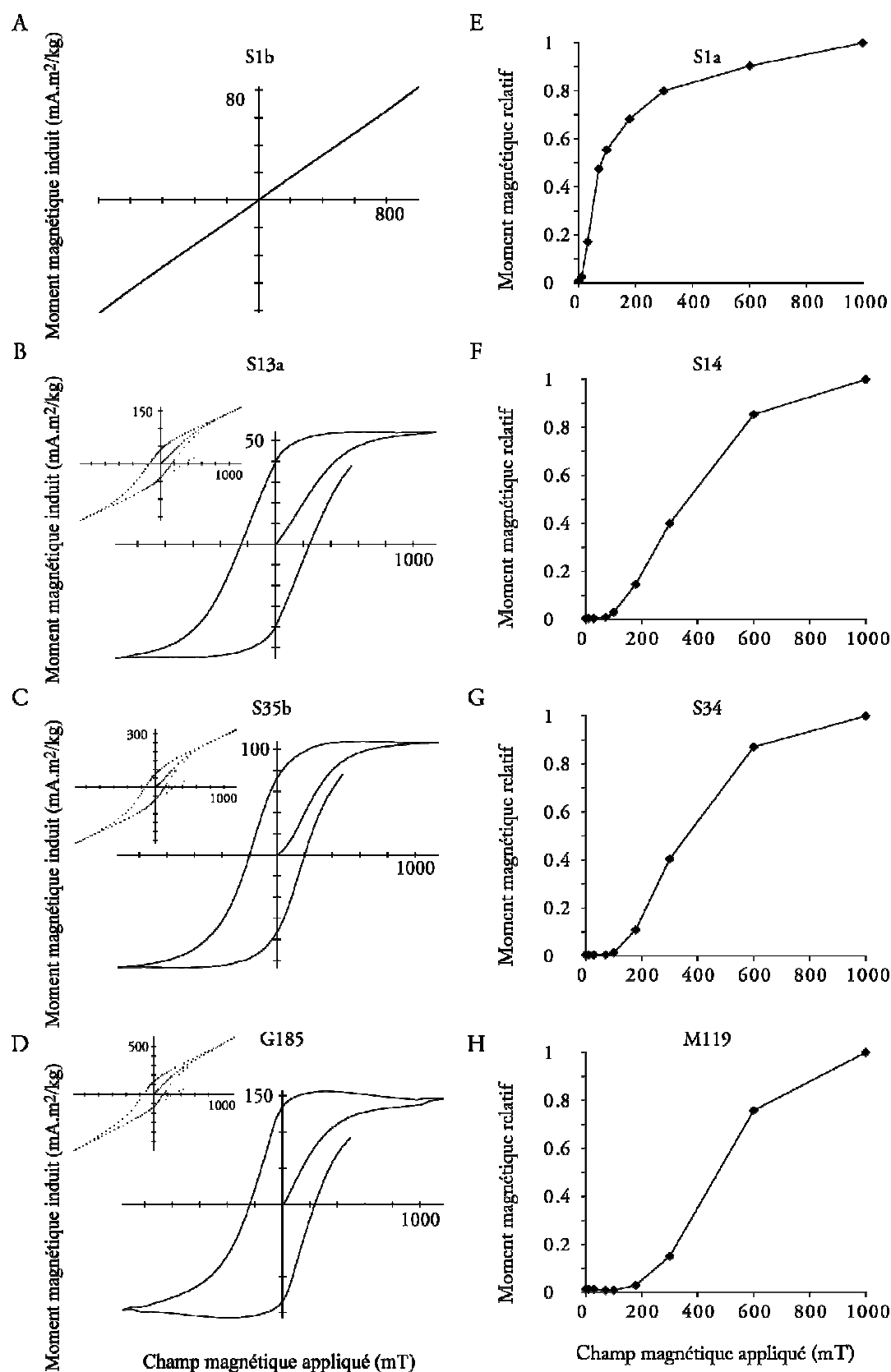


Figure 6. 17. Cycles d'hystérésis (gauche) et d'ARI (droite) pour des échantillons provenant de l'amas (A et E) et des gossans (B, C, D, F, G et H).

4.2. Présentation des résultats et discussion

4.2.1. Diagramme P'-T

De manière générale, ce diagramme révèle que la majorité de nos échantillons présente des paramètres de forme de valeurs positives (17 sites sur 27) (Figure 6.18). La forme de l'ellipsoïde de l'ASM est donc globalement « en galette ». Cependant, on ne peut pas négliger les sites dont les valeurs de T sont négatives, car ils représentent plus de un tiers des sites étudiés (10 sur 27). Une linéation magnétique est ainsi aussi exprimée. Le degré d'anisotropie P' est, quant à lui, assez faible puisqu'il reste tout de même de très loin inférieur à 1,2 ; valeur à partir de laquelle on commence à parler d'anisotropie liée à un épisode tectonique intense, donc on peut dire que la déformation est assez faiblement exprimée dans les gossans étudiés.

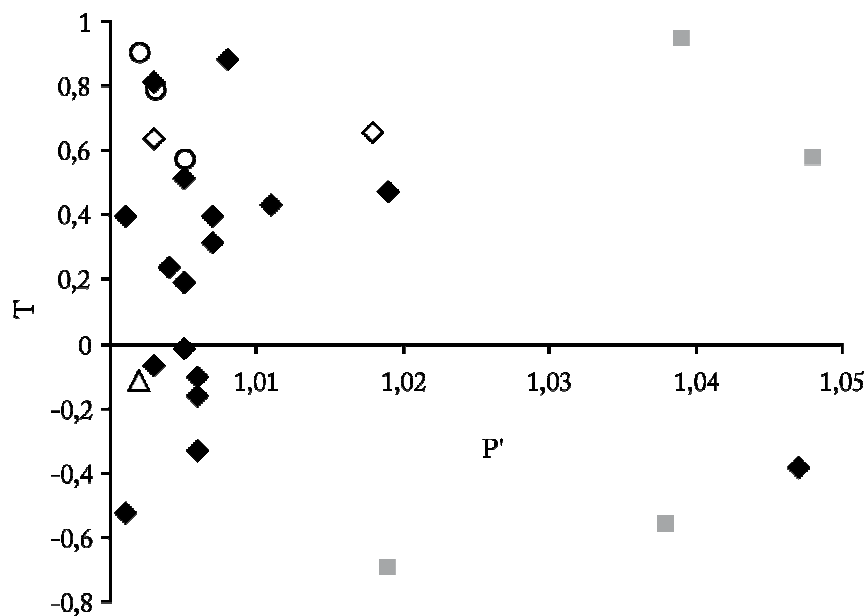


Figure 6. 18. Paramètre de forme T en fonction du degré d'anisotropie P'. Carrés gris : amas sulfurés, losanges pleins : gossans primaires, losanges vides : stockwerks oxydés, triangle : encaissant schisteux, ronds : terrasse d'Alto des la Mesa.

D'un point de vue lithologique, ces diagrammes mettent en évidence une différence de comportement vis-à-vis de P'. En effet, on constate que les échantillons d'amas sulfurés ($1,02 < P' < 1,05$) présentent des degrés d'anisotropie légèrement plus importants que ceux des chapeaux de fer ($1,00 < P' < 1,02$).

Site	Lith.	n	K _v		T	K ₁		K ₂		K ₃	
			.10 ⁻⁶ [SI]	P'		D (°)	I (°)	D (°)	I (°)	D (°)	I (°)
San Miguel											
SM1	AS	9	362	1,048	0,575	111	6	17	38	208	52
SM2	GP	8	457	1,003	0,815	164	3	254	4	34	85
SM3	GP	7	1100	1,006	-0,331	111	37	290	53	21	1
SM4	GP	7	1660	1,011	0,432	136	2	228	30	42	60
SM5	GP	8	1210	1,006	-0,102	108	25	214	31	346	49
SM6	GP	8	1290	1,007	0,398	12	2	103	7	264	82
SM7	GP	6	699	1,005	0,515	93	27	195	22	318	54
SM8	GP	7	1820	1,019	0,475	268	15	3	17	139	67
SM9	GP	7	549	1,047	-0,383	310	66	187	13	93	19
SM10	GP	5	596	1,007	0,314	218	19	126	6	19	70
Poderosa											
Pr1	GP	7	7050	1,006	-0,161	81	3	173	33	347	57
Pr2	GP	10	465	1,005	0,189	307	13	108	77	216	4
Pr3	AS	12	13	1,038	-0,561	6	72	259	6	167	17
Alto de la Mesa											
AM1	Te	11	1200	1,002	0,894	310	12	218	6	103	77
AM2	Te	15	963	1,005	0,559	298	5	207	9	56	80
AM3	Te	10	1200	1,003	0,792	22	14	287	17	149	67
Corta Atalaya											
CA1	GP	7	5960	1,001	-0,526	188	20	97	4	356	70
CA2	SO	4	355	1,003	0,635	312	6	221	10	71	78
CA3	ES	7	872	1,002	-0,128	213	76	74	11	342	9
CA4	AS	9	986	1,039	0,958	94	37	316	44	202	23
CA5	SO	3	124	1,018	0,653	17	57	147	22	247	23
CA6	GP	8	374	1,001	0,398	162	2	71	7	270	83
Angostura											
Ag1	GP	11	530	1,008	0,881	298	35	176	37	57	34
Ag2	GP	11	439	1,003	-0,069	23	34	223	54	120	10
Ag3	GP	6	407	1,004	0,237	203	75	21	15	111	1
Ag4	GP	5	433	1,005	-0,016	7	55	116	13	215	32
Ag5	AS	6	925	1,019	-0,695	289	37	122	53	24	6

Tableau 6. 2. Données ASM et leurs paramètres associés. Lith. : Lithologie, n : nombre d'échantillons par site, P' : degré d'anisotropie, T : paramètre de forme, K_v : susceptibilité magnétique volumique, D : déclinaison, I : inclinaison, K₁, K₂ et K₃ sont respectivement les axes maximal, intermédiaire et minimal de susceptibilité magnétique, SM : San Miguel, Pr : Poderosa, AM : Alto de la Mesa, CA : Corta Atalaya, Ag : Angostura, AS : amas sulfuré, GP : gossan primaire ou en place, Te : terrasse, SO : stockwerk oxydé, ES : encaissant schisteux.

4.2.2. Données ASM

Les résultats ASM de tous les sites des différentes localités étudiées sont représentés dans le Tableau 6.2, et les projections des axes de leurs ellipsoïdes d'ASM sont données dans les Figures 6.19 à 6.23.

Le profil de San Miguel compte un seul site d'amas sulfuré (Figure 6.19I), celui-ci montre une foliation magnétique inclinée et bien marquée, de direction globale WNW-ESE. Les autres sites situés au dessus de l'amas ont été prélevés dans différentes parties du chapeau de fer (Figures 6.19A à H et J). On observe une certaine logique de distribution des fabriques magnétiques le long de ce profil. En effet, la base du profil met en évidence une dominance de la foliation magnétique redressée à verticale (e.g. Figure 6.19G et H). Exception faite pour le site SM2 (Figure 6.19J) qui présente plutôt une foliation horizontale mais qui pourrait s'expliquer par un phénomène plus ponctuel. La partie sommitale du profil montre une fabrique magnétique différente, caractérisée par une dominance de la foliation magnétique horizontale (e.g. Figures 6.19C et F).

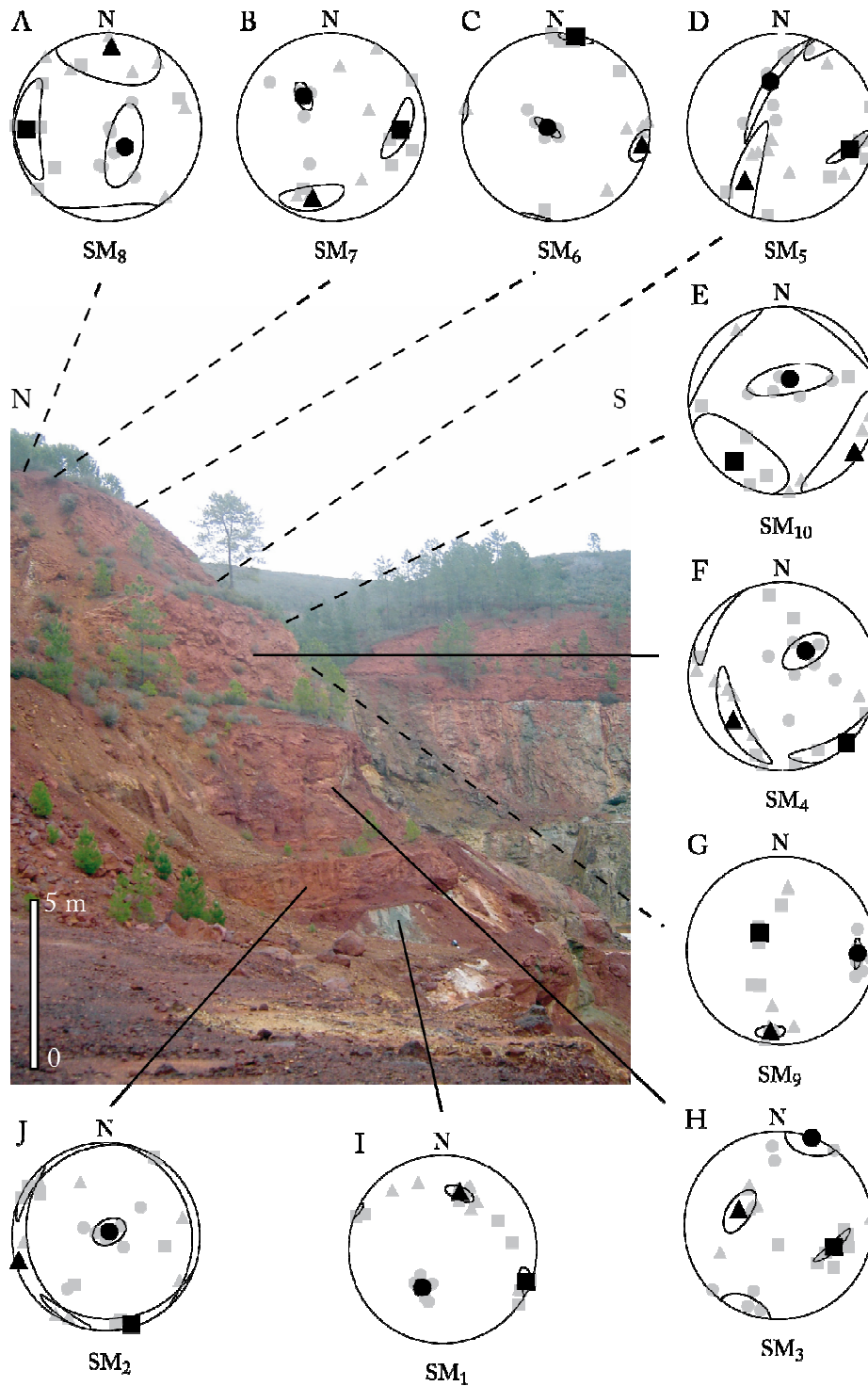


Figure 6. 19. Projections stéréographiques des directions principales de l'ellipsoïde de l'ASM pour les sites de San Miguel. (■ : K_1 , ▲ : K_2 et ● : K_3). Les symboles gris représentent les échantillons tandis que les symboles noirs, leurs moyennes. Les ellipses montrent les intervalles de confiance à 95%. La projection est faite dans l'hémisphère inférieure. Le site I est prélevé dans l'amas sulfuré, le reste l'est dans le gossan.

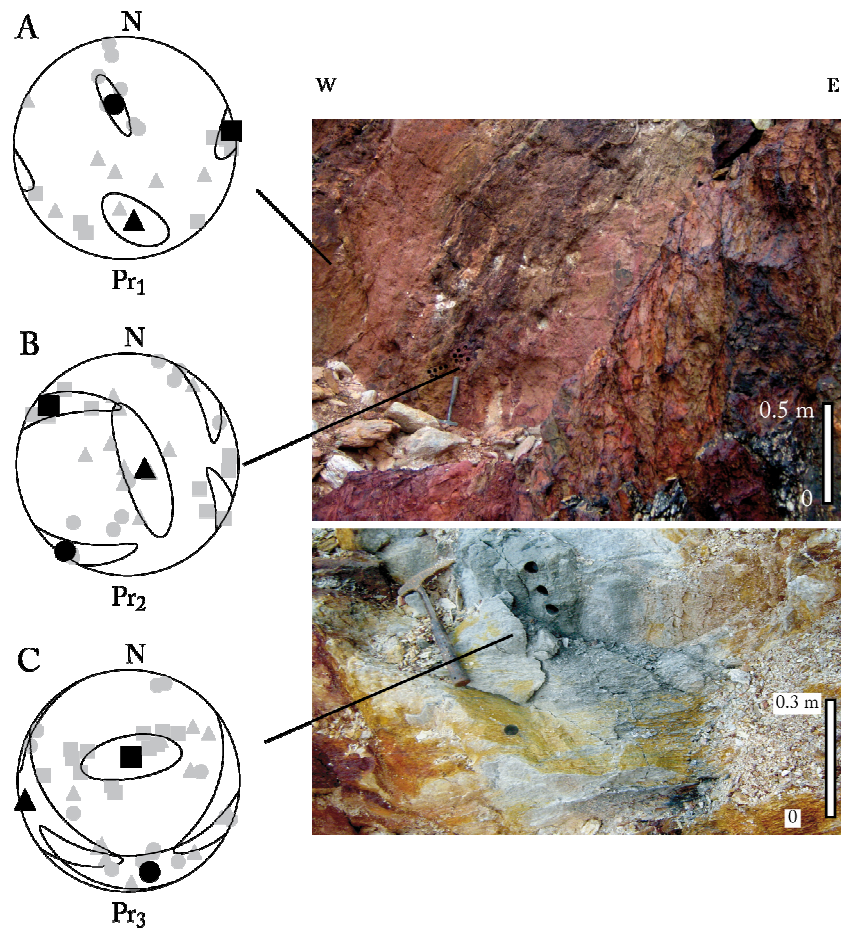


Figure 6. 20. Projections stéréographiques des directions principales de l'ellipsoïde de l'ASM pour les sites de Poderosa. Pour la signification des symboles, voir légende de la Figure 6.19.

A Poderosa, des échantillons ont été prélevés dans l'amas sulfuré et dans le gossan sus-jacent. Dans le site d'amas, bien que la linéation soit mieux marquée que la foliation (Cf. Tableau 6.2), celle-ci est verticale et orientée selon une direction E-W (Figure 6.20C). Deux autres sites ont été prélevés dans le gossan. On y remarque une foliation magnétique verticale de direction globale E-W dans l'encaissant immédiat de l'amas (Figure 6.20B), et une foliation plutôt horizontale dans la partie supérieure du gossan (Figure 6.20A). La valeur négative de 2 sites sur 3 (Tableau 6.2) indiquant la dominance de la linéation magnétique est probablement due aux cisaillements observés dans cette localité.

A Corta Atalaya, le site prélevé dans l'amas (Figure 6.21F) montre une foliation verticale de direction EW. Dans le gossan sus-jacent, on retrouve la foliation horizontale caractéristique des parties supérieures des gossans précédents (e.g. Figures 6.21D). Un site a

également été échantillonné dans les schistes de l'encaissant, il montre une foliation verticale orientée E-W (Figure 6.21A), que l'on peut corrélérer avec la schistosité S_1 mesurée dans le schiste. Deux stockwerks oxydés ont aussi été étudiés, ils montrent deux fabriques différentes selon leur position topographique ; quand le stockwerk est exposé à une oxydation intense, il montre une foliation horizontale (Figure 6.21B), mais au contraire, qu'on il est plus ou moins à l'abri d'une forte oxydation, il donne une foliation plutôt verticale (Figure 6.21E).

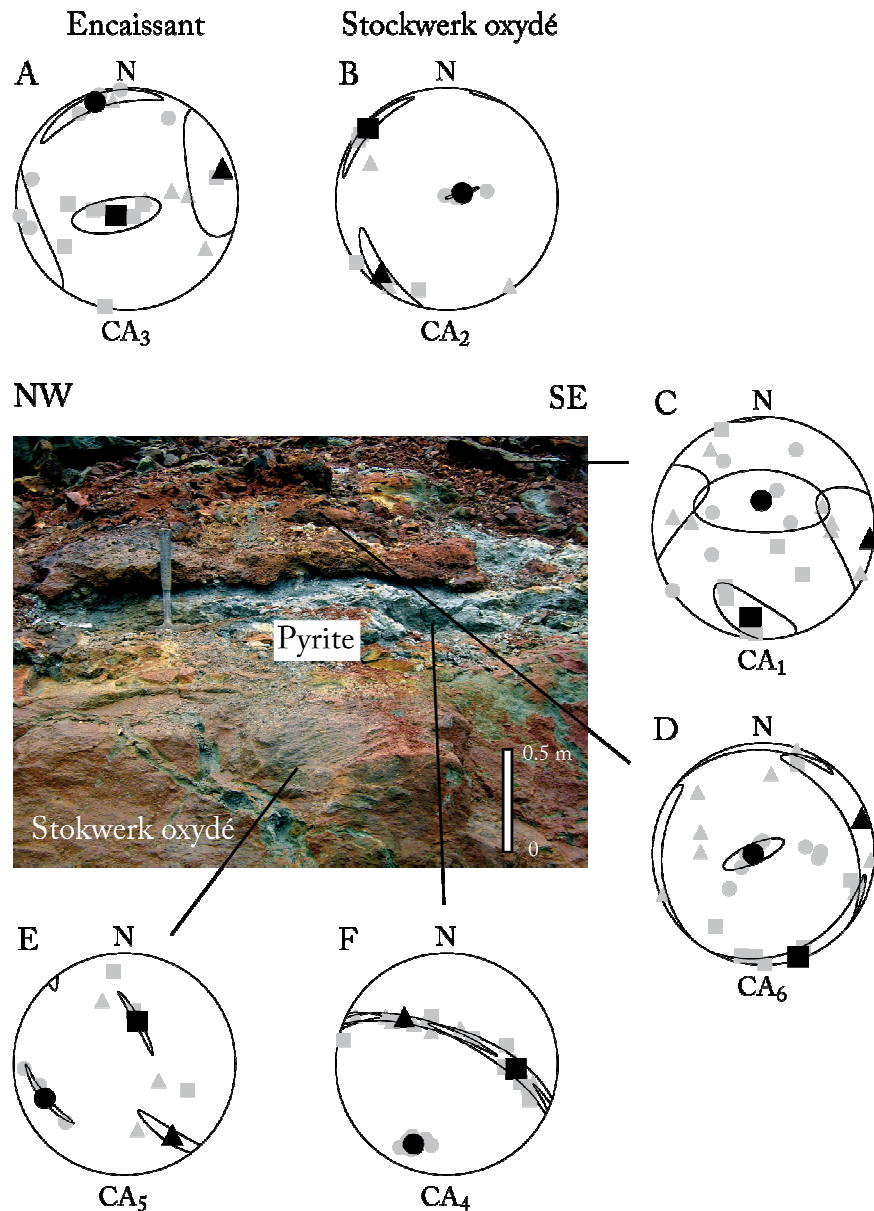


Figure 6. 21. Projections stéréographiques des directions principales de l'ellipsoïde de l'ASM pour les sites de Corta Atalaya. Pour la signification des symboles, voir légende de la Figure 6.19.

A Angostura, comme à Poderosa, bien que la fabrique de l'amas soit caractérisée par une linéation bien marquée (Cf. Tableau 6.2), la foliation est tout de même là encore verticale (Figure 6.22E). Dans le gossan, la foliation est aussi verticale et est globalement orientée N-S (e.g. Figure 6.22A). C'est la seule localité où nous n'avons pas détecté de foliation horizontale dans le chapeau de fer. La raison est que l'échantillonnage à Angostura n'a pas été possible dans les parties sommitales du gossan, sensée avoir une foliation horizontale, à cause de problèmes d'accessibilité. En plus, les zones échantillonnées ont été bien cisailées, ce qui expliquerait la linéation magnétique bien développée dans la majorité sites de cette localité (Cf. Tableau 6.2).

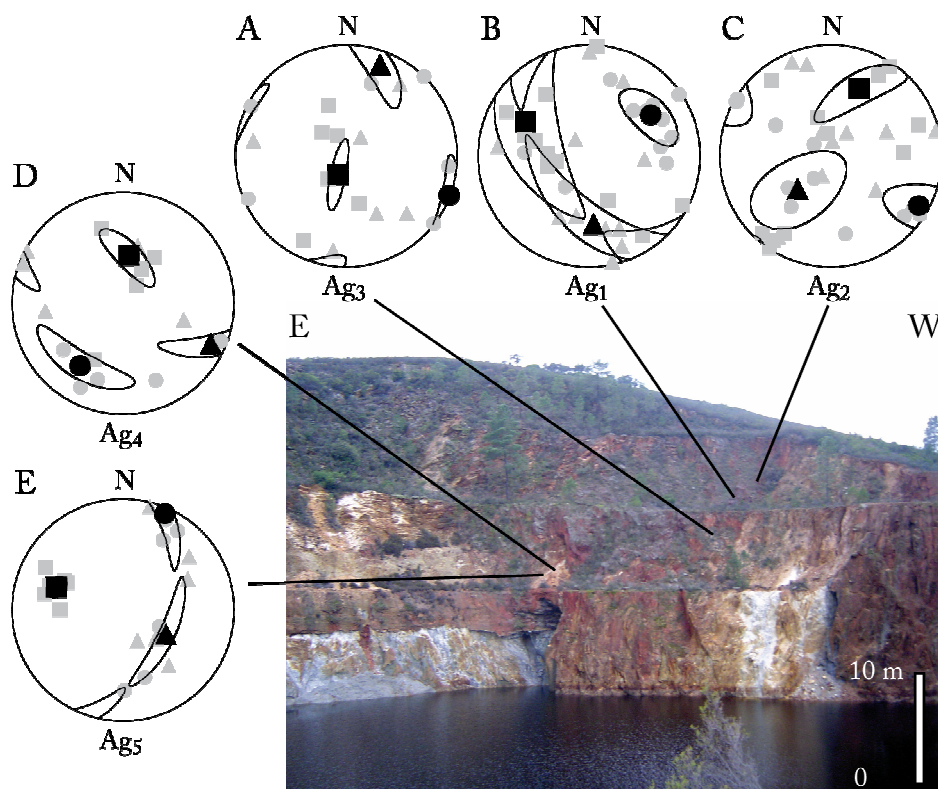


Figure 6. 22. Projections stéréographiques des directions principales de l'ellipsoïde de l'ASM pour les sites d'Angostura. Pour la signification des symboles, voir légende de la Figure 6.19.

Enfin, au niveau de la terrasse d'Alto de la Mesa qui est une terrasse ou « gossan déplacé », le signal magnétique est homogène. Ainsi, les stéréogrammes correspondants aux trois sites prélevés montrent uniquement une foliation horizontale bien marquée (e.g. Figure 6.23B), similaire à celle observée dans les parties sommitales des chapeaux de fer étudiés jusqu'à présent (Tharsis, San Miguel et Poderosa).

