Mineral. Depostia 22, 253–261 (1987)

MINERALIUM DEPOSITA
© Springer-Verlag 1987

La cassitérite zonée du gisement de Sokhret Allal (Granite des Zaër; Maroc Central): Composition chimique et phases fluides associées

G. Giuliani

ORSTOM[1], Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération, Antenne de Salvador CP 4021, Alameda da Barra 40.000, Salvador da Bahia, Brésil
CRPG, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, BP 20, 54501, Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

Abstract. The chemical composition of a zoned cassiterite from the tungsten-tin deposit of Sokhret Allal (Zaër granite, Central Morocco) has been analyzed with an electron microprobe. The mineral zoning is related to variable Fe, Ti, and Nb contents: the darker zones are enriched in titanium and iron whereas lighter zones are purer. Fluid inclusions contemporaneous with cassiterite deposition are primary, and the fluids are aqueous with a composition of 97–99 mol% H_2O and 3–1 mol% eq. NaCl (temperature = 270–330 °C) and were trapped in the liquid-stability field. The contribution of these data to the central Morocco W-Sn metallogenesis is discussed.

Résumé. La composition chimique d'une cassitérite zonée provenant du gisement de tungstène-étain de Sokhret Allal (Granite des Zaër; Maroc Central) a été analysée par microsonde électronique. La zonation optique du minéral correspond à des variations en éléments mineurs (Fe, Ti, Nb): les bandes sombres apparaissent corrélées à une augmentation en titane et fer tandis que les bandes claires sont plus pures. Les inclusions fluides contemporaines du dépôt de la cassitérite sont primaires et constituées de fluides typiquement aqueux de composition (97 a 99 moles % H_2O, 3 à 1 moles % équivalent NaCl, température = 270–330 °C) et sont piégées en phase liquide. La contribution de ces nouvelles données à la métallogenèse W-Sn du Maroc Central est discutée.

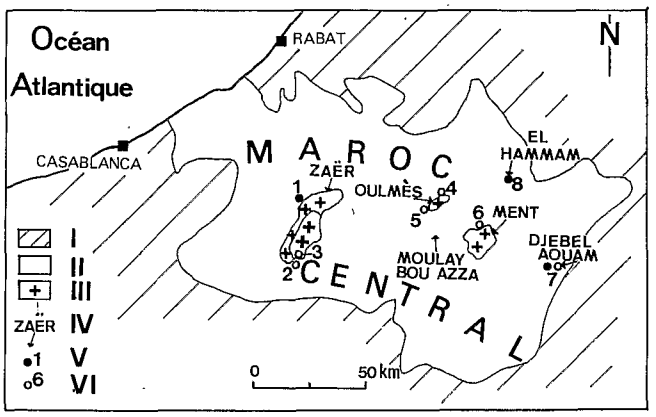

Fig. 1. Localisation des principaux gisements et indices de tungstène de type skarn et de type filonien du Maroc Central. Abréviations: W = wolframite, Sc = scheelite, Mo = molybdénite, Sn = cassitérite. 1: Sibara (Sc); 2: Koudiat Chbeïka (Sc); 3: Sokhret Allal (*W*, Sn, Sc); 4: El Karit (Sn); 5: Zgit (W); 6: Zrari (*W*, Mo); 7: Djebel Aouam (*Sc, W,* Mo), 8: El Hammam (Sc); I, Terrains post-paléozoiques; II, Terrains paléozoiques; III, Granites hercyniens; IV, granite des Zaër; V, gisement et indice de type skarn; VI, gisement et indice de type filonien

Les gisements et indices à W, Sn (et Mo) du Maroc Central sont en relation avec la mise en place de granites post-tectoniques varisques (Agard et Permingeat 1952; Agard et al. 1980; Agard et al. 1986). Les premiers travaux de synthèse métallogénique sur ces gisements ont été réalisés sur le massif granitique d'Oulmès (Termier et al. 1950) et les stocks granitiques du Djebel Aouam (Agard et al. 1958), suivis par les études récentes de Giuliani (1984) sur le pluton granitique des Zaër et Cheilletz (1983; 1984) sur le district minier à Pb-Zn-Ag-W du Djebel Aouam.

Les minéralisations à W, Sn (Mo) sont de deux types (figure 1): – filons de quartz à wolframite et/ou cassitérite, – skarns à scheelite. Les minéralisations filoniennes ont fait l'objet de recherches géochimiques approfondies notamment par le développement d'études d'inclusions fluides qui ont permis de préciser la nature des fluides associés mais aussi d'approcher les conditions physico-chimiques du dépôt des concentrations wolframo-stannifères. Citons les travaux de Giuliani (1984) sur les concentrations endogranitiques à W-Sn des Zaër, Cheilletz (1984) sur les minéralisations à W du Djebel Aouam et Bennani et Weisbrod (sous presse) sur les minéralisations à Sn-W d'Oulmès (districts d'El karit, Tarmilat-Zguit). Dans ces différents travaux, il apparaît que le transport du tungstène et/ou de l'étain est à rattacher à la circulation, à des températures supérieures à 400 °C, de fluides aqueux et carboniques (CO_2, CH_4, N_2) peu salés.

L'étude du deuxième stade de minéralisations à W-Sn du massif granitique des Zaër s'inscrit dans le cadre de ces recherches et fera l'objet de la présente note; la faible coloration de la cassitérite a permis l'observation d'inclusions fluides et la réalisation d'une étude microthermométrique sur ce minéral. D'autre part, une étude géochimique a été réalisée sur la fine zonation optique des cristaux de cassitérite. La signification cristallochimique de

[1] Adresse permanente

ORSTOM Fonds Documentaire
28 MARS 1989
N° : 26.213 ex 1
Cote : B
P1 P134 M

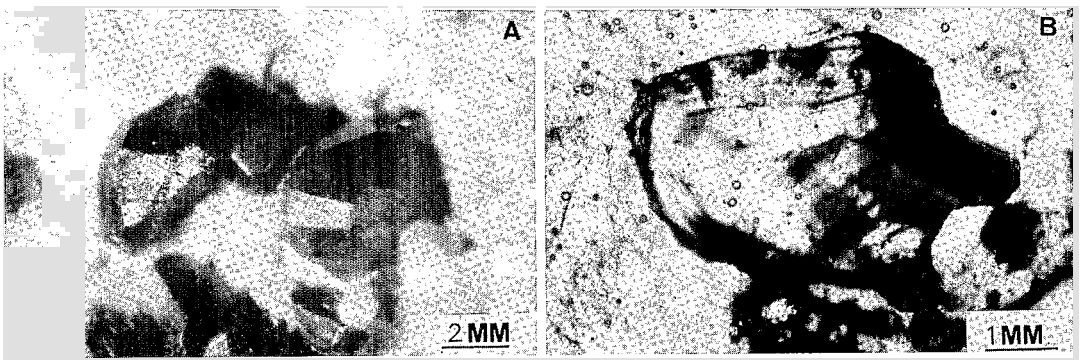

Fig. 2. A – Aspect macroscopique des cristaux de cassitérite II. B – Cristal zoné de cassitérite II. Lumière naturelle

l'alternance de bandes sombres et claires qui soulignent les fronts de croissance du minéral est envisagée.

