DEA : « Processus Magmatiques et Métamorphiques, Volcanologie »

Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand Université Jean Monnet, St Etienne Université Claude Bernard, Lyon

Les saphirs du Massif Central :

Etude minéralogique des saphirs du Sioulot, du Mont Coupet et du Menoyre

Détermination de leur origine.



Eloïse Gaíllou

Responsables :

D. Vielzeuf B. Devouard P. Boivin

Années 2002-2003

Remerciements.

Je tiens tout d'abords à remercier mes encadrants pour m'avoir proposé un sujet recoupant la gemmologie et la géologie : Daniel Vielzeuf pour son enthousiasme, et les techniques qu'il m'a fait découvrir ; Bertrand Devouard pour m'avoir suggéré toujours de nouvelles choses à faire, pour m'avoir encadrée, particulièrement dans la dernière ligne droite ou son côté « couche tard » m'a bien aidée ; Pierre Boivin pour ses discussions constructives.

Merci aux personnes qui ont mis des échantillons à ma disposition : M. Sdéi, M. Gerbier, M. Bayle, M. De La Rouzière, M. Champreux, Bertrand Devouard, M. Naud, Etienne Médard, ainsi que le musée Crozatier du Puy.

Ma gratitude va également à toutes les personnes qui m'ont initiée aux diverses méthodes que j'ai utilisées lors de cette étude : J.L. Paquette pour m'avoir fait connaître sa cuisine géochimique, Chris Harris pour avoir obtenu des isotopes de l'oxygène béton malgré des saphirs récalcitrants, François Faure pour avoir réussi à garder le MEB en vie malgré ma présence, Jean-Luc Devidal pour m'avoir fait découvrir à la fois la microsonde et le LA-ICPMS, Michèle Veschambre pour m'avoir aidée à la microsonde, Mireille Besairie avec laquelle j'ai passé quelques temps en début d'année lors de la séparation de mes saphirs, Alain Cavy pour m'avoir initié aux bâtées et pour s'être acharné à vouloir trouver quelques saphirs dans les « quelques » kilos de roche que nous avions ramenés du Mont Coupet, et Michel Champenois qui m'a accueilli lors de jours pluvieux sur Nancy .

Je pense également à ceux avec lesquels j'ai eu des discussions sur les saphirs en plus de mes encadrants : particulièrement Emmanuel Fritsch et Bernard Lasnier qui m'ont soutenue toute l'année et qui m'ont apporté des renseignements précieux, Etienne Médard qui a su m'écouter et répondre à mes interrogations, François Gibert pour mon initiation aux inclusions fluides, Hervé Martin pour mes questions « niobifèreuses », Danièle Briot pour quelques δ^{18} O, mais aussi Cédric Simonet en direct du Kenya.

Merci également à Nathalie Sudre qui a réussi malgré tout à m'envoyer aux quatre coins de la France faire mes analyses. Bravo aux thésards qui ont réussi à supporter notre musique et nos « We are the Champions », et qui sont malgré tout venus nous soutenir lors des moments difficiles.

Je tiens également à remercier Guilhem qui a bien voulu corriger quelques fautes de ce mémoire, bien que la géologie ne soit pas son dada.

Spéciale dédicace au DEA : quelle folle année, merci à tous ! Aux anciennes morues : Marion et Elodie avec lesquelles j'ai passé le plus clair de mon temps. Aux nouvelles morues : notre « petite » Belge Gwen, toujours là pour nous donner la pêche et des sourires, notre Marseillaise Flo avec laquelle nous avons passé quelques mois déjantés et qui nous manque bien, et notre petite Mumu, elle aussi toujours souriante. Au grelet en chef : Nico, au grelet en second (et pour cause !) : p'tit Erwan. A l'équatorien Pépito (Daniel paraîtrait-il) pour nos combats de celui qui allait recevoir le plus d'e-mail. Au Belge, Matthieu, qui nous a fait à la fois avoir honte et bien rigolé lors de nos sorties. A l'anglais Adam (dit « le plus bel homme du monde », citation du dit anglais) pour ses p'tites histoires « so British ». A Cyrilou pour ses tortillages, à Erwan pour ses délires et sa tenue.

Une pensée également aux gogologues nantais et à ma famille qui m'ont vu bien moins que les années passées.

Sommaire

Chapitre I : Introduction	p. 1
Chapitre II : Description et gîtologie de gisements de saphirs du Massif Central	p. 2
1- Minéralogie des saphirs	p. 2
A- Composition chimique	p. 2
B- Structure cristalline	p. 2
C- Couleur	p. 2
2- Gîtologie	p. 3
3- Description des saphirs qui ont donné lieu à cette étude	p. 3
A- Les saphirs du Dôme de Menovre	p. 4
B- Les saphirs du Mont Coupet	p. 5
C- Les saphirs alluvionnaires du Sioulot	p. 6
Chapitre III : Les résultats	p.7
1- Description macroscopique des saphirs	p. 7
A- Saphirs du Dôme de Menoyre	p.7
B- Saphirs et Zircons du Mont Coupet	p. 8
C- Saphirs du Sioulot	p. 8
2- Analyse de la surface des saphirs	p.11
3- Les inclusions dans les saphirs	p. 12
A- Méthodes analytiques	p.12
a- Préparation des échantillons à l'observation	p. 12
b- Imagerie et microanalyses semi quantitatives.	p. 12
c- Microanalyses quantitatives.	p. 12
d- Identification de phases par spectrométrie Raman	p. 12
B- Observations par microscopie optique des saphirs.	p. 13
C- Description des différentes inclusions	p. 13
a- Les inclusions minérales	n 13
b- Les inclusions vitreuses.	p. 18
c- Les inclusions fluides	p 20
4- Cathodoluminescence des saphirs	n 22
A- Cathodoluminescence des saphirs du Dôme de Menovre	n 22
B- Cathodoluminescence des saphirs du Sioulot	n 23
C- Cathodoluminescence des saphirs du Mont Coupet	n 23
D- Cathodoluminescence des zircons du Mont Coupet	n 24
5- Analyses des éléments en trace des saphirs	n 25
A- Méthodes analytiques	n 25
a- LA – ICPMS	n 25
h-La sonde ionique	n 25
B- Résultats des analyses en éléments en trace	n 25
6- Les isotones de l'oxygène	n 27
A- Méthode analytique	n 27
B- Les résultats des isotones de l'oxygène	n 27
7- Datation U-Ph sur les zircons du Mont Counet	n 28
8- Recherche de la roche hôte des sanbirs du Mont Coupet	n 29
5 Recherene de la foche note des saprins du mont Coupet	p. 27
Chapitre IV : Implication pour la formation des saphirs du Massif Central	p. 30
1- Les principaux modèles de la littérature sur la formation des saphirs	р. 30

2- Les données apportées par cette étude	р. 31
A- Les données brutes	p. 32
B- Les interprétations	р. 32
3- Application aux données recueillies lors de cette étude	p. 34
A- Quel modèle attribuer aux saphirs du Sioulot, du Mont Coupet d	u Dôme de
Menoyre ?	p. 34
B- Réintroduction dans la géologie régionale	p. 37
C- Mode de formation des saphirs du Sioulot, du Mont Coupet et d	u Dôme de
Menoyre	p. 39
Chapitre V : Conclusions et perspectives	p. 40
Bibligraphie	p. 41

