ROYAUME DE BELGIQUE MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES Administration des Mines - Service géologique de Belgique 13. Rue Jenner - 1040 Bruxelles

RECHERCHE DE METALLOTECTES DE NATURE GEOCHIMIQUE POUR LA PROSPECTION DES GITES PB - ZN BELGES

PARTIE I: GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DU PB ET DU S

PARTIE II: SEDIMENTOLOGIE ET LITHOGEOCHIMIE: EXEMPLE DU GIVETIEN DU BORD SUD DU SYNCLINORIUM DE DINANT

A. HERBOSCH, S. CAUET et A. PREAT Université Libre de Bruxelles Laboratoires Associés de Geologie, Petrologie et Géochronologie

PROFESSIONAL PAPER 1983/2 N° 197

PREMIERE PARTIE

GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DU PLOMB ET DU SOUFRE

par S. CAUET

22

SERVICE GEOLOGIQUE DE BELGIQUE - PROFESSIONAL PAPER 1983/2 - N° 197

RECHERCHE DE METALLOTECTES DE NATURE GEOCHIMIQUE POUR LA PROSPECTION DES GITES PB - ZN BELGES

PARTIE I : GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DU PB ET DU S PARTIE II : SEDIMENTOLOGIE ET LITHOGEOCHIMIE : EXEMPLE DU GIVETIEN DU BORD SUD DU SYNCLINORIUM DE DINANT

A. HERBOSCH, S. CAUET ET A. PREAT

Université Libre de Bruxelles Laboratoires Associés de Geologie, Petrologie et Géochronologie

REMERCIEMENTS

Cette étude a pu être réalisée grâce à l'aide financière de la C.E.E. (contrat n° 110-79-7 MPPB) et du SPPS (contrat MP/CE/6) dans le cadre d'un projet pluridisciplinaire mené conjointement avec l'Université de Liège (Professeur BELLIERE, EVRARD et DUCHESNE) et l'Université Catholique de Louvain (Professeur MARTIN).

L'étude pétrographique a été réalisée sur un microscope obtenu grâce à un crédit du FNRS et l'étude géochimique des éléments majeurs et en traces a été réalisée partiellement sur l'installation de fluorescence X appartenant au Collectif Interuniversitaire de Géochimie Instrumentale subventionné par le FRFC.

Il nous est agréable de remercier le Professeur LETOLLE (Université Paris VI) d'avoir eu l'amabilité d'accueilir l'un d'entre-nous, S. CAUET, pour effectuer les mesures isotopiques du soufre.

Nous tenons tout d'abord à remercier Monsieur BOISSONAS, de la C.E.E., pour son attention continue et sa disponibilité tout au long du projet.

Nous sommes des plus reconnaissants à ceux qui nous ont fait part de leur aide, conseils et suggestions : D. WEIS, sans qui la géochimie isotopique du Pb en roche n'aurait pu être réalisée; F. ALDERSON, F. BOULVAIN et G. CEULENEER, qui ont effectué plusieurs levers de terrain dans le cadre de leur traveil de fin d'étude; B. MAMET, pour la micropaléontologie; S. DEUTSCH, pour la partie analytique de la géochimie isotopique du Pb.

Nos plus sincères remerciements vont également à C. HELLEBAUT pour tout le travail de préparation des échantillons ainsi que pour sa contribution aux analyses chimiques, C. SIMON et E. RAVETS pour la confection des lames minces, N. CROMPS pour la réalisation des illustrations.

Enfin, il nous est agréable de remercier nos Collègues et amis des Université de Liège et de Louvain, avec lesquels, tout au long des trois années de travail, nous avons eu de nombreuses discussions qui ont contribué à développer un esprit de collaboration nécessaire à une approche plus dynamique des phénomènes géologiques.

Dans ce contexte, nous tenons particulièrement à remercier J.C. DUCHESNE dont l'esprit ouvert nous a toujours incité à la réflexion.

TABLES DES MATIERES

Résumé	1
Première partie : GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DU PLOMB ET DU SOUFRE	
I. INTRODUCTION	5
11. REPARTITION, CARACTERES GENERAUX ET GENESE DES	
MINERALISATIONS Pb-Zn BELGES ET LIMITROPHES	5
II. l. Introduction	5
II. 2. District de Bleiberg-Moresnet	7
II. 3. District du Bassin de Dinant	8
II. 4. Minéralisations stratiformes	9
II. 5. Hypothèses génétiques, le problème de la	
source des métaux	10
III. GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DU PLOMB	12
III. l. le Pb des minéralisations	12
a. travaux antérieurs relatifs à la Belgique	12
b. homogénéité isotopique des minéralisations	12
c. présentation des nouvelles données	14
d. interprétation des résultats	15
e. modèles d'évolution du Pb et approche	23
géochronologique	
III. 2. Le Pb des sédiments hôtes. Recherche de la source	
du Pb et considérations sur les processus de for-	
mation des minéralisations	28
a. le Pb en roche totale	28
b. le Pb des pyrites synsédimentaires	.32
c. considérations sur les processus de formation	
des minéralisations	41
IV. GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DU SOUFRE	50
IV. l. Introduction	50
IV. 2. Présentation des résultats et discussion	50

9995-2229 V

v.	CONCLUSIONS	57
	- démarche suivie	57
	- résultats et modèle génétique relatif aux minéralisations	
	plombo-zincifères belges	58
	- incidence sur la prospection et perspectives futures	60
BI	BLIOGRAPHIE	62
ANI	NEXE : Procédures analytiques	68

Deuxième partie : <u>SEDIMENTOLOGIE ET LITHOGEOCHIMIE</u> : <u>EXEMPLE DU</u>

GIVETIEN DU BORD SUD DU SYNCLINORIUM DE DINANT	
I. INTRODUCTION	71
II. ETUDE SEDIMENTOLOGIQUE	7.4
II. l. Description schématique de la coupe de Resteigne	75
II. 2. Description schématique de la coupe du Sourd d'Ave	81
II. 3. Conclusions	83
III. ETUDE LITHOGEOCHIMIQUE	83
III. 1. Introduction	83
III. 2. Discussion des résultats bruts	89
III. 3. Etude multivariée	97
a. introduction	97,
b. résultats	99
c. conclusions gîtologiques	104
IV. ETUDE GEOCHIMIQUE ET ISOTOPIQUE D'UN FILON	104
IV. 1. Introduction et description	104
IV. 2. Etude géochimique d'un profil filon-encaissant	107
IV. 3. Géochimie isotopique du Pb	111
IV. 4. Conclusions	112
V. CONCLUSIONS GENERALES	113
V. l. Résultats	113
V. 2. Perpectives	114
BIBLIOGRAPHIE	116
ANNEXE : Analyse complète des roches calcaires par	
spectrofluorescence des rayons X	119

ABSTRACT : ISOTOPIC GEOCHEMISTRY OF LEAD AND SULFUR

The most important lead-zinc mineralizations of Belgium and bordering countries are related to variscan faults preferably mineralized where they intersect two main carbonate sequences : the middle and upper Devonian of the Dinant and Vesdre basins and the lower Carboniferous of the Namur and Vesdre basins. Some veins also occur in low devonian detrital formations.

The hypothesis concerning their origin is one in which metals scattered in the sediments are mobilized by circulations of fluids through a "plumbing system" whose main pipes were faults. Some syngenetic or diagenetic mineralizations exist in the mid and upper Devonian.

Lead isotopes studies are used to reveal some relations among mineralizations. Furthermore they give information about the source of metals and mobilisation.

The lead isotopic compositions obtained on fifty isotopically homogeneous mineralizations fall in a narrow range of values (206 Pb/ 204 Pb from 18.2 to 18.5, 207 Pb/ 204 Pb from 15.5 to 15.7) but several trends can be distinguished. The most important group is made of all the mineralizations which affect the Dinantian and some of the mineralizations in the middle and upper Devonian. The clustering of the data indicate a common source for the lead and show that metallogenic processes responsible for this metal concentration took place at a large scale. Another group is made of little vein mineralizations of the upper Couvinian and low Givetian of a restricted part of the Dinant basin. Some vein mineralizations of low Devonian are related to this group. The syngenetic or diagenetic mineralizations have more variable isotopic compositions less radiogenic or quite comparable to the first group.

Lead isotopic compositions of sediments at the moment of their formation must be known in order to demonstrate eventual filiations with mineralizations. Isotopic study of trace lead in whole rocks was carried out but the correction for in situ U decay from the measured U and Pb concentrations is illusive as U is highly mobile. For this reason, a parallel isotopic study of lead in uranium free synsedimentary pyrites was carried out. The whole rocks analysed are often very radiogenic $({}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ from 18.5 to 21.5); even corrected for the in situ decay, they are more radio-

- 1 -

genic than the synsedimentary pyrites which have isotopic compositions close to those of mineralizations. Concerning the most important mineralization's group, all the synsedimentary pyrites from givetian-frasnian rocks are less radiogenic or quite comparable to this group, those from the dinantian rocks are on the contrary more radiogenic; consequently, the givetian-frasnian rocks could constitue the principal sources of lead for these mineralizations.

Different hypothesis concerning the mobilization processes from these sources are examined : the most probable hypothesis is one in which metals are mobilized from the sediments by circulations related to the expulsion of connate water; mobilisation by meteoric circulations is possible from metals rich levels.

Sulfur isotopes are not able to define exactly the source of sulfur. Isotopic fractionnation between sulfurs of different sulfides from the same paragenesis reflect a lack of isotopic equilibrium; this is significant of low precipitation temperatures.

In conclusion, the majority of the vein mineralizations of the middle and upper Devonian and the lower Carboniferous is the result of large scale hydrothermal processes; the middle and upper Devonian constitue the principal sources for the lead.

The metalliferous potential represented by these sources may be locally concentrated; the research of stratiform ore deposits could be preferably carried out in these levels.

- 2 -

ABSTRACT : GEOCHEMISTRY OF GIVETIAN LITHOFACIES AT THE SOUTH BORDER OF DINANT BASIN

Many Pb-Zn-Ba-F indices delimit, in the S-W border of the Dinant basin, a metalliferous district with an E-W axis which is about a hundred kilometers long and ten kilometers wide. It partly consists of vein mineralizations that intersect the Middle and Upper Devonian (mainly Givetian) carbonate sequence present on both sides of the Givet locality (France). The importance of the essentially lagoonal continental (or sabkha) sedimentation, as well as the presence of an anhydrite level recognized in the Focant borehole, allow us to consider the givetian carbonate sediment of the studied area as a possible "metallotecte-source" for the vein mineralizations which are preferentially associated to them. Genetical models, wether based on a fast trapping of the metals during particuliar climatic conditions (sabkha-like environments or supratidal plains with tropical climate) along a shore or on paleohydrologic circulations of brines, were many times invoked to explain some orebodies of sedimentary origin.

In order to confirm these different hypothesis, several profiles located along the central part of the metalliferous district were studied with sedimentological and geochemical approaches.

The geochemical and isotopic studies of a galena mineralized vein also contribute to define the spatio-temporal relations between sedimentation and mineralization.

Geochemical analyses of 13 major and trace elements were carried out along the whole profiles and conclude to the very low metallogenic potential of the givetian carbonate rocks of the south border of the Dinant basin. A multivariate analyse of these data also show that if the necessary conditions for the metal trapping existed (anaerobic environements with slow sedimentation), on the other hand the Pb and Zn ions were not sufficiently disponible.

The shape of the distribution profiles corresponding to 13 elements analysed in a vein and its close host sediments allows to reject the lateral secretion (sensu stricto) hypothesis.

The "familiarity degre" of this mineralization with respect to the host

- 3 -

sediments was also evaluated through a comparative lead isotopic study of mineralization galenas and whole sediments.

The ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ ratios of the mineralization are more radiogenic than those of the whole sediments, corrected for the in situ U decays, the ${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ ratios of the mineralization are significantly higher than these of the sediments. These results are not compatible with the idea of a sediment-mineralization filiation and moreover the hypothesis of a permo-triassic or latter lateral secretion (senso lato).

All these results allow to infirm the hypothesis presented firstly, i.e. : the givetian sediments constitute the source, and show the "foreign epigenetical" character of the vein mineralization affecting the givetian of the south border of the Dinant basin.

I. INTRODUCTION

Les relations systématiques généralement observées entre les concentrations métallifères et les milieux rocheux au sens large constituent des guides logiques en exploration et les bases de toutes typologies. Au delà de ces relations figées, des processus génétiques peuvent être reconstitués. L'élaboration de modèles génétiques cohérents, but ultime de la métallogénie, comporte la reconstitution des différentes étapes qui de l'aval vers l'amont sont le milieu de dépôt, le transport et la source des métaux. De cette trilogie, c'est la source qui est la plus difficilement déchiffrable.

Reconstituer la genèse d'une concentration métallifère est avant tout un idéal de recherche; comme l'histoire l'a démontré jusqu'à nos jours, ce n' est nullement une nécessité pour pratiquer une exploration efficace. Néanmoins, dans la mesure où une vraie reconnaissance du milieu source pourrait s'intégrer à cell des métallotectes classiques, l'aspect génétique trouverait sa place en exploration.

La géochimie isotopique trouve sa signification dans les problèmes relatifs à la genèse des minéralisations; elle contribue à la reconstitution des processus majeurs régissant leur formation et leur répartition, c'est en outre un des rares outils qui permet d'aborder le problème de la source. En ce sens, les isotopes du plomb peuvent être considérés comme d'excellents traceurs métallogéniques. Ils permettent au sein d'une région donnée de déceler d'éventuels groupements de minéralisations corrélables avec des métallotectes régionaux ou locaux. En conséquence, ils sont à même de préciser auquel de ces groupes pourrait se rattacher un indice nouveau. Enfin, une comparaison isotopique du plomb des minéralisations et des milieux rocheux plus ou moins proches peut apporter des données précises sur la source des métaux.

II. REPARTITION, CARACTERES GENERAUX ET GENESE DES MINERALISATIONS Pb-Zn BELGES ET LIMITROPHES

II. 1. Introduction

La quasi totalité des minéralisations plombo-zincifères belges et limitrophes se rencontre dans les terrains plissés du Dévonien et du Carbonifère (fig. l). Le Cambro-Silurien n'est que très rarement minéralisé

- 5 -



de même que les terrains de couverture restés pratiquement horizontaux (Permien, Mésozoïque, Cénozoïque). Les minéralisations les plus importantes sont liées à des failles subverticales dirigées N.NW - S.SE d'âge varisque (De Magnée, 1967). Ces failles sont minéralisées préférentiellement à la traversée de deux grands ensembles carbonatés, constituant d'une part le Dévonien moyen et supérieur (Couvinien, Givetien, Frasnien) et d'autre part le Carbonifère inférieur (Dinantien). Elles sont rarement minéralisées au niveau du Dévonien supérieur schistogrèseux et du Houiller de faciès mollassique. Quelques filons traversent également les épaisses formations détritiques du Dévonien inférieur de l'Ardenne.

Des minéralisations syndiagénétiques s'observent dans divers épisodes carbonatés du Frasnien.

II. 2. District de "Bleiberg-Moresnet"

Les filons recoupant l'ensemble carbonaté dinantien sont exclusivement localisés dans le Synclinal de Namur, dans le Synclinorium de la Vesdre, dans le fenêtre de Theux. Leurs minéralisations connues sous le nom de "type de Bleiberg-Moresnet" forment un premier district qui s'étend de Namur à Aachen.

Nous ferons cependant remarquer que dans ce district les failles ne sont pas exclusivement minéralisées au niveau du Dinantien :

- les filons minéralisés se continuent parfois le Famennien;
- dans la région Aachen-Stolberg, les failles recoupent l'ensemble des terrains Dévono-Carbonifère et sont également minéralisées au niveau des calcaires givetiens et frasniens (Gussone, 1967);
- ces mêmes failles sont minéralisées sous forme d'indices dans les terrains westphaliens du Limbourg hollandais;
- dans la fenêtre de Theux, le Dévonien inférieur et moyen sont également minéralisés.

D'une manière générale et caractéristique, les filons de ce district peuvent se raccorder à des "amas couchés" constitués de brèches cimentées par des sulfures (Vedrin, Hayes Monet, Engis, Dison, Rocheux Oneux, Neu Moresnet, Montzen). Ces amas s'étendant généralement soit suivant le contract des calcaires francs et des calcaires dolomitisés con-

- 7 -

stituant la partie basale de l'ensemble carbonaté, soit au sommet du calcaire, immédiatement sous les shales de base du Namurien. Comme l'ont souligné De Magnée (1967) et Batholomé et Gérard (1976), ces brèches servant de supports à la minéralisation ne résultent généralement pas de phénomènes tectoniques ou paléokarstiques, mais seraient plutôt dues à la dissolution du calcaire suite au passage des solutions hydrothermales dans les cavités filoniennes. Pour Balcon (1981) cependant, certaines minéralisations semblent liées à des circulations d'eaux météoriques en rapport avec des phases d'émersions intraviséennes (Hayes Monet) et infranamuriennes (Engis). Quelques remplissages karstiques datent vraisemblablement d'une époque très récente (Hayes Monet, Theux).

La minéralogie des gîtes de cette zone est généralement très simple : sphalérite, wurtzite, galène, marcasite (localement pyrite), calcite, dolomite, quartz et accessoirement quelques minéraux de nickel (bravoīte, millérite) (Jans, 1970, Gussone, 1967). La barytine et la fluorine sont extrêmement rares. Les filons se caractérisent par un remplissage concrétionné et zonaire à alternance de marcasite fibroradiée, de galène bien cristallisée pauvre en argent et de sphalérite collomorphe ("schalenblende") ou en cristaux. Certaines minéralisations présentent un minerai à structure collomorphe et rubannée qui consiste et une alternance centiou millimétrique de schalenblende beige à brun au sein de laquelle s'interstratifient des couches de marcasite et de la galène en plages polycristallines ou squelettiques.

Au sein des amas et des lentilles bréchiques, les éléments calcaires et dolomitiques sont parfois silicifiés et incrustés de marcasite, sphalérite et galène.

L'important gisement de barytine de Fleures exploité à l'extrémité ouest de cette zone est monominéral; il ne semble pas en relation avec les filons Pb-Zn (de Magnée, comm. pers.).

II.3. District du bassin de Dinant

Les filons qui s'observent dans le Synclinorium de Dinant sont exclusivement localisés dans l'ensemble carbonaté Couvinien - Givetien -Frasnien. Ils recoupent soit le bord sud de ce bassin (Vierves, Beauraing,

- 8 -

Niverlée, Mazée), soit les anticlinaux secondaires a noyau de calcaire givetien (Doubes, Eve et Auffe, Sautour) qui accidentent sa partie centrale. Aucun indice de minéralisation n'a jamais été observé dans le Diantien de cette entité 'de Magnée, 1967). Les filons de cette zone ne sont jamais en relation avec des amas; ils n'ont d'ailleurs jamais livré d'importantes quantités de plomb et zinc.

Au point de vue minéralogique, cette zone se distingue par l'absence de structures collomorphes à rubannées à schalenblende et de minéraux accessoires de nickel ainsi que par la présence localement abondante de barytine (Vierves, Metagne la Grande). Les bandes calcaires givetiennes et frasniennes de la partie centrale de la zone recèlent également des gîtes à fluorine exclusive (Doische, Gimnée) dont les liens avec les concentrations plombo-zincifères sont inconnus.

II. 4. Minéralisations stratiformes

Les seules minéralisations plombo-zincifères syndiagénétiques reconnues à ce jour en Belgique sont d'une part celle récemment découverte par sondage à Chaudfontaine et d'autre part celles de Solre St Géry et de Sautour.

La minéralisation de Chaudfontaine formée essentiellement de barytine avec sphalérite, pyrite, galène, bravoïte accessoires se situe dans le Frasnien supérieur du Synclinorium de la Vesdre. Elle semble associée à un faciès d'arrière récif et diverses observations d'ordre essentiellement pétrographiques suggèrent une origine sédimentaire (Dejonghe, 1979).

Les minéralisations de Solre St Géry (Dam, 1963) et de Sautour (Guillaume, 1976) sont constituées de mouchetures ou nodules de sphalérite et galène au sein de dolomies à gros grains du Frasnien inférieur du Synclinorium de Dinant. Les sulfures semblent contemporains de la dolomitisation qui affecte des dépôts récifaux; une origine diagénétique et par conséquent une mise en place antéorogenèse varisque semblent très probables.

A ces minéralisations syndiagénétiques, on peut joindre de petits filonnets de pyrites et galène observées dans la partie corticale de certains biohermes frasniens du Synclinorium de Dinant (Pel et Monseur, 1978) ainsi que les petites anomalies stratiformes liées à de minces horizons plus calcareux dans les schistes frasniens de Heure et Famenne (Dejonghe

- 9 -

et Dewalque, 1981).

Remarquons que malgré leur diversité, ces indices stratiformes s'observent dans les deux districts métallogéniques et toujours au même niveau stratigraphique, en l'occurence au Frasnien.

II. 5. Hypothèses génétiques, le problèmes de la source des métaux

La genèse de ces minéralisations a fait l'objet d'une série d'hypothèses impliquant des processus liés, soit aux phénomènes magmatiques, soit à des mobilisations en milieu sédimentaire. Ces hypothèses, citées dans l'ordre chronologique, reflétent bien l'évolution générale des idées en la matière.

L'hypothèse magmatiste a été developpée par Fourmarier (1934) et évoquée par la suite par divers auteurs. Sur base de l'observation de minéraux de Ni et Co, Dewijkerslooth (1937) voit une répartition zonaire et concentrique des gîtes plombo-zincifères de Belgique, du sud Limbourg néerlandais et de la région Aachen-Stolberg autour d'un foyer magmatique profond. Les déterminations minéralogiques de ce dernier auteur sont contestées par Douw et Oorthuis (1945). De plus, comme le souligne de Magnée (1967), il est difficile de soutenir une origine magmatique hydrothermale qui devrait faire appel à une activité très étendue et profonde dont on n'a jamais constaté la moindre trace, malgré des sondages profonds.

Si l'origine magmatique de ces minéralisations semble de plus en plus improbable, il existe par contre de fortes présomptions en faveur d' une sédimentaire par remobilisation des métaux disséminés dans les roches encaissantes au sens large (de Magnée, 1967). Les remobilisations seraient liées aux eaux connées et/ou météoriques circulant au travers de paléocircuits dont les drains principaux sont les failles. Pour de Magnée, seule une circulation continue et de longue durée d'origine météorique pourrait rendre compte de l'échelle des processus et des gisements qui en résultent. L'origine des métaux par sécrétion latérale (sensu stricto) à partir des roches adjacentes pourrait également être envisagée. Si un large consensus d'idées se dégage sur les caractéristiques principales des solutions hydrothermales (basse température, forte salinité) grâce aux études récentes d'inclusions fluides (Smith et Hirst, 1974; Lannoy, 1979; Schumacher, 1980), le problème de la source des métaux reste entier. Aucune approche d'ordre géochimique n'a jusqu'à ces dernières années été réalisée dans l'espoir d'argumenter tel ou tel modèle relatif à cette question. Les travaux de lithogéochimie en cours dans le cadre des programmes R et D de la Cee (cf 2ème partie de ce rapport; Viaene et Swennen, 1981; Van Orsmael et al, 1980) permettront dans un proche avenir, d'avoir une idée plus précise des teneurs en métaux lourds des ensembles carbonatés dévoniens et dinantiens.

