



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Geoscience 336 (2004) 513–522



Géomatériaux (Métallogénie)

Rôle du fluor dans la formation des gisements d'émeraude de Mananjary (Est de Madagascar)

Bernard Moine*, Christian Chan Peng, Alain Mercier

Laboratoire de minéralogie, UMR 5563, CNRS/université Paul-Sabatier, 39, allées Jules-Guesde, 31000 Toulouse, France

Reçu le 22 septembre 2003 ; accepté le 9 décembre 2003

Disponible sur Internet le 17 avril 2004

Présenté par Zdenek Johan

Résumé

Les minéralisations en émeraude de la région de Mananjary sont contenues dans des roches à phlogopite résultant de la transformation métasomatique de hornblendites (méta-ultrabasites), à environ 500 °C et 2 kbar, par des fluides riches en fluor. Un modèle thermodynamique est proposé qui explique le rôle du fluor dans le transport du béryllium et le dépôt du béryl comme conséquence de la co-précipitation de phlogopite fluorée. **Pour citer cet article :** B. Moine et al., C. R. Geoscience 336 (2004). © 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Role of fluorine in the formation of the Mananjary emerald deposits (Eastern Madagascar). The Mananjary emerald deposits are hosted in phlogopite-rich rocks formed through metasomatic alteration of meta-ultrabasites (hornblendites) at about 500 °C and 2 kbar due to infiltration of fluoride-rich fluids. A thermodynamic model explains the role of fluoride-complexation in the transport of Be and points to co-precipitation of F-phlogopite as the cause of beryl deposition. **To cite this article:** B. Moine et al., C. R. Geoscience 336 (2004).

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : gisements d'émeraude ; métasomatose ; fluor ; modélisation ; Madagascar

Keywords: emerald deposits; metasomatism; fluorine; modelling; Madagascar

Abridged English version

1. Introduction

Emerald is a chromium-bearing (or vanadium-bearing) variety of beryl. Because of the contrasted geochemical behaviour of Be and Cr, most emer-

ald deposits are the result of hydrothermal (metasomatic) alteration of Cr-rich rocks (e.g., ultramafics and black shales) by Be-rich fluids. Many studies have described the P - T - X conditions of formation of these deposits [5]. The present paper is an attempt to explain the chemical mechanisms of Be transport and beryl precipitation from a case of alteration of ultramafic rocks.

The Mananjary deposits (Eastern Madagascar) occur within a series of Archaean (?) gneisses con-

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : moine@cict.fr (B. Moine).

taining a number of mafic (amphibolites) and ultramafic (hornblendites, soapstones, etc.) interbedded bodies [13]. Folding and high-grade metamorphism are of Panafrican age (550–500 Ma). A first phase of flat recumbent eastwards vergent folds was followed by a phase of north–south vertical folds going into shear zones developed under transpressive conditions [11]. The Ifanadiana–Angavo (mega)shear zone occurs at about 15 km to the west of the deposits and minor related shears are probably present within the area of interest. A number of granitic orthogneisses bodies can be ascribed either to the 800 Ma magmatism [6] or to syntectonic granites at 550–500 Ma. Granitic veins and pegmatites belong to the latter event. Thermobarometry fixes the conditions of regional metamorphism at $P = 8 \pm 1$ kbar and $T = 700 \pm 30$ °C [2]. Such a relatively high pressure is in agreement with the hypothesis ascribing this eastern tectonic unit of Madagascar to the suture zone of the India–Africa collision at the origin of East-Gondwana [4].

2. Emerald deposits

Emerald mineralization occurs within phlogopite-hornblende and phlogopite rocks formed at the expense of lenticular bodies of hornblendites [2, Fig. 1]. The phlogopite-bearing rocks are clearly of metasomatic origin. Phlogopite has been dated at 490 ± 8 Ma by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ method [3], i.e., at the end of the Panafrican event and in probable connection with the granite and pegmatite veins.

The hornblendites consist of Mg-hornblende and minor amounts of chromite-rich magnetite. Phlogopite crystallized at the expense of hornblende or in the spaces between amphibole crystals. Albite, quartz and, locally, talc are also present. Beryl mainly occurs as euhedral crystals containing up to 2500 ppm Cr.

The presence of Cr-bearing spinel and the high-Cr-content of phlogopite (2500 ppm) corroborate the hornblendites–phlogopite rocks filiation. Whole rocks analyses show that Mg, Fe and Ti, as well as Cr and Ni, were the least mobile elements in the course of metasomatic alteration. Two coexisting fluids – an aqueous fluid containing 5–10 wt.% equiv NaCl and a carbonic fluid ($X_{\text{CO}_2} \geq 0.8$) – have been observed in fluid inclusions; the isochores indicate P in the region of 2 kbar and $T > 350$ °C. From these data and

mineralogical constraints, $T \sim 500$ °C and $P \sim 2$ kbar can be assumed for metasomatism conditions.

A variable but often very high F-content ($X_{\text{F}} = \text{F}/(\text{F} + \text{OH} + \text{Cl})$ in the range 0.1–0.8) is characteristic of metasomatic phlogopite, as shown in Fig. 2. Talc with $X_{\text{F}} = 0.6$, i.e., much above the highest reported value for natural occurrences ($X_{\text{F}} = 0.45$, [1]) has been observed. Using equations given by [19], $X_{\text{F}}-X_{\text{Mg}}$ relationships for biotites in equilibrium with the quartz–wollastonite–fluorite (QWF) HF activity buffer are also shown in Fig. 2 for the metamorphic and metasomatic $P-T$ conditions. Phlogopite compositions are mainly above QWF, but metamorphic biotite plots below this buffer. Calculated HF concentration in the fluid can pass 200 ppm.

X_{F} in hornblende is also high and its variations denote apparent equilibrium with phlogopite. When compared to its composition in hornblendites, the hornblende solid solution from phlogopite-bearing rocks shows decreasing tschermakite and richterite contents, increasing pargasite and minor variations of tremolite. This points to a probable re-equilibration of hornblende under metasomatic conditions and formation of phlogopite and beryl at the expense of the tschermakite component.