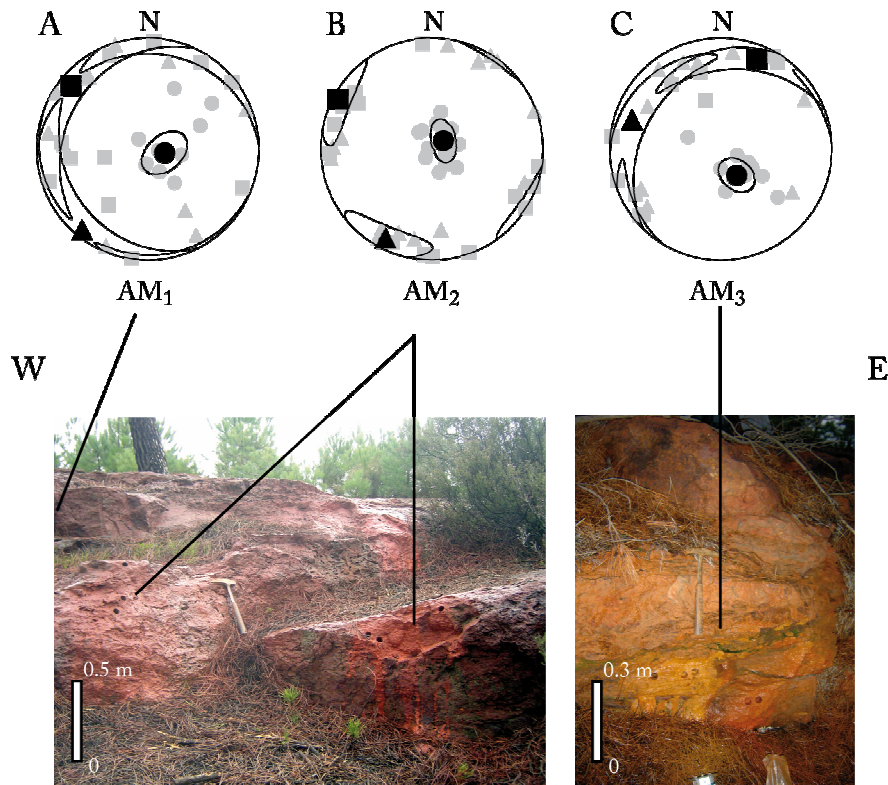


Figure 6. 23. Projections stéréographiques des directions principales de l'ellipsoïde de l'ASM pour les sites de la terrasse d'Alto de la Mesa. Pour la signification des symboles, voir légende de la Figure 6.19.

4.3. Discussion et interprétation des résultats

Comme pour le Filón Sur de Tharsis, l'ensemble des résultats obtenus suggère une nette différence de réponse ASM entre, d'une part les amas sulfurés « intacts » et le gossan, et d'autre part, entre les différentes parties du gossan lui même. Au district de Río Tinto, une autre réponse magnétique s'ajoute à celle évoquées pour Tharsis, elle est observée dans la terrasse d'Alto de la Mesa.

De manière générale, malgré quelques sites à paramètre de forme de valeur négative, c'est-à-dire avec une linéation magnétique dominante vraisemblablement liée aux cisaillements observées sur le terrain, notamment à Poderosa et Angostura, la foliation magnétique reste bien exprimée dans presque tous les sites étudiés, et ce principalement à cause de l'anisotropie assez faible des matériaux étudiés (Cf. Figure 6.18 et Tableau 6.2). Cette dominance de la forme en galette (paramètre de forme T positif) de l'ellipsoïde de l'ASM indique une prédominance des structures planaires. Les valeurs de P quant à elles, restent très faibles dans l'ensemble des sites étudiés et surtout dans les gossans (Cf. Figure 6.18 et Tableau

6.2) et la terrasse, ce qui indique que le matériel est peu déformé, et que l'ASM est plutôt l'expression des processus d'altération. Néanmoins, les P' nous permettent tout de même de séparer les amas sulfurés (P' relativement forts et dispersés) des gossans (P' plus faible et bien groupés) (Cf. Figure 6.18 et Tableau 6.2). Cette distinction, bien qu'elle ne soit pas très facile à mettre en évidence à cause du faible nombre de sites échantillonnés dans l'amas, nous permet de distinguer deux types de réponses magnétiques : (i) une fabrique « hercynienne » observée dans l'amas, représentée par une foliation magnétique verticale orientée globalement E-W à NW-SE (e.g. Figures 6.20C et 6.21F), et (ii) une fabrique horizontale « de compaction » dans les parties supérieures des gossans, résultant de l'oxydation des amas (e.g. Figures 6.19C et 6.21D). Les parties inférieures du gossan, c'est-à-dire les zones situées entre l'amas « intact » et les parties sommitales du gossan où l'altération est la plus poussée, sont caractérisées par une fabrique que l'on peut qualifier de fabrique « de mélange ». C'est une fabrique ayant une foliation magnétique verticale (comme l'amas) mais orientée différemment, avec un degré d'anisotropie très faible (Cf. Figure 6.18 et Tableau 6.2), comme pour le reste du gossan (e.g. Figures 6.19G et 6.22A).

Ainsi, comme à Tharsis, l'analyse des positionnements des réponses magnétiques par sites le long des profils étudiés révèle une variation verticale des fabriques magnétiques qui suit une logique bien exprimée. En effet, de la base au sommet de profil, (celui de San Miguel par exemple) (Figure 6.19) on observe une foliation inclinée orientée NW-SE (Figure 6.19I) dans l'amas sulfuré, puis juste au-dessus on passe à une foliation toujours verticale mais de différentes orientation (Figures 6.19H et G), celle-ci est accompagnée d'une baisse du degré d'anisotropie. Dans la partie supérieure du gossan on passe d'une foliation verticale à une foliation parfaitement horizontale (e.g. Figures 6.19C, E et F). Un seul site localisé à San Miguel fait l'exception (Figure 6.19J), ce site se trouvant dans la couverture immédiate de l'amas montre une foliation horizontale au lieu d'une verticale, cela peut s'expliquer par un processus d'altération différent liée à un phénomène très local (fissuration par exemple).

Cette distribution verticale du signal magnétique pourrait s'expliquer par une progression d'altération des amas sulfurés du haut vers le bas. En effet, la progression de l'altération des amas dans un premier temps, et des gossans résultants dans un deuxième temps, induit un lessivage des éléments du haut vers le bas, puis un phénomène de compaction dont l'intensité diminue vers le bas et qui est à l'origine de l'aplatissement horizontal de l'ellipsoïde de l'ASM. Ainsi, dans la partie inférieure des gossans, la présence d'une fabrique similaire à celle de l'amas, accompagnée d'un faible P' montrent que le degré d'oxydation dans ces zones est moins

important que dans les parties sommitales du gossan où la fabrique héritée de l'amas a été complètement oblitérée par l'altération et remplacée par une autre fabrique à foliation horizontale. Fabrique qui résulte d'une compaction due au départ de matière par lessivage de la roche mère (Mathé et al., 1999 ; Théveniaut et Freyssinet, 1999).

Ce passage d'une foliation verticale à une foliation horizontale est également observé dans les deux profils de Poderosa et Corta Atalaya (Figures 6.20 et 6.21, respectivement). Il faut juste noter que le site CA₃ de Corta Atalaya (Figure 6.21A) est échantillonné dans l'encaissant schisteux, et les sites CA₂ et CA₅ (Figures 6.22B et E, respectivement) ont été prélevés dans deux stockwerks oxydé. Dans l'encaissant on a une foliation magnétique qui reflète la schistosité observée sur le terrain (verticale orientée N-S) (Figure 6.21A), alors que dans les stockwerks, la réponse est en fonction de la position du stockwork ; quand il est exposé à aux eaux météoriques et aux agents d'oxydation, il donne une fabrique « de compaction » (Figures 6.22B), alors que dans le cas inverse il donne une fabrique de mélange (Figures 6.22E).

A Angostura, la fabrique associée aux amas sulfurés (c'est-à-dire à foliation verticale globalement E-W) est là encore présente même si elle est plus dominée par une linéation magnétique (Figure 6.22E). Dans le gossan, la fabrique observée est exclusivement à foliation verticale avec des directions variables (e.g. Figures 6.23A et C) et où la fabrique associée à l'amas est encore visible. Ce comportement explique que l'échantillonnage de ce gossan a concerné uniquement l'amas sulfuré et la partie inférieure du gossan, la partie supérieure sensée avoir une fabrique « de compaction » étant difficile d'accès, nous n'avons pas pu l'échantillonner.

La terrasse d'Alto de la Mesa ne montre que des foliations horizontales (Figure 6.21A). Cette fabrique magnétique est le résultat de transport et de dépôt de fragments de gossans « en place » et d'oxydes de fer en solution. Ce type de fabrique est classiquement observé dans les formations sédimentaires (Tarling et Hrouda, 1993)

5. Terrasses ou gossans déplacés de La Zarza

5.1. Minéralogie magnétique

Dans un souci d'éviter la répétition, et comme l'analyse de la minéralogie magnétique de l'ensemble des chapeaux de fer (gossans primaires et terrasses) de la CPSI, ainsi que leurs

amas sulfurés associés donnent des résultats semblables, nous présenterons ici un strict minimum de résultats pour les terrasses de La Zarza, pour montrer qu'on est bien dans le même contexte et dans le même type de formations. Le reste des analyses sont exposés dans l'Annexe C.

Tout comme les chapeaux fer de Tharsis et du district de Río Tinto, La diffractométrie des rayons X de deux échantillons de La Zarza montre la présence de l'hématite et de la goethite (Figures 6.24A et B). Ces deux principaux oxy-hydroxydes de fer sont accompagnés d'importantes quantités de quartz, de muscovite et parfois de feldspaths mais dont l'importance vis-à-vis de notre étude est moindre à cause de leur faible susceptibilité magnétique (e.g. Rochette et al., 1992 ; Tarling et Hrouda, 1993).

Le thermomagnétisme montre également un comportement similaire à celui observé dans les échantillons analysés auparavant (Tharsis et district de Río Tinto). Ainsi, on a toujours des courbes de chauffe et de refroidissement irréversibles, ce qui évoque là encore une forte transformation minéralogique lors de la chauffe des poudres. Néanmoins, quelques températures de Curie (T_c) sont repérées, malgré leur apparition souvent après une augmentation importante de la susceptibilité magnétique. Il s'agit des T_c de la pyrrhotite (Figure 6.24C), de la magnétite et de l'hématite (Figures 6.24C et D). Comme expliqué auparavant, la T_c de la goethite est difficile à repérer à cause de sa forte transformation. Aussi, la magnétite et une partie de l'hématite sont vraisemblablement le résultat de la transformation de la pyrrhotite (Dekkers 1990 ; Cf. § 3.1.3 & 4.1.1).

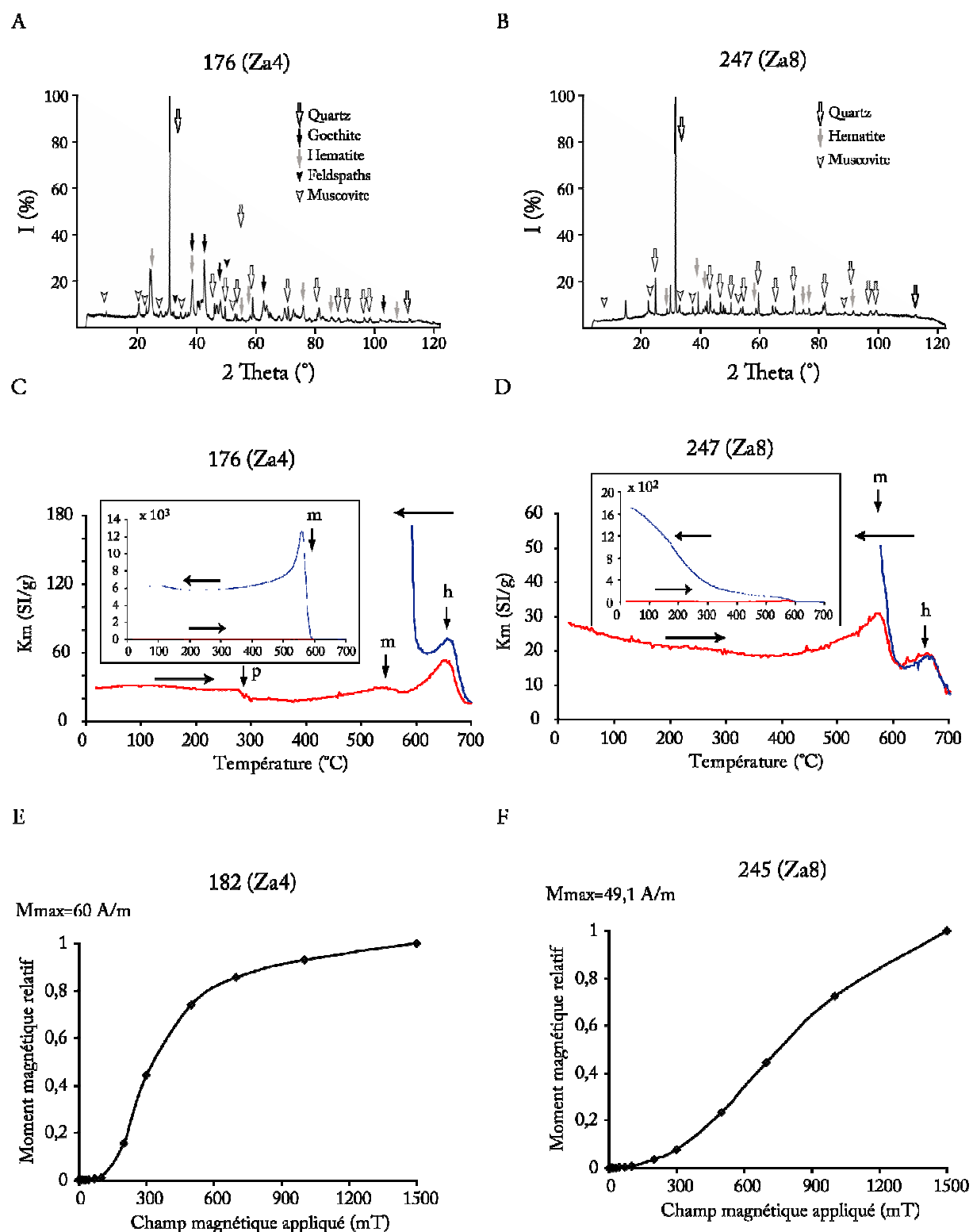


Figure 6. 24. Analyses de la minéralogie magnétique de deux échantillons représentatifs des terrasses de La Zarza. A et B : diffraction des rayons X, C et D thermomagnétisme, E et F : Aimantation rémanente isotherme.

Les courbes de Rémanence Magnétique Isotherme (ARI) confirment les observations faites par la DRX et le thermomagnétisme. Bien que les courbes représentant les deux échantillons soient un peu différentes, elles montrent toutes les deux que les minéraux ferromagnétiques (s.l.) ne réagissent quasiment pas à des faibles valeurs de champs magnétique appliqué (de 0 à 100 mT) ; ce n'est qu'à partir de 100 mT que commence l'augmentation de la rémanence M (Figures 6.24E et F). Celle-ci continue à augmenter même à une valeur du champ appliqué de 1,5 T sans atteindre la saturation. Nous sommes donc en présence de minéraux « durs » ou de forte coercivité. Vu les analyses effectuées jusque là, il s'agirait certainement de l'hématite et/ou de la goethite. Une présence de la pyrrhotite n'est cependant pas exclue, car celle-ci est caractérisée par une coercivité très variable et qui peut atteindre plusieurs centaines de mT (O'Reilly, 1984).

Pour conclure sur la minéralogie magnétique sur les terrasses (ou gossans transportés) de La Zarza, on peut dire que celle-ci ne fait pas l'exception, et montre quasiment la même minéralogie magnétique que le reste des gossans de la Ceinture Pyriteuse Sud Ibérique. Ainsi, la susceptibilité magnétique est portée dans ces formations sédimentaires par l'hématite. De la goethite existe aussi en quantité importante, mais n'influence pas le signal magnétique à cause de leur faible susceptibilité (e.g. Rochette et al., 1992 ; Tauxe, 2005). On observe aussi de la pyrrhotite avec de faibles quantités de magnétite dont la présence n'est pas certaine à cause de son apparition systématique suite à des transformations minéralogiques.

5.2. Présentation et discussion des résultats

Le Tableau 6.3 montre un récapitulatif des données de l'orientation des ellipsoïdes de l'ASM, ainsi que les principaux paramètres permettant de quantifier cette anisotropie, récoltés lors de l'étude des terrasses de La Zarza. Les Figures 6.25 et 6.26 montrent respectivement la projection du degré d'anisotropie P' en fonction du paramètre de forme T et la projection des axes principaux des ellipsoïdes moyens de l'ASM pour l'ensemble des sites étudiés.

Site	Lith.	n	K _v			K ₁		K ₂		K ₃	
			.10 ⁻⁶ [SI]	P'	T	D (°)	I (°)	D (°)	I (°)	D (°)	I (°)
Za1	Te	19	2580	1,092	0,441	330	6	61	8	204	80
Za2	Te	32	1180	1,044	0,213	327	3	237	11	74	78
Za3	Te	6	617	1,014	0,18	324	11	55	4	165	78
Za4	Te	18	768	1,023	0,046	217	9	126	3	20	80
Za5	Te	24	837	1,014	0,034	233	26	325	4	63	64
Za6	Te	8	669	1,025	0,313	54	1	144	9	316	81
Za6	Te	17	3240	1,101	0,265	34	13	304	2	204	77
Za8	ES	22	407	1,032	0,344	106	22	325	62	202	16

Tableau 6. 3. Données ASM des terrasses de La Zarza et leurs paramètres associés. Lith. : Lithologie, n : nombre d'échantillons par site, P' : degré d'anisotropie, T : paramètre de forme, K_v : susceptibilité magnétique volumique, D : déclinaison, I : inclinaison, K₁, K₂ et K₃ sont respectivement les axes maximal, intermédiaire et minimal de susceptibilité magnétique, Za : La Zarza, Te : terrasse, ES : encaissant schisteux.

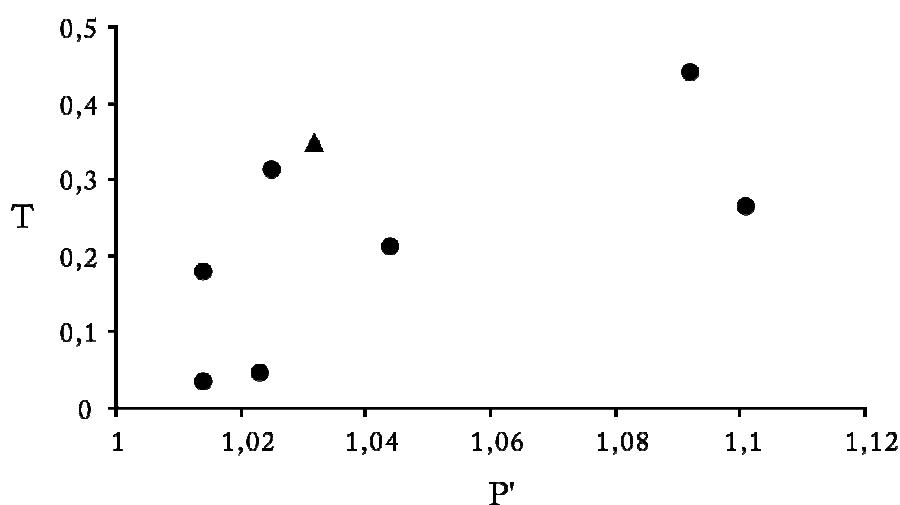


Figure 6. 25. Paramètre de forme T en fonction du degré d'anisotropie P' dans les terrasses du secteur de La Zarza. Les ronds représentent les sites des terrasses sédimentaires alors que le triangle montre le site prélevé dans l'encaissant schisteux.

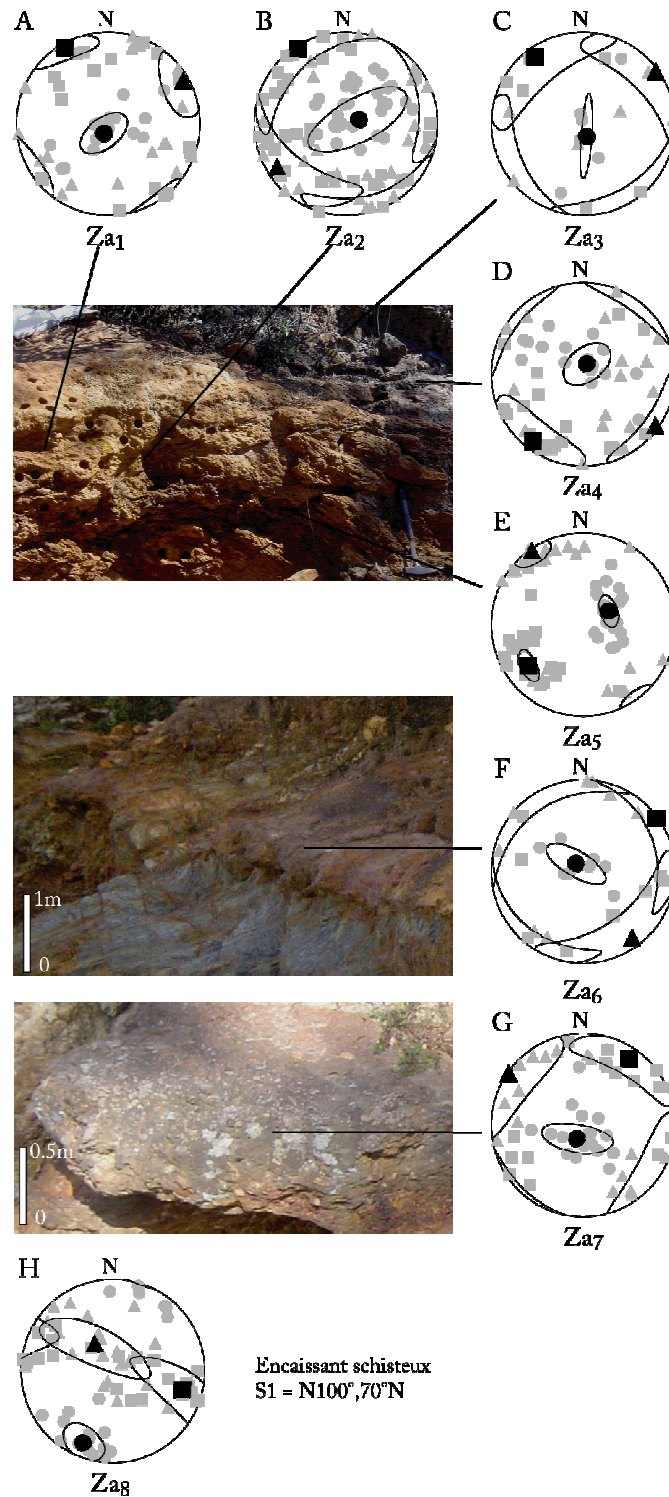


Figure 6. 26. Réponse ASM dans les terrasses du secteur de La Zarza. (■ : K₁, ▲ : K₂ et ● : K₃). Les symboles gris représentent les échantillons tandis que les symboles noirs, leurs moyennes. Les ellipses montrent les intervalles de confiance à 95%. La projection est faite dans l'hémisphère inférieur. Tous les sites sont prélevés dans des terrasses sauf le site (H) qui est prélevé dans l'encaissant schisteux.

Que ça soit dans les 8 sites échantillonnés dans les différentes terrasses du secteur de La Zarza ou dans le site de l'encaissant schisteux, le signal magnétique est très homogène et montre une dominance de la foliation magnétique, puisque le paramètre de forme T est toujours positif (Tableau 6.3 et Figure 6.25). Comme à la terrasse d'Alto de la Mesa, cette foliation strictement horizontale (e.g. Figures 6.26B et F) reflèterait la structuration horizontale des fragments détritiques des gossans d'origine (gossans en place), après érosion, transport et dépôt. C'est ce qui est qualifié dans la littérature de fabrique sédimentaire (Tarling et Hrouda, 1993 ; Charreau et al., 2005).

Le site prélevé dans l'encaissant schisteux montre une fabrique magnétique différente de celle observée dans les terrasses. Dans ce site on a une foliation magnétique bien marquée mais qui est cette fois-ci verticale et orientée globalement E-W (Figure 6.26H). Cette foliation correspond aux plans de schistosité développée dans l'encaissant et dont l'orientation mesurée sur le terrain est : N100°, 70°N.

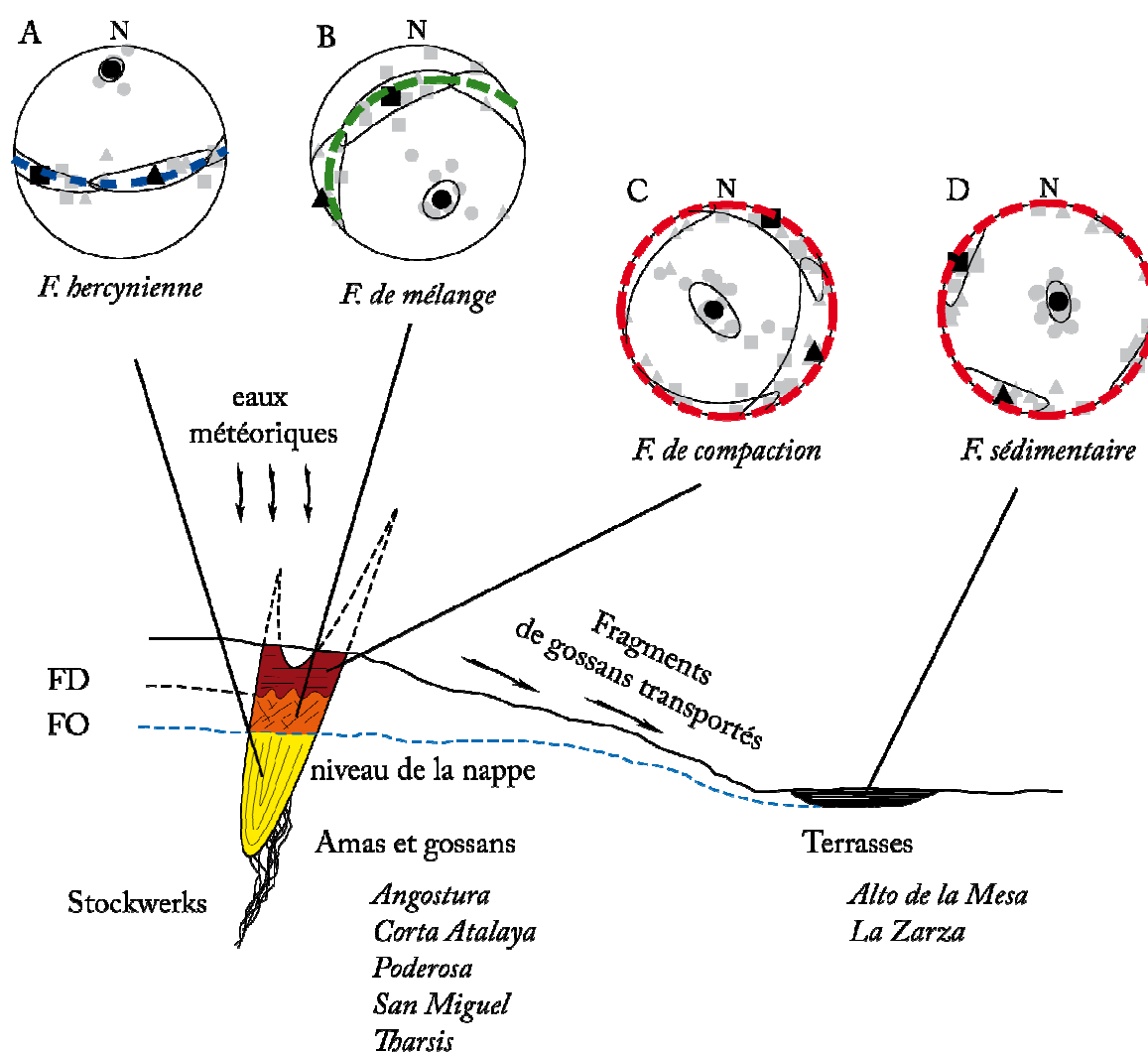
6. Conclusion sur la fabrique magnétique

L'étude de la fabrique magnétique basée sur l'ASM de plusieurs amas sulfurés et chapeaux de fer de la CPSI, ainsi que les terrasses sédimentaires qui leur sont associées nous a permis de bien distinguer quatre types de fabriques magnétiques (Figure 6.27) : (i) une fabrique « hercynienne » observée dans l'amas (Figure 6.27A). Cette fabrique est caractérisée par une foliation verticale de direction E-W à NW-SE, et par une anisotropie relativement forte et variable comparée à celle des chapeaux de fer qui coiffent ces amas. Nous évitons ici de parler de fabrique primaire ou de déformation puisque la valeur de P' est tout de même assez faible pour évoquer une fabrique d'origine tectonique, celle-ci est d'après Tarling et Hrouda (1993), discutable à des P' supérieurs à 20% (ou à 1,2). Nos amas n'ont donc pas conservé leur fabrique primaire (de déformation) ; ils ont plutôt subi des transformations d'ordre chimique (minéralogiques) qui ont modifié leur fabrique, bien que ces transformations ne soient pas macroscopiquement visibles. (ii) La deuxième est une fabrique de compaction (Figure 6.27C), elle est observée dans les parties supérieures des gossans en place, où le signal magnétique est complètement différent des amas. Ainsi, on a pu distinguer une foliation complètement horizontale associée à une anisotropie magnétique très faible (P' très proche de 1). L'origine de l'horizontalité de la foliation magnétique à ces endroits est vraisemblablement la compaction par perte de matière des zones supérieures des gossans, suite au lessivage intensif des minéraux primaires de la roche initiale. C'est ce phénomène qui permet la formation des

cuirasses latéritiques. Cette deuxième fabrique a effectivement été observée dans des profils latéritiques et expliquée ainsi (Cf. Mathé et al., 1999 et Théveniaut et Freyssinet, 1999). (iii) Entre ces deux fabriques magnétiques on trouve un signal magnétique intermédiaire, il s'exprime par une foliation verticale comme dans l'amas et une anisotropie magnétique très faible similaire à celle des parties sommitales des gossans. C'est une fabrique magnétique intermédiaire que nous qualifions de fabrique de mélange (Figure 6.27B), reflétant un état d'altération intermédiaire entre l'amas plus ou moins intact et les sommets des gossans primaire les plus touchés par l'altération. (iv) La dernière fabrique est observée dans les formations sédimentaires appelée « gossans transportés » ou « terrasses ». Cette fabrique sédimentaire (Figure 6.27D) est due au tassement par gravité des particules des gossans primaires érodés et transportés (e.g. Tarling et Hrouda, 1993 ; Charreau et al., 2005).