Cadre géologique

Le massif granitique des Zaër

Situé dans la partie occidentale de la Mesèta marocaine, le pluton granitique des Zaër (figure 1) appartient à l'ensemble du Maroc Central. Ce pluton zoné présente deux unités pétrologiques principales (Mahmood 1981, 1985): une unité périphérique occupée par un granite à biotite et une unité interne formée par un granite à deux micas.

Les minéralisations à tungstène-étain

Le gisement à tungstène-étain de Sokhret Allal est situé dans la partie méridionale du granite à deux micas des Zaër (Giuliani 1984; Giuliani et Weisbrod 1986). La minéralisation est supportée par un faisceau subparallèle de veines de quartz de direction N100°E et à pendages de 60 à 90N. Les successions minéralogiques ont été divisées en trois stades de minéralisations (Giuliani 1984): I – stade à oxyde: quartz, muscovite, rutile, apatite, adulaire, cassitérite I, wolframite; II – stade intermédiaire: quartz, muscovite, rutile, cassitérite II, scheelite, pyrite, arsénopyrite; III – stade à sulfures: quartz, arsénopyrite, pyrite, chalcopyrite, chalcocite, énargite.

Le dépôt des minéralisations du stade intermédiaire à cassitérite II-scheelite correspond à l'expression d'un épisode de fracturation bien calé dans l'histoire hydrothermale du système filonien. La cassitérite II, de couleur brunâtre à rosée, présente des cristaux prismatiques, trapus et couronnés parfois par un octaèdre (taille mm au cm) (figure 2A). Elle se rencontre soit en remplissage de cavités géodiques associée à la scheelite et la pyrite, soit en colmatage de fractures recoupant les cristaux de wolframite. La scheelite s'observe en cristaux octaédriques à forme a_1 dominante, de taille variant du mm au cm et de couleur gris à jaune brun. Le quartz est clair, transparent à translucide et généralement géodique.

Composition chimique et zonation de la cassitérite II des Zaër

Description de l'échantillon et méthodes analytiques

Au microscope polarisant, la cassitérite II présente, pour des sections parallèles au plan (001), une zonation fine et caractéristique matérialisée par une succession de zones claires de couleur jaune, et foncées de couleur jaune brun à brun (figure 2B). Le passage entre ces différentes zones est progressif et la largeur des bandes est très variable mais inférieure à 15 µm. Ces plans de zonation qui correspondent aux fronts de croissance du minéral sont parfois soulignés par des traînées d'inclusions fluides qui peuvent être du fait considérées comme primaires (figures 3A–B). De même, il est possible d'observer des micro-inclusions de rutile à forme prismatique (figure 3D) et de quartz automorphes parfois bipyramidés (figure 3C). L'ensemble de cette discussion montre que la cassitérite II peut contenir des impuretés visibles au microscope et piégées suivant les zones de croissance. De ce fait, nous avons choisi pour l'étude de la composition chimique de la zonation, un cristal dépourvu de micro-inclusions.

Les différentes analyses ponctuelles réalisées sur des cassitérites zonées (Bahezere et al. 1961; Greaves et al. 1971; Hall et Ribbe 1971; Rémond 1973; Clark et al. 1976; Lufkin 1977; Izoret et al. 1985) ont révélé la présence dans ces cristaux de nombreux éléments en traces ou mineurs tels le Fe, Ti, W, Nb, Ta, Mn, Si, Al dont la teneur en atomes ne dépasse pas plus de 1%. Ces données prouvent que les bandes sombres des cristaux sont enrichies en éléments mineurs généralement le fer (Fe^{3+}), le tantale et le niobium, alors que les bandes claires sont relativement pures. Cependant, les travaux de Schneider et al. (1978), Morre et Howie (1979) mettent en évidence le manque de corrélation nette entre la zonation chimique mesurée et la zonation optique des cristaux étudiés; de même, Banerjee et al. (1970) révèlent que le fer (Fe^{2+}, Fe^{3+}) est réparti uniformément dans la cassitérite et non pas suivant des bandes préférentielles. Ces différents travaux montrent que les résultats obtenus par analyses ponctuelles sur cassitérite sont souvent opposés et controverses.

Les analyses géochimiques de la cassitérite ont été réalisées sur une microsonde CAMEBAX du Service Commun de l'Université de Nancy I. Les conditions analytiques sont les suivantes: courant sur l'échantillon: 10 ηA, tension d'accélération: 20 KV, temps d'analyse: 20 secondes, taille du faisceau: 1 à 3 µm, programme de correction MBXCOR de Henoc et Tong (1978).

La recherche systématique d'éléments mineurs et traces a été réalisée pour le Si, Nb, Ta, Ti, W, Fe, Mn, Na, Mg, Al et seuls ont été détectés les éléments suivants: Ti, Ta, Nb, Mn, Fe. L'utilisation de témoins purs et synthétiques tels TiO_2, Fe_2O_3, $MnTiO_3$, SnO_2, $LiNbO_3$, $LiTaO_3$ a

