

Contribution à l'étude des éléments en traces de quelques scheelites des Alpes

par Annick RICHARD *, Henri DABROWSKI** et Robert MICHEL**

RÉSUMÉ. – Les éléments en traces (de Li à U, y compris les lanthanides) des scheelites de quatre gisements alpins différant par leur origine (Traversella, pyrométasomatique; Val Toppa et Sache, hydrothermaux; Mittersill, volcano-sédimentaire) ont été analysés par spectrométrie de masse à étincelles. La scheelite de Mittersill se distingue par ses teneurs plus élevées en Rb, Nb, Sn, Cs, Ba, plus basses en lanthanides et par l'absence de terres yttriques. Les éléments en traces qui semblent le mieux caractériser ces scheelites sont Sr, Y, Nb, Mo, Ba, Pb, U, lanthanides. Toutefois la signification des profils de lanthanides quant à l'origine des scheelites reste pour l'instant peu claire, en raison de l'absence de données de référence.

ABSTRACT. – Trace elements (from Li to U, including lanthanides) in scheelites from four genetically different Alpine deposits *i.e.* : Traversella (pyrometasomatic), Val Toppa and Sache (hydrothermal) and Mittersill (volcano-sedimentary), have been analysed by spark source mass spectrometry. We can differentiate Mittersill scheelite from the other three by increased Rb, Nb, Sn, Cs, Ba, decreased RE, and lack of yttrium earths. Sr, Y, Nb, Mo, Ba, Pb, U, RE seem to be the best trace elements for characterizing these scheelites. But, for the present, lack of published reference data does not allow an interpretation of relationships between lanthanides profiles and the origine of scheelites to be proposed.

INTRODUCTION

Au cours de l'étude de gîtes miniers du Val d'Aoste (RICHARD *et al.*, 1980), nous avons rencontré dans la mine de Sache un indice de scheelite dont l'origine pourrait être hydrothermale. Dans le but d'étayer cette hypothèse, quelques autres scheelites alpines, différant par leur cadre géologique et minéralogique, ont été analysées. Seule la comparaison des divers échantillons nous intéressant, nous avons utilisé une méthode d'analyse multi-élémentaire semi-quantitative, suffisante pour répondre aux deux questions suivantes : l'origine de la scheelite influe-t-elle

sur sa composition en éléments en traces et les profils de lanthanides ont-ils une signification dans le cas des scheelites ?

PRÉSENTATION DES GÎTES

Le gisement de *Traversella* (fig. 1), exploité pour le cuivre et de nombreux autres sous-produits, est de type pyrométasomatique (ZUCCHETTI, 1966).

* Service de Chimie analytique du Centre d'études nucléaires de Grenoble, avenue des Martyrs, 38041, Grenoble Cedex.

** Laboratoire de Minéralogie - Pétrologie, Université de Grenoble I, Institut Dolomieu, rue Maurice-Gignoux, 38031, Grenoble Cedex.

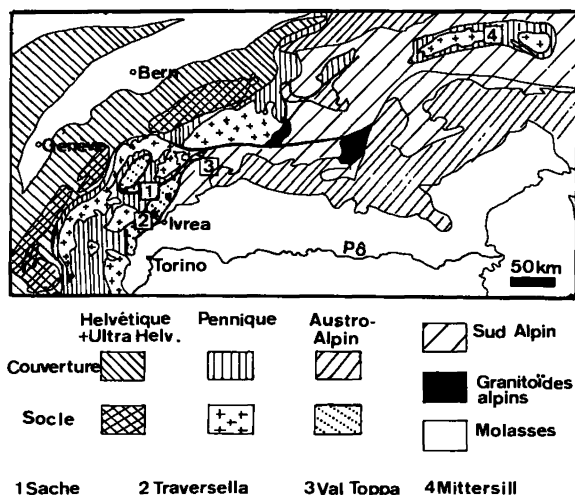


Fig. 1. - Situation géographique et géologique des scheelites étudiées.

L'échantillon de scheelite utilisé est un monocristal de couleur jaune miel et provient de la collection de l'Institut de Pétrologie de Turin.

Le gisement de *Mittersill* (fig. 1) est actuellement exploité pour le tungstène sous la forme de scheelite dont l'origine serait volcano-sédimentaire (HÖLL *et al.*, 1972; HOLL, 1978). Les grains millimétriques de scheelite blanche sont disséminés dans des métacherts quartzitiques.

Les indices de *Val Toppa* et *Sache* appartiennent au type des filons de quartz hydrothermaux.

