



ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Geoscience 336 (2004) 1245–1253



COMPTES RENDUS

GEOSCIENCE

<http://france.elsevier.com/direct/CRAS2A/>

Géomatériaux (Minéralogie)

## L'aspidolite fluorée : rôle des évaporites dans la genèse du rubis des marbres de Nangimali (Azad-Kashmir, Pakistan)

Virginie Garnier<sup>a</sup>, Daniel Ohnenstetter<sup>a,\*</sup>, Gaston Giuliani<sup>b,a</sup>

<sup>a</sup> Centre de recherches pétrographiques et géochimiques, Centre national de la recherche scientifique, 15, rue Notre-Dame-des-Pauvres, BP 20, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France

<sup>b</sup> URA 154, département « Milieux et Environnement », Institut de recherche pour le développement, 13, rue La Fayette, 75480 Paris cedex 10, France

Reçu le 19 janvier 2004 ; accepté après révision le 29 juin 2004

Disponible sur Internet le 15 septembre 2004

Présenté par Zdenek Johan

### Résumé

Dans les marbres à rubis de Nangimali, dans l'Azad-Kashmir au Pakistan, on a découvert des intercroissances de plusieurs micas : aspidolite (phlogopite sodique), de phlogopite et de paragonite. Les deux phlogopites, intimement liées et coexistant avec la paragonite, sont enrichies en fluor, contrairement aux phengites et paragonites. L'aspidolite enrichie en fluor est décrite pour la première fois. La phengite peut être, soit associée à la phlogopite, soit isolée. La présence d'aspidolite dans les marbres à rubis, ainsi que d'autres arguments comme les inclusions solides à sels et la présence d'anhydrite, suggèrent l'implication d'évaporites pour la genèse des corindons gemmes. *Pour citer cet article : V. Garnier et al., C. R. Geoscience 336 (2004).*

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

### Abstract

**Fluor-rich aspidolite: a witness of evaporite implication in the genesis of ruby Nangimali (Azad-Kashmir, Pakistan) marbles.** Ruby-bearing marbles from Nangimali, in the Azad-Kashmir, Pakistan, contain, besides phengite, different mica intergrowths: paragonite, phlogopite and aspidolite (sodium phlogopite). Both phlogopites, intimately linked and coexisting with paragonite, are fluorine rich, contrary to phengite and paragonite. F-enriched aspidolite is described for the first time. Phengite is either associated with phlogopite or could be isolated. The presence of aspidolite in the ruby-bearing marbles, together with other arguments such as salt solid inclusions and presence of anhydrite, suggest the implication of evaporites in the genesis of gem corundums. *To cite this article: V. Garnier et al., C. R. Geoscience 336 (2004).*

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

*Mots-clés :* aspidolite (phlogopite sodique) ; phlogopite ; paragonite ; phengite ; évaporites ; marbres à rubis ; Nangimali ; Pakistan

*Keywords :* aspidolite (sodium phlogopite) ; phlogopite ; paragonite ; phengite ; evaporites ; ruby-bearing marble ; Nangimali ; Pakistan

\* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : [dohnen@crpg.cnrs-nancy.fr](mailto:dohnen@crpg.cnrs-nancy.fr) (D. Ohnenstetter).

## Abridged English version

### 1. Introduction

In ruby from Nangimali, in Azad-Kashmir, Pakistan, as well in ruby from Luc Yen, North of Vietnam, fluid inclusion studies show the presence of CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>S–COS–S<sub>8</sub>–AlO(OH)-bearing fluids resulting from thermo-reduction of evaporitic sulphates [8]. In the ruby-bearing marbles from Nangimali, in Azad-Kashmir, Pakistan, ruby coexists with dioctahedral – phengite and paragonite – and trioctahedral micas – phlogopite and aspidolite (sodium phlogopite) –, together with carbonates, Mg-chlorite, amphibole, rutile.

### 2. Geological setting

The ruby deposit of Nangimali is located in the southern part of the Nanga Parbat massif in the Neelum valley [19]. The first ruby discovery was made in a placer in 1979, and the in-situ mineralisation exploited in the Nangimali mine was found in 1994 [19]. The rock succession in the Nanga Parbat area comprises, from bottom to top: (i) basement granulitic gneisses and migmatites; (ii) a sedimentary cover, Precambrian to Permo-Triassic in age, included in the uppermost unit, where ruby-bearing marble occurs [19,20,26]. These rocks underwent upper amphibolite to lower granulite facies metamorphism [5,24] with pressure up to 6–7 kbar and temperatures between 630–645 °C, estimated by carbon–oxygen isotopic thermometry [5,26]. The minimal pressure, estimated by the phengitic substitution of the white micas, buffered by the phlogopite + chlorite assemblage (Table 1), is about 7 kbar [21]. Phlogopite, genetically associated with ruby, gave an Ar–Ar age between 15.3 and 17.2 Ma [26], corresponding to the Himalayan tectonometamorphic event.

### 3. Petrography and mineralogy of the Nangimali ruby-bearing marbles

The Nangimali ruby deposits occur in horizontal layers within the yellow-to-grey marbles of the uppermost unit or in micro-shear zones with carbonates ± pyrite ± phlogopite ± rutile ± amphibole ± tourmaline ± graphite. N1 sample from the Nangimali mine presents a coarse-grained serrated and foliated texture,

formed by calcite and dolomite, with amphibole and mica underlying the foliation. Mg-chlorite (sherdanite and chlinochlore) occurs as a late crystallising phase surrounding pargasite and phengite. Corundum occurs within micas and chlorites aggregates.

