

# Les Concentrations Filoniennes à Tungstène-Etain du Massif Granitique des Zaër (Maroc Central): Minéralisations et Phases Fluides Associees

# G. Giuliani

Allée des Bruyères, 83700 Boulouris, France

Résumé. Le gisement de tungstène-étain de Sokhret Allal est situé dans la partie méridionale du granite à deux micas des Zaër (Maroc Central). La minéralisation est supportée par un faisceau subparallèle de veines quartzeuses de direction N 100°E-110°E. Les filons sont associés spatialement à des bandes d'épisyénites feldspathiques qui semblent avoir guidé leur mise en place. Les successions minéralogiques ont été divisées en trois stades: I. stade à oxyde; II. stade intermédiaire; III. stade à sulfures. Les inclusions fluides ont été étudiées dans le quartz massif du stade I par microthermométrie et microsonde Raman: il se caractérise par des fluides évoluant depuis des «vapeurs carboniques» (75 à 80 moles% H<sub>2</sub>O, 17 à 12 moles % CO<sub>2</sub>, 0,5 moles % CH<sub>4</sub>, 5 à 3 moles % N<sub>2</sub>, 2,5 à 2 moles % eq. NaCl;  $T \simeq 450-500$  °C;  $P \simeq 800$  à 850 bars) jusqu'à des fluides aqueux (98 à 99 moles% H<sub>2</sub>O, 2 à 1 moles% eq. NaCl, traces de  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ ;  $T \simeq 300$  °C,  $P \simeq 300$  bars). Čette évolution s'effectue par le mélange de fluides carboniques précoces avec une phase fluide essentiellement aqueuse. Ce processus de dilution favoriserait le dépôt des minéralisations. Les fluides carboniques précoces semblent jouer un rôle important dans le transport du tungstène.

Abstract. The Sokhret Allal tungsten-tin deposit is located in the Southern part of the two-mica Zaër granite (Central Morocco). The mineralization occurs in a swarm of subparallel quartz veins striking N 100-110 °E. The veins are spatially associated with feldspathic episyenite-veins that seem to control their emplacement. The paragenesis is divided in three stages: I. oxide stage; II. intermediate stage; III. late sulphide stage. Fluid inclusions have been studied in the massive quartz of stage I. using microthermometric and Raman analyses: it is characterized by fluids evolving from aqueous-carbonic vapours (75 to 80 mole%  $H_2O$ , 17 to 12 mole%  $CO_2$ , 0.5 mole%  $CH_4$ , 5 to 3 mole% N<sub>2</sub>, 2.5 to 2 mole% eq. NaCl;  $T \simeq 450-500$  °C,  $P \simeq 800$  to 850 bar) to aqueous solutions (98 to 99 mole%) H<sub>2</sub>O, 2 to 1 mole% eq. NaCl traces of  $CO_2$ , CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>; T  $\simeq$  300 °C, P  $\simeq$  300 bar). Their evolution corresponds to the mixing of early carbonaceous fluid by an aqueous solution. Ore deposition would occur during this process of dilution. The early CO<sub>2</sub> bearing fluid seem to play an important role in tungsten transport.

Le district métallogénique du Maroc Central regroupe de nombreux types de gisements à paragenèses variées (Agard et al., 1980) qui sont en liaison avec la mise en place de granites post-tectoniques varisques. Les gisements à W, Sn, Mo occupent une aire bien définie reliée aux granites d'Oulmès (filons de quartz à cassitérite-béryl d'El-Karit, à wolframite-scheelite du plateau du Zguit), du Ment (filons de quartz à wolframite-scheelite du Jbel Zrhari), du granite caché de l'Achemèche (filons de quartz à cassitérite-sulfures d' El-Hammam), du Jbel Aouam (filons de quartz à wolframite-scheelite) et des Zaër (Tactites de Sibara et filons de quartz à cassitéritewolframite-scheelite-sulfures de Sokhret Allal). La présente note a pour but de caractériser les minéralisations et les phases fluides associées aux concentrations filoniennes à tungstène-étain du massif granitique des Zaër.

# I. Cadre géologique

Le pluton granitique des Zaër est situé dans la partie occidentale de la méseta marocaine: il appartient au vaste ensemble du Massif Central marocain (Michard 1976) caractérisé par la présence d'autres granites intrusifs tels ceux d'Oulmès (Termier et al. 1950), du Ment (Termier 1936; Mahmood 1980) et les pointements granitiques de Moulay Bou Azza et du Jbel Aouam (Agard et al. 1958) (Fig. 1). L'âge radiométrique du massif des Zaër, déterminé à 298 $\pm$ 3 MA (Sr<sub>i</sub>=0,7054) par la méthode du Rb/Sr (Giuliani et Sonnet 1982) souligne l'âge asturien de sa mise en place, son origine infracrustale et son appartenance à la phase de granitisation mésetienne.

Le pluton des Zaër est allongé sensiblement NE-SW suivant la direction générale de l'axe des plis varisques de la région: le granite est intrusif dans les sédiments paléozoïques et sa mise en place s'accompagne d'un métamorphisme de contact basse pression-haute température.

Dans son ensemble, le granite des Zaër présente deux unités pétrologiques principales: une unité «périphérique» occupée par un granite à biotite, mésocrate, à tendance porphyroïde, de composition granodioritique, et une unité «interne» formée par un granite à deux micas, leucocrate, de type à gros grain généralement, à composition de granite monzonitique (adamellite) (Fig. 2). Le contact entre les deux unités est net et de nombreuses enclaves de granite à biotite se rencontrent dans le granite à deux micas. Ainsi, le pluton granitique des Zaër pré-

> ORSIUM Fonds Documentaire N°: 26610 M Cote: B  $P \parallel R$



Fig. 1. Schéma de l'ensemble Nord Mésétien (Michard, A. 1976). l, Ensemble Nord Mésétien; 2, Terrains post-paléozoïques; 3, Massif ou pointement granitique