3. Modelling of the transport of beryllium and deposition of beryl

These observations show that emerald mineralization was related to alteration of Cr-rich hornblendites into phlogopite-rich rocks by K- and Be-bearing fluoride-rich fluids. In the present section, a model is proposed to explain the mechanisms of these chemical processes. The assumed $P-T-X$ conditions are: $P = 2$ kbar, $T = 500$ °C and $\Sigma \text{Cl} = 1$ m in the aqueous fluid (see above).

The stability of fluoride-complexes of Be in hydrothermal solutions can be expected from theoretical prediction because the ionic potential of the very small Be^{2+} cation is similar to that of highly charged cations such as Al^{3+} and Zr^{4+} , which are easily complexed by F^- . Experimental studies by [16] on the solubility of bromellite (BeO) in $\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$ et $\text{H}_2\text{O}-\text{NaF}$ at 150–250 °C have shown that the molality of aqueous Be approximately increases as that of aqueous F (Fig. 3) and identified BeOHF^0 and $\text{Be}(\text{OH})_2\text{F}^-$ as the predominant Be-complexes. BeF_n^{2-n} ($n = 1$ to 4) are mi-

nor complexes, as demonstrated for the speciation of aluminium in such solutions [17]. From these data and realistic thermodynamic extrapolations, the HKF parameters (Helgeson–Kirkham Flowers, [7]) for BeOH^0 and $\text{Be}(\text{OH})_2\text{F}^-$ were calculated. The HKF parameters for Be^{2+} and $\text{Be}(\text{OH})_n^{2-n}$ are given by [14]. Because of the high ionic potential of Be^{2+} , the BeCl_n^{2-n} complexes can be neglected in solutions with $\Sigma \text{Cl} \leq 1$ m.

Using the thermodynamic data for beryl of [8], its solubility in equilibrium with the quartz-muscovite-K feldspar assemblage was calculated as a function of the molality of $\text{F}(\text{total})$ for 500 °C and 2 kbar (Fig. 3). The HCh software of Shvarov [15] was used for this calculation and the following ones. Similarly to bromellite, for $\Sigma \text{F} \geq 10^{-4}$ m, beryl solubility increases with increasing F concentration.

The Mananjary deposits exhibit an apparent correlation between emerald mineralization and crystallization of phlogopite with a varied X_{F} . Using the HCh software, fluid-mineral reactions and formation of metasomatic zoning according to the model of [9] can be simulated. This has been applied to the alteration of hornblende through infiltration of a fluid nearly equilibrated with a granitic mineralogy in the system Si–Al–Na–K–Ca–Mg–Be–O–H–F–Cl. Initial hornblende (Hb) was modelled by a tschermakite(Ts)–tremolite(Tr)–pargasite(Pa) solid solution, using the data of [10]. The infiltrating fluid contains 1 m ΣCl and 10^{-2} m ΣF and is in equilibrium with quartz (Q) and slightly undersaturated with respect to albite (Ab), K-feldspar and beryl (Bl). Because of the lack of thermodynamic data for the F-components in hornblende, phlogopite (Phl) was assumed to be the only F-bearing mineral.

Fig. 4 shows the simulated metasomatic column for a water/rock ratio (W/R) of 200. Fluid infiltration caused precipitation of a small quantity of phlogopite with $X_{\text{F}} = 0.08$ in the initial rock (Hb–Phl zone A). The successive zones are composed of the following minerals in addition of Hb and Phl: Bl (B); Bl–Q (C); Bl–Ab (D); Ab (E). Phlogopite with $X_{\text{F}} \leq 0.09$ occurs up to the two latest zones where X_{F} increases up to 0.6. During phlogopite crystallization, the content of hornblende decreases and its composition varies with increasing Pa, decreasing Ts and a slighter decrease of Tr, which reflects the actual observations.

The most important point in Fig. 4 is the clear correlation between the quantity of deposited beryl and that of fluor-phlogopite (F-phl). In the upstream direction, co-precipitation of increasing amounts of both minerals occurs in a large part of the metasomatic column. In the Bl–Ab zone D, one can notice a steep parallel increase of beryl and F-phl in the rock and $\text{F}(\text{aq})$ and $\text{Be}(\text{aq})$ in the fluid. Then, beryl deposition stopped because $\text{F}(\text{aq})$ concentration became too high.

The precise mechanism of beryl deposition at the A/B front (Fig. 4) is illustrated in Fig. 5. Fluid from zone B infiltrates zone A and reacts with hornblende to produce phlogopite and beryl. The chemical balances for the most interesting fluid and mineral components are schematically shown. Approximate coefficients for the overall balance equation can be deduced from such data: $1.9 \text{ Ts} + 1.1 \text{ Tr} + 0.7 \text{ K}(\text{aq}) + 0.15 \text{ Be}(\text{aq}) + 1.4 \text{ F}(\text{aq}) + \dots = 2.4 \text{ Pa} + 0.7 \text{ Phl} + 0.05 \text{ Bl} + \dots \pm \text{H}_2\text{O}$.

4. Discussion and conclusion

The present attempt at modelling the chemical processes involved in the formation of the Mananjary emerald deposits has to be deepened on the basis of more detailed petrographical and mineralogical data, including fluid inclusions. At the regional scale, it would be important to define the extent and controls of the fluorine anomalies and to compare with the south-eastern Madagascar where exceptional F-enrichments explain hydrothermal mobility of Th and Al and the formation of thorianite-bearing skarns and sapphire veins [12].

Thermodynamical extrapolations and simplifications affect the precision of the calculations, however, they probably do not call into question the main results. A major improvement could be taken into account when data on the F-end-members of hornblende components would be available.