Cette étude nous a permis de montrer et de confirmer l'évolution génétique des chapeaux de fer de la CPSI en deux stades différents, comme l'a révélée une étude minéralogique et texturale dans le gossan du Filón Sur de Tharsis (Cf. Capitán et al., 2003). Ces auteurs ont montré une évolution de l'oxydation des amas sulfurés du Filón Sur de Tharsis en deux phases successives. La partie inférieure du gossan qui conserve plus ou moins la fabrique de l'amas n'aurait subi que la première phase d'oxydation (oxydation peu mature), tandis que la partie supérieure aurait subi les deux phases, ce qui a oblitéré la fabrique de l'amas et son remplacement par une nouvelle fabrique à foliation horizontale (oxydation mature).

Ce biphasage de l'oxydation des sulfures, bien reflété par le comportement assez homogène du signal magnétique dans l'ensemble des gossans et terrasses étudiés, sera exploré davantage par l'outil paléomagnétique. Avec le paléomagnétisme nous essayerons d'attribuer des âges à ces deux phases d'altérations, en se basant sur la rémanence chimique acquise lors de l'oxydation (Cf. Chapitre 7). D'un autre côté, de la pyrrhotite a été retrouvée dans l'ensemble des gossans primaires et dans les terrasses sédimentaires qui leurs sont associées, y compris dans les parties les plus exposées à l'eau et donc à l'altération. La présence d'un sulfure en milieux extrêmement acide et oxydant est assez curieuse et étrange. Quelle est donc l'origine de cette pyrrhotite ? C'est la question pour laquelle nous essayerons de trouver quelques éléments de réponse par la suite (Cf. Chapitre 8).



■ Sulfures massifs ■ Zone inférieure du gossan ■ Zone supérieure du gossan ■ Terrasse

Figure 6. 27. Schéma récapitulatif résumant les quatre fabriques magnétiques observées dans cette étude. FD et FO sont respectivement le front d'oxydation et le front de déshydratation.

VII. ETUDE PALEOMAGNETIQUE DES CHAPEAUX DE FER DE LA CPSI

Ce chapitre présente les résultats de l'étude paléomagnétique des gossans et des terrasses de la Ceinture Pyriteuse Sud Ibérique. Ce travail est soumis à *Mineralium Deposita* (Essalhi et al., 2009b, soumis).

1. Introduction

Afin de comprendre le processus de formation ainsi que l'évolution des gossans associés aux amas sulfurés de la CPSI, un ensemble de gossans en place et une terrasse ont été étudiés par la méthode de l'ASM (Cf. Chapitre 6) et par le paléomagnétisme. L'étude ASM a mis en évidence quatre fabriques magnétiques différentes : (i) une fabrique à foliation horizontale dite « de compaction » dans les parties supérieures des gossans primaires, (ii) une fabrique à foliation verticale globalement orientée E-W ou fabrique « hercynienne » héritée de l'orogénèse hercynienne observée dans l'amas sulfuré, (iii) une fabrique à foliation fortement inclinée ou fabrique « de mélange » située entre les deux zones citées ci-dessus, et (iv) une foliation « sédimentaire » observée dans les terrasses.

Dans le but d'attribuer un âge aux zones correspondant à chacune de ces fabriques, nous proposons d'utiliser l'outil paléomagnétique pour dater la formation des gossans de la CPSI en nous basant sur le fait que les minéraux ferromagnétiques (s.l.) néoformés peuvent acquérir une Rémanence Magnétique Chimique (RMC ou CRM pour Chemical Remanent Magnetization). La RMC est acquise par les minéraux ferromagnétiques (s.l.) remplaçant d'autres minéraux, lors de processus chimiques s'effectuant en présence d'un champ magnétique externe (i.e. champ magnétique terrestre), à des températures inférieures aux températures de Curie des phases néoformées.

Cet outil géophysique a rarement été utilisé pour dater l'oxydation des amas sulfurés et donc la mise en place des gossans (Symons et al., 1996). Néanmoins, des études paléomagnétiques basées sur la RMC dans des contextes similaires sont largement répandues, il s'agit de profils d'altération et de cuirasses latéritiques (Schmidt et al., 1976 ; Idnurm et Schmidt, 1986 ; Acton et Kettles, 1996 ; Théveniaut et Freyssinet, 1999, 2002 ; Théveniaut et al., 2007). Ainsi, en appliquant cette méthode, Schmidt et al. (1976) et Idnurm et Senior (1978) ont pu attribuer des âges Eocène et Oligocène Supérieur à deux profils en Australie.

Des mesures paléomagnétiques ont donc été faites sur une partie des échantillons mesurés pour l'ASM. Le choix des spécimens a été fait en fonction de leur position, c'est-à-dire que nous avons essayé de les répartir d'une façon la plus représentative possible, tout en

essayant de couvrir toutes les parties des gossans étudiés. La dureté des spécimens a été également un critère de choix, puisque les échantillons doivent être suffisamment cohérents pour pouvoir être manipulés lors des mesures. Il faut noter que cette étude a concerné les amas sulfurés et les gossans, mais vu les transformations importantes qu'ont subies les échantillons pyriteux, les résultats obtenus sur ceux-ci ne sont pas exploitables. Nous ne présenterons ici donc que les résultats établis sur les échantillons provenant des chapeaux de fer (s.l. gossans primaires et terrasses).

2. Gossans du district minier de Río Tinto

2.1. Echantillonnage et analyses magnétiques

Comme pour l'ASM les spécimens étudiés ont une taille standard de 2,2 cm de hauteur et 2,5 cm de diamètre. Afin de « nettoyer » la rémanence, une désaimantation thermique progressive en utilisant un four a été appliquée à chaque échantillon. La rémanence magnétique est mesurée grâce à un magnétomètre JR5 (ISTO, Université d'Orléans). 83 échantillons ont été progressivement désaimantés lors d'une chauffe par paliers. Les mesures des composantes du champ magnétique rémanent ont été effectuées à chaque palier. En plus de l'évolution des directions de l'aimantation, la désaimantation thermique nous permet également de suivre la variation de la valeur de cette rémanence et ainsi de repérer les différentes températures de Curie, ce qui facilitera la reconnaissance du porteur de la rémanence, et renforcera l'analyse de la minéralogie magnétique faite à l'occasion de l'étude de l'ASM. Les directions de la rémanence magnétique ont été isolées par l'analyse de la composante principale (Kirschvink, 1980) et la direction moyenne est calculée par statistiques sphériques (Fisher, 1953) en utilisant le programme « Paleomac » de Cogné (2003) et R. Enkin (non publié). L'ensemble des techniques d'analyse de la minéralogie magnétique ont été présentées dans le chapitre 6. Il faut noter que les mesures concernaient les gossans, les terrasses et les sulfures. Cependant, ces derniers étaient inexploitable à cause des transformations minéralogiques de la pyrite à haute température. Quelques échantillons des gossans et des terrasses ont également été éliminés parce qu'ils se sont brisés lors du chauffage ou de la mesure. Seulement 63 des 83 échantillons ont fourni des données exploitables.

2.1.1. Minéraux porteurs de la rémanence

Contrairement à l'ASM où il suffit de connaître la phase minéralogique dominante porteuse de la susceptibilité magnétique, il est très important, en paléomagnétisme, de connaître tout les minéraux ferromagnétiques (s.l.) qui portent la rémanence magnétique. Par ailleurs, une étude détaillée de la minéralogie magnétique de l'ensemble des gossans du district minier de Río Tinto a été faite (Cf. Chapitre 6, § 2 & 4.1), et nous avons conclu que le porteur de la susceptibilité magnétique est l'hématite dans le gossan. Cependant, d'autres phases ferromagnétiques ont aussi été détectées, il s'agit de la goethite et de la pyrrhotite. De la magnétite a également été observée lors des mesures thermomagnétiques mais nous l'avons attribuée à la transformation minéralogique liée à la chauffe. Ces résultats sont confirmés par les courbes de l'évolution de la rémanence magnétique en fonction de la température. Elles montrent régulièrement des points de Curie indiquant la présence de goethite, de pyrrhotite, d'hématite et parfois de magnétite (Figures 7.1A, C, E et G). Cependant, la majeure partie de la rémanence est portée par l'hématite, puisqu'en général les échantillons étudiés perdent l'essentiel de leur rémanence aux alentours de 680°C (e.g. Figures 7.1C et E).

2.1.2. Analyse des directions magnétiques

Afin de faciliter la lecture des résultats issus de la désaimantation progressive d'un échantillon, il faut représenter à la fois les changements de direction du vecteur aimantation et la variation de son module. On utilise pour cela le diagramme de Zijdeveld (Zijdeveld, 1967), où l'on projette la trace de l'extrémité du vecteur de la rémanence magnétique des mesures successives en fonction de la température, du champ alternatif ou de la durée de l'attaque chimique (dans notre cas, la température). On peut alors observer la variation des paramètres (déclinaison et l'inclinaison) du champ magnétique aux différentes températures, et d'en séparer plusieurs composantes de la rémanence magnétique (quand on a plus d'une). Le principe est que si l'on n'a qu'une seule composante (aimantation) au sein de l'échantillon, tous les points correspondant aux mesures successives aux différentes températures s'aligneront sur une droite ou se concentreront sur un point. Si en revanche les minéraux magnétiques de l'échantillon ont enregistré plusieurs aimantations aux composantes distinctes, les points dessinent une ligne brisée dont chaque segment correspond à une composante.

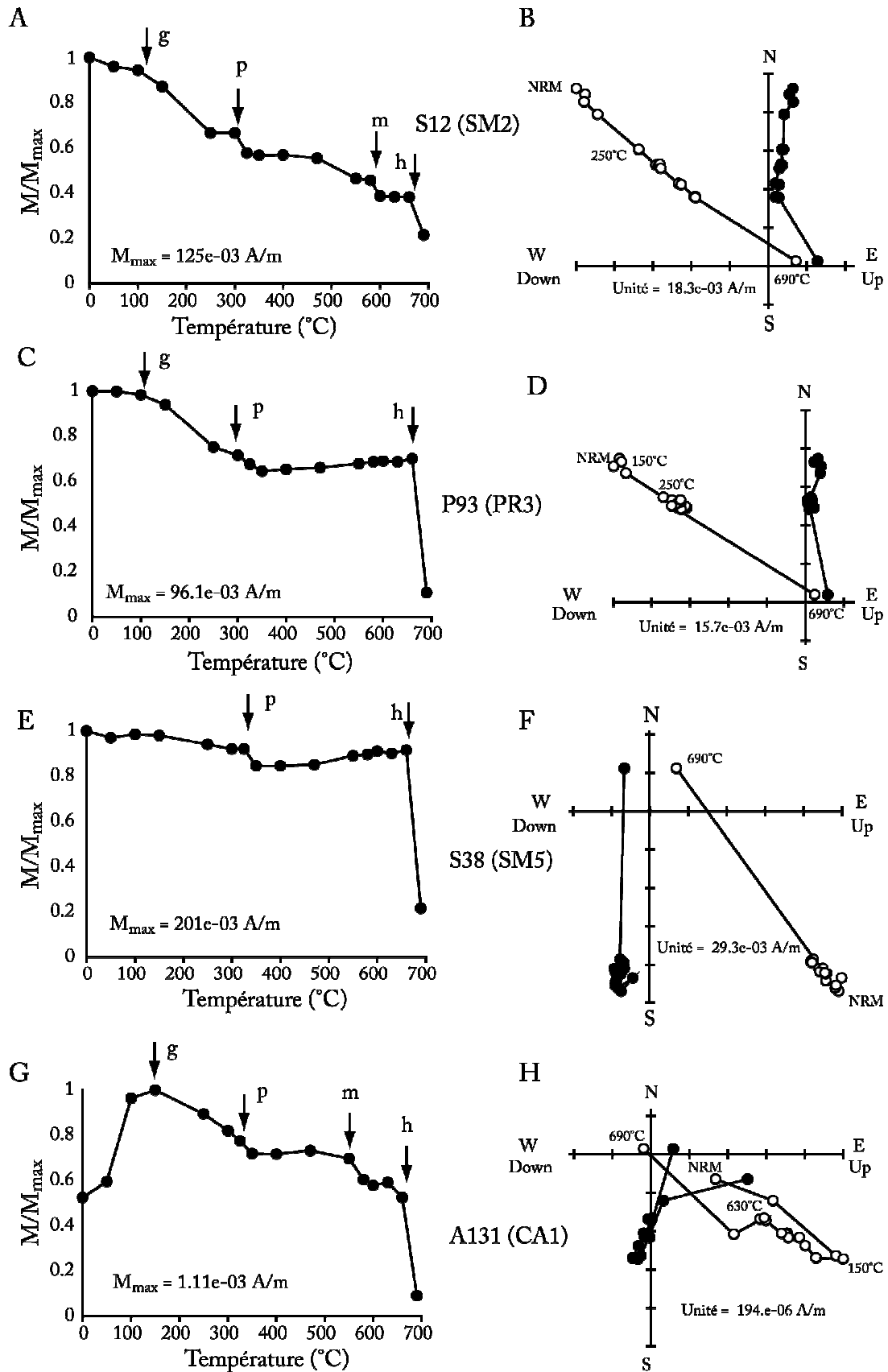


Figure 7. 1. Courbes d'évolution de la rémanence magnétique normalisée en fonction de la température (gauche) et diagrammes de Zijderveld (droite). (A, B, C et D) : polarité

normale, (E et F) : polarité inverse, et (G et H) : mélange des deux polarités. Les flèches verticales dans les courbes de gauche indiquent les différentes températures de Curie, g : goethite, h : hématite, m : magnétite (ou titanomagnétite) et p : pyrite. Dans les courbes de droite, les cercles pleins (vides) représentent les plans horizontaux (verticaux).

Les diagrammes de Zijderveld montrent deux comportements différents, permettant de distinguer deux polarités différentes : une polarité normale (Figures 7.1B et D) et une polarité inverse (Figure 7.1F) ; la polarité normale est quand le Nord magnétique est situé en Arctique, et la polarité inverse est quand il est dans l'Antarctique actuel. Dans les deux cas, le champ magnétique fossile est orienté de la même façon dans toutes les phases magnétiques (de basse et de haute température). Tous les minéraux magnétiques ont ainsi acquis la rémanence de manière synchrone. Un troisième comportement est observé, il montre la coexistence de deux rémanences de signes opposés, la première à polarité normale portée par la goethite (dite composante de basse température), et la seconde à polarité inverse portée par le reste des minéraux ferromagnétiques (s.l.) (pyrrhotite, magnétite et surtout hématite) (Figure 7.1H). Cette composante est dite de haute température, du fait que les minéraux qui la portent ont une température de Curie élevée.

Certains échantillons montrent une composante légèrement différente entre 0°C et 100 à 150°C (basse température), attribuée à une réaimantation des minéraux à faible température de Curie (goethite) au cours du prélèvement. Nous avons donc isolé les deux composantes : à basse et haute températures (CBT et CHT, respectivement), pour l'analyse des directions. Nous ne représenterons par la suite que les directions déduites de la CHT, car celles-ci sont les plus fiables puisqu'elles sont moins exposées à la réaimantation grâce à leur forte T_c.

2.1.3. Distribution verticale des polarités

La présentation des données sera dans un premier temps effectuée par localité et par polarité, puis une compilation de toutes les données récoltées sur les gossans du district de Río Tinto sera faite pour dégager la (ou les) direction(s) moyenne(s) afin de retrouver le(s) paléopôle(s) et donc en déduire le(s) âge(s) correspondant(s).

L'ensemble des gossans primaires du district minier de Río Tinto montre un comportement similaire partout. Ainsi, la projection des directions mesurées pour le gossan de San Miguel par exemple montre une polarité inverse dans la partie supérieure du gossan (Figure 7.2A), tandis que sa partie inférieure est dominée par la polarité normale (Figure

7.2C). Dans la partie médiane du gossan, on remarque la présence d'un mélange entre les polarités normales et inverses (Figure 7.2B). Cette répartition rappelle celle du signal ASM. Le reste des gossans primaires suit la même tendance.

A Poderosa, les mesures ont concerné uniquement un site appartenant à la partie inférieure du gossan. Les résultats sont assez homogènes et donnent exclusivement une polarité normale (Figure 7.2D) similaire à celle observée dans la partie basale du gossan de San Miguel. A Corta Atalaya, on retrouve la même distribution que celle observée à San Miguel et Poderosa, c'est-à-dire une polarité inverse assez marquée dans la zone sommitale du gossan (Figure 7.2E) et une polarité normale dans la zone inférieure (Figure 7.2F). Enfin, le signal paléomagnétique à Angostura est dominé par une polarité normale (Figure 7.2G) que l'on peut corréler avec celle observée dans les parties inférieures des autres gossans (San Miguel, Poderosa et Corta Atalaya). Il faut rappeler ici que l'ASM de ce gossan est dominée par une foliation verticale proche de celle de l'amas, et qu'aucune foliation horizontale n'a été observée dans cette localité.

La terrasse d'Alto de la Mesa, ayant montré une fabrique magnétique sédimentaire, montre un mélange des deux polarités normale et inverse (Figure 7.3).

2.1.4. Directions moyennes et test d'inversion

Comme discuté auparavant, la CHT est principalement portée par l'hématite et la pyrrhotite avec une participation occasionnelle de la magnétite. Cependant, ces minéraux ferromagnétiques (s.l.) présentent la même direction magnétique dans chaque échantillon. Ce comportement indique vraisemblablement que l'aimantation de ces minéraux est acquise pendant une même période, à l'échelle de l'échantillon. La Figure 7.4 montre la projection stéréographique des directions obtenues pour l'ensemble des gossans primaires ; c'est-à-dire San Miguel, Angostura, Corta Atalaya et Poderosa (Figure 7.4A) et celles de la terrasse d'Alto de la Mesa (Figure 7.4B). Les directions magnétiques pour chaque polarité sont bien regroupées et montrent une distribution Fisherienne (Fisher, 1953).

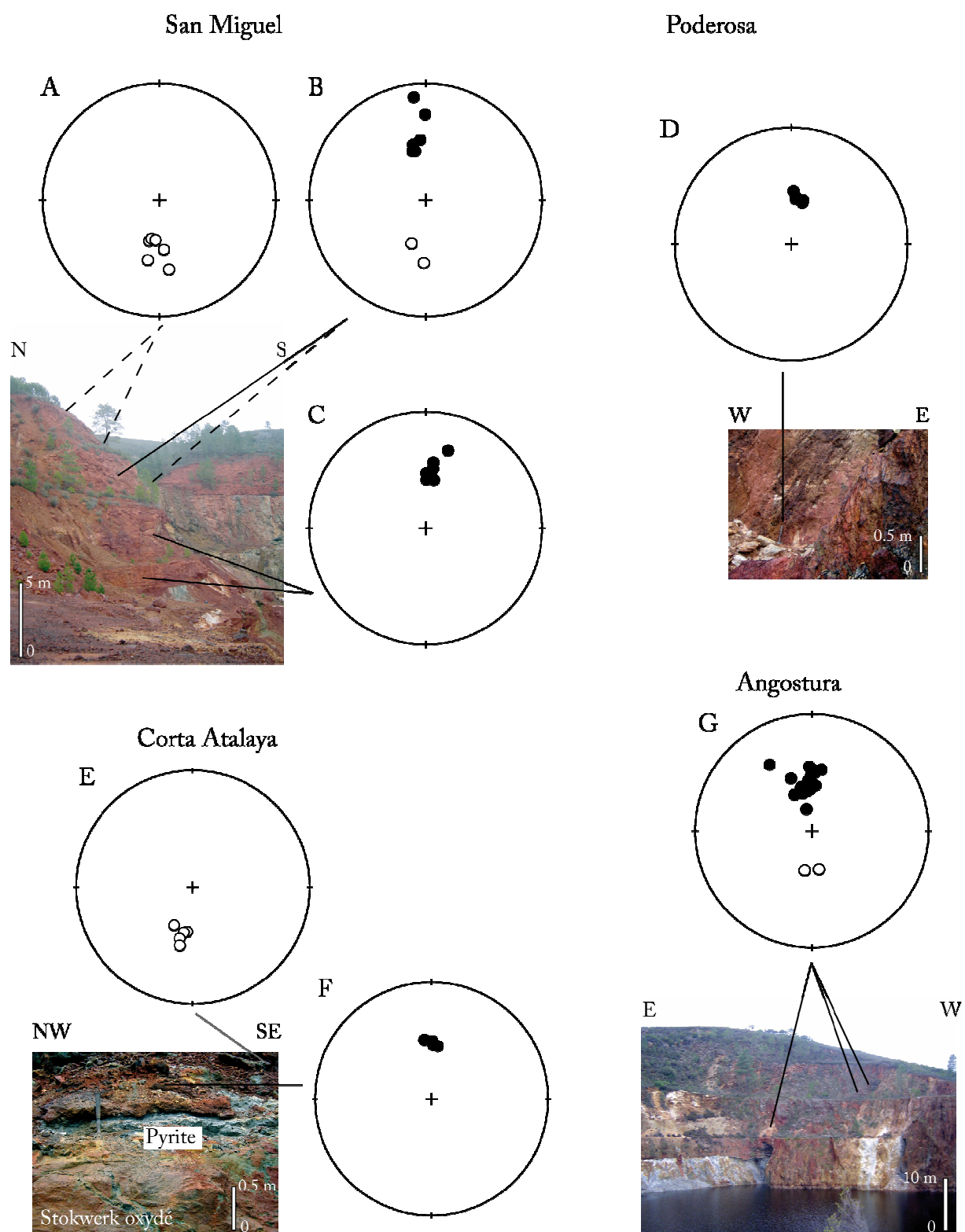


Figure 7. 2. Répartition des directions magnétiques dans les gossans primaires de San Miguel (A, B et C), Poderosa (D), Corta Atalaya (E et F) et Angostura (H). Les cercles pleins représentent les polarités normales, tandis que les cercles vides représentent les polarités inverses

A première vue, les deux polarités donnent l'impression d'être antipodales, les moyennes sont donc calculées pour les gossans primaires et pour la terrasse, elles ont donné les résultats suivants : Dec = $2,0^\circ$; Inc = $54,2^\circ$; n = 52 et $\alpha_{95} = 1,9^\circ$ pour les gossans et Dec = $3,8^\circ$; Inc = $62,1^\circ$; n = 10 et $\alpha_{95} = 4,7^\circ$ pour la terrasse (Tableau 7.1). Par ailleurs et pour vérifier le caractère antipodal des deux directions, le test d'inversion de McFadden and McElinny (1990) a été appliqué aux moyennes calculées pour chacune des deux polarités. Pour les gossans primaires, ce test a montré que la différence angulaire entre la polarité normale et inverse est de $5,6 \pm 3,2^\circ$ qui est légèrement supérieure à l'angle critique qui est de $4,5^\circ$; le test d'inversion est donc négatif. Concernant la terrasse de Alto de la Mesa, le test d'inversion est positif, et montre une différence angulaire de $3,5 \pm 7,6^\circ$ qui est largement inférieure à la valeur de l'angle critique qui est de $10,1^\circ$ (Tableau 7.1).

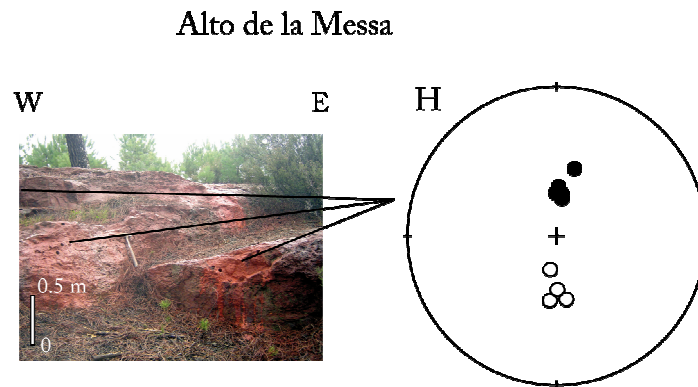


Figure 7. 3. Répartition des directions magnétiques dans la terrasse d'Alto de la Mesa. Cf. Figure 7.2 pour la légende.

Zone étudiée	n	Dec. (°)	Inc. (°)	k	α_{95} (°)	P _{Lat.} (°N)	P _{Lon.} (°E)	A95 (°)
Gossans								
Tous les échantillons	52	2,0	54,2	82,3	1,9	86,6	157,7	2,2
Polarité normale	35	359,2	53,2	91,2	2,2	86,0	196,2	2,5
Polarité inverse	17	188,2	-55,8	84,7	3,5	83,3	106,0	4,2
Terrace	10	3,8	62,1	105,4	4,7	83,7	32,5	6,4

Tableau 7. 1. Directions paléomagnétiques et leurs pôles correspondants pour les gossans primaires et la terrasse du district minier de Río Tinto. n: nombre d'échantillons pris en compte dans les statistiques; Dec.: déclinaison; Inc.: inclinaison; k: paramètre de précision; α_{95} (A95): intervalles de confiance à 95% autour de la direction (du pôle) moyenne; P_{Lat.} et P_{Lon.} : latitude et longitude du pôle, respectivement. Plat. Et Plong. sont calculées à 37,72°N and 6,64°E.