### 4. Intergrowth of aspidolite, phlogopite, and paragonite

A microprobe scan (Fig. 1A) crosscuts the phlogopite–aspidolite–paragonite intergrowths (Table 1). On the BSE image, aspidolite, and paragonite are dark grey, whereas phlogopite is brighter (Fig. 1B). On X-ray maps, K (Fig. 1C) and Na (Fig. 1C) distributions outline the chemical difference between the coexisting micas. The interlayer site is occupied up to 1.5 apfu (Fig. 2A and B) and the K–Na solid solution between phlogopite and aspidolite (Fig. 2A and C) is complete [27]. Dioctahedral micas (phengite and paragonite) show a low F content, whereas the trioctahedral micas, i.e. phlogopite and aspidolite, are considerably enriched in F (Fig. 2B and D).

### 5. Discussion and concluding remarks

F-bearing aspidolite is described here for the first time. As a rock-forming mineral, aspidolite is rarely described in the literature [4,31], except when occurring as solid inclusion in chromites from ophiolites [1,10–12,18,27,35] and stratiform complexes [9,17]. Only five occurrences have been described in marbles: (i) Zillertal, Austria [15]; (ii) dolomites from Sri Lanka [5]; (iii) marbles from Val Malenco [25]; (iv) dolomite associated to Triassic evaporitic greenschist series in Algeria [31]; (v) the present occurrence in marbles from Nangimali. The nature of the fluids inclusions is different; in chromites, they are low-salinity aqueous fluids [10–12], Cl is the principal mineralising agent [32]. On the contrary, fluids in marbles are hypersaline brines with F as the mineralising agent [5,8]. In dolomitic marbles, the presence of aspidolite and anhydrite [5], together with hypersaline fluids [8] implies the presence of evaporites for the genetic formation of ruby in the marble.

## 1. Introduction

Dans les rubis de Nangimali, au Pakistan, comme dans les rubis de Luc Yen, dans le Nord du Viêt-nam, des inclusions fluides à  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{S--COS--S}_8\text{--AlO(OH)}$  proviennent de la thermo-réduction de sulfates d'origine évaporitique [8]. Ceci est confirmé par la présence d'anhydrite et de sels en inclusions dans ces rubis, ainsi que par les compositions isotopiques du bore des tourmalines et du soufre de la pyrite et de l'anhydrite [5]. Dans les marbres à rubis de Nangimali, on a pu observer la coexistence de deux micas dioctaédriques – muscovite s.l. (phengite) et paragonite – et de deux micas trioctaédriques – phlogopite et aspidolite (phlogopite sodique). L'aspidolite enrichie en fluor, identifiée ici pour la première fois, est rarement décrite comme une phase constitutive des roches [4, 31]. Cette phase fut identifiée au XIX<sup>e</sup> siècle dans le Zillertal, en Autriche, par von Kobell [15], qui l'avait dénommée *Aspidolith*. Ce terme est tombé en désuétude et a été remplacé par « phlogopite sodique » (sodium phlogopite) dans la littérature [4,31]. Le nom de ce minéral a cependant été réhabilité récemment par le *Mica-Subcommittee*, approuvé par la *Commission on New Minerals and Mineral Names of the International Mineralogical Association* [29].

## 2. Contexte géologique

Les gisements de rubis de l'Azad-Kashmir se situent dans les régions de Shonter et Kalejander dans la vallée de Neelum, dans la partie septentrionale du massif de Nanga Parbat, terminaison nord-occidentale de la chaîne himalayenne. Ce massif représente une demi-fenêtre du socle continental indien et de sa couverture sédimentaire ; il est limité, à l'ouest, à l'est et au nord, par l'arc crétacé du Kohistan-Ladakh et, au sud, par la zone de cisaillement de Rupal. Les premiers rubis ont été découverts en 1979 dans des placers ; le niveau minéralisé a été identifié en 1994 dans la vallée de Neelum. L'unité lithostratigraphique des marbres à corindons a été bien définie par la société minière pakistanaise Azad-Kashmir Mineral and Industrial Development Corporation [19]. Elle appartient à l'unité supérieure de la couverture himalayenne qui se serait déposée sur le socle de Bhurjanwali du Précambrien au Permo-Trias [19,20,26]. Les roches ont été méta-

morphisées dans le faciès amphibolite supérieur, dans des conditions voisines de celles régnant dans la vallée de Hunza [5,24], soit avec des pressions maximales de 6 à 7 kbar et des températures pouvant atteindre 630–645 °C, valeurs déterminées à partir du thermomètre isotopique graphite–calcite [5,26]. Bien qu'en l'absence de quartz, le taux de substitution phengitique des micas blancs, tamponné par l'assemblage phlogopite–chlorite (Tableau 1) indique une pression minimale d'environ 7 kbar [21], les phlogopites associées génétiquement aux rubis donnent des âges Ar–Ar de 15,3 à 17,2 Ma [26], donc contemporains de l'événement himalayen.