The process of mineral deposition evidenced in this study – i.e., precipitation of a metal-bearing mineral due to co-precipitation of a mineral incorporating the ligand of the metal in aqueous complexes – is of major interest in metallogeny, as previously illustrated by several examples, such as co-precipitation of Be-minerals and fluorite [18] and sulphidation leading to precipitation of gold from Au–HS complexes. Thus, a good knowledge of metal speciation in solutions is a prerequisite in hydrothermal metallogeny.

1. Introduction

L'émeraude est un béryl ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) contenant du chrome (jusqu'à 2000 à 3000 ppm) ou du vanadium en remplacement de l'aluminium. Be et Cr sont des éléments qui se trouvent dans des milieux géologiques très différents : roches granitiques pour le premier, roches ultrabasiques ou schistes noirs pour le second. La formation des gisements d'émeraude implique donc le plus souvent un transport hydrothermal de Be pour déposer le béryl dans un milieu riche en Cr. De nombreuses études ont mis en évidence les grands traits de la géologie des gisements d'émeraude et ont donné des estimations des conditions P - T - X des processus mis en jeu (cf. références in [5] pour les gisements liés aux roches ultrabasiques). Les données acquises sur les gisements de la région de Mananjary (Est de Madagascar) permettent une approche plus précise des mécanismes de transport hydrothermal de Be et de dépôt de l'émeraude, lors de la réaction des fluides avec des roches ultrabasiques.

2. Géologie régionale

Les gisements se situent près du village de Kianjavato, à une cinquantaine de kilomètres à l'ouest de Mananjary. Ils se répartissent en deux ensembles, de part et d'autre de la route Fianarantsoa–Mananjary : gisements d'Ambatobakoly, au nord, et de Morafeno, au sud. D'après [13], les formations géologiques régionales sont probablement archéennes et composées d'un ensemble de gneiss, micaschistes et migmatites à intercalations d'amphibolites et de méta-ultrabasites (hornblendites, talcschistes, etc.). Le plissement et le métamorphisme sont rapportés à l'orogénèse panafricaine à 550–500 Ma. Un premier épisode de déformation D1 (aplatissement) a donné naissance à des plis couchés, déversés vers l'est et accompagnés d'une linéation d'éirement est–ouest; ces plis sont souvent replissés et affectés par des cisaillements tangentiels. Ces structures ont été déformées par un second épisode D2 de raccourcissement est–ouest en régime transpressif, qui se traduit par des plis verticaux nord–sud à axe horizontal, qui passent à des zones de cisaillement verticales. La mégazone de cisaillement nord–sud d'Ifanadiana–Angavo passe à 15 km à l'ouest des gisements [11]. Des répliques mineures de

ce cisaillement sont probables dans le domaine des gisements, mais elles n'ont pas été identifiées. De nombreux massifs de roches granitiques sont en fait des orthogneiss qui ont été impliqués dans les déformations D1 et D2. Par analogie avec des roches comparables situées plus au nord, il peut s'agir de termes du magmatisme à 800 Ma, récemment identifié à Madagascar [6], mais ce pourraient être aussi des granites syntectoniques de 550–500 Ma. En revanche, des veines de granites et pegmatites se rapportent indubitablement à ce dernier épisode.

Les données analytiques sur les minéraux de gneiss à biotite–hornblende–grenat et d'amphibolites à clinopyroxène, ainsi que la présence de gneiss à sillimanite \pm disthène fixent les conditions du métamorphisme régional à $P = 8 \pm 1$ kbar et $T = 700 \pm 30$ °C [2], valeurs confirmées par les isochores d'une famille d'inclusions fluides aqueuses. Ces conditions de pression relativement élevée laissent plausible l'interprétation de cette *unité* orientale du Précambrien de Madagascar comme zone de suture lors de la collision Inde–Afrique responsable de la formation du Gondwana-Est [4].

3. Les gisements d'émeraude

3.1. Structures

Des bancs lenticulaires, de puissance métrique, de hornblendites intercalés dans les gneiss régionaux ou au contact des orthogneiss granitiques sont transformés en roches à hornblende et phlogopite, qui passent à des phlogopitites [2]. L'émeraude est en liaison étroite avec les roches à phlogopite, qui résultent, sans aucun doute, de la réaction de fluides hydrothermaux sur les hornblendites (métasomatose d'infiltration). La Fig. 1 donne un exemple de la disposition des hornblendites et des roches à phlogopite. La transformation la plus intense se situe en bordure des bancs ultrabasiques et au contact de veines de quartz, qui sont elles-mêmes minéralisées. Mais la phlogopite se forme aussi en taches et en petites veines au sein des hornblendites. Par la méthode $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, Cheilletz et al. [3] ont daté la phlogopite à 490 ± 8 Ma, ce qui place la minéralisation à la fin de l'épisode panafricain, en liaison probable avec les veines de granites et pegmatites.

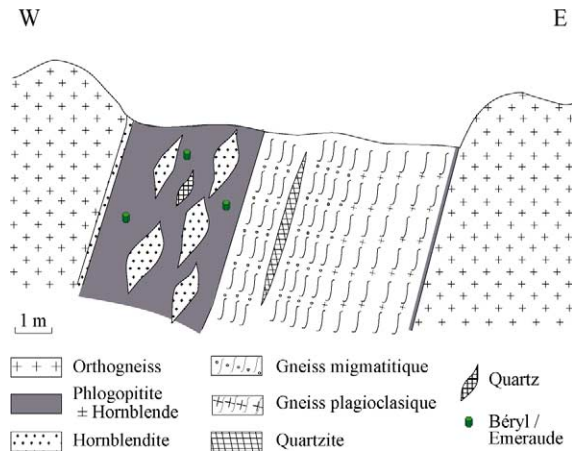


Fig. 1. Exemple de relations entre hornblendites et roches à phlogopite et émeraude (coupe dans le gisement d'Ambatomaneno, Morafeno).

Fig. 1. Alteration of hornblendites to phlogopite- and emerald-bearing rocks (cross-section through the Ambatomaneno deposit, Morafeno).