- 11 -

III. GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DU PLOMB

III. l Le Pb des minéralisations

a. Travaux antérieurs relatifs à la Belgique

Quelques mesures de compositions isotopiques du Pb de galènes belges ont été effectuées anciennement dans divers laboratoires (Cahen et al, 1958 ; Priem et al, 1962 ; Pasteels, 1964). Des écarts systématiques entre laboratoires souvent importants et flagrants dans le cas de la mesure de l'isotope 204 (Pasteels, 1964) rendent ces mesures inutilisables. Récemment et suivant de bonnes conditions analytiques, quelques mesures ont été présentées par Pasteels et al (1979) ; elles mettent en évidence le caractère isotopique semblable des gisements filoniens de la zone Namur-Aachen.

b. L'homogénéité isotopique des minéralisations

L'homogénéité isotopique au sein d'un même gisement a été vérifiée par l'analyse du plomb de différentes galènes, cérusites, marcasites et sphalérites ; elle semble effective pour l'ensemble des minéralisations présentées ici.

La vérification de ce caractère est un préalable très important et indispensable à la réalisation de ce genre d'étude. Quelques exemples sont présentés dans le tableau I.

Les compositions isotopiques identiques des plombs de galènes et cérusite d'une même minéralisation montrent bien que les phénomènes d'altération ne modifient en rien la composition isotopique du plomb. Il serait donc possible en cas d'inaccessibilité de la paragenèse sulfurée de travailler à partir des minéraux secondaires d'altération. Les identités isotopiques entre plombs de galènes et plombs en traces dans les marcasite ou sphalérite constituent un contrôle quant à la validité des procédures chimique et analytiques.

- 12 -

		Lead isotopic composition ($\sigma = \pm 1$			
Mineralization		206 _{Pb} /204 _{Pb}	207 _{Pb} /204 _{Pb}	208 _{Pb} / ²⁰⁴ Pb	
Chaudfontaine	galène	18.376	15.630	38.415	
	galène	18.359	15.609	38.322	
	galène	18.376	15.621	38.367	
	galène	18.386	15.614	38.340	
	galène	18.341	15,605	38.366	
Heure	galène	18.377	15.633	38.350	
	galène	18.380	15.642	38.357	
Montzen	galène	18.423	15.631	38.428	
(Plombière)	marcasite	18.426	15.606	38.550	
Neu Moresnet	galène	18.444	15.669	38.489	
(Schmalgragf)	galène	18.439	15.663	38.465	
	sphalérite	18.429	15.664	38.451	
Niverlée	galène	18.424	15.640	38.452	
	galène	18.438	15.646	38.471	
Resteigne	galène	18.276	15.625	38,159	
0	galène	18,281	15.619	38.270	
	galène	18.274	15.615	38.190	
Sautour	galène	18.417	15,643	38.386	
	marcasite	18.420	15.632	38.435	
Solre St Géry	galène	18.209	15,605	38,193	
	galène	18.212	15,610	38.151	
Vedrin	galène	18.370	15.625	38.347	
	galène	18.385	15.620	38.352	
	marcasite	18.383	15.620	38.356	
	cérusite	18.390	15.607	38.356	
Villers en	galène	18,452	15,649	38.527	
Fagne	galène	18.472	15.647	38.567	
	marcasite	18.460	15.640	38.550	

TABLE I ISOTOPIC HOMOGENEOUS CHARACTER OF MINERALIZATIONS

- 13 -

c. Présentation des nouvelles données

Plus d'une cinquantaine de galènes, échantillonnées sur le terrain, en sondage ou dans diverses collections, et appartenant à une gamme d'occurences allant des anciens gisements à de simples indices ont été analysées (tableau II).

Les minéralisations étudiées definissent un domaine de composition très restreint, allant de 18.1 à 18.5 pour le rapport 206 Pb/ 204 Pb, de 15.55 à 15.70 pour le 207 Pb/ 204 Pb et de 38.0 à 38.5 pour le 208 Pb/ 204 Pb (tableau II). Au sein du diagramme 207 Pb/ 204 Pb - 206 Pb/ 204 Pb, les plombs montrent plusieurs tendances (fig. 2).

Vers les valeurs les plus élevées du rapport ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, un premier ensemble de points se dessine formant un nuage dont le grand axe est sensiblement parallèle à la direction de la droite de fractionnement (cf annexe, prodédure analytique). Relativement aux erreurs expérimentales, ces points ne peuvent être considérés comme significativement très différents. Cet ensemble comprend :

-toutes les minéralisations filoniennes du Bassin de Namur, du Bassin de la Vesdre et de la fenêtre de Theux, quel que soit l'âge stratigraphique de l'encaissant ;

-une partie importante des minéralisations filoniennes localisées dans le Dévonien moyen et supérieur du Bassin de Dinant ;

-le gîte syndiagénétiques frasnien de Chaudfontaine (Vesdre) ainsi que les indices diagénétiques liés aux récifs frasniens du Bassin de Dinant. Notons que tous les anciens gisements importants appartiennent à cet ensemble (Neu Moresnet, Welkenraedt, Montzen, Engis, Vedrin, ...).

Un second ensemble, avec des valeurs moins élevées pour les rapports ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$, comprend des petites minéralisations filoniennes liées au sommet du Couvinien et/ou au Givétien inférieur d'une partie restreinte du bord sud du Synclinorium de Dinant(Revogne, Jemelle, Beauraing, Resteigne, Tellin, ...).

- 14 -

Les plombs des minéralisations localisées dans le Dévonien inférieur de l'Ardenne (Longvilly, La Roche, ...) se regroupent à proximité de cet ensemble, mais avec une plus forte dispersion.

Les minéralisations liées aux dolomies à gros grains du Frasnien du Bassin de Dinant (Solre St Géry, Sautour) ont des plombs similaires qui, avec celui de Membach (apparence stratiforme ? Givetien supérieur du Bassin de la Vesdre), définissent un petit groupe encore moins radiogénique.

Au sein du diagramme 208 Pb/ 204 Pb - 206 Pb/ 208 Pb, ces tendances se définissent beaucoup moins bien (fig. 3). Ce fait est très probablement lié à l'importance de l'erreur sur la discrimination de masse dans le cas de la mesure du rapport 208 Pb/ 204 Pb. Notons que les plombs correspondant au second ensemble ont en moyenne des rapports 208 Pb/ 204 Pb inférieurs à ceux du premier ensemble.

Un autre type de représentation est celui du diagramme ternaire au sein duquel les proportions des isotopes radiogéniques 206, 207 et 208 sont reportées. Ces proportions sont calculées en éliminant l'isotope 204 et en considérant la somme des isotopes 206 + 207 + 208 égale à 100 %. Les différentes tendances observées dans le diagramme classique 207 Pb/ 204 Pb- 206 Pb/ 204 Pb se retrouvent dans une telle représentation (fig. 4).

d. Interprétation des résultats

L'étude des compositions isotopiques du plomb des minéralisations uniquement ne permet pas l'élaboration d'un modèle général et bien argumenté sur leur genèse ; néanmoins des informations très importantes peuvent en être tirées.

Le point le plus important est la présence de minéralisations filoniennes du Bassin de Dinant au sein du même ensemble que celles du Bassin de Namur et de la Vesdre. Ce fait est confirmé par un bon nombre d'analyses et est significatif d'une origine commune pour le plomb.

TABLE II LEAD ISOTOPIC COMPOSITIONS OF GALENAS FROM BELGIAN MINERALIZATIONS

Mineralization	Туре	Lithology and stratigraphic age of principal host sediments		Lead is $\frac{206_{Pb}}{204_{Pb}}$	otopic com $ \frac{207_{Pb}}{204_{Pb}} $	$\frac{208_{\rm Pb}}{204_{\rm Pb}}$
			·····	10 000	15 (00	20, 200
Carofus Magnus (K.F.A.)	epigenetic	sandstone	Westphalian	18.390	15.602	38.380
Domaniale (Holland)	epigenetic	sandstone	Westphalian	18.476	15.676	38.549
Eysden	epigenetic	sandstone	Westphalian	18.439	15.649	38.517
Julia (Holland)	epigenetic	sandstone	Westphalian	18.385	15.647	38.448
Montzen (Plombières)*	epigenetic	limestone shale	Namurian, Dinantian	18.423	15.631	38.428
Albertsgrube (R.F.A.)*	epigenetic	limestone	Dinantian	18.372	15.618	38.336
Breinigerberg (R.F.A.)*	epigenetic	limestone	Dinantian, Frasnian, Givetian	18.402	15.621	38.408
Chaudfontaine (La rochette)	epigenetic	dolomite	Dinantian	18.361	15.614	38.431
Daenz (R.F.A.)*	epigenetic	limestone	Dinantian ?, Frasnian, Givetian	18.416	15.644	38.534
Diepenlinchen (R.F.A.)*	epigenetic	limestone	Dinantian	18.372	15.634	38,400
Dison	epigenetic	limestone, dolomite	Dinantian	18.379	15.625	38.404
Engis*	epigenetic	limestone	Dinantian	18.375	15.622	38.340
Flemalle	epigenetic	limestone, dolomite	Dinantian	18.377	15.611	38.312
Fossey *	epigenetic	limestone, dolomite	Dinantian	18.385	15.630	38.366
Glucksburg (R.F.A.)*	epigenetic	limestone	Dinantian	18.416	15.640	38.438
Juslenville	epigenetic	limestone, dolomite	Dinantian	18.375	15.629	38.375
Londtzen *	epigenetic	limestone	Dinantian	18.368	15.618	38.390
Neu Moresnet (Schmalgraf)*	epigenetic	limestone, dolomite	Dinantian	18.444	15.669	38.489
Seilles *	epigenetic	limestone, dolomite	Dinantian	18.402	15.635	38.405

*: ancient ore deposits

6

Theux *	epigenetic	limestone, dolomite, shale	Dinantian, Givetian Couvinian	18.380	15.642	38.350
Vedrin *	epigenetic	limestone, dolomite	Dinantian	18.370	15.625	38.347
Walhorn *	epigenetic	limestone	Dinantian	18.406	15.605	38.359
Welkenraedt *	epigenetic	limestone	Dinantian	18.397	15.647	38.353
Chaudfontaine	syngenetic	limestone	Frasnian	18.368	15.618	38.362
Durbuy *	epigenetic	limestone, dolomite	Frasnian	18.390	15.608	38.383
Frasnes	diagenetic	limestone	Frasnian	18.434	15.645	38.546
Heure *	epigenetic	limestone, dolomite	Frasnian	18.377	15.633	38.350
Sautour (bois des Corbeaux)	diagenetic	dolomitized limestone	Frasnian	18.217	15.602	38.134
Sautour *	epigenetic	limestone	Frasnian	18.417	15.643	38.386
Solre St Gery*	diagenetic	dolomitized limestone	Frasnian	18.209	15.605	38.195
Villers en Fagnes *	epigenetic	limestone	Frasnian	18.452	15.649	18.527
Vierves *	epigenetic	shale, limestone	Frasnian, Givetian	18.479	15.656	38.519
			Couvinian			
Anno 14 A. C.C. *				10.017		
Ave et Auffe	epigenetic	limestone	Givetian	18.367	15.653	38.647
Beauraing	epigenetic	limestone	Givetian	18.276	15.614	38.222
Dourbes (Matagne la Grande)	epigenetic	limestone	Givetian	18.390	15.670	38.470
Lamsoul	epigenetic	limestone	Givetian, Couvinian	18.290	15.620	38.323
Masbourg	epigenetic	limestone	Givetian, Couvinian	18.257	15.601	38.207
Mazée	epigenetic	limestone	Givetian, Couvinian	18.425	15.651	38.461
Membach *	diagenetic?	limestone, dolomite	Givetian	18,185	15.573	38.046
Niverlée *	epigenetic	limestone	Givetian, Couvinian	18.424	15.640	38.452
Resteigne	epigenetic	limestone	Givetian, Couvinian	18.276	15.625	38.159

* : ancient ore deposits

.17

۲.						
Revogne	epigenetic	limestone	Givetian, Couvinian	18.221	15.570	38.176
Tellin	epigenetic	limestone	Givetian, Couvinian	18.261	15.614	38.496
Treignes	epigenetic	limestone	Givetian, Couvinian	18.446	15.629	38.414
Grupont	epigenetic	limestone, shale	Couvinian	18.325	15.586	38.382
Bastogne	epigenetic	quartzite, phyllite	Siegenian	18.215	15.577	38.088
Herbeumont	epigenetic	quartzite, phyllite	Siegenian	18.283	15.566	38.206
La Roche en Ardennes	epigenetic	quartzite, phyllite	Siegenian	18.310	15.611	38.289
Longvilly *	epigenetic	quartzite, phyllite	Siegenian	18.286	15.623	37.938
Martelange	epigenetic	phyllite	Siegenian	18.321	15.585	38.152
				•		

* : ancient ore deposits

ł. 18 ł



Fig. 2 : Diagramme ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb - ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb pour les galènes

des minéralisations. Les symboles correspondent aux sédiments encaissants.

🗙 : Carbonièfre supérieur, 🔳 : Dinantien,

🗆 : Frasnien, O: Givetien, 🖝 : Couvinien,

🕂 : Devonien inférieur, 🐐 : Minéralisations syndiagénétique

1

19

Le fait que des minéralisations filoniennes localisées au sein de terrains d'âges différents possèdent des plombs d'une même origine reflète l'ampleur des phénomènes métallogéniques et donne déjà un argument de poids aux théories des circulations hydrothermales à grande échelle.

La similitude isotopique des plombs de ces minéralisations implique soit une dérivation à partir d'une source unique isotopiquement homogène soit un brassage à partir de différentes sources.

Les relations systématiques observées entre concentrations filoniennes et encaissants carbonatés sont probablement dûes à une convergence de paramètres physico-chimiques favorisant le piégeage des métaux mais n'impliquent rien quant à la source de ces derniers ; c'est une erreur courante d'établir une liaison entre métallotectes révélateurs et source des métaux (Routhier, 1980). Un même métal provenant d'une source donnée peut se faire piéger à des niveaux différents.

Les petites minéralisations du Dévonien moyen du Synclinorium de Dinant définissant le second ensemble sont vraisemblablement la conséquence de phénomènes locaux mais la similitude des compositions isotopiques de ces minéralisations et de celles du Dévonien inférieur de l'Ardenne est peut-être révélatrice d'une source de plomb commune ou en partie commune.

Sur base des données isotopiques du plomb, une superposition de phénomènes métallogéniques semble avoir affecté le Dévonien moyen du Synclinorium de Dinant. La stérilité du Dinantien de ce Synclinorium est étonnante mais la rareté relative des fractures affectant cet étage pourrait en être la seule cause.

Les minéralisations plombo-zincifères syndiagénétiques sont très importantes à considérer. En effet, leur âge géologique connu pourra servir de point de repère chronologique pour l'évolution isotopique du plomb. Le plomb de ces minéralisations, isolé de l'uranium et du thorium environnant pendant ou peu après le dépôt des sédiments encaissants, aura une composition isotopique susceptible de refléter celle du milieu de dépôt des sédiments au moment de leur formation. Les différences de compositions



Fig. 3 : Diagramme ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb - ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb pour les galènes des minéralisations.



Fig. 4 : Diagramme ternaire ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb.

- 22 -

isotopiques du plomb observées des minéralisations de mêmes âges (Solre St Géry, Suatour et Chaudfontaine) ne peuvent s'interpréter que par des différences liées aux milieux de dépôts et à l'origine des matériaux les constituant.

Les similitudes isotopiques entre minéralisations syndiagénétiques et filoniennes (Chaudfontaine- groupe I) sont à priori surprenantes eu égard aux différences chronologiques et structurales et ne peuvent s'interpréter qu'en termes de source commune pour le plomb.

Afin de mieux comprendre les filiations métallogéniques entre minéralisations syndiagénétiques et filoniennes et de définir la ou les sources des métaux, une étude isotopique des sédiments hôtes à été entreprise (cf. III. 2.).

e. Modèles d'évolution du Pb et approche géochronologique.

Les compositions isotopiques du plomb de ces minéralisations peuvent se conformer à certains modèles d'évolution représentant des tendances évolutives moyennes pour les plombs crustaux (Stacey et Kramers, 1975; Cummings et Richards, 1975; Doe et Zartman, 1979).

Ce fait est par conséquent significatif d'une origine crustale pour le plomb des minéralisations. La très grande majorité des plombs étudiés se situe au niveau ou légèrement au-dessus de la courbe d'évolution de Stacey et Kramers (1975) dans le diagramme ${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} - {}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ et au dessus dans le diagramme ${}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} - {}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ et au dessus dans le diagramme ${}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} - {}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ (fig. 5). Selon Doe et Zartman (1979), ce positionnement particulier des compositions est significatif d'une extraction du plomb à partir de matériaux ayant subi un métamorphisme granulitique à l'époque précambrienne. Un tel métamorphisme peut se traduire par une perte plus importante en uranium qu'en thorium; le plomb qui dérivera de ces matériaux aura un rapport isotopique ${}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ plus élevé que la "normale" et un rapport ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ moins élevé.

Au niveau de la courbe de Stacay et Kramers (1975), la majorité des minéralisations plombo-zincifères filoniennes étudiées se placent entre les isochrones de 200 et 250 m.a., c'est-à-dire entre le Permien supérieur et la fin du Trias. Ces âges sont compatibles avec la logique géologique qui confère un âge de mise en place post-varisque aux filons.



Fig. 5 : Courbe d'évolution du plomb et isochrones du modèle de Stacey et Kramers (1975) et de Cumming et Richards (1975) dans les diagrammes ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb - ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb et ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb - ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb.

Cette logique disparaît si l'on intègre les plombs des minéralisations syndiagénétiques qui, malgré leurs âges semblables (frasniens), se répartissent sur un intervalle important le long de la courbe. Ce fait montre bien qu'il est utopique de vouloir tirer des informations géochronologiques précises à l'échelle de quelques centaines de millions d'années ; les plombs des minéralisations et indices sont souvent le reflet de particularités régionales ou même locales.

Les tendances linéaires observées dans les diagrammes ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb - ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb à partir de l'ensemble des données relatives à des minéralisations comparables et contemporaines peuvent être interprétées comme des isochrones secondaires.

Appliquons cela au cas des minéralisations belges (fig. 6).

En considérant un âge de mise en place permotriasique pour les minéralisations filoniennes belges et la pente de la droite de régression définie à partir des valeurs mesurées sur les galènes, l'âge d'extraction du plomb serait égal à environ 3 G.a. Le plomb des minéralisations proviendrait donc du remaniement d'un matériel source précambrien. L'évolution du plomb se serait faite en deux stades ; le premier se terminant à environ 3 G.a., le second au Permotrias avec la formation des minéralisations filoniennes. Les valeurs des rapports 238 U/ 204 Pb (µ) moyens relatives au dernier stade ne seraient pas très différentes (respectivement 9.9 et 9.4 pour les plombs moyens des l er et 2ème ensembles). La signification géologique de l'âge de l'ordre de 3 G.a. n'est pas facile à comprendre.

Une étude isotopique récente du plomb de feldspaths potassiques de granites hercyniens européens (Michard et al, 1981) donne, suivant le même principe de l'isochrone secondaire, un âge de l'ordre de 3 G.a. à la croûte continentale sous-jacente à nos régions. Une origine du plomb par recyclage et héritage successif d'une telle croûte lors de différentes orogenèses est possible.

Notons que Wedepohl et al (1978) confère, selon le même principe, une origine par dérivation de matériaux précambriens de 1.7 G.a. pour les plombs des minéralisations du Kupferschiefer. La plupart des considérations géochronologiques tirées de ces isochrones secondaires sont cependant approximatives. Les isochrones sont définies à partir de points répartis sur un tout petit intervalle relativement au segment de droite interceptant la courbe d'évolution des modèles (fig. 6.). Ce fait, souvent couplé à de mauvaises valeurs de MSWD, reflète bien le caractère approximatif de ces valeurs.

Au niveau des minéralisations plombo-zincifères belges, le seul point significatif à retenir est la bonne coïncidence des données avec les modèles d'évolution du plomb d'origine crustale.



Fig. 6 : Isochrone secondaire définie à partir des compositions isotopiques du Pb des minéralisations belges

III.2 Le Pb des sédiments hôtes. Recherche de la source du Pb et

considérations sur les processus de formation des minéralisations

Afin de mettre en évidence d'éventuelles filiations entre le plomb des minéralisations et le plomb des sédiments hôtes au sens large, la connaissance de leur composition isotopique au moment de leur formation ou du moins au moment de la formation des minéralisations est nécessaire. Ces compositions ont été recherchées suivant deux voies :

- la mesure de la composition isotopique du plomb en traces dans les roches totales (avec mesure des concentrations en plomb et uranium);
- la mesure de la composition isotopique du plomb en traces dans les pyrites synsédimentaires.

a. Le Pb en roches totales

Approche théorique

Malgré l'extrême difficulté des techniques analytiques, ces dernières années ont vu un développement considérable de la géochimie isotopique du plomb en tant qu'instrument d'étude de la pétrogenèse des roches magmatiques. Jusqu'à présent, l'application aux roches sédimentaires est restée extrêmement limitée (Doe et Delevaux, 1972).

Les résultats de ces études sont difficiles à interprèter, particulièrement pour les roches anciennes.

Une roche ne peut être considérée comme un système fermé vis-à-vis du plomb ; la composition isotopique acquise au moment de sa formation évolue encore jusqu'à nos jours suite à la désintégration de l'uranium et du thorium présents in situ.

La composition isotopique du sédiment mesurée aujourd'hui est celle du plomb commun de l'environnement sédimentaire au moment du dépôt, auquel s'ajoute le plomb radiogénique provenant de la désintégration progressive de l'uranium et du thorium incorporés lors du dépôt. Cette désintégration in situ prend des proportions non négligeables dans le cas des sédiments d'âges paléozoïques investigués.

L'étude des filiations isotopiques du plomb entre les sédiments encaissants et les minéralisations qui constituent des systèmes fermés pour le plomb ne peut se concevoir que par la recherche de la composition isotopique du plomb des sédiments à l'époque de leur formation ou éventuellement de la mise en place des minéralisations.