## 3. Pétrographie et minéralogie des marbres à rubis de Nangimali

Les minéralisations à rubis apparaissent dans des marbres jaunes à gris appartenant à la formation Nangimali. Le rubis est, soit disséminé dans le marbre, soit contenu dans des fentes de tension reliées au développement de micro-zones de cisaillement. La paragenèse à rubis est composée de carbonates ± pyrite ± phlogopite ± rutile ± amphibole ± tourmaline ± graphite. L'échantillon N1 de la mine de Nangimali est un marbre qui présente une texture grenue sériée à gros grains de calcite et dolomite (jusqu'à 4 mm), les amphiboles et micas (2 mm) soulignant la foliation. Soit la chlorite est une phase tardive en altération des amphiboles et des micas, soit elle peut également se trouver en intercroissance avec des phlogopites et des phengites. Le corindon est associé aux micas et chlorites. Du rutile brun–jaune et de la pyrite complètent la paragenèse. Les analyses des principales phases ont été effectuées sur les microsondes Cameca SX 50 et SX 100 du service commun de l'université Nancy-1, avec des standards naturels et synthétiques, une tension d'accélération de 15 kV, un courant échantillon de 10 nA, des temps de comptage de 10 s pour les éléments majeurs, 20 s pour les éléments mineurs et 30 s pour les halogènes (cf. [5] pour le détail des conditions analytiques). Le programme de correction utilisé est le programme PAP [28], dont les sondes Cameca sont équipées. Les carbonates sont de la dolomite ( $\text{Mg}_{0,488}\text{Ca}_{0,512}\text{CO}_3$ ) et de la calcite magnésienne (jusqu'à 4 % de MgO, soit  $\text{Mg}_{0,046}\text{Ca}_{0,953}\text{CO}_3$ ). Les amphiboles sont des parga-

Tableau 1  
Analyses représentatives des micas d'un marbre à rubis de Nangimali

Table 1  
Representative analyses of Nangimali micas

	Traversée dans les micas coexistants, les points correspondent à ceux reportés sur la Fig. 1											
	Phengite 1–7	Phlogopite 5–1	Aspidolite 6–7	Phlogopite 1	Phlogopite 6	Phlogopite 8	Aspidolite 18	Aspidolite 20	Phlogopite 24	Phlogopite 28	Paragonite 30	Phlogopite 36
SiO <sub>2</sub>	49,40	41,25	42,10	41,47	41,20	40,40	42,83	42,80	44,06	42,55	47,59	45,76
TiO <sub>2</sub>	0,29	0,33	0,53	0,44	0,45	0,45	0,47	0,52	0,45	0,42	0,33	0,46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,56	17,09	18,98	18,87	18,28	18,36	18,92	18,75	18,24	17,55	40,71	20,19
FeO	0,00	0,16	0,23	0,32	0,24	0,33	0,19	0,25	0,22	0,42	0,07	0,27
MnO	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	2,36	25,87	25,86	25,92	24,98	25,14	25,82	26,03	25,31	24,97	0,00	17,55
CaO	0,06	0,05	0,04	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01	0,06	0,22	0,08
BaO	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na <sub>2</sub> O	0,87	1,30	6,22	0,99	1,56	1,41	6,49	6,61	6,29	0,69	7,23	0,30
K <sub>2</sub> O	9,52	8,32	0,64	7,80	7,67	7,59	0,43	0,43	0,61	8,51	0,42	9,53
F	0,48	2,97	2,91	3,02	3,12	2,97	2,78	2,93	2,94	3,21	0,00	3,23
Cl	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O calc.	4,38	2,91	3,08	2,98	2,86	2,89	3,18	3,11	3,11	2,85	4,77	2,85
–O=F	–0,20	–1,25	–1,22	–1,27	–1,31	–1,25	–1,17	–1,23	–1,24	–1,35	0,00	–1,36
–O=Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	100,77	99,05	99,40	100,53	99,04	98,31	99,95	100,21	100,02	99,89	101,33	98,86
Si	6,428	5,724	5,655	5,638	5,692	5,628	5,709	5,699	5,859	5,832	5,976	6,262
Al(IV)	1,572	2,276	2,345	2,362	2,308	2,372	2,291	2,301	2,141	2,168	2,024	1,738
Al(VI)	3,574	0,519	0,660	0,662	0,668	0,643	0,682	0,641	0,717	0,667	4,001	1,519
Ti	0,028	0,034	0,054	0,045	0,046	0,047	0,047	0,052	0,045	0,043	0,031	0,048
Fe <sup>2+</sup>	0,000	0,018	0,026	0,036	0,028	0,038	0,022	0,028	0,025	0,048	0,008	0,031
Mn	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,457	5,352	5,177	5,255	5,146	5,221	5,132	5,166	5,017	5,103	0,000	3,580
Oct	4,060	5,923	5,919	5,998	5,888	5,949	5,882	5,887	5,803	5,861	4,039	5,178
Ca	0,008	0,008	0,005	0,000	0,000	0,003	0,000	0,001	0,002	0,009	0,029	0,012
Ba	0,003	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Na	0,220	0,349	1,619	0,260	0,418	0,381	1,678	1,706	1,620	0,184	1,759	0,081
K	1,580	1,473	0,110	1,353	1,352	1,350	0,074	0,073	0,103	1,488	0,067	1,663
Int	1,811	1,833	1,734	1,613	1,770	1,734	1,752	1,780	1,726	1,682	1,855	1,756
F	0,197	1,301	1,235	1,296	1,364	1,309	1,172	1,235	1,238	1,390	0,000	1,398
Cl	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,002	0,001	0,000
OH	3,803	2,698	2,764	2,704	2,636	2,690	2,828	2,764	2,762	2,609	3,999	2,602
Total	17,871	19,756	19,653	19,611	19,658	19,683	19,634	19,667	19,529	19,543	17,894	18,934
F/(F + Cl + OH)	0,05	0,33	0,31	0,32	0,34	0,33	0,29	0,31	0,31	0,35	0,00	0,35