Chapitre I : Introduction

Les gisements de saphirs les plus connus et les plus exploités dans le monde se trouvent principalement en Thaïlande, au Sri Lanka, en Chine, en Australie, en Afrique de l'Est et à Madagascar. Ils ont fait le plus souvent l'objet de descriptions et d'études gîtologiques (Jobbins & Berrangé, 1981; Coldham, 1985; Vichit, 1992; Bosshart, 1995; Coenraads et al., 1995; Smith et al., 1995; Guo et al., 1996a; Krzemnicki et al., 1996; Schwarz et al., 1996; Sutherland, 1996 etc...). Les occurrences françaises actuelles ne sont pas reconnues pour leur production en gemmes mais seulement en tant que curiosités minéralogiques. Cependant, cela n'a pas toujours été le cas, puisqu'au Moyen Age l'importation se concentrait dans une géographie restreinte à l'Europe Occidentale. La région du Massif Central était alors réputée pour ces ressources en gemmes, comme c'est le cas des saphirs, grenats et hyacinthes (zircons rouges) du Puy en Velay. L'histoire de l'un de ces gisements a été retracée par Forestier (1993). Il s'agit d'un gisement de type alluvionnaire sur le ruisseau du Riou Pezzouliou dont le volcan du Croustet est la source. La ressource en gemmes de ce ruisseau est au moins connue depuis le XIII^{ième} siècle, et elle a fourni toute l'Europe médiévale, principalement au Moyen Age. Les saphirs, grenats et hyacinthes du Velay ont été retrouvés dans les trésors de la Papauté, dans ceux de l'abbaye de St Denis, des rois de France... Ils ont été l'objet d'une exploitation massive jusqu'au début du XX^{ième} siècle, les gisements sont aujourd'hui presque épuisés.

L'origine des saphirs a longtemps été attribuée à un simple métamorphisme ou métasomatisme, excluant totalement une origine magmatique (Forestier & Lasnier, 1969; Leyreloup, 1973 et 1993; Simonet, 1997; Muhlmeister *et al.*, 1998). Les corindons proviendraient d'enclaves du socle remontées jusqu'à la surface lors d'une activité volcanique (cf. le diamant pour lequel la kimberlite n'est que le vecteur). Il est en effet attesté que l'origine de certains saphirs du Massif Central est attribuée à un métamorphisme, mais on peut se demander si c'est le cas de tous les gisements. La littérature plus récente démontre la possibilité d'une origine purement magmatique pour certains gisements de saphirs, ce qui est le cas de certains gisements d'Australie, de Chine et d'Asie (Guo *et al.* 1996; Sutherland *et al.*, 1998a et b et références à l'intérieur).

Le but de cette étude consistera à proposer une caractérisation précise, et un mode de formation de saphirs de trois gisements du Massif Central.

Pour débuter cette étude, nous avons sélectionné trois gisements différents :

Le premier se trouve dans le Cantal, dans le Dôme trachytique de Menoyre. Des enclaves de feldspathites à saphirs ont été remontées lors de la mise en place du Dôme. Ce gisement est intéressant parce qu'il est bien contraint géologiquement parlant, puisque le saphir est retrouvé dans sa roche mère.

Le second se trouve en Velay, au Mont Coupet, il s'agit du même type de gisement que celui décrit par Forestier (1997) dans le Riou Pezzouliou, à ceci près que la provenance des saphirs est plus sûre. En effet, les échantillons sont retrouvés en colluvions voire parfois à même les pentes du volcan. C'est cette sûreté dans la provenance qui a décidé notre choix pour ce gisement préférentiellement à celui du Riou Pezzouliou

Le dernier se trouve dans le Massif du Mont Dore, dans le Puy de Dôme. Les saphirs y sont trouvés en alluvions dans le ruisseau du Sioulot. L'étude menée en 2002 par Rochault sur ces saphirs a été ici poursuivie afin de compléter ses données.

Le Mont Coupet a commencé à être exploité pour ses saphirs vers 1855, et dès les premiers six mois de l'exploitation, environ 10000 carats (soit 2 kg) en ont été extraits (Bertrand de Lom, 1855). Le plus gros spécimen, découvert par Bertrand De Lom pesait 165 carats, et était un saphir astérié d'un « riche bleu indigo ».

Les deux autres gisements sont également de qualité gemme (saphirs bleus, translucides), mais de trop petites tailles pour être utilisables en joaillerie.

L'étude des trois gisements débutera par une analyse macroscopique et microscopique des saphirs, et se poursuivra par l'analyse de leur surface, par la détermination de leurs inclusions, de leurs zonations éventuelles par cathodoluminescence, de leur teneur en éléments en trace, et de la détermination de leur rapport isotopique en oxygène. Dans le cas du Mont Coupet, les zircons « hyacinthes » associés aux saphirs seront datés afin de déterminer l'âge du volcan, et il sera testé le caractère cogénétique avec ces saphirs.

Ces données seront combinées pour proposer un modèle pétrogénétique de formation de ces minéraux remarquables.

*
* *

Chapitre II : Description et gîtologie de gisements de saphirs du Massif Central

1- Minéralogie du saphir

A- Composition chimique

Les saphirs définissent les corindons de toutes les couleurs exceptée la couleur rouge pour laquelle le nom de rubis est réservé. Le corindon a pour formule chimique Al_2O_3 (52,9% d'aluminium et 47,1 pds % d'oxygène pour la forme pure incolore). Des éléments en trace peuvent se substituer à l'aluminium dans diverses proportions, comme le Ti, le Fe, le Cr, le V (éléments chromogènes) ou encore le Ga.

B- Structure cristalline

Le corindon cristallise dans le système rhomboédrique, et montre des habitus variés. Ozerov (1945) distinguait ces habitus en quatre morphologies de base, liés à des environnements géologiques particuliers : habitus dipyramidal, prismatique long, rhomboédrique et pinacoïdal. L'association de plusieurs de ces habitus donne des formes en tonnelet ou en barillet assez courantes.

La dureté du corindon s'élève à 9 sur l'échelle de Mohs (juste avant le diamant). Six atomes d'oxygène entourent un atome d'aluminium, formant l'octaèdre AlO_6 considéré comme très rigide. En fait les atomes d'aluminium occupent deux sites octaédriques sur trois. L'assemblage des octaèdres est compact, ce qui se traduit par une densité élevée de 3,98 à 4,02.

C- Couleur

Le saphir sans adjectif qualifie la pierre de couleur bleue. Pour les pierres d'autres couleurs, l'adjectif est ajouté, comme par exemple saphir rose ; certains saphirs ont des noms propres comme dans le cas de la variété Padparadshah qui a une couleur allant du rose à l'orange. Il existe des saphirs astériés qui montrent une étoile à 6 ou 12 branches, étoile due à la réflexion de la lumière sur de microscopiques inclusions épitactiques en aiguilles ou en plaquettes, qui sont souvent (mais pas toujours) du rutile.

Les différentes couleurs que peut prendre le saphir sont dues à la présence d'éléments en trace qui viennent se substituer à l'aluminium : ce sont principalement le fer, le titane et le chrome. La couleur bleue (caractéristique par exemple des saphirs du Massif Central) est due au

transfert de charge intervalent entre les ions Fe^{2+} - O - Ti $^{4+}$, ou entre les ions Fe^{2+} - O - Fe^{3+} , ou entre O²⁻ - Fe^{3+} (Townsend, 1968 ; Ferguson & Fielding, 1971 ; Eigenmann & Günthard, 1972 ; Moon & Phillips, 1994 ; Fritsch & Rossman, 1999).