A *Val Toppa* (fig. 1), la paragenèse est constituée d'amas stratiformes de quartz avec pyrite aurifère, pyrrotite, chalcopryrite (STELLA, 1943); la scheelite est rare, sous la forme d'amas orangés mêlés aux sulfures.

A *Sache* (fig. 1), la paragenèse est simple : pyrite et quartz, les autres sulfures (chalcopryrite, galène, cuivres gris) étant rares (ROCCATI, 1925; LENZI, 1926); la scheelite est de couleur beige clair et finement mélangée au quartz dans une brèche de quartz, pyrite et chloritoschistes encaissants; c'est l'échantillon que nous appelons *Sache-mine*. En effet, dans la décharge de l'ancienne station de broyage, nous avons trouvé de la scheelite très pure que nous désignons par *Sache-décharge*. Le filon de *Sache*, ainsi que tous ceux de la vallée, est postérieur à la mise en place de la nappe des Schistes lustrés à ophiolites et donc d'âge tardi-alpin.

Quelques auteurs se sont déjà intéressés à la chimie de ces tungstates. RIGAULT (1956 a, b) en analysa

les éléments majeurs sans trouver beaucoup de différences entre les trois gîtes de Traversella, Sache et Val Toppa (Tableau I); quant aux éléments mineurs, il releva déjà le fort pourcentage de TR à Val Toppa; mais il remarqua une diminution des teneurs en Mo à Traversella par rapport à Sache et à Val Toppa, ce que nous ne confirmerons pas. MATTEUCI (1967) étudia les TR dans la scheelite de Traversella (voir ci-dessous). Nous ne pouvons qu'ajouter, sur un plan plus général, l'étude de SERVIGNE (1934) dans laquelle on relève l'hypothèse d'une corrélation entre Eu et Sr dans les scheelites, expliquée par des rayons ioniques proches. Notre interprétation sera donc forcément limitée par la rareté des travaux de référence sur la géochimie des scheelites.

TABLEAU I

Composition chimique des scheelites (éléments majeurs).
A = Traversella; B = Sache; C = Val Toppa
(d'après Rigault, 1956 b).

	WO ₃	MoO ₃	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	BaO	Rb ₂ O	TR	Total
A	79,63	0,72	0,009	0,001	19,31	0,01	< 0,001	0,06	0,12	99,86
B	80,16	0,08	0,001	< 0,001	19,35	0,03	< 0,001	0,06	0,06	99,74
C	80,34	0,001	< 0,001	< 0,001	19,04	0,27	< 0,001	0,04	0,11*	99,80

* dont Eu₂O₃ = 0,08

MÉTHODES ET RÉSULTATS

Les échantillons ont été analysés par spectrométrie de masse à étincelles, au laboratoire de chimie analytique du C.E.N. Grenoble. Cette méthode à l'avantage de doser tous les éléments du Li à U. Par contre, la quantité d'échantillon nécessaire étant faible (100 mg environ), la préparation des poudres doit être soigneusement conduite.

Nos scheelites ont été broyées dans un mortier en agate, triées sous loupe binoculaire, séparées au moyen de l'iodure de méthylène, puis vérifiées sous la lampe à rayons U.V. Cependant quelques impuretés sont restées; par exemple, dans l'échantillon *Sache-mine*, la pyrite n'a pu être totalement séparée et à l'analyse elle se retrouve dans les fortes teneurs en Fe et S. Par contre, la scheelite de Traversella est très pure (Tableau II).

Les résultats complets sont donnés en µg/g dans le tableau II; les éléments suivants ont été dosés : Li, Na, K, Si, S, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, As, Rb, Sr,

TABLEAU II
Résultats analytiques des éléments en traces (μg par g).