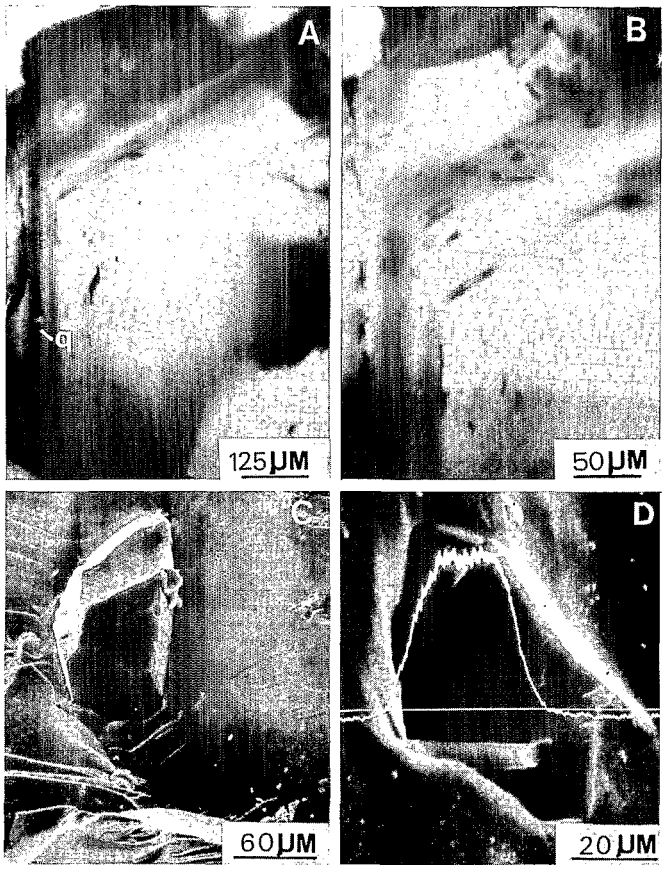

Fig. 3. A – Cristal zoné de cassitérite II: présence d'inclusions solides (quartz automorphe: q) et d'inclusions fluides disposées suivant les zones de croissance du minéral. B – Caractère primaire des inclusions fluides de la cassitérite II (Microscope électronique à balayage). D – Cristal prismatique de rutile observé dans une inclusion de la cassitérite II (Microscope électronique à balayage): spectre du titane obtenu par balayage

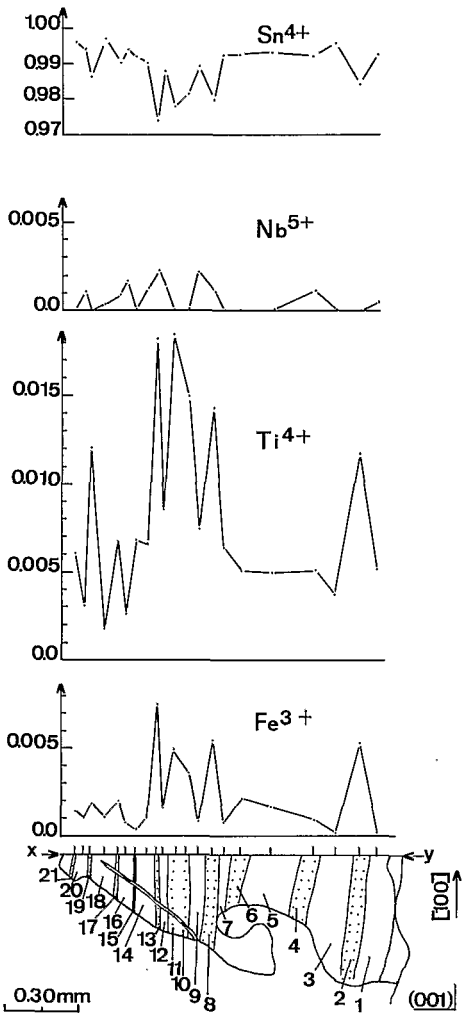

Fig. 4. Variation de la composition chimique de la cassitérite II suivant les différentes bandes sombres et claires de la zonation – traverse xy

permis de réaliser une analyse quantitative; pour cette analyse, l'étain a été dosé sur la raie Lβ, le niobium et le tantale sur la raie Lα, le fer-titane sur la raie Kα. Les seuils de détection calculés pour les éléments Fe, Ti, Ta et Nb sont de 95, 50, 160 e 120 ppm (Izoret et al. 1985).

Résultats et discussion

Les compositions chimiques des différentes bandes du zonage de la cassitérite (n° 1 à 21 de la figure 4) sont reportées dans le tableau 1. Les teneurs en étain varient de 98,41 à 99,63% et montrent que les cristaux de cassitérite sont pratiquement purs. Les teneurs en manganèse sont insignifiantes ($X < 0{,}05\%$) ainsi que les teneurs en tantale. Le fer et surtout le titane sont présents de façon constante: les teneurs pondérales en titane sont comprises entre 0,09 et 1,00% (moyenne 0,46%) et les teneurs en fer entre 0,05 et 0,40%. Le niobium n'est pas présent dans toutes les analyses et les teneurs pondérales sont inférieures à 0,20%.

Les formules structurales de la cassitérite ont été calculées en considérant le nombre de cations sur la base de un cation pour deux oxygènes (tableau 2). Le nombre d'atomes d'étain varie de 0,9732 à 0,9968 (moyenne 0,9900). Le diagramme Sn^{4+} en fonction de la somme des autres cations ($\Sigma | Fe^{3+} + Ti^{4+} + Nb^{5} |$) de la figure 5A montre que les différents points s'alignent sur une droite de pente -1 c'est-à-dire que l'écart à la stoechiométrie est faible (Σ cations $\lesssim 1$ avec un coefficient de corrélation = 0,971). La figure 5B montre la substitution de Sn^{4+} par Ti^{4+}: la majorité des points se distribue autour d'une droite de pente -1 et le faible écart à la stoechiométrie augmente avec la teneur en titane. D'autre part, les relations entre les ions Ti^{4+} et Fe^{3+} (figure 5C) traduisent un couplage entre ces éléments avec un excès du titane sur le fer (droite à pente = 3). Ce couplage inter-éléments est aussi mis en évidence dans la figure 4 qui exprime les relations entre la composition chimique et la zonation du cristal de cassitérite, exempt d'inclusions solides, au cours d'une traverse perpendiculaire aux différentes bandes du zonage. Cette figure montre que la zonation optique correspond à des variations de teneurs entre Ti^{4+} et Fe^{3+}: les bandes sombres apparaissent strictement corrélées à une augmentation de la teneur en Ti^{4+} et Fe^{3+} tandis que les bandes claires sont plus pures et les teneurs en fer et

Tableau 1. Composition chimique des différentes bandes du zonage de la cassitérite II des Zaër analysées à la microsonde électronique (exprimé en %). J: jaune, J.B: jaune brun, B: brun (valeurs significatives X > 0.05%)