Les saphirs ont également la particularité d'être dichroïques, c'est-à-dire qu'ils montrent deux couleurs différentes à l'œil nu suivant la direction dans laquelle on les regarde.

2- Gîtologie

Les saphirs se retrouvent à la fois dans des dépôts primaires et secondaires.

Dans les dépôts primaires, les saphirs peuvent se rencontrer dans les roches ignées soussaturées et alumineuses telles des syénites (Hurlbut, 1971 ; Deer et al., 1992) comme celles de Garba Tula Kenya Central (Simonet, 2000), ou du complexe alcalin de Peixe, Brésil (Freitas Silva et al., 1998), et dans des anorthoclasites (ou anorthosites), comme celles des Iles Britanniques (Upton et al., 1999). Les saphirs se forment également de façon primaire dans des roches métamorphiques, telles des granulites et gneiss à saphirs d'où sont extraits les saphirs du Sri Lanka; dans des plumasites (résultent d'une perte en silice de pegmatites quand elles intrudent des roches ultramafiques) comme pour les gisements de saphir de Kiniviki du sud Kenya (Parkinson, 1947; Simonet, 2000), et les saphirs du sud de Madagascar (Kiefiert et al., 1996), de Tanzanie (Solesbury, 1967; Seifert & Hyrsl, 1999). Ils peuvent également se former dans des gneiss désilicifiés comme pour les saphirs de Nouvelle Zélande (Grapes & Palmer, 1996) et certains du sud Kenya (Simonet, 2000) ; dans des skarns à saphirs comme dans des gisements du Sri Lanka (Wells, 1956; Silva & Siriwardena, 1988) et de l'Afrique de l'Est (Simonet, 2000), et dans des anatectites comme pour les saphirs de la « Mozambique Belt de Tanzanie (Altherr et al., 1982), et des saphirs des roches archéennes du Nord de l'Ecosse (Cartwright & Barnicoat, 1986).

Mais le gros des gisements mondiaux se trouve dans des roches basaltiques (Guo *et al.*, 1996) où l'origine des saphirs en tant que phénocristal ou xénocristal a été longuement controversée (Lacombe, 1970; Guo *et al.*, 1996). Ils sont retrouvés également en tant que xénocristaux dans des lamprophyres comme c'est le cas pour le gisement de Yogo Gulch aux EtatsUnis (Mychaluk, 1995).

En gisements secondaires, les saphirs se trouvent en dépôts éluviaux ou colluviaux, et en placers alluviaux ou marins. Ces dépôts représentent une des principales ressources en corindons gemmes, spécialement au Sri Lanka (Dahanayake, 1980), dans l'Est de l'Australie (Coenraads, 1995) et dans le Sud de la Tanzanie (Henn & Milisenda, 1997).

Simonet (2000) en déduit deux environnements favorables à la formation des saphirs :

- dans des ceintures métamorphiques de faciès amphibolite à granulite de moyenne pression où la lithologie favorable est riche en aluminium et / ou pauvre en silice.

- associé au volcanisme basaltique alcalin, dans un environnement de rifting continental.

<u>3- Description des saphirs qui ont donné lieu à cette étude.</u>

Les saphirs qui ont fait l'objet de cette étude proviennent tous du Massif Central. Trois types de gisements ont été étudiés dans trois localités différentes : des saphirs retrouvés en tant que phénocristaux dans des enclaves d'anorthoclasite au Dôme trachytique de Menoyre (Cantal), des saphirs retrouvés en colluvions sur les pentes du volcan du Mont Coupet (Haute Loire), et des saphirs alluvionnaires récoltés dans le Sioulot (Puy de Dôme). Ces saphirs sont mentionnés dans la littérature mais n'ont pas donné lieu à des études spécifiques, sauf en ce qui concerne le Sioulot (Rochault, 2002).

A- Les saphirs du Dôme de Menoyre.

Le dôme de Menoyre se situe près du village de Menet, dans le Cantal (annexe 1). Le gisement de saphirs associé a été signalé en premier par Lacroix dès la première édition de la <u>Minéralogie de la France</u>, dans le petit dôme de trachyte que constitue le Menet. Ce dôme trachytique recoupe le socle gneissique, et contient de nombreuses enclaves homœogènes de syénites à anorthose, aussi appelées anorthoclasites (Brousse and Varet, 1966) de quelques centimètres à 30 cm de diamètre [l'anorthose est un feldspath sodi-potassique de haute température, souvent associé à la sanidine]. Actuellement, la carrière située sur le volcan n'est plus exploitée et ce type d'enclave est devenu introuvable; les observations sont donc aujourd'hui impossibles.

Le terme même d'anorthoclasite a été longuement controversé : tout d'abord, ces enclaves ont été dénommées sous le terme de sanidinite par Lacroix (1962), puis d'anorthoclasite ou de plumasite par Brousse et Varet (1966) car ils n'ont pas trouvé de sanidine. Ensuite le terme de sanidinite a été repris par Batard en 1974 qui recense la sanidine dans toutes les enclaves, tandis que l'anorthose est soit inexistante, soit subordonnée à la sanidine. Simonet (2000), reprend le terme d'anorthoclasite, et discrédite le terme de plumasite pour ce qu'il implique, tant au niveau de la composition minéralogique (oligoclase, biotite, corindon) que des phénomènes génétiques (désilicification de pegmatites granitiques par des serpentinites), et c'est ce terme qui sera retenu dans cette étude également, du fait des observations qui ont été faites.

Le dôme comporte plusieurs types d'enclaves (Brousse and Varet, 1966) : des anorthoclasites à maghémite ($Fe^{3+}_2O_3$), à grenat ou à corindon, ainsi que des roches mésocrates. Les enclaves d'anorthoclasites représentent la forme de profondeur des trachytes, c'est-à-dire la forme plutonique du trachyte, c'est pour cela qu'elles sont décrites comme homœogènes dans le trachyte, par tous les auteurs cités précédemment ainsi que par Gagnol (1987).

C'est donc dans certaines de ces enclaves d'anorthoclasites que les saphirs ont été découverts. Elles sont principalement composées, selon Brousse et Varet (1966), d'anorthose, de corindon, de biotite, et de maghémite. Une analyse d'une de ces enclaves par ces auteurs a été reproduite dans le tableau I. Il est à remarquer que la teneur en eau est particulièrement élevée ; cela peut être soit due à une mauvaise analyse, soit à la roche qui est particulièrement riche en eau.

wt % oxyde	SiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H_2O	
Roche totale	57,06	17,88	5,07	0,04	1,73	7,75	2,87	8,10	100,50
% élément	Si	Al	Fe ³⁺	Mg	Ca	Na	Κ		
Anorthose	52,93	18,59			0,71	13,77	3,40		
Corindon		7,40							
Biotite	0,1	0,04	0,01	0,02			0,01		
Maghémite	3,1			3,10					
Total	52,97	26,01	3,11	0,02	0,71	13,77	3,41		100,00

 Tableau I : Analyse modale et sur roche totale d'une anorthoclasite à saphir du Dôme de Menoyre, d'après

 Brousse et Varet (1966)

Les saphirs de ces roches ont été décrits tout d'abord par Lacroix (1962) : « Les cristaux ont des faces peu nettes et ne peuvent être détachés entiers ; on distingue cependant leur forme hexagonale avec des plans de séparations difficiles. Ils sont de couleur très pâle, d'un blanc laiteux avec des taches d'un bleu saphir ; ils ne dépassent pas 5 mm de plus grande dimension. ».