Fig. 2. Esquisse géologique du massif granitique des Zaër et localisation des principaux indices minéralisés du granite et de son encaissant paléozoïque. 1. Limite graniteencaissant paléozoïque; 2, Granite à deux micas; 3, Granite à biotite; 4, Tactites de Sibara; 5, Filons de quartz majeurs n° 1, 3, 4, 14 minéralisés à W-Sn; 6, Filons mineurs; 7, Wolframite; 8, Scheelite: 9, Cassitérite; 10, Molýbdénite; 11, Arsénopyrite; 12, Complexe filonien de la ferme Paquis; 13, Complexe filonien de Sokhret Allal; 14, Complexe filonien de Koudiat Chbeïka; 15, Indice de fer; 45. Indices de cuivre; 17, Indices d'arsenic; 20, Indices d'Uranium; 21, Oued; 22, Point côté; 23, Village

sente une structure zonée (Mahmood 1980); cependant, les données géochimiques posent le problème de la transition entre l'unité des granites à biotite et celle des granites à deux micas, marquée par une importante discontinuité sur les éléments majeurs (Giuliani 1982): le domaine géochimique des granites à biotite désigne un groupe plagiobiotitique à caractère casémique alors que le domaine des granites à deux micas caractérise un groupe silico-alcalin à caractère alumineux. Cette discontinuité majeure ne paraît pas attribuable entièrement à une évolution magmatique par cristallisation fractionnée ou à une modification surimposée de type deutérique; ainsi, le modèle d'une transition graduelle entre granite à biotite et granite à deux micas est difficilement concevable pour le granite des Zaër. Ces constations rejoignent celles effectuées par de La Roche et al. (1980), à propos des granites à deux micas hercyniens français: ces discontinuités géochimiques marquent très souvent une évolution polyphasée au sein des massifs et sont reliées dans bien des cas, à des phénomènes de réactivation magmatique. Pour le granite des Zaër, l'hypothèse d'une refusion partielle du granite à biotite par circulation d'H2O et d'éléments volatils additionnels conduisant à l'individualisation d'un magma leucogranitique est envisagée (Giuliani 1982).

Le granite à deux micas présente de nombreux faciès pétrographiques traduisant une saturation en fluides et probablement une cristallisation réalisée en présence d'une phase vapeur (granite aplitique, miarolitique, poches quartzo-micacées). Les joints à remplissage pegmatitique ou aplitique ainsi que les cumulats feldspathiques sont les témoins de différenciations magmatiques classiques alors que la présence de bandes d'épisyénites feldspathiques est à relier à circulation de fluides tardi ou postmagmatiques (Giuliani et Cheilletz 1983).

#### **II.** Les minéralisations

#### A) Historique

A partir de 1950, la région des Zaër a fait l'objet de prospections gîtologiques qui ont abouti à la découverte de plusieurs indices dans le granite et son encaissant métamorphique. La carte de la répartition des principaux indices (Fig. 2) montre que les minéralisations sont de deux types:

- minéralisations à Cu, Pb, Fe, Ba, As, localisées dans la série paléozoïque et le granite à biotite ainsi que des minéralisations à scheelite associées à des tactites dans la région de Sibara (Agard et Ziegler 1951; Destombes 1953). Récemment des indices uranifères ont été également signalés sur la bordure nord-est de l'encaissant granitique (Eulry et Lagarde 1982).

- minéralisations à W, Sn, (Mo), associées au granite à deux micas (Agard et Ziegler 1951; Agard et Gaudefroy 1957; Benamghar et Clavel 1972); il s'agit de faisceaux de veines quartzeuses parallèles supportant une minéralisation wolframo-stannifère qui d'un point de vue génétique peut être considérée comme intermédiaire entre le type à wolframite seule et le type à cassitérite-wolframite définis par Burnol et al. (1978)

Ces minéralisations à W, Sn, (Mo) délimitent trois complexes filoniens qui sont du Nord au Sud (Fig. 2): I: Le complexe filonien de la Ferme Paquis (cassitérite, molybdénite, scheelite). II: Le complexe filonien de Sokhret Allal (wolframite, cassitérite, scheelite).

III: Le complexe filonien de Koudiat Chbeïka (scheelite, sulfures).

L'étude du complexe filonien de Sokhret Allal fait l'objet de ce travail. La nature des différents corps minéralisés, les relations fracturation-minéralisation et les paragenèses minérales seront envisagées.

# B) Prospections nouvelles

Les travaux de recherches effectués par la Société Minière du Djebel Aouam ont abouti à la mise en évidence d'un ensemble de filons et de filonnets de quartz minéralisés (Giuliani 1980). En janvier 1980, des travaux miniers de reconnaissance ont été réalisés sur le complexe filonien de Sokhret Allal qui constitue la zone la plus riche en tungstène du granite: la teneur moyenne du minerai est de 0,8% en WO<sub>3</sub> et de 150 ppm d'étain. Les minéralisations sont liées à des filons et filonnets de quartz massif, d'allure irrégulière et pouvant atteindre une puissance de 2 mètres; ces filons subparallèles ont une orientation N 100-110 °E, un pendage fortement incliné vers le Nord (60 à 90°) et une extension longitudinale de plusieurs centaines de mètres. D'autre part, ils sont fréquemment associés à des zones d'épisynénites feldspathiques qui semblent avoir guidé leur mise en place (Cheilfetz et Giuliani 1982).

#### C) La minéralisation

Elle se rencontre dans deux types de corps minéralisés:

1. les filons et filonnets: les filons de quartz dessinent des corps lenticulaires où la minéralisation à wolframite se concentre dans les parties les plus larges des structures (N  $100-110^{\circ}$ E) et s'affaiblit dans les parties terminales (N  $135^{\circ}$ E). Cette allure générale des filons est due à l'alternance de fractures de cisaillement de type riedel, étroites et écrasécs. et de fractures disposées dans des zones de tension, ouvertes et favorables à la minéralisation.

L'allure lenticulaire des filons a été confirmée par la poursuite des travaux miniers dans les filons 1 et 3 (Fig. 2) et elle reflète une disposition en échelon.