Zone	couleur optique	TiO_2	Ta_2O_5	SnO_2	Fe_2O_3	Nb_2O_5	MnO	Total
1	J	0.28	0.13	99.41	0.02	0.04	–	99.88
2	B	0.63	–	99.35	0.29	–	–	100.27
3	J	0.21	–	99.14	–	0.01	–	99.36
4	J.B.	0.27	–	99.01	0.05	0.10	0.04	99.47
5	J	0.26	–	98.77	0.09	–	–	99.12
6	J.B.	0.27	–	99.47	0.11	–	0.02	99.87
7	J	0.34	–	99.63	0.05	–	–	100.02
8	B	0.78	–	98.43	0.30	0.09	–	99.60
9	J	0.40	–	99.05	0.05	0.19	–	99.69
10	B	0.81	–	99.46	0.20	0.05	–	100.52
11	J.B.	1.00	–	98.96	0.27	–	0.05	100.28
12	J	0.46	–	99.50	0.10	0.13	–	100.19
13	J.B.	0.98	–	98.41	0.40	0.20	–	99.99
14	J	0.35	–	99.56	0.06	0.10	0.06	100.13
15	J.B.	0.36	–	99.47	0.06	–	0.07	99.96
16	J	0.15	–	98.69	0.05	0.14	0.02	99.05
17	J.B.	0.36	–	99.26	0.11	0.07	0.03	99.83
18	J	0.09	–	98.84	0.06	0.03	0.01	99.03
19	J.B.	0.65	–	99.38	0.10	–	–	100.13
20	J	0.17	–	99.49	0.06	0.10	–	99.82
21	J.B.	0.32	–	99.13	0.08	0.01	–	99.54

Tableau 2. Formules structurales des différentes zones analysées de la cassitérite II des Zaër

Zone	$Ti^{4+} \times 10^{-2}$	$Ta^{5+} \times 10^{-2}$	Sn^{4+}	$Fe^{3+} \times 10^{-2}$	$Nb^{5+} \times 10^{-2}$	$Mn^{2+} \times 10^{-2}$	Σ cations
1	0.52	0.09	0.9929	0.03	0.04	–	0.9997
2	1.18	–	0.9841	0.53	–	–	1.0013
3	0.39	–	0.9958	0.01	0.01	–	0.9999
4	0.51	–	0.9922	0.10	0.11	–	1.0003
5	0.50	–	0.9937	0.17	–	–	1.0004
6	0.51	–	0.9930	0.21	–	0.05	1.0007
7	0.64	–	0.9929	0.09	–	–	1.0002
8	1.46	–	0.9799	0.56	0.10	–	1.0011
9	0.75	–	0.9290	0.09	0.22	–	0.9996
10	1.51	–	0.9815	0.37	–	0.10	1.0014
11	1.86	–	0.9771	0.50	–	0.10	1.0017
12	0.86	–	0.9882	0.18	0.15	–	1.0000
13	1.83	–	0.9732	0.75	0.22	–	1.0013
14	0.66	–	0.9905	0.11	0.11	0.14	1.0006
15	0.67	–	0.9921	0.04	–	0.15	1.0008
16	0.28	–	0.9941	0.09	0.16	0.05	1.0000
17	0.68	–	0.9904	0.20	0.08	0.06	1.0005
18	0.18	–	0.9968	0.11	0.03	0.01	1.0002
19	1.21	–	0.9864	0.19	–	–	1.0004
20	0.33	–	0.9945	0.11	0.11	–	0.9999
21	0.18	–	0.9968	0.11	0.03	0.01	1.0003

titane décroissent. La répartition du niobium paraît aléatoire.

Les relations inter-éléments (figure 5) et les rayons ioniques voisins de Ti^{4+}, Sn^{4+}, Fe^{3+}, Nb^{5+} (Shannon et Prewitt 1969, 1970) nous permettent d'envisager la substitution de l'étain par le titane et par le couple fer-niobium: substitution isomorphique $Sn^{4+} \rightleftarrows Ti^{4+}$ ou substitution couplée hétérovalente $2\,Sn^{4+} \rightleftarrows Fe^{3+} + (Nb^{5+})$. Toutefois, ces formes de substitution doivent être considérées, pour plusieurs raisons, avec précautions:

– Les résultats exposés dans cet article sur la cassitérite II des Zaër confirment ceux de Bahezere et al. (1961), Hall et Ribbe (1971), Rémond (1973), Izoret et al. (1985), bien que les teneurs en niobium et surtout tantale soient peu significatives. Cependant, en complément des analyses microsonde, l'utilisation de techniques spectrométriques précises telles la résonnance paramagnétique électronique (R.P.E.) ou l'effet Mössbauer permettraient de cerner la répartition des ions dans les structures cristallographiques du minéral (Morris 1975) et donc d'envisager plus sé-