Brousse et Varet en donnent une autre description : « Les cristaux automorphes de corindons sont de tailles variées atteignant 1cm, mais n'ayant aussi souvent que quelques millimètres. Ce sont de beaux saphirs d'un bleu pâle translucide [...]. Ils sont dispersés dans la

masse feldspathique, mais assez fréquemment, les cristaux de corindon s'ordonnent en lits dessinant des petits plis serrés. Il semble qu'une phase de déformation lente ait affecté l'enclave alors que celle-ci cristallisait, car si les lits de corindon et de maghémite montrent des plissotements ceci ne se retrouve pas dans la disposition des tablettes d'anorthose. ». Pour terminer, Simonet décrit ces saphirs comme étant de couleur bleu assez sombre, opacifiés par de nombreuses fractures. Les descriptions de ces saphirs sont très variables d'un auteur à l'autre, et l'étude de trois de ces enclaves d'anorthoclasites montrera que les saphirs se présentent de manière différente d'une enclave à l'autre.

Simonet classe les enclaves d'anorthoclasites à saphir du Menet dans les gisements de saphirs magmatiques. Ces enclaves représentent l'un des seuls exemples de gisement de saphirs magmatiques vrais, avec la syénite à saphir de Garba Tula au Kenya (Simonet, 2000), la syénite du complexe alcalin de Peixe, Brésil (Freitas Silva *et al.*, 1998), et les enclaves d'anorthoclasites des filons et sills basaltiques des Iles Britanniques (Upton *et al.*, 1983), d'autres existent mais ne sont que peu voire pas référencés.

B- Les saphirs du Mont Coupet.

Le Mont Coupet se situe en Haute Loire, dans le Velay, tout comme le Croustet d'où se proviennent les saphirs qui sont récoltés dans le Riou Pezzouliou. Ces gisements sont associés à l'ensemble volcanique du Puy, comprenant le plateau basaltique du Devès et le Bassin du Puy, qui se trouve dans le prolongement sud du graben de la Limagne. L'activité volcanique dans cette région est d'âge Miocène et Quaternaire. Dans cet ensemble volcanique, les structures liées au dynamisme phréatomagmatique abondent : maars et tufs qui leur sont associés, cheminées de brèches, mais d'autres types d'édifices volcaniques existent, tels des coulées de laves interstratifiées de tufs phréatomagmatiques ou stromboliens, ainsi que des cônes de cendres.

Le Mont Coupet se situe à 5 km au Nord Est de Langeac (annexe 2). C'est un cône strombolien de grande taille (plus de 100m de haut), l'appareil volcanique en lui-même mesure plus d'un kilomètre de diamètre. En fait, le cône strombolien s'emboîte dans un cratère de type maar. Le passage du dynamisme de type maar à celui de type strombolien se fait probablement par changement de dynamisme, dû à l'interruption de l'approvisionnement en eau, qui était responsable alors de l'activité phréatomagmatique. Le socle sur lequel est posé le volcan est constitué de gneiss à biotite, sillimanite et grenat et de gneiss leptynitiques (Marchand *et al.*, 1989).

Le premier épisode volcanique du Mont Coupet est de type phréatomagmatique et constitué de retombées aériennes litées englobant des blocs leucocrates büschitisés. Des scories apparaissent progressivement montrant le passage à une activité strombolienne. Ces retombées sont surmontées par une coulée de basanites (Boivin, 1982). Cette coulée a fait l'objet de plusieurs datations, compilées dans l'article de Mergoil *et al.* (1993), et reproduites dans le tableau II ci après :

Référence	Savage & Curtiss (1970)	Cantagrel (1984)	Couthures (1982)	Couthures (1982)	Couthures & Pastre (1983)
Age (Ma)	1,92 Ma	2,12 Ma +/- 0,09 Ma	4,51 Ma +/- 0,07 Ma	4,52 Ma +/- 0,06 Ma	3,19 Ma +/- 0,05 Ma

 Tableau II : Datations K/Ar par différents auteurs sur la coulée de basalte du flanc Nord du Mont

 Coupet.

Les âges obtenus sont fort variables (de 1,92 à 4,52 Ma !), et dénotent du côté innovateur des méthodes de datation sur des édifices jeunes.

Le cône strombolien et les scories associées prennent place sur cette coulée. Les scories portent des enclaves du socle, des gneiss büschitisés (c'est-à-dire partiellement fondus lors de leur transport par la lave), et des nodules de péridotites à spinelle.

Vers le sommet, il y a passage de scories saines à des scories altérées, puis au dessus à des dépôts de pentes localisés au sud du cône. Ces dépôts contiennent des fossiles qui sont souvent fragmentés, représentant une faune continentale du Villafranchien supérieur, c'est-à-dire comprise entre 1,2 et 1,8 Ma (Fouris, 1989).

Les saphirs sont trouvés à la fois en tant que colluvions sur les pentes du volcan et en alluvions dans le petit ruisseau du Cizière juste en contrebas du volcan.

Lacroix (1962) décrit ces saphirs comme les plus volumineux qu'il lui ait été donné de voir ; ils atteignent assez fréquemment 3 cm ; Bertrand de Lom (1861) a découvert un saphir astérié de 165 carats. Leur morphologie est la suivante : les saphirs présentent toujours une base, et sont plus ou moins allongés suivant l'axe vertical, avec fréquemment des figures en marches d'escaliers triangulaires sur a¹ (annexe 3, figure e). Le prisme hexagonal est assez rarement représenté seul, il est le plus souvent accompagné ou remplacé par des isoscéloèdres aigus dont les faces sont très irrégulièrement développées (cf. annexe 3 figure 6). Les cristaux se présentent fréquemment sous une forme hémimorphe (cf. annexe 3 figure d) à cause d'un développement particulier d'une face de l'une des extrémités. Certains saphirs du Coupet présentent une géométrie commune observée dans de nombreux saphirs du Velay : ils présentent des cannelures parallèles à une arête a¹ qui sont dues à des empilements d'un grand nombre d'individus avant les mêmes formes, mais présentant un développement très inégal de diverses faces, comme le cristal dessiné dans la figure c de l'annexe 3. Deux autres cristaux caractéristiques du Coupet sont présentés par les figures a et b de l'annexe 3. Les faces de ces saphirs sont presque toujours arrondies, Lacroix en déduit que les saphirs ont été corrodés par le magma basaltique qui les a englobés. Simonet (2000) remarque la même chose, et note qu'il est impossible que cet aspect arrondi soit le fruit d'un transport alluvial puisque les saphirs n'ont que très peu, voire pas du tout subi un tel transport. Il en déduit de même une corrosion due au basalte par une analyse en imagerie au MEB qui donne des figures particulières, argument qui sera développé ultérieurement dans cette étude.

C-Les saphirs alluvionnaires du Sioulot.