	Sache décharge	Sache-mine	Traversella	Val Toppa	Mittersill
Li	0,15	2	0,02	2	45
Na	35	35	15	15	300
K	35	18	30	50	M
Si	550	M	135	600	M
S	40	M	1,5	35	23
V	0,5	2	<0,003	<0,015	20
Cr	15	9	<0,003	<0,5	130
Mn	3	60	1,5	50	100
Fe	190	M	4	400	20 000
Ni	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Co	1	3	0,15	0,7	<0,01
Cu	1,5	13	0,15	2	<1,5
Zn	4	3	7	n.d.	<0,1
Rb	0,15	0,05	0,01	0,05	90
Sr	115	130	16	3 000	200
Y	22	30	20	40	5
Zr	<0,02	<0,02	10	<0,02	4
Nb	70	35	20	<0,3	80
Ag	0,07	0,2	0,5	0,07	<0,2
Sb	0,07	<0,07	<0,02	<0,07	<0,03
Sn	<0,04	<0,7	<0,06	<0,5	5
Cs	0,02	<0,03	<0,02	<0,02	1
Ba	0,15	0,7	0,15	0,5	22
Pb	<0,07	<0,7	<0,2	4	0,7
U	0,04	<0,02	<0,02	0,4	0,6
La	0,4	0,6	1,5	10	0,6
Ce	1,5	4	5	17	1,5
Pr	1,5	1	1	3	0,2
Nd	11,5	7	7	18	0,6
Sm	4	2,5	3	4,5	0,2
Eu	1,2	0,7	0,2	110	<0,07
Gd	3	3	3	5	0,25
Tb	0,5	0,3	0,5	1	<0,02
Dy	2,3	2,3	2	3	0,1
Ho	0,5	0,5	0,3	0,5	<0,02
Er	0,7	0,7	0,8	0,8	<0,05
Tm	0,05	<0,05	0,05	<0,05	<0,02
Yb	0,3	<0,25	0,25	<0,2	<0,05
Lu	<0,03	<0,05	<0,02	<0,05	<0,02
Σ TR	27	23	25	173	4

Y, Nb, Mo, Ag, Sb, Sn, Cs, Ba, Pb, U et les 14 TR du La au Lu. Les éléments non dosés sont inférieurs à la limite de détection du spectromètre. Les éléments notés M (majeurs) dans le tableau II se trouvent à des teneurs supérieures à 10 000 $\mu\text{g/g}$. Sauf pour celui de Sache, nous n'avons analysé qu'un prélèvement par gisement. Cependant la comparaison avec les résultats de MATTEUCCI (1967) ainsi que celle des deux échantillons de Sache sont satisfaisantes, ce qui va nous permettre de nous appuyer sur nos chiffres. En effet, MATTEUCCI (1967) a déjà analysé des scheelites de Traversella par la même méthode. La comparaison du profil de lanthanides obtenu avec le nôtre montre que l'allure de la courbe est conservée ainsi que les niveaux de teneurs en TR (fig. 2). De même pour le gîte de Sache, il y a similitude des deux prélèvements au niveau des lanthanides (fig. 3), ainsi que pour les éléments de masse supérieure à celle du Rb.

DISCUSSION

L'examen des résultats (Tableau II) amène plusieurs remarques d'ordre général :

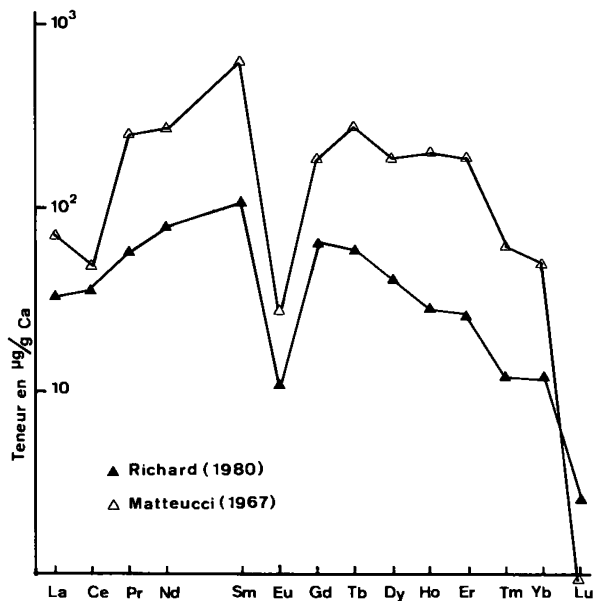


Fig. 2. - Scheelites de Traversella : profils de répartition des lanthanides normalisés aux chondrites.

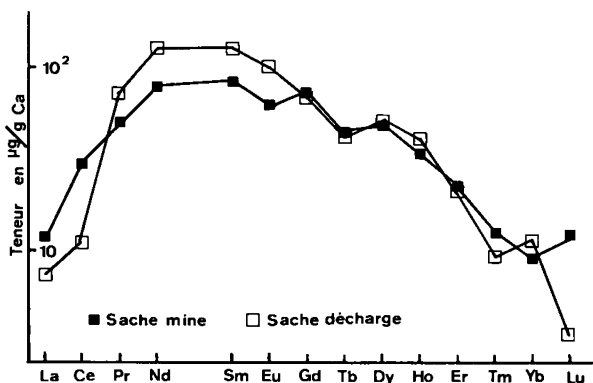


Fig. 3. - Scheelites de Sache : profils de répartition des lanthanides normalisés aux chondrites.