3.2. Pétrographie et minéralogie

Les hornblendites sont constituées essentiellement de hornblende magnésienne. Elles sont riches en chrome (autour de 3000 ppm) et contiennent de la magnétite à 20 % de chromite. Certaines roches contiennent de la cummingtonite, seule ou associée à la hornblende. La phlogopite se forme en remplacement de la hornblende ou occupe les interstices entre les cristaux d'amphibole. Les autres minéraux néoformés sont l'albite et le quartz. On observe aussi des talcschistes formés à partir des roches à cummingtonite. Le béryl se présente en cristaux souvent automorphes, non déformés, qui contiennent jusqu'à 2500 ppm de chrome.

La parenté entre hornblendites et roches à phlogopite est attestée par la présence de spinelles chromifères dans les roches métasomatiques et par la richesse en Cr de la phlogopite (environ 2500 ppm).

Les conditions $P-T$ de la métasomatose sont mal contraintes par les équilibres minéraux. L'étude microthermométrique des inclusions fluides montre la présence, dans des minéraux différents, de fluides probablement contemporains, l'un aqueux à 5–10 pds % equiv NaCl (dans le quartz), l'autre carbonique ($X_{CO_2} \geq 0,8$; dans le béryl), qui indiquent une pression de l'ordre de 2 kbar et une température supérieure

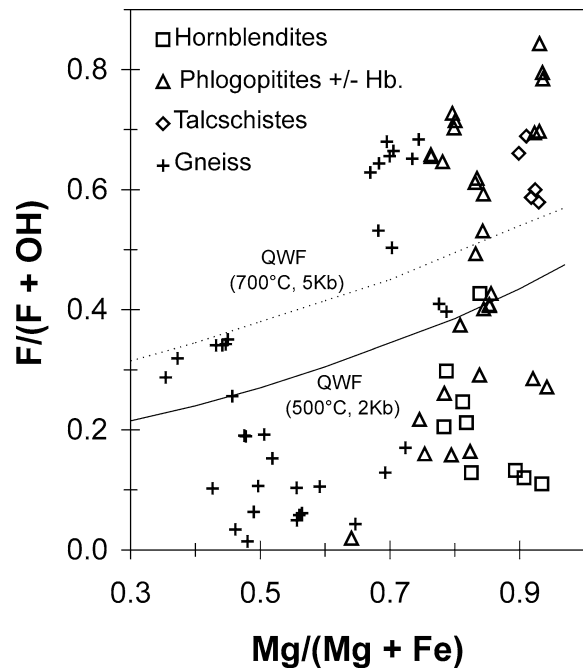


Fig. 2. Biotite et phlogopite des différentes roches dans un diagramme X_F vs X_{Mg} . Les courbes représentent la composition de micas à l'équilibre avec le tampon quartz-wollastonite-fluorine.

Fig. 2. Plot of X_F vs X_{Mg} in biotite and phlogopite from the different rocks. Compositions of micas in equilibrium with the quartz-wollastonite-fluorite buffer plot along the curves.

à 350 °C [2]. On est amené à retenir $T \sim 500$ °C et $P \sim 2$ kbar comme approximation raisonnable.

Les données analytiques sur les roches totales montrent que la métasomatose se traduit par un lessivage de Ca et un apport de K et Be, accompagnés de Rb et Cs. Al a été régulièrement introduit dans les roches, alors que Si l'a été dans les termes ultimes à phlogopite, quartz et béryl. Mg, Fe et Ti semblent avoir été, avec Cr et Ni, les éléments les plus inertes lors de ces transformations.

Les minéraux hydroxylés néoformés sont caractérisés par des concentrations en fluor variables, mais souvent très élevées. La Fig. 2 montre $X_F = F/(F + OH + Cl)$ en fonction de $Mg/(Mg + Fe)$ pour les biotites et phlogopites de l'ensemble des gisements. Les valeurs de X_F se situent entre 0,1 et 0,5 à Morafeno et s'élèvent jusqu'à 0,8 à Ambodibakoly. Dans ce dernier gisement, le talc est exceptionnellement riche en F ($X_F = 0,6$ comparé à 0,45, valeur maximale connue jusqu'ici dans le talc naturel d'après [1], alors que la

substitution totale de OH par F est possible dans ce minéral). À titre de référence, on a reporté sur la Fig. 2, pour les conditions P – T de la métasomatose et du métamorphisme régional, les courbes représentatives de la composition de la biotite pour une activité de HF en solution fixée par le tampon quartz–wollastonite–fluorine (QWF), calculées d’après [19]. On voit que les valeurs de X_F des phlogopites métasomatiques sont pour une grande part au-dessus de ce tampon, alors que celles des biotites des gneiss sont essentiellement en dessous. Pour $T = 500$ °C et $P = 2$ kbar, la composition des phlogopites indique que la concentration de HF en solution a été de l’ordre de 10^{-3} m (20 ppm) pour $X_F = 0,15$ et de 10^{-2} m (275 ppm) pour $X_F = 0,7$. Ces concentrations atteignent 380 ppm et de nombreuses valeurs intermédiaires sont autour de 60 à 100 ppm.

Alors que F paraît avoir été apporté au cours de la métasomatose, on observe dans la hornblende des valeurs de X_F analogues et étroitement corrélées à celles de la phlogopite, suggérant un équilibre apparent entre ces deux minéraux. Par ailleurs, on remarque que les proportions des constituants de la hornblende des roches à phlogopite sont différentes de celles des hornblendites pures : moins de tschermakite et richtérite, plus de pargasite, alors que la trémolite varie peu. Sans qu’on ait pu le vérifier par la présence de zonalités, il semble que les amphiboles ont recristallisé lors de leur transformation et que la phlogopite et le béryl se sont formés à partir du composant tschermakite de la hornblende. Le bilan d’une telle réaction a été contrôlé par la comparaison des compositions chimiques des deux types de roches.