Le Sioulot est un ruisseau qui prend sa source dans le Massif de l'Aiguiller (Mont Dore, Puy de Dôme), dans la Forêt Domaniale du Guéry, au niveau de la Grande Fontaine (c'est d'ailleurs le premier nom de ce ruisseau). Il prend ensuite le nom de Servières quand il traverse cette ville, et c'est à Orcival qu'il devient le Sioulot. Ce ruisseau rejoint la Sioule à quelques kilomètres au Sud de Pontgibaud.

Il draine principalement des formations volcaniques, telles des doréites, des sancyites (benmoréites), des basaltes et des trachytes, mais aussi des formations plutoniques telles le granite à deux micas de la Bourboule et des formations récentes telles des dépôts fluvioglaciaires et alluvions récentes (annexe 4). De plus, la grande nappe de ponce externe du Mont Dore est présente au niveau du ruisseau, et celui-ci la recoupe en plusieurs endroits; elle représente, avec la nappe de ponces inférieures des produits de différenciation du magma basaltique de la caldeira de la Haute Dordogne (Brousse *et al.*, 1989). D'autres projections de bien moins grande étendue sont également signalées au niveau du ruisseau, il s'agit de projections provenant du Puy de Combe Perret et de Gravenoire.

Les saphirs de cette étude ont été prélevés à environ 9 Km au Sud de Pontgibaud, et 1,2 Km de Miouze (Rochault, 2002). Une seule étude des saphirs provenant de ce gisement a été effectuée ; il s'agit d'un mémoire de maîtrise effectué par Rochault en 2002.

Une description précise est faite dans cette étude : les saphirs sont infra- à plurimillimétriques, présentent en général un habitus prismatique à base hexagonale, mais un développement très important ou au contraire avorté peut être observé suivant l'axe c. Les cristaux présentent un dichroïsme net qui est visible en regardant perpendiculairement à l'axe c; les couleurs passent alors du vert à un bleu profond. La face basale présente quant à elle une couleur bleue intense. Les saphirs sont généralement très limpides, mais certains montrent un aspect blanchâtre et laiteux, d'autres restent complètement opaques à cause du très grand nombre

d'inclusions. Il existe également des saphirs incolores. Ces saphirs peuvent montrer trois différents types de zonations : des zones de croissance sur les faces basales dues à des variations de composition chimique du milieu dans lequel les saphirs ont poussé ; des zones de croissance perpendiculaires à l'axe c dues soit à une variation du milieu tout entier, soit ne concernant que la périphérie du minéral ; des zonations en forme de sablier dues certainement à des variations de vitesse de croissance au sein du même minéral. Les cristaux peuvent également montrer des formes de croissance en relief sous forme de triangle sur les faces basales, ces formes étant inversées sur les faces en regard. D'autres formes en triangle mais cette fois très petites (8 à 10 μ m) et en creux (pyramides à bases triangulaires) sont présentes sur certains saphirs, ce qui pourrait dénoter un déséquilibre avec le milieu environnant.

Le reste des informations obtenu lors de l'étude de Rochault sera repris dans des tableaux synoptiques et utilisé lors de la discussion.

*

Chapitre III- Les résultats

1- Description macroscopique des saphirs.

A- Saphirs du Dôme de Menoyre.

Trois enclaves à saphir différentes ont été étudiées : une enclave a été fournie par E. Naud et E. Médard (qui sera par la suite dénommée EM), l'autre par François Dominique de la Rouzière(F2DLR), et la dernière par F. Champreux et B. Devouard (BD). Les deux premières enclaves ont les mêmes caractéristiques, c'est pourquoi une seule description sera donnée pour ces deux roches.

- Enclave BD : L'enclave est leucocrate, constituée uniquement de feldspaths et de saphirs épars dans la masse feldspathique. Les feldspaths se présentent à la fois sous forme de grandes lamelles (environ 4 cm sur 0,2 à 2 cm de large) et de petits grains xénomorphes. Les saphirs sont automorphes et de belle taille (beaucoup atteignent 5 mm). Une analyse des lames minces met en évidence l'aspect automorphe de certains feldspaths qui se présentent en lamelles, et au contraire une recristallisation en plus petits grains de feldspath interstitiels. Les saphirs quant à eux cristallisent entre les lamelles de feldspath et de façon automorphe. Ils sont facilement dissociables des feldspaths par leur relief élevé en lumière naturelle, ainsi que par un pléochroïsme net (pour les sections non basales) allant du jaune au blanc, et en lumière polarisée par une couleur de biréfringence du premier ordre (gris – blanc). Quelques autres éléments peuvent être notés, comme des oxydes ainsi qu'un peu de biotite. En lumière polarisée, les feldspaths révèlent des macles typiques de l'anorthoclase.

- Enclaves EM-F2DLR : L'enclave est leucocrate, à grains fins. Elle est principalement constituée de feldspaths blancs, de saphirs, puis de sillimanite, avec quelques petites biotites. Aucun litage n'est remarqué. Une lame mince a été effectuée dans l'enclave EM : la masse est constituée de petits grains de feldspaths, dans lesquels quelques saphirs de même taille sont épars, des minéraux fibreux qui sont de la sillimanite ou plus probablement de la mullite sont associés à ces saphirs. Quelques biotites déstabilisées et opaques sont présents. Il existe deux sortes de feldspaths dans cette enclave qui se distinguent en lumière polarisée grâce aux macles : la première qui est majoritaire présente des perthites, et est peu souvent maclée mais quand elle l'est, elle présente la macle de Carlsbad typique de la sanidine. L'autre feldspath présente la macle de l'albite + péricline, typique de l'anorthose. Il semble donc que cette enclave-ci diffère de la précédente, à la fois par les feldspaths qu'elle contient et la présence de sillimanite autour des saphirs.

Les différences relevées dans la littérature sont donc expliquées par une hétérogénéité des enclaves feldspathitiques à saphirs : il existe à la fois des « anorthoclasites à corindon », des « sanidinites à corindon » (Lacroix, 1962 ; Batard 1974), et des « feldspathites à corindons » (à sanidine et anorthoclase).

Les saphirs ont par la suite été séparés de la roche par la méthode décrite en annexe 5.

Une description macroscopique des saphirs de chacune de ces enclaves est donnée dans le tableau III. Un saphir de chaque enclave est présenté en Figures 1. Le saphir de l'enclave BD de la figure1a présente un habitus rhomboédrique ; celui de l'enclave F2DLR en figure 2b présente un habitus prismatique à base hexagonale, et le saphir de l'enclave EM en figure 2c montre cette face basale hexagonale.

B- Saphirs et zircons du Mont Coupet

Les saphirs et les zircons utilisés pour cette étude ont été prélevés soit sur les pentes du Mont Coupet, soit dans le petit ruisseau en contrebas qui est le Cizière. Ils proviennent de musées ou de particuliers : saphirs aimablement fournis par MM. Sdéi, Gerbier, et Bayle (ancienne collection Béhier) ou mis à disposition par le musée Crozatier (le Puy). Un saphir fourni par M. Gerbier est présenté en figure 2c. Certains saphirs de cette provenance ont été taillés pour donner de belles gemmes de couleur bleue intense ; voir le saphir taillé de la collection L.D. Bayle en figure 2a de 0,35 carat.

Egalement récupérés sur les pentes du volcan, des zircons ont servi à cette étude (isotopes de l'oxygène, datation du volcan) ; ils sont d'une belle couleur rouge dite « hyacinthe », comme celui de la figure 2d, ou encore orangé. Leurs arêtes ne sont jamais saillantes, mais arrondies, et les faces sont souvent courbes. Leur origine a été décrite par Lacroix (1962) comme provenant de « granulites » imparfaitement fondues à partir de granite ou de gneiss, en enclave énallogène dans le basalte ou le tuf.