Rechercher ces compositions isotopiques équivant à soustraire des compositions isotopiques mesurées, la part dûe à la désintégration in situ pendant l'intervalle de temps écoulé depuis la formation du sédiment ou la mise en place de la minéralisation jusqu'à nos jours. Ces corrections relatives aux désintégrations in situ sont fonction des teneurs en plomb, uranium, thorium et de l'intervalle en temps considéré. Elles s'effectuent selon les équations suivantes :

 $-\frac{206_{\text{Pb}}}{204_{\text{Pb}}} = \frac{206_{\text{Pb}}}{204_{\text{Pb}}} \left|_{\text{mesure}} -\frac{238_{\text{U}}}{204_{\text{Pb}}}\right| = \frac{\lambda 238^{\text{tl}}}{-e} -\frac{\lambda 238^{\text{tl}}}{204_{\text{Pb}}}$

$$-\frac{207_{Pb}}{204_{Pb}}|_{initial} = \frac{207_{Pb}}{204_{Pb}}|_{mesure} + \frac{235_{U}}{204_{Pb}}|_{e^{\lambda}} e^{\lambda} + \frac{235_{t1}}{204_{Pb}} - e^{\lambda^{235}t2}|_{e^{\lambda^{235}t2}}$$
$$-\frac{208_{Pb}}{204_{Pb}}|_{initial} = \frac{208_{Pb}}{204_{Pb}}|_{mesure} + \frac{232_{U}}{204_{Pb}}|_{e^{\lambda^{232}t1}} - e^{\lambda^{232}t2}|_{e^{\lambda^{232}t2}}$$

t1 = 0 λ^{2} = âge du sédiment (an) λ^{235} = 1.55125.10⁻¹⁰ an⁻¹ constantes de désin- λ^{238} = 9.8485.10⁻¹⁰ an⁻¹ tégration (Jaffey et et al, 1971)

Pour des raisons analytiques et surtout géochimiques, ces corrections sont soumises à des incertitutes :

- il est difficile d'obtenir avec suffisamment de précision les teneurs
en plomb, uranium, thorium requises vu leurs très faibles teneurs (10 ppm);
- il est possible que les rapports uranium/plomb et thorium/plomb des sédiments aient été modifiés après leur formation suite à des migrations différentielles de ces éléments. La mobilité de l'uranium dans les conditions oxydantes de la surface terrestre et plus particulièrement lors des phénomènes d'altération est importante (Rosholt et al, 1973).

Le plomb peut être lessivé par des circulations météoriques ou encore expulsé lors des phénomènes de dolomitisation.

Le comportement du thorium est beaucoup plus mal connu.

Il sera dès lors impossible de retrouver l'abondance isotopique initiale réelle du plomb au moment de la formation du sédiment à partir de la mesure de ces rapports uranium/plomb et thorium/plomb "altérés" et des compositions isotopiques du plomb mesurées aujourd'hui. L'évolution isotopique du plomb du sédiment peut s'être faite en plusieurs stades, interrompus par des modifications des rapports de ces éléments impossibles à replacer dans le temps ou selon une variation progressive. Notons toutefois qu'une mobilisations précoce de ces éléments par les eaux connées au cours de la diagnèse des sédiments n'aura par contre pas d'incidence au niveau des corrections puisque l'âge de formation du sédiment peut être assimilé à celui du phénomène de diagenèse ; l'évolution isotopique antérieure à la diagenèse sera tout à fait négligeable vis-à-vis de celle qui s'est déroulée postérieurement à celle-ci jusqu'à nos jours.

Les isotopes ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb sont les produits finaux de 2 familles radioactives dont les têtes sont deux isotopes du même élément uranium; la proportion relative de ces deux isotopes ²³⁵U et ²³⁸U est constante et vaut actuellement <u>1</u>. L'isotope ²⁰⁸Pb est par contre le produit final d'une famille dont la tête est le ²³²Th. La correction sur le rapport ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb sera par conséquent toujours proportionnelle à celle sur le ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb et indépendante de celle sur le ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb; la direction générale des corrections va pouvoir être déterminée au sein du diagramme ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb - ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb mais non au sein du²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb -²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb. Seules les corrections relatives aux rapports ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb et ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb seront considérées.

Du fait de la prépondérance de 1^{,238}U sur 1^{,235}U (rapport actuel <u>1</u>, ces corrections et par conséquent leurs caractères aléatoires ont <u>137.88</u> beaucoup plus d'influence sur les rapports 206 Pb/ 204 Pb que 207 Pb/ 204 Pb. Pour les sédiments étudiés, les corrections sur les rapports 207 Pb/ 204 Pb sont négligeables.
Indépendamment de ces problèmes de corrections, un doute peut également subvenir sur l'origine du plomb présent dans les sédiments encaissants ; est-il propre au sédiment c'est-à-dire acquis lors du phénomène de sédimentation en lui-même ou correspond-t-il à une faible auréole de dispersion liée à la mise en place de minéralisations plus ou moins proches ? C'est la raison pour laquelle les prélèvements d'échantillons n'ont jamais été faits à proximité de zones disloquées ou faillées.

Résultats et interprétation

Les compositions isotopiques du plomb d'une série de roche sédimentaires carbonatées et schisteuses couviniennes, givetiennes, frasniennes et dinantiennes échantillonnées aux abords de minéralisations ou indépendamment ont été mésurées (Tableau III).

Ces sédiments définissent des gammes de valeurs allant de 18.5 à 21.5 pour le rapport ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, de 15.55 à 15.70 pour le ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb et de 37.9 à 41.9 pour le ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb. Les rapports ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb sont plus élevés et beaucoup plus dispersés que ceux des minéralisations. Les rapports ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb sont comparables.

Au sein d'un diagramme 207 Pb/ 204 Pb - 206 Pb/ 204 Pb (fig. 7), les plombs en particulier givetiens et frasniens, s'ordonnent suivant une tendance linéaire indéterminée sur un plan géochronologique mais problablement revélatrice d'une évolution et d'une origine comparable.

Les différences de compositions isotopiques parfois très importantes observées entre sédiments contemporains peuvent s'interpréter de deux manières : elles peuvent être liées soit à des différences originelles au niveau des matériaux constitutifs des sédiments, soit plus simplement être dûes aux désintégrations in situ différentielles.Les corrections relatives à la désintégration in situ de l'uranium basée sur les Concentrations en uranium et plomb mesurées provoquent un léger regroupement de certaines valeurs. Les sédiments tendant nettement à se regrouper doivent leurs différences en grande partie aux désintégrations in situ différentielles(et devaient initialement avoir la même composition isotopique), les autres à des particularités originelles. Après corrections, la plupart des sédiments hôtes gardent toujours des rapports ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb plus élevés que ceux des minéralisations correspondantes. Ce fait n'est peut-être dû qu'à des corrections insuffisantes probablement liées à des pertes en uranium au cours de l'histoire de la roche, et il serait dangereux d'en tirer des conclusions trop hâtives au sujet des filiations sédiments-minéralisations. La plupart des sédiments gardent par contre des rapports ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb comparables à ceux des minéralisations (fig. 7). Si l'on tient compte du fait que la correction pour la désintégration in situ n'a qu'une influence négligeable sur ce rapport, il s'avère tout à possible de concevoir une dérivation du plomb des sédiments vers les minéralisations.

Au sein du diagramme 208 Pb/ 204 Pb - 206 Pb/ 204 Pb (fig.8), les plombs des sédiments givetiens-frasniens s'ordonnent plus ou moins suivant une tendance ; les plombs des sédiments dinantiens s'en écartent nettement. Les rapports isotopiques des minéralisations et de certains sédiments givetiens et frasniens s'ordonnent suivant une tendance évolutive générale du plomb (modèle de Stacey et Kramers) ; les sédiments dinantiens s'écartent de cette tendance. Ce fait indique que seule une filiation entre le plomb des sédiments givetiens-frasniens et le plomb des minéralisations est envisageable.

La dispersion des valeurs autour de la tendance témoigne vraisembablement de perturbations importantes au niveau du système uranium-thorium. Dans l'hypothèse d'une filiation entre le plomb des sédiments et des minéralisations, ces perturbations doivent s'être produites après la formation des minéralisations puisque celles-ci s'ordonnent suivant une meilleure tendance (fig. 3).

b. Le Pb des pyrites synsédimentaires

Approche théorique

Devant toutes les incertitudes concernant les compositions isotopiques du plomb en roches totales, il a paru intéressant d'étudier la composition isotopique du plomb en traces dans des minéraux synsédimentaires que l'on peut considérer comme dépourvus d'uranium et de thorium.

Localisation	Stratigraphic	lithology	Isotopic	: composi	tions	U*	Pb*	238 _U	Isotopic c	ompositions
	level		206 _{Pb}	²⁰⁷ рЪ	208 _{РЪ}	(ppm)	(ppm)	204 _{Pb}	situ decay	for the in
			²⁰⁴ РЬ	204 _{РЬ}	204 _{РЪ}				206 _{Pb}	207 _{Pb}
									204 _{РЪ}	204 _{Pb}
Tramaka	Visean	limestone	20.076	15.611	37.926	1.2	4	21.75	18.898	15.548
Vedrin	Visean	limestone	19.778	15.623	28.069	0.4	6	4.5	19.534	15.610
Vedrin	Visean	limestone	20.528	15.660	38.149	5.2	12	28.0	19.007	15.579
Heure (drill hole)	Upper Frasnian	dolomite	19.205	15.618	38.390	2.5	9	18.4	18.144	15.561
Heure (drill hole)	Upper Frasnian	limestone	21.352	15.732	41.939	2.7	9	19.6	20.227	15.672
Heure (drill hole)	Upper Frasnian	shale	19.801	15.642	40.607	2.8	15	12.3	19.104	15.604
Heure (drill hole)	Upper Frasnian	limestone	19.983	15.651	40.627	2.7	13	14.1	19.173	15.608
Barbençon	Lower Frasnian	limestone	19.334	15.621	38.125	0.3	3	6.3	18.972	15.602
011oy	Lower Givetian	limestone	19.457	15.638	38.157	0.7	3	9.0	18.926	15.609
Resteigne	Lower Givetian	limestone	18.569	15.568	38.172	1.2	19	4.0	18.330	15.555
Resteigne	Lower Givetian	limestone	18.663	15.569	38.079	0.8	8	5.6	18.311	15.550
Resteigne	Upper Couvinian	limestone	18.855	15.569	38.465	2.0	20	6.5	18.470	15.548

1 33 1

Table III TRACE LEAD ISOTOPIC COMPOSITIONS OF WHOLE SEDIMENTARY ROCKS

U*: U contents were measured by delayed neutron activation with an accuracy of 5 % or better

Pb* : Pb contents were measured by Xray fluorescence

Ľ



Fig. 7 : Diagramme ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb - ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb pour les sédiments dinantien (■), frasnien (□), givetien (O), couvinien (●). 1, 2, 3 : minéralisation de la fig. 2



Fig. 8 : Diagramme ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb - ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb pour les sédiments.

Les pyrites relativement fréquentes au sein des schistes et calcaires constituent de tels minéraux; il est de plus possible de déchiffrer leur histoire diagénétique par l'étude microscopique en lames minces et sections polies (Berner, 1970).

La formation sédimentaire des pyrites est généralement limitée à des milieux à déficit d'oxygène propices à la réduction des sulfates par les bactéries anaérobies. Le H₂S formé réagit avec le Fe pour former un monosulfure amorphe ou éventuellement de la greigite et/ou mackinawite. Au cours de la diagenèse précoce, le monosulfure instable réagit avec le soufre élémentaire pour former de la pyrite. Cette pyrite se présente en structures framboïdales et en petits cristaux séparés. Ces différents sta-des s'observent dans les sédiments récents.

L'occurence de pyrites semblables dans les sédiments anciens témoigne de leur apparition peu après la sédimentation. La liaison fréquente des pyrites avec les fossiles peut s'expliquer par l'existence de conditions euxiniques limitées à ces derniers.

Une diagenèse plus poussée forme des agrégats granulaires de cristaux octaédriques, plus rarement cubiques, dont le support est souvent formé par la pyrite initiale. Des agrégats columnaires ou fibroradiés de cristaux présentant une même orientation peuvent également apparaître. Au delà de la diagenèse, la forme cubique prédomine.

Les pyrites hydrothermales ou exhalatives, liées au volcanisme sous marin, montrent des configurations très différentes. Des concrétions avec alternances de formes microfibreuses, colloformes, octaédriques, cubiques apparaissent; ce cycle peut se répéter. Ces habitus représentent vraisemblablement les formes originelles du sulfure de fer; on peut les considérer comme le produit d'une précipitation massive et rapide, à partir de solu-

tions dans chaudes un environnement situé près du fond du bassin sédimentaires. Tectonisés, ces faciès en général sont souvent remplacés par une pyrite cristalline, cubique et homogène.

En conclusion, les pyrites réellement synsédimentaires présentent des caractères typiques et différents des pyrites hydrothermales exhalatives.

Les concentrations en plomb dans les pyrites synsédimentaires étudiées sont supérieures à 100 ppm, alors que celles en uranium sont proches du ppm. La procédure analytique relative à l'extraction du plomb en trace dans les pyrites est moins complexe que pour les roches notamment au niveau de l'attaque (cf. procédure analytique en annexe). Le plomb initialement incorporé dans ces pyrites synsédimentaires peut être considéré comme représentatif du plomb du milieu de dépôt et donc du sédiment peu après sa formation.

Résultats et interprétation

Les pyrites étudiées ont été extraites de sédiments carbonatés et schisteux couviniens, givetiens, frasniens, dinantiens. Elles présentent des faciès synsédimentaires caractéristiques en structures framboïdales, en petits cristaux de quelques millimètres séparés ou encore en remplissages de fossiles.

Les plombs de ces pyrites définissent des gammes de valeurs allant de 18.2 à 18.8 pour le rapport 206 Pb/ 204 Pb, de 15.55 à 15.70 pour le 207 Pb/ 204 Pb et de 38.1 à 38.6 pour le 208 Pb/ 204 Pb (tableau IV).

Les désintégrations in situ de l'uranium et du thorium présents en très petites quantités au sein de ces pyrites ne doivent pas avoir engendré beaucoup de plomb radiogénique relativement au plomb commun initialement incorporé lors de la cristallisation; une estimation basée sur les teneurs maximales en uranium et minimales en plomb dans ces minéraux indique que ces désintégrations représentent environ l°/00 relativement aux valeurs des ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb et beaucoup moins relativement à celles des ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb. La désintégration in situ de l'uranium peut donc être négligée dans le cas des pyrites.

Les plombs de ces pyrites ont des rapports ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb et ²⁰⁸Pb/ ²⁰⁴Pb nettement moins élevés que ceux des roches totales correspondantes (fig. 9) même lorsque celles-ci sont corrigées pour la désintégration in situ. Ce fait démontre, dans la mesure où les plombs des pyrites représentent bien les plombs initiaux des roches, que les corrections appliquées aux plombs totaux des roches sont insuffisantes. Les rapports ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb des pyrites et des roches correspondantes sont comparables. Quelques considérations relatives aux corrections des roches ainsi qu'à la

migration de leur uranium et plomb ont été établies par le biais du schéma suivant (fig. 10). Considérons que le plomb initial de la roche soit bien



Fig. 9 : Diagramme ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb - ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb pour les sédiments, pyrites synsédimentaires.

1, 2, 3 : minéralisations de la figure 2.

- 38 -



Fig. 10 : Diagramme ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb - ²³⁸U/²⁰⁴Pb pour les sédiments dinantien (■), frasnien (□), givetien (O), couvinien (●) --- isochrone 360 m.a. (Givetien - Frasnien). — isochrone 335 m.a. (Dinantien) Explication voir texte.

représenté par le plomb en trace dans les pyrites sédimentaires. Portons la composition isotopique initiale moyenne pour un niveau stratigraphique sur l'axe des ordonnées dans un diagramme ${}^{206}Pb/{}^{204}Pb - {}^{238}U/{}^{204}Pb$ (fig. 10). A partir de cette composition, traçons une isochrone théorique pour l'âge stratigraphique en question. Les points définissant l'isochrone sont l' aboutissement de l'évolution isotopique depuis la formation de ce niveau stratigraphique jusqu'à nos jours pour des rapports ${}^{238}U/{}^{204}Pb$ (µ) arbitraires.

La plupart des compositions de roches mesurées se placent à gauche de leur isochrone théorique. Ce fait est peut-être dû aux erreurs analytiques (surestimation du plomb) ou à des pertes en uranium liée à l'altération superficielle.

Les plombs des pyrites synsédimentaires ont des compositions isotopiques très proches de celles des minéralisations (fig. 11). Comparativement aux erreurs analytiques, les compositions isotopiques du plomb des pyrites synsédimentaires issues des mêmes niveaux stratigraphiques présentent une certaine dispersion, problablement à l'image de la diversité des environnements sédimentaires. Les minéralisations syndiagénétiques présentent une dispersion comparable et il est logique de les considérer comme les témoins visibles d'un large stock métallique accumulé dans les strates et très certainement contrôlé par des phénomènes paléogéographiques et sédimentologiques.

Par rapport aux plombs des minéralisations filoniennes définissant l'ensemble le plus important, les plombs des pyrites synsédimentaires extraites des encaissants givetiens et frasniens sont moins radiogéniques ou semblables; il en est de même pour les plombs des minéralisations syndiagénétiques de ces étages. Les plombs des pyrites synsédimentaires issues des encaissants dinantiens sont au contraire plus radiogéniques. Ces observations ont des conséquences importantes en ce qui concerne la source du plomb.

Suivant le schéma génétique général invoqué pour les minéralisations, le plomb initialement incorporé dans le sédiment subira une évolution isotopique fonction de la durée de son séjour dans le sédiment, du mode d'extraction et de son transport plus ou moins important. Cette évolution se

- 40 -

terminera lors de la formation du système isotopiquement clos que constitue la minéralisation plombifère.

Une telle évolution, qui se traduit par un enrichissement en isotopes radiogéniques 206, 207, 208, n'est possible qu'à partir de plombs initiaux moins radiogéniques que ceux des minéralisations. En l'occurence, cette évolution n'est possible qu'à partir des plombs initiaux des sédiments givetiens et frasniens qui se trouvent à gauche ou à proximité du groupe de minéralisation I.

En conséquence, les "roches mères", la source principale du plomb constituant les minéralisations filoniennes belges les plus importantes doivent se trouver au sein de ces étages.

Les roches dinantiennes, dont le Pb est plus radiogénique, ne peuvent constituer une source à part entière, seul un mélange d'une petite partie de leur plomb avec la source principale est théoriquement possible.

Le diagramme 208 Pb/ 204 Pb - 206 Pb/ 204 Pb (fig. 12) montre également que seul une filiation entre les plombs des pyrites synsédimentaires givetiens frasniennes et les plombs des minéralisations est envisageable.

Comparativement aux plombs des minéralisations définissant le second ensemble, les plombs des pyrites synsédimentaires issues des sédiments hôtes couviniens supérieurs, givetiens inférieurs sont toujours plus radiogéniques. Il est improbable que ces roches constituent la source principale du plomb des minéralisations.

Comme il a été signalé précédemment, la similitude des compositions isotopiques entre ces minéralisations et celles du Dévonien inférieur pourrait être révélatrice d'une source commune pour le plomb.

c. Considérations sur les processus de formation des minéralisations

Au delà de l'approche relative à la source des métaux, des hypothèses sur les processus de formation des minéralisations peuvent être testées en tenant compte des filiations isotopiques sédiment sources-minéralisations.

La contrainte majeure est que les plombs initiaux des sédiments sources ne sont en moyenne que légèrement moins radiogéniques que ceux des minéralisations du premier ensemble. En d'autres termes, l'évolution isotopique



Fig. 11: Diagramme ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb - ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb pour les pyrites synsédimentaires provenant de sédiments dinantien (), frasnien (□), givetien (O), couvinien (●). 1, 2, 3 : minéralisations de la fig. 2 ★: minéralisations syndiagénétiques

	Host sediment		206				
Localisation	Stratigraphic level	Lithology	Pb/20 Pb	207 Pb/204 Pb	Pb/20 Pb		
Visé	Visean	limestone	18,805	15.615	38.163		
Booischoot	Visean	limestone	18,533	15,620	38.348		
(drill hole)	v 19cun	11mc0cone					
(dilit note)							
Tournai	Tournaisian	limestone	18.542	15.600	38.291		
Tournai	Tournaisian	limestone	18.536	15.582	38.290		
Heure (drill hole)	Upper Frasnian	shales	18.252	15.600	38.261		
Barvaux	Upper Frasnian	shales	18.270	15,620	38.259		
Tournai (drill hole)	Upper Givetain	limestone	18.351	15.624	38.318		
Focamps (drill hole)	Upper Givetian	limestone	18.453	15.653	38.400		
Focamps (drill hole)	Upper Givetian	limestone	18.267	15.575	38.186		
Leuze (drill hole)	Middle Givetian	limestone	18.341	15.611	38.310		
Rochefort	Lower Givetian	limestone	18.365	15.614	38.301		
Resteigne	Lower Givetian	limestone	18.432	15.668	38.552		
011oy	Lower Givetian	limestone	18.346	15.625	38.172		
011oy	Lower Gevetian	limestone	18.335	15.618	38.152		
Beauraing	Lower Givetian	limestone	18.356	15.605	38.304		
Beauraing	Lower Givetian	limestone	18.373	15,604	38.313		
Baileul	LOwer Givetian	limestone	18.381	15.639	38.303		
Frasnes	Upper Couvinian	limestone	18,283	15.535	38.243		

Table IV TRACE LEAD ISOTOPIC COMPOSITIONS IN SYNSEDIMENTARY PYRITES

- 43 -



Fig. 12 : Diagramme ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb - ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb pour les pyrites synsé dimentaires.

n'a pas dû être importante depuis la formation du sédiment jusqu'à la formation des minéralisations.

Hypothèse de la sécrétion latérale (sensu stricto) à partir des sédiments adjacents aux filons

Ces sécrétions n'ont évidemment pu se faire qu'après la formation des failles réceptacles au Permo-trias. Avant de se concentrer dans ces réceptacles, le plomb en trace au sein du sédiment Dévonien moyen ou supérieur aurait subi une évolution isotopique plus ou moins importante selon les teneurs relatives en uranium et plomb des sédiments.

Considérons la composition isotopique moyenne du plomb au moment de la formation des sédiments Dévonien moyen à supérieur (~ 360 m.a.) comme étant égale à 18.30 pour le rapport 206 Pb/ 204 Pb et 15.60 pour le 207 Pb/ 204 Pb (composition isotopique moyenne approximative du plomb des pyrites synsédimentaires et des minéralisations syndiagénétiques des sédiments considérés).