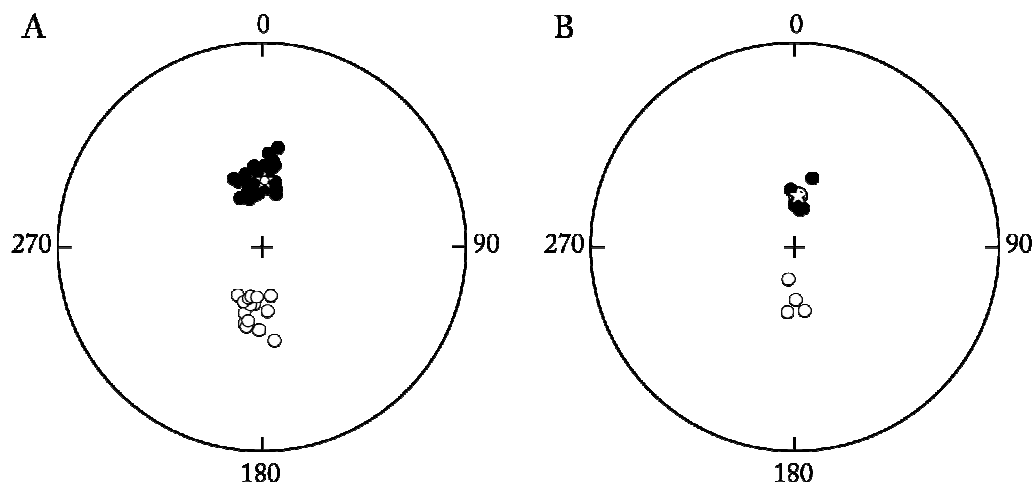


Figure 7. 4. Projection stéréographique des données paléomagnétiques de haute température pour l'ensemble des données des gossans primaires (A) et de la terrasse d'Alto de la Mesa (B). Les polarités normales sont représentées par les cercles pleins et les polarités inverses par les cercles vides. Les étoiles donnent les directions moyennes pour chaque polarité. Les cercles noirs représentent les intervalles de confiance de la moyenne à 95% de probabilité.

2.2. Age de l'oxydation des sulfures et acquisition de la Rémanence Magnétique Chimique (RMC)

Comme décrit auparavant la composante de haute température (CHT) de la rémanence magnétique est portée par l'hématite et la pyrrhotite, et occasionnellement par la magnétite. Ces minéraux présentent une rémanence magnétique stable, commune et différente du champ terrestre actuel pour les deux polarités. Ainsi, les directions obtenues peuvent être considérées comme caractéristiques de la RMC des gossans primaires et de la terrasse. Dans un premier temps, vu le test d'inversion positif pour la terrasse, et si on considère que la faible valeur de différence angulaire entre les deux polarités pour les gossans primaires comme négligeable, un pôle magnétique unique peut par conséquent être calculé pour chaque type de formations (Tableau 7.1), on obtient donc : Lat. = $86,6^\circ$; Long. = $157,7^\circ$; $A_{95} = 2,2^\circ$ pour les gossans et Lat. = $83,7^\circ$; Long. = $32,5^\circ$; $A_{95} = 6,4^\circ$ pour la terrasse. La Figure 7.5 présente la projection de ces pôles ainsi que les données disponibles pour la microplaque ibériques (Schott, 1988; Osete et al., 1997). Il est évident que la comparaison de nos données avec la Courbe de Dérive Apparente du Pôle (CDAP) de l'Ibérie n'est pas adéquate, parce que celle-ci n'est pas assez bien détaillée puisqu'elle donne les âges par Ère et Systèmes (Tertiaire et Permien par exemple, respectivement). En plus, les données sont assez dispersées (voir détails des CDAP proposés pour l'Ibérie dans Schott, 1988; Van der Voo, 1993 ; Osete et al., 1997). Nos données sont alors comparées avec la CDAP de l'Europe stable proposée par Besse et Courtillot (2002), car un âge Miocène basé sur la paléontologie a été attribué aux gossans de la CPSI (Phillips 1881; Moreno et al. 2003), et parce que la microplaque Ibérique est solidement liée à l'Europe depuis 45 Ma (Symons et al., 2009). Le pôle correspondant aux gossans tombe à proximité du secteur de la CDAP indiquant un âge de 5-15 Ma. Cette estimation semble être cohérente avec les résultats des études paléontologiques de Phillips (1880) et de Moreno et al., 2003.

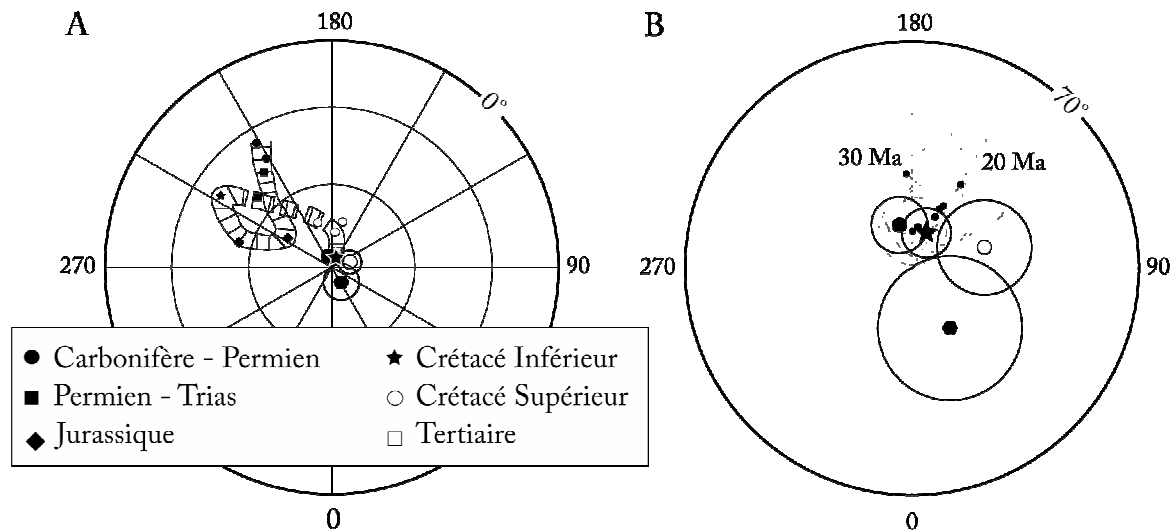


Figure 7. 5. Pôles paléomagnétiques obtenus pour l'ensemble des échantillons des gossans primaires (étoiles), de leur polarité normale (grands cercles pleins) et inverse (cercles vides), et de l'ensemble des échantillons de la terrasse (polygone) et leurs cercles de confiance, comparées à la Courbe de Dérive Apparente du Pôle (CDAP) de l'Ibérie (A ; Schott, 1988; Osete et al., 1997) et de l'Europe (B ; Besse et Courtillot, 2002) au cours des derniers 35 Ma. Les cercles gris représentent les $\alpha 95$ des différentes composantes du CDPA.

Cependant, le test d'inversion montre une différence angulaire, bien qu'elle soit faible, mais statistiquement significative. Cette différence angulaire entre les deux polarités des gossans primaires indique que l'aimantation a été acquise pendant deux périodes différentes. L'analyse de la distribution verticale des polarités au sein de l'ensemble des gossans étudiés montre que ces polarités suivent un comportement caractéristique : (i) les spécimens portant une polarité normale proviennent des parties supérieures des gossans (e.g. Figures 7.2A et E), alors que (ii) les spécimens qui portent des polarités inverses sont plutôt localisés dans les parties inférieures (e.g. Figures 7.2C et F). Les zones intermédiaires montrent un mélange entre les deux polarités (Figure 7.2B). Tenant compte de cette distribution régulière des polarités avec la distinction statistique entre la polarité normale et inverse (test d'inversion négatif), l'hypothèse d'une acquisition des rémanence en deux périodes différentes est renforcée. Le Tableau 7.1 donne les deux pôles paléomagnétiques obtenus pour chacune des polarités présentées sur la Figure 7.4. Le pôle paléomagnétique déduit de la polarité normale des gossans primaires est tout près du secteur à 5-10 Ma de la CDAP, et les cercles d'erreur à 95% de la polarité inverse recoupent significativement celles de 15-25 Ma de la CDAP. Bien

que cette comparaison soit assez qualitative à cause notamment du nombre limité des échantillons exploitables, et peut être aussi à cause de la faible durée d'acquisition de la rémanence, elle suggère un âge plus récent pour la polarité normale que pour la polarité inverse. Ces résultats montrent que l'oxydation et l'altération des amas sulfurés s'est mise en place du haut vers le bas, et que l'altération s'est faite en deux phases principales.

Concernant la terrasse de Alto de la Mesa, vu le nombre assez faible des données exploitables (10 échantillons), aucune conclusion fiable n'est possible, bien que le pôle déduit (malgré la forte valeur de A95) semble correspondre au champ magnétique terrestre actuel. Cependant, il est important de souligner que le test d'inversion positif peut indiquer un processus continu d'érosion/altération et de dépôt.

3. Filón Sur de Tharsis

3.1. Echantillonnage

59 échantillons ont été progressivement désaimantés lors d'une chauffe par paliers. Les mesures des composantes du champ magnétique rémanent ont été effectuées à chaque palier. Mais, comme pour les gossans de Río Tinto, et à cause de la fragilité des échantillons, les données de 34 échantillons seulement ont été exploitées. Le reste des spécimens se sont brisés à cause des alternances entre haute et basse température (chauffage et refroidissement), lors des rotations au sein de l'appareil de mesure (JR-5). Enfin, les spécimens provenant de l'amas sulfuré sont inexploitables à cause des transformations minéralogiques que subissait la pyrite. 34/59 échantillons ont résisté jusqu'au dernier palier de chauffe et ont pu être exploités.

3.2. Porteurs de la rémanence magnétique

Lors de l'étude de la minéralogie magnétique du profil de Tharsis (Cf. Chapitre 6, § 3.1), nous avons montré que la susceptibilité magnétique est portée par l'hématite dans le gossan. Cependant, d'autres phases ferromagnétiques (s.l.) ont aussi été détectées : la goethite et la pyrrhotite. De la magnétite a également été observée lors des mesures thermomagnétiques mais nous l'avons attribuée à la transformation minéralogique liée à la chauffe. Ces résultats sont confirmés par les courbes de l'évolution de la rémanence magnétique en fonction de la température. Elles montrent régulièrement la présence de la goethite, de la pyrrhotite et de l'hématite et rarement de la magnétite, mais l'essentiel de la rémanence est porté par l'hématite (Figures 7.6 et 7.7A, C, E et G).

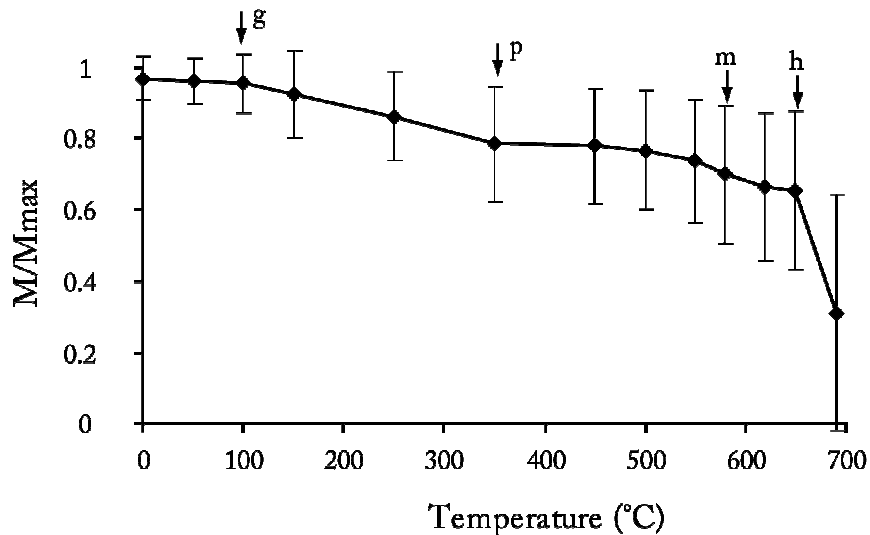


Figure 7. 6. Rémanence magnétique normalisée de tous les échantillons du Filón Sur de Tharsis, dont les données ont été exploitées, en fonction de la température. La longueur des segments verticaux est égale à deux fois l'écart-type. Les flèches montrent les différentes Températures de Curie ou de Néel (g : goethite, h : hématite, p : pyrrhotite et m : magnétite ou titanomagnétite).

3.3. Analyse des directions magnétiques, diagramme de Zijderveld

La Figure 7.7 présente les courbes de la variation de l'intensité de la rémanence magnétique en fonction de la température (à gauche), et les projections orthogonales de la désaimantation pour des spécimens représentatifs de chaque localité (à droite ; Zijderveld, 1967). Par analyse de la composante principale à partir des projections orthogonales, on peut déterminer les différentes aimantations rémanentes portées par les minéraux et retrouver l'orientation du champ (D, I) enregistré au moment de l'aimantation (Kirschvink, 1980). Les diagrammes de Zijderveld ne montrent, en général, qu'une seule composante (e.g. Figures 7.7D et H), indiquant qu'en un site donné, tous les minéraux magnétiques d'un même échantillon ont acquis leur aimantation en même temps. Par ailleurs, on met en évidence deux aimantations distinctes sur l'ensemble des sites prélevés ; l'une à polarité normale ($I_g > 0$, Figures 7.7B et D), l'autre à polarité inverse ($I_g < 0$, Figures 7.7F et H). On parle de polarité normale quand le Nord magnétique correspond au Nord géographique et d'inverse quand il correspond au Sud géographique.

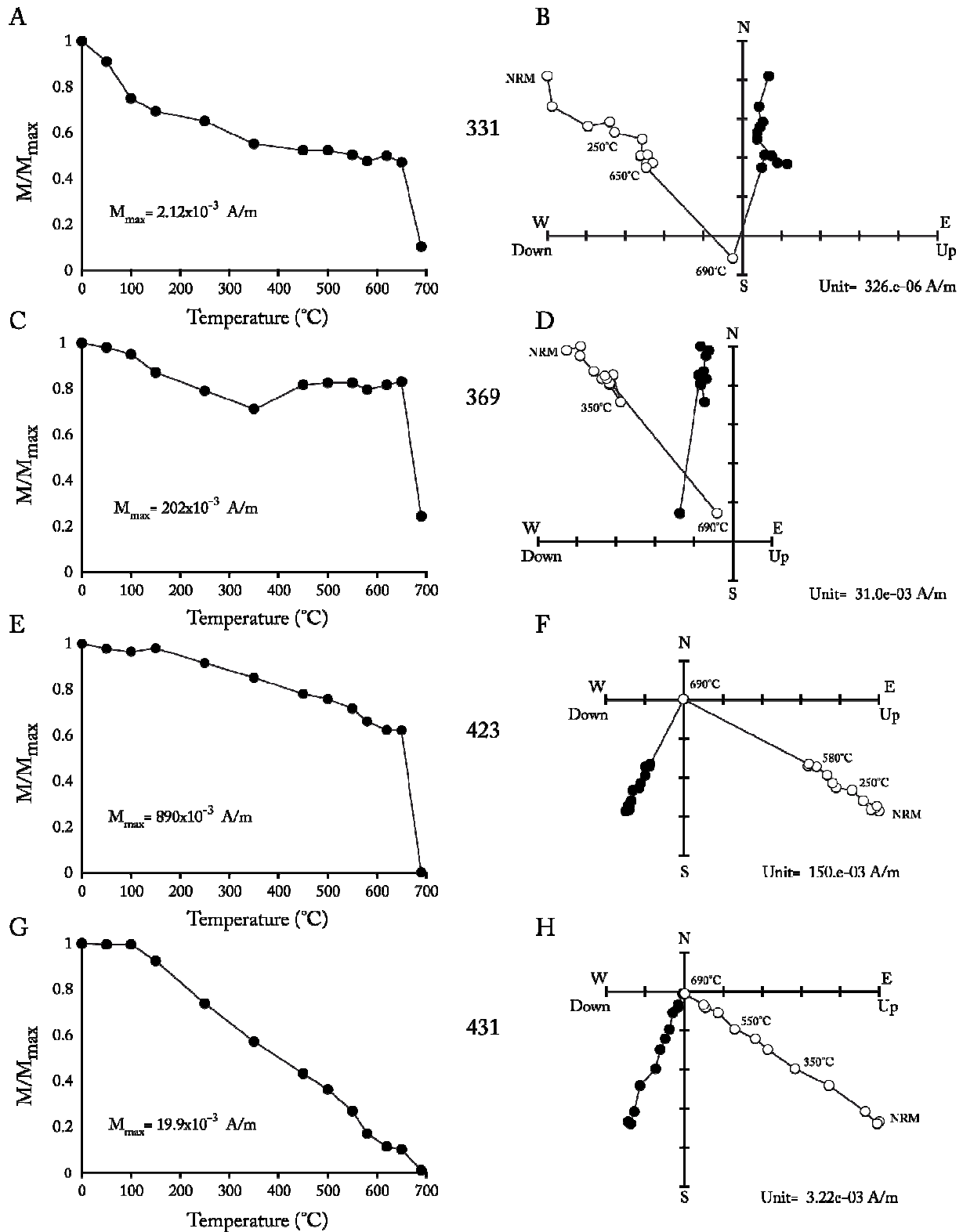


Figure 7. 7. Filón Sur de Tharsis : courbes d'évolution de la rémanence magnétique normalisée en fonction de la température (gauche) et diagrammes de Zijderveld (droite) pour deux échantillons représentatifs à polarité normale (A, B, C et D) et deux à polarité inverse (E, F, G et H). Les flèches verticales dans les courbes de gauche indiquent les

différentes températures de Curie, *g* : gothite, *h* : hématite, *m* : magnétite (ou titanomagnétite) et *p* : pyrite. Dans les courbes de droite, les cercles pleins (vides) représentent les plans horizontaux (verticaux).

3.4. Directions moyennes Test de l'inversion

Comme pour les données provenant de la région de Río Tinto, les polarités sont de deux types : (i) normales et (ii) inverses. Toutes les deux polarités sont représentées sur le stéréogramme de la Figure 7.8A. Sur cette figure, les statistiques Fischeriennes (Fischer, 1953) nous ont permis de calculer deux moyennes ; l'une correspondant à l'ensemble des polarités normales et l'autre aux polarités inverses. On obtient ainsi deux directions moyennes qui sont présentées sur le Tableau 7.2 et la Figure 7.8A. Par une simple observation du stéréogramme de la Figure 7.8A, il est évident que les moyennes des deux polarités normale et inverse ne soient pas antipodales. Pour vérifier ceci, un test d'inversion a été appliqué (MacFadden et MacElinny, 1990), celui-ci est négatif puisque l'angle γ entre les deux moyennes normale et inverse est de $21,1^\circ$ (l'angle critique étant de $8,3^\circ$).

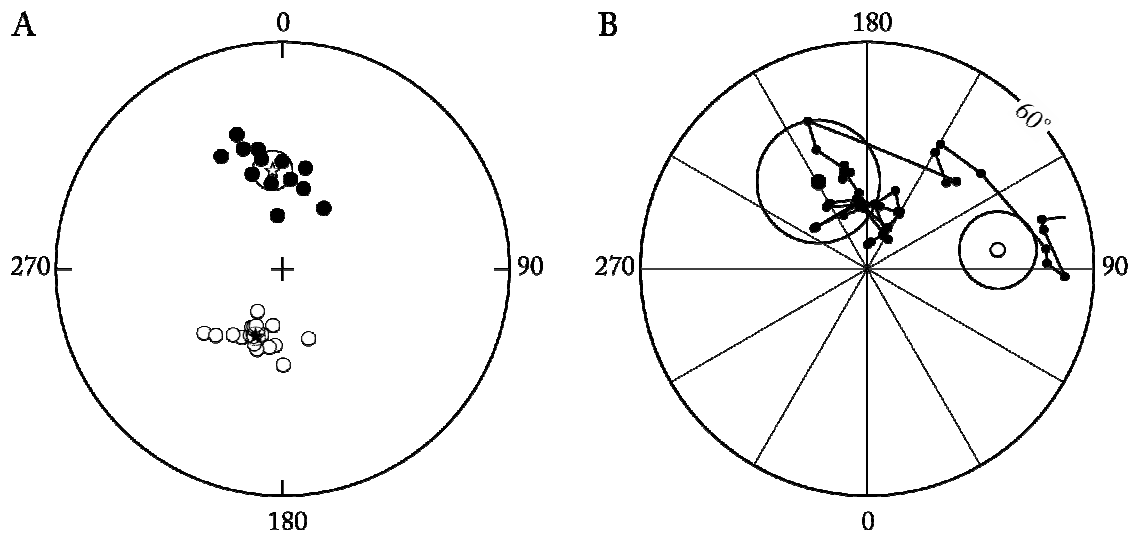


Figure 7. 8. (A) projection des polarités normales (cercles noirs) et inverses (cercles blancs) avec leurs moyennes, étoile blanche et noire, respectivement. (B) Pôles correspondants aux deux polarités normale (grand cercle noir) et inverse (grand cercle blanc). Les petits cercles noirs représentent la CDAP de l'Europe (Besse et Courtillot, 2002). Les cercles autour des étoiles représentent les enveloppes d'erreurs à 95%.

Zone	n	Dec. (°)	Inc. (°)	k	α_{95} (°)	P _{Lat.} (°N)	P _{Lon.} (°E)	A95 (°)
Inférieure (I)	21	201,7	-54,4	54,9	4,3	72,3	98,2	5,1
Supérieure (N)	13	354,2	43,1	25,6	8,4	76,6	209,3	8,2

Tableau 7. 2. Directions magnétiques moyennes et leurs pôles correspondants pour les deux polarités magnétiques normale et inverse (Tharsis). N : nombre d'échantillons prise en compte dans les statistiques ; Dec. : déclinaison ; Inc. : inclinaison ; k : paramètre de précision ; α_{95} (A95) : intervalles de confiance à 95% autour de la direction (du pôle) moyenne ; P_{Lat.} et P_{Lon.} : latitude et longitude du pôle, respectivement. P_{Lat.} et P_{Lon.} Sont calculées à 37,58°N and 6,12°E. I : polarité inverse et N : polarité normale.

3.5. Distribution verticale des données

Tout comme les gossans de Río Tinto, les polarités normales et inverses sont spatialement bien distinguées. Cependant l'ordre de cette distribution est inversé ; ainsi, la polarité normale est située dans la zone supérieure du gossan (Figure 7.9B), alors que la polarité inverse est plutôt située dans sa partie inférieure (Figure 7.9C). Dans la zone intermédiaire, à Tharsis encore, on a un mélange des deux polarités (Figure 7.9A).

3.6. Calcul des paléopôles

A partir des deux directions magnétiques obtenues on peut retrouver les coordonnées géographiques du pôle géomagnétique virtuel correspondant à l'époque où a été acquise chacune des deux aimantations ; nous avons ainsi calculé les deux paléopôles correspondant. Les résultats sont donnés dans le Tableau 7.2 et leur projection est sur la Figure 7.8B. Sur cette figure, les paléopôles obtenus sont comparés avec le Chemin de Dérives des Pôles Apparents (CDPA) de l'Europe stable (Besse et Courtillot, 2002). Le test d'inversion de (MacFadden et MacElinny, 1990) s'est révélé négatif, les deux polarités magnétiques ont probablement été enregistrées en deux temps différents, et le bloc continental ibérique a ainsi effectué une rotation d'une dizaine de degrés entre les deux enregistrements du champ magnétique. Cependant, le nombre assez limité des échantillons accompagné naturellement par une augmentation de l'erreur (α_{95}) et la dispersion des données ne nous permettent pas de conclure sur l'âge absolu des deux phases d'oxydation des amas sulfurés du Filón Sur de Tharsis. Cependant, la différence entre les positions des polarités normales et inverse (polarité

inverse en haut à Río Tinto et en bas à Tharsis, et vice versa) laisse penser que les âges des gossans des deux districts sont différents.

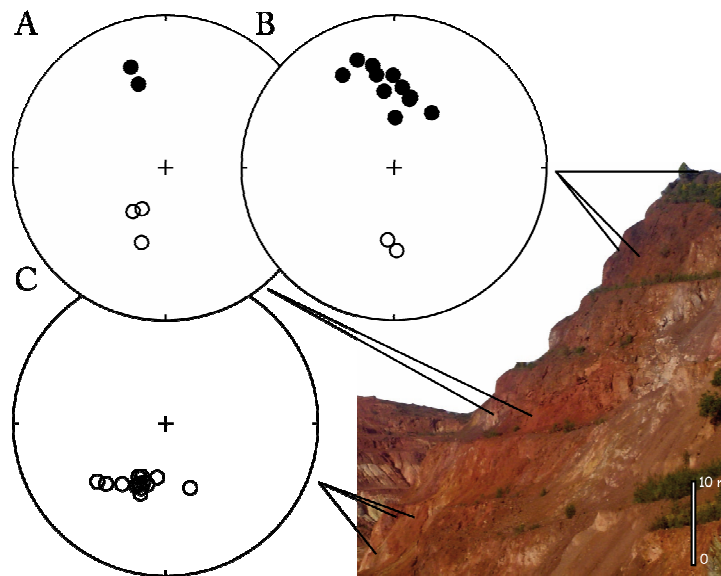


Figure 7. 9. Répartition des polarités magnétiques le long du Filón Sur de Tharsis. Les cercles pleins représentent les polarités normales, tandis que les vides représentent les polarités inverses.

4. Conclusion

Les données paléomagnétiques ont permis de distinguer une évolution diphasique des gossans primaires de la CPSI. Cette distinction a été bien observée dans les gossans du district de Río Tinto, et on a pu attribuer un âge approprié à chacune des deux phases. A Tharsis, le biphasage est également bien observé mais aucun âge n'a pu être attribué à cause du faible nombre de données exploitables et de leur dispersion. Les corrections solaires ont été également très importantes et très hétérogènes à Tharsis, ce qui nous a empêché de conclure sur ce profil de Tharsis. Une campagne d'échantillonnage est prévue après la thèse afin de pouvoir apporter des éléments de réponse vis-à-vis de la genèse de ce gossan, et aussi d'expliquer l'inversion de la distribution verticale des polarités par rapport aux gossans du district de Río Tinto.

Dans le chapitre qui suit nous essayerons de mettre cette évolution des gossans de Río Tinto dans un cadre paléoclimatique et de proposer un modèle de leur formation, en se basant sur l'étude du paléomagnétisme et de la fabrique magnétique.

D'un autre côté, déjà révélée par l'analyse de la minéralogie magnétique (Cf. Chapitre 6), l'étude paléomagnétique a confirmé la présence de la pyrrhotite dans nos échantillons, lors de la désaimantation thermique. Cette présence « étrange » de la pyrrhotite dans les gossans et les terrasses, ainsi que ses causes probables seront discutées dans le dernier chapitre.

VIII. MODELE DE MISE EN PLACE DES GOSSANS DE LA CPSI

1. Introduction

Comme annoncé dans le chapitre précédent, uniquement les données paléomagnétiques du district minier de Río Tinto seront prises en compte et discutées dans la construction de l'histoire des chapeaux de fer de la CPSI. La raison en est que ceux-ci sont plus nombreux et proviennent de cinq sites différents (4 gossans primaires et une terrasse), donc statistiquement plus représentatifs. Les données de Filón Sur de Tharsis ne sont pas prises en compte, car ce gossan a donné des résultats avec de grandes enveloppes d'erreurs qui les rendent inexploitable pour l'instant. Notons que l'ordre inverse des polarités (normales en haut et inverses en bas) par rapport à celle du district de Río Tinto (inverses en haut et normales en bas), confère au gossan de Tharsis une grande importance et son étude est nécessaire pour reconstruire l'histoire des gossans de toute la Province Pyriteuse Sud Ibérique. Par contre, l'ensemble des données de l'analyse de la fabrique magnétique seront toutes prises en compte (La Zarza, Tharsis et Río Tinto).

2. Altération diphasique des amas sulfurés

La comparaison des données obtenues lors de cette étude avec la CDAP de l'Europe (Cf. Figure 7.5B ; Besse et Courtillot, 2002) montrent que les deux pôles correspondraient à l'Oligocène supérieur/miocène inférieur pour les zones les plus âgées (zones supérieures des gossans) et au Miocène supérieur/Pliocène inférieur pour les parties les plus jeunes (zones inférieures des gossans). A chacun de ces âges correspond une fabrique magnétique bien particulière : à l'âge ancien correspond une fabrique de « compaction », tandis qu'à l'âge récent correspond une fabrique de « mélange ». La relation temporelle entre les deux fabriques suggère l'existence d'au moins deux phases d'altération des amas sulfurés de la CPSI. Cette altération diphasique est très probablement à mettre en relation avec une baisse du niveau de la nappe d'eau, qui peut à son tour être liée à un changement des conditions climatiques et/ou à l'intensification de l'érosion.