1) Les échantillons de Sache, Traversella, Val Toppa sont ressemblants, surtout quant aux teneurs en éléments plus lourds que Rb.

2) Les deux prélèvements de Sache présentent des différences dans un rapport 10 pour Fe, S, Mn, et Cu, ce qui s'explique par la présence de quelques cristaux de pyrite non séparables dans l'échantillon Sache-mine.

3) L'échantillon de Mittersill est très différent des trois autres aussi bien pour les éléments majeurs (Si, Na, K...) que pour les éléments en traces (Rb, Nb, Sn,

Cs, TR, Pb). Ainsi, malgré le soin apporté au tri, il est certain que quelques impuretés n'ont pu être éliminées; c'est le cas en particulier de granules de quartz et d'albite qui expliqueraient les fortes teneurs en Si, Na, Rb, Cs.

4) Les éléments de transition (S à As) ne semblent pas entrer directement dans la composition des scheelites, mais proviendraient plutôt des autres minerais de la paragenèse de chaque gîte.

5) Nous pensons que les éléments en traces les plus significatifs des scheelites sont : Y, Ba, Nb, Mo, TR, Sr, Eu, Pb, U(?).

Y, Ba. Les échantillons Traversella, Sache, Val Toppa ont des teneurs semblables; à Mittersill, Ba est 100 fois plus abondant, mais Y a des teneurs 10 fois moins élevées que dans les trois gîtes précédents.

Nb. A Sache et Val Toppa, Nb est inférieur à la limite de détection, alors que sur les deux autres gîtes il est 100 fois plus abondant.

Mo. Il n'a pas été détecté à Val Toppa. Sur les trois autres gîtes, les teneurs sont comprises entre 20 et 80 $\mu\text{g/g}$. La scheelite peut se substituer isomorphiquement à la powellite (Ca Mo O_4) et contenir jusqu'à 24 % de Mo O_3 , c'est-à-dire environ 2 000 $\mu\text{g/g}$ de Mo.

TR. La somme des 14 TR varie, d'après nos résultats, de 0,001 à 0,1 %. RIGAULT (1956 b) en avait trouvé au maximum 0,1 %, tandis que MINEYEV (1968) donne une fourchette de 0,1 à 1 % de TR dans les scheelites. Ainsi nos résultats correspondent-ils assez bien aux quelques données bibliographiques existantes. Il faut remarquer cependant la forte teneur en TR de l'échantillon Val Toppa (1 150 $\mu\text{g/g}$ dont 110 d'europium).

a) Profils de lanthanides (fig. 3 et 4). Sur les profils, les teneurs en TR ont été normalisées par rapport aux chondrites. Les échantillons Sache et Traversella, mis à part le pic de l'europium, ont, malgré leur origine différente, des profils semblables caractérisés par une forme en cloche due à l'enrichissement en TR moyennes et lourdes. L'échantillon Val Toppa a une courbe remarquable par son énorme pic positif de l'europium; si on excepte ce pic, le profil ressemble grossièrement à ceux de Sache et Traversella. L'échantillon Mittersill diffère aussi des trois autres : teneurs en TR dix fois plus basses, avec appauvrissement en TR lourdes et enrichissement en TR légères.

b) Interprétation des profils. Les différences d'allure de ces quatre profils (fig. 4) peuvent s'expliquer ainsi : l'échantillon Mittersill contient beaucoup de