4. Modalités du transport de Be en solution et du dépôt du béryl

Les observations minéralogiques et géochimiques définissent les grands traits des modalités de formation des gisements d’émeraude : des fluides porteurs de K, F et Be ont réagi sur des hornblendites riches en Cr pour les transformer en phlogopites minéralisées en émeraude. Nous allons maintenant tenter de déterminer les mécanismes expliquant le transport de Be en solution et la précipitation du béryl. Nous admettrons $T = 500$ °C pour $P = 2$ kbar et nous considérerons

que le fluide métasomatique est aqueux, à $\Sigma C1 = 1$ m (5,5 % pds NaCl).

4.1. Solubilité des minéraux du béryllium dans les solutions fluorées

D’un point de vue théorique, on peut prévoir la formation aisée de complexes fluorés du béryllium dans les solutions hydrothermales. En effet, Be^{2+} est de très petite taille et son potentiel ionique (charge/rayon) est aussi élevé que celui d’ions, comme Al^{3+} ou Zr^{4+} , qui présentent une forte affinité pour le fluor. Des mesures expérimentales démontrent effectivement que la solubilité des minéraux de Be croît avec la concentration du fluor en solution. Les mesures de la solubilité de la bromellite (BeO) à 150–250 °C dans H_2O –HF et H_2O –NaF [16] montrent que la concentration de Be en solution croît approximativement comme celle du fluor (Fig. 3), ce qui indique que des complexes à rapport Be/F = 1 tels que $BeOHf^0$ (pH bas et neutres) et $Be(OH)_2F^-$ (pH élevés) sont prédominants. En particulier, les espèces BeF_n^{2-n} ($n = 1$ à 4) sont très subordonnées, comme c’est le cas pour la spéciation de l’aluminium dans les solutions fluorées [17].

À partir de ces résultats expérimentaux et d’estimations approximatives des variations des enthalpies libres avec la pression, on peut calculer les valeurs des paramètres HKF (Helgeson–Kirkham–Flowers [7]) pour $BeOHf^0$ et $Be(OH)_2F^-$. Les paramètres HKF pour Be^{2+} et $Be(OH)_n^{2-n}$ sont donnés par [14]. Comme pour les autres ions à potentiel ionique élevé, les espèces chlorurées de formule $BeCl_n^{2-n}$ sont négligeables dans les solutions à concentration en chlore faible ou modérée ($\Sigma C1 \leq 1$ m).

Connaissant les grandeurs thermodynamiques des principaux ions et complexes aqueux, celles sur le béryl [8] et celles sur les minéraux communs, la solubilité du béryl peut être calculée à haute pression et haute température dans une solution à l’équilibre avec différents assemblages. À titre d’exemple, la Fig. 3 montre la solubilité du béryl en fonction de la molalité de F(total) dans une solution aqueuse contenant 1 m $\Sigma C1$, à l’équilibre avec l’assemblage quartz–muscovite–feldspath K pour $T = 500$ °C et $P = 2$ kbar. Ce calcul et les suivants sont effectués à l’aide du logiciel HCh de Shvarov [15] qui permet de calculer la composition d’un fluide à l’équilibre avec un assemblage minéral pour $T = 25$ –1000 °C

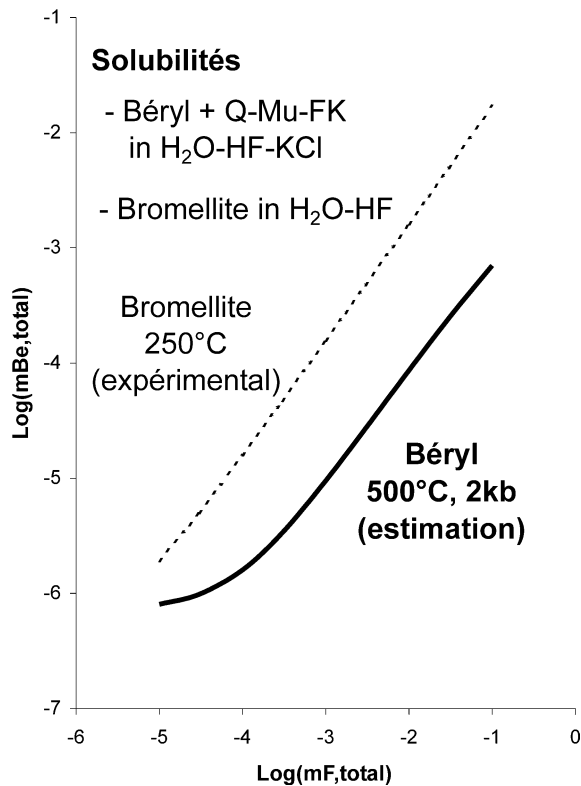


Fig. 3. Solubilité de la bromellite (250 °C) et du béryl (500 °C, 2 kbar) en fonction de la molalité du fluor (total) dans la solution.

Fig. 3. Bromellite (250 °C) and beryl (500 °C, 2 kbar) solubility as a function of (total) fluorine molality in the solution.

et $P = 1\text{--}5000$ bar. On voit que la croissance de la solubilité du béryl avec la concentration en fluor pour $\Sigma F \geq 10^{-4}$ m est comparable à celle donnée par les mesures expérimentales de la solubilité de la bromellite à 250 °C. Quelle que soit l'imprécision sur les valeurs absolues de la solubilité du béryl et sur la pente de la courbe de la Fig. 3, il semble bien établi que cette solubilité croît fortement avec la concentration en fluor.