Des filonnets de quartz se disposent très souvent de part et d'autre des corps minéralisés où ils forment des juxtapositions qui peuvent se suivre sur des dizaines de mètres.

2. les greisens: localement, aux épontes des zones minéralisées, le granite est affecté par une altération micacée de type greisenisation qui s'accompagne d'une très. faible minéralisation à cassitérite.

#### D) Paragenèses minérales

Elles ont été divisées en trois épisodes principaux (Tableau 1): un stade précoce à oxydes caractérisé par le dépôt de la wolframite et de la cassitérite (I), un stade intermédiaire à cassitérite (II), scheelite, sulfures, et un stade tardif à sulfures. • 196

	and the second state of th	the second s		
	STADE A OXYDES	STADE INTERMEDIAIRE	STADE A SULFURES	OXYDATION
QUARTZ	-	Name and and some carry suggest	and a state of the state	
MUSCOVITE	Name and a sum	mants Partin Martin attack		
APATITE	Alabama and and a			
ADULAIRE	• 12161 (1223)			
RUTILE		Salah Manas Carlos pavas		
CASSITERITE	L Kanal Kana, Kana	UNDER TSCHN RECON RECEAR		
WOLFRAMITE				
SCHEELITE	Sama and Cat	12270 Name and State		
ARSENOPYRITE		Harry .	1030 E310 CARE \$220	
PYRITE	1		STREW MAKING MESSAR EMploy MALICO	
CHALCOPYRITE			Wana Catal	
SPHALERITE				
CHALCOCITE				
FLUORITE				
ENARGITE				RAME LOGA PROM
TUNGSTITE				MATCH MEAN ROOM
CUPROTUNGSTITE				party ecca with
HEMATITE				
GOETHITE				1527 64534 ANEX
LIMONITES				73973 HOME EXC.
MARCAS SITE				1966-14 1275-14 1275-16
COVELLITE				ICESI DIRAN GALA
MALACHITE				INVERSI SECTOR BUILD
	1			<b> </b>

Tableau 1. Paragenèses des principales phases minérales du complexe filonien de Sokhret Allal

### III. Inclusions fluides

L'étude des phases fluides associées aux filons de quartz minéralisés à W-Sn du complexe filonien de Sokhret Allal a été réalisée sur les échantillons provenant du faisceau filonien  $F_4$  (Fig. 2). Cette étude a pour objet d'approcher les conditions physico-chimiques du dépôt des concentrations stanno-wolframifères et de préciser la nature des phases fluides. Les inclusions fluides du quartz massif gris du stade I ont été étudiées en utilisant l'installation de microthermométrie Chaixmeca et la microsonde mole à effet Raman. L'analyse ponctuelle par effet Raman a permis d'identifier les composés moléculaires comme CH4, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S contenus, à des teneurs très faibles, dans des inclusions de taille variant entre 10 et 40  $\mu$ .

Les composés ont été identifiés à l'aide des raies d'émission Raman 1388 cm<sup>-1</sup>, 2914 cm<sup>-1</sup>, 2330 cm<sup>-1</sup>, 2611 cm<sup>-1</sup>, pur le CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> et l'H<sub>2</sub>S respectivement. L'aire de chaque pic a été mesurée à l'aide d'un planimètre avec une précision d'environ 1%. Les fractions molaires des espèces gazeuses dans la phase volatile des inclusions fluides ont été calculées à l'aide de formules rappelées par Dhamelincourt et al. (1979); les sections efficaces sont celles données par Schrötter et Klöckner (1979):  $\sigma_{1388 \text{ cm}^{-1}}^{\text{CO}_2} = 1.21; \quad \sigma_{2914 \text{ cm}^{-1}}^{\text{CH}} = 9; \quad \sigma_{2330 \text{ cm}^{-1}}^{N_2} = 1;$  $\sigma_{2611\,\mathrm{cm}^{-1}}^{\mathrm{H},\mathrm{S}} = 6.4$ 

Les observations microscopiques montrent que l'évolution hydrothermale est complexe: les filons de quartz ont subi des épisodes de fracturations successifs qui s'accompagnent de nouvelles cristallisations. A ces différents épisodes d'ouverture et de fracturation correspondent plusieurs générations d'inclusions fluides piégées par le quartz; elles se distinguent les unes des autres par leur disposition dans les plages de quartz, leur morphologie, leur taille et leur degré de remplissage de la phase vapeur. Ainsi, il est possible d'établir une chronologie et de définir les relations existant entre les différents types d'inclusions avec le quartz hôte.

# 1. Types d'inclusions

a) inclusions de type V: A température ambiante, ces inclusions sont biphasées et elles ont généralement une forme de cristal négatif (Fig. 3). Elles présentent une importante phase vapeur qui occupe 50 à 90% du volume total de la cavité. Elles se localisent de façon aléatoire dans des plages de quartz limpides et sont isolées dans une masse de quartz gris par ailleurs très fracturé.

Elles homogéneisent presque toujours en phase vapeur et rarement en phase liquide (ou critique). Ce sont les inclusions les plus précoces rencontrées dans le quartz massif.

b) inclusions de type L: Ces inclusions forment une population homogène. Elles sont regroupées dans des zones claires non fracturées du quartz grisâtre, ou sont organisées selon des microalignements correspondant à des plans de fractures (Fig. 4). Elles contiennent moins de 50% de vapeur et s'homogéneisent en phase liquide. Selon leur comportement au cours du refroidissement deux soustypes sont distingués:

- Type  $L_1$ : Les inclusions se caractérisent par la présence de  $CO_2$  mis en évidence par la formation de  $CO_2$  solide et celle du clathrate ( $CO_2 \cdot 5\frac{1}{4}H_2O$ ). Elles ont une forme de cristal négatif et on les rencontre aussi bien dans des plages isolées non fracturées où elles sont parfois associées aux inclusions de type V, que dans des microfractures cicatrisées, où elles voisinent souvent avec les inclusions de type L<sub>2</sub>.