sites ( $\text{Na}_{0,76}\text{Ca}_{1,90}\text{Mg}_{3,85}\text{Al}_{1,15}\text{Ti}_{0,06}[\text{Si}_{5,85}\text{Al}_{2,25}\text{O}_{22}](\text{OH})_{1,40}\text{F}_{0,60}$ ) et les chlorites magnésiennes des shéridanites et des clinochlores ( $\text{Mg}_{8,35-9,48}\text{Fe}^{2+}_{0,00-0,05}\text{Al}_{2,28-3,20}[\text{Si}_{5,42-6,06}\text{Al}_{1,94-2,58}\text{O}_{20}](\text{OH})_{16}$ ).

#### 4. Intercroissance d'aspidolite, de phlogopite, et de paragonite

La présence d'aspidolite n'est pas distinguable des autres phlogopites s.s. en lumière transmise polarisée–analysée. Cette phase, qui est intimement associée à la phlogopite s.s. et à la paragonite, n'est détectable qu'au microscope électronique à balayage (MEB) et à la sonde électronique en imagerie « électrons rétrodiffusés » (BSE). Une traversée automatique sur 160  $\mu\text{m}$  avec un pas de 5  $\mu\text{m}$  a été ainsi réalisée (Fig. 1A, Tableau 1). Les trois phases sont aisément mises en évidence par les traversées Na, K, Mg et F (Fig. 1A). Sur l'image BSE, la phlogopite sodique et la paragonite apparaissent en gris foncé, alors que la phlogopite est en gris clair (Fig. 1B). La répartition des éléments K (Fig. 1C) et Na (Fig. 1C) dans ces micas est visible en imagerie X à la sonde électronique. L'aspidolite et la phlogopite sont intimement imbriquées, alors que la paragonite se rencontre en inclusion dans le mica potassique (Fig. 1B et C). Si paragonite et phengite forment des phases bien distinctes, l'aspidolite semble être, soit en intercroissance, soit remplacée par la phlogopite s.s. feuillet par feuillet (cf. Fig. 1C, dans le cristal localisé sous la traversée), où alternativement bandes riches en K et en Na sont juxtaposées. L'aspidolite et la phlogopite ont des teneurs voisines et constantes en Mg et F (les teneurs maximales en fluor dans ces phases sont respectivement de 1,64 atome par unité formulaire (apfu) pour les phlogopites et 1,27 apfu pour les aspidolites), alors que ces deux éléments sont à l'état de traces dans la paragonite. Les comportements de Na et K s'inversent lorsqu'on passe de la phlogopite à l'aspidolite. Le taux d'occupation du site interfoliaire est élevé – supérieur à 1,5 apfu (Fig. 2A et B) –, tandis que la solution solide entre phlogopite et aspidolite (Fig. 2A, 2C) est totale [27]. La position des phengites dans les diagrammes faisant intervenir Al (Fig. 2C et 2D) est due à la substitution phengitique. Les micas dioctaédriques (phengite et paragonite) ont de faibles teneurs en F, alors que les deux micas trioctaédriques (phlogopite et aspidolite) sont enrichis en

cet élément (Fig. 2B et D). Bien que le lithium puisse occuper les cavités pseudo-octaédriques limitées par deux Al tétraédriques de deux feuillets consécutifs [30,36], il est peu probable que ces phlogopites soient lithinifères, car la teneur en Li de la roche est faible (7 ppm).

#### 5. Discussion et conclusions

La présence d'aspidolite est rarement mentionnée dans la nature [4,31]. En dehors d'inclusions solides dans les chromites d'ophiolites [1,10–12,18,27,35] et de complexes lités [9,18], elle n'est décrite à notre connaissance comme phase constitutive des marbres que dans cinq occurrences : (i) Zillertal, du Tyrol autrichien [15]; (ii) les marbres dolomitiques près de Wategama, au Sri Lanka [6], associée à de l'« hydrophlogopite » (qui est en fait la Na-phlogopite di-hydrate [4] de Carman [2]); (iii) les marbres de Val Malenco en Italie [25]; (iv) la dolomite associée à une série d'évaporites en faciès schistes verts d'âge Triasique sur la colline El Mourdour, en Algérie [31]; (v) à présent dans les marbres à rubis de Nangimali. D'autres Na-phlogopites décrites dans la littérature, comme celles d'un filon basique rodingitisé dans des ultramafites de Geisspfad [13], sont en réalité des preiswerkites [14]. De même, la « Natrophlogopit » décrite par Weinschenk [37] est en fait une phengite enrichie en Na [4]. Les équivalents sodiques des biotites sont également rares. Elles ont été décrites dans des syénites et des gneiss [4]. La Na-biotite a également été signalée dans les méta-volcanites ordoviciennes de Post Ponds dans le Vermont [33] et a été dénommée wonesite [34]. Les compositions des phlogopites et aspidolites étudiées ici sont voisines de celles décrites dans l'Atlas algérien [31] mais, dans ce dernier cas, elles coexistent en plus avec du talc enrichi en Na, qui n'a pas été rencontré dans l'échantillon de Nangimali. L'aspidolite est principalement rencontrée dans des marbres dolomitiques. Les conditions de formation des aspidolites doivent être voisines, même si les faciès métamorphiques ne sont pas identiques, la présence d'anciens niveaux évaporitiques semblant nécessaire à la formation de cette phase avec apport de Na et, dans notre cas, de F. L'importance des évaporites dans la genèse des minéralisations de rubis est corroborée par la présence d'anhydrite dans les