2.1. Première phase d'altération

Concernant l'âge le plus ancien, l'oxydation des sulfures peut être liée à une baisse du niveau de la nappe dû au réchauffement de l'Oligocène supérieur (Late Oligocene Warming Event) (e.g. Alegret et al., 2008). En effet, l'Oligocène est considéré comme une période géologique caractérisée par de nombreux changements climatiques brutaux avec une succession de périodes très chaudes (e.g. réchauffement de l'Oligocène supérieur) et très

froides (e.g. glaciation maximale de l'Oligoène ou Oligocene Glacial Maximum), qui ont été reconnues et corrélés partout dans le monde (e.g. Zachos et al. 2001 ; De Man and Van Simaey 2004 ; Mosbrugger et al., 2005 ; Alegret et al., 2008). Ainsi, afin de tracer l'évolution paléoenvironnementale au cours de l'Oligocène, Alegret et al. (2008) ont réalisé une analyse d'assemblages de foraminifères benthiques et planctonique appartenant à la partie Oligocène de la Fuente Caldera (Sud de l'Espagne). Selon ces auteurs, l'existence de quelques espèces de foraminifères planctonique est directement liée au fameux événement du réchauffement global de l'Oligocène supérieur, qui aurait induit une baisse extraordinairement importante du niveau de la mer. Celle-ci serait à l'origine de la chute du niveau de la nappe d'eau souterraine, ayant provoqué la première phase d'oxydation des sulfures essentiellement à pyrite.

Lors de cette première phase d'altération, la fabrique magnétique « hercynienne » à la base des gossans primaires serait transformée en fabrique de « compaction » par perte de matière et diminution de volume. Cette fabrique complètement différente de celle du protore (hercynienne), reflèterait un fort degré de maturation de l'altération dans cette zone, ce qui est cohérent avec un âge plus ancien de celle-ci. C'est-à-dire que la première phase d'altération a été suffisamment longue pour oblitérer complètement la fabrique initiale (« hercynienne ») du protore.

2.2. Deuxième phase d'altération

La deuxième phase d'altération des sulfures pourrait être associée à une seconde baisse du niveau de la nappe d'eau, ayant pour origine la baisse du niveau de la mer lors de la crise de salinité messinienne (Messinian Salinity Crisis). Cette crise qui se traduit par l'assèchement de la Mer Méditerranée entre 5,96 et 5,33 Ma (e.g. Krijgsman, 1999), est l'un des événements climatiques les plus dramatiques de la planète pendant le Cénozoïque (Hsü, 1973). D'après Duggen et al. (2004), un mouvement durant l'Eocène et l'Oligocène du bloc d'Alboran dans l'ouverture entre l'Ibérie et l'Afrique du Nord aurait provoqué un retrait rapide du slab (slab roll-back) de la lithosphère océanique téthysienne, et donc la fermeture du passage entre la Mer Méditerranée et l'Océan Atlantique. L'isolation de la Méditerranée a causé son assèchement à la fin du Miocène, provoquant ainsi la crise de salinité messinienne (Duggan et al., 2003).

La baisse du niveau de la Méditerranée serait à l'origine de la baisse du niveau de la nappe d'eau souterraine, et donc à la réactivation des processus d'altération des amas sulfurés. Une intensification de l'érosion mécanique dans la péninsule ibérique a également été décrite lors du Messénien (Haq et al. 1987 ; Kosakevitch et al., 1993). Cette deuxième phase d'altération est bien enregistrée dans les parties inférieures des gossans. Ces zones indiquant un âge plus récent que les zones supérieures, sont caractérisées par une fabrique de « mélange », fabrique où la foliation magnétique est verticale, et où le degré d'anisotropie est très faible. Cette fabrique, plus jeune que la fabrique de « compaction », reflèterait un faible degré de maturation de l'altération.

3. Corrélation entre le paléomagnétisme, l'ASM et les travaux antérieurs

Cette altération au moins diphasique révélée par le paléomagnétisme peut être corrélée avec la distribution spatiale de la fabrique magnétique obtenue par l'ASM. La fabrique dite de « compaction », localisée dans la partie supérieure est plus ancienne et correspond à une foliation magnétique horizontale. Cette fabrique reflète une altération mature illustrée par l'oblitération totale de la fabrique primaire des sulfures. La fabrique de « mélange » située dans la partie inférieure des gossans correspond plutôt à l'âge le plus jeune. Cette fabrique intermédiaire entre la fabrique « hercynienne » et de « compaction » et caractérisée par un degré d'anisotropie faible, peut être expliquée par une altération récente et peu mature. Les données de l'ASM et du paléomagnétisme sont en parfait accord avec une oxydation en deux phases des amas sulfurés de la CPSI. En plus de cette étude basée sur le magnétisme des roches, une étude minéralogique et texturale du gossan de Tharsis a donné des conclusions similaires (Capitán et al. 2003 et Nieto et al., 2003). Selon ces auteurs, l'histoire du dit gossan comprend deux principales étapes ; (i) la première est associée à l'oxydation des sulfures primaires au dessus du niveau de la nappe d'eau, alors que (ii) la deuxième est plutôt liée à l'évolution du gossan par déstabilisation de la goethite et des sulfates formés lors de la première étape. Selon ces auteurs, l'altération en deux phases a permis de structurer le gossan de Tharsis en trois zones différentes, portant chacune le nom de la phase minéralogique la plus abondantes ; elles sont, du haut vers le bas : gossan hématitique, gossan goethitique et gossan jarositique. Le gossan hématitique correspondrait à la zone à fabrique magnétique de « compaction » la plus évoluée (la plus différente de celle du protore) et à l'âge le plus ancien, tandis que les gossans hématitique et jarositique, moins matures, correspondrait à la fabrique de « mélange » et à l'âge le plus jeune.

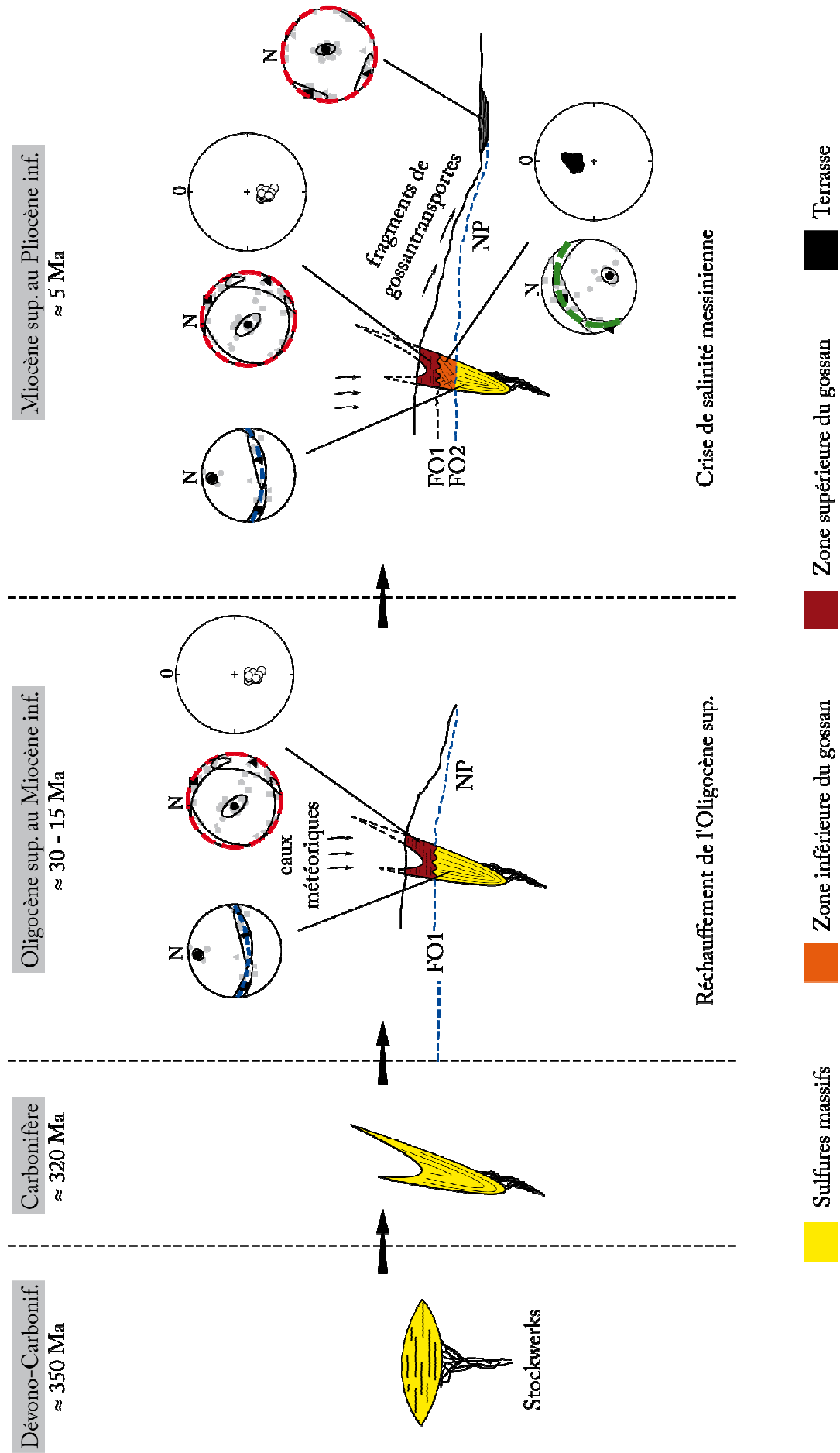


Figure 8. 1. Schéma explicatif montrant l'évolution des gossans de la CPSI depuis la mise en place des amas sulfurés au Dévonien supérieur jusqu'à la formation des terrasses par érosion/altération et transport des débits, avec les fabriques magnétiques et les âges paléomagnétiques correspondants. FO : front d'oxydation ; N : nord ; NP : niveau de la nappe. Les petits (grands) cercles représentent la fabrique magnétique (la distribution des polarités) le long des profils étudiés (district de Río Tinto).

D'un autre côté, l'association d'un âge ancien, une forte susceptibilité magnétique (Cf. Chapitre 6), une quantité importante d'hématite avec une fabrique de compaction bien développée montre que les données ASM, paléomagnétique et minéralogique sont toutes cohérentes et indiquent bien un degré fort de maturité. Le même raisonnement est valable pour la zone inférieure. Entre les deux localités (supérieure et inférieure) existe une zone intermédiaire où les polarités normales et inverses se mélangent. Cette zone, où vieux et jeune âges se mélangent, correspondrait au deuxième front d'oxydation des amas, le premier front d'oxydation étant situé entre le gossan et le protore.

4. Conclusion

Dans l'histoire des gossans de la CPSI, deux phases d'altération ont pu être distinguées, chacune étant liée à un événement climatique ayant induit une baisse du niveau de la nappe d'eau. Cette évolution a été enregistrée par les minéraux ferromagnétiques (s.l.) (paléomagnétisme) et elle a aussi provoqué une modification plus ou moins importante, suivant les localités, de la fabrique magnétique (ASM). A chacune phases d'altération correspond une fabrique magnétique qui reflète le stade de sa maturation. Toutes ces observations sont résumées dans la Figure 8.1.

IX. PRESENCE DE LA PYRRHOTITE DANS LES CHAPEAUX DE FER

1. Introduction

Une étude minéralogique détaillée a été réalisée dans différentes parties des gossans primaires, des amas sulfurés et des terrasses. Dans l'amas sulfuré, cette étude a clairement montré la présence de pyrrhotite en quantité significatives, car elle a été observée par microscopie optique et électronique, diffractométrie des rayons X, spectroscopie Raman et par différentes méthodes d'analyse de la minéralogie magnétique. Cette présence de la pyrrhotite n'a rien d'extraordinaire, puisqu'on est en présence d'un amas sulfuré et que ce minéral fait partie de la paragenèse initiale (Marcoux et Leistel, 1996). Cependant, bien que la pyrrhotite ne soit pas observée dans les gossans par les méthodes d'analyse classique (microscopie optique et électronique, diffractométrie des rayons X et spectroscopie Raman), ce minéral a été détecté par les méthodes d'analyse de la minéralogie magnétique (Cf. Chapitre 6), et ce tant dans le gossan que dans les terrasses sédimentaires qui leurs sont associées. La présence de cette phase minéralogique très sensible à l'oxydation est par conséquent inhabituelle dans les gossans et les terrasses. Que peut être l'origine de cette pyrrhotite ?

2. Oxydation des sulfures

La pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$) est un oxyde de fer souvent associé à la pyrite (FeS_2) dans les minéralisations sulfurées. Les facteurs contrôlant l'oxydation de ces deux sulfures sont similaires, mais la pyrite a plus retenu l'attention des chercheurs à cause probablement de son abondance et de son implication dans des problèmes environnementaux comme le drainage minier acide. Parmi l'ensemble des sulfures connus, la pyrrhotite est l'un des minéraux qui s'oxydent le plus vite. Ainsi, dans des conditions de température et de pH similaires, l'ordre descendant de réactivité des sulfures les plus communs est le suivant : pyrrhotite – chalcopryrite – pyrite à grains fins – galène – pyrite à grains grossiers (Andrew, 1984). Aussi, dans les mêmes conditions d'oxydation, la pyrrhotite s'oxyde 10 à 100 fois plus rapidement que la pyrite (Nicholson et Scharer, 1994 ; Belzile et al., 2004). Dans ces conditions, il est difficile de concevoir une préservation de la pyrrhotite aussi bien primaire (de la paragenèse initiale) que néoformée dans un milieu extrêmement acide et oxydant. D'autant plus qu'un dépôt d'origine microbienne dans de telles conditions n'a pas encore été clairement admis. Pour toutes ces raisons, la présence de pyrrhotite et d'autres sulfures sensibles à l'oxydation n'a jamais été suspectée (e.g. Uberoi et Bhattacharya, 1997).

3. Présence de la pyrrhotite dans les gossans et terrasses

3.1. Sulfures et minéraux d'altération dans les milieux oxydants

Dans la présente étude, la pyrrhotite a été détectée dans différentes parties des gossans (en place et transportés) grâce au thermomagnétisme de haute et de basse température et à la désaimantation thermique lors des mesures paléomagnétiques. De plus, la pyrrhotite et l'hématite portent toujours la même aimantation (déclinaison et inclinaison du champ magnétique fossile). Ces deux minéraux ferromagnétiques (s.l.) auraient donc acquis l'aimantation magnétique durant une même période : la pyrrhotite s'est donc formée en même temps que la transformation des sulfures (la pyrite principalement) en hématite.

La pyrrhotite étant caractérisée par une cinétique d'oxydation largement plus importante que celle de la pyrite, et comme aucune trace de pyrrhotite n'a été observée dans les gossans et les terrasses, il est difficile d'interpréter sa présence en termes de reliques du protore. Au vue des résultats de l'étude paléomagnétique, nous lui attribuons plutôt une origine secondaire, elle a précipité au plus tôt en même temps que les oxydes de fer. Les sulfures d'altération (ou secondaires) tels que la pyrrhotite ont rarement été observés dans de telles conditions, à cause notamment de la taille très fine de leurs grains, et la difficulté à les détecter par les méthodes classiques d'analyse minéralogique. On ne peut donc exclure que ces phases soient plus fréquentes qu'on ne le pensait dans les gossans, ou de façon plus générale dans les profils d'altération, mais qu'elles aient échappé à l'observation menées avec des moyens conventionnels. L'analyse de la minéralogie par le magnétisme de roches est probablement une méthode qui peut s'avérer efficace pour mettre en évidence ces phases minérales malgré la faible taille de leurs grains, surtout lorsqu'il s'agit de minéraux ferromagnétiques (s.l.) telle que la pyrrhotite.

Cependant, des sulfures ont été observés dans des profils d'altération et des gossans. C'est le cas par exemple au Sud de l'Oural (gisements de Gayskoye, Zapadno-Ozernoye, Dzhusinskoye et Alexandrinskoye). Dans ces gossans, des sulfures ont été découverts, surtout dans la zone de lessivage située entre la zone de cimentation et la partie supérieure très oxydée (Belogub, 2003 ; Yakovleva et al. 2003 ; Belogub, 2008). Cette présence de la pyrrhotite, entre autre, a été attribuée à une remontée du niveau de la nappe d'eau postérieurement à une première phase d'oxydation des sulfures primaires (Belogub, 2008). Ainsi, le milieu devient réducteur au-dessous du niveau de la nappe, et l'activité bactérienne

peut catalyser une concentration supergènes de métaux de base, sous forme de sulfures, de séléniures et de sulfoels.

L'étude basée sur l'ASM et le paléomagnétisme nous a par ailleurs permis de conclure que les deux phases d'altération ont été toutes les deux attribuées à une baisse du niveau de la nappe d'eau, la première liée à l'événement de réchauffement de l'Oligocène Supérieur, et la deuxième à la baisse du niveau de la mer Méditerranée causée par la crise messinienne. Tenant compte de ces conclusions, l'hypothèse d'une précipitation de pyrrhotite par remontée du niveau de la nappe d'eau est donc exclue. D'autres mécanismes seraient donc à l'origine de ces dépôts insoupçonnés jusqu'alors.

3.2. Origine de la pyrrhotite dans les gossans et terrasses de la CPSI

L'existence des bactéries favorisant l'oxydation des sulfures est déjà connue, tant dans un milieu naturel (Leblanc et al., 1996 ; Druschel et al., 2004) que dans les précédés minéralurgiques (e.g. Suzuki, 2001).

Plus récemment, l'action des bactéries sulfato-réductrices a été signalée dans les rejets miniers (Fortin et al., 1996 ; Church et al., 2007 ; Praharaj et Fortin, 2008). L'action de ces bactéries pour débarrasser les affluents miniers de leurs métaux testée (e.g. Neculita et al., 2008). Les produits de l'action de ces bactéries peuvent contenir : de la pyrrhotite (Neculita et al., 2008), de la mackinawite (FeS, quadratique), des phases types monosulfures de fer (Fortin et al., 1996), ou du soufre natif et de la sphalérite (Church et al., 2007).

L'une des possibilités qui permettrait d'expliquer la formation simultanée de la pyrrhotite et de l'hématite dans différentes parties des gossans et des terrasses, est la présence de bactéries sulfato-réductrices dans des micro-domaines réducteurs, disséminés dans les oxyhydroxydes de fer. Les bactéries sulfato-réductrices comprennent plusieurs catégories qui utilisent les sulfates dans leur métabolisme pour précipiter des sulfures. Ce type de processus de réduction par les bactéries est considéré comme l'un des moyens les plus efficaces pour résoudre les problèmes des drainages miniers surtout les acides (e.g. Gibert et al., 2002 ; Costa et al., 2008). Aussi, les traitements des eaux polluées par les rejets miniers ont fréquemment utilisé les bactéries sulfato-réductrices pour augmenter le pH et se débarrasser des métaux en les précipitant sous forme de sulfures (e.g. Barnes, 1998). Ces bactéries ont longtemps été considérées comme anaérobies et utilisant les sulfates et les molécules organiques pour leur métabolisme. Les sulfates sont ainsi réduits en soufre, qui peut réagir

avec les métaux pour donner des sulfures. Malgré leur grande importance, ces micro-organismes réducteurs de sulfates restent mal connus ; en particulier, ils ont souvent été considérés comme vivant uniquement dans les environnements anaérobies. Cependant, depuis une vingtaine d'années, les chercheurs ont commencé à découvrir des bactéries sulfato-réductrices qui peuvent vivre dans des milieux aérobies, et même "respirer" de l'oxygène et des nitrates (Cypionka et al., 1985 ; Krekeler and Cypionka, 1995). Les recherches dans le domaine environnemental ont même démontré que de telles bactéries ne se limitent pas à "survivre" dans le milieu oxygéné des tapis microbiens, mais qu'elles peuvent atteindre leurs plus forts taux de réduction de sulfates dans de telles conditions aérobies (e.g. Canfield et Des Marais, 1991 ; Baumgartner et al., 2006).

4. Conclusion

Dans les gossans de la Ceinture Pyriteuse Sud-Ibérique, l'explication la plus probable de la présence de pyrrhotite, portant les mêmes propriétés paléomagnétiques que l'hématite, produit de l'oxydation de la pyrite, est la présence de microdomaines réducteurs au sein du gossan oxydé. Ces microdomaines contiendraient des bactéries sulfato-réductrices qui utilisent les sulfates pour leur métabolisme, permettant ainsi de réduire les sulfates en sulfures secondaires, dont la pyrrhotite. On ne peut donc exclure que la présence de sulfures soit plus fréquente qu'on ne le pensait dans les milieux oxydants extrêmement exposés à l'eau météorique et à l'oxygène, mais qu'ils sont indétectables par le magnétisme des roches à cause de leur caractère dia ou paramagnétique. La pyrrhotite monoclinique serait reconnaissable grâce à son caractère ferrimagnétique.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Si les propriétés magnétiques des roches sont depuis longtemps utilisées en prospection minière, leur utilisation pour comprendre la formation des gîtes métalliques est encore peu répandue. L'objectif de cette thèse pluridisciplinaire était d'utiliser le magnétisme des roches, comme outil principal, dans la compréhension de la mise en place des gisements métalliques. Nous avons donc utilisé cet outil géophysique, associé à d'autres méthodes classiques, comme la microscopie pétrographique et électronique, la goniométrie de texture, la spectroscopie Raman, les statistiques d'orientation préférentielle de forme, ou encore la cathodoluminescence. Dans cet esprit, nous avons testé cette approche sur deux problèmes métallogéniques : (i) le traçage de la circulation du fluide ayant produit la métasomatose ferrière des carbonates de La Florida (Cantabrie, Nord de l'Espagne), et la mise en place des minéralisations à Pb–Zn qui leur sont associées, et (ii) l'étude de la structuration des gossans et le décryptage de l'histoire de l'altération des amas sulfurés de la Province Pyriteuse Sud Ibérique (CPSI, Andalousie, Sud de l'Espagne).

Au terme de ce travail de thèse, les résultats et conclusions majeurs sont :

- (i) Expérimentalement, nous avons pu confirmer que la forme finale des cristaux automorphes est contrôlée par les éléments de symétrie qui leur sont propres, et par les conditions extérieures, en particulier la direction de l'écoulement. Ainsi, la cristallisation diffère entre un milieu statique et un milieu dynamique. Dans le milieu statique, deux faces cristallographiquement équivalentes ont le même taux de croissance, tandis que dans un milieu dynamique, la circulation des fluides engendre une anisotropie de forme qui dépend aussi bien de la sursaturation de la solution mère que de sa vitesse. Ce résultat corrobore les prévisions des modèles numériques élaborés par Sizaret et al. (2006b et 2009).
- (ii) La relation entre l'anisotropie de forme, causée par la circulation des fluides, et l'anisotropie de susceptibilité magnétique n'a malheureusement pas pu être vérifiée expérimentalement, étant donné la faible susceptibilité magnétique du K–alun étudié. Néanmoins, cette relation a pu être mise en évidence dans les carbonates de La Florida par un couplage entre : les mesures de l'ASM, la distribution des axes cristallographiques (par goniométrie de texture) et les statistiques d'orientation préférentielle des grains. L'anisotropie de forme se traduit donc bien par une anisotropie de susceptibilité magnétique mesurable à l'échelle de l'échantillon.

- (iii) Associée à l'analyse de l'orientation des axes cristallographiques des carbonates et de l'étude statistique de l'orientation préférentielle de forme, la méthode ASM a permis de détecter une anisotropie de forme causée par la circulation du fluide métasomatique dans l'encaissant dolomitique des minéralisations à Pb–Zn de La Florida. L'anisotropie de forme développée dans la direction de circulation du fluide se manifeste par des bandes de croissance d'épaisseurs non équivalentes de part et d'autre des cristaux de dolomite ferrière, et par une linéation magnétique homoaxiale à cette direction. Une direction dominante NE–SW et une autre moins répandue NW–SE ont pu être identifiées. La première correspondrait à la direction principale de circulation du fluide, tandis que la deuxième refléterait plutôt les irrégularités du trajet.
- (iv) L'apport de l'analyse de la fabrique magnétique à l'étude de la structuration des gossans de la Ceinture Pyriteuse Sud Ibérique nous a fournis quatre réponses différentes, correspondant chacune à une zone bien distincte. (i) Dans le protore pyriteux, la fabrique est dominée par une foliation magnétique orientée globalement E–W que nous rattachons à l'orogénèse hercynienne (fabrique « hercynienne »). (ii) Dans les parties supérieures des gossans primaires, la fabrique est dominée par une foliation parfaitement horizontale. C'est une fabrique de « compaction » où la fabrique d'origine a été complètement oblitérée par l'altération. (iii) Entre ces deux fabriques totalement différentes, dans les zones inférieures des gossans, on observe une fabrique de « mélange » à foliation magnétique verticale et à degré d'anisotropie très faible. Enfin, (iv) dans les terrasses sédimentaires formées par érosion/altération, transport et sédimentation de fragments de gossans, la fabrique est « sédimentaire », avec une foliation horizontale qui reflète la géométrie tabulaire des dépôts.
- (v) Le paléomagnétisme s'est aussi avéré un outil fiable pour la datation des formations azoïques impossibles à dater par paléontologie et difficilement par radiométrie. Cette méthode est d'autant plus appropriée qu'il s'agit de gossans ; formations riches en oxydes de fer dont la présence est une condition nécessaire aux études paléomagnétiques. Dans notre cas, la datation est basée sur l'analyse de la rémanence magnétique chimique enregistrée par les minéraux ferromagnétiques (s.l.) apparus lors de l'altération des sulfures en oxydes de fer. Cette étude nous a permis de distinguer deux âges différents au sein d'un même profil : un âge ancien

dans la partie supérieure (Oligocène sup. au Miocène inf.), et un âge plus jeune dans la partie inférieure (Miocène sup. au Pliocène inf.). Cela indique l'existence d'au moins deux phases dans l'altération des amas sulfurés de la Province Pyriteuse Sud Ibérique.

- (vi) Une corrélation entre les données de l'ASM et du paléomagnétisme est clairement exprimée ; à la fabrique de « compaction », située dans la partie supérieure des gossans primaires, est associé un âge ancien, tandis qu'à la fabrique de « mélange », localisée dans la partie inférieure des gossans, est attribué un âge plus jeune. La fabrique de « compaction » refléterait donc une altération plus mûre que la fabrique de « mélange ».
- (vii) Dans les gossans et terrasses associées, les résultats de la minéralogie magnétique nous ont révélé la présence surprenante de pyrrhotite, jusque-là non soupçonnée dans de tels contextes extrêmement acides et oxydants. Nous avons suggéré que cette pyrrhotite se formait : (i) dans des niches réductrices disséminées au sein d'un environnement globalement oxydant ; (ii) notamment par le biais de bactéries sulfato-réductrices.
- (viii) La possibilité de tracer les paléocirculations, même dans des formations carbonatées réputées pour leur faible signal magnétique, peut constituer une aide à la recherche de nouvelles concentrations métalliques.
- (ix) Nous avons montré que les propriétés magnétiques des roches permettaient de définir la structuration des gossans et d'établir une chronologie entre les différentes zones distinguées. L'étude des fabriques magnétiques des gossans et de leurs caractéristiques paléomagnétiques apparaissent comme des outils qui contribuent à une meilleure définition de ces objets et constituent donc une aide précieuse à leur interprétation, entre autre, dans le cadre de la prospection minière.