- Type  $L_2$ : Ces inclusions se rencontrent dans des réseaux de fractures qui recoupent les plages de quartz. Elles se différencient du type L<sub>1</sub> par le pourcentage volumique de la phase gaz (20 à 30%) et surtout par l'absence de  $CO_2$ .

#### 2. Résultats de l'étude microthermométrique

Les caractéristiques morphologiques et microthermométriques essentielles de ces différents types d'inclusions sont

regroupées dans le tableau 2; le mode de répartition des inclusions dans le quartz semble souligner la précocité des inclusions de type V par rapport aux inclusions de type  $L_1$ et  $L_2$ . Par ailleurs; les différentes données analytiques soulignent la transition continue entre inclusions de type V,  $L_1$  et  $L_2$ .

- l'importance du pourcentage volumique de la phase vapeur diminue progressivement des inclusions de type V aux inclusions de type  $L_2$  (augmentation de la teneur en eau); cette observation est en parfait accord avec l'évolution des modes et des températures d'homogénéisation de ces inclusions: homogénéisation en phase vapeur du type V, en phase liquide parfois en phase vapeur ou dans le domaine critique pour le type  $L_1$ , en phase liquide pour le type  $L_2$ . Les températures d'homogénéisation diminuent depuis le type V jusqu'au type  $L_2$  (Fig. 5).



Fig. 5. Variations des paramètres TH-TFG dans les inclusions de type V,  $L_1$ ,  $L_2$ . TH=température d'homogénéisation; TFG=température de fusion de la glace

Fig. 3. Inclusions de type V dispersées dans une plage de quartz (faisceau filonien F4)

Fig. 4. Inclusions de type L disposées selon des microalignements correspondant à des plans de fractures (Faisceau filonien F4)

- dans les inclusions de type V et L<sub>1</sub>. la présence dans la phase carbonique d'éléments volatils autres que CO<sub>2</sub> (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S...) est indiquée par les valeurs de TFCO<sub>2</sub> toujours inférieures à -57,8 °C (Swanenberg 1979) et les points de fusion du clathrate compris entre +7.2 et +12 °C (Hollister et Burrus 1976). Les inclusions de type V sont caractérisées par des points de fusion du CO<sub>2</sub> plus bas et des points de fusion du clathrate plus élévés que ceux mesurés sur les inclusions de type L<sub>1</sub>. En première approximation, on peut admettre qu'il existe une corrélation simple de type linéaire entre les paramètres TFCO<sub>2</sub>-TFC de ces inclusions (Fig. 6). De telles variations pour des inclusions à CO<sub>2</sub> dominant et de salinité équivalente traduisent une diminution de la densité du contenu volatil (Bozzo et al., 1973), des inclusions de type V vers les inclusions de type L<sub>1</sub>.

50µm

- la salinité des inclusions, obtenue à partir de la mesure de fusion de la glace, diminue depuis les inclusions de type V jusqu'aux inclusions de type  $L_2$ ; cependant la présence de CO<sub>2</sub> dissout dans la phase aqueuse a pour conséquence d'abaisser l'activité de l'eau et de déprimer les valeurs de TFG. Ainsi, la salinité des inclusions est surestimée à partir de l'interprétation simplifiée de TFG par rapport au système H<sub>2</sub>O-NaCl.



Fig. 6. Variations des paramètres  $TFCO_2$ -TFC dans les inclusions de type V et L<sub>1</sub>.  $TFCO_2$  = température de fusion du CO<sub>2</sub>; TFC = température de fusion du clathrate

197

3

Туре	V	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	
Forme	Cristal négatif	Cristal négatif	Cristal négatif ou quelconque	
Taille Pourcentage volumique phase gaz	> 10 µ 50 à 90%	≦ 10 μ 20 à 50%	≤ 20 μ 20 à 30%	
TFCO₂ (°C) TFG (°C) TFC (°C) TH (°C)	- 60.4 a - 57.8 - 3.7 a - 9.0 + 8.8 a + 11.9 + 314.6 a + 380 en phase vapeur	-59.9 a - 57.8 -3.2 a - 5.5 +7.2 a + 12 +278.2 a + 354 en phase liquide	- 0.9 à - 5.9 - + 182 à +318 en phase liquide	

4

Tableau 2. Caractéristiques morphologiques et microthermométriques des différents types d'inclu-sions rencontrês dans le quartz massif gris du faisceau filonien F4 (complexe filonien de Sokhret Allal)

**Tableau 3.** Résultats de l'analyse microthermométrique et de l'analyse Raman d'inclusions représentatives des différentes générations d'inclusions fluides associées au quartz massif gris du faisceau filonien F4 (complexe filonien de Sokhret Allal). Légende: TFG = température de fusion du Clathrate; TFCO<sub>2</sub> = température de fusion du CO<sub>2</sub>; V = volume molaire; ds = densité phase volatile; composition globale<sup>\*</sup> = les valeurs correspondent dans l'ordre : moles % H<sub>2</sub>O, NaCl, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>: aqu. = aqueuse; carb. = carbonée