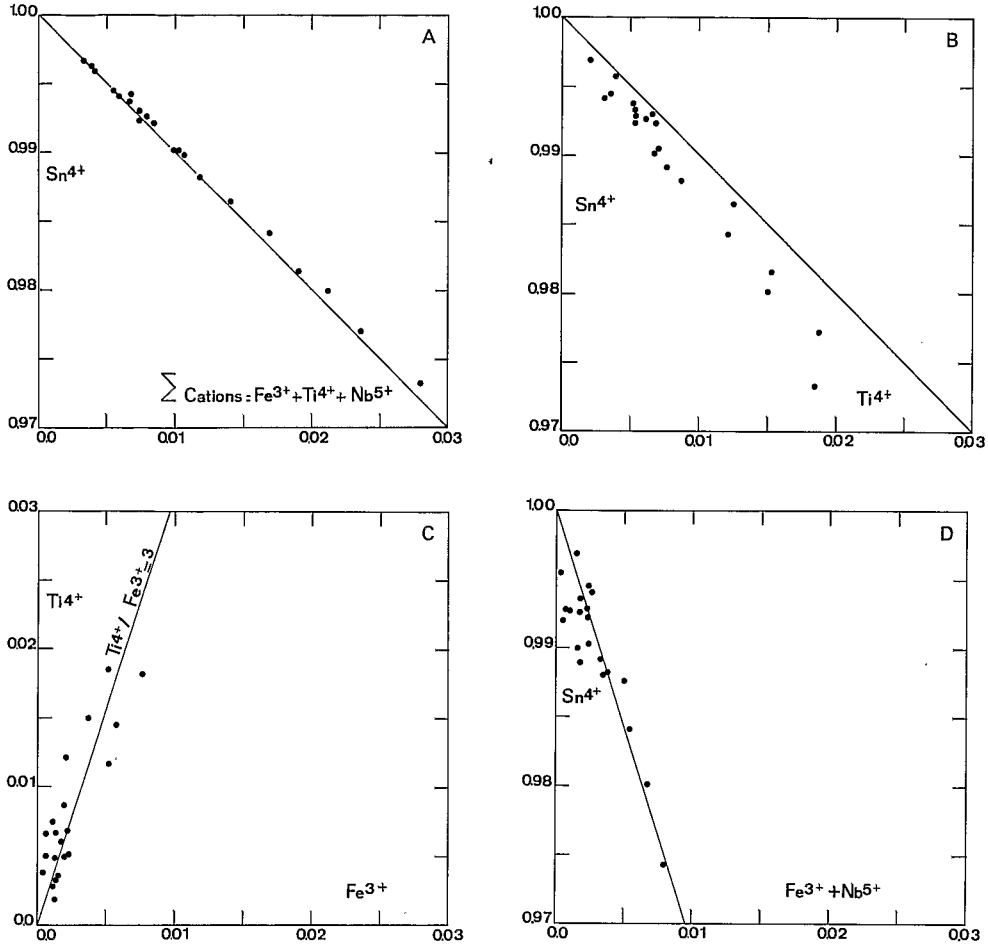

Fig. 5. Corrélations inter-élément de la cassitérite II, d'après les formules structurales en nombre de cations pour deux atomes d'oxygène. A – Substitution de Sn^{4+} par Fe^{3+}, Ti^{4+}, Nb^{5+}. B – Substitution de Sn^{4+} par Ti^{4+}. C – Corrélation entre Ti^{4+} et Fe^{3+}. D – Substitution de Sn^{4+} par $Fe^{3+}+(Nb^{5+})$

rieusement les mécanismes de substitution possibles; par exemple, l'utilisation des spectres R.P.E. pourrait nous aider à comprendre la répartition du Fe^{3+} dans le réseau de la cassitérite étudiée (Calas et Cottrant 1982; Izoret et al. 1985).

– La présence de micro-inclusions non détectées au microscope pourrait induire des corrélations erronées entre éléments ou tout du moins des corrélations identiques à celles observées. En effet, Calas et Cottrant (1982), lors de leur étude sur la cristallochimie du fer sur les cassitérites de Bretagne, ont mis en évidence l'existence de micro-inclusions de Nb-Ta et d'oxydes de fer qui induisaient une surestimation en éléments traces sur les analyses chimiques. Ainsi, dans le cas des Zaër, la présence de micro-inclusions de rutile dans la cassitérite non décelées au microscope, pourraient induire des corrélations inter-éléments (Ti^{4+}, Fe^{3+}) similaires à celles observées dans le cristal et pourraient expliquer l'apparition de stoechiométries inférieures à un cation pour deux oxygènes.

Inclusions fluides associées au stade de minéralisation à cassitérite II des Zaër

Méthodes analytiques

L'étude des phases fluides a été réalisée en utilisant l'installation de microthermométrie Chaixméca (Poty et al. 1976) et la microsonde mole à effet Raman (Delhaye et Dhamelincourt 1975). Cette étude a été effectuée sur le quartz et sur la cassitérite II.

Inclusions fluides associées

Types d'inclusions

Cassitérite. Dans la cassitérite claire et zonée, les inclusions sont peu fréquentes et disposées généralement suivant les faces de croissance du minéral (figures 3 A–B). Ces inclusions primaires présentent des formes complexes parfois tubulaires ou aciculaires; leur taille varie de 10 à 80 µm et le pourcentage volumique de la phase gaz est de l'ordre de 10 à 30%. Les plans de fracture qui recoupent les cristaux sont soulignés par des inclusions fluides, à forme quelconque, et dont la phase vapeur occupe 10% du volume de l'inclusion; ce dernier type d'inclusion n'a pas été précisément étudié.

Quartz hyalin. Les inclusions sont disposées suivant des plans de fractures et elles sont le plus souvent de petite taille (10 à 30 µm) et isodiamétriques; la phase vapeur occupe 10 à 20% du volume de l'inclusion. Aucune inclusion à caractère primaire a été observée dans le quartz.

Résultats de l'étude microthermométrique

Les caractéristiques morphologiques et microthermométriques essentielles de ces différents types d'inclusions sont regroupées dans le tableau 3.

Tableau 3. Caractéristiques morphologiques et microthermométriques des inclusions rencontrées dans la cassitérite II et quartz hyalin (complexe filonien de Sokhret Allal)

	Cassitérite	Quartz Hyalin
Type inclusion	primaire	secondaire
Forme	compliquée tubulaire	isodiamétrique
Taille	10 à 80 μ	10 à 30 μ
Pourcentage volumique phase gaz	10 à 20%	10 à 20%
TFG (°C)	−5.6 à −0.4	−6.8 à −2.9
TH (°C)	+265 à +325 en phase liquide	+189 à +330 en phase liquide

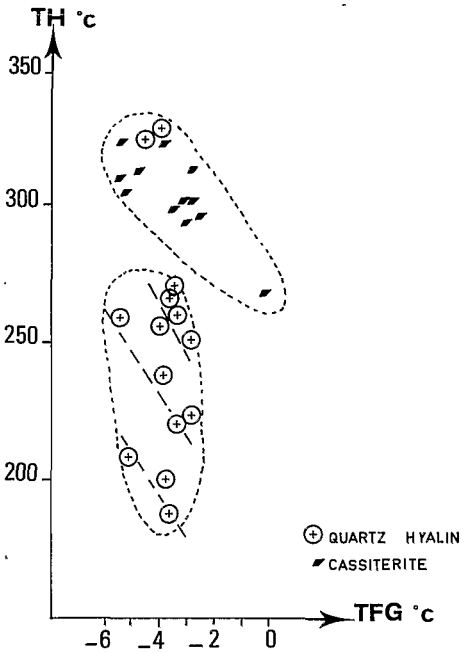

Fig. 6. Variations des paramètres TFG (température de fusion de la glace) et TH (température d'homogénéisation) des inclusions associées au quartz hyalin et à la cassitérite II

Cassitérite. Les inclusions primaires étudiées dans la cassitérite sont biphasées à température ambiante. Les analyses effectuées à la microsonde mole à effet Raman sur ces inclusions ont permis de vérifier l'absence d'espèces volatiles (CO_2-CH_4-N_2-H_2S). Les températures de fusion de la glace sont dispersées entre −5,6 °C et −0,4 °C et l'homogénéisation s'effectue entre +265 °C et +325 °C en phase liquide. Les inclusions possèdent des salinités et des températures d'homogénéisation variables; le diagramme TH-TFG (figure 6) montre que la diminution de la salinité s'accompagne d'une baisse de la température d'homogénéisation. D'autre part, ces inclusions, caractérisées par une salinité moyenne de 6% poids équivalent NaCl pour une température d'homogénéisation moyenne de 300 °C, possèdent une densité élevée voisine de 0,770 gcm^{-3}.