En prenant des teneurs moyennes en uranium et plomb pour les sédiments carbonatés, respectivement égales à 2 ppm (Rogers et Adams, 1968) et 5 ppm (Wedepohl, 1974-, le plomb subirait une évolution isotopique qui jusqu'au Permo-trias se traduirait par une augmentation d'environ 0.6 pour le rapport 206 Pb/ 204 Pb qui atteindrait donc 18.9 et de 0.025 pour le 207 Pb/ 204 Pb (équations 1 et 2 du tableau IV). Largement supérieure à celles mesurées pour les minéralisations, la valeur obtenue pour le rapport 206 Pb/ 204 Pb est incompatible avec l'hypothèse d'une sécrétion permo-triassique d'un plomb en concentration normale dans les sédiments carbonatés. Pour atteindre les valeurs mesurées pour les minéralisations (~ 18.40), les teneurs en plomb devraient dépasser les 25 ppm et même approcher les 50 ppm (Tableau V).

L'hypothèse d'une mobilisation du Pb des sédiments au Permo-trias (et à fortiori à une époque plus récente) est impossible si l'on considère que ces sédiments possèdent des teneurs normales en uranium et plomb (U \sim 2 ppm, Pb < 25 ppm) mais devient possible en envisageant des teneurs plus élevées en plomb (Pb > 25 ppm, cf. Tableau V).

Ce dernier cas implique l'existence d'anomalies géochimiques en Pb liées aux strates et d'extension régionale.

- 45 -

Table 🗕

equation 1 $({}^{206}Pb/{}^{204}Pb)_0 + {}^{238}U/{}^{204}Pb(e^{\lambda^{238}t2} - e^{\lambda^{238}t1}) = {}^{206}Pb/{}^{204}Pb$ equation 2 $({}^{207}Pb/{}^{204}Pb)_0 + \frac{1}{137.88} {}^{238}U/{}^{204}Pb(e^{\lambda^{235}t2} - e^{\lambda^{235}t1}) = {}^{207}Pb/{}^{204}Pb$

 $\begin{pmatrix} 2 \ 0 \ 6 \ Pb / 2 \ 0 \ 4 \ Pb \end{pmatrix}_{0} = 18.30$ initial lead isotopic ratios at the sediment formation $t2 = 360.10^{6} \text{ years} = \text{mean age of source-sediments}$ $t1 = 230.10^{6} \text{ years} = \text{supposed age of the lead mobilization}$ $\lambda^{238} = 1.55125 \ 10^{-10} \ y^{-1}$ decay constants for ${}^{238}\text{U}$ and ${}^{235}\text{U}$

(Jaffey et al, 1971)

U(ppm)	Pb(ppm)	²³⁸ U/ ²⁰⁴ Pb=µ	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb
2	5	27	18.90
2	10	14	18.60
.2	25	6	18.42
2	50	3	18.37

- 46 -

Cette hypothèse est-elle plausible ? Les résultats préliminaires des travaux de lithogéochimie effectués par l'équipe de la K.U.L. semblent exclure la présence d'anomalies géochimiques en Pb liées aux strates pour le Dinantien des bassins de Namur, de Dinant et de la Vesdre. Nos propres travaux (cf. 2ème partie de ce rapport) montrent l'absence d'anomalies géochimiques en Pb pour le Givetien du bord S du bassin de Dinant. Par contre, les travaux de Dejonghe (1982, comm.pers.) montrent la présence de très importantes anomalies géochimiques en Pb et en Zn dans des niveaux schisteux du Frasnien (Formation d'Aisemont F2ij) du bassin de la Vesdre. Il ne serait pas du tout étonnant que l'on retrouve ces mêmes anomalies dans le Frasnien du Bassin de Namur. Dès lors, il serait possible d'admettre que l'entièreté du Pb formant les minéralisations filoniennes dérive de ces niveaux frasniens anomaliques. Il ne s'agit plus d'une secrétion latérale sensu stricto mais d'une remobilisation d'une préconcentration qui s'exprime tantôt par des anomalies géochimiques, tantôt par des minéralisations stratiformes (Chaudfontaine).

Dans le cas de la sécrétion latérale sensu stricto, il paraît d' autre part difficile de pouvoir rendre compte de la similitude des compositions isotopiques du plomb de la majorité des minéralisations. En effet, au moment des sécrétions, les compositions isotopiques du plomb des sédiments devaient être très variables à cause des évolutions isotopiques différentielles de chaque entité sédimentaire caractérisée par des rapports uranium-plomb différents. Par contre dans le cas de la remobilisation à plus ou moins grande distance d'anomamies géochimiques importantes, cet argument négatif tombe vu les rapports U/Pb très faibles.

Hypothèse d'une mobilisation du plomb disséminé dans les sédiments par des circulations d'origine météoriques

Cette hypothèse est confrontée au même problème que celle de la sécrétion latérale sensu stricto (Pb disséminé). En effet, le régime normal et continu de ces circulations n'a pu débuter qu'après la formation de reliefs et l'érosion de la couverture de carbonifère supérieur imperméable surmontant les formations carbonatées perméables (de Magnée, 1967), c'està-dire que le plomb des sédiments n'aurait pu être mobilisé qu'à une période

- 47 -

permo-triassique ou plus récente. En conséquence, le Pb devrait être beaucoup plus radiogénique qu'il ne l'est, ce qui exclut cette hypothèse.

Par contre, cette hypothèse aurait pu rendre compte de la similitude des compositions isotopiques des plombs des minéralisations, les circulations homogénéisant les plombs mobilisés des sédiments.

Hypothèse d'une mobilisation du plomb disséminé dans les sédiments par des circulations liées à l'expulsion des eaux connées lors de la diagenèse

Dans ce cas, l'évolution isotopique peu importante entre mobilisation et formation des minéralisations s'expliquerait par l'incorporation précoce du plomb dans une solution de transport vraisemblablement beaucoup plus riche en plomb qu'en uranium.

Les eaux marines connées des sédiments carbonatés ont été progressivement expulsées lors de la diagenèse; la migration de ces eaux est certainement capable de mobiliser le plomb et autres métaux des sédiments traversés. Dans un premier temps, cette migration se fait à sens unique vers les niveaux les plus perméables et parallèlement à ceux-ci du fait de la pression lithostatique. Plus tard, au cours de l'orogenèse, des fractures apparaissent; la diminution de pression engendrée par ces dernières permet aux circulations d'acquérir une composante ascendante et de précipiter les métaux.

Cette hypothèse pourrait également rendre compte de la similitude de compositions isotopiques des minéralisations puisque des plombs de compositions isotopiques déjà très proches au moment de la formation des sédiments auraient encore été homogénéisés lors des circulations.

En conclusion, seules des mobilisations à grande échelle du plomb des sédiments peuvent rendre compte de la similitude des compositions observées pour les minéralisations.

L'hypothèse des sécrétions latérales sensu stricto parait improbable. Prises séparément, les hypothèses relatives aux mobilisations liées à des circulations sont probablement trop schématiques que pour pouvoir rendre compte de la totalité des observations. Dans le cas des eaux météoriques, il faudrait disposer de sédiments anormalement riches en plomb relativement à l'uranium; dans le cas des eaux connées il est peut-être surprenant que les solutions aient minéralisé des failles transversales tardives alors que d'autre fracturations plus anciennes ne le sont pas ou moins. En conciliant les deux hypothèses, il n'est pas exclu que des préconcentrations liées à la migration des eaux connées puissent avoir été déplacées et renconcentrées à l'intervention de circulations météoriques locales permo-triassiques ou plus récentes; les préconcentrations ne doivent pas nécessairement être exprimées sous forme de minéralisations.

- 49 -

IV. GEOCHEMIE ISOTOPIQUE DU SOUFRE

IV.1 Introduction

La mesure des compositions isotopiques du soufre d'une vingtaine de sulfures de minéralisations plombo-zincifères à été réalisée au Laboratoire de Géologie Appliquée de l'Université de Paris VI sous la direction du Professeur LETOLLE.

Cette étude a été entreprise dans le but de caractériser la source du soufre et le chimisme des solutions minéralisatrices ; les températures de formation des minéralisations peuvent également être approchées grâce à l'étude des fractionnements des isotopes entre différentes espèces sulfurées d'une même paragenèse. Des corrélations entre compositions isotopiques du soufre et du plomb pourraient être observées.

Les sulfures sélectionnés (galène, sphalérite, pyrite, marcasite) proviennent de quelques minéralisations types et ont été prélevés à partir de sections polies.

IV. 2 Présentation des résultats et discussion

Les δ^{34} S exprimés en % relativement au standard international (troïlite de Cañon Diablo) varient de -22.1 à 10.8 (tableau VI et fig. 13).

La majorité des sulfures issus des minéralisations filoniennes montre des valeurs de δ^{34} S légèrement positives proches de 5. Cependant, aucupe corrélation nette entre ces valeurs et des caractéristiques géologiques (âge des encaissants, importance de la minéralisation,...) ou géochimiques (isotopes du Pb, ensembles 1 et 2) ne se dégage. De petites différences originelles au niveau des δ^{34} S des solutions minéralisatrices sont peut-être masquées par des variations internes à chaque minéralisation liées au fractionnement des isotopes entre les différentes espèces sulfurées et fonction de la t°, du PH et du FO₂.



Fig. 13 : Histogramme des valeurs de δ^{34} S pour les sulfures des minéralisations.

51 -

1.

Une étude isotopique du soufre des sulfures des minéralisations filoniennes de la zone Aachen-Stolberg a été effectuée en 1970 par Bayer et al. Ces auteurs trouvent des valeurs de δ^{34} S allant de 0 à +15 ‰ en excluant quelques termes extrêmes. Ces valeurs sont comparables à celles des sulfures des minéralisations filoniennes belges. Il est fréquent que ces sulfures présentent des δ^{34} S extrêmement bas (-20 ‰) ; Bayer et al (1970) expliquent ces valeurs par des adjonctions de soufre léger intervenant après la formation des minéralisations lors de phases de dissolutions et reprécipitations. Des évidences pétrographiques témoignent de ces phases (Gussone, 1967) mais l'origine du soufre léger n'est pas bien spécifiée. Ces valeurs pourraient refléter une origine secondaire pour les sulfures liées a l'oxydation qui affecte préférentiellement le soufre léger et appauvri relativement en soufre lourd.

Les sulfures des minéralisations stratiformes liées à des niveaux dolomitiques du Dévonien moyen montrent des valeurs négatives ; ces minéralisations ont également des compositions isotopiques du plomb caractéristiques (ensemble 3).

Sangster (1971) a montré qu'il existe une corrélation remarquable liant les compositions isotopiques des sulfures biogènes sédimentaires et des sulfures volcanogènes à celles des sulfates marins dissous contemporains de leur formation. La différence moyenne mesurée entre le δ^{34} S des sulfates marins et le δ^{34} S des sulfures des minéralisations biogènes sédimentaires est égale à 13.9.

L'évolution du δ^{34} S des sulfates marins au cours des temps géologiques est caractérisée par une brusque augmentation au Dévonien moyen et supérieur suivie d'une diminution importante au Carbonifère. Les quelques données relatives à des sulfates de nos régions s'accordent à cette tendance (fig. 14) :

- Eckelmans (1968) trouve pour les anhydrites givetiennes découvertes en sondages (Tournai et Leuze) des δ^{34} S compris entre 21.8 et 25.2 ; ces valeurs s'accordent parfaitement à la courbe d'évolution du δ^{34} S moyen des sulfates marins au cours des temps géologiques.

- 52 -

Table VI : SULFUR ISOTOPIC COMPOSITION

Mineralization	Sulfides		δ ³⁴ sz./c.d.
Ave	galena		9.9
Beauraing	galena		7.9
Heure	galena	ан айтай алдан жана кайтан тайтан тайтан Тайтан тайтан	-22.1
	marcasite		-11.6
Longvilly	galena		-3.0
Membach	galena		-14.8
Montzen	galena	***************************************	4.7
(Plombières)	sphalerite		5.1
Revogne	galena		1.6
Schmalgraf	galena		10.8
	sphalerite (dark brown)		14.7
	sphalerite (pale yellow)	lst level	9.4
	sphalerite (dark brown) sphalerite (nale vellow)	2nd level	-5.0
Solré St Géry	galena		-9.4
Vedrin	galena)		1.4
	sphalerite	main vein	4.3
	marcasite		7.9
	galena }	lateral vein	8.4
	marcasite	iaceiai vein	8.2
	marcasite	breccia in limestone	5.8
Vierves	galena	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	-5.0
Villers en Fagnes	galena		4.4
Pyrite scattered	2.6		
Pyrite scattered	7.4		



 Anhydrite, Givetien (Tournai et Leuze)(Eckelmans, I968)
Baryte, Frasnien (Chaudfontaine)(De Jonghe et al, 1982)
Anhydrite, Dinantien (St Ghislain)(Langguth et Nielsen, 1980)

Fig. 14 : Evolution du δ^{34} S des sulfates marins au cours des temps géologiques.

- 54 -

- Langguth et Nielsen (1980) donnent pour les anhydrites dinantiennes

récemment découvertes à Saint Guillain des δ^{34} S allant de 12.2 à 15.3. Dejonghe et al (1982) trouvent pour les barytes de la minéralisation stratiforme de Chaudfontaine des δ^{34} S compris en 25 et 30. Ces valeurs s'accordent à la courbe des sulfates marins et fournissent un argument de plus en faveur d'une origine synsédimentaire pour cette minéralisation.

La corrélation définie par Sangster est à priori compatible si l' on compare les δ^{34} S des pyrites synsédimentaires et des sulfates marins contemporains.

Les δ^{34} S des sulfures des minéralisations stratiformes liées à des niveaux dolomitiques Dévonien moyen à supérieur ne paraît, par contre, pas corrélable avec le δ^{34} S moyen du sulfate marin contemporain. Le soufre de ces sulfures pourrait dériver de la réduction de sulfates se trouvant dans un bassin partiellement isolé du réservoir océanique et subissant une influence continentale (sulfate léger contenu dans les eaux météoriques). Parallèlement à la dolomitisation, ces minéralisations peuvent s'être formées à l'intervention d'eaux de reflux en provenance de lagons ou de zones évaporitiques pour lesquels le sulfate du continent.

En tenant compte du fractionnement moyen engendré par la réduction des sulfates en sulfures, il est envisageable que le soufre des sulfures des minéralisations filoniennes ($\delta {}^{34}$ S ~ 5) puisse dériver de niveaux évaporitiques du Dévonien moyen et/ou du Dinantien.

Au niveau des minéralisations en elles-mêmes, les sulfures cogénétiques montrent des δ^{34} S croissant dans le sens galène, sphalérite, marcasite comme la prévoient les considérations théoriques de Sakai (1968) et Bachinski (1969).

L'étude des fractionnements isotopiques entre plusieurs sulfures d'une même paragenèse reflète une absence d'équilibre isotopique; il est impossible de déterminer les températures de formation à l'aide des couples pyrite-galène, sphalérite-galène, purite-sphalérite (Sakai, 1968; Grootenboer et Schwarz, 1969; Kaliwara et Krouse, 1971; Czamanske et Rye, 1974) ou du triplet sphalérite-pyrite-galène (Smith et al, 1979). Cette absence d'équilibre isotopique est vraisemblablement significative des basses températures auxquelles les sulfures ont précipité (< à 250° C).

- 55 -

L'étude de l'évolution des δ^{34} S à différents niveaux d'une même minéralisation a été réalisée à Vedrin. Les δ^{34} S des sulfures d'un même élément montrent une augmentation du filon principal vers le filon latéral. Cette augmentation pourrait être expliquée par une production d'H₂S résultant de la réduction bactérienne d'une quantité limitée de sulfate dissous dans l'environnement proche du gisement. Lors de la réduction bactérienne des sulfates en H₂S, le soufre ³²S passe préférentiellement dans le sulfure; par effet de bilan, les sulfates restants s'enrichissent en ³⁴S. Parallèlement à une consommation progressive de sulfate, se forme du H₂S de plus riche en ³⁴S.

Bayer et al (1970) ont étudié l'évolution du δ^{34} S des sulfures au sein d'un échantillon à recurrences de galène-marcasite-sphalérite. Ils constatent que les sulfures d'un même élément reprennent toujours des valeurs de δ^{34} S quasi identiques et concluent à une formation suivant l'offre des ions métalliques à partir d'une importante réserve constante en ions sulfures.

Des alternances de sphalérites brunes et beiges propres aux minéralisations de la région de Bleyberg-Moresnet ont été étudiées. Les sphalérites beiges ont des δ^{34} S systématiquement inférieurs aux sphalérites brunes riches en Fe. Cette différence pourrait être, tout comme la teneur en Fe, liée à FO₂ (Roedder, 1968).

La diminution des valeurs du centre vers l'extérieur de l'échantillon pourrait correspondre à un apport de soufre léger lié à la percolation de plus importante d'une eau météorique interférant avec la solution hydrothermale minéralisatrice. Roedder (1968) estime que les alternances de sphalérite (varves) peuvent être expliquées par une telle influence météorique dont les caractéristiques chimiques changeraient selon les saisons.

V. CONCLUSIONS

Démarche suivie

L'étude isotopique du plomb des minéralisations plombo-zincifères en milieu carbonaté couplée à celle des sédiments hôtes plus ou moins proches est susceptible de définir les contraintes de base auxquelles un modèle génétique doit se conformer.

La démarche relative à cette comporte deux phases successives.

La première consiste à mettre en évidence, au sein d'une région donnée, les minéralisations "consanguines", c'est-à-dire ayant des compositions isotopiques du plomb similaires provenant d'une source identique. L'examen de la typologie, de la répartition stratigraphique et structurale de ces minéralisations apporte alors des informations sur l'échelle des processus métallogéniques à envisager.

La seconde phase consiste à définir la source du plomb par une étude isotopique comparative du plomb des minéralisations et des sédiments sources hypothétiques.

A la différence des compositions isotopiques du plomb des galènes des minéralisations gelées au moment de la formation des galènes, celles du plomb des sédiments évoluent jusqu'à nos jours suite à la désintégration de l' uranium et du thorium présents dans la sédiment.

La recherche de la composition isotopique du plomb de ces sédiments au moment de leur formation est donc absolument nécessaire. Vu la caractère aléatoire de la correction à effectuer sur la composition isotopique du plomb des roches pour la désintégration in situ de l'uranium, il parait utile d'étudier la composition isotopique du plomb en trace au sein de minéraux synsédimentaires dépourvus d'uranium. Les pyrites, relativement fréquentes au sein des roches carbonatées et schisteuses, répondent parfaitement à ces conditions.

Des considérations relatives aux processus de transport du plomb entre la source et la concentration minérale peuvent être déduites des différences isotopiques entre la plomb originel de la source et celui des minéralisations.

- 57 -

Résultats et modèle génétique relatif aux minéralisations

plombo-zincifères belges

L'étude isotopique du plomb des galènes des minéralisations filoniennes belges montre que la quasi totalité de ces dernières affectant les sédiments carbonatés du Dévonien moyen, supérieur et du Carbonièfre inférieur des Bassins de Namur, Vesdre, Dinant est l'aboutissement d'un même processus métallogénique à grande échelle. Seuls quelques petits filons du Couvinien supérieur et Givetien inférieur d'une petite zone dú Bassin de Dinant semblent avoir une origine différente.

L'étude isotopique du plomb en trace dans les sédiments hôtes montre qu'une filiation entre les plombs de certains sédiments et des minéralisations est possible ; cette possibilité est plus nette pour une série de sédiments dévoniens moyen et supérieur.

L'étude isotopique du plomb en trace dans les pyrites synsédimentaires et du plomb des minéralisations syndiagénétiques précise que seuls les sédiments dévoniens moyen et supérieur peuvent constituer la source principale pour le plomb de la quasi totalité des minéralisations filoniennes. L'évolution isotopique du plomb n'aurait pas été importante depuis la formation des sédiments sources jusqu'à la formation des minéralisations filoniennes.

Un modèle génétique général, relatif à la majorité des minéralisations plombo-zincifères belges, est présenté sur la base de ces données. La source des métaux, le transport et le dépôt sont successivement considérés.

Source des métaux : Les sédiments du Dévonien moyen et supérieur constituent

la source principale du plomb des minéralisations filoniennes affectant aussi bien le Dévonien moyen et supérieur que le Carbonifère inférieur ; le Carbonifère inférieur ne peut constituer une source à part entière. La présence d'anomalies géochimiques et de minéralisations stratiformes dans le Dévonien moyen et surtout supérieur des Bassins de la Vesdre et de Dinant (anomalie dans

- 58 -

la Formation d'Aisemont, gîte de Chaudfontaine dans le Bassin de la Vesdre; indice de Heure, dolomies minéralisées de Sautour, Solre St Géry dans le Bassin de Dinant), l'absence de minéralisations stratiformes dans la Carbonifère inférieur de ces différents Bassins s'accordent avec ces données.

Transport : Le plomb peut avoir été mobilisé à l'état de trace au sein des sédiments par des circulations liées à l'expulsion des eaux connées.

> Ces circulations empruntent les zones à perméabilité maximale; elles sont d'abord essentiellement horizontales (joints de stratificatios, ...) puis verticales avec l'apperition des fractures varisques jouant le rôle de drains.

Le plomb peut avoir été mobilisé à partir d'anomalies géochimiques stratiformes et à l'intervention de circulations météoriques.

Des préconcentrations liées à l'expulsion des eaux connées peuvent éventuellement avoir été remobilisisées à l'intervention de circulations météoriques et déplacées vers de grandes fractures post varisques.

Dépot : En ce qui concerne les gîtes stratiformes formés pendant ou peu après la diagenèse, les environnements de dépôts et les mécanismes de piègeages sont encore mal connus; ils semblent liés à des environnements restreints.

> Les gîtes filoniens sont préférentiellement liés aux ensembles carbonatés ayant valeurs de métallotectes; les fractures restant ouvertes dans ces ensembles ont servi de drains aux circulations pendant ou après l'orogenèse varisque.

D'une manière générale, l'étude des isotopes du soufre des minéralisations plombo-zincifères belges n'apporte que peu de renseignements.

En ce qui concerne la source du soufre, il est possible que celui de la majorité des minéralisations filoniennes dérive des sulfates marins précipités au Dévonien moyen et à divers niveaux du Diantien. Le soufre des minéralisations stratiformes liées aux dolomies grossières frasniennes semble tout comme le plomb avoir une origine quelque peu différente.

L'étude des fractionnements isotopiques entre plusieurs sulfures d'une même paragenèse reflète l'absence d'équilibre isotopique et est significative des basses températures de formations pour les sulfures (< à 250° C).