Type F inclusion	Phase	Volumes	Résultats microthermométriques		Résultats microsonde Raman		
	ſ	estimés	Mesures	Paramètres X NaCl (moles %)	Fraction molaire volatiles	Caractéristiques chimiques et physiques phase volatile	Composition globale (moles %)*
	aqu. carb.	0,3 0,7	TFG = -5,5 TFC = +10 $TFCO_2 = -59,6$	2,83	$X \cdot CO_2 = 73.273$ $X \cdot N_2 = 22,584$ $X \cdot H_2S = 0.182$ $X \cdot CH_4 = 3,960$	$X \cdot CH_4 = 0.267$ $\overline{V} = 155$ ds = 0.23	82.44 2,30 11,57 0,54 3,06
v <sup>°</sup> .	aqu. carb.	0,3 0,7	TFG = -5,5 TFC = +9,8 $TFCO_2 = -59,8$	2,83	$X \cdot CO_2 = 71,524$ $X \cdot N_2 = 24,279$ $X \cdot H_2S = 0,222$ $X \cdot CH_4 = 3.975$	$X \cdot CH_4 = 0.284$ $\bar{V} = 160$ ds = 0.22	80,81 2,34 16,84 0,51 3,13
v	aqu. carb.	0,2 0,8	TFG = -5,9 TFC = +9,6 $TFCO_2 = -59,8$	2,98	$X \cdot CO_2 = 71,550$ $X \cdot N_2 = 24,382$ $X \cdot H_2S = 0,252$ $X \cdot CH_4 = 3,816$	$X \cdot CH_4 = 0.284$ $\bar{V} = 160$ ds = 0.22	77.12 2,24 15.25 0,73 4,66
L	aqu. carb.	0,5 0,5	TFG = -5,4 TFC = +8,2 $TFCO_2 = -58,4$	2,78	$X \cdot CO_2 = 74,52$ $X \cdot N_2 = 21,82$ $X \cdot H_2S = 0,23$ $X \cdot CH_4 = 3,41$	$X \cdot CH_4 = 0.254$ $\overline{V} = 265$ ds = 0.13	89,66 *. 2.54 5,04 0,20 1,26
Lı	aqu. ,carb.	0,4 0,6	TFG = -5,4 TFC = +8,4 $TFCO_2 = -58,2$	2,78	$X \cdot CO_2 = 79,67$ $X \cdot N_2 = 15,70$ $X \cdot H_2S = 0,22$ $X \cdot CH_4 = 4,39$	$X \cdot CH_a = 0.203$ $\bar{V} = 260$ ds = 0.14	91,93 2,23 4,80 0,14 0,90
L	aqu. carb.	0,5 0,5	TFG = -4,5 TFC = +8,3 $TFCO_2 = -57,8$	2,45	$X \cdot CO_2 = 75,46$ $X \cdot N_2 = 20,504$ $X \cdot H_2S = 0,722$ $X \cdot CH_4 = 3,266$	$X \cdot CH_4 = 0.245$ $\overline{V} = 360$ ds = 0.10	87,33 2,47 8,48 0,38 1,35
L <sub>2</sub>	aqu.	VL=0,7 VG=0,3	TFG≈-3,4	1,88	Traces CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>	$X \cdot CH_4 = ?$	98,12 1,88

En conclusion, l'ensemble des données microthermométriques fournies par les inclusions de type V et  $L_1$  du quartz massif gris caractérisent une phase hydrothermale qui débute par la circulation de vapeurs carboniques. La composition chimique du fluide évolue progressivement par diminution du contenu carbonique et des espèces volatiles dissoutes.

La transition entre les fluides  $L_1$  et  $L_2$  s'effectue par une diminution progressive de la salinité et de la température d'homogénéisation (Fig. 5).

## 3. Résultats de l'étude Raman

Les analyses effectuées à la microsonde «Mole» Raman dans les inclusions de type V ont révélé la présence de  $CO_2$  coinme constituant majeur,  $CH_4$ ,  $N_2$  et  $H_2S$ . Dans les inclusions de type  $L_1$ , on a retrouvé les mêmes éléments mais en quantité moins abondante ainsi que l'indique la diminution de l'intensité du signal Raman. Dans les inclusions de type  $L_2$  où aucune espèce volatile n'a été mise en évidence par la formation d'hydrate de gaz. l'analyse Raman a permis de détecter quelques traces de  $CO_2$ .  $CH_4$ ,  $N_2$ . Les résultats de l'étude en spectrométrie Raman sont rassemblés dans le tableau 3 avec les caractéristiques optiques et microthermométriques des différents types d'inclusions analysées.

Le calcul de la composition globale des inclusions aqueuses à contenu carbonique, établi à partir de leurs caractéristiques chimiques et physiques à t < 31 °C, a été exposé par Ypma (1963), Poty et al. (1974). Touret (1976) et précisé par Ramboz (1980), Heyen et al. (1982); il tient compte de la composition et de la densité de la phase aqueuse (résultats microthermométriques et données de Potter et Brown 1977; Potter et al. 1978) et de la phase carbonique et du CO<sub>2</sub> dissout dans la phase aqueuse. L'estimation de la densité du contenu volatil par référence au système CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (Heyen et al. 1982) a été réalisée en considérant la quantité de volatils X eq. CH<sub>4</sub>=X · N<sub>2</sub> +X · CH<sub>4</sub>+X · H<sub>2</sub>S; les fractions molaires d'azote et d'H<sub>2</sub>S ont été incorporées à la fraction molaire du méthane pour plusieurs raisons:

- la connaissance théorique insuffisante voire inexistante des systèmes  $CO_2-CH_4-N_2$  et  $CO_2-CH_4-H_2O-NaCl-N_2$ . -  $CH_4$  et  $N_2$  ont des volatilités comparables et les données expérimentales sur le système  $CO_2-CH_4-N_2$  (Sarashina et al. 1971) et  $CO_2-CH_4$  (Arai et al. 1971) sont très comparables si l'on assimile X eq.  $CH_4 = X \cdot CH_4 + X \cdot N_2$ .

Les compositions globales des principales générations de fluides montrent les piégeages successifs d'inclusions carboniques dont la teneur en eau augmente et le contenu en  $CO_2$  et volatils diminue (Fig. 7. a et b). D'autre part, la figure 7. c montre que les quantités de  $CO_2$ ,  $CH_4$  et  $N_2$ restent relativement constantes au cours du processus, dans toutes les inclusions carboniques. Cette évolution traduit vraisemblablement une première phase du processus hydrothermal marqué par une dilution progressive des vapeurs carboniques et azotées par un fluide aqueux. Elle se traduit aussi par une diminution de la densité de la phase carbonique.