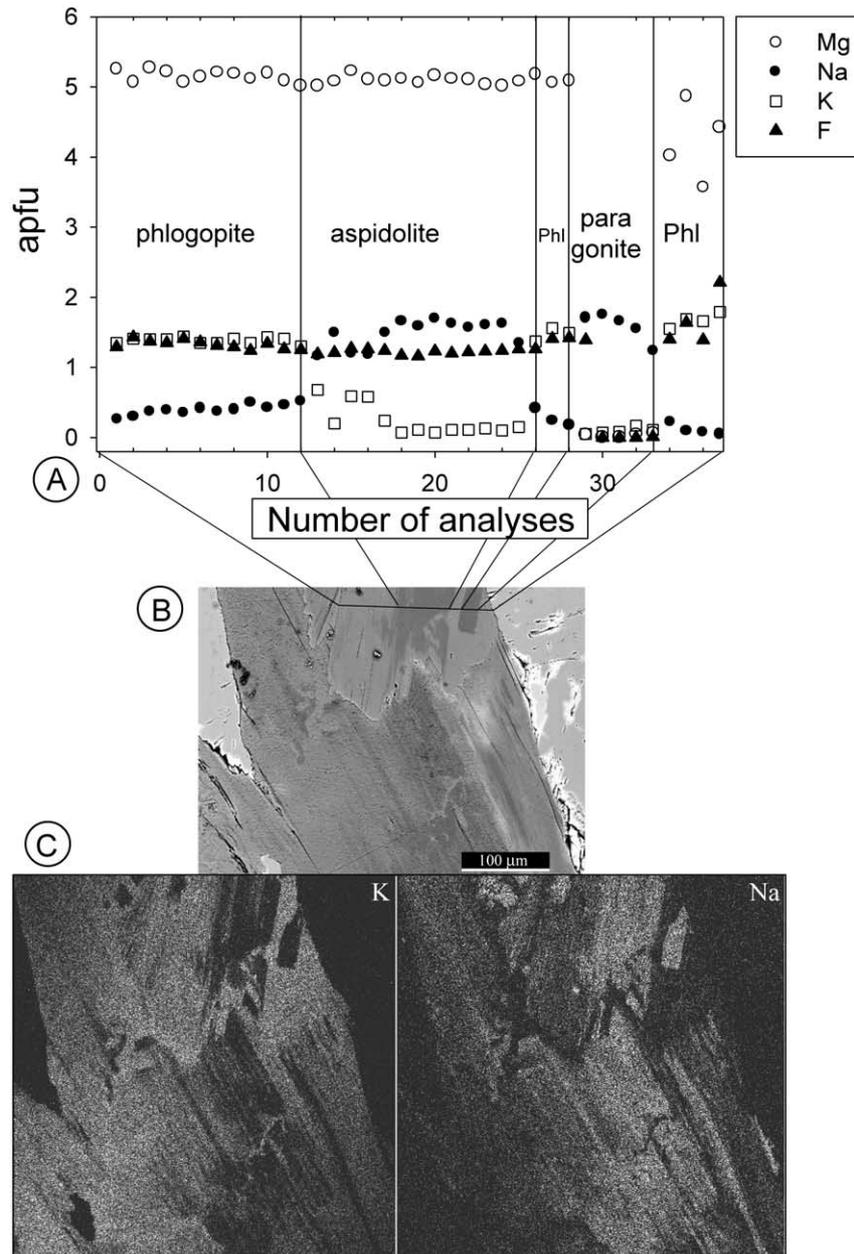


Fig. 1. (A) Traversée effectuée à la microsonde électronique à travers la phlogopite (phl), l'aspidolite et la paragonite. Les teneurs en Mg, Na, K et F sont exprimées en atomes par formule unitaire (apfu). (B) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) de phlogopite (gris clair), aspidolite et paragonite (gris sombre), coexistant dans la matrice carbonatée (gris très clair). L'échelle est indiquée sur l'image BSE. (C) Images X du potassium (K) et du sodium (Na) des micas coexistants.

Fig. 1. (A) Microbeam scanning through the phlogopite (phl), aspidolite and paragonite. The Mg, Na, K and F contents are expressed in atoms per formula unit (apfu). (B) Back-scattered electron (BSE) image of coexisting phlogopite (light grey), aspidolite and paragonite (dark grey) in the carbonate matrix (bright grey). The scale is indicated on the BSE image. Potassium (K) and sodium (Na). (C) X-ray images of the coexisting micas.