Incidence sur la prospection et perspectives futures

Les résultats isotopiques démontrent que les niveaux dévoniens moyen et surtout supérieur ont une réelle importance du point de vue métallogénique. Considérés comme source principale du plomb des minéralisations filoniennes affectant aussi bien le Dévonien moyen et supérieur que le Carbonifère inférieur, ces niveaux doivent, ou du moins devaient originellement, receler un potentiel plombo-zincifères important qui localement aurait pu s'exprimer sous forme de minéralisations stratiformes. Il en résulte que la présence de minéralisations filoniennes peut se concevoir à tous les niveaux stratigraphiques (Dévonien moyen et supérieur, Carbonifère inférieur) pour autant que les métallotectes révélateurs (sédiments carbonatés, fractures, ...) soient présents; par contre, la recherche de minéralisations à caractère stratiforme doit être préférentiellement orientée vers les niveaux dévonien moyen et supérieur, en particulier le Frasnien où s'observent les seules anomalies stratiformes connues en Belgique.

La mesure de la composition isotopique du plomb d'un indice nouveau (galène, pyrite, marcasite, sphalérite, cérusite) permettrait de voir s'il se rattache à tel ou tel ensemble isotopique déjà défini. Les caractéristiques et l'importance potentielle de l'indice pourraient alors être estimées en se référant aux minéralisations connues définissant l'ensemble en question.

Le type d'étude effectué dans ce travail, c'est-à-dire axé sur la recherche des filiations isotopiques entre le plomb des minéralisations et des milieux rocheux sources hypothétiques pourrait être aplliqué à d'autres districts métallogéniques afin d'en préciser la genèse. L'analyse isotopique du plomb d'autres gisements européens permettrait de confirmer et préciser l'existence de grandes ceintures plombo-zincifères envisagées par Routhier (1980). Il serait par exemple particulièrement intéressant de comparer le district de Bleiberg-Moresnet au district anglais des Pennines vu leurs nombreux caractères communs, ou encore de comparer entre-eux les districts volcano-sédimentaires du Dévonien de Bretagne, du Dévonien des Pyrénées et du Cambrien de la Montagne Noire.

REFERENCES

- BACHINSKI D.J. (1969) Bond strength and sulfur isotopic fractionation in coexisting sulfides. Econ. Geol., 64, 56-65.
- BALCON J. (1981) Quelques idées sur les minéralisations plombo-zincifères dans les formations carbonatées en Belgique. Bull. Soc. belge de Géologie, t. 90, fasc. 1, 9-39.
- BARTHOLOME P. et GERARD E. (1976) Les gisements plombo-zincifères de la région d'Engis, province de Liège, Belgique. Ann. Mines de Belgique, n° 11, 901-917.
- BAYER H, NIELSEN H. et SCHACHNER D. (1970) Schwefelisotopen verhältnisse in sulfiden aus Lagerstätten des Nordeifel in Raum Aachen-Stolberg und Maubach-Meckernich. N.Jb. Miner. Abh. 713, 251-273.
- BERNER R.A. (1970) Sedimentary pyrite formation. Am. J.Sci., 268, 1-23.
- CAHEN L., EBERHARD T.P., GEISS J., HOUTERMANS F.G., JEBWAB J. et SIGNER P. (1958) - On a correlation between the common lead model age and the trace-element content of galenas. Geochem. Cosmochim. Acta, 14. 134-149.
- CUMMING G.L. and RICHARD J.R. (1975) Ore lead isotope ratios in a continuously changing earth. Earth Planet. Sci. Lett., vol. 28, 155-171.
- CZAMANSKE G.K. et RYE R.O. (1974) Experimentally determined sulfur isotope fractionation between sphalerite and galena in the temperature range 600° to 275°C. Econ. Geol., 69, 17-25.
- DAM J.P. (1963) Etude géologiques, géochimique et métallogénique de la région de Solre-Saint-Géry et Barbençon. Mémoire de licence, Université Libre de Bruxelles.
- DEJONGHE L. (1979) Discovery of a sedimentary Ba (Fe, Zn, Pb) ore body of frasnian age at Chaudfontaine, Province of Liège, Belgium. Mineral. Deposita (Berl), vol. 14, 15-20.

- DEJONGHE L. et DEWALQUE L. (1981) Pétrologie et géochimie du filon sulfuré de Heure (Belgique) du chapeau de fer associé et de l'encaissant carbonaté. Bull. du BRGM (deuxième série), Section II, 3, 165-191.
- DEJONGHE L., RYE R.O. et CAUET S. (1982) Sulfur isotopes of barite and lead isotopes of galena from the stratiform deposit in frasnian carbonate and shale host-rocks of Chaudfontaine (Province of Liège, Belgium). Ann. Soc. Géol. de Belgique t. 105, 97-103.
- DOE B.R. and DELEVAUX M.H. (1972) Source of lead in southeast Missouri galena ores. Economic Geology, vol. 67, n° 4, 409-425.
- DOE B.R. and ZARTMAN E. (1979) Plumbotectonics, the Phanerezoic. Chap. 2, in H.L. Barnes (edit), Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits : Wiley Interscience Publication, New-York - Chicester -Brisbane - Toronto, 22-70.
- DOUW A.H. en OORTHUIS G.L. (1945) Verslag over de vindplaatsen van mineralen in de Zuid-Limburgse mijnen. Rapport non publié, Rijksgeologische Dienst, Heerlen, Pays-Bas.
- ECKELMANS V. (1968) Variations du rapport isotopique ³²S/³⁴S dans des anhydrites d'évaporties du Dévonien moyen supérieur de Tournai et de Leuze. Mémoire de licence en Sciences chimiques, Université de Liège.
- FOURMARIER P. (1934) Le problème des gisements filoniens de la Belgique. Revue univ. des Mines, Liège, n° 10, 202-208.
- GROOTENBOER J. and SCHWARZ H.P. (1969) Experimentally determined sulfur isotope fractionations between sulfide minerals. Earth Planet. Sci. Letters, 7, 162-166.
- GUILLAUME P. (1976) La minéralisation du bois des Corbeaux (Sautour). Mémoire de licence, Université Catholique de Louvain.
- GUSSONE R. (1967) Mitteilungen über die Blei-Zink-Erzlagerstätten der umgebung von Aachen STOLBERG (Köln, Der Minister Präsident des Landes Nordrheim Westfalen - Landesamt für Forschung), Jahrbuch 1967, 139-157.

- JAFFEY A.H., FLYNN K.F., GLENDENIN L.E., BENTLEY W.C. and ESSLING A.M. (1971) - Precision measurement of the half lives and specific activities of ²³⁵U and ²³⁸U. Phys. Rev. C., 4, 1889-1906.
- JANS D. (1970) Contribution à l'étude des sulfures Pb-Zn de Bleiberg (Belgique). Mémoire de licence, Université Libre de Bruxelles.
- KAJIWARA Y. and KROUSE H.R. (1971) Sulfur isotope partioning in metallic sulfide systems. Can. J. Earth Sci., 8, 1397-1408.
- KÖPPEL V.H. and SAAGER R. (1973) Lead isotope evidence for the detrital origin of Witwatersrand pyrites and its bearing on the provenance of the Witwatersrand gold. Econ. Geol. Research Unit, Univ. Witwatersrand, 79, 17 p.
- KROGH T.E. (1973) A low contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of uranium and lead for isotope age determinations. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 37, 485-494.
- LANGGUTH H.R. en NIELSEN H. (1980) Sulfur isotopes in thermal waters and anhydrites of the Dinantian at the Southern margin of the Brabant Massif : preliminary note. Meded. Rijksgeol. Dienst, 32-13, 101-105.
- LANNOY J.P. (1979) Minéralisation à barytine, fluorine, galène dans les calcaires givetiens de Han sur Lesse (Province de Namur). Travail de fin d'études, Université de liège.
- de MAGNEE Y. (1967) Contribution à l'étude génétique des gisements de plomb, zinc.et barytine. In : Genesis of stratiform lead-zincbaritine deposits (J.S. BROWN, edit.) Economic Geology, Mon.3, 255-266.
- MATTINSON J.M. (1971) Preparation of ultrapure HF, HC 1 and HNO₃. Carn. Inst. Wash. Yearb., n° 70, 266-268.
- MICHARD-VITRAC A., ALBAREDE F. et ALLEGRE C.J. (1981) Lead isotope composition of hercynian granitic K-spars : constraints for continental genetics. Nature, v. 291, 469-464.

- 64 -

- OVERSBY V.M. (1975) Lead isotopic systematics and ages of Archean acid instrusives in the Kalgoorlie-Norseman area, Western Australie. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 39, 1107-11027.
- PASTEELS P. (1964) La composition isotopique du plomb de galènes de nombreux gisements d'Europe occidentale est très semblable. Les erreurs systématiques de mesure tendent à masquer ce fait et peuvent conduire à des erreurs d'interprétation. Thèse annexe, Université Libre de Bruxelles (non publiée).
- PASTEELS P., NETELS V., DEJONGHE L. et DEUTSCH S. (1980) La composition isotopique du plomb des gisements belges. Implications sur les plans génétique et économique (notre préliminaire). Bull. Soc. Belge de Géologie, T.89, fasc.3, 123-136.
- PEL J. et MONSEUR G. (1979) Minéralisations de galène et de pyrite dans le récif F₂h du Frasnien de Frasnes (Belgique). Ann. Soc. Géol. de Belgique, t. 101, 389-397.
- PRIEM H.N.A., BOELRIJK N.A.I.M. and BOERBOOM A.J.H. (1962) Lead isotope studies of the lead-zinc deposits of southen Limburg, The Netherlands. Geologie en Mijnbouw, 41, 430-437.
- ROEDDER E. (1968) The non colloidal origin of "Colloform" textures in sphalerite ores. Econ. Geol., vol. 63, 451-471.
- ROGERS J.J. and ADAMS J.A.S. (1968) Uranium. In Wedepohl K.H. (edit.) Handbook of Geochemistry, vol. II/3, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- ROUTHIER P. (1980) où sont les métaux pour l'avenir ? Les provinces metalliques. Essai de métallogénie globale. Mém. B.R.G.M. n°105, 391 p., 97 fig., 14 tabl.
- ROSHOLT J.N., ZARTMAN R.E. and NKOMO I.T. (1973) Lead isotope systematics and uranium depletion in the Granite Mountains, Wyoming. Geol. Soc. Amer. Bull., vol. 84, 989-1002.
- SAKAI H. (1968) Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. Geochem. J., 2, 29-49.

SANGSTER D.F. (1971) - Sulfur Isotopes, stratabound sulphides deposits and ancient seas. Mining. Geol., Japan, Spec. issue, 3, 295-299.

SCHUMACKER C. (1980) - Etude d'une minéralisation de blende barytine fluorine et galène dans les calcaires givetiens de la région de Beauraing (province de Namur). Travail de fin d'études, Université de Liège.

- SMITH F.W. and HIRST D.M. (1974) Analysis of trace elements and fluid inclusions in fluorite from the Ardennes massif. Ann. Soc. Géol. de Belgique, t. 97, 281-285.
- SMITH J.W., DOOLAN S. and McFARLANE E.F. (1977) A sulfur isotope geothermometer for the trisulfide system galena-sphalerite-pyrite. Chem. Geol., 19, 83-90.
- STACEY J.S. and KRAMERS J.D. (1975) Approximation of terrestrial lead evolution by a two-stage model. Earth Planet. Sci. Lett., vol. 26, 207-221.
- STACEY J.S., DOE B.R., ROBERTS R.J., DELEVAUX M.H. and GRAMLICH J.W. (1980)
 A lead isotopic study of mineralization in the Saudi Arabian shield. Contrib. Mineral. Petrol., vol.74, 175-188.
- SWENNEN R. and VIAENE W. (1981) Lithogeochemistry of some carbonate sections of the Dinantian in the Vesdre Region (Belgium). Bull. Soc. Belge Géol., t; 90, fasc.1, 65-80.
- TILTON G.R. (1973) Isotopic ages of chondrites meteorites. Earth Planet. Sci. Lett., vol. 19, 321-329.
- VAN ORSMAEL J., VIAENE W. and BOUCKAERT J. (1980) Lithogeochemistry of upper tournaisian and lower visean carbonate rocks in the Dinant basin, Belgium : a preliminary study. Meded. Rijksgeol. Dienst, 32-12, 96-100.
- WEDEPOHL K.H. (1974) Lead. In Wedepohl K.H.(edit.), Handbook of Geochemistry, vol II/3, Springer-Verlage, Berlin, Heidelberg.

- 66 -
- WEDEPOHL K.H., DELEVAUX M.H. and DOE B.R. (1978) The potential source of lead in the permian Kupferschiefer bed of Europe and some selected paleozoic mineral deposits in the Federal Republic of Germany. Contri. Mineral. Petrol., 65, 273-281.
- de WIJKERSLOOTH P. (1937) Sur la région métallifère de Moresnet-Bleyberg-Stolberg-Limbourg néerlandais. Prov. K fink. Akadem. Wetensch. Amsterdam, n° 40, 292-294.
- WEIS D. (1982) La composition isotopique du plomb total de roches comme traceur pétrogénétique : méthodologie et exemples d'applications. Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, 353 p.

ANNEXE : PROCEDURES ANALYTQUES

I. GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DU Pb

1. Sulfures

- Galènes. Les échantillons de galènes sont dissous dans HCl concentré chaud. Le Pb est extrait et purifié par la dithizone en solution chloroformique. La solution est tamponnée à PH 9 et complexée par KCN. La contamination introduite par la procédure analytique et mésurée selon le principe de la dilution isotopique représente l°/.. de la quantité de plomb déposée sur la filament du spectromètre de masse.
- Pyrites. Selon une procédure de Köppel et Saager (1973) modifiée, les échantillons sont lavés dans HCl dilué et dissous dans HNO₃. La solution est évaporée puis reprise par un mélange HBr-HCl et passée sur colonne échangeuse d'ions contenant une résine Dowex 1x8 AG 200-400 mesh.

Les manipulations relatives aux pyrites sont effectuées dans un laboratoire à air filtré. Les réactifs sont de qualité suprapur, le blanc mesuré par dilution isotopique est de l'ordre de 20 ng, soit environ 2 %, de la quantité moyenne de Pb déposée sur le filament. Les concentrations en U et Pb de quelques pyrites ont été mesurées par dilution isotopique : les teneurs en U sont inférieures ou égales à l ppm, les teneurs en Pb sont supérieures à 100 ppm.

Spectromètre de masse. Les analyses isotopiques sont réalisées selon la technique du simple filament sur un spectromètre de masse VARIAN MAT TH 5. Le Pb est déposé sur un filament de rhénium pur par la méthode de l'acide phosphorique et du gel de silice. Les erreurs statistiques (exprimées par l_O = déviation standard) sont de l'ordre de l %. Une correction relative à la discrimination de masse de l %, par unité de masse atomique a été effectuée sur la base de mesures répétées sur le standard de Pb NBS 981. Ces mesures ont été réalisées dans une gamme de température du filament allant de 1.300 à 1.500°C. L'erreur sur la discrimination de masse est moindre que 0.5 %, par unité de masse atomique.

2. Roches totales

Les analyses ont pu être effectuées grâce à une procédure récemment mise au point dans notre laboratoire par Weis (1981). Environ 100 ng de roche sont dissous dans une bombe en téflon (Krogh, 1973) par un mélange HF-HNO3. Le Pb est extrait par un mélange HBr HCl et passé sur colonnes échangeuses contenant une résine DOWEX 1x8 AG 200-400 mesh. Le Pb est élué par HCl 6N (Oversby, 1975 ; Tilton, 1973) ; cette opération est répétée. Le Pb est alors chargé sur un filament de rhénium pur par la méthode à l'acide phosphorique et au gel de silice. Toutes les opératons sont effectuées dans un laboratoire propre en surpression, avec filtres à air et hottes à flux laminaires. Les réactifs suprapur sont encore purifiés ; le blanc est inférieur à 3 ng. Les analyses isotopiques sont effectuées sur un spectromètre de masse VARIAN MAT 260 avec simple filament. Des analyses répétées sur le standard de Pb NBS 981 donne une discrimination de masse moyenne égale à 1.24⁺ 0.4 %, par unité de masse atomique pour des températures allant de 1.090 à 1.200 ° C.

Les limites d'erreurs sont inférieures à 0.1 %, pour les rapports 207/204 et 0.15 %, pour le 208/204.

II. GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DU S

Les sulfures sont grillés et le S transformé en SO₂ dans une ligne d'extraction.

L'analyse isotopique est réalisée grâce à un spectomètre de masse à double introduction "micromass 60_2 ". Les résultats sont exprimés en terme de δ^{34} S relativement au standard international que constitue le S de la troïlite de Cañon Diablo.

Les résultats sont donné à + 0.2.

DEUXIEME PARTIE

SEDIMENTOLOGIE ET LITHOGEOCHIMIE : EXEMPLE DU GIVETIEN

DU BORD DU SYNCLINORIUM DE DINANT

par A. PREAT et A. HERBOSCH



I. INTRODUCTION

De nombreux indices et anciennes exploitations de faible tonnage en Pb-Zn-Ba-F sont connus depuis longtemps et délimitent au S-W du Synclinorium de Dinant un district métallifère (de MAGNEE, 1967; BARTHOLOME et al, 1979) d'axe E-W qui s'étend sur une centaine de kilomètres en longueur et une dizaine de kilomètre en largeur, depuis Beaumont à l'Ouest jusque Bomal à l'Est (fig. 1).

On y observe deux types de minéralisations :

- des amas et disséminations d'apparence stratiforme liés aux phénomènes de dolomitisation des récifs frasniens appartenant aux dômes anticlinoriaux de la partie médiane du Bassin de Dinant (Massifs de Beaumont et de Philippeville);
- des filons transverses recoupant les séries carbonatées du Givetien et du Frasnien, plus rarement du Couvinien. Ces derniers affectent les brachyanticlinaux de deuxième ordre érodés jusqu'au niveau du calcaire givetien, ainsi que la bordure calcaire méridionale du bassin.

Ce sont ces dernières minéralisations de type épigénétique qui font l'objet du présent travail.

Il s'agit de minéralisations discordantes liées à un grand nombre de petites failles transversales et quasi verticales dirigées en moyenne NNW-SSE. Généralement de faible épaisseur (0,20-0,90 m), ces filons sont très souvent associés aux calcaires givétiens situés de part et d'autre de la localité de Givet (France). C'est d'ailleurs dans cette localité que la Givetien, épais d'environ 500 m, a été divisé sur base lithostratigraphique en trois formations : Formation de Trois-Fontaines à la base, Formation du Mont d'Haurs et enfin Formation de Fromelennes au sommet (ERRERA et al, 1972).

Chacune de ces Formations correspond à la répétion d'un phénomène simple se déroulant et quatre phases : la première, qui débute dans un milieu marin franc alimenté en matériaux terrigènes abondants, est suivie d'une seconde phase constructrice marquée par l'arrêt de ces apports et la mise en place de biostromes (ceux-ci traduisent probablement le démantèlement d'une barrière récifale située légèrement plus au Sud), une troisième phase de com-



Figure 1 : Carte de localisation des minéralisations filoniennes et des coupes étudiées.

72

blement d'arrière)récif est enfin suivie par une dernière phase à sédimentation essentiellement lagunaire et continentale ou de sebkha.

L'importance prise par cette dernière phase dans l'ensemble de la sédimentation carbonatée, tout particulièrement dans la Formation de Fromelennes, a généralement conduit à l'idée que cette Formation pourrait constituer la source des métaux pour les minéralisations de la région. Dans ce contexte, les phénomènes de compaction et de diagenèse seraient à l'origine de l'expulsion physique et chimique de l'eau intersticielle présente dans les systèmes poreux de ces sédiments et constitueraient ainsi le principal facteur responsable de la migration des fluides. Ces derniers peuvent alors être piégés dans des formations perméables relativement proches ou, lorsque celles-ci n'existent pas ou sont inaccessibles, rester associés sous forme d'un aquifère lié aux sédiments d'origine. Dans ce cas, la pression des fluides peut approcher les pressions lithostatiques ou d'enfouissement et même les dépasser au moindre déséquilibre tectonique. Dans le détail, ces mécanismes sont évidemment très complexes et concernent également les circulations des eaux météoriques, des eaux de compaction expulsées par tassement des formations argileuses suivant des circuits paléohydrologiques dont il manque encore de nombreuses données pour leur reconstitution (de MAGNEE, 1967; BARTHOLOME et GERARD, 1976).

De tels modèles génétiques, faisant soit appel au blocage rapide des métaux sur une bordure littorale et dans des conditions climatiques particulières (développement d'une sebkha ou d'une plaine supratidale en climat tropical) ou bien faisant appel à des circulations paléohydrologiques de saumures, ont déjà été invoqués de nombreuses fois pour expliquer certains gisements d'origine sédimentaire (BUSH, 1970; DOZY, 1970; RENFRO, 1974; LAGNY, 1975; ROUTHIER, 1980; etc...).

La découverte d'un niveau d'anhydrite dans la Formation de Fromelennes au sondage de Focant (GRAULICH, 1967), à proximité immédiate de la zone étudiée, ne pouvait que renforcer cette hypothèse et rendre compte du caractère sursalé des fluides évoluant à partir d'eaux marines connées par filtration osmotique (DUNHAM, 1970), ou à partir d'eaux météoriques par dissolution des évaporites. D'autres faciès évaporitiques ont également été

- 73 -

reconnus au Givetien mais sont localisés dans la prolongation septentrionale du Bassin de Namur (VAN TASSEL, 1960; LEGRAND, 1962; COEN-AUBERT et al, 1980).

En conclusion, l'étude bibliographique semble montrer que les sédiments givetiens de la région étudiée se sont déposés en climat tropical sur une plateforme carbonatée peu profonde et subsidente, essentiellement dominée par des environnements lagunaires et de sebkhas évaporitiques. Ce type d'environnement aurait pu constituer un métallotecte pour certains métaux dont le Pb et le Zn.

Dans le but de vérifier ces hypothèses, une série de coupes et un sondage ont été étudiés du point de vue sédimentologique et géochimique (voir fig. 1). L'étude géochimique et isotopique d'un filon présent dans l'une des coupes et de son encaissant immédiat a également permis d'établir des relations spatio-temporelles entre sédimentation et minéralisation.