Quartz hyalin. Les températures de fusion de la glace sont dispersées entre −2,9 °C et −6,8 °C et les inclusions se sont toutes homogénéisées en phase liquide entre +189 °C et +330 °C. Le diagramme TH-TFG (figure 6) montre que d'importantes fluctuations de salinité interviennent au cours de l'évolution globale de ces liquides. Dans la mesure où les anions (chlorures, sulfates) ne se fixent pas (ou peu) dans les phases minérales, dans la mesure où les phases minérales hydratées ne précipitent pas massivement à partir de ces fluides, il est difficile d'envisager d'autres processus que la dilution pour expliquer des fluctuations rapides de la salinité à température constante.

Discussion

Les données microthermométriques relatives à la cassitérite II rendent compte du piégeage d'inclusions fluides à température et salinité décroissantes (figure 6). Le changement régulier de la composition des solutions au cours de cet épisode hydrothermal (processus de dilution) montre que ces solutions ont la même origine mais qu'elles sont piégées à différents stades de leur évolution. D'autre part, la présence de rutile dans les cavités de la cassitérite confirment la relation étroite existant entre le dépôt de titane et le piégeage des fluides dans les cristaux de cassitérite.

Les inclusions fluides associées à la cassitérite II et au quartz hyalin sont uniquement aqueuses et de salinité variable. Les fluides piégées par la cassitérite présentent des températures d'homogénéisation supérieures ou égales à 300 °C em moyenne et des salinités faibles (0,8 à 8,6% poids équivalent NaCl). Elles peuvent être ainsi recalées dans le schéma général de l'évolution hydrothermale des filons à W-Sn du complexe filonien de Sokhret Allal. En effet, le premier stade de minéralisation à wolframite-cassitérite I est matérialisé par la circulation de fluides (Giuliani 1984) évoluant depuis des vapeurs carboniques «types V» (75 à 80 moles % H_2O, 17 à 12 moles % CO_2, 0,5 moles % CH_4, 5 à 3 moles % N_2, 2,5 à 2 moles % équivalent NaCl; T=450–500 °C; P=800 à 850 bars) jusqu'à des fluides aqueux «types L» (98 à 99 moles % H_2O, 2 à 1 moles % équivalent NaCl, parfois traces de CO_2, CH_4, N_2; T=250–300 °C, P=300 bars). Cette transition s'effectue par une dilution de la phase vapeur qui entraîne la disparition progressive des espèces volatiles en solution. La fin de cet épisode aboutit au piégeage de liquides purement aqueux. Le deuxième stade de minéralisation à cassitérite II-scheelite-sulfures se caractérise par la circulation de fluides strictement aqueux (97 à 99% H_2O, 3 à 1 moles % équivalent NaCl, T=270–330 °C) qui possèdent des caractéristiques microthermométriques et des compositions globales identiques à certains fluides aqueux de type L du stade de minéralisation précoce à wolframite-cassitérite I. Ainsi, les fluides du second stade de minéralisation restent dans la continuité de l'évolution thermobarométrique des fluides carboniques précoces.

Conclusions

L'étude des minéralisations intragranitiques à W-Sn associées au granite à deux micas des Zaër permet d'apporter une nouvelle contribution à la métallogenèse W-Sn du Maroc Central:

Tableau 4. Caractéristiques des différents types de fluides associés aux gisements à W-Sn du type skarn ou filonien du Maroc Central. Abréviations: Gr.: minéralisations endogranitiques; Sc: minéralisations exogranitiques (schistes); Qz: quartz; Mu: muscovite; Ru: rutile; W: wolframite; Ap: apatite; Ad: adulaire; Ca I, II: cassitérite I, II; As: arsénopyrite; Py: pyrite; Sch: scheelite; Be: béryl; Sulf: sulfures; Cal: calcite; Chl: chlorite; Mo: Molybdénite; FK: feldspath potassique; Bi: biotite; Pyr: pyrrhotite; Chal: chalcopyrite; Am: amphibole; Pl: plagioclase; Ilm: ilménite; *: minéral étudié en microthermométrie

Massif granitique	Type de minéralisation	District	Stade de minéralisation	Composition des fluides	Température de piegeage (°C)	Pression (bars)	Salinité (moles% équivalent NaCl)	Fugacité d'oxygene	Références
Zaër	Filonien	Sokhret Allal (Gr)	Précoce à oxydes Qz*, Mu, Ru, W, Ap, Ad, Ca I	H_2O-CO_2-CH_4-N_2	400 à 500	800 à 300	2,5 à 2	Q-F-M	Giuliani (1984) Guiliani et Weisbrod (1986)
			Intermédiaire à oxydes Qz*, Mu, Ru, As, Py, Ca II*, Sch	H_2O-NaCl	270 à 300	300	3 à 1	?	Giuliani et Weisbrod (1986)
Oulmès	Filonien	Al Quirit (Sc)	– Mu, Ap, Be*, Ca – Qz*, Mu, Ca						Boutaleb et al. (1986)
		Tarmilate (Gr)	Qz*, Mu, Ca, W, As	H_2O-CO_2-CH_4-N_2	350 à 450	?	peu salés	Q-F-M	Weisbrod (1986 a)
		Zguit (Sc)	Qz*, Mu, W, Sulf						
Djebel Aouam	Filonien	Aouam (Gr) (Sc)	– Stade I Qz*, Mu, Cal, Chl, Mo, FK, Ap, Bi, W, Sch*	H_2O-CO_2-CH_4-N_2-H_2S	400 à 450	1 000	5	Q-F-M	Cheilletz (1984)
			– Stade II Qz*, Sch*, Mu, Chl, Cal, As, Pyr, Py, Chal						
	Skarn Stratiforme	Aouam (Sc)	Qz*, Bi, Am, Ph Ap, Ilm, Py, Sch*, FK, Chal	H_2O-NaCl	570 à 600	1 800	6 à 18	$< 10^{-19}$ b	Cheilletz et al. (1985)

– A l'échelle du complexe filonien de Sokhret Allal, il apparait que le deuxième stade de minéralisation à cassitérite II-scheelite reste en continuité avec l'évolution hydrothermale du système, mais il se matérialise par la circulation d'un fluide aqueux à plus basse température, dépourvu de volatils. L'étude de ce fluide montre qu'il présente des variations régulières de composition. D'autre part la présence de cristaux de rutile dans les cavités de la cassitérite témoigne du lien étroit existant entre le piégeage de ce fluide et le dépôt du titane. Le zonage de la cassitérite matérialisé par l'alternance de bandes sombres et claires est aussi une preuve de l'évolution de la composition chimique du milieu; les bandes sombres sont le témoin d'une composition donnée du milieu de croissance enrichie en impuretés, notamment en fer et titane.