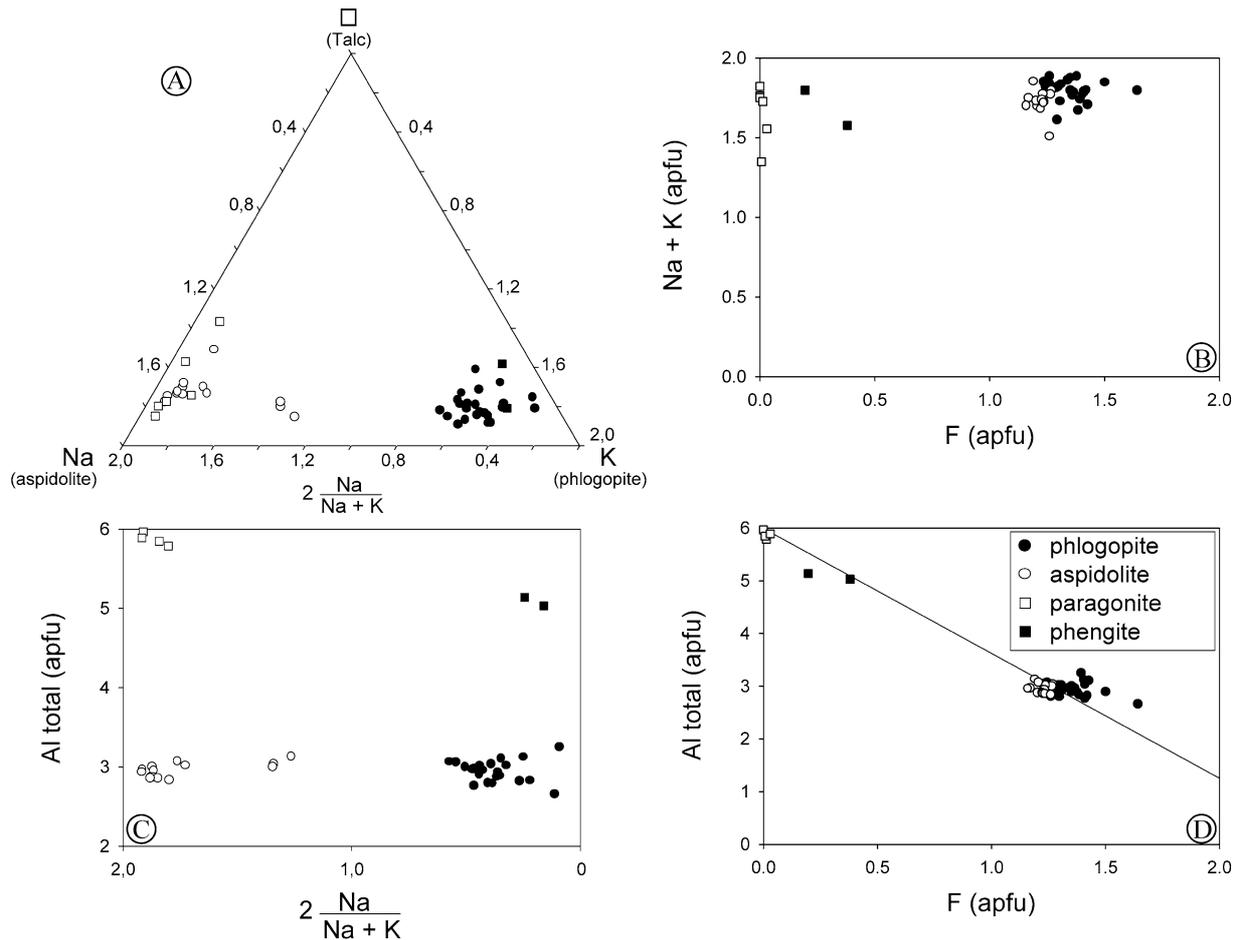


Fig. 2. (A) Diagramme triangulaire talc–aspidolite–phlogopite [31,33]. (B) Diagramme Na + K en fonction de F exprimés en atomes par formule unitaire (apfu). (C) Diagramme Al total en fonction de  $2 \times Na/(Na + K)$  exprimés en apfu. (D) Diagramme Al total en fonction de F exprimés en apfu.

Fig. 2. (A) Ternary diagram talc–aspidolite–phlogopite [31,33]. (B) Diagram Na + K versus F expressed in atoms per formulae unit (apfu). (C) Diagram Al versus  $2 \times Na/(Na + K)$  expressed in apfu. (D) Diagram Al versus F expressed in apfu.

marbres et dans les inclusions solides des rubis [5]. La présence de sels et de sulfates est nécessaire pour la formation du rubis. Les sels fondus riches en fluor peuvent, en présence de gaz carbonique issu de la dévolatilisation des carbonates, mobiliser dans le marbre l'aluminium et le chrome nécessaires à la cristallisation du rubis. Ce modèle génétique, inédit pour le rubis naturel, se rapproche de la méthode des produits fondus de type NaF–AlF–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisée dans l'industrie pour la production de l'aluminium [16]. Pour expliquer sa relative rareté dans la nature en tant que phase constituante de roches, on peut avancer qu'il est fort

probable que l'aspidolite n'est pas stable lorsque le potassium est en excès, ce qui peut être également lié à la décroissance de l'activité du fluor dans les fluides. Le marbre dolomitique sert d'écran aux circulations de fluides et empêche ainsi toute ré-équilibration complète de cette phase. De même, dans les chromitites, blindées par la chromite, l'aspidolite est préservée dans un système clos, avec des fluides aqueux, de faible salinité, et de teneurs variables en CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> [10–12]. Dans les rubis, au contraire, les fluides sont des solutions hypersalines enrichies en fluor, favorisant le transport de Al et Cr [5,8]. Dans le cas des chro-

mites, c'est Cl qui est impliqué dans le transport des éléments métalliques dont les platinoïdes [32]; dans le cas des rubis [5] et des saphirs [23], c'est F qui est le principal minéralisateur. Le rôle du fluor est prépondérant; il permet d'expliquer la dissolution sélective d'Al par rapport à Si. De plus, l'activité de Si étant faible, elle inhibe la formation d'albite. Dans le cas des gisements d'émeraude, les bilans chimiques de la métasomatose alcaline qui affecte les pegmatites et/ou les roches mafiques-ultramafiques associées montrent généralement un apport par le fluide hydrothermal, avec notamment de fortes quantités de fluor et de bore [7]. L'étude des gisements d'émeraude de Manajary [3, 22] a mis en évidence le rôle majeur joué par le fluor dans les solutions métasomatiques pour la formation des phlogopites, roche hôte de l'émeraude, mais également du dépôt simultané du béryl chromifère [3]. Ainsi, le fluor est un élément clé pour le transport du béryllium et de l'aluminium, et constitue donc un agent minéralisateur pour la genèse des gemmes, émeraudes, saphirs et rubis.