Par conséquent, il s'avère que le magnétisme des roches peut être utilisé pour résoudre des problèmes différents que ceux fréquemment exposés dans la littérature (mise en place des plutons, analyse de la déformation, magnétostratigraphie,...), et pour des objectifs « inhabituels », comme les deux exemples étudiés lors de cette thèse. Le magnétisme des roches apparaît également comme un outil très fin de diagnose minéralogique, car il permet de détecter des phases minéralogiques non observables par les méthodes classiques à cause de

leur petite taille, pour autant qu'il s'agisse de phases ferromagnétiques (s.l.) avec une forte réponse magnétique, telles que la pyrrhotite et la magnétite.

Cependant, l'ensemble des techniques basées sur le magnétisme des roches et utilisées dans cette étude doivent être considérées avec précaution. Pour tracer les paléocirculations de fluides par exemple, il faut s'assurer que la susceptibilité magnétique est bien portée par les phases ayant subi une croissance anisotrope sous l'influence du fluide, et que cette anisotropie de forme domine l'ASM. Cette certitude passe par une étude rigoureuse de l'orientation des axes cristallographiques des phases porteuses de la susceptibilité magnétique et par l'analyse de la distribution de celles-ci dans la roche.

A la fin de ce travail, il me semble que l'approche développées dans cette thèse pourrait être poursuivi par : des améliorations du dispositif expérimental et des compléments aux études de terrain. Afin de mieux contrôler la cristallisation au sein du cristalliseur, je proposerais l'utilisation d'une enceinte climatisée et d'un système de refroidissement autour du cristal pour mieux contrôler la température et éviter tout phénomène parasite, telles que les nucléations secondaires, et aussi pour mieux contraindre le rôle de la sursaturation.

L'étude d'autres contextes géologiques où la circulation de fluides est bien connue serait aussi intéressante pour valider la méthodologie et confirmer sa fiabilité. Enfin, nous avons vu que le gossan de Tharsis montre des caractéristiques paléomagnétiques différentes des autres gossans étudiés. Il serait donc intéressant de retourner sur ce gossan pour récolter davantage d'échantillons afin d'affiner l'étude. L'échantillonnage d'autres gossans serait également nécessaire, notamment dans la partie portugaise de la province, pour mieux appréhender la formation et l'évolution des gossans dans l'ensemble de la Ceinture Pyriteuse Sud Ibérique.

REFERENCES

- Acton, G.D., Kettles, W.A., 1996. Geologic and palaeomagnetic constraints on the formation of weathered profiles near Inverell, Eastern Australia. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 126, 211–225.
- Alegret, L., Cruz, L., Fenero, R., Molina, E., Ortiz, S., Thomas, E., 2008. Effects of the Oligocene climatic events on the foraminiferal record from Fuente Caldera section (Spain, western Tethys). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 269, 94-102.
- Andrew, R.L., 1984. The geochemistry of selected base-metal gossans, southern Africa. *J. Geochem. Expl.* 22, 161-192.
- Barbanson, L., Touray, J.C., 1987. Les minéralisations Zn-Pb des systèmes biosédimentaires urgoniens du domaine ouest-santanderin (Nord de l'Espagne), in: Pelissonnier, K., Sureon, J. (Eds.), *Mobilité et concentration des métaux de base dans les couvertures sédimentaires, manifestations, mécanismes, prospection*. Mémoire BRGM, 129-141.
- Barbanson, L., Touray, J.C., Saulas, D., Vadala P., 1983. Distribution à différentes échelles et chronologie relative des carbonates de l'Aptien de la Province de Santander : relation entre auréole ferrifère et minéralisations Zn-Pb du type Réocin. *Chronique de la Recherche minière*. 473, 39-48.
- Barbanson, L., 1987. Les minéralisations Zn Pb Ba Hg Cu de socle et de couverture carbonatée de la Province de Santander (Nord de l'Espagne). Ph.D. Université d'Orléans.
- Barbanson, L., 1993. The carbonate hosted Zn-Pb deposit of West-santanderin type (North of Spain) : tectonical control at regional and local scale, in: Leach, D., Macquar, J., De Marsily, G., Rouvier, H., Thibieroz, J. (Eds.), *Mississippi Valley Type Deposits in Europe and North Africa, comparisons with North American Deposits, constraints on modelling paleocirculations*. Proceeding Workshop MVT, 15-27.
- Barnes, H.L., 1997. *Geochemistry of hydrothermal or deposits*, third edition. John Willey and Sons, New York, 992p.
- Barnes, L.J., 1998. Removal of heavy metals and sulphate from contaminated groundwater using sulphate-reducing bacteria: development of a commercial process, in: Sikdar, S.K., Irvine, R.L. (Eds.), *Bioremediation Technologies*. Lancaster, USA: Technomic Publishing Company, Inc, Vol. 3.
- Barrie, C.T., Amelin, Y., Pascual, E., 2002. U–Pb Geochronology of VMS mineralization in the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*. 37, 684–703.
- Barriga, F.J.A.S., 1990. Metallogenesis in the Iberian Pyrite Belt, in: Dallmeyer, R., Martinez Garcia, E. (Eds.), *Pre-Mesozoic evolution of Iberia*. Berlin, New York, Springer Verlag, 369-379.
- Barriga, F.J.A.S., Fyfe, W.S., 1988. Giant pyritic base-metal deposits: the example of Feitas (Aljustrel, Portugal). *Chemical Geology*. 69, 331-343.
- Baumgartner, L., Reid, R., Dupraz, C., Decho, A., Buckley, D., Spear, J., Przekop, K., Visscher, P., 2006. Sulfate reducing bacteria in microbial mats: Changing paradigms, new discoveries. *Sedimentary Geology*. 185, 131-145.
- Bayer, U., Gajewski, D., Littke, R., 2008. Sedimentary basin evolution: subsidence, salt dynamics, fluid flow and deformation. *International Journal of Earth Sciences*. 97, 883-886.
- Belogub, E., Novoselov, C., Spiro, B., Yakovleva, B., 2003. Mineralogical and sulphur isotopic features of the supergene profile of Zapadno-Ozernoye massive sulphide and goldbearing gossan deposit, South Urals. *Mineralogical Magazine*. 67, 339–354.
- Belogub, E., Novoselov, K., Yakovleva, V., Spiro, B., 2008. Supergene sulphides and related minerals in the supergene profiles of VHMS deposits from the South Urals. *Ore Geology Reviews*. 33, 239-254.

- Belzile, N., Chen, Y., Cai, M., Li, Y., 2004. A review on pyrrhotite oxidation. *Journal of Geochemical Exploration*. 84, 65-76.
- Besse, J., Courtillot, V., 2002. Apparent and true polar wander and the geometry of the geomagnetic field over the last 200 Myr. *J. Geophys. Res.* 107, doi:10.1029/2000JB000050.
- Bienfait, M., Kern, R., Boistelle, R., 1963. Cristallographie - morphodromes de NaCl en présence des ions ferri- et ferrocyanure. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences*. 60, 1243-1250.
- Borradaile, G.J., 1988. Magnetic susceptibility, petrofabrics and strain - A review. *Tectonophysics*. 156, 1-20.
- Borradaile, G.J., Tarling, D.H., 1981. The influence of deformation mechanisms on magnetic fabrics in weakly deformed rocks. *Tectonophysics*. 77, 151-168.
- Bouchez, J., 2000. Magnetic susceptibility anisotropy and fabrics in granites. *Anisotropie de susceptibilité magnétique et fabrique des granites. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*. 330, 1-14.
- Bouchez J.L. (1997). Granite is never isotropic: An introduction to AMS studies of granitic rocks. In: Bouchez J.-L., Hutton D.H.W., Stephens W.E. (Eds), *Granite: From segregation of melt to emplacement fabrics*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 95-112.
- Brunhes, B., 1906. Recherches sur la direction d'aimantation des roches volcaniques. *Journal de physique*. 5, 705-724.
- Burton, W.K., Cabrera, N., FRANK, F.C., 1951. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Phil. Trans. Roy. Soc.* 243, 299-358.
- Canfield, D.E., Des Marais, D.J., 1991. Aerobic sulfate reduction in microbial mats. *Science*. 251, 1471-1473.
- Capitán, A., Nieto, J.M., Sáez, R., Almodóvar, G. R., 2003. Caracterización textural y mineralógica del gossan del Filón Sur (Tharsis, Huelva). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*. 26, 45-58.
- Carlson, A., 1958. The fluid mechanics of crystal growth from solution., in: Doremus, R.H., Roberts, B.W., Turnbull, D. (Eds.), *Growth and perfection of crystals*. Wiley and Sons, New York, 421-426.
- Carvalho, D., 1979. Geologia, metalogenia e metodologia da investigação de sulfuretos polimetálicos do Sul de Portugal. *Communic. Serv. Geol. Portugal*. 65, 169-191.
- Chadima, M., Hroudá, F., 2006. Remasoft 3.0 a user-friendly paleomagnetic data browser and analyzer. *Travaux Géophysiques*. XXVII, 20-21.
- Chadima, M., Jelínek, V., 2008. Anisoft 4.2. – Anisotropy data browser, in: Milan Hvožd'ara (Ed.), *Paleo, Rock and Environmental Magnetism, 11th Castle Meeting, Contribution to Geophysics and Geodesy, Special issue*. Geophysical Institute of the Slovak Academy of Sciences, Bojnice Castle, Slovak Republic, 38, 41.
- Charreau, J., Chen, Y., Gilder, S., Dominguez, S., Avouac, J., Sen, S., Sun, D., Li, Y., Wang, W., 2005. Magnetostratigraphy and rock magnetism of the Neogene Kuitun He section (northwest China): implications for Late Cenozoic uplift of the Tianshan mountains. *Earth and Planetary Science Letters*. 230, 177-192.
- Chernov, A.A., 1961. The Spiral Growth of Crystals. *Soviet Physics Uspekhi*. 4, 117-145.
- Chernov, A.A., 1990. Secondary nucleation induced by the cracking of a growing crystal: KH_2PO_4 (KDP) and $\text{K}(\text{H},\text{D})_2\text{PO}_4$ (DKDP). *Journal of Crystal Growth*. 102, 793-800.
- Chernove, A.A., 1992. How does the flow within the boundary layer influence morphological stability of a vicinal face?. *Journal of Crystal Growth*. 118, 333-347.

- Church, C.D., Wilkin, R.T., Alpers, C.N., Rye, R.O., McCleskey, R.B., 2007. Microbial sulfate reduction and metal attenuation in pH 4 acid mine water. *Geochemical Transactions*. 8:10, doi:10.1186/1467-4866-8-10.
- Cogné, J.P., 2003. PaleoMac: A Macintosh™ application for treating paleomagnetic data and making plate reconstructions. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 4(1), 1007, doi:10.1029/2001GC000227.
- Costa, M.C., Martins, M., Jesus, C., Duarte, J.C., 2008. Treatment of Acid Mine Drainage by Sulphate-reducing Bacteria Using Low Cost Matrices. *Water Air Soil Pollut.* 189, 149-162.
- Curie, P., 1908. *OEuvres*, 118p Gautier-Villars, Paris, Société Française de Physique. Reprinted: Archives contemporaines, Paris 1984, 118p.
- Cypionka, H., Widdel, F., Pfennig, N., 1985. Survival of sulfatereducing bacteria after oxygen stress, and growth in sulfate free oxygen-sulfide gradients. *FEMS Microbiol. Ecol.* 31, 39–45.
- David, P., 1904. Sur la stabilité de la direction d'aimantation dans quelques roches volcaniques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*. 138, 41-42.
- Day, R., Fuller, M.D., Schmidt, V.A., 1977. Interacting single-domain properties of magnetite intergrowth. *Journal of Geophysical Research*. 81, 989-994.
- De Man, E., Van Simaey, S., 2004. Late Oligocene warming event in the southern North Sea Basin: benthic foraminifera as paleotemperature proxies. *Netherlands Journal of Geosciences*. 83, 227-239.
- De Wall, H., Warr, L.N., 2004. Oblique magnetic fabric in siderite-bearing pelitic rocks of the Upper Carboniferous Culm Basin, SW England: an indicator for paleo fluid migration?, in: Martin-Hernandez, F., Lüneburg, C., Aubourg, C., Jackson, M. (Eds.), *Magnetic Fabric: Methods and Applications*. Geological Society of London, Special publications, 238, 493-507.
- Dekkers, M. J., Mattei, J. L., Fillion, G. & Rochette, P., 1989. Grain-size dependence of the magnetic behavior of pyrrhotite during its low temperature transition at 34 K. *Geophys. Res. Lett.* 16, 855–858.
- Dekkers, M.J., 1989. Magnetic properties of natural pyrrhotite. II. High- and low-temperature behaviour of Jrs and TRM as function of grain size. *Physics of The Earth and Planetary Interiors*. 57, 266-283.
- Dekkers, M.J., 1990. Magnetic monitoring of pyrrhotite alteration during thermal demagnetization. *Geophysical Research Letters*. 17, 779-782.
- Dekkers, M.J., Passier, H.F., Schoonen, M.A.A., 2000. Magnetic properties of hydrothermally synthesized greigite (Fe₃S₄) - II. High and low temperature characteristics. *Geophys. J. Int.* 141, 809-819.
- Dragnevski, K., Mullis, A.M., Walker, D.J., Cochrane, R.F., 2002. Mechanical deformation of dendrites by fluid flow during the solidification of undercooled melts. *Acta Materialia*. 50, 3743-3755.
- Druschel, G.K., Baker, B.J., Gihring, T.M., Banfield, J.F., 2004. Acid mine drainage biogeochemistry at Iron Mountain, California. *Geochemical Transactions*. 5:13, doi:10.1186/1467-4866-5-13.
- Duggen, S., Hoernle, K., Van Den Bogaard, P., Rüpke, L., PhippsMorgan, J., 2003. Deep roots of the Messinian salinity crisis. *Nature*. 422, 602-606.
- Duggen, S., Hoernle, K., van den Bogaard, P., Harris, C., 2004. Magmatic evolution of the Alboran region: The role of subduction in forming the western Mediterranean and causing the Messinian Salinity Crisis. *Earth and Planetary Science Letters*. 218, 91-108.
- Dunlop, D.J., 1971. Magnetic properties of fine particle hematite. *Ann. Geophys.* 27, 269-293.
- Dunlop, D.J., Özdemir, Ö., 1997. *Rock magnetism : Fundamentals and Frontiers*. Cambridge University Press, New York, 573 p.

- Dunning, G. R., Diez Montes, A., Matas, J., Martín Parra, L.M., Almarza, J., Donaire, M., 2002. Geocronología U/Pb del volcanismo ácido y granitoides de la Faja Pirítica Ibérica (Zona Surportuguesa). *Geogaceta*. 32, 127-130.
- Egal, M., Elbaz-Poulichet, F., Casiot, C., Motelica-Heino, M., Négrel, P., Bruneel, O., Sarmiento, A., Nieto, J., 2008. Iron isotopes in acid mine waters and iron-rich solids from the Tinto-Odiel Basin (Iberian Pyrite Belt, Southwest Spain). *Chemical Geology*. 253, 162-171.
- Essalhi, M., Sizaret, S., Barbanson, L., Chen, Y., Demory, F., Nieto, J.M., Sáez, R., Capitán, M.Á., 2009a, submitted. Magnetic study of the gossans, a case of the Iberian Pyrite Belt, Spain. Part I: Application of the anisotropy of magnetic susceptibility to study the internal structures of a gossans and implications of their weathering process. *Mineralium Deposita*.
- Essalhi, M., Sizaret, S., Chen, Y., Barbanson, L., Lacroix, F., Nieto, J.M., Sáez, S., Capitán, M.Á., 2009b, submitted. Magnetic study of the gossans, a case of the Iberian Pyrite Belt, Spain. Part II: Dating bay paleomagnetism and occurrence of pyrrhotite. *Mineralium Deposita*.
- Essalhi, M., Sizaret, S., Barbanson, L., Chen, Y., Branquet, Y., Panis, D., Camps, P., Rochette, P., Canals, A., 2009c. Track of fluid paleocirculation in dolomite host rock at regional scale by the Anisotropy of Magnetic Susceptibility (AMS): An example from Aptian carbonates of La Florida, Northern Spain. *Earth and Planetary Science Letters*. 277, 501-513.
- Evans, M.A., Lewchuk, M.T., Elmore, R.D., 2003. Strain partitioning of deformation mechanisms in limestones: examining the relationship of strain and anisotropy of magnetic susceptibility (AMS). *J. Struct. Geol.* 25, 1525-1549.
- Ferry, J.M., 1995. Role of fluid flow in the contact metamorphism of siliceous dolomitic limestones - Reply to Hanson. *American Mineralogist*. 80, 1226-1228.
- Ferry, J., Wing, B., Penniston-Dorland, S., Rumble, D., 2002. The direction of fluid flow during contact metamorphism of siliceous carbonate rocks: new data for the Monzoni and Predazzo aureoles, northern Italy, and a global review. *Contrib. Mineral. Petr.* 142, 679-699.
- Ferré, E.C., 2002. Theoretical models of intermediate and inverse AMS fabrics. *Geophys. Res. Lett.* 29, 10.1029/2001GL014367.
- Fisher, R., 1953. Dispersion on a sphere. *Proc. R. Soc. London. A* 217, 295-305.
- Fortin, D., Davis, B., Beveridge, T.J., 1996. Role of *Thiobacillus* and sulfate-reducing bacteria in iron biocycling in oxic and acidic mine tailings. *FEMS Microbiol Ecol.* 21, 11-24.
- Frank, F., 1949. The influence of dislocations on crystal growth. *Disc. Faraday Soc.* 5, 48.
- Franke, W., Ghobarkar, H., 1980. Morphology of albite by growth from overcritical phase. *Phase-Z. Phys. Chem. NF.* 122, 43-51.
- Gaillot, P.J., de Saint Blanquat, M., Bouchez, J.L., Numerical modelling of magnetic susceptibility in ferromagnetic rocks: the role of magnetic interactions, 2002.
- Garside, J., Janssen, V. R., R., Bennema, P., 1975. Verification of crystal growth rate equations. *J. Crystal Growth*. 29, 353-366.
- Gibert, O., J. de Pablo, J., Cortina, J.L., Ayora, C., 2002. Treatment of acid mine drainage by sulphate-reducing bacteria using permeable reactive barriers: A review from laboratory to full-scale experiments. *Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology*. 1, 327-333.
- Gilmer, G., Chez, R., Cabrera, N., 1971. An analysis of combined surface and volume diffusion processes in crystal growth, . *J. Crystal growth*. 8, 79-93.
- González, F., Moreno, C., Sáez, R., Clayton, G., 2002. Ore genesis age of the Tharsis Mining District (Iberian Pyrite Belt) : a palynological approach. *Journal of the Geological Society*. 159, 229-232.

- Grandia, F., Canals, A., Cardellach, E., Banks, D.A., Perona, J., 2003. Origin of Ore-Forming Brines in Sediment-Hosted Zn-Pb Deposits of the Basque-Cantabrian Basin, Northern Spain. *Economic Geology*. 98, 1397-1411.
- Grégoire, V., de Saint Blanquat, M., Nédélec, A., Bouchez, J.L., 1995. Shape anisotropy versus magnetic interactions of magnetite grains: Experiments and application to AMS in granitic rocks. *Geophysical Research Letters*. 22, 2765-2768.
- Guyodo, Y., LaPara, T.M., Anschutz, A.J., Penn, R.L., Banerjee, S.K., Geiss, C.E., Zanner, W., 2006. Rock magnetic, chemical and bacterial community analysis of a modern soil from Nebraska. *Earth and Planetary Science Letters*. 251, 168-178.
- Hanson, 1995. Role of fluid flow in the contact metamorphism of siliceous dolomitic limestones - Discussion. *American Mineralogist*. 80, 1222-1225.
- Haq, B.U., Hardenbol, J., Vail, P.R., 1987. Chronology of fluctuating sea levels since the Triassic. *Science*. 235, 1156-1167.
- Hartman, P., 1973a. Structure and morphology. North Holland, Amsterdam, in: Hartman, P. (Ed.), *Crystal Growth and Introduction*. North Holland, Amsterdam, 358-402.
- Hartman, P., 1973b. Relation between morphology and structure of crystals. *Rendic. Soc. Ital. Mineral. Petrol.* 29, 153-171.
- Hedley, I.G., 1971. The weak ferromagnetism of goethite (αFeOOH). *Z. Geophys.* 37, 409-420.
- Hejda, P., Kapicka, A., Petrovsky, E., Sjöberg, B., 1994. Analysis of hysteresis curves of samples with magnetite and hematite grains. *IEEE transactions on magnetics*. 30, 881-883.
- Henry, B., Le Goff, M., 1995. Application de l'extension bivariate de la statistique Fisher aux données d'anisotropie de susceptibilité magnétique : intégration des incertitudes de mesure sur l'orientation des directions principales. *Acad. Sc. Paris*. 320, 1037-1042.
- Henry, B., Jordanova, D., Jordanova, N., Souque, C., Robion, P., 2003. Anisotropy of magnetic susceptibility of heated rocks. *Tectonophysics*. 366, 241-258.
- Hilgers, C., Urai, J., 2002. Experimental study of syntaxial vein growth during lateral fluid flow in transmitted light: first results. *J. Str. Geol.* 24, 1029-1043.
- Hobbs, B.E., Zhang, Y., Ord, A., Zhao, C., 2000. Application of coupled deformation, fluid flow, thermal and chemical modelling to predictive mineral exploration. *Journal of Geochemical Exploration*. 69-70, 505-509.
- Hrouda, F., 1986. The effect of quartz on the magnetic anisotropy of quartzite. *Studia geophys. geod.* 30, 39-45.
- Hrouda, F., 1982. Magnetic anisotropy of rocks and its application in geology and geophysics. *Geophys. Surv.* 5, 37-82.
- Hrouda, F., 2004. Problems in interpreting AMS parameters in diamagnetic rocks, in: Martín-Hernández, F., Lüneburg, C., Aubourg, C., M. Jackson, M. (Eds.), *Magnetic Fabric: Methods and Applications*. Geological Society, London, Special Publications, 238, 49-59.
- Hsü, K.J., Ryan, W.B.F., Cita, M.B., 1973. Late Miocene desiccation of the Mediterranean. *Nature*. 242, 240-244.
- Hu, M.A., 1994. Contribution de la géochimie organique à la compréhension de la genèse de deux gîtes Zn-Pb sulfurés en environnement sédimentaire carbonaté : Bois-Madame (Gard, France) et La Florida (Province de Santander, Espagne). Ph.D. Université d'Orléans.
- Hu, M.A., Disnar, J.R., Barbanson, L. & Suarez-Ruiz, I., 1995. Hydrocarbon geochromatographic fractionation, water-washing, biodegradation and Zn-Pb ore genesis : The La Florida Ore Deposit (Spain), in: Grimalt, J.O., and Dorronsoro, C. (Eds.), *Organic Geochemistry*:

- Developments and Application to Energy, Climate, Environment and Human History. A.I.G.O.A., 1058-1060.
- Hu, M.A., Disnar, J.R., Barbanson, L., Suarez-Ruiz, I., 1998. Processus d'altération thermique, physico-chimique et biologique des constituants organiques et genèse des minéralisations sulfurées : le gîte Zn-Pb de La Florida (Cantabria, Espagne). *Can. J. Earth Sci.* 35, 936-950.
- Hurwitz, S., Christiansen, L.B., Hsieh, P.A., 2007. Hydrothermal fluid flow and deformation in large calderas: Inferences from numerical simulations. *J. Geophys. Res.* 112.
- IGME, 1982a. Mapa geológico de España, 1:50 000, Nerva. Serv Publicaciones Minister Industri Energ, Madrid, Spain. 938, 10-38.
- Idnurm, M., Senior, B.R., 1978. Palaeomagnetic ages of late Cretaceous and Tertiary weathered profiles in the Eromanga Basin, Queensland, Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 24, 263-272.
- Idnurm, M., Schmidt, P.W., 1986. Palaeomagnetic dating of weathered profiles. *Geol. Surv. India Mem.* 120, 79-88.
- Ikonnikova, N.Y., 1961. Crystallisation of carbonates in chloride salt solutions. *Rost Kristallov.* 3, 118-149.
- Jelinek, V., 1981. Characterization of the magnetic fabric of rocks. *Tectonophysics.* 79, T63-T67.
- Jover, O., Rochette, P., Lorand, J.P., Maeder, M., Bouchez, J.L., 1989. Magnetic mineralogy of some granites from the French Massif Central: origin of their low-field susceptibility. *Phys. Earth Planet. Int.* 55, 79-92.
- Julivert, M., Fontboté, J.M., Ribeiro, A., Conde, L., 1974. Mapa tectónico de la Península Iberica y Baleares, 1/1.000.000. Serv. Publ. Ministerio de Industria. Carte géologique.
- Kern, R., 1955. Influence du milieu milieu de croissance sur la correspondance entre morphologie et structure cristalline. *Bull. Soc. Franç. Minéral. Cristall.* 78, 46-474.
- Kessler, S.E., Stoiber, R.E., Billings, G.K., 1972. Direction of Flow of Mineralizing Solutions at Pine Point, N.W.T. *Econ. Geol.* 67, 19-24.
- Khan, M.A., 1962. The Anisotropy of Magnetic Susceptibility of Some Igneous and Metamorphic Rocks. *Journal of Geophysical Research.* 67, 2873-2885.
- Kirschvink, J., 1980. The least squares line and the analysis of paleomagnetic data. *Geophys. J. R. Astron. Soc.* 62, 699-718.
- Klein, J.P., Boistelle, R., Dugua, J., 1989. Cristallisation : aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés.* 1J1500, J1500.1-J1500.21.
- Kligfield, R., Lowrie, W.W., Pfiffner, O.A., 1981. Magnetic properties of deformed oolitic limestones from the Swiss Alps: the correlation of magnetic anisotropy and strain. *Eclogae Geol. Helv.* 75, 127-157.
- Kosakevitch, A., 1979. Chapeaux de fer : problème de définition et de nomenclature pratique. *Bulletin du BRGM. Section II*, 141-149.
- Kosakevitch, A., García Palomero, F., Leca, X., Leistel, J.M., Lenotre, N., Sobol F, 1993. Contrôles climatique et géomorphologique de la concentration de l'or dans les chapeaux de fer de Río Tinto (Province de Huelva, Espagne). *CR Acad. Sci. Paris.* 316-II, 85-90.
- Kostov, I., & Kostov, R.I., 1999. *Crystal Habits of Minerals*. Co-published by Prof. Marin Drinov Academic Publishing House & Pensoft Publishers, Sofia, 415p.
- Krekeler, D., Cypionka, H., 1995. The preferred electron acceptor of *Desulfovibrio desulfuricans* CSN. *FEMS Microbiol. Ecol.* 17, 271-278.