II. ETUDE SEDIMENTOLOGIQUE

Sept coupes ont été levées banc par banc (MAMET, 1972) avec prélèvement d'échantillons pétrographiques tous les trente centimètres environ. Parmi ces coupes, deux ont été choisies comme référence vu l'intérêt particulier qu'elles présentent : il s'agit de la coupe de Resteigne et de celle de Sourd d'Ave. La première, située immédiatement au Nord de ce village entre Han-sur-Lesse et Wellin, montre une remarquable constinuité stratigraphique sans aucune lacune sur près de 200 m et permet d'étudier le passage du Couvinien supérieur à la Formation de Trois-Fontaines puis à la Formation du Mont d'Haurs. Cette coupe permet en plus l'étude d'un filon, minéralisé en galène, recoupant obliquement l'ensemble de la Formation de Trois-Fontaines. La seconde coupe, située seulement à quelques kilomètres au NW de Resteigne, permet l'étude de la Formation de Fromelennes. E11e est située à proximité immédiate des minéralisations de Ba et de Pb anciennement exploitées à Ave-et-Auffe.

L'analyse sédimentologique fine de ces deux coupes de référence permet de définir pétrographiquement plus de 20 microfaciès essentiellement carbonatés caractérisant des milieux de dépôts comparables à ceux que l'on

- 74 -

rencontre aujourd'hui dans les plateformes carbonatées (PURSER, 1980). Ces différents paléomilieux de sédimentation permettent de définir un profil paléogéographique théorique : ils s'étendent du domaine marin ouvert le plus externe et subtidal avec développement d'épisodes récifaux, puis dans les domaines intertidaux caractérisés par plusieurs hauts-fonds oolitiques et les domaines subtidaux internes essentiellement lagunaires, et enfin dans les zones les plus internes du domaine supratidal où se développent de nombreux platiers algaires accompagnés de dépôts parfois émergés de laminites ayant subi une diagenèse dans les eaux phréatiques ou vadoses.

II. l. Description schématique de la coupe de Resteigne

De bas en haut, la succession des dépôts est la suivante (fig. 2) : alternance de petits bancs de shales silteux et de siltites argileuses avec quelques intercalations de pakstones calcaires à débris algaires, à brachiopodes, bryozaires, tribolites et tabulés. Cet ensemble pluridécamétrique déposé en milieu marin franc, parfois sous la limite d'oxygénation, appartient au Couvinien supérieur. Il lui succède une épaisse sole crinoïdique constituée de packstones et de grainstones granoclassés, à stratification parfois entrecroisée, avec des intercalations de calcaires gréseux dolomitiques. Cette sole constitue un support stabilisateur pour les premiers organismes constructeurs dont le démantèlement ultérieur conduit à la formation de rudstones et de floatstones à grands stromatopores globulaires et à tabulés (premier biostrome) surmontés d'une lumachelle à stringocéphales et stachyodes déposée du coté interne de la platforme en milieu arrière-récifal et lagunaire intertida1, localement supratida1.

Notons que la stabilisation de la sole crinoïdique correspond probablement à l'arrêt de la transgression couvinienne et à l'installation au Givetien d'un régime d'équilibre entre la subsidence et la sédimentation se traduisant par un remblaiement excessivement rapide de la platforme par progradation ou accrétion littorale au terme duquel les faciès lagunaires vont prendre toute leur ampleur.

Il s'agit donc d'une séquence régressive d'accrétion littorale à partir d'une sédimentation de mer ouverte passant à des dunes sous-marines relativement mobiles et à un milieu de lagon protégé.

- 75 -

GROUPE DE GIVET : FORMATION DE TROIS - FONTAINES Carrière de Resteigne.



- 76 -



1000 and a second s

we determine the the the transmission of transmission of transmission of the transmission of transmi



L'essentiel de la sédimentation de cette plateforme interne va être assurée par le dépôt de micrite à l'arrière de zones de hautes énergies et en domaine subtidal protégé.

Un premier lagon très bioturbé est constitué sur une vingtaine de mètres de wackestones et de packstones algaires à calcisphères et de quelques bafflestones à kamaenidés et issinelles traduisant le démantèlement de platiers algaires. Des récurrences épisodiques des faciès précédents correspondent à des ouvertures vers la plateforme externe ou vers le bassin. Après un deuxième biostrome (à trachypora), également surmonté d'une lumachelle, se développe à nouveau un lagon surtout constitué de loférites, de wackstones algaires à peloïdes à "birdseyes" et à lumps, de packstones à microbrèches alternant avec des bafflestones dolomitiques à issinelles. Ce milieu moins bien protégé pourrait témoigner d'une sédimentation beaucoup plus tidale où des chenaux de marée mettraient en contact occasionnel les plateformes internes et externes. A nouveau un rudstone à stromatopores et stringocéphales précède le retour aux conditions en milieu très protégé caractérisé par le développement, sur une trentaine de mètres, d'un lagon excessivement bioturbé dont les terriers dolomitiques sont associés à des fentes de dessication. Il s'agit essentiellement de wackestones algaires à peloïdes déposés en domaine subtidal passant à des laminites formées de l'alternance millimétrique de packstones algaires à peloïdes et de mudstones souvent dolomitiques présentant parfois des fentes de dessication polygonales. Il s'agit de dépôts formés lors de tempêtes sporadiques provoquant l'inondation d'une vaste plaine littorale, la lamination étant surtout préservée dans les milieux supratidaux pratiquement dépourvus d'animaux fouisseurs. L'évaporation de l'eau intersticielle conduit à la formation des fentes et des polygones de dessication dont certains fragments ou copeaux sont entrainés par le mouvement des courants de marée et se mélangent à d'autres sédiments. Ensuite, on voit se développer des édifices pseudo-oolitiques à haute énergie représentés par des grainstones à microbrèches et peloïdes en stratification souvent entrecroisée et interstratifiés avec de nombreux joints calschisteux centimétriques. Ces faciès correspondent probablement à des rapports de pseudo-oolites par des chenaux à partir de milieux plus externes et témoignent d'une reprise de la sédimentation en régime transgressif s'accompagnant du remaniement

- 79 -

des sédiments antérieurs ou de ceux en cours de dépôt.

La poursuite de la sédimentation vers un milieu marin ouvert permet le développement de colonies coralliaires d'hexagonaria et d'autres rugueux et tabulés en association avec différents groupes d'organismes benthiques (brachiopodes, mollusques, etc...). Ces organismes coloniaux se développent dans des eaux calmes et sur des fonds vaseux situés sur la platforme externe en relation directe avec la mer ouverte à la limite de la zone d' action des vagues.

Ce troisième biostrome se termine par des bafflestones à kamaenidés interstratifiés avec des joints calcschisteux qui témoignent de la faible amplitude de l'ensemble du mouvement transgressif amorcé dès le développement des édifices pseudo-oolitiques, mais traduit également la situation médiane qu'occupent ces dépôts a la charnière des plateformes interne et externe. Le développement ultérieur de nouveaux édifices ou cordons pseudo-oolitiques situés en zone fortement énergétique traduisent les moindres fluctuations des dépôts dans cette zone. Le sommet de la coupe montre la succession de trois unités principales :

- a) des bafflestones, parfois dolomitiques, à kamaenidés et issinelles en petits bancs pseudo-noduleux à la base et complètement homogénéisés par les phénomènes de bioturbation au sommet. Ces faciès représentent d' anciens platiers algaires ou "boundstones" situés en milieu abrité, du coté interne de la plateforme à proximité immédiate de la zone de transition occupée par les dépôts antérieurs;
- b) des wackstones argileux à spongiostromides et petites algues coccoïdes toujours associées à la présence de fine pyrite framboïdale. Il pourrait s'agir d'une sédimentation en milieu subtidal réducteur de très faible énergie;
- c) des wackestones et packstones dolomitiques extrêmement bioturbés montrant parfois de petits dômes algaires exposés associés à de nombreux phénomènes de dessication. La sédimentation a lieu en milieu supratidal restreint très calme, les vagues étant brisées par le développement de reliefs (biostromes, cordons, hauts-fonds,...) dans la partie médiane décrite ci-dessus et amorties dans la partie interne de la platforme.
 La coupe se termine par une alternace métrique à décamétrique de ces trois unités traduisant la poursuite de la sédimentation dans un milieu toujours

- 80 -

protégé situé sur la partie interne de la plateforme. Un biostrome à organismes très diverfiés constitue enfin sur une dizaine de mètres l'extrême sommet de la coupe.

Les coupes de Givet, de Vaucelles (fig. 3), d'Olloy-sur-Viroin et de Baileux, toutes situées à l'Est de Resteigne dans l'axe du district métallifère, présentant le même type de succession d'environnements. D'un point de vue sédimentologique, la Formation de Trois-Fontaines montre ainsi une succession assez monotone de dépôts carbonatés où les faciès lagunaires sont de loin les plus développés et représentent quantitativement plus de 50 % de l'ensemble des sédiments.

II. 2. Description schématique de la coupe du Sourd d'Ave

D'une manière encore plus schématique, cette coupe (fig. 4) montre une alternance cyclique de biostromes à Amphipora (il s'agit, ici, surtout de floatstones et non de rudstones), de faciès lagunaires avec important développement des loférites par rapport aux wackestones algaires et de plaines supratidales parfois émergées. L'enchaînement vertical de ces faciès traduit les mouvements de la mer suivant de nombreuses phases transgressieves et régressives de faible amplitude, de sorte que la sédimentation se fait constamment dans un milieu littoral à très faible profondeur et d'énergie cependant faible.

L'importance prise par la sédimentation argileuse pourrait également dans ce contexte traduire le caractère régressif général de la Formation de Fromelennes.

Le milieu reste cependant soumis à l'action marine comme en témoigne l'absence quasi-totale des phénomènes de dolomitisation ainsi que l'absence de paléosols.

Les calcaires nodulaires du sommet de la coupe sont nettement transgressifs et leur faible épaisseur pourrait également constituer une preuve de la proximité de la ligne de rivage.

Les schistes frasniens qui leur succèdent traduisent ensuite l'envahissement définitif de la plateforme carbonatée givétienne par le domaine franchement marin.

Les coupes de Dourbes et de Nismes également situées plus à l'Est dans l'

- 81 -



- 82 -

axe du district métallifère présentent la même succession de sédiments. Les dépôts de la Formation de Fromelennes s'effectuent donc dans un contexte beaucoup plus régressif que ceux des Formations de Trois-Fontaines et du Mont d'Haurs, mais ils restent cependant soumis à l'influence marine.

II. 3. Conclusions

En tenant compte de la succession des microfaciès ainsi que de la position des différentes coupes étudiées, on constate que la sédimentation carbonatée du Givetien s'est effectuée dans un domaine peu profond, relativement limité sur la partie interne de la plateforme en relation directe avec la mer ouverte. L'environnement le plus représentatif est celui d'un lagon. Dans ce milieu, pouvant être particulièrement abrité, les eaux sont alors sursalées et au niveau du fond les sédiments sont réducteurs. L'extension des faciès supratidaux y est relativement faible et leur isolement de l'influence marine jamais suffisamment durable pour que de véritables précipités salins s'y développent. En conséquence, <u>aucun faciès</u> <u>évaporitiques francs, ni même aucunes dolomies primaires n'ont pu être mis</u> en évidence lors de cette étude sédimentologiques.

L'étude des carottes récoltées lors du sondage de Focant est en cours et permettra peut-être de préciser les relations existant entre les niveaux d'anhydrite et la sédimentation carbonatée et argileuse. Malgré la mauvaise qualité de l'échantillonnage, cette étude tentera surtout de replacer cet épisode évaporitique dans le contexte paléogéographique de la plateforme givetienne, et donc de déterminer s'il s'agit de faciès de sebkha ou tout au contraire de faciès de bassin situé en position distale en méridionale par rapport à la région étudiée.

III. ETUDE LITHOGEOCHIMIQUE

III.1. Introduction

Plus de 400 échantillons appartenant aux coupes étudiées (Resteigne, Sourd d'Ave, Olloy, Vaucelles, Nismes, Dourbes) ont été analysés <u>en roche</u> <u>totale</u> pour 13 éléments majeurs, mineurs et en traces : SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 total, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, Mn, Sr, S, P, Pb et Zn. Quelques dizaines d'

- 83 -



m 0

- 84 -

échantillons ont également été analysés pour Ti, V et Cl. Tous ces éléments ont été analysés par spectrofluorescence des rayons X suivant une méthode originale expressément mise au point pour cette étude. Cette méthode, décrite en annexe, travaille sur poudre crue finement broyée et pastillée et allie à une grande rapidité de mise en oeuvre, une bonne précision, une excellente reproductibilité et une très grande sensibilité. Cette dernière qualité est fort importante vu les faibles teneurs généralement observées dans les calcaires pour tous les éléments excepté le calcium.

Une grande partie de ces mêmes échantillons ont été analysés pour leurs teneurs pondérales en calcite, dolomite et insolubles au moyen d'un manocalcimètre (Géoservice, brevet S.N.P.A.).

Ces analyses correspondent à un échantillonnage particulièrement dense de l'ordre du mètre à raison d'un échantillon tous les 3 à 4 bancs environ. Un tel échantillonage peut être considéré comme aléatoire à l' échelle des coupes levées et suffisamment serré pour définir un fond continu régional et mettre en évidence d'éventuels niveaux-porteurs d'anomalies en métaux lourds.

Une soixantaine de schistes appartenant au sommet du Couvinien et à la base du Frasnien (Resteigne, Sourd d'Ave, Focant) ainsi que des joints calcschisteus et argileus présents dans le Givetien des mêmes coupes ont fait l'objet des mêmes analyses dans des buts de comparaison.



- 86 -





a da antiga da antig

III. 2. Discussion des résultats bruts

Les résultats analytiques ont tout d'abord été reportés sous forme de log en regard des coupes lithologiques, à titre d'exemple, ceux appartenant à la base de la coupe de Resteigne sont présentés à la figure 5. Ce mode de représentation ne permet cependant pas une interprétation facile vu, d'une part le nombre élevé de variables et leur interdépendance, et d'autre part l'échelle de représentation trop grande. C'est la raison pour laquelle nous lui préférons le report des cotes en facteurs issues d'une synthèse multidimentionnelle (cf. paragraphe III. 3 et fig. 2 et 4).

Ces logsmontrent cependant d'une manière générale l'homogénéité géochimique des sédiments étudiés qui se marque par l'absence de variations importantes des teneurs au sein de chacune des formations, aussi bien pour les éléments majeurs que ceux en traces. On peut également immédiatement remarquer <u>les faibles teneurs en Pb et Zn,</u> <u>la faible amplitude des variations ainsi que l'absence d'anomalies notables</u>. Les teneurs oscillent entre 10 et 30 ppm pour le Pb et entre 5 et 70 ppm

pour le Zn. Les teneurs en S, comprises entre 3.000 et 6.000 ppm, semblent systématiquement plus élevées dans les faciès de lagon et montrent parfois des teneurs du pourcent dans les biostromes.

Les teneurs en Mn, comprises entre 200 et 400 ppm, présentent cependant quelques variations importantes (>1.000 ppm) qui semblent en relation avec une augmentation de la teneur en insolubles.

Le Na₂O présente des valeurs assez constantes autour de 1.000 ppm ; des valeurs plus élevées (2.000 - 3.000 ppm) s'observent dans les rares mudstones azoïques de faciès supratidaux, ce qui conforme les observations de divers auteurs en ce qui concerne l'utilisation du sodium comme indicateur de paléoenvironnement. Les teneurs en Sr sont comprises entre 200 et 400 ppm pour l'ensemble de la coupe de Resteigne et présentent une nette augmentation (400-600 ppm) faisant suite à un banc calschisteux épais qui marque une coupure sédimentologique majeure (passage à la F. du Mont d'Haurs ?). En ce qui concerne les éléments majeurs, on observe très nettement que K_2^0 , $Al_2^0{}_3$, $Si\theta_2$, $Fe_2^0{}_3$ montrent des variations de même sens parfaitement corrélables à la teneur en insolubles. L'identification de ces éléments avec la phase détritique des roches carbonatées (illite, chlorite, quartz) est bien connue.

Les tableaux I et II donnent, pour les différents éléments analysés, les teneurs moyennes et les écarts-types pour les deux coupes de référence, le tableau III compare les moyennes arithmétiques des différentes coupes. Ces valeurs montrent que les calcaires du Givetien sont extrêmement purs, particulièrement ceux de la Formation de Fromelennes dont les teneurs moyennes en CaO sont toujours supérieures à 50 % et très proches des calcites pures (56 % CaO)^{*}. La coupe de Resteigne montre une teneur en CaO particulièrement faible par rapport aux autres coupes (45 % contre > 50 %), cette observation est à mettre en relation avec l'importance prise par les faciès lagunaires où la sédimentation ralentie détermine une augmentation des ultra-détritiques d'origine vraisemblablement éolienne (deux fois plus de SiO₂ et Al₂O₃).

Les teneurs moyennes en MgO sont, au contraire, particulièrement faibles confirmant l'absence de phénomènes de dolomitisation déjà révélée par l' observation microscopique. La teneur moyenne en MgO légèrement plus élevée (de même que l'écart-type) dans la Formation de Trois-Fontaines est à mettre en rapport avec la présence de quelques bancs entièrement dolomitisés.

Les teneurs moyennes en S sont particulièrement élevées dans la Formation de Trois-Fontaines ($\bar{x} = 4.269$ ppm), ce qui est également lié à l'importance des faciès lagunaires caractérisés par une fraction argileuse plus importante (5 - 10 %), l'abondance de matière organique (teinte foncée) et la présence de pyrite souvent visible à l'oeil nu.

* aux très fortes teneurs, il semble que notre méthode analytique donne une légère surestimation des teneurs en CaO.

- 90 -

TABLEAU I : COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE DES CALCAIRES DE LA FORMATION

DE TROIS-FONTAINES ET DU MONT D'HAURS ; CARRIERE DE

RESTEIGNE (n = 99)

.

élément	moyenne arithmétique	écart-type	moyenne géométrique		
	анаанаанаанаан ултандалаан болдоондоод арман арман арман болдоон болдоон он болдоон он болдоон он болдоон он б	an faith an			
Ca0	45.3 %	8.5	44.10 %		
MgO	2.09	1.6	1.76		
Na20	0.103	0.06	0.090		
к ₂ о	1.01	0.82	0.739		
A1203	2.39	2.40	1.71		
sio ₂	7.97	7.20	5.95		
Fe ₂ 0 ₃ tot	0.98	0.65	0.84		
Mn	378 ppm	350	302 ppm		
Sr	298	67	288		
S	4269	2714	3555		
Р	71	78	90		
Pb	17	17	14		
Zn	22	47	<u>11</u>		

TABLEAU II : COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE DES CALCAIRES DE LA FORMATION

DE FROMELENNES ; COUPE DU SOURD D'AVE (n = 40)

élément	moyenne arithmétique	écart-type	moyenne géométrique		
Ca0	51.7 %	4.5	51.4 %		
MgO	0.79	0.23	0.76		
Na ₂ 0	0.09	0.037	0.08		
к,0	0.48	0.44	0.32		
A1203	1.13	1.22	0.81		
si0,	4.45	4.08	3.41		
Fe ₂ 0 ₃ tot	0.51	0.43	0.41		
Mn	180 ppm	140	148 ppm		
Sr	308	49	304		
S	1607	1286	1288		
P	59	132	22		
РЪ	8	4	7		
Zn	17	33	6		

TABLEAU III : TENEURS MOYENNES DES CALCAIRES GIVETIENS

ai anine and an insufergroup

.

FORMATION TROIS-FONTAINES FORMATION FROMELENN RESTEIGNE VAUCELLE OLLOY S.D'AVE DOURBES N = 99 N= 75 N = 83 N = 40 N = 87 Ca0 45.3 % 50.3 % 51.3 % 51.7 % 55.0 % Mg0 2.1 2.0 1.7 0.8 1.2 Si02 8.0 4.3 3.4 4.5 2.0 Fe203 1.0 0.5 0.6 0.5 0.2 Mn 378 ppm 170 ppm 275 ppm 180 ppm 160 ppm Sr 298 250 244 308 240	GROUPE DE GIVET										
RESTEIGNE N = 99VAUCELLE N = 75OLLOY N = 83S.D'AVE N = 40DOURBES N = 87CaO $45.3 \ \%$ $50.3 \ \%$ $51.3 \ \%$ $51.7 \ \%$ $55.0 \ \%$ MgO 2.1 2.0 1.7 0.8 1.2 SiO_2 8.0 4.3 3.4 4.5 2.0 Fe2O3 1.0 0.5 0.6 0.5 0.2 Mn $378 \ ppm$ $170 \ ppm$ $275 \ ppm$ $180 \ ppm$ $160 \ ppm$ Sr 298 250 244 308 240	FORMATION TROIS-FONTAINES FORMATION FROMELENNES										
Ca0 45.3% 50.3% 51.3% 51.7% 55.0% Mg0 2.1 2.0 1.7 0.8 1.2 sio_2 8.0 4.3 3.4 4.5 2.0 Fe_2O_3 1.0 0.5 0.6 0.5 0.2 Mn 378 ppm 170 ppm 275 ppm 180 ppm 160 ppmSr 298 250 244 308 240		RESTEIGNE N = 99	VAUCELLE N= 75	OLLOY N = 83	S.D'AVE N = 40	DOURBES N = 87					
S 4209 - - 1607 - Pb 17 - - 8 -	CaO MgO SiO ₂ Fe ₂ O ₃ Mn Sr S S Pb	45.3 % 2.1 8.0 1.0 378 ppm 298 4269 17	50.3 % 2.0 4.3 0.5 170 ppm 250 - -	51.3 % 1.7 3.4 0.6 275 ppm 244 -	51.7 % 0.8 4.5 0.5 180 ppm 308 1607 8	55.0 % 1.2 2.0 0.2 160 ppm 240 -					

Les teneurs moyennes en Sr sont comparables dans toutes les coupes ($\bar{x} = 250 - 300 \text{ ppm}$) et sont du même ordre de grandeur que celles observées par VAN ORSMAEL et al. (1980) dans les calcaires carbonifères du Bassin de Dinant. Les rapports 1000 Sr/Ca calculés sur les moyennes des différentes coupes (tableau III) sont comprises entre 0,6 et 0,9 ce qui est comparable aux valeurs publiées par VEIZER et al. (1974) pour les calcaires mésozoïques de plateforme des groupes D, E, F.

Ces valeurs sont nettement plus basses que celles du groupe A constitué de calcaires micritiques de milieux hypersalins, confirmant par la géochimie le caractère essentiellement marin des calcaires givétiens.

En ce qui concerne les <u>métaux lourds</u>, leurs teneurs moyennes sont faibles dans l'ensemble des coupes étudiées (Tableau III). <u>Elles sont in-</u><u>férieures au Clarke pour le Zn, égales ou légèrement supérieures au Clarke pour le Pb</u> (Tableau IV). Il en est de même si ou les compare aux valeurs extrêmement bien documentées concernant les calcaires du Massif Schisteux Rhénan dont les Ardennes constituent le prolongement occidental. Il serait d'ailleurs plus rigoureux de comparer les moyennes géométriques qui, pour des éléments en traces, sont de meilleurs estimateurs de tendance centrale. Ces dernières (tableaux I et II), encore plus faibles, accentuent la très grande pauvreté en Zn des calcaires givétiens et leurs teneurs en Pb normales. Les variations des teneurs en ces métaux sont également faibles comme en témoignent les écarts-types (Resteigne $\sigma_{Pb} = 17, \sigma_{Zn} = 47$, Sourd d'Ave $\sigma_{Pb} = 4, \sigma_{Zn} = 33$) et les valeurs maximales ne dépassent pas 200 ppm pour le Zn et 100 ppm pour le Pb.