## Remerciements

Les auteurs remercient le Dr A.B. Kausar du service géologique du Pakistan pour son aide, S. Barda, F. Diot et A. Kohler du service commun de microanalyse de l'université Henri-Poincaré de Nancy pour les photos MEB et les analyses à la microsonde. Cette étude a bénéficié du soutien financier de l'ambassade de France au Pakistan à travers le projet de coopération (DSUR-PAK-4C5-013) en partenariat avec le service géologique du Pakistan, ainsi que des financements propres du CRPG et de l'IRD. Nous tenons également à remercier le Pr. J. Touret, et les Drs B. Goffé et H. Paquet pour leur lecture critique qui ont permis d'améliorer notablement les premières versions de ce manuscrit, et enfin le Dr Z. Johan pour la présentation de ce travail à l'Académie des sciences.

## Références

- [1] T. Augé, Platinum-group-mineral in the southern Oman ophiolite – Mineral constraints, *Miner. Deposita* 22 (1987) 1–11.
- [2] J.H. Carman, Synthetic sodium phlogopite and its two hydrates: stabilities, properties, and mineralogic implications, *Am. Mineral.* 59 (1974) 261–273.
- [3] C. Chan Peng, Modalité de formation du gisement d'émeraude de la région de Manarijary – Est de Madagascar, thèse, université Paul-Sabatier, Toulouse, 2003.
- [4] G. Franz, E. Althaus, Experimental investigation on the formation of solid solution in sodium–aluminium–magnesium micas, *N. Jahrb. Miner. Abh.* 126 (1976) 233–253.
- [5] V. Garnier, Les gisements de rubis associés aux marbres de l'Asie centrale et du Sud-est : genèse et caractérisation isotopique, Thèse INPL, Nancy, 2003.
- [6] F. Grünling, Über die Mineralvorkommen von Ceylon, *Z. Kristallogr. Mineral.* 33 (1900) 209–239.
- [7] G. Giuliani, A. Cheilletz, J.-L. Zimmermann, A.M. Ribero-Althoff, C. France-Lanord, G. Féraud, Les gisements d'émeraude du Brésil : genèse et typologie, *Chron. Rech. Min.* 526 (1997) 17–61.
- [8] G. Giuliani, J. Dubessy, D. Banks, V. Hoàng Quang, T. Lhomme, J. Pironon, V. Garnier, L. Phan Vam, D. Ohnenstetter, D. Schwartz, CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>S–COS–S<sub>8</sub>–AlO(OH)-bearing fluid inclusions in ruby from marble-hosted deposits in Luc Yen area, North Vietnam, *Chem. Geol.* 194 (2003) 167–185.
- [9] T.N. Irvine, Crystallization sequence in the Muskox intrusion and other layered intrusions. II. Origin of chromite layers and similar deposits of other magmatic ores, *Geochim. Cosmochim. Acta* 39 (1975) 991–1020.
- [10] Z. Johan, Chromite deposits in the Massif du Sud, New Caledonia: genetic considerations, in: W. Petrascheck, S. Karamata, G.G. Kravchenko, Z. Johan, M. Economou, T. Engin (Eds.), *Chromites, Theophrastus Publ. S.A., Athens*, 1986, pp. 311–339.
- [11] Z. Johan, L. LeBel, Sur la genèse des couches et des podes de chromites dans les complexes ophiolitiques, *Rés. Sci. Techn. SGN* (1980) 80.
- [12] Z. Johan, H. Dunlop, L. Le Bel, J.-L. Robert, M. Volfinger, Origin of chromite deposits in ophiolitic complexes : evidence for volatile and Na-reducing fluid phase, *Fortschr. Mineral.* 61 (1983) 105–107.
- [13] H.R. Keusen, Mineralogie und Petrographie des metamorphen Ultramafit-Komplexes von Geisspfad (Penninische Alpen), *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 52 (1972) 385–478.
- [14] H.R. Keusen, T. Peters, Preiswerkite, an Al-rich trioctahedral sodium mica from the Geisspfad ultramafic complex (Penninic Alps), *Am. Mineral.* 65 (1980) 1134–1137.
- [15] F. von Kobell, Über den Aspidolith, ein Gleid aus der Biotit- und Phlogopit-Gruppe, *Sitzungsber. Bayer. Akad. Wiss.* 1 (1869) 364–366.
- [16] V. Lacassagne, C. Bessada, P. Florian, S. Bouvet, B. Olliver, J.-P. Coutures, D. Massiot, Structure of high-temperature NaF–AlF<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melts: a multinuclear NMR study, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 1862–1868.
- [17] J.-P. Lorand, J.-Y. Cottin, Na–Ti–Zr–H<sub>2</sub>O-rich mineral inclusions indicating post-cumulus chrome-spinel dissolution and recrystallization in the Western Laouini mafic intrusion, Algeria, *Contrib. Mineral. Petrol.* 97 (1987) 251–263.
- [18] J.-P. Lorand, G. Ceuleneer, Silicate and base-metal sulfide inclusions in chromites from the Maqsd area (Oman ophiolite, Gulf of Oman): a model for entrapment, *Lithos* 22 (1989) 173–190.