- Krijgsman, W., Hilgen, F.J., Raffi, I., Sierro, F.J., Wilson, D.S., 1999. Chronology, causes and progression of the Messinian salinity crisis. *Nature*. 400, 652-655.
- Launeau, P., Robin, P.Y., 1996. Fabric analysis using the intercept method. *Tectonophysics*. 267, 91-119.
- Leblanc, M., Achard, B., Benothman, D., Bertrand-Sarfati J., Luck J. M., Personne J. Ch., 1996. Accumulation of arsenic from acidic mine waters by ferruginous bacterial accretions (stromatolites). *Applied geochemistry*. 11, 541-554.
- Lee, Y., Morse, J.W., Wiltschko, D.V., 1996. An experimentally verified model for calcite precipitation in veins. *Chemical Geology*. 130, 203-215.
- Lee, Y., Morse, J.W., 1999. Calcite precipitation in synthetic veins: implications for the time and fluid volume necessary for vein filling. *Chemical Geology*. 156, 151-170.
- Leistel, J.M., Lahondère, D., 1996. Etude des stockwerks et du contexte structural du secteur de Tharsis (Espagne). Rapport de BRGM N 2195. 3 fig., 4 pl., 18p.
- Leistel, J.M., Marcoux, E., Deschamps, Y., 1998a. Chert in the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*. 33, 59-81.
- Leistel, J.M., Marcoux, E., Deschamps, Y., Joubert, M., 1998b. Antithetic behaviour of gold in the volcanogenic massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*. 33, 82-97.
- Leistel, J.M., Marcoux, E., Thiéblemont, D., Quesada, C., Sánchez, A., Almodóvar, G.R., Pascual, E., Sáez, R., 1998c. The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt : Review and preface to the Thematic Issue. *Mineralium Deposita*. 33, 2-30.
- Lescuyer, J.L., Leistel, J.M., Marcoux, E., Milesi, J. P., Thiéblemont, D., 1998. Late Devonian - Early Carboniferous peak sulphide mineralization in the Western Hercynides. *Mineralium Deposita*. 33, 208-220.
- Lotze, F., 1945. Zur Gliederung der Varisciden der Iberischen Meseta. *Geotektonische Forsch.* 6, 78-92.
- Lécolle, M., 1972. Successions lithologiques et stratigraphiques dans la Province de Huelva Espagne ; position des minéralisations magnésifères et pyriteuses. *C.R. Acad. Sci. Paris*. 274, 505-508.
- Lécolle, J.M., 1977. La ceinture Sud-Ibérique : un exemple de province à amas sulfurés volcano-sédimentaires. Ph.D. Université P. et M. Curie.
- Marcoux, E., Moëlo, Y., Leistel, J.M., 1996. Bismuth and cobalt minerals as indicators of stringer zones to massive sulphide deposits, Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*. 31, 1-26.
- Marcoux, E., Leistel, J.M., 1996. Mineralogy and Geochemistry of massive sulphide deposits. Iberian Pyrite Belt. *Boletín Geológico y Minero*. 107, 3-4.
- Marfunin, A.S., 1979. Spectroscopy Luminescence and Radiation Centers in Minerals. Springer-Verlag, Berlin, 352 p.
- Mathur, R., Ruiz, J., Tornos, F., 1999. Age and sources of the ore at Tharsis and Rio Tinto, Iberian Pyrite Belt, from Re-Os isotopes. *Mineralium Deposita*. 34, 790-793.
- Mathé, P., Rochette, P., Vandamme, D., Colin, F., 1999. Volumetric changes in weathered profiles: iso-element mass balance method questioned by magnetic fabric. *Earth and Planetary Science Letters*. 167, 255-267.
- Matuyama, M., 1929. On the direction of magnetisation of basalt in Japan, Tyosen and Manchuria. *Japan Academy Proceedings*. 5, 203-205.
- McFadden, P.L., McElhinny, M.W., 1990. Classification of the reversal test in Paleomagnetism. *Geophysical Journal International*. 103, 725-729.

- Mokievskii, V. A., Mokievskaya, L.A., 1950. Kristallografiya. Zap. vsesoyuz. mineral. obsch. 79, 10.
- Moreno, C., Sierra, S., and Sáez, R., 1996. Evidence for catastrophism at the Famennian-Dinantian boundary in the Iberian Pyrite Belt, in: Strogon, P., Somerville, I.D., and Jones, G.L. (Eds.), Recent advances in Lower Carboniferous Geology. Geological Society of London, Special Publication, 107, 153-162.
- Moreno, C., Capitán, M.A., Doyle, M., Nieto, J.M., F. Ruiz, F., Sáez, R., 2003. Edad mínima del gossan de Las Cruces: Implicaciones sobre la edad del inicio de los ecosistemas extremos en la Faja Pirítica Ibérica. *Geogaceta*. 33, 67-70.
- Moreno, C., Sáez, R., González, F., 2007. Paleosismicidad asociada al tránsito Devónico–Carbonífero en la Zona Superportuguesa (SW Ibérico). *Geogaceta*. 43, 35-38.
- Morse, J.W., Mackenzie, F.T., 1990. Geochemistry of sedimentary carbonates. Elsevier Scientific Publ. Co., New York, 696 p.
- Mosbrugger, V., Utescher, T., Dilcher, D., 2005. Cenozoic continental climatic evolution of Central Europe. *Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)*. 102, 14964-14969.
- Mullis, A.M., Walker, D.J., Battersby, S.E., Cochrane, R.F., 2001. Deformation of dendrites by fluid flow during rapid solidification. *Materials Science and Engineering A*. 304-306, 245-249.
- Munhá, J., 1979. Blue amphiboles, metamorphic regime and plate tectonic modelling in the Iberian Pyrite Belt. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 69, 279-289.
- Munhá, J., 1990. Metamorphic evolution of the south Portuguese/Pulo do Lobo zone, in: Dallmeyer, R., Martinez Garcia, E. (Eds.), Pre-Mesozoic evolution of Iberia. Berlin, New York, Springer Verlag, , 363-368.
- Neculita, C., Zagury, G.J., Bussière, B., 2008. Effectiveness of sulfate-reducing passive bioreactors for treating highly contaminated acid mine drainage: I. Effect of hydraulic retention time. *Applied Geochemistry*. 23, 3442-3451.
- Neuhaus, A., Brenner, P., 1961. Über wachstum, tracht und färbung hydrothermal-synthetischer rubine. *Fortschr. Mineral.* 93, 353.
- Newhouse, W. H., 1941. The direction of flow of mineralizing solutions. *Society of Economic geologists, Economic geology*. 36, 612-629.
- Nicholson, R.V., Scharer, J.M., 1994. Laboratory studies of pyrrhotite oxidation kinetics, in: Alpers, C.N., Blowes, D.W. (Eds.), Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. ACS Symposium Series, Washington, DC, 500, 14–30.
- Nicol, N., 1997. Etude structurale des minéralisations Zn-Pb du paléozoïque du Dôme de Pierrefitte (Hautes -Pyrénées). Goniométrie de texture appliquée aux minéraux transparents et opaques. Ph.D. Université d'Orléans. 303p.
- Nieto, J.M., Capitán, M.A., Sáez, R., Almodóvar, G.R., 2003. Beudantite: a natural sink for As and Pb in sulphide oxidation processes. *Applied Earth Science (Trans. Inst. Min. Metall. B)*. 112, DOI 10.1179/037174503225003134.
- Nomade, S., Theveniaut, H., Chen, Y., Pouclet, A., Rigollet, C., 2000. Paleomagnetic study of French Guyana Early Jurassic dolerites: hypothesis of a multistage magmatic event. *Earth Planet. Sci. Lett.* 184, 155-168.
- Núñez, C., Rota, A., Espiell, F., 1986. Improved gold and silver recovery from Spanish gossan ores by sulphidization prior to cyanidation. *Trans. Inst. Min. Metall.* 95, 195-198.
- Nye, J.F., 1961. *Propriétés Physiques des Cristaux*. Dunod, Paris, 344p.
- O'Reilly, W., 1984. *Rock and mineral magnetism*. Blackie, Glasgow, 230 p.

- Oliveira, J.T., 1983. The marine carboniferous of South Portugal: a stratigraphic and sedimentological approach, in: Lemos de Sousa, L., Oliveira, J.T. (Eds.), *The Carboniferous of Portugal*. Mem Serv Geol Port, 29, 3-37.
- Oliveira, J.T., 1990. South Portuguese Zone: introduction. Stratigraphy and syn-sedimentary tectonism in the South Portuguese Zone, in: Dallmeyer, R.D., Garcia, E.M. (Eds.), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Berlin, New York, Springer Verlag, 333-347.
- Onézime, J., 2001. Environnement structural et géodynamique des minéralisations de la Ceinture Pyriteuse Sud-Ibérique : leur place dans l'évolution hercynienne. Ph.D. Université d'Orléans. 268p.
- Onézime, J., Charvet, J., Faure, M., Chauvet, A., Panis, D., 2002. Structural evolution of the southernmost segment of the West European Variscides: the South Portuguese Zone (SW Iberia). *Journal of Structural Geology*. 24, 451-468.
- Osete, M.L., Rey, D., Villalain, J.J., Juarez, M.T., 105-119. The Late Carboniferous to Late Triassic segment of the apparent polar wander path of Iberia. *Geologie en Mijnbouw*. 76, 1997.
- Owens, W.H., Rutter, E.H., 1978. The development of magnetic susceptibility anisotropy through crystallographic preferred orientation in a calcite rock. *Phys. Earth Planet. Int.* 16, 215-222.
- Papon, P., Meijer, P.H.E., Leblond, J., 2002. *Physique des transitions de phases - Concepts et applications*. Dunod, New York, 406 p.
- Pascal, A., 1982. Evolution des systèmes biosédimentaires urgoniens en Espagne du Nord. *N. Jb. Päläont. Abh.* 165,1, 77-86.
- Pascal, A., 1984. Les systèmes biosédimentaire urgoniens (Aptien - albien) sur la marge nord-ibérique. *Mémoire Géologique, Université de Dijon*. 10, 651p.
- Peters, C., Thompson, R., 1998. Magnetic identification of selected natural iron oxides and sulphides. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 183, 365-374.
- Phillips, J.A., 1881. Occurrence of remains of recent plants in brown iron ore (Río Tinto). *Q J Geol Soc London*. 37, 1-5.
- Praharaj, T., Fortin, D., 2008. Seasonal variations of microbial sulfate and iron reduction in alkaline Pb-Zn mine tailings (Ontario, Canada). *Applied Geochemistry*. 23, 3728-3740.
- Prieto, M., Amoros, J.L., 1981. On the influence of hydrodynamic environment on crystal growth. *Bull. Minéral.* 104, 114-119.
- Prieto, M., Paniagua, A., Marcos, C., 1996. Formation of primary inclusions under influence of the hydrodynamic environment. *Eur. J. Mineral.* 5, 987-996.
- Quesada, C., Bellido, F., Dallmeyer, R.D., Gil Ibarguchi, I., Oliveira, J.T., Pérez Estaún, A., Ribeiro, A., M. Robardet, Silva, J. B., 1991. Terranes within the Iberian Massif: correlations with West African sequences, in: Dallmeyer, R. (Ed.), *The West African Orogens and Circum-Atlantic Correlations*. Berlin, New York, Springer Verlag, 267-294.
- Quesada, C., 1998. A reappraisal of the structure of the spanish segment of the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*. 33, 31-44.
- Quesada, C., 1999. Tectonostratigraphic evolution of the Iberian Pyrite Belt, in: Gamez, J.A., Eguiluz, L., Palacios, T. (Eds.), *Post-Conference Field Trip guide book: XV Reunion de Geologia del este Peninsular*. Badajoz (Spain), 30.
- Rat, P., Pascal, A., 1982. Les plates-formes carbonatées a Rudistes (dites urgoniennes) du Cretacé inferieur et leur environnement. *Cretaceous Res.* 3, 155-166.
- Rat, P., 1982. Subsidence et évolution des environnements sédimentaires sur la marge cantabrique (Espagne) du Crétacé. *N. Jb. Päläont. Abh.* 165, 1, 32-75.

- Robardet, M., 1976. L'originalité du segment hercynien sud-ibérique au Paléozoïque inférieur : Ordovicien, Silurien et Dévonien dans le nord de la province de Séville, Espagne. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*. 283, 999-1002.
- Roberts, A.P., 1995. Magnetic properties of sedimentary greigite (Fe₃S₄). *Earth Planet. Sci. Lett.* 134, 227-236.
- Rochette, P., 1988. Inverse magnetic fabric in carbonate bearing rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* 90, 229-237.
- Rochette, P., Fillion, G., 1989. Field and temperature behavior of remanence in synthetic goethite: Paleomagnetic implications. *Geophysical Research Letters*. 16, 851-854.
- Rochette, P., Fillion, G., Mattéi, J., Dekkers, M.J., 1990. Magnetic transition at 30-34 Kelvin in pyrrhotite: insight into a widespread occurrence of this mineral in rocks. *Earth and Planetary Science Letters*. 98, 319-328.
- Rochette, P., Jackson, M., Aubourg, C., 1992. Rock magnetism and the interpretation of the anisotropy of magnetic susceptibility. *Reviews of Geophysics*. 30, 209-226.
- Rochette, P., Aubourg, C., Perrin, M., 1999. Is this magnetic fabric normal? A review and case studies in volcanic formations. *Tectonophysics*. 307, 219-234.
- Rosa, D.R.N., Finch, A.A., Andersen, T., Inverno, C.M.C., 2009. U–Pb geochronology and Hf isotope ratios of magmatic zircons from the Iberian Pyrite Belt. *Miner Petrol.* 95, 47-69.
- Rosenberger, F., 1979. Fundamentals of crystal growth I. Macroscopic Equilibrium and transport concepts, in: Cardona, M., Fulde, P., Queisser, H.J. (Eds.), *Springer series in solid-state sciences* 5. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 215-394.
- Routhier, P., Aye, F., Boyer, C., Lecolle, M., Moliere, P., Picot, P., and Roger, G., 1980. La ceinture sud-ibérique à amas sulfurés dans sa partie espagnole médiane. *Mémoire BRGM*. 92, 265.
- Sáez, R., Almodovar, G.R., Pascual, E., 1996. Geological constraints on massive sulphide genesis in the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews*. 11, 429-451.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., Almodovar, G.R., 1999. The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita*. 34, 549-570.
- Sáez, R., Moreno, C., González, F., 2008. Synchronous deposition of massive sulphide deposits in the Iberian Pyrite Belt: New data from Las Herrerías and La Torerera ore-bodies. *Comptes Rendus Geosciences*. 340, 829-839.
- Sanders, D.E., DePristo, A.E., 1991. Metal/metal homo-epitaxy on fee (001) surfaces: Is there transient mobility of adsorbed atoms?. *Surface Science*. 254, 341-353.
- Schermerhorn, L.J.G., 1971. An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. *Boletín Geológico y Minero*. 82, 238-268.
- Schmidt, P.W., Curey, D.T., Ollier, C.D., 1976. Sub-basaltic-weathering, damsites, palaeomagnetism and the age of lateritisation. *J. Geol. Soc. Aust.* 23, 367–370.
- Schmidt, V., Gunther, D., Hirt, A.M., 2006. Magnetic anisotropy of calcite at room-temperature. *Tectonophysics*. 418, 63-73.
- Schneider, J., de Wall, H., Kontny, A., Bechstadt, T., 2004. Magnetic susceptibility variations in carbonates of the La Vid Group (Cantabrian Zone, NW-Spain) related to burial diagenesis. *Sediment. Geol.* 166, 73-88.
- Schott, J.J., Peres, A., 1988. Palaeomagnetism of Permo-Triassic red beds in the western Pyrenees: evidence for strong clockwise rotations of the Palaeozoic unit. *Tectonophysics*. 156, 75–88.
- Schütz, W., Ebner, J., Meyer, K.D., 1987. Trondjemites, tonalites and diorites in the South Portuguese Zone and their relations to the volcanics and mineral deposits in the Iberian Pyrite Belt. *Geologisches Rundschau*. 76, 201-212.

- Silva, J., Oliveira, J., Ribeiro, A., 1990. Structural outline of the south Portuguese zone, in: Dallmeyer, R., Martinez, García, E. (Eds.), *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Berlin, New York, Springer Verlag, 348-362.
- Simancas, J.F., 1983. *Geologia de la extremidad oriental de la Zona Sud-Portuguesa*. Ph.D. Université de Granade.
- Sizaret, S., Chen, Y., Marcoux, E., Touray, J.C., 2001. Anisotropie de susceptibilité magnétique (ASM) et chimie des traces : une nouvelle méthodologie pour démêler processus hydrothermaux et supergènes. Application au gisement à Ba-Fe-F de Chaillac (Indre, France): Anisotropy of magnetic susceptibility (AMS) and trace chemistry: a new approach to discriminate between hydrothermal and supergene processes. Application to the Ba-Fe-F deposit of Chaillac (Indre, France). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*. 332, 431-437.
- Sizaret, S., 2002. *Genèse du système hydrothermal à fluorine-barytine-fer de Chaillac, (Indre, France) : Approche texturale par la méthode ASM, Géochimie de la minéralisation et origine de l'hydrothermalisme*. Ph.D. Université d'Orléans. 260p.
- Sizaret, S., Chen, Y., Chauvet, A., Marcoux, E., Touray, J.C., 2003. Magnetic fabrics and fluid flow directions in hydrothermal systems. A case study in the Chaillac Ba-F-Fe deposits (France). *Earth Planet. Sci. Lett.* 206, 555-570.
- Sizaret, S., Chen, Y., Barbanson, L., Henry, B., Camps, P., Marcoux, E., 2006a. Crystallization in flow—I. Palaeocirculation track by texture analysis and magnetic fabrics. *Geophys. J. Int.* 176, 605-612.
- Sizaret, S., Fedioun, I., Barbanson, L., Chen, Y., 2006b. Crystallization in flow part II: modelling crystal growth kinetics controlled by boundary layer thickness. *Geophys. J. Int.* 176, 1027-1034.
- Sizaret, S., Branquet, Y., Gloaguen, E., Chauvet, A., Barbanson, L., Arbaret, L., Chen, Y., 2009. Estimating the local paleo-fluid flow velocity: New textural method and application to metasomatism. *Earth and Planetary Science Letters*. 280, 71-82.
- Stein, G., Thiéblemont, D., Leistel, J.M., 1996. Relations volcanisme/plutonisme dans la Ceinture Pyrénienne Ibérique, secteur de Campofrio, Espagne. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*. 322 (II), 1021-1028.
- Strauss, G.K., 1970. Sobre la geología de la provincia piritífera del suroeste de la Península Ibérica y de sus yacimientos, en especial sobre la mina de pirita de Lousal (Portugal). *Mem. IGME*. 77, 266.
- Suzuki, I., 2001. Microbial leaching of metals from sulfide minerals. *Biotechnology Advances*. 19, 119-132.
- Symons, D.T.A., Lewchuk, M.T., Boyle, D.R., 1996. Pliocene–Pleistocene genesis for the Murray Brook and Heath Steele Au–Ag gossan ore deposits, New Brunswick, from paleomagnetism. *Can. J. Earth Sci.* 33(1), 1–11.
- Symons, D.T., Lewchuk, M.T., Kawasaki, K., Velasco, F., Leach, D.L., 2009. Dating of the Reocin MVT Deposit, Spain, by Paleomagnetism. *Mineralium Deposita*. 10.1007/s00126-009-0253-3.
- Takubo, H., Kume, S., Koizumi, M., 1984. Relationships between supersaturation, solution velocity, crystal habit and growth rate in crystallization of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. *Journal of Crystal Growth*. 67, 217-226.
- Talbot, J.Y., Faure, M., Chen, Y., Martelet, G., 2005. Pull-apart emplacement of the Margeride granitic complex (French Massif Central). Implications for the late evolution of the Variscan orogen. *J. Struct. Geol.* 27, 1610-1629.
- Tarling, D.H., Hrouda, F., 1993. *The Magnetic Anisotropy of Rocks*. Chapman and Hall, London, 217 p.

- Tauxe, L., 2005. Lectures in Paleomagnetism. <http://earthref.org/MAGIC/books/Tauxe/2005/>.
- Thiéblemont, D., Pascual, E., Stein, G., 1998. Magmatism in the Iberian Pyrite Belt: petrological constraints on a metallogenic model. *Mineralium Deposita*. 33, 98-110.
- Théveniaut, H., Freyssinet, P., 1999. Paleomagnetism applied to lateritic profiles to assess saprolite and duricrust formation processes: the example of Mont Baduel profile (French Guiana). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 148, 209-231.
- Théveniaut, H., Freyssinet, P., 2002. Timing of lateritization on the Guiana Shield: synthesis of paleomagnetic results from French Guiana and Suriname. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 178, 91-117.
- Théveniaut, H., Quesnel, F., Wyns, R., Hugues, G., 2007. Palaeomagnetic dating of the "Borne de Fer" ferricrete (NE France): Lower Cretaceous continental weathering. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 253, 271-279.
- Torii, M., Fukuma, K., Horng, C., Lee, T., 1996. Magnetic discrimination of pyrrhotite- and greigite-bearing sediment samples 23. *Geophys. Res. Lett.* 23, 1813-1816.
- Tornos, F., 2006. Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: The Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews*. 28, 259-307.
- Tornos, F., Solomon, M., Conde, C., Spiro, B.F., 2008. Formation of the Tharsis Massive Sulfide Deposit, Iberian Pyrite Belt: Geological, lithogeochemical, and stable isotope evidence for Deposition in a brine pool. *Society of Economic Geologists*. 103, 185-214.
- Trincade, R., Mints Mi Nguema, T., Bouchez, J., 2001. Thermally enhanced mimetic fabric of magnetite in a biotite granite. *Geophys. Res. Lett.* 28, 2687-2690.
- Uberoi, V., Bhattacharya, S.K., 1997. Sulfate-Reducing Bacteria in Anaerobic Propionate Systems. *Journal of Environmental Engineering*. 123, 675-682.
- Van den Boogaard, M.V., 1963. Conodonts of the Upper Devonian and Lower Carboniferous age from Southern Portugal. *Geologie en Mijnbouw*. 42, 248-259.
- Van den Boogaard, M.V., 1967. Geology of the Pomarao region (South Portugal). Ph.D. Univ. Amsterdam.
- Van den Boogaard, M.V., Schermerhorn, L.J.G., 1975. Conodont faunas from Portugal and Southwestern Spain. *Script. Geol. Leiden*. 28, 1-43.
- Van der Voo, R., 1993. Paleomagnetism of the Atlantic, Tethys and Iapetus Oceans. Cambridge University Press, Cambridge, 411 p.
- Velasco, F., Herrero, J.M., Yusta, I., Alonso, J.A., Seebold, I., Leach, D., 2003. Geology and geochemistry of the Reocin zinc-lead deposit, Basque-Cantabrian basin, northern Spain. *Econ. geol.* 98, 1371-1396.
- Viallefond, L., 1994. Cluster analysis on geochemical results from gossans, in: Leistel, J.M., Bonijoly, D., Braux, C., Freyssinet, P., Kosakevitch, A., Leca, X., Lescuyer, J.L., Marcoux, E., Milési, J.P., Piantone, P., Sobol, F., Tegye, M., Thiéblemont, D., Viallefond, L. (Eds.), The massive sulphide deposits of the South Iberian Pyrite Province: geological setting and exploration criteria. BRGM, France, 234, 109-229.
- Wilhelm, E., Kosakevitch, A., 1978. Chapeaux de fer. Rapport BRGM "Valorisation des ressources du sous-sol". 78SGN710MGA.
- Wilhelm, E., Kosakevitch, A., 1979. Utilisation des chapeaux de fer comme guide de prospection. *Bulletin du BRGM. section II*, 109-140.
- Wing, B. A., Ferry, J.M., 2007. Magnitude and geometry of reactive fluid flow from direct inversion of spatial patterns of geochemical alteration. *Am. J. Sci.* 307, 793-832.

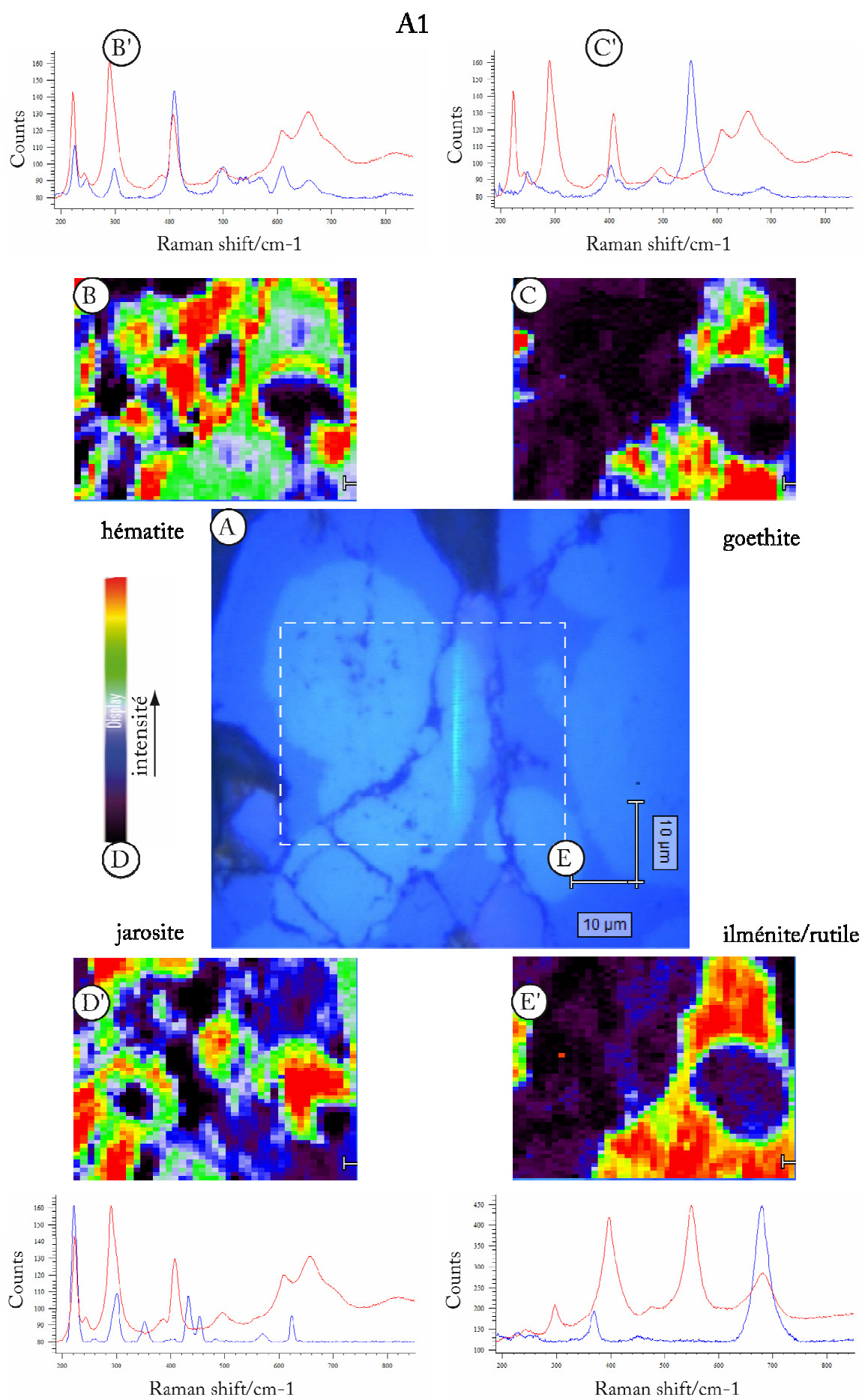
- Yakovleva, V., Belogub, E., Novoselov, K., 2003. Supergene iron sulphoselenides from Zapadno-Ozernoe copper-zinc massive sulphide deposit, South Urals: the new solid solution series between pyrite FeS₂ and dzharkenite FeSe₂. *Mineralogical Magazine*. 67, 355–364.
- Yusta, I., Velasco, F., Herrero, J.M., 1998. Anomaly threshold estimation and data normalization using EDA statistics: application to lithogeochemical exploration in Lower Cretaceous Zn-Pb carbonate-hosted deposits, Northern Spain. *Appl. Geochem.* 13, 421-439.
- Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E., Billups, K., 2001. Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. *Science*. 292, 686–693.
- Zhang, Y., Ord, A., Roberts, P.A., Sorjonen-Ward, P., Lin, G., Wang, Y. J., 2005. Numerical modelling of coupled deformation and fluid flow in mineralisation processes, in: Mao, J., Bierlein, F.P. (Eds.), *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg Platz 3, D-14197 Berlin, Germany, 1-2, 1509-1512.
- Zhang, Y., Sorjonen-Ward, P., Ord, A., Southgate, P.N., 2006. Fluid Flow during Deformation Associated with Structural Closure of the Isa Superbasin at 1575 Ma in the Central and Northern Lawn Hill Platform, Northern Australia. *Economic Geology*. 101, 1293-1312.
- Zhang, Y., Lin, G., Roberts, P., Ord, A., 2007. Numerical modelling of deformation and fluid flow in the Shuikoushan district, Hunan Province, South China. *Ore Geology Reviews*. 31, 261-278.
- Zijderveld, J.D.A., 1967. A.C. demagnetization of rocks: Analysis of results, in: Collinson, D.W., Creer, K.M., Runcorn, S.K. (Eds.), *Methods in paleomagnetism*. 254-286.