– À l'échelle régionale, ces minéralisations confirment l'existence d'une «province hercynienne à W-Sn» reliée aux intrusions granitiques du Maroc Central (Agard et al., 1986). Ces intrusions recoupent des formations sédimentaires paléozoiques, notamment celles de l'Ordovo-silurien caractérisées par l'alternance de schistes noirs riches en matière organique, de grés et de quartzites. Le métamorphisme régional se limite à l'anchizone et au début de l'épizone. La mise en place des intrusions granitiques est marquée par l'existence d'importants gradients thermiques provoquant un métamorphisme de type haute-température, basse pression, et parfois un métamorphisme hydrothermal (Cheilletz et Isnard 1985). Les caractéres généraux des phases fluides associées à ces gisements (Weisbrod 1986a) montrent qu'il s'agit généralement de fluides, peu denses, de type vapeur, enrichis en azote et méthane. Ces fluides aquo-carboniques précoces circulent entre 400 et 600 °C et à des pressions de l'ordre de 500 à 600 bars. Selon Weisbrod (1986b), ces fluides résulteraient «du dégazage non tamponné, de la matière organique des sédiments lors du métamorphisme accompagnant les intrusions».

Le mécanisme essentiel responsable de la précipitation de l'étain et du tungstène semble correspondre à une dilution des fluides carboniques précoces par des fluides aqueux et peu salés, à températures décroissantes de 400 à 300 °C (Cheilletz 1984; Giuliani 1984; Boutaleb et al. 1986). Il est cependant intéressant de noter que la cassitérite II du gisement des Zaër s'est déposée à partir de solutions aqueuses, peu salées et à des températures de 270–330 °C.

Les caractéristiques des différents types de fluides associés aux gisements à W et et/ou Sn du type skarn ou filonien du Maroc Central sont rassemblées dans le tableau 4.

– A l'échelle des gisements filoniens d'étain et de tungstène décrits dans la littérature, il apparait que les minéralisations associées sont fréquemment reliées à la circulation de fluides carboniques entre 400 et 600 °C et à des pressions de 0,5 à 1 kb (Noronha 1974; Shepherd et al. 1976; Kelly and Rye 1979; Ramboz et al. 1985). Ces fluides aquo-carboniques suggèrent l'importance du rôle joué par les complexes carbonates-bicarbonates dans le transport du tungstène et/ou de l'étain (Naumov et Ivanova 1971; Higgins 1980). Cependant, l'étude du complexe filonien de Sokhret Allal du pluton des Zaër, caractérisé par deux stades bien distincts de minéralisations à W-Sn, montre que dans le deuxième stade à cassitérite II-scheelite le transport du tungstène et de l'étain est relié à la circulation d'un fluide aqueux (système H_2O-NaCl) dépourvu de constituants volatils, phénomène déjà illustré par l'étude du gisement de Cligga Head en Cornouailles (Charoy 1979) et celui de Soktuy en Sibérie (Bazheyev 1980).

L'origine de ce fluide (magmatique, métamorphique, météorique ou probablement de mélanges) pourrait être abordée par des données isotopiques sur l'oxygène et l'hydrogène des phases minérales associées (micas, quartz, cassitérite, scheelite).

Remerciements. Celle étude a été réalisée au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy dans l'équipe des fluides animée par A. Weisbrod. L'auteur adresse ses vifs remerciements à A. Cheilletz et Cl. Ramboz pour leur lecture critique, A. L. Montéragioni et Itanajara pour la frappe du manuscript.

Bibliographie

Agard, J., Permingeat, F.: Etain, wolfram et molybdène. In: «Géologie des gîtes minéraux marocains». Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc 87:416 (1952)

Agard, J., Balcon, J.M., Morin, Ph.: Etude géologique et métallogénique de la région minéralisée du Jebel Aouam (Maroc Central). Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc 132:112 p. (1958)

Agard, J., Emberger, A., Moussu, S.: Les unités métallogéniques du Maroc. Notes et mém. Serv. Géol. Maroc 276:37–59 (1980)

Agard, J., Bennani, A., Permingeat, F.: Les unités métallifères à tungstène du Maroc: une vue d'ensemble. Colloque Européen: gisements de tungstène. Toulouse, France, Resumé, 82–83 (1986)

Bahezere, C., Capitant, M., Duong, P.K: Analyse ponctuelle d'une cassitérite zonée. Bull. Soc. Franc. Minéral. Crist. 84: 321–322 (1961)

Banerjee, S.K., Johnson, C.E., Krs, M.: Mössbauer study to find the origin of weak ferromagnetism in cassiterite. Nature 225:173–175 (1970)

Bazheyev, Ye.D.: Evolution of hydrothermal solutions during formation of tungsten deposits (for the case of the Soktuy ore node). Geokhimiya 10:1461–1467 (1980)

Bennani, M., Weisbrod, A.: Chimie des fluides hydrothermaux et minéralisations Sn-W dans les secteurs Tarmilat Zgit (sud du district de Walmès), Maroc Central. Bull. Serv. Geol. Maroc (sous presse)

Boutaleb, M., Bennani, M., Bouchez, J.L., Diot, H., Macaudière, J., Marignac C., Pecher, A., Weisbrod A.: Le district stannowolframifère de Walmès (Maroc Central). Colloque Européen: gisements de tungstène. Toulouse, France, Résumé, 89–90 (1986)

Calas, G., Cottrant, J.F.: Cristallochimie du fer dans les cassitérites bretonnes. Bull. Minéral. 105:598–605 (1982)