4.2. Modèle de précipitation du béryl et de formation des zonalités

Dans les gisements de Mananjary, il existe apparemment une relation nette entre la précipitation du béryl et celle d'une phlogopite plus ou moins riche en fluor. Il faut donc chercher à établir un modèle de réactions métasomatiques qui explique cette relation

et précise le mécanisme de dépôt du béryl. Le logiciel HCh permet de simuler les réactions entre fluides et minéraux suivant le modèle de Korzhinskii [9]. Selon ce modèle, un fluide de composition donnée infiltre une colonne de roche avec laquelle il est en déséquilibre. Les réactions entre le fluide et les minéraux conduisent à la formation d'une colonne métasomatique constituée d'une succession de zones minérales aux limites nettes, dont les compositions sont déterminées par les conditions initiales. Ce modèle a été appliqué à la transformation d'une hornblende lors de l'infiltration d'un fluide fluoré proche de l'équilibre avec les minéraux des granites et pegmatites. Le système considéré est Si–Al–Na–K–Ca–Mg–Be–O–H–F–Cl. Compte tenu des observations minéralogiques et des contraintes sur la disponibilité des données thermodynamiques des minéraux, on a choisi comme hornblende (Hb) initiale une solution solide équimolaire tschermakite(Ts)–trémolite(Tr)–pargasite(Pa) en utilisant les données de [10]. La solution aqueuse infiltrante est chlorurée ($\Sigma Cl = 1$ m) et fluorée ($\Sigma F = 10^{-2}$ m) et est à l'équilibre avec le quartz (Q) et légèrement sous-saturée en albite (Ab), feldspath potassique et béryl (Bl) (activités respectives de 0,9, 0,7 et 0,5). On a admis que le fluor n'entraîne que dans la solution solide de la phlogopite (Phl), car les données thermodynamiques sont insuffisantes pour prendre en compte son incorporation dans l'amphibole.

La Fig. 4 montre, comme résultat de cette simulation, la structure de la colonne métasomatique pour un rapport eau/roche (W/R pondéral) de 200. En abscisse, la colonne métasomatique est graduée en nombre de pas (*steps*), cellules sans dimensions où se produisent les réactions fluide–minéraux. En ordonnée, on a reporté, suivant une échelle logarithmique des nombres de moles (m_i), dans le système eau–roche : le nombre de moles des différents minéraux dans la roche (par exemple, une mole d'albite équivaut à 262 g) et les molalités des espèces en solution dans le fluide à l'équilibre avec la roche. Sur le même axe, on a indiqué la fraction molaire du pôle fluoré de la phlogopite (X_i , suivant une échelle arithmétique entre 0 et 1). L'infiltration du fluide entraîne la précipitation d'une petite quantité (2×10^{-6} mol) de phlogopite à $X_F = 0,08$ dans la roche initiale (zone A, Hb–Phl). À partir de celle-ci se forment des zones successives, composées des minéraux suivants, en plus de Hb et Phl : B à Bl ; C à Bl + Q ; D à Bl + Ab ;

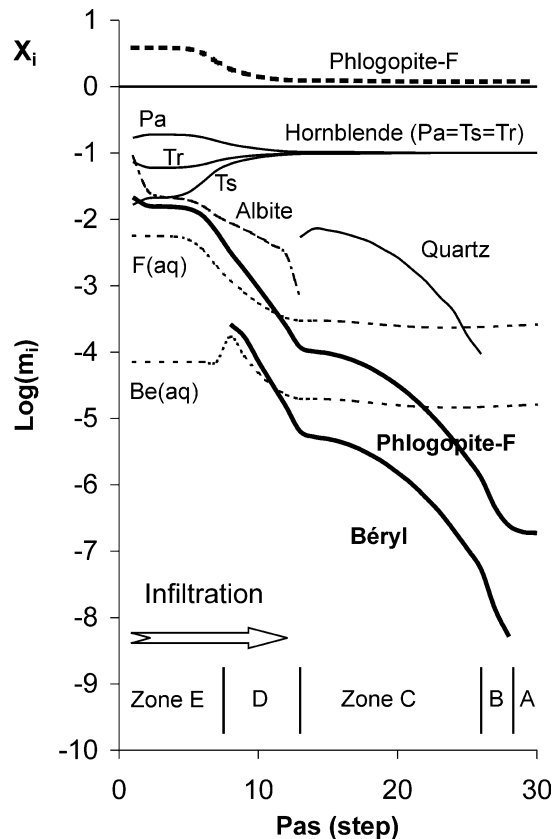


Fig. 4. Structure de la colonne métasomatique produite par la réaction d'un fluide infiltrant fluoré sur une hornblendite. La figure représente le nombre de moles (échelle logarithmique) de minéraux (traits pleins) et la molalité de Be et F aqueux (tirets) en fonction de la position dans la colonne de roche, divisée en pas (steps) de 1 à 30, de la zone d'infiltration (E) à la roche initiale (A). Les valeurs de $X_{(\text{phlogopite-F})}$ entre 0 et 1 sont reportées selon une échelle arithmétique. Calculs pour 500 °C et 2 kbar. Structure pour un rapport pondéral eau/roche (W/R) de 200. Pa : pargasite ; Tr : trémolite ; Ts : tschermakite. Voir aussi le texte.

Fig. 4. Structure of the metasomatic column resulting from reaction of a fluoride-rich fluid with a hornblendite. This figure shows the number of moles (logarithmic scale) of minerals (full lines), and the molality of total aqueous Be and F (dashed lines) as a function of the position along the metasomatic column from the zone of infiltration E to the initial rock A (divided in steps numbered 1 to 30). Scale for $X_{(\text{phlogopite-F})}$ is arithmetic between 0 and 1. Calculations were done for 500 °C and 2 kbar, structure for $W/R = 200$. Pa : pargasite; Tr : tremolite; Ts : tschermakite. See text.

E à Ab. Corrélée à la concentration de F(aq), la composition de la phlogopite reste à $X_F \leq 0,09$ jusqu'aux deux dernières zones où X_F croît jusqu'à environ 0,6, valeur qui se rapproche de $X_F = 0,78$, calculée pour

l'équilibre avec la solution infiltrante. La formation de la phlogopite s'accompagne d'une diminution de la hornblende totale et d'un changement de sa composition : décroissance de Ts compensée par une croissance du même ordre de Pa ; décroissance moins importante de Tr. Ces variations sont conformes qualitativement à celles effectivement observées.