Aucune relation évidente n'a pu être établie entre les teneurs et les différents paramètres sédimentologiques reconnus.

Malgré les approches analytiques différentes^{**}, la comparaison des teneurs observées dans les calcaires givétiens (analyse sur roche totale) avec celle des roches carbonatées du Dinantien (attaque acide, VAN ORSMAEL et al., 1980; SWENNEN et VIAENE, 1981) et du Frasnien (FRIEDRICH et SCHEPS, 1981, roche totale) montre le faible fond géochimique en Pb et en Zn du Bassin de Dinant (tableau IV) et en particulier du Givétien de son bord sud.

*la comparaison des teneurs en Pb est la seule à poser des problèmes, il est possible qu'une part importante de cet élément soit liée aux minéraux insolubles.

- 94 -

TABLEAU IV : COMPARAISON DES TENEURS MOYENNES EN Pb ET EN Zn

DE QUELQUES ROCHES CARBONATEES (p.p.m.)

	РЪ	Zn
CLARKE : calcaires de plateforme (Turekian et Wedepohl, 1961)	9	20
ASSIF SCHISTEUX RHENAN : roches carbonatées dévonocarbo- nifères (Heinrich et al, 1981)	11	50
MASSIF CENTRAL : calcaires lotharingiens-carixiens de Trèves (Lagny et al, 1981)	20	26
SYNCLINORIUM DE DINANT :		
- Formation de Trois-Fontaines, Givétien (cette étude) n = 99	17	22
- Formation de Fromelennes, Givétien (cette étude) n = 40	8	17
- Roches carbonatées Tn3-Vl Salet - Pont-de-Bonne-		
Martinrive (Van Orsmael et al, 1980) n = 236	2	17
- calcaires n = 153 - dolomies n = 56	2 1	22 14
BASSINS DE LA VESDRE ET NAMUR		
- Calcaires de Schmalgraf Carbonifère (Swennen et al, 1981) n = 21	10	77
- Calcaires de Plombières Carbonifère (Swennen et al, 1981) n = 101	3	44
- Dolomies (type Sovet) Carbonifère (Van Orsmael et al, 1980) - bassin Vesdre - bassin Namur	16 28	146 213
- Calcaires frasniens (Friedrich et Scheps, 1981) - récifaux n = 110 - noduleux n = 43	7 20	65 98

- 95 -

			the second s	and the second	and the second	ويحجب والمستقلب والمجرأ ومشتق فتقتص والمتحا وأستع والمتع		and the second		and the second se	And and an
	RESTEIG	NE	RESTEIGN	E	SOURD	D'AVE	FOCAN	T	FOCANT		FOCANT
	JOINTS	n = 9	COUVINIE	N n = 8	JOINTS	n = 17	SHALE	S n = 20	CALCAI	RES $n = 25$	ANHYDRITE $n = 1$
<u> </u>	x	\circ	- - x	a	x	σ	x	Ø	x	Q	
Ca0	34.1	% 9.7	16.1 %	8.6	24.4	% 18.6	21.9	% 11.1	49.2	% 5.2	29.0 %
MgO	2.3	1.1	2.2	1.0	1.7	0.5	-	-	-	~	-
Na ₂ C	0.17	0.05	0.43	0.05	0.26	0.12	-	-	-	-	-
κ ₂ ο	2.6	1.1	2.8	1.2	3.2	1.8	2.7	1.3	0.6	0.5	0.05
A12 ⁰ 3	6.6	3.9	9.6	4.2	10.4	7.1	9.4	5.6	1.3	1.1	0.7
sio ₂	17.7	8.6	45.1	7.9	31.4	18.3	27.3	13.1	3.8	3.3	2.7
Fe203	1.9	0.9	2.9	0.5			3.4	2.1	0.5	0.3	0.3
Mn	336 ppm	136	593 ppm	114		κ.	652 pp	m 470	135 p	opm 68	133 ppm
Sr	280	74	271	144			459	231	286	113	2243
S	4784	3690	1088	863			-	-	_	-	-
Р	54	33	222	67			-	-	-	-	-
РЪ	24	9	19	5			16	12	8	2	17
Zn	36	23	55	7			63	65	6	19	4
V	-	-	75	37			-	-	-	-	-

TABLEAU V : COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE DE DIFFERENTS JOINTS CALCSCHISTEUX, DE SHALES ET DE

CALCAIRES COUVINIENS, GIVETIENS ET FRASNIENS

- 96

Ces observations permettent de conclure <u>au faible potentiel métallogénique</u> des roches carbonatées du Givétien du bord sud du Synclinorium de Dinant.

Quelques analyses de joints calcschistaux de Givétien et de shales du sommet du Couvinien et de la base du Frasnien ont également été effectuées (Tableau V). Les teneurs moyennes en Pb sont du même ordre de grandeur que dans les calcaires tandis que celles en Zn sont environ deux fois plus élevées, ce qui est faible pour le Pb et normal pour le Zn (HEINRICH et al., 1980). Les moyennes concernant les calcaires du sondage de Focant figurent également au Tableau V, les teneurs en Pb et Zn sont particulièrement faibles.

III. 3. Etude multivariée

a - Introduction

Une analyse factorielle en mode R a été effectuée sur les données des deux coupes types de Resteigne et du Sourd d'Ave dans le but d'élucider les processus géologiques fondamentaux qui contrôlent la distribution des éléments.

La distribution des éléments dans les roches sédimentaires est en effet caractérisée par lé présence de groupes géochimiquement cohérents, c'està-dire de groupes d'éléments qui sous des conditions données se comportent de la même manière. La distribution et la nature de ces groupements naturels sont influencés par des facteurs géologiques fondamentaux comme par exemple : la vitesse de sédimentation, le pH, certains processus diagénétiques, etc...

L'analyse factorielle fournit un moyen mathématique de repéter ces groupes d'éléments co-variants, ou <u>facteur</u>, et de mesurer l'influence de l'entièreté du groupe sur un échantillon particulier, ou <u>cote en facteur</u>. Munis de ces renseignements et du poids de chacun des éléments dans ces groupes, ou <u>saturations</u>, il devient possible d'émettre des hypotnèses au sujet des facteurs de base qui ont influencé la distribution des éléments.

Pour diverses raisons que nous avons analysées en détail (HERBOSCH, 1975), la technique rigoureuse dénommée "en facteurs communs ou spécifiques" (LEBART et FENELON, 1972) a été utilisée à partir du programme d'ordinateur

- 97 -

TABLEAU VI : MATRICE FACTORIELLE VARIMAX RELATIVE AUX CALCAIRES DE LA

	Communauté							
Elément	I	I II III IV V		V	h ²			
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·							
Ca0	66	.62				.84		
MgO	.36	74		. 24		.75		
Na ₂ 0	.60		.30	-,23		.52		
к ₂ о	.94					. 94		
A1203	.96	20				. 99		
sio ²	.91	-,24				.92		
Fe ₂ 0 ₃ t.	.52	62		.50		. 92		
Mn		22	80		.29	.80		
Sr		.77				.62		
S	.50	33	.27	.51		.71		
Р	.68			.22	.32	.65		
РЪ			79			.66		
Zn			19	-	.45	.24		
Contribution	Σh^2							
%	35.0	16.92	12.32	6.08	3.69	0.57		
% comulés	35.0	51.92	64.24	70.32	74.01	9.37		

a state and a second

FORMATION DE TROIS- FONTAINES - CARRIERE DE RESTEIGNE

Les saturations≤ 0.20 ont été omises

- 98 -

de MATHER (1970). Les données ont subi une transformation logarithmique (distributions sur dispersées de type lognormale), le carré des corrélations multiples a servi de base à l'estimation des communautés et la matrice des composantes principales calculée par diagonalisation de la matrice des corrélations réduites. Une structure simple a ensuite été recherchée par rotation suivant le critère analytique varimax. Pour terminer, les cotes en facteurs sont calculées.

<u>b</u> - résultats

En ce qui concerne les données de Resteigne, cinq facteurs communs, représentant 74 % de la variance des données initiales, rendent compte de l'entièreté des corrélations entre les 13 éléments des calcaires de la Formation de Trois-Fontaines (Tableau VI, fig. 6). La solution orthogonale présentée au tableau VI donne les saturations, communautés. La valeur généralement élevée des communautés montre que la distribution des éléments dans ces calcaires de plateform n'est pas soumise à des variations aléatoires trop importantes. On observe néanmoins des communautés plus faibles pour Na, Sr, P, Pb et très faible pour Zn, ce qui peut s'expliquer soit par une variance d'erreur analytique plus importante (vraisemblablement pour Pb, Zn et Na dont les teneurs sont proches des limites de détection de la fluo-X), soit par un comportement géochimique en partie aléatoire (P, Zn, Sr), les deux pouvant se cumuler.

Le schéma de la figure 6, plus explicite que des chiffres, sert de base à l'interprétation, les facteurs y sont représentés dans un rectangle dont l'abscisse représente leur contribution respective à la variance en facteurs communs (c'est-à-dire leur importance), et l'ordonnée (saturation) le poids de chacune des variables initiales dans chacun des facteurs. Les groupes co-variants sont ainsi clairement mis en évidence. Seules les valeurs supérieures à deux fois l'estimation de l'erreur standard sur les saturations (HARMAN, 1967) sont considérées comme significatives.

Des 5 facteurs qui "expliquent" la distribution des éléments de ces calcaires, trois ont pu être identifiés avec succès.



Figure 6 : Schéma factoriel de la matrice varimax
Le facteur I est un facteur bipolaire qui oppose la fraction biogène carbonatée (CaO) à la fraction détritique (surtout Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O) et traduit les fluctuations de l'énergie du milieu. Ces fluctuations sont liées aux phénomènes de migration de barrières commandant les ouvertures et les fermetures de la plateforme externe vers le milieu marin ouvert franc.

Statistiquement le plus important, il contribue pour 35 % à la variance totale et pour 47 % à la variance en facteurs communs.

Le carré d'une saturation donnant la fraction de variance de l'élément qui est expliquée par le facteur, on voit que, pour le groupe Al-Si-K, elle l' est pour ainsi dire entièrement par le facteur I. On a, par exemple, pour SiO_2 : $(0.91)^2 = 0.83$, ce qui fait 83 % de sa variance totale ou plus exactement, par comparaison à sa communauté, 90 % de ses intercorrélations (0.8/0.92 = 0.90).

Les saturations moyennes de ce facteur pour Fe_2O_3 , Na_2O et MgO montrent qu' une partie de ces éléments est d'origine terrigène, le fer ayant été amené sous forme d'enduits autour des minéraux détritiques (climat tropical), le sodium par les feldspaths détritiques (visibles en lame mince) et le magnésium par des argiles (montmorillonites ?). La saturation par le soufre, importante puisque ce facteur explique 35 % de ses intercorrélations, est plus étonnante et n'a pu être expliquée. L'absence d'analyse du carbone organique est gênante pour l'interprétation fine de ce facteur.

Le facteur II également bipolaire oppose les deux couples Ca-Sr Mg-Fe, il traduit les phénomènes de dolomitisation secondaire en relation avec ceux de pression-dissolution plus accentués dans les niveaux légèrement plus riches en argiles (WANLESS, 1979).

Cette interprétation est confirmée par le report des cotes en facteur sous forme de log (fig. 2), à quelques niveaux nettement dolomitisés (vers 141 m et 163 m) correspondent bien des cotes en facteur II très négatives et des cotes en facteur I très positives (plus détritique).

Les saturations de sens contraire observées dans ce facteur pour Sr et Fe₂0₃ total s'expliquent par l'expulsion conjointe du calcium et du strontium, ce dernier ne pouvant entrer dans la structure de la dolomite, et par l'incorporation d'un peu de fer dans le réseau de la dolomite, ce qui suggère une diagenèse en milieu réducteur. Il est remarquable de constater que l'entièreté des intercorrélations du Sr sont controlées par ce phénomène diagénétique et qu'aucune co-variation Ca-Sr n'apparaisse dans le facteur I. Il est vraisemblable que le Sr était initialement réparti de façon relativement uniforme sans relations avec le type d'environnement énergétique et que son expulsion diagénétique concomitante à la formation de dolomite est le processus majeur qui rend compte de sa distribution. Notons cependant qu'une partie négligeable de son comportement (38 %) est aléatoire (son dosage par fluo-X étant très précis, il n'y a pas de variance d'erreur) ce qui, vu sa très grande mobilité au cours de la diagenèse, n'est pas étonnant.

Le facteur III est un facteur unipolaire montrant une forte saturation par le Pb et le Mn et rend d'ailleurs compte de la majeure partie des intercorrélations de ces deux éléments (94 % pour le Pb et 80 % pour le Mn). Notons également une faible contribution du 7n et l'opposition avec le S, ce qui montre que le Pb (et le Zn) ne sont pas sous une forme sulfurée. Ce facteur expliquant 12 % de la variance totale n'a pu être interprété en termes de phénomènes géologiques ou géochimiques.

Le log des cotes en facteur III (fig. 2) montre l'absence de valeurs positives élevées, ce qui confirme nos observations monovariées sur l'absence d'anomalies en métaux lourds. D'une manière générale, les cotes de ce facteur montrent un profil en dents de scie avec des pics négatifs nettement plus marqués sauf dans le dernier tiers (120-170 m, Formation du Mont d' Haurs) où le profil est plus régulier et constamment positif.

Le facteur IV uniquement saturé par S et Fe_2^{0} total s'identifie avec la diagenèse des sulfures en milieu réducteur conduisant ici à la seule formation de pyrite.

L'absence de toute contribution du Zn et du Pb à ce facteur est hautement significative de la pauvreté en métaux lourds de l'environnement sédimentaire de la plateforme carbonatée givetienne. Il est, en effet, d'une part bien connu que ces éléments chalcophiles précipitent à l'état de sulfures pour des concentrations en ions extrêmement faibles et la présence de pyrite prouve, d'autre part, que les conditions étaient favorables à la réduction bactérienne des sulfates en E_2S , c'est donc manifestement la disponibilité en métaux qui faisait défaut.





103 -

I

Le facteur V statistiquement peu significatif (3,7 % de la variance totale) rend cependant compte de la majeure partie des intercorrélations du Zn (84 %).

Le même type d'analyse effectué sur les 40 échantillons calcaires de la coupe du Sourd d'Ave permet de retrouver des facteurs semblables (fig. 7). Ceci confirme une fois de plus la très grande homogénéité de ces calcaires et des processus géologiques qui ont conduit à leur genèse.

c - conclusions gîtologiques

Le comportement géochimique des métaux lourds dans les calcaires givétiens du bord sud du Bassin de Dinant ne semble pas obéir à des lois simples, leurs communautés assez faibles (h²< 0.6) montrent l'importance des phénomènes aléatoires parmi les processus qui contrôlent leur distribution. Ces faits sont à mettre en relation avec les très faibles teneurs en Pb-Zn observées et avec l'absence de variations significatives.

Néarmoins, dans la Formation de Trois-Fontaine et du Mont d'Haurs (coupe de Resteigne), le Pb co-varie systématiquement avec le Mn et plus faiblement avec le Zn (facteur III). Dans la Formation de Fromelennes (coupe du Sourd d'Ave), ces trois éléments sont regroupés au sein d'un même facteur s'opposant fortement au Mg (facteur 2) traduisant leur expulsion lors des phénomènes de dolomitisation. Ce phénomène d'expulsion a déjà été signalé par d'autres auteurs.

De plus, comme à Resteigne ces trois éléments s'opposent toujours au soufre. L'analyse factorielle montre clairement que <u>si les conditions nécessaires</u> <u>au "piégeage" des métaux lourds existaient</u> (milieu anaérobiques à sédimentation ralentie) <u>par contre la disponibilité en Pb et Zn sous forme d'ions</u> en solution n'existait pas.

IV. ETUDE GEOCHIMIQUE ET ISOTOPIQUE D'UN FILON

IV. 1. Introduction et description

L'étude géochimique et isotopique d'un filon minéralisé en galène, pyrite, chalcopyrite, dolomite, calcite, a été entreprise dans la carrière





Figu<u>r</u>e 8

bille in

, and an i

de Resteigne afin de vérifier l'hypothèse de la familiarité du filon par rapport à son encaissant givétien.

Il s'agit d'un filon de faible épaisseur (10 à 20 cm), visible sur une quinzaine de mètres dans les deux niveaux supérieurs de la carrière où il présente une direction générale N 45° E et un pendage 45° SE nettement sécant par rapport aux calcaires de la Formation de Trois-Fontaines (direction N 90° E et pendage subvertical).

L'altération aux épontes se traduit principalement par une décoloration des roches dans les tons brunâtres et légèrement noirâtres soulignés par la présence d'hydroxydes terreux de fer et de manganèse non étudiés dans ce travail. Cette coloration semble spécifique du contact de ce filon minéralisé car elle ne s'observe pas au contact d'autres zones broyées et fracturées non minéralisées.

La galène se présente sous forme de petits rognons dont l'alignement constitue une veine épaisse de 2 à 3 cm d'apparence continue dans la partie accessible du filon (2-3 mètres), où elle longe assez régulièrement les parois de l'encaissant.

Des cubes centimétriques de galène parfaitement cristallisés s'observent également dans l'encaissant calcaire et délimitent une seconde zone minéralisée large de deux à cinq centimètres.

Les autres minéraux sont présents dans des géodes pouvant atteindre des dimensions décimétriques et localisées aux parois de l'encaissant. Il faut enfin signaler l'absence ou la rareté de barytine, fluorine et sphalérite.

IV. 2. Etude géochimique d'un profil filon-encaissant

Les profils de distribution de 13 éléments ont été établis pour le filon et son encaissant carbonaté immédiat sur une longueur voisine de 15 mètres et dans la direction d'un même banc recoupé par le filon. La figure 8 représente en ordonnée la gamme des teneurs observées pour chacun des éléments analysés le long du profil filon-encaissant, ainsi que la moyenne arithmétique des teneurs (\bar{x}) pour l'ensemble des calcaires analysés dans la coupe de Resteigne (Tableau I). Cette moyenne définit ainsi pour chacun de ces éléments son fond continu.



Figure 9 : Schéma factoriel de la matrice varimax

108

L'examen de la figure 8 montre immédiatement que la longueur du profil est bien suffisante, aussi bien vers l'Ouest que vers l'Est, puisqu'on retrouve sur quelques mètres seulement les fonds continus de tous les éléments analysés.

De plus, une série d'anomalies positives apparaît très nettement pour les éléments suivants :

- le Pb et le Zn présentent une migration du filon vers l'encaissant, les pics étant surtout localisés dans les premiers mètres au-delà desquels on retrouve immédiatement les fonds continus;
- le Fe, Mn, Mg, Si et Cl présentent le même type de variations et délimitent ainsi sur plusieurs mètres de véritables halos accompagnant le filon. En ce qui concerne le Mn, les rapports pics sur fonds continus sont très élevés de sorte que cet élément pourrait représenter un excellent indicateur de minéralisation;
- le Ba et le Sb, non reportés sur la figure 8, ont été analysés sur la phase soluble à l'acide monochloracétique (par A. CHABOT, Université Catholique de Louvain). L'antimoine présente également un profil de distribution semblable aux éléments présentés ci-dessus et fait donc partie du halo minéralisé*. Les teneurs en baryium sont très faibles et sont à mettre en rapport avec la très faible solubilité de la barytine (pour autant qu'il y en ait).

Des anomalies négatives, indiquant un appauvrissement du filon et de son encaissant, s'observent pour le Ca, le Sr et le S. En ce qui concerne les deux premiers, leur comportement s'explique facilement par des phénomènes de dolomitisation hydrothermale, par contre pour le soufre aucune explication n'a pu être trouvée.

Les profils de distribution de K_2^0 , $A1_2^0_3$ et P sont très semblables et ne montrent pas de relations évidentes avec ceux des éléments précédents.

L'examen de la figure 8 révèle également le rôle de fractures non minéralisées résultant des différentes phases de déformation qui ont affecté les roches. Plusieurs éléments présentent en effet des anomalies positives (MgO, SiO₂, Al₂O₃, K₂O, P, Si) à l'approche d'une faille subverticale de direction N 55° E située seulement à 15 cm de l'extrémité ouest du profil * une plage de tétraédrite a été observée en surface polie dans de la galène.





filon-encaissant. Cette observation montre à quel point les teneurs mésurées dans des roches doivent être prises avec précaution et replacées à la fois dans les contextes sédimentologiques et tectoniques des coupes étudiées.

Remarquons également que les halos observés sont essentiellement développés à l'Ouest du filon et sont donc disymétriques. Malgré la localisation de cette partie ouest en aval pendage et la possibilité d'altération météorique avec percolation des éléments les plus solubles, il nous semble que cette dissymétrie est primaire vu sa remarquable régularité pour tous les éléments y compris la silice (insoluble dans les conditions superficielles).

Une analyse factorielle effectuée sur ces données (malgré le faible nombre d'échantillons) fait apparaître quatre facteurs(fig. 9) : le premier rend compte manifestement des phénomènes hydrothermaux tandis que les trois suivants sont identiques à ceux déjà identifiés sur la coupe de Resteigne (facteurs I, II et III de la fig. 6) et correspondent a la roche saine. Le premier facteur, représentant 33 % de la variance totale, oppose les éléments fortement appauvris (CaO, Sr, S) dans le filon et son halo aux éléments enriches (Pb, SiO₂, MgO, Fe₂O₃, Mn).

En conclusion, l'allure des profils et en particulier l'absence de zone de drainage (dépression par rapport au fond continu) à l'approche du filon semble exclure l'origine des métaux par sécrétion latérale sensu stricto.

IV. 3. Céochimie isotopique du Pb

L'évaluation du degré de familiarité de la minéralisation par rapport aux sédiments hôtes a également été approchée par une étude isotopique comparative du Pb des galènes de la minéralisation et du Pb en trace au sein des sédiments.

La mesure des compositions isotopiques du Pb de trois galènes du filon met en évidence son homogénéité isotopique (fig. 10). Les compositions isotopiques du Pb en roches totales ont également été mesurées sur trois échantillons lithologiquement représentatifs de l'encaissant du filon.