# 4. Evolution physico-chimique des fluides

En l'absence de données expérimentales sur le système  $H_2O-CO_2-NaCl-CH_4-N_2$  la position du solvus et les



Fig. 7. Variation de la composition chimique des inclusions de type V.  $L_1$  et  $L_2$  au cours de l'évolution hydrothermale

conditions de piégeage des inclusions seront estimées à partir des données sur les systèmes  $H_2O-CO_2$  (Takenouchi et Kennedy 1964),  $H_2O-CO_2-NaCl$  (Takenouchy et Kennedy 1965: Gehrig 1980)

a) Piégeage des vapeurs carboniques: – D'après les données de Takenouchy et Kennedy (1965), pour un mélange constitué de 16 moles% CO<sub>2</sub> et 82 moles% H<sub>2</sub>O d'une solution (H<sub>2</sub>O, 6% poids NaCl), l'équilibre L+V $\rightleftharpoons$ V s'établit à 380 °C vers 800 bars. Cette valeur fixe les conditions thermobarométriques de l'équilibre L+V $\rightleftharpoons$ V et par conséquent. les conditions T. P minimales de piégeage pour les inclusions de type V; cette valeur peut être considérée comme approximative car d'une part. les teneurs en sels considérées sont surestimées et d'autre part, le rôle du CH<sub>4</sub> et surtout de N<sub>2</sub> n'est pas pris en compte.

En l'absence de données sur l'évolution isochore de ces fluides à composition chimique complexe, les conditions thermobarométriques réelles de piégeage peuvent être approchées par les remarques suivantes:

aa) Aucune inclusion n'a décrépité en dessous de 580 °C; ainsi, pour cette température, la pression du mélange était inférieure à 850±50 bars (Leroy 1979). Il est vraisemblable que la pente des isochores soit assez faible. ab) Le granite des Zaër s'est mis en place à un niveau structural élevé (anchizone à mésozone) et on peut ainsi considérer que la correction de pression pour le piégeage de ces fluides est faible. Le piégeage des fluides à vapeurs carboniques a dû s'effectuer vers 450-500 °C et 800-850 bars. - D' après les données de Gehrig (1980), les pentes des isochores correspondant à des mélanges équivalents sont très relevées; ces données ne sont pas compatibles avec les remarques effectuées précédemment, à savoir l'absence de décrépitations en dessous de 580 °C. Les fluides analysés, riches en CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>, ont donc un comportement isochore différent de celui de fluides équivalents dans le système H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl.

b) Transition entre vapeur et liquide: Cette transition s'effectue par une dilution progressive de la vapeur carbonique qui doit se réaliser au cours d'une évolution thermobarométrique régulière à pression et température décroissante. On peut envisager le piégeage de liquides de composition moyenne (93 moles%  $H_2O$ , 5 mol.%  $CO_2$ , 2 mol.% NaCl) à des pressions voisines de 300 bars et pour des températures de 350 °C environ (Takenouchy et Kennedy 1965).

# 5. Fluides et minéralisations

L'utilisation de la platine à écrasement montre un fort dégagement gazeux (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>) dans les cristaux de wolframite. Ainsi, le transport du tungstène peut-être vraisemblement relié aux fluides carboniques précoces et la précipitation de la wolframite associée à l'épisode de transition entre les vapeurs carboniques et les liquides. En effet, les phénomènes de dilution engendrent fréquemment des variations de la composition chimique des fluides (Ph, Eh, ...) qui peuvent favoriser la déstabilisation des complexes tungstiques (Gundlach 1967) et favoriser la précipitation de la wolframite (Ramboz 1980; Schnapper 1980; Bril et Ramboz 1982). De nombreuses études d'inclusions fluides reliées à des gisements d'étaintungstène mettent en évidence la présence de fluides carboniques et suggérent l'importance des complexes carbonate-bicarbonate dans le transport du tungstène et/ou de l'étain (Naumov et Ivanova 1971; Shepherd et al. 1976; Higgins 1980). Le dépôt du tungstène est suivant les cas favorisé par des phénomènes d'ébullition du fluide carbonique (Higgins 1980; Ramboz et al. 1982), soit par la dilution du fluide carbonique par un fluide aqueux (Ramboz 1980), phénomène illustré à l'occurrence par l'exemple des Zaër.

### **IV.** Conclusions

La présence de minéralisations intragranitiques à W-Sn-(Mo) associées au granite à deux micas des Zaër permet de tirer les conclusions métallogéniques suivantes:

- à l'échelle du massif, ces minéralisations soulignent une zonalité métallogénique: en effet, il est possible d'identifier du coeur vers la périphérie du granite trois zones à minéralisations différentes: une zone à cassitérite dominante (Ferme Paquis), une zone à wolframite dominante (Sokhret Allal) et une zone à scheelite-sulfures (Koudiat Chbeïka). Cette zonalité est probablement fonction du niveau structural et du niveau d'érosion du batholite. D'autre part, elle prouve l'absence d'efficacité métallogénique du granite à biotite et suggère l'importance de la notion de mise en place par succession ou pulsations internes (Chauris 1981).

L'étude des phases fluides associées à ces concentrations W-Sn a permis d'identifier la présence de fluides carboniques à salinité moyenne à faible et à composition complexe. L'évolution physico-chimique de ces fluides est marquée par une phase de circulation précoce de vapeurs riches en CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub> dans des conditions de températures voisines de 450-500 °C et une pression de 800 bars. Cette phase précoce est suivie par un épisode de transition vers des liquides au cours d'une évolution thermobarométrique régulière. Cette transition s'effectue par une dilution progressive des fluides précoces par un fluide aqueux plus froid. La fin de cet épisode aboutit au piégeage de liquides purement aqueux.

Ce processus de dilution par mélange de deux fluides de composition différente favoriserait la précipitation de la wolframite.