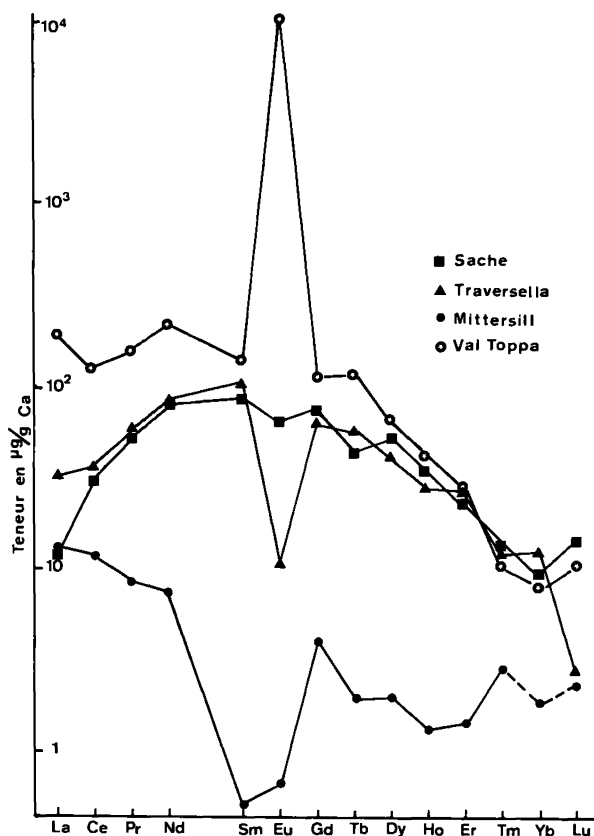


Fig. 4 - Profils de répartition des lanthanides normalisés aux chondrites dans les scheelites étudiées.

gros cations, tels que K, Rb, Ba, dont les rayons ioniques respectifs sont de 1,46, 1,57, 1,44 Å en coordinance 6. Il contient aussi plus de lanthanides légers que lourds; or les rayons ioniques des lanthanides décroissent régulièrement de La (1,13 Å) à Lu (0,94 Å); ainsi les Terres cériques à rayon compris entre 1,13 et 1,06 Å rentreraient-elles plus facilement dans le réseau de la scheelite de Mittersill par suite de la présence des gros cations.

Pour les autres échantillons de scheelite, Ca^{2+} (1,08 Å) est en plus forte proportion que les autres cations; il y a dans ce cas un enrichissement en TR moyennes telles que Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, dont les rayons ioniques sont compris entre 1,04 et 0,99 Å. Si l'on tient compte de l'origine ou du mode de gisement de ces quatre scheelites, l'interprétation des profils de TR devient difficile; deux échantillons de même origine hydrothermale (Sache et Val Toppa) ont des profils un peu différents, alors que deux

échantillons d'origine différente (gîtes de Sache et Traversella, respectivement hydrothermal et pyrometasomatique) ont des profils semblables. D'autre part, la comparaison avec les données de MARIE (1980) n'éclaircit guère le problème : cet auteur a émis, pour la scheelite de Saint-Paul (Savoie), l'hypothèse d'une origine volcano-sédimentaire avec remobilisations. Il a obtenu un profil de TR très semblable, par sa forme en cloche, à celui de notre échantillon de Sache (RICHARD *et al.*, 1980).

Sr, Eu, Pb. La forte teneur en Sr de l'échantillon Val Toppa (3 000 $\mu\text{g/g}$) correspond à un pic positif de Eu (fig. 5). A l'inverse, le pic négatif de Eu à Traversella correspond à une faible teneur en Sr (16 $\mu\text{g/g}$). Le même phénomène se reproduit pour Pb, mais moins nettement.

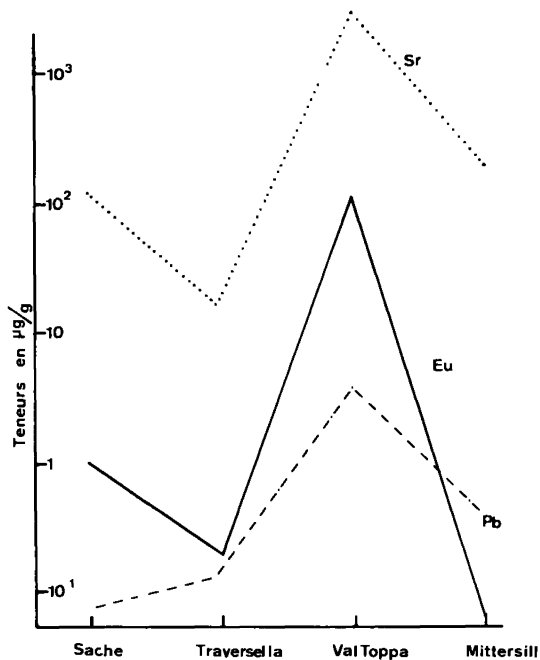


Fig. 5. - Corrélation des teneurs en Sr, Eu, Pb des scheelites alpines.