Comme il a été précédemment mentionné, aucun saphir n'a été recensé en enclave, mis à part des relevés de Lacroix qui en compte à l'intérieur d'enclaves de « granulites », correspondant alors à des granitoïdes. Depuis Lacroix, aucune autre enclave du genre n'a été répertoriée.

Les saphirs étudiés ici sont de tailles supérieures à 5 mm (cf. saphir brut à habitus prismatique à base hexagonale en figure 2b).

Une description en est donnée dans le tableau synoptique III.

C- Saphirs du Sioulot.

L'étude menée ici est en quelque sorte la suite du travail entamé par J. Rochault, qui avait exclusivement travaillé sur les saphirs du Sioulot. Une description macroscopique complète a été donnée sur ces saphirs dans son travail de Maîtrise. Un résumé bref en a été fait dans le chapitre bibliographique précédent. Pour comparaison, ces informations ont été réunies, dans le tableau III. Les figures 3a et b montrent deux de ces spécimens et la figure 3c montre une partie d'une bâtée du Sioulot avec quelques saphirs, zircons et quartz.

Spácificitá	Dá	òme de Menoyre		Mont Counct	Sigulat
specificite	EM	F2DLR	BD	Mont Couper	Sloulot
Couleur	 Bleue pâle sur la face basale. Bleue pâle à vert pâle sur la perpendiculairement à l'axe c. Aspect parfois nuageux. 	Bleue pâle sur la face basale. Bleue pâle à vert pâle sur la perpendi- culairement à l'axe c.	Bleue roi sur la face basale. Bleu intense à vert perpendiculair ement à l'axe c.	Très variée. De brun – foncé à bleu clair, voire incolore. Souvent avec une croûte de spinelle.	Bleue intense sur la face basale ; Bleue à vert perpendi- culairement à l'axe c. Parfois laiteux. Ou incolore. Ou quasi – opaque.
Dimension	Maximum : 2 mm.	Maximum : 2 mm.	Infra à pluri – millimétriques.	De quelques millimètres à plusieurs centimètres.	Infra à pluri – millimétriques.
Habitus	Habitus prismatique à base hexagonale.	Habitus prismatique à base hexagonale	Habitus prismatique à base hexagonale. Rhombo édrique	Habitus prismatique à base hexagonale	Habitus prismatique à base hexagonale, ou laminaire.

<u>Tableau III : Caractérisation macroscopique des saphirs du Dôme de Menoyre, du Mont Coupet et du</u> <u>Sioulot.</u>





2b -

2a -



<u>Figures 1: Gisement du Dôme de Menoyre ; a : saphir BD ; b : saphir F2DLR ; saphir EM.</u> <u>Figures 2 : Gisement du Mont Coupet ; a : saphir taillé collection Bayle ; b : saphir brut, collection Bayle ; c : saphir</u> brut, collection Gerbier; d : zircon, collection Sdéi. Figures 3 : Gisement du Sioulot ; a : saphir brut ; b : saphir brut ; c : extrait d'une bâtée.

2c-

2- Analyses de la surface des saphirs.

Afin de voir si les saphirs ont subi ou non quelques dommages par les environnements auxquels ils ont été confrontés, le relief de la surface a été examiné au Microscope Electronique à Balayage (JSM-Jeol 5910 LV du LMV de Clermont Ferrand) en électrons secondaires (voir principe en annexe 6), avec un faisceau de 15 kV pour les échantillons passés dans des conditions normales, et en électrons rétrodiffusés à 20 kV pour les échantillons non métallisés et analysés en Low Vacuum (pour ne pas polluer par la métallisation les plus beaux échantillons fournis).

L'analyse de la surface n'a rien révélé pour les saphirs du Dôme de Menoyre (pas de perturbation de la surface, elle est « lisse »), tandis que celle des saphirs du Sioulot et surtout du Mont Coupet a révélé des structures particulières. C'est ce que montrent les microphotographies des figures 4a à 4d..

D'après Coenraads (1992), les structures de surface des saphirs du Mont Coupet (Fig. 4a, 4b et 4c) sont des figures typiques de surface de corrosion, qui sont retrouvées sur des saphirs « volcaniques ». Ces surfaces de dissolution seraient apparues lorsque les saphirs ont été repris par le magma qui les a remontés jusqu'à la surface, tout en étant en déséquilibre avec ce magma. Cette dissolution met en avant la structure cristallographique rhomboédrique des saphirs, par des enchevêtrements d'arêtes de pyramides triangulaires concaves comme sur la figure 4c, ou encore par des pyramides triangulaires plus ou moins en dépression comme le montrent les figures 4a et 4b (microphotographies prises sans avoir métallisé les échantillons, en Low Vacuum, à 30 Pa).

Dans le cas des saphirs du Sioulot, les structures de surface en forme d'empreintes sont très probablement également des surfaces de corrosion (Fig. 4a) mais qui se présentent sous une autre forme.



<u>Figures 4 : Microphotographies de la surface des saphirs du Mont Coupet et du Sioulot ; a et b : Surface de saphirs du Mont Coupet montrant des pyramides triangulaires en creux, champ large (a), champ grossi (b) ; c : Surface de saphirs du Mont Coupet montrant des enchevêtrements de lamelles ; d : Surface de saphirs du Sioulot, montrant des figures en forme d'empreintes.</u>

3- Les inclusions dans les saphirs.

Diverses inclusions ont été découvertes dans les saphirs : il s'agit d'inclusions minérales, vitreuses ou fluides, qui seront décrites après la présentation des méthodes analytiques.

A- Méthodes analytiques.

a- Préparation des échantillons à l'observation.

Afin, à la fois, de pouvoir observer et éventuellement analyser les saphirs, ceux-ci ont été préparés d'une façon particulière qui est entièrement décrite en annexe 7.

b- Imagerie et microanalyses semi quantitatives.

Les analyses ont été effectuées au LMV de Clermont Ferrand, sur le Microscope Electronique à Balayage JSM-Jeol 5910 LV (Jeol Scanning microscope, Low Vacuum). Le principe de fonctionnement du MEB est décrit en annexe 6.

L'analyse des inclusions a été faite par imagerie BEI (électrons rétrodiffusés) afin de distinguer les différentes phases présentes dans les saphirs. Les analyses semi quantitatives ont été effectuées grâce à un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectrometry), et traitées par le programme PGT (Princeton Gamma – Tech).

Le MEB associe une imagerie d'excellente qualité, à une bonne estimation des analyses (analyses semi-quantitatives) en quelques secondes ; de plus, il est possible de déterminer tous les éléments dont se compose la phase analysée. Les désavantages sont donc que l'analyse n'est pas quantitative, mais aussi nécessite de mettre les phases à analyser à l'affleurement à partir de ce qu'il est possible de voir en optique ; cependant les différences entre optique et imagerie MEB peuvent être importantes et il est parfois de ce fait difficile de reconnaître la phase.

c- Microanalyses quantitatives.