- à l'échelle régionale, ces minéralisations confirment l'existence d'une province métallogénique au sens de Routhier (1980) à tungstène dominant, étain et molybdène où se rattachent les massifs granitiques du Massif Central marocain. En effet, les indices et gisements à W, Sn, Mo sont nombreux dans le Maroc Central (Agard et al. 1952) et spatialement associés aux granitoïdes tels ceux d'Oulmès (Termier et al. 1950), du Ment (Agard et al. 1952) et les pointements granitiques du Jbel Aouam où la minéralisation stannifère est absente (Agard et al. 1958; Cheilletz et Zimmermann 1982). Dans la plupart des exemples, l'étude des phases fluides associées à ces gisements notamment ceux d'Oulmès (Boutaleb 1982), et du I bel Aouam (Cheilletz 1982), a révélé de façon similaire au gisement des Zaër la présence de fluides carboniques précoces, à faible salinité, à composition complexe (CO2, CH4, N2) et des températures de piégeage audessus de 400°C. Ainsi, ces fluides carboniques semblent être une importante composante des fluides hydrothermaux reliés aux épisodes minéralisateurs en tungstène et étain du Maroc Central.

Remerciements. Cette étude a été réalisée au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy, supportée par le soutien financier de la D.G.R.S.T. (Aide à la Recherche décision n° 81 D 1191/Valorisation des Recherches du sous-sol). Je tiens à remercier Weisbrod A.. animateur de l'équipe des fluides, qui m'a accueilli dans son laboratoire, et permis l'obtention de ma thèse de 3° cycle, ainsi que la réalisation de ce travail Mes vifs remerciements à tous les membres de l'Equipe des fluides, en particulier Cheilletz A.. Charoy B.. Pichavant M., Ramboz C., et les chercheurs du Centre de Recherches pour la Géologie de l'Uranium (CREGU) notamment Dubessy J.. Kostolanyi et Cuney M.; ma reconnaissance va également à Mr. Jbabdi, directeur de la Société Minière du Jbel Aouam (SMA-Maroc), et à ses géologues qui ont permis de mener à bien cette étude.

#### **Bibliographiques**

- Agard, J., Ziegler, V.: Présence de la scheelite en bordure du granite des Zaër (Maroc Central). C.R. Acad. Sci. Fr. 232, 23:2121 (1951)
- Agard, J., Permingcat, F.: Etain, wolfram et molybdene: In: «Géologie des gîtes minéraux marocains». Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc. 87:416 (1952)
- Agard, J., Gaudefroy, G.: Découverte de wolfram à Sokhret Allal. Rapport inédit, Serv. et Gîtes minér., Rabat, n° 589 (1957)
- Agard, J., Balcon, J.M., Morin, Ph.: Etude géologique et métallogénique de la région minéralisée du Jbel Aouam (Maroc Central). Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc. 132:112 (1958)
- Agard, J., Emberger, A., Moussa, S.: Les unités métallogéniques du Maroc. Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc 276:37-59 (1980)
- Arai, Y., Kaminshi, G., Saito, S.: The experimental determination of the PVTX relations for the carbon dioxide-nitrogen and the carbon dioxide-methane systems. J. Chem. Eng. Japan 4: 113-122 (1971)
- Benamghar, B., Clavel, M.: Rapport de prospection alluvionnaire de reconnaissance en lit vif, granite des Zaër. Rapport inédit B.R.P.M. (1972)

- Bozzo, A.T., Chen, H.S., Kass, J.R., Barduhn, A.J.: The properties of the hydrates of chlorine and carbon-dioxide. Internat. Symposium on Fresh Water from the Sea, vol. 3, pp 437–451 (1973)
- Boutaleb, M.: Etude des inclusions fluides associées à la mine d'étain d'El Karit (Oulmés-Maroc Central). D.E.A., I.N.P.L. Nancy (1980)
- Bril, H., Ramboz, Cl.: Les concentrations stanno-wolframiféres du district de Brioude-Massiac (Cantal) et du Sud du Massif Central: analyse comparée de la minéralogie et des phases fluides associées. C.R. Acad. Sci. Fr. 294:387-390 (1982)
- Burnol, L., Geoffroy, J., Soler, P.: Le tungstène, ses principaux types de gisements. Chron. Rech. Min. 441:27-43 (1978)
- Chauris, L.: Une province stannifere: le Massif Armoricain (France). Chron. Rech. Min. 462:5-42 (1981)
- Cheilletz, A.: Approche des conditions de formation (P et T) du gisement de tungstène du Jbel Aouam (Maroc Central) au moyen de l'étude des remplissages fluides et des cavités intracristallines du quartz et de la scheelite. Int. Geol. Congr. London. Abstracts in: «Phénomènes hydrothermaux associés aux granitoïdes d'Europe». (1982)
- Cheilletz, A., Giuliani, G.: Rôle de la déformation du granite dans la genèse des épisyénites feldspathiques des massifs de Lovios-Geres (Galice) et des Zaër (Maroc Central). Mineral. Deposita 17:387-400 (1982)
- Cheilletz, A., Zimmermann, J.L.: Datations par la méthode K-Ar du complexe intrusif et des minéralisations en tungstène du Jbel Aouam (Maroc Central). C.R. Acad. Sc. Fr. Sér. D, 295:255-258 (1982)
- Destombes. J.: Gisements de scheelite de Sibara II (Maroc Central). Rapport inédit Serv. et Gîtes Minér. Rabat, 236 (1953)
- Dhamelincourt, P., Beny, J.M., Dubessy, J., Poty, B.: Analyses d'inclusions fluides à la microsonde Mole à effet Raman. Bull. Soc. Fr. Mineral. 102:600-610 (1979)
- Eulry, M., Lagarde, J.L.: Etude comparative de deux concentrations uranifères péribatholitiques. Arguments en faveur d'une origine supergène: l'exemple des granites du Mont Lozère (Cévennes, France) et du Zaër (Plateau Central, Maroc). 9<sup>ème</sup> Réun, Ann. Sci. Terre, Paris, 235 (1982)
- Gehrig, M.: Phasengleichgewichte und PVT. Datenternarer Mischungen aus Wasser, Kohlendioxid und Natriumchlorid. Thesis Inst. Phys. Chem., Universität Karlsruhe (1980)
- Giuliani, G.: Découverte de minéralisations en Sn-W-Mo dans le pluton granitique des Zaër (Massif Central marocain). C.R. Acad. Sci. Fr., Sér. D. 290:1397–1399 (1980)
- Giuliani, G.: Contribution à la géologie du massif granitique des Zaër (Maroc Central). Etude des minéralisations à W-Sn-Mo associées. Thèse de Spécialité. I.N.P.L., Nancy. 345 p. (1982)
- Giuliani, G., Sonnet, J.: Contribution à l'étude géochronologique du massif granitique hercynien des Zaër (Massif Central marocain). C.R. Acad Sci. Fr. Sér. D, 294:139-143 (1982)
- Giuliani, G., Cheilletz, A.: Pétrologie structurale et métallogénie: l'exemple des épisyénites et des minéralisations intragranitiques. C.R. Acad. Sci. Fr., Sér. D, 296:845-848 (1983)
- Gundlach, H.: Transport und Abscheidungsbedingungen von Wolframerzen aus wässerigen Lösungen. In: Pegmatische Lagerstätten und ihre wirtschaftliche Bedeutung H. 19, Clausthal-Zellerfeld (1967)
- Heyen, G., Ramboz, Cl., Dubessy, J.: Simulation des équilibres de phases dans le système CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> en dessous de 50°C et de 100 bar. Application aux inclusions fluides. C.R. Acad. Sci. Fr., 294:103-106 (1982)
- Higgins, N.C.: Fluid inclusion evidence for the transport of tungsten by carbonate complexes in hydrothermal solutions. Can. J. Earth Sci. 17:823-830 (1980)
- Hollister, L.S., Burrus, R.C.: Phase equilibria in fluid inclusions from the Khtada lake metamorphic complex. Geochim. Cosmochim. Acta 40: 163–175 (1976)
  - La Roche, H. de, Stussi, J.M., Chauris, L.: Les granites hercyniens français: essais de cartographie et de corrélations géochi-