Le point le plus important mis en évidence dans la Fig. 4 est la corrélation très nette entre la quantité de béryl précipité et celle de phlogopite fluorée (phl-F). À partir de la roche initiale, le béryl commence à se former lorsque la co-précipitation de phl-F a dépassé un certain seuil. En allant vers l'amont du flux d'infiltration, la co-précipitation de quantités croissantes des deux minéraux se produit sur une grande partie de la colonne métasomatique. Dans la zone D, on observe une forte augmentation parallèle du béryl et de phl-F dans la roche et de F(aq) et Be(aq) dans le fluide à l'équilibre. Puis le dépôt de béryl s'interrompt brusquement, parce que la concentration en F(aq) est devenue trop élevée (il est dissous au front entre les zones D et E).

Le mécanisme de précipitation du béryl au front entre les zones A et B est schématiquement illustré dans la Fig. 5. Le fluide issu de la zone B qui est à l'équilibre avec le béryl pénètre dans la zone A et réagit avec la hornblende pour former de la phlogopite et du béryl. Le bilan de cette réaction est indiqué en nombre total de moles des espèces aqueuses perdues par le fluide pour un élément donné (les gains du fluide en Ca, Mg et Si ne sont pas montrés) et en nombre de moles de minéral ou composant minéral gagnées ou perdues par la roche. On voit notamment que le fluor et le béryllium perdus par le fluide se retrouvent dans la roche, respectivement comme phlogopite-F précipitée (noter qu'une mole de phlogopite-F contient 2 mol de F) et comme béryl (3 mol de Be dans 1 mol de béryl). La perte de fluor entraîne une sursaturation du fluide en béryl, qui précipite avec la phlogopite-F. On note aussi la variation de la composition de la hornblende avec une augmentation du composant pargasite (égale à la perte en sodium du fluide) et une diminution de la tschermakite et de la trémolite. On peut également déduire de ces données les coefficients de la réaction bilan de formation du béryl qui s'écrit approximativement : $1,9 \text{ Ts} + 1,1 \text{ Tr} + 0,7\text{K(aq)} + 0,15\text{Be(aq)} + 1,4\text{F(aq)} + \dots = 2,4 \text{ Pa} + 0,7 \text{ Phl} + 0,05 \text{ Bl} + \dots \pm \text{H}_2\text{O}$. On vérifie que

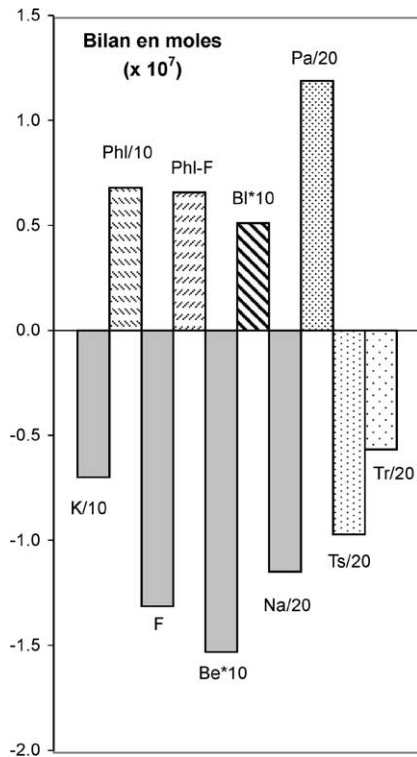


Fig. 5. Bilan de la réaction de précipitation du béryl au front entre les zones B et A de la Fig. 4. L'axe des ordonnées indique, pour chaque composant aqueux (en grisé) ou minéral (trames), le nombre de moles ($\times 10^7$) gagnées (valeurs > 0) ou perdues (< 0) par le fluide ou la roche. Certaines valeurs ont été multipliées par 10 ou divisées par 10 ou 20. Abréviations comme dans la Fig. 4 et BI : béryl, Phl : phlogopite, Phl-F : phlogopite fluorée. Voir aussi le texte.

Fig. 5. Chemical balances for the reaction depositing beryl at the front between zones B and A from Fig. 4. For a given aqueous (grey-coloured) or mineral (different patterns) component graduation shows the number of moles ($\times 10^7$) gained (positive values) or lost (negative values) by the fluid or the rock. Some values were multiplied by 10 or divided by 10 or 20. Abbreviations as in Fig. 4 and BI: beryl, Phl: phlogopite, Phl-F: fluor-phlogopite. See text.

ce bilan s'accompagne d'une diminution du volume des minéraux, ce qui est un facteur favorable pour la progression de la métasomatose.

5. Discussion et conclusion

Les gisements de la région de Mananjary offrent des perspectives très intéressantes pour mieux comprendre les modalités de formation des gisements

d'émeraude liés à la métasomatose de roches ultrabasiques. Cette approche demande à être approfondie par des observations pétrographiques et minéralogiques complémentaires. Il sera notamment indispensable d'étudier avec précision un plus grand nombre de lignées métasomatiques pour vérifier l'évolution de la composition de la hornblende au cours des réactions fluides-minéraux, comme pour caractériser d'autres zonalités, en particulier celles qui conduisent à des roches à talc. Par ailleurs, une étude plus détaillée des inclusions fluides devrait permettre de mieux définir les propriétés physiques et chimiques des fluides mis en jeu et de contraindre plus étroitement les conditions $P-T-X$ de la métasomatose.

Au plan de la métallogénie régionale, il sera important de s'attacher à définir l'extension et les contrôles des enrichissements en fluor qui, comme on l'a vu, jouent un rôle essentiel dans la formation de la minéralisation. De ce point de vue, la région de Mananjary rappelle celle du Sud-Est de l'île, où des anomalies exceptionnelles en fluor expliquent la mobilité hydrothermale du thorium et de l'aluminium à l'origine de skarns à thorianite et de veines à saphir [12].