Les données acquises par le MEB ne sont donc que des analyses semi-quantitatives, c'est pourquoi une analyse quantitative était nécessaire sur certaines inclusions, comme sur les verres pour lesquels la distinction verre / feldspath à la fois en optique et au MEB était souvent impossible car trompeuse, mais aussi pour certaines inclusions avec des éléments particuliers (Nb, Th, Terres rares ; cf. chapitre III-3-C sur les inclusions minérales). Les désavantages de cette méthode sont qu'il faut connaître à l'avance les éléments que l'on veut analyser, c'est pourquoi une étude au préalable au MEB est préférable afin d'identifier tous les éléments présents, qu'il faut passer des standards au préalable avant de commencer les analyses, et que les analyses peuvent être longues suivant le temps de comptage que l'on met pour chaque élément.

Les analyses ont été effectuées au LMV de Clermont-Ferrand sur la microsonde CAMECA SX 100 équipée de 4 spectromètres WDS et de 12 cristaux de diffraction, et du programme PAP avec une correction de type ZAF (correction sur la masse atomique Z, sur l'Absorption, et sur la Fluorescence). Plus de détails quant au fonctionnement de la microsonde sont apportés par l'annexe 8.

L'analyse sur les verres a été faite dans des conditions particulières afin de sous estimer le moins possible les alcalins : le faisceau a été défocalisé à 5 nm (au lieu de 1nm pour des conditions standards), et l'intensité réduite à 8nA (au lieu de 15nA).

d- Identification de phases (inclusions) par spectrométrie Raman.

Pour les inclusions fluides, la spectrométrie Raman a été utilisée, puisqu'elle ne nécessite pas de mettre la zone à analyser à l'affleurement ; c'est d'ailleurs un des premiers avantages de cette méthode. Un autre avantage est que l'analyse est non destructive, et que les phases à analyser peuvent être de l'ordre du μ m en théorie. Le principal inconvénient est que cette méthode est relativement récente et qu'il n'existe pas encore de bases de données publiques pour les spectres de tous les minéraux.

Le spectromètre utilisé Raman est le Jobin & Yvon T64000 de l'IMN de Nantes, avec une configuration triple soustractif pour éliminer le pied de la raie d'excitation, un réseau de 600 lignes par mm, une résolution d'environ 4 cm⁻¹, un mode confocal vrai, une excitation par la raie à 514 nm du laser argon ionisé, avec une puissance laser de 700 mW, et un temps d'accumulation de 300 sec. L'annexe 9 détaille le fonctionnement de la spectrométrie Raman.

B- Observations par microscopie optique des saphirs.

Pour obtenir des informations sur les conditions de formations des différents saphirs, il était nécessaire de connaître les inclusions que ces saphirs pouvaient comporter. Trois types d'inclusions ont alors été recensés : des inclusions solides, vitreuses et fluides.

Les différentes phases minérales ont été repérées en surface pour être par la suite analysées au MEB afin de déterminer leur nature exacte. Quelques inclusions fluides ont pu être analysées au Raman.

C-Description des différentes inclusions.

Le tableau synoptique IV rassemble les différentes données sur les inclusions recueillies par les méthodes décrites précédemment. Il existe divers types d'inclusions minérales, principalement des oxydes, des feldspaths et des zircons, divers types d'inclusions fluides où l'on retrouve pour toutes du CO₂, et des inclusions vitreuses.

a- Les inclusions minérales.

Seules les inclusions primaires seront décrites en détails. Les analyses sur certains minéraux présentées dans cette partie ont été effectuées soit au MEB, soit à la microsonde. Nous aurions aimé avoir des analyses quantitatives sur chacun des minéraux exotiques en inclusion, mais certains éléments comme le Dy et Sc n'avaient pas de standards à la microsonde. *Les oxydes* :

<u>L'ilménorutile</u>: (Ti, Nb, Fe³⁺) O_2 : Elle est généralement présente sous forme de baguette opaques très allongée (cf. Fig. 6a), de 10 à 50 µm de long environ, mais qui peut parfois atteindre 200 µm.. Leur teneur en Nb₂O₅ peut varier considérablement, allant d'un teneur quasi nulle jusqu'à représenter la phase majoritaire. Le tableau IV regroupe quelques analyses quantitatives de ces ilménorutiles.

<u>La columbite</u> (Fe, Mn, Ti, Mg) (Nb, Ta)₂ O_6 : Cet oxyde possède des morphologies comparables aux précédents oxydes. Dans les saphirs, les columbites sont très riches en Nb. Il existe des exsolutions d'ilménorutile dans la columbite, comme le montre la figure 6b. Ce sont de loin les opaques les plus abondants dans les saphirs avec les précédents à part pour les saphirs du Sioulot. Des analyses de ces columbites sont présentées dans le tableau V.

Comme il semblait exister des relations entre ces deux minéraux contenant du Nb, nous nous y sommes intéressés de plus prêt. Nous avons reporté les analyses de composition de ces deux minéraux entre Nb – Ti – Fe dans le diagramme triangulaire de la figure 5. Il existe toute une solution solide d'ilménorutile. La columbite et l'ilménorutile ne forment cependant pas une solution solide.



<u>Figure 5 : Diagramme triangulaire, en poids wt% représentant les pôles de l'ilménorutile et de la columbite.</u> L'ilménorutile est représentée par une solution solide allant du pôle Ti vers les 2/3 Nb₂O₅ et 1/3 FeO (et éléments <u>accessoires).</u>

<u>L'ilménite</u> : Elle n'est que relativement peu représentée par rapport aux précédents oxydes, à part dans le cas du Sioulot, où elle représente la plupart des oxydes. Elle est généralement automorphe, de quelques μ m à une centaine de μ m (Fig. 6c). Quelques une d'entre ont été analysées, les résultats sont donnés dans le tableau IV.

Le rutile : Il est présent sous la même forme, les mêmes tailles et les mêmes quantités que l'ilménite.

<u>Les spinelles</u>: Ce sont des opaques avec une belle forme octaédrique le plus souvent. Dans les saphirs du Dôme de Menoyre, on retrouve l'hercynite avec quelques substitutions qui forment la série du spinelle (Fe avec Mg – Mn – Zn), alors que des pôles de spinelles presque purs sont représentés dans les saphirs du Mont Coupet et du Sioulot (Hercynite, Magnétite). Dans le cas du Mont Coupet, quelques saphirs présentent une croûte de spinelle.

Les analyses de deux spinelles (ulvospinelle et magnétite) sont présentées dans le tableau V.

<u>L'yttropyrochlore</u> (Y, Na, Ca, U)₁₋₂ (Nb, Ta, Ti)₂ (O, OH)₇: Il n'est que très faiblement représenté, et uniquement pour les saphirs du Dôme de Menoyre. Il contient beaucoup de terres rares. Une analyse semi quantitative est donnée dans le tableau VI.

Les sulfures.

<u>Les pyrrhotites</u> : Elles ne sont représentées que par deux spécimens et uniquement dans les saphirs du Mont Coupet ; leur taille est d'environ $300 \ \mu m$ (Fig. 6d).

Dans le cas des saphirs du Mont Coupet et du Dôme de Menoyre, les proportions en oxydes sont quasiment les mêmes, c'est-à-dire que la columbite est l'inclusion qui est retrouvée le plus couramment, avec en second lieu l'ilménorutile. Dans le cas du Sioulot, ce sont les ilménites et les rutiles qui sont courantes, alors que les inclusions à Nb sont très rares.

Dans chacun des trois gisements, quelques saphirs sont d'aspect laiteux. Ce sont alors des micro inclusions (pas plus d'un micromètre) en forme d'aiguille et orientées dans les plans de croissance qui en sont la cause. Ce sont les oxydes à Fe et/ou Ti qui forment ces aiguilles, c'està-dire le rutile et l'ilménite, mais aussi probablement l'ilménorutile, la columbite.

w.t 0/					Ilmén	orutile						Ilmé	énite	
WL 70	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4
MgO	0,13	0,07	0,07	0,07	0,07	0,15	0,19	0,15	0,16	0,16	1,11	0,93	2,26	2,09
Al_2O_3	0,81	0,88	0,89	0,96	3,21	1,64	1,60	1,46	1,38	0,71	0,27	0,36	0,68	0,68
Ta_2O_5	0,60	0,44	0,37	0,39	0,48	0,65	0,55	0,44	0,54	1,31	0,00	0,02	0,00	0,03
TiO_2	50,95	52,73	54,51	52,35	33,83	43,78	43,83	54,55	53,69	51,88	44,11	43,14	46,17	46,31
ThO_2	0,00	0,18	0,00	0,02	0,09	0,00	0,02	0,00	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb_2O_5	32,37	31,86	30,60	32,32	43,44	38,82	38,95	30,05	31,09	28,19	0,75	1,93	0,00	0,43
Y_2O_3	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00
La_2O_3	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00
Ce_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nd_2O_3	0,06	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO	0,13	0,13	0,14	0,04	0,22	0,11	0,21	0,22	0,06	0,10	3,22	2,79	1,78	1,63
FeO	0,87	1,75	1,72	2,10	2,72	4,10	3,71	2,20	3,08	0,00	35,23	36,40	35,69	36,75
Fe_2O_3	15,39	13,46	12,64	13,03	13,99	11,02	11,58	9,93	9,09	18,10	18,72	15,62	16,60	16,05
Total	101,18	101,43	100,93	101,22	97,99	100,12	100,51	99,00	99,09	100,66	102,29	100,33	100,91	101,87

Tableau IV : Analyses quantitatives d'ilménorutile et d'ilménite en inclusion dans les saphirs, avec le Fe³⁺ corrigé par la méthode de Droop (1987)

**** 0/				Colu	mbite				Ulvospinelle				Magnétite	
WI %	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	1	2
MgO	0,32	0,54	0,68	0,27	0,84	1,22	1,19	0,90	0,61	0,97	0,97	0,88	0,16	0,42
Al_2O_3	0,13	0,09	0,12	0,16	0,31	0,09	0,08	0,44	0,91	1,66	1,62	1,97	1,39	3,89
Ta ₂ O5	0,57	0,44	0,44	0,38	0,94	1,25	1,05	0,63	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,02
TiO ₂	5,34	5,63	5,66	4,50	4,85	3,51	6,57	4,96	29,93	28,86	29,38	28,49	6,60	3,47
ThO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07
Nb_2O_5	72,29	69,51	70,99	72,15	72,64	74,59	70,76	71,90	1,54	0,14	0,14	0,10	0,08	0,15
Y_2O_3	0,23	0,10	0,14	0,31	0,54	0,29	0,55	0,25	0,10	0,01	0,07	0,00	0,05	0,13
La_2O_3	0,00	0,04	0,04	0,00	0,00	0,03	0,00	0,04	0,03	0,00	0,05	0,00	0,00	0,05
Ce_2O_3	0,05	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Nd_2O_3	0,10	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,08	0,00	0,00	0,04	0,00	0,02	0,02	0,00
MnO	5,49	3,62	3,59	3,23	4,28	3,51	3,32	4,21	1,71	0,20	0,21	0,26	3,04	0,39
FeO	11,18	10,29	10,43	14,08	11,89	11,98	11,86	10,59	57,66	56,72	57,64	56,14	33,98	33,52
Fe_2O_3	4,75	7,65	7,58	3,37	3,72	4,96	3,77	5,17	6,15	11,76	10,71	11,37	54,06	55,18
Total	100,12	97,36	98,98	98,20	99,16	100,22	98,04	98,19	98,03	99,39	99,82	98,38	99,23	96,85

Tableau V : Analyses quantitatives de ferrocolumbites, d'ulvospinelles et de magnétites en inclusions dans les saphirs, avec les valeurs en Fe³⁺ corrigées par la méthode de Droop (1987).

-		Pyr	ochlore			Thorite				
	Eléments	atome %	Eléments	wt % oxydes		Eléments	atome %	Eléments	wt % oxydes	
-	Nb	14.81	Nb ₂ O	47.46		Th	45.16	ThO ₂	51.39	
	Y	19.13	Y_2O_3	52.07		Zr	23.66	ZrO_2	31.96	
	Th	0.04	ThO_2	0.26		Si	7.00	SiO_2	14.98	
	Dy	0.03	Dy_2O_3	0.13		Pb	1.55	PbO	1.67	
	Al	0.06	Al_2O_3	0.08		0	22.62			
a	0	65,93			b-					

Tableaux VI : Analyses semi - quantitatives au MEB d'un pyrochlore (a) et d'une thorite (b



Figures 6 : Microphotographies en composition de diverses inclusions dans les saphirs ; a : inclusion en aiguilles d'ilménorutile ; b : inclusions de columbite et d'yttropyrochlore ; c : inclusions d'ilménite ; d : inclusion de pyrrhotite.

Les silicates :

<u>Les feldspaths</u> : Ils sont principalement sodi – potassiques (la présence de Ca est rare, voire inexistante), et se présentent sous forme automorphe, en baguettes (cf Fig. 7a). Ils possèdent souvent des inclusions, ce qui peut parfois leur procurer un aspect nébuleux quand ces inclusions sont en grande quantité. Leur taille varie d'environ 25 μ m à 100 μ m.

<u>Le zircon</u>: Ils sont toujours automorphes (cf Fig. 7b), et mesurent de 10 à 100 μ m environ. Ils possèdent souvent une zonation, et parfois quelques inclusions.

<u>La thorite</u> : Il en a été observé seulement deux grains et uniquement dans le Dôme de Menoyre, mais peut-être en existe t'il également dans les autres gisements. Leur taille est d'environ $40 \ \mu m$.



Figures 7 : Inclusions silicatées dans les saphirs. a : Inclusions de feldspaths. b : Inclusion de zircon.

Dans le cas des saphirs du Dôme de Menoyre et du Mont Coupet, ce sont les feldspaths qui sont les silicates les plus communs, alors que dans le cas du Sioulot, ce sont les zircons qui prédominent.

b- Les inclusions vitreuses.

La moyenne des résultats obtenus sur les inclusions vitreuses est présentée dans le tableau VII, et les résultats complets sont présentés en annexe 10.

Dans le cas du Coupet, les analyses des inclusions vitreuses présentées sont des inclusions « hourglass », c'est-à-dire qu'elles sont reliées à l'extérieur du saphir ; cependant, ces inclusions semblent totalement vitreuses, mais leur composition a pu se modifier à cause de cette interconnexion avec l'extérieur . Les inclusions vitreuses primaires n'ont été repérées que grâce aux analyses en spectrométrie Raman (Annexe 11): elles ressemblent à des inclusions fluides car elles ne comportent qu'une unique grosse bulle. Or, en analysant une de ces inclusions, le spectre Raman caractéristique