A la différence des galènes, une roche ne peut être considérée comme un système fermé vis-à-vis du Pb, sa composition isotopique évolue après sa

- 111 -

formation suite à la désintégration de l'uranium présent in situ. Afin de mettre en évidence d'éventuelles filiations entre le Pb de la mineralisation et celui des roches, il convient dès lors d'effectuer des corrections afin de connaître leur composition isotopique au moment de leur formation. Ces corrections, fonction des teneurs en U, Pb des échantillons, sont cependant aléatoires car ces éléments peuvent avoir migré en particulier l'uranium qui est très mobile lors des phénomènes d'altération. Ces corrections, et par conséquent l'incertitude associée, ont beaucoup d'influence sur le rapport $\frac{206}{Pb}/\frac{204}{Pb}$ et extrêmement peu sur le rapport $\frac{207}{Pb}/\frac{204}{Pb}$.

Relativement aux rapports 206 Pb/ 204 Pb de la minéralisation, les rapports 206 Pb/ 204 Pb des sédiments sont nettement plus élevés (fig. 10). Malgré l'incertitude sur la correction, il est fort probable que les rapports 206 Pb/ 204 Pb de ces sédiments devaient être plus élevés que ceux de la minéralisation à l'époque permo-triasique. L'hypothèse d'une secrétion latérale à cette époque ou plus tard est donc exclue car dans ce cas les compositions isotopiques des galènes de la minéralisation devraient obligatoirement être plus radiogéniques. Bien plus, le fait d'avoir des rapports 207 Pb/ 204 Pb significativement différents entre minéralisation et sédiments hôtes rend impossible toute idée de filiation.

La source principale du Pb de la minéralisation de Resteigne ne se trouve pas dans les sédiments encaissants (Formation de Trois-Fontaines et du Mont d'Haurs), <u>ce qui exclut la possibilité de sécrétion latérale sensu</u> lato.

IV. 4. Conclusions

L'allure des profils de distribution de 13 éléments dans un filon et son encaissant immédiat, ainsi que la comparaison des compositions isotopiques du Pb des galènes du filon et du Pb en trace dans les calcaires encaissants, permettent d'écarter l'hypothèse d'une origine des métaux du filon par secrétion latérale ce qui milite en faveur du <u>caractère épigé-</u> nétique-étranger de la minéralisation du filon de Resteigne.

Vu les caractères très semblables des autres filons présents dans ce district (fig. l), ainsi que le très faible potentiel métallifère de l'encaissant carbonaté givétien (Tableau III et conclusions du chapitre III), <u>il</u> nous semble possible de généraliser cette conclusion à tous les filons du district du bord sud du Synclinorium de Dinant.

V. CONCLUSIONS GENERALES

V. 1. Résultats

L'étude sédimentologique montre que malgré la présence importante des environnements confinés et supratidaux, aucuns faciès évaporitique n'est présent dans le Givétien des coupes étudiées. De plus, les phénomènes de dolomitisation y sont mineurs.

L'analyse des éléments majeurs et en traces permet de conclure, d'une part à la très grande puræté (CaO>50 %) et homogénéité de ces roches carbonatées et, d'autre part à leur faible potentiel métallogénique. En ce qui concerne ce dernier point, les teneurs moyennes en Pb et en Zn sont très proches, si pas inférieures à leurs Clarkes respectifs et les variations autour de leurs moyennes très faibles.

L'étude des facteurs contrôlant la ditribution des éléments dans ces calcaires, effectuée par analyse factorielle en mode R, permet en outre de montrer quantitativement et objectivement que si les conditions nécéssaires au piégeage des métaux lourds existaient (milieux lagunaires réducteurs à sédimentation ralenties), par contre la disponibilité en métaux lourds faisait défaut.

Compte tenu de la convergence de ces résultats, il apparaît fort peu probable que les calcaires givétiens du bord sud du Synclinorium de Dinant aient pu constituer la source des métaux des gisements filoniens qui leurs sont cependant préférentiellement associés.

L'étude géochimique et isotopique des relations entre un filon minéralisé en galène et son encaissant calcaire permet d'écarter définitivement l'hypothèse d'une origine des métaux par secrétion latérale. L'argument isotopique révèle, en particulier, l'impossibilité d'une filiation entre le Pb en trace dans les roches et celui des galènes, dont la composition isotopique moins radiogénique traduit nécessairement une autre provenance.

L'ensemble de tous ces résultats permet d'infirmer l'hypothèse de départ, à savoir les sédiments givétiens en tant que métallotecte-source, et montre le caractère épigénétique-étranger des minéralisations filoniennes affectant le Civetien du district du bord sud du Synclinorium de Dinant.

V. 2. Perspectives

Dans ce contexte, un modèle épigénétique-étranger peut être envisagé non seulement pour le Givétien mais d'une façon plus générale pour le Dévonien moyen et supérieur du bord sud du Synclinorium de Dinant qui s'est déposé sur la bordure méridionale d'une large plateforme s'étendant depuis le bord sud du Massif du Brabant jusqu'au moins Givet. Cette localité appartenait probablement dès le Givétien et beaucoup plus certainement au Frasnien au talus continental assurant la transition entre les faciès de plateforme et ceux de bassin.

Dans ce cas, la présence d'évaporites à Focant pourrait présenter un intérêt particulier par sa position paléogéographique de bassin qui, si elle se confirme par l'étude sédimentologique en cours, rendrait compte de l' origine des saumures sur la bordure de la plateforme. Entrainés à des profondeurs par les mouvements de subsidence, ces fluides pourraient alors mígrer en système relativement fermé sous forme d'aquifères longeant les discontinuités sédimentaires structurellement liées à l'évolution de la marge continentale. Ce sont les mouvements orogéniques qui, en rempant les conditions d'équilibre lithostatique établies au cours de la phase précédente, permettent l'ouverture du système et la remontée des fluides qui peuvent alors précipiter leur métaux.

Un modèle basé sur une activité volcanique dévonienne peut également être envisagé pour expliquer l'origine d'une partie des minéralisations filoniennes du bord sud du Synclinorium de Dinant, celui-ci étant effectivement coupé de ses racines par un charriage important de 40 à 100 km suivant une direction septentrionale (BLESS et al, 1980). La présence plus au Sud et à l'Est (Nord du Massif Armoricain, Massif Schisteux Rhénan) d' un volcanisme alcalin intra-plaque connu dès le Dévonien inférieur (BEBIEN et al, 1980) pourrait étayer cette hypothèse. Ceci permettrait également de rendre compte de la similitude des compositions isotopiques du Pb d'une partie des minéralisations de la région étudiée et de celle du Dévonien inférieur (fig. 2, première partie du rapport).

Afin de tester la validité de ces modèles, des études sédimentologiques et paléogéographiques devraient s'assurer que le Sud de la région étudiée soit un équivalent possible de la zone rhénohercynienne bien connue plus à l'Est dans la région de Marburg en Allemagne (FRANKE et al, 1978). Dans ce contexte, le gisement de Meggen qui présente une composition isotopique du Pb des galènes similaire à celle de la région de Resteigne (WEDE-POHL et al, 1978), pourrait alors souligner la consanguinité de ces minéralisations liées à l'évolution d'une même marge continentale.

BIBLIOGRAPHIE

BARTHOLOME P., EK C., BATACCHI A., CATALONO M. et PELLEGRINI L. (1979) Dossiers II. Lead and Zinc. Commission of the European Communities DGXII, vol. 1, 492 p.

BARTHOLOME P. et GERARD E. (1976) - Les gisements plombo-zincifères d' Engis, province de Liège, Belgique. Annales des Mines de Belgique, lle livraison, 901-917.

BEBIEN J., GACNY Cl. et ROCCI G. (1980) - La place du volcanisme dévonodinantien dans l'évolution magmatique et structurale de l'Europe moyenne varisque au Paléozoïque. Mémoire du BRGM n° 108, 213-225.

BLESS M.J.M., BOUCKAERT J. et PAPROTH E. (1980) - Environmental aspects of some Pre-Permian deposits in N.W. Europe. Meded. Rijks. Geol. Dienst, 32-1, 3-13.

BUSH P.R. (1980) - Chlorid-rich brines from sabkha sediments and their possible role in ore formation. Trans. Inst. Min. Metall. (sect. B), 79, B137-144.

COEN-AUBERT M., GROESSENS E. et LEGRAND R. (1980) - Les formations paléozoïques des sondages de Tournai et de Leuze. Bull. Soc. belge Géol., Paléont., Hydrol., 89, 241-275.

DOZY J.J. (1970) - A geological model for the genesis of the lead-zinc ores of the Mississippi Valley, U.S.A. Trans. Inst. Min. Metall. (sect. B), 79, B163-170.

DUNHAM K.C. (1970) - Mineralization by deep formation waters : a review. Trans. Inst. Min. Metall. (sect. B), 79, B127-136.

ERRERA M., MAMET B. et SARTENAER P. (1972) - Le calcaire de Givet et le Givétien à Givet. Bull. Inst. Roy. Sci. Nat. Belgique, t. 48, fasc. 1, 1-59.

FRANKE W., LDER W., ENGEL W.et LANGESTRASSEN F. (1978) - Main aspects of geosynclinal sedimentation in the Rhenohercynian zone. Z. dt. Geol. Ges.,

201-216.

FRIEDRICH G. et SCHEPS (1981) - Prospection of stratabound sulfide mineralization in the western part of the Rhenish Schiefergebirge. Contact group "Geology of ore deposits and of their host rocks", Liège, discussions et communications personelles.

GRAULICH J.M., BOUCKAERT J. et DELMER A. (1967-1973) - le sondage n° 27 -Martouzin-Neuville (1967-1973) Pl. 185 W n° 407. Notes de débitage. Rapport Service Géologique de Belgique.

HARMAN H.H. (1967) - Modern factor analysis. Univ. Chicago Press, 474 p.

HEINRICH H., SCHULZ-DOBRICK B. and WEDEPOHL K.H. (1980) - Terrestrial geochemistry of Cd, Bi, T1, Pb, Zn and Rb. Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 1519-1533.

HERBOSCH A. (1975) - Etude de la géochimie et de la métallogénie de l'uranium en milieu continental lacustre. Cas du bassin permien de Lodève (Hérault, France). Thèse de doctorat, Univ. Libre de Bruxelles, 520 p.

LAGNY P. (1980) - Les gisements stratiformes associés aux évaporites : position dans le temps et place dans l'espace des bassins sédimentaires évaporitiques. Bull. Centre Rech. Expl. Pau, 4, 445-478.

LEBART L. et FENELON J.P. (1972) - Statistique et informatique appliquée. Dunod, Paris, 426 p.

LEGRAND R. (1962) - Données nouvelles sur le Tournaisien grâce aux forages de Tournai et de Leuze. C.R. Acad. Sc. Paris, 254, 3878-3880.

de MAGNEE I. (1967) - Contribution à l'étude génétique des gisements belges de Fb, Zn et barytine. In : Genesis of stratiform lead-zinc-barite fluorite deposits. Ed. J.S. Brown. Econ. Geol. Mon., 3, 255-266.

MAMET B. (1972) - Quelques aspects de l'analyse séquentielle. Mém. BRGM, n° 77, 663-677.

MATHER P.M. (1970) - Principal components and factor analysis. Computer.

Appl. in Natural and Social Sc., 10, Dept. Geog., Univ. Nottingham, 53 p. PEL J. et MONSEUR G. (1979) - Minéralisations de galène et de pyrite dans le récif F_2h du Frasnien de Frasnes (Belgique). Annales Soc. Géol. de Belgique, 101, 389)397.

PURSER B.A. (1980) - Sédimentation et diagenèse des carbonates néritiques récents. Inst. Français Pétr., Ed. Technique, 366 p.

RENFRO A.R. (1974) - Genesis of Evaporite - Associated Stratiform Metalliferous Deposits - A Sabkha Process. Economic Geology, 69, 33-45.

ROUTHIER P. (1980) - Où sont les métaux pour l'avenir ? Mémoire du BRGM, n° 105, 409 p.

SWENNEN R. et VIAENE W. (1981) - Lithogeochemistry of some carbonate sections of the Dinantian in the Vesdre region (Belgium). Bull. Soc. Belge de Géologie, 90, 65-80.

VAN ORSMAEL J., VIAENE W. and BOUCKAERT J. (1980) - Lithogeochemistry of upper Tournaisian and lower Visean carbonate rocks in the Dinant basin. Meded. Rijks. Geol. Dienst, 32-12, 96-100.

VAN TASSEL R. (1960) - Anhydirte, celestine et barytine du Givétien du sondage de Tournai. Bull. Soc. Belg Géol. Paléont. Hydrol., 69, 351-361.

VEIZER J. and DEMOVIC R. (1974) - Strontium as a tool in facies analysis. Journ. of Sed. Petr., 44, 93-115.

WANLESS H.R. (1979) - Limestone response to stress : pressure solution and dolomitization. J. Sed. Petr., 49, 437-462.

WEDEPOHL K.H., DELEVAUX M.H. and DOE B.R.(1978) - The potential source of lead in the permian Kupferschiefer bed of Europe and some selected paleozoic mineral deposits in the Federal Republic of Germany. Contr. Mineral. Petrol., 65, 273-281.

ANNEXE : ANALYSE COMPLETE DES ROCHES CALCAIRES PAR SPECTROFLUORESCENCE DES RAYONS X

L'analyse de roches calcaires par spectrofluorescence RX pose des problèmes analytiques particuliers :

- difficultés d'utiliser la méthode classique des perles pour l'analyse des majeurs vu les faibles teneurs en SiO₂, les importantes pertes au feu;
- teneurs en éléments majeurs généralement très faibles sauf pour le calcium et parfois le magnésium;
- teneurs en élements en traces égalements très faibles, bien souvent très proches des limites de détection (Pb, Zn, V, P, Na).

Ces contraintes s'ajoutant à celles posées par l'analyse de grandes séries, il devenait évident qu'il fallait utiliser une ou des méthodes travaillant sur échantillon cru, ce qui est simple, rapide et conserve la sensibilité maximale. Si de telles méthodes sont courantes pour l'analyse des traces, elles sont par contre rarement utilisées pour l'analyse des majeurs. C' est la raison pour laquelle nous avons mis au point une méthode originale pour l'analyse des éléments majeurs des roches calcaires sur cru. L'analyse des éléments en traces se fait sur le même échantillon par une méthode particulièrement précise, sensible et rapide qui venait d'être publiée (QUISEFIT et al, 1979).

1. <u>Analyse des éléments majeurs et mineurs par calibration linéaire directe</u> sur cru

Plusieurs auteurs (LEAKE et al, 1968), ainsi que des travaux récemment effectués en nos laboratoires, ont montré que les effets de matrice qui affectent l'analyse des éléments de nombre atomique plus petit que 20 étaient peu importants. En conséquence, et pour autant que le broyage et le pastillage (effet de granulométrie) soient suffisamment fins et reproductibles, il devrait être possible d'analyser les éléments majeurs et mineurs (Si, Al, Mg, Ca, Na, K, S, P) des roches communes, et en particulier des calcaires, par calibration linéaire sur cru au moyen de roches étalons. L'effet de matrice n'étant pas totalement absent, les droites de calibration ne sont valables que pour des gammes de composition assez larges. C'est ce qui a été effectué avec succès dans nos laboratoires pour les roches carbonatées (calcaires, dolomies, calcaires argileux). La principale difficulte réside dans le faible nombre d'étalons internationaux existant pour les roches calcaires, ce qui nous a contraint de faire des mélanges entre les quelques étalons existant.

La préparation des pastilles de roches broyées a été particulièrement bien étudiée de manière à obtenir une granulométrie très fine (<15mµ), reproductible dans un minimum de temps, ainsi qu'un état de surface des pastilles impeccable.

Mode opératoire

- <u>concassage</u>: 100 g de roche environ sont concassés dans un broyeur à machoires en carbure de tungstène jusqu'à une granulométrie de quelques millimètres;
- <u>broyage</u> : une prise d'environ 10 g est broyée dans un broyeur à disques (garnitures en agate) durant 10 minutes. Des essais ont montré que cette durée était suffisante pour obtenir avec des calcaires une granulométrie de l'ordre de la dizaine de microns, toutes les particules étant inférieures à 15 mµ ;
- pastillage : 4 g de poudre, séchée au préalable à l'étuve à '10°C, sont pastillées avec un liant acrylique (Elvacite 2044 en solution dans l' acétone) sous pression. Vu la faible pénétration des RX pour les éléments de faible nombre atomique, l'état de surface des pastilles est particulièrement critique. En conséquence, les pastilles son pressées sur une enclume en Widia polie à la poudre diamantée. Les pastilles sont ensuite indurées a l'étuve sur une surface plane à 110°C.

Conditions analytiques

L'analyse des éléments majeurs a été effectuée a l'Université Libre de Bruxelles sur un spectromètre manuel Philips d'une puissance de 2 KW. Une anticathode de Cr fournit une excitation optimale, le détecteur proportionnel à flux gazeux a été utilisé dans tous les cas. Les autres conditions sont présentées sous forme de tableau. Les temps de comptage ont été fixés de telle sorte que la reproductibilité soit meilleure que l %. Toutes les mesures ont été effectuées par la méthode des ratios de manière à compenser les dérives instrumentales et à pouvoir construire des droites d'étalonnage définitives.

La précision peut être estimée à partir de l'écart quadratique moyen sur les droites d'étalonnage, elle est moyenne de l'ordre de 5 % relatif, ce qui est nettement suffisant pour ce genre de travail.

fennen mar das des gin die same en vier eineren mer verschen die sicher die state der Aussen	MgO	A1203	sio ₂	к ₂ 0	Ca0*
KV/mA	60/28	60/28	60/28	60/24	20/5
cristal analyseur	T1 AP	PE	PE	PE	LiF1100
collimateur	fin	gros	gros	gros	fin
raie analytique	MgK2	A1K ₂	siK ₂	KK2	^{CaK} 2
fond continu		négli-	négli-	négli-	négli-
đ		geable	geable	geable	geable
nb étalons	19	19	14	17	12
coef. corrélation	0.99	0.997	0.998	0,996	0,998
droite d'étalonnage					

*Pour MgO inférieur à 13 %

2. <u>Analyse des éléments en trace par une méthode mathématique de correction</u> des effets d'absorption : méthode de QUISEFIT

Une série de travaux très récents (BOUCAULT et al, 1977); QUISEFIT, 1978; VIE le SAGE et al, 1979; QUISEFIT et al, 1979, 1981) ont montré qu' il était possible d'utiliser le rayonnement primaire diffusé de manière cohérente par l'échantillon (pic Compton de l'anticathode) pour à la fois, calculer rigoureusement le fond continu vrai sous le pic analytique, et corriger les effets s'absorption primaire et secondaire qui affectent fortement l'analyse des éléments en trace de nombre atomique supérieure à 20. Cette méthode consiste et une synthèse de la méthode de BOUGAULT et al (1977), c'est-à-dire le blocage et une seule équation de la correction pour la matrice et de la correction pour le fond prenant en compte les interférences spectrales, et de celle de FEATHER et WILLIS (1976) calculant le coéfficient d'absorption du spécimen et le fond diffusé d'après l'intensité d'un pic de diffusion Compton. Elle présente de nombreux avantages théoriques et pratiques :

- elle est rigoureuse d'un point de vue théorique;

- elle tient compte des diverses sources d'interférences spectrales
 (impuretés du tube, du trajet, interférences analytiques, etc...), ce qui améliore les qualités de précision;
- l'affranchissement de la mesure des fonds continus permet non seulement un gain de temps important (un comptage sur trois en moins) mais surtout un gain de précision particulièrement aux faibles teneurs où l'estimation des fonds continus est particulièrement critique.

D'un point de vue pratique et sans entrer dans des détails théoriques, disons que la connaissance de la teneur en analyte, de l'intensité de la raie analytique brute (pic plus fond continu) et de l'intensité du pic Compton du Mo (anticathode) sur trois étalons, permet de résoudre un système d'équations à 3 inconnues qui fournit les constantes d'étalonnage. Dans la pratique, on utilise n étalons (en général une dizaine) à partir desquels on procède à un calcul de minimisation de la somme des carrés des écarts à la droite d'étalonnage; les constantes sont calculées à l'aide d'une minicalculatrice programmable (le programme que nous devons à l'obligeance de M. QUISEFIT utilise 224 pas). Deux mesures d'intensité (pic analytique brut et pic Compton) suffisent alors pour calculer les teneurs de n'importe quel échantillon inconnu.

Cette méthode est théoriquement valable pour les éléments en traces dont la raie d'émission est supérieure à la discontinuité d'absorption de l'élément majeur le plus lourd dans l'échantillon, c'est-à-dire dans la plupart des échantillons géologiques le Fe, ce qui limite son utilisation aux éléments de nombre atomique plus grand que 28. Dans le cas particulier des roches calcaires, Fe et Mn étant en quantités mineures, la méthode est d'application pour les éléments supplémentaires suivants : Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co.

Conditions analytiques

Toutes les mesures ont été effectuées à l'Université de Liège sur un spectromètre semi-manuel de marque C.G.R. alpha 20 20 dans le cadre du Collectif Interuniversitaire de Géochimie Instrumentale subsidié par le Fonds National de la Recherche Scientifique. Les conditions instrumentales sont reprises sous forme de tableau :

	V	Mn	Fe	Sr	Zn	РЪ
anticathode*	W	W	W	Мо	W	Мо
cristal analyseur	LiF 110	LiF 100	LiF 100	LiF 100	LiF 110	LiF 110
détecteur	proport.	scint.	scint.	scint.	scint.	scint.
raie analytique	V KO'	Mn Koʻ	Fe KC	Sr Ko	Zn KC'	Pb M 61,3
étalons	7	6	9	9	8	5
coéf. corrélation	0.998	0.992	0.993	0.999	0.995	0.985
de la régression						
limite de détec-	1	100	100	1	5	5
tion approximative						
ppm.						

*50 KV et 50 mA

Les étalons qui servent à la calibration sont des standards internationaux pour lesquels des valeurs recommandées existent (CRPG, UGGS). La précision de la méthode dépend beaucoup de la qualité de ces standards, elle est par exemple remarquable pour le Sr (r = 0.9998) très bien étalonné par plusieurs méthodes et nettement moins bonne pour le Pb (r = 0.985).

BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE

BOUGAULT H., CAMBON P. et TOULHOAT H. (1977). X-Ray Spectrom., 6, 66. FEATHER C.E. et WILLIS J.P. (1976). X-Ray Spectrom., 5, 41. LEAKE B.E. et al (1968). Chem. Geol., 5, 6-88. QUISEFIT J.P. (1978). Thèse 3ème cycle, Univ. Paris VII, 132 p. QUISEFIT J.P. et al (1979). Geostandards Newsl., 3, 181-184. VIE LE SACE R. et al (1979). X-Ray Spectrom., 8, 124.