miques appuyés sur une banque de données. Implications pétrogénétiques et métallogéniques. Sci. de la Terre, Nancy, T. XXIV, 1, pp 5-121 (1980)

- Leroy, J.: Contribution à l'étalonnage de la pression interne des inclusions fluides lors de leur décrépitation. Bull. Minéral. Fr., 102:584-593 (1979)
- Mahmood, A.: Etude pétrologique du granite hercynien des Zaër (Massif Central marocain). Thèse Doctorat d'Etat, Clermont-Ferrand, 412 p. (1980)
- Michard, A.: Eléments de géologie marocaine. Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc. 252:408 (1976)
- Naumov, V.B., Ivanova, G.F.: The pressure and temperature conditions for formation of wolframite deposits. Geochem. Int. 8:381-394 (1971)
- Poty, B., Stalder, T., Weisbrod, A.: Fluid inclusions studies in quartz from fissures of Western and Central Alps. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 2/3, 54:717–752 (1974)
- Potter, R.W., Brown, D.L.: The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0° to 500 °C at pressure up to 2 000 bars based on a regression of available data in the litterature. Geol. Surv. Bull., U.S.A., 1421-C:C1-C36 (1977)
- Potter, R.W., Clynne, M.A., Brown, D.L.: Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions. Econ. Geol., U.S.A. 73:284–285. (1978)
- Ramboz, Cl.: Géochimie et étude des phases fluides de gisements et indices d'étain – tungstène du Sud du Massif Central (France). Thèse de Spécialité. I.N.P.L., Nancy, 278 p. (1980)
- Ramboz, Cl., Pichavani, M., Weibrod, A.: Fluid immiscibility in natural processes: use and misuse of fluid inclusion data. II. In: Chem. Geol. 37:29-48 (1982)
- Routhier. P.: Où sont les métaux pour l'avenir? les provinces métallogéniques. Essai de métallogénie globale. Mém. B.R.G.M. 105:410 (1980)
- Sarashina, E., Arai, Y., Saito, S.: Vapor, liquid equilibria for the nitrogen, methane, carbon, dioxide system. J. Chem. Eng. Japan 4:377-378 (1971)
- Schnapper, D.: Etude des inclusions fluides associées à un indice à wolframite de la région de Serrecourte (Ardèche). D.E.A., I.N.P.L., Nancy, 58 p. (1980)
- Schrötter, H.W., Klöckner, H.W.: Raman scattering cross sections in gase and liquids. In: "Raman spectroscopy of gases and liquids". Ed. A. Weber, Chap. 4, pp 123--166. Springer (1979)
- Shepherd, T. J., Beckinsale, R.D., Rundle, C.C., Durham, J.: Gencsis of Carrock Fell tungsten deposits, Cumbria: fluid inclusion and isotopic study. Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy 85:B63-B73 (1976)
- Swanenberg, H.: Phase equilibria in carbonic systems and their application to freezing studies of fluid inclusions. Contrib. Mineral. Petrol. 68:303-306 (1979)
- Takenouchi, S., Kennedy, G.C.: The binary system H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> at high temperatures and pressures. Amer. J. Sci. 262:1055–1074 (1964)
- Takenouchi, S., Kennedy, G.C.: The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures. Amer. J. Sci. 263:445-454 (1965)
- Termier. H.: Etudes géologiques sur le Moyen Atlas septentrional. Notes et Mém. Serv. Mines et Carte Géol. Maroc. 33:1966 (1936)
- Termier, H., Owodenko, B., Agard, J.: Les gîtes d'étain et de tungstène de la région d'Oulmès (Maroc). Etude géologique, pétrographique et métallogénique. Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc. 82: 328 (1950)
- Touret, J.: The significance of fluid inclusions in metamorphic rocks. In "Thermodynamics in Geology". Nato Adv. St. Inst., Fraser Ed., 203 (1976)
- Ypma, P.J.M.: Rejuvenation of ore deposits as exemplified by the Belledone metalliferous province. Unpublished Ph. D. Thesis, Leiden, Holland (1963)

Received: May 27, 1983 Accepted: December 21, 1983

du

232,

In:

iİ

25

£.,

la

....

n.

4-

:10

métal-∖iaroc

5)

-niques 37–59

and the

apan 4: nonnaire