ANNEXES

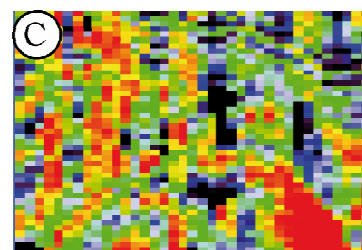
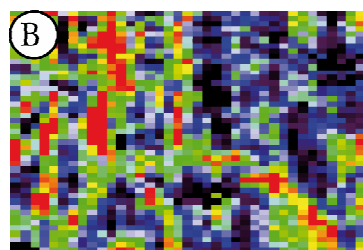
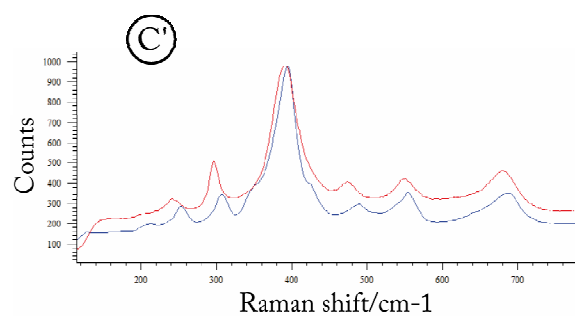
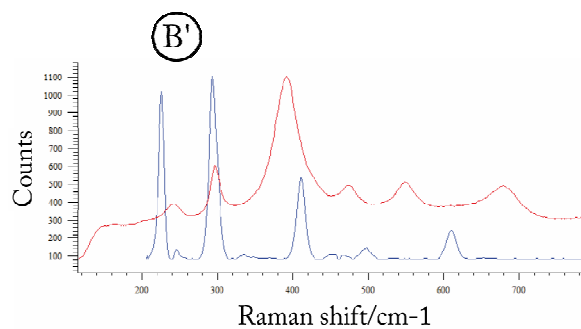
Annexe A

Dans cette annexe sont présentés les résultats de la cartographie par spectroscopie Raman qui n'ont pas été inclus dans le texte.

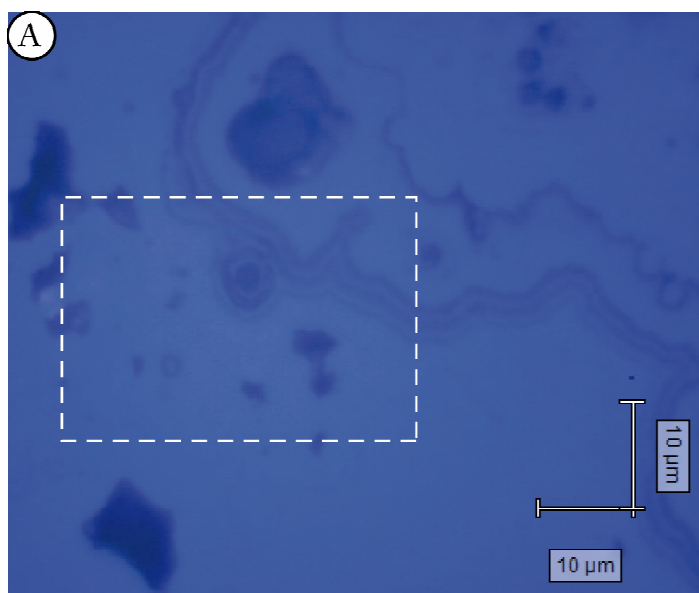
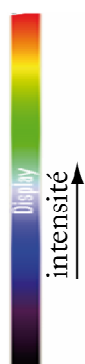
Les Figures A1, A2 et A3 représentent les cartographies Raman (analysées statistiquement par DCLS, Cf. Chapitre 1 pour la définition) dans les échantillons 313, 392, 461, respectivement. Les trois échantillons viennent du gossan primaire du Filón Sur de Tharsis. Les (A) montrent une photographie microscopique des zones cartographiées. (B), (C), (D) et (E) représentent les cartes de répartition des phases minéralogiques (le maximum d'intensité est en rouge), tandis que (B'), (C'), (D') et (E') représentent une comparaison entre les spectres des zones à maximum d'intensité (rouge) et les spectres de référence (bleu).



A2



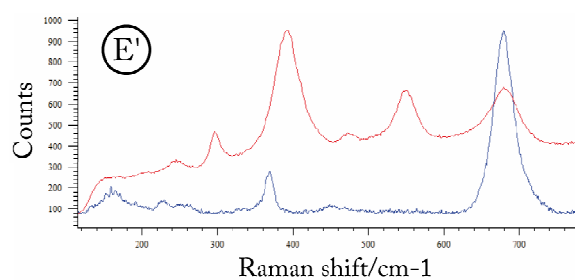
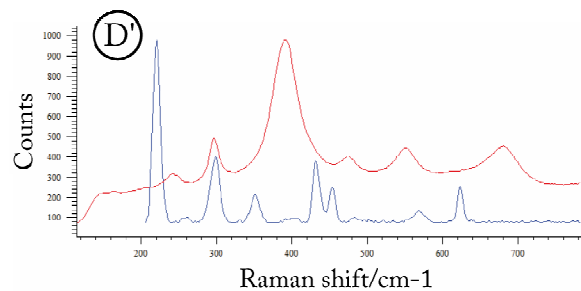
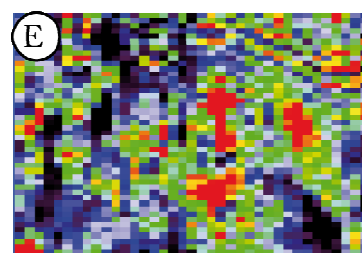
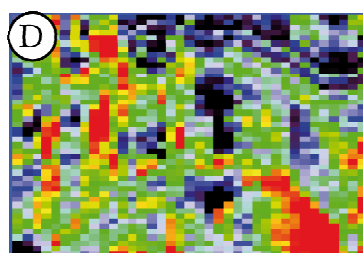
hématite

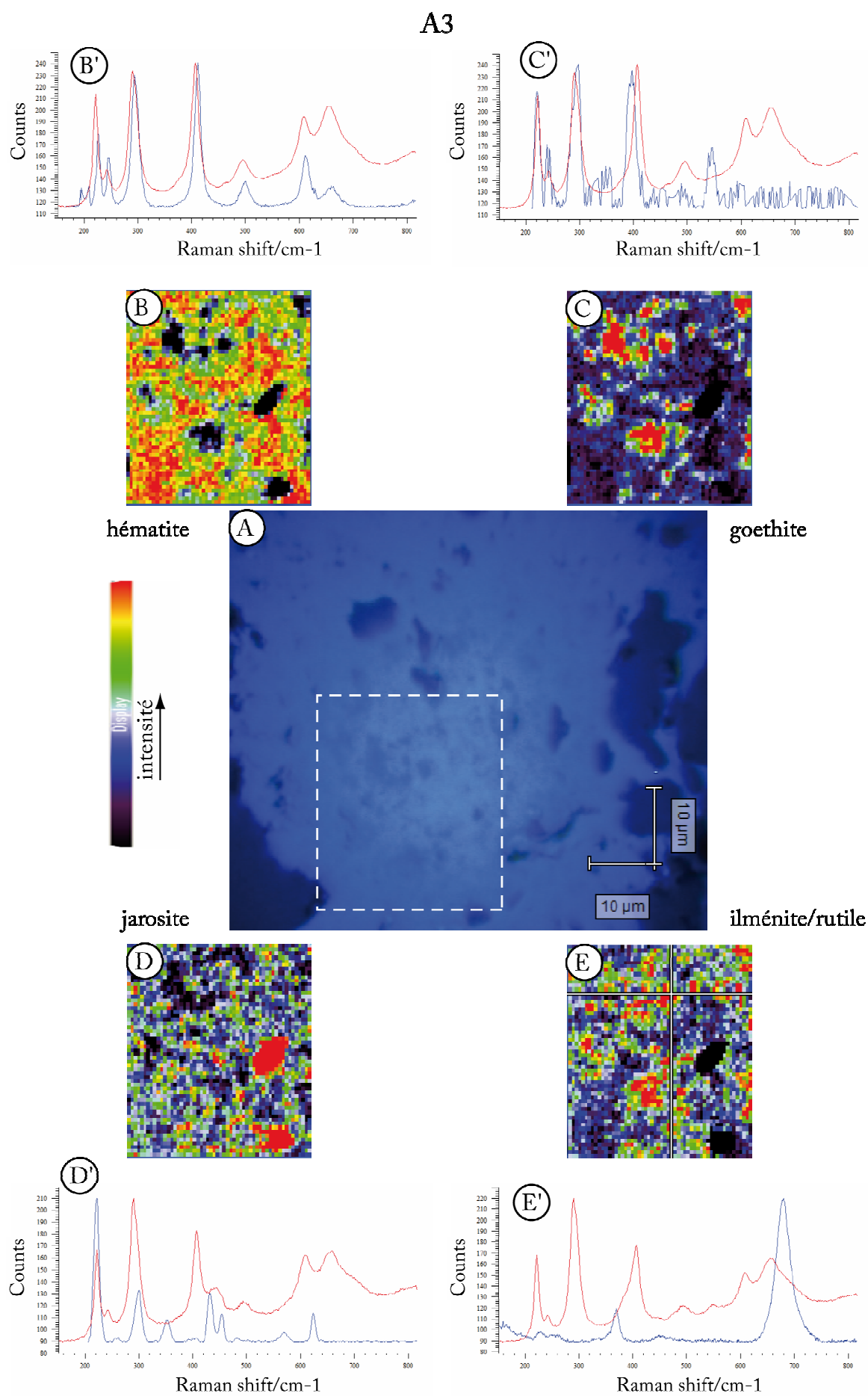


goethite

jarosite

ilménite/rutile



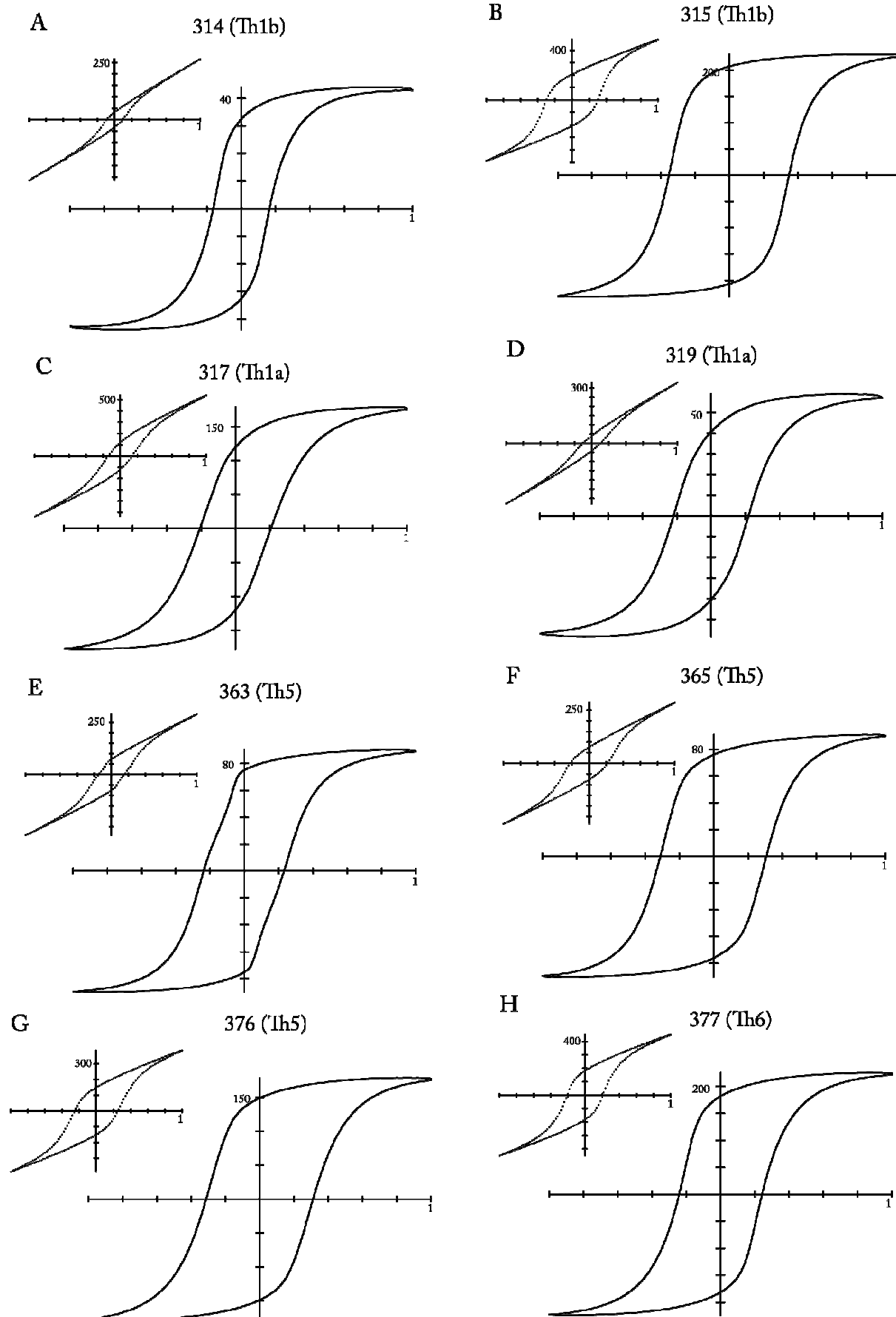


Annexe B

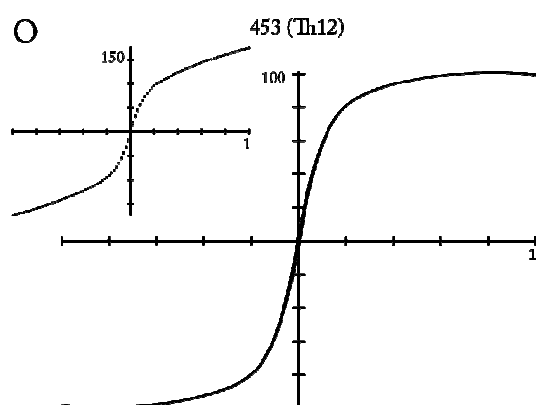
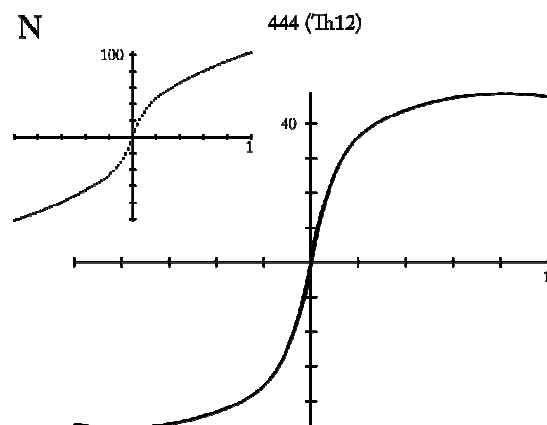
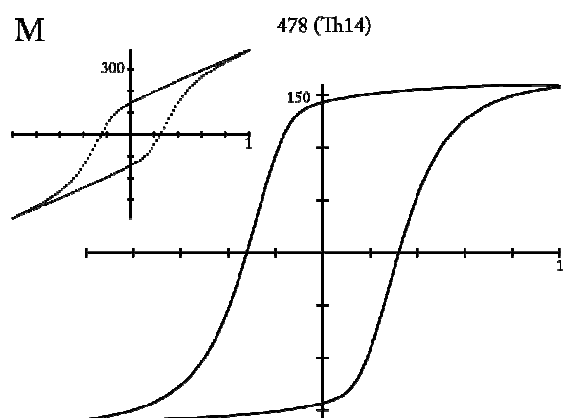
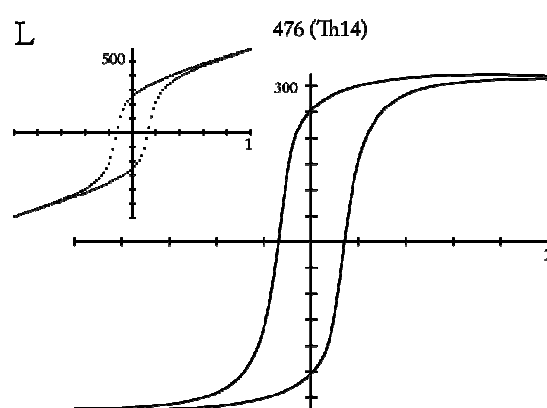
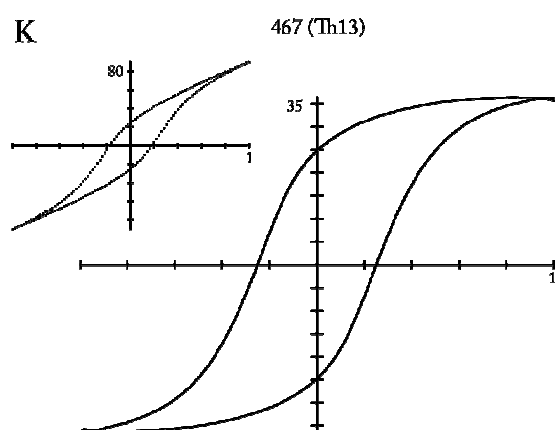
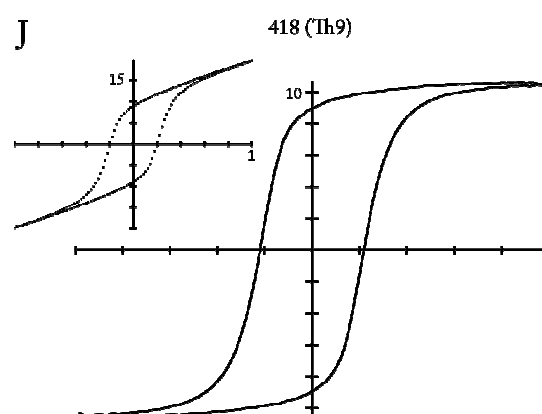
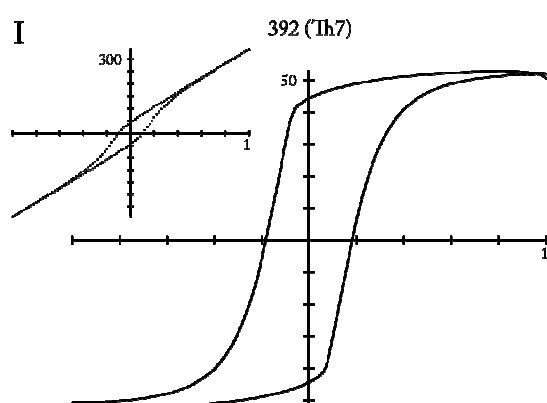
Cette Annexe montre le reste des résultats des mesures d'hystérésis faites sur le gossan primaire du Filón Sur de Tharsis.

Les Figure B2 et B3 représentent les 17 cycles d'hystérésis non présentés dans le corps de la thèse. (A) à (M) sont des échantillons prélevés dans le gossan à profondeur croissante, alors que (N) et (O) sont prélevés dans l'amas sulfuré. Les petites courbes de gauche représentent les cycles d'hystérésis brutes, alors que celles de droite sont obtenues après une correction permettant de soustraire les fractions dia- et paramagnétique.

B1

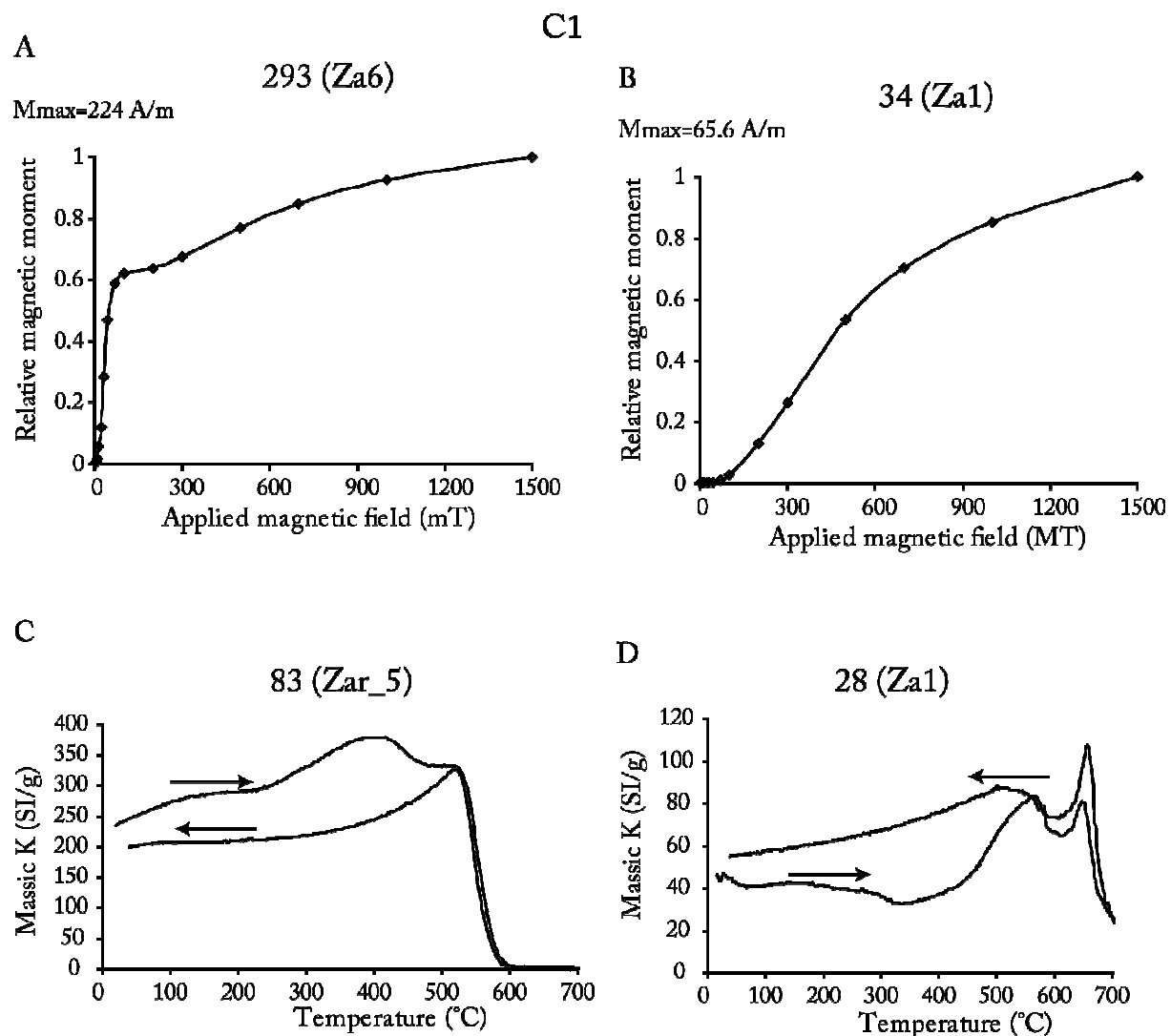


B2



Annexe C

La Figure C1 montre les résultats de quelques mesures supplémentaires d'IRM (A et B) et de thermomagnétisme de basse température, faites sur des échantillons de la terrasse de La Zarza.



Mourad ESSALHI

Application de l'étude du magnétisme des roches à la compréhension des gisements

Résumé :

L'objectif de cette thèse était d'utiliser les propriétés magnétiques des roches (paléomagnétisme, anisotropie de la susceptibilité magnétique (ASM) et différentes techniques d'analyse de la minéralogie magnétique), complété par d'autres méthodes classiques (microscopie pétrographique et électronique, goniométrie de texture, spectroscopie Raman, statistiques d'orientation préférentielle de forme et cathodoluminescence) pour aborder des thématiques récurrentes relatives à la formation des gisements métalliques. Cette approche a été appliquée à deux problèmes métallogéniques : (i) le traçage de la circulation du fluide ayant produit la métasomatose ferrifère des carbonates de La Florida (Cantabrie, Nord de l'Espagne) et la mise en place des minéralisations à Pb–Zn associées (MVT) ; et (ii) l'étude de la structuration des gossans et le décryptage de l'histoire de l'altération des amas sulfurés de la Ceinture Pyriteuse Sud Ibérique (CPSI, Andalousie, Sud de l'Espagne). Dans le premier cas, nous avons pu démontrer expérimentalement que la circulation des fluides produit une anisotropie de forme dont on peut retrouver l'empreinte dans le signal de l'ASM. Cette propriété nous a permis de définir une direction NE–SW de circulation du fluide métasomatique à La Florida. Dans le deuxième cas, le couplage entre l'ASM et le paléomagnétisme nous a permis de définir deux fabriques magnétiques dans les gossans primaires ; (i) une fabrique, d'âge ancien, de « compaction », caractéristique des parties supérieures des gossans, probablement associé au réchauffement de l'Oligocène supérieur et (ii) une fabrique de « mélange », plus récente, localisée dans les parties inférieures des gossans, formée probablement lors de l'événement messinien. La fabrique de « compaction » refléterait donc une altération plus mûre comparée à la fabrique de « mélange ». Par ailleurs, l'analyse de la minéralogie magnétique des gossans et des terrasses de la CPSI a révélé la présence « inhabituelle » de la pyrrhotite, une présence que nous avons attribué à l'activité de bactéries sulfato-réductrices dans des microdomaines réducteurs, disséminés dans un environnement globalement oxydant et très acide.

Mots clés : Paléomagnétisme, ASM, Pb, Zn, MVT, La Florida, circulation de fluides, carbonates, métasomatose, amas sulfuré, gossan, fabrique magnétique, âge, CPSI, altération.

Application of the rock magnetism to ore deposits comprehension

Summary :

The purpose of this PhD thesis was to use the magnetic properties of rocks (paleomagnetism, anisotropy of the magnetic susceptibility (ASM) and various techniques of magnetic mineralogy analysis), supplemented by some traditional methods (petrographic and electronic microscopy, texture goniometry, Raman spectroscopy, shape preferential orientation statistics and cathodoluminescence) to study the formation of metal deposits. This approach was applied to two metallogenic studies: (i) the track of fluid circulation that produced the iron-bearing metasomatism of the carbonates of La Florida mining district (Cantabria, Northern Spain), and the Pb–Zn mineralization deposits (MVT); and (ii) the study of the internal structures of the gossans and the alteration history of the massive sulphides of the Iberian Pyrite Belt (IPB, Andalusia, Southern Spain). In the first case, we showed experimentally that the fluid circulation produces a shape anisotropy, recorded in the form of a magnetic anisotropy. This property enabled us to define a NE–SW direction of the circulation of the metasomatic fluid in the La Florida district mining. In the second case, the coupling of AMS and paleomagnetism enabled us to define two magnetic fabrics in the primary gossans; (i) a “compaction” fabric in the upper parts of the gossans, associated to an old age, and probably caused by the Late Oligocene Warming Event, and (ii) a “mixture” fabric, more recent, located in the lower parts of the gossans and probably formed during the Messinian Salinity Crisis. The “compaction” fabric would reflect an alteration stage more mature than the “mixture” fabric. In addition, the magnetic mineralogical analysis of the gossans and the associated terraces of the CPSI revealed the “curious” occurrence of the pyrrhotite, which was attributed to the sulfato-reducing bacteria activity in some reducing microdomains, disseminated in an environment globally oxidant and highly acid.

Keywords: Paleomagnetism, AMS, Pb, Zn, MVT, La Florida, fluids circulation, carbonates, metasomatism, massive sulphides, gossan, magnetic fabric, age, CPSI, alteration.