- [19] R.H. Malik, Geology and resource potential of Kashmir ruby deposits. District Muzaffarabad Azad-Kashmir, Pakistan, unpublished report Azad-Kashmir, Muzaffarabad, 1994.
- [20] R.H. Malik, M. Schoupe, D. Fontan, J. Verkaeren, G. Martinotti, K. Shaikat Ahmed, S. Querch, Geology of the Neelum vallet, district Muzaffarabad, Azad Kashmir, Pakistan, Geol. Bull. Univ. Peshawar 29 (1996) 91–111.
- [21] H.J. Massonne, W. Schreyer, Phengite geobarometry based on the limiting assemblage K-feldspar, phlogopite, and quartz, Contrib. Mineral. Petrol. 96 (1987) 212–224.
- [22] B. Moine, C. Chan Peng, A. Mercier, Rôle du fluor dans la formation des gisements d'émeraude de Mananjary (Est de Madagascar), C. R. Geoscience 336 (2004) 513–522.
- [23] B. Moine, A. Ramanbazafy, M. Rakotondrazafy, B. Ravolomandrinarivo, M. Cuney, P. de Perseval, The role of fluor-rich fluids in the formation of the thorianite and sapphire deposits from SE Madagascar, Mineral. Mag. A 62 (1998) 999–1000.
- [24] M. Okrusch, T.E. Bunch, H. Bank, Paragenesis and petrogenesis of a corundum-bearing marble at Hunza (Kashmir), Miner. Deposita 11 (1976) 278–297.
- [25] G. Pagliani, Flogopite e titanolivina di Monte Braccia (Val Malenco), Atti. Soc. Ital. Sci. Nat. Mus. Civ. Milano 79 (1940) 20–22.
- [26] A. Pêcher, G. Giuliani, V. Garnier, H. Maluski, A.B. Kausar, R.H. Malik, H.P. Muntaz, Geology, geochemistry and Ar–Ar geochronology of the Nangimali ruby deposit, Nanga Parbat Himalaya (Azad Kashmir, Pakistan), J. Asian Earth Sci. 21 (2002) 265–282.
- [27] G. Peng, J. Lewis, B. Lipin, J. McGee, P. Bao, X. Wang, Inclusions of phlogopite and phlogopite hydrates in chromite from the Honggueleng ophiolite in Xinjiang, northwest China, Am. Mineral. 80 (1996) 1307–1316.
- [28] J.-L. Pouchou, F. Pichoir, Quantitative analysis of homogeneous or stratified microvolumes applying the model 'PAP', in: K.J.F. Heinrich, D. E Newbury (Eds.), Electron probe quantitation, Plenum Press, New York, 1991, pp. 3–75.
- [29] M. Rieder, G. Cavazzini, Yu.S. D'yakonov, V.A. Frank-Kamenetskii, G. Gottardi, S. Guggenheim, P.V. Koval, G. Müller, A.M.R. Neiva, E.W. Radoslovitch, J.L. Robert, F.P. Sassi, H. Takeda, Z. Weiss, D.R. Wones, Nomenclature of the micas, Mineral. Mag. 63 (1999) 267–279.
- [30] J.-L. Robert, M. Volfinger, J.-N. Barrandon, M. Basutçu, Lithium in the interlayer space of trioctahedral micas, Chem. Geol. 40 (1983) 337–351.
- [31] W. Schreyer, K. Abraham, H. Kulke, Natural sodium phlogopite coexisting with potassium phlogopite and sodian aluminian talc in a metamorphic evaporite sequence from Derrag, Tell Atlas, Algeria, Contrib. Mineral. Petrol. 74 (1980) 223–233.
- [32] G.M. Schiffries, The petrogenesis of a platiniferous dunite pipe in the Bushveld complex: infiltration metasomatism by a chloride solution, Econ. Geol. 77 (1982) 1439–1453.
- [33] F.S. Spear, R.M. Hazen, D. Rumble III, Sodium trioctahedral mica: a possible new rock-forming silicate from the Post Pond volcanics, Vermont, Carnegie Inst. Wash. Year Book 77 (1977–1978) 808–812.
- [34] F.S. Spear, R.M. Hazen, D. Rumble III, Wonesite: a new rock-forming silicate from the Post Pond volcanics, Vermont, Am. Mineral. 66 (1981) 100–105.
- [35] R.W. Talkington, D.H. Watkinson, P.J. Whittaker, P.C. Jones, Platinum group minerals and other solid inclusions in chromite of ophiolitic complexes: occurrences and petrological significance, Tschermarks Mineral. Petrol. Mitt. 32 (1984) 285–301.
- [36] M. Volfinger, J.-L. Robert, Le lithium dans une phlogopite de synthèse, Bull. Mineral. 102 (1979) 26–32.
- [37] E. Weinschenk, Zur Kenntnis der Graphitlagerstätten. II. Alpine Graphitlagerstätten, Abh. Clausth. König. Akad. Wiss. 21 (1900) 233–278.