Charoy, B.: Greisénisation, minéralisations et fluides associés a Cligga Head. Cornwall. Bull. Mineral. 102:633–641 (1979)

Cheilletz, A.: Le contrôle structural des minéralisations filoniennes en tungstène du Djebel Aouam, Maroc Central: application au système filonien Plomb, Zinc, Argent. C. R. Acad. Sc. Paris, Série D, 297:417–420 (1983)

Cheilletz A.: Caractéristiques géochimiques et thermobarométriques des fluides associés à la scheelite et au quartz des minéralisations tungstifères du Djebel Aouam (Maroc Central). Bull. Minéral. 107:255–272 (1984)

Cheilletz, A., Isnard, P.: Contribution à la prospection des gisements hydrotermaux de tungstène sur l'exemple du district polymétallique à W-Pb-Zn-Ag du Djebel Aouam (Maroc Central). Mineral. Deposita 20:220–230 (1985)

Cheilletz A., Giuliani G., Mechiche, M.: The stratiform banded tungsten lenses from Djebel Aouam (Central Marocco): a skarn interpretation. Terra Cognita 5: n° 2–3, p. 294 (1985)

Clark, A.M., Fejer, E.E., Donaldson, J.D., Silver, J.: The ^{119}Sn Mössbauer spectra, cell dimensions and minor elements content of some cassiterites. Mineral. Mag. 40:895–898 (1976)

Delhaye, M., Dhamelincourt, P.: Raman microprobe and microscope laser excitation. J. Raman Spectrosc. 3:33–43 (1975)

Giuliani, G.: Les concentrations filoniennes à tungstène-étain du massif granitique des Zaër (Maroc Central): Minéralisations et phases fluides associées. Mineral. Deposita 19:193–201 (1984)

Giuliani, G., Weisbrod, A.: Les minéralistions filoniennes stannowolframifères du massif des Zaër (Maroc Central). Colloque Européen. Gisements de tungstène. Toulouse, France. Resumé, 91–92 (1986)

Greaves, G., Stevenson, B.G., Taylor, R.G.: Magnetic cassiterite from Herberton, North Queensland, Australia. Econ. Geol. 66:480–487 (1971)

Hall, M.R., Ribbe, P.H.: An electron microprobe study of luminescence centers in cassiterite. Amer. Mineral. 56:31–46 (1971)

Henoc, J., Tong, M.: Automatisation de la microsonde. Jour. Microsc. Spectrosc. Electron 3:247–254 (1978)

Higgins, N.C.: Fluid inclusion evidence for the transport of tungsten by carbonate complexes in hydrothermal solutions. Can. Jour., Earth Sci. 17:823–830 (1980)

Izoret, L., Marnier, G., Dussausoy, Y.: Caractérisation cristallochimique de la cassitérite des gisements d'étain et de tungstène de Galice, Espagne. Can. Mineral. 23:221–231 (1985)

Kelly, W.C., Rye, R.O.: Geologic, fluid inclusion and stable isotope studies of the tin tungsten deposits of Panasqueira, Portugal. Econ. Geol. 74:1721–1822 (1979)

Lufkin, J.L.: Chemistry and mineralogy of wood tin, Black range. New Mexico, Amer. Mineral. 62:100–106 (1977)

Mahmood, A.: Solidification du pluton granitique hercynien des Zaër (Massif Central Marocain) à la lumière de nouvelles données pétrochimiques et structurales: C.R. Acad. Sc. Paris, Série D, 292:409–412 (1981)

Mahmood, A.: Emplacement of the zoned Zaër pluton, Morocco. Geol. Soc. Am. Bull. 96:931–939 (1985)

Moore, F., Howie, R.A.: Geochemistry of some cornubian cassiterites. Mineral. Deposita 14:103–107 (1979)

Morris, R.V.: Electron paramagnetic resonance study of the sites preferences of Gd^{3+} and Eu^{2+} in polycristalline silicate and aluminate minerals. Geochim. Cosmochim. Acta 39:621–634 (1975)

Naumov, V.B., Ivanova, G.F.: The pressure and temperature conditions for formation of wolframite deposits. Geochim. Int. 8:381–394 (1971)

Noronha, F.: Etude des inclusions fluides dans les quartz des filons du gisement de tungstène de Borralha (nord du Portugal). Publ. do Museu e Lab. Mineral. Geol. Facultade de Cienças do Porto, LXXXV, 4°, 1–36 (1974)

Poty, B., Leroy, J., Jachimowicz, L.: Un nouvel appareil pour la mesure des températures sous le microscope: l'installation de microthermométrie Chaixmeca. Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 99:182–186 (1976)

Ramboz, C., Schnapper, D., Dubessy, J.: The P-$\overline{V}$-T-X-fO_2 evolution of H_2O-CO_2-CH_4-bearing fluid in a wolframite vein: Reconstruction from fluid inclusion studies. Geochim. Cosmochim. Acta 49:205–219 (1985)

Rémond, G.: Exemples d'identification et de localisation des éléments en traces dans des minéraux luminescents (cassitérites) à l'aide de l'analyseur ionique. Bull. Soc. Franç. Minéral. Crist. 96:183–198 (1973)

Schneider, H.J., Dulski, P., Luck, J., Moller, P., Vilallpondo, A.: Correlation of trace element distribution in cassiterites and geotectonic position of their deposits in Bolivia. Mineral. Deposita 13:119–122 (1978)

Shannon, R., Prewitt, C.T.: Effective radii in oxydes and fluorides. Acta Cryst., B25:925–946 (1969)

Shannon, R., Prewitt, C.T.: Revised values of effective ionic radii. Acta Cryst. B26:1046–1048 (1970)

Shepherd, T.J., Beckinsale, R.D., Rundle, C.C., Durham, J.: Genesis of Carock Fell tungsten deposits. Cumbria fluid inclusion and isotopic study. Trans. Inst. Min. Metall., 85: B63–76 (1976)

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. Geol. Maroc 82: 328 (1950)

Weisbrod, A.: Relations minéralisations granites-encaissant dans l'ensemble Nord-Mésetien (Maroc Central). Colloque Européen: gisements de tungstène. Toulouse, France. Résumé, 82–83 (1986 a)

Weisbrod, A.: Caractères généraux des phases fluides dans les indices et gisements de tungstène et d'ètain. Colloque Européen: gisements de tungstène. Toulouse, France. Résumé, 3–6 (1986 b)

Received: January 15, 1986
Accepted: March 4, 1987