D'après SERVIGNE (1934), des rayons ioniques voisins permettraient d'expliquer ce phénomène : les cations Sr^{2+} , Eu^{2+} , Pb^{2+} ont en effet des rayons ioniques égaux respectivement à 1,21, 1,25, 1,26 Å, alors que pour Ca^{2+} et Eu^{3+} les valeurs sont 1,08 et 1,03 Å. En milieu fortement réducteur, Eu perd facilement sa charge ($\text{Eu}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$), à la différence des autres lanthanides qui restent sous la forme de TR^{3+} . Ainsi peut-on supposer que Eu est sous la

forme de Eu^{2+} , quand il est corrélé avec Sr. Cette corrélation $\text{Eu}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$ expliquerait la facilité pour Eu de présenter des teneurs fortement variables dans les scheelites.

Il semble cependant que la similitude des rayons ioniques de Eu et Sr ne suffise pas à expliquer ces fortes variations de concentrations ; en effet le rapport $[\text{Eu}^{2+}]/[\text{Eu}^{3+}]$ est strictement contrôlé par les conditions d'oxydo-réduction et par d'autres paramètres comme la fugacité de l'oxygène. Aussi des recherches complémentaires, basées sur la thermodynamique et l'étude détaillée des paragenèses de chaque gisement, seraient-elles nécessaires, mais nous n'avons pu les aborder pour des raisons matérielles.

CONCLUSION

Les différences de mode de gisement et d'origine de ces quatre scheelites se retrouvent nettement au niveau de leurs compositions en éléments en traces ; en particulier la scheelite de Mittersill, d'origine volcano-sédimentaire, se distingue des trois autres par ses teneurs en Li, Rb, Y, Sn, Cs, Ba, TR. Par contre, la signification des profils de lanthanides quant à l'origine des scheelites nous semble peu claire. Tel est le cas en particulier des échantillons de Sache et de Traversella qui, malgré leur mode de gisement différent, présentent des similitudes au niveau des éléments en traces, y compris les lanthanides.

REMERCIEMENTS. - Nous tenons à remercier M. le Professeur R. COMPAGNONI, de l'Institut de Pétrologie de Turin qui nous a aimablement prêté des échantillons de scheelite provenant de Traversella et de Val Toppa.

RÉFÉRENCES

- HÖLL R. (1978). - Time- and stratabound early paleozoic scheelite, stibnite, and cinnabar deposits in the Eastern Alps. Proc. 3rd ISMIDA (Leoben, 1977). *Verhandl. Geol. B.A.*, Wien, 3, 369-387.

- HOLL R., MAUCHER A., WESTENBERGER H. (1972). – Syntedimentary-diagenetic ore fabrics in the strata- and time-bound scheelite deposits of Kleinaltal and Felbertal in the Eastern Alps. *Mineralium Deposita*, **7**, 217-226.
- LENZI R. (1926). – La scheelite nella miniera di Sache, presso Verrès. *Resoc. Riunione Assoc. Min. Piemonte*, **3**, 8.
- MARIE R. (1980). – Etude par spectrométrie de masse à étincelles des éléments traces dans des gîtes alpins d'arsénopyrite. Thèse 3^e cycle, Grenoble, 97 p.
- MATTEUCCI E. (1967). – Tenori e distribuzione degli elementi del gruppo delle Terre Rare nella scheelite di Traversella. *Atti Symp. Int. Giac. Miner.*, Trento, 689-703.
- MINEYEV D.A. (1968). – Content of Rare Earth elements in accessory minerals. *Geochemistry international*, **5**, 187-189.
- RICHARD A., DABROWSKI H. (1980). – Profils de Terres Rares dans différentes scheelites des Alpes. *R.A.S.T.*, Marseille, 302.
- RIGAULT G. (1956 a). – Notizie preliminari chimico-spettrografiche sulla scheelite di Challant Saint-Victor e della Val Toppa. *Rend. Soc. Mineral. Ital.*, **12**, 189-193.
- RIGAULT G. (1956 b). – Ricerche sulla scheelite dei giacimenti delle Alpi Piemontesi. *Atti. Accad. Scienze Torino*, **90**, 647-665.
- ROCCATI A. (1925). – La miniera di pirite di Sache nel commune di Challant Saint-Victor. *Cons. Agri. Coop. Prov. Novara*, 5-22.
- SERVIGNE M. (1939). – La photoluminescence des scheelites. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **62**, 262-280.
- STELLA A. (1943). – I giacimenti aurifere delle Alpi italiane. *Mem. Carta Geol. Ital.*, **27**, 130 p.
- ZUCCHETTI S. (1966). – Studi sul giacimento di Traversella: i corpi mineralizzati a scheelite. *Atti. Symp. Int. Giac. Miner.*, Trento, 939-952.

Manuscrit déposé le 10 avril 1981.