Le modèle proposé repose sur un certain nombre d'extrapolations et de simplifications thermodynamiques qui limitent la précision des résultats, mais ne remettent pas en cause leurs grandes lignes. Les progrès attendus sur la thermodynamique des espèces du béryllium en solution ne devraient pas modifier fondamentalement les idées actuelles sur le rôle primordial des complexes fluorés. En revanche, la disponibilité de données sur les pôles fluorés des constituants des amphiboles permettrait de prendre en compte des compositions plus réalistes de la hornblende et les résultats de la modélisation pourraient en être notablement affectés.

D'une manière générale, le processus de précipitation minérale illustré par le présent travail revêt une importance majeure en métallogénie. Une solution transportant des métaux sous la forme de complexes métal-ligand réagit avec des roches et précipite un minéral contenant le ligand, ce qui entraîne un abaissement de sa concentration en solution et par conséquent la précipitation d'un minéral du métal. Ce processus a déjà été proposé pour le dépôt de minéraux du béryllium consécutif à celui de la fluorine [18]. Il est probablement efficace dans de nombreux autres cas, en particulier pour la précipitation de l'or, transporté comme

complexe AuHS⁰ et dont la précipitation peut être entraînée par des réactions de sulfuration. Démontrer un tel processus exige en premier lieu une bonne connaissance de la spéciation des métaux en solution.

Remerciements

Les auteurs remercient M. Jeannot Andrianjafy, PDG de la société Quartz, pour les facilités accordées pour l'étude des gisements et son accueil à Morafeno. Les commentaires très constructifs de Clairette Ramboz et d'un relecteur anonyme ont été vivement appréciés. Les corrections de Stefano Salvi ont permis d'améliorer la version anglaise.

Références

- [1] H.J. Abercrombie, G.B. Skippen, D.D. Marchal, F–OH substitution in natural tremolite, talc and phlogopite, *Contrib. Mineral. Petrol.* 97 (1987) 305–312.
- [2] Chan Peng C., *Pétrographie, minéralogie et modalités de formation des gisements d'émeraude de la région de Mananjary, Est de Madagascar*, Thèse, université Paul-Sabatier, Toulouse, 2003, 152 p.
- [3] A. Cheilletz, B. Sabot, P. Marchand, P. De Donato, B. Taylor, D. Archibald, O. Barres, J. Andrianjafy, Emerald deposits in Madagascar: two different types for one mineralising event, *EUG 2001, Abstract volume*, 2001 p. 547.
- [4] A.S. Collins, B.F. Windley, The tectonic evolution of central and northern Madagascar and its place in the final assembly of Gondwana, *J. Geol.* 110 (2002) 325–339.
- [5] G. Giuliani, A. Cheilletz, J.L. Zimmermann, A.M. Ribeiro-Althoff, C. France-Lanord, G. Féraud, Les gisements d'émeraude du Brésil : genèse et typologie, *Chron. Rech. Min.* 526 (1997) 17–61.
- [6] M.J. Handke, R.D. Tucker, L.D. Ashwal, Neoproterozoic continental arc magmatism in west-central Madagascar, *Geology* 27 (1999) 351–354.
- [7] H.C. Helgeson, D.H. Kirkham, G.C. Flowers, Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. IV Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients and apparent molal and standard and relative molal properties to 600 °C and 5 kbar, *Amer. J. Sci.* 281 (1981) 1241–1516.
- [8] B.S. Hemingway, M.D. Barton, R.T. Robie, H.T. Haselton, Heat capacities and thermodynamic functions for beryl, phenakite, euclase, bertrandite and chrysoberyl, *Amer. Mineral.* 71 (1986) 557–568.
- [9] D.S. Korzhinskii, *Theory of Metasomatic Zoning*, Oxford Clarendon Press, New York, 1970, p. 162.
- [10] U.K. Mäder, J.A. Percival, R.G. Berman, Thermobarometry of garnet–clinopyroxene–hornblende granulites from the Kapuskasing structural zone, *Canad. J. Earth Sci.* 31 (1994) 1134–1145.
- [11] J.-E. Martelat, J.-M. Lardeaux, C. Nicollet, R. Rakotondrazafy, Strain pattern and Late Precambrian deformation history in southern Madagascar, *Precambrian Res.* 102 (2000) 1–20.
- [12] B. Moine, A. Ramambazafy, M. Rakotondrazafy, B. Ravololomandrinarivo, M. Cuney, P. de Parseval, The rôle of fluor-rich fluids in the formation of the thorianite and sapphire deposits from SE Madagascar, *Mineral. Mag.* A 62 (1998) 999–1000.
- [13] M. Rantoanina, Carte géologique au 1:100 000 des feuilles Kianjavato, Antsenavolo et Mananjary, Service géologique de Madagascar, Antananarivo, 1958.
- [14] E.L. Shock, D.S. Sassani, M. Willis, D.A. Sverjensky, Inorganic species in geologic fluids: correlations among standard partial molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes, *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (1997) 907–950.
- [15] Y. Shvarov, E. Bastrakov, HCh: a software package for geochemical equilibrium modeling. User's Guide. Australian Geological Survey Organization AGSO Record 1999/25, 1999.
- [16] G.I. Soboleva, I.A. Tugarinov, N.S. Golitsina, I.L. Khodakovskiy, The behavior of beryllium in fluorine-bearing hydrothermal solutions at 150–250 °C, *Geokhimiya* 6 (1984) 812–822, *Geochem. Int.* (1984) 20–30.
- [17] B. Tagirov, J. Schott, J.-C. Harrichourry, S. Salvi, Experimental study of aluminium speciation in fluoride-rich supercritical fluids, *Geochim. Cosmochim. Acta* 66 (2002) 2013–2024.
- [18] S.A. Wood, Theoretical prediction of speciation and solubility of beryllium in hydrothermal solution to 300 °C at saturated vapor pressure: application to bertrandite/phenakite deposits, *Ore Geol. Rev.* 7 (1992) 249–278.
- [19] C. Zhu, D.A. Sverjensky, F–Cl–OH partitioning between biotite and apatite, *Geochim. Cosmochim. Acta* 56 (1992) 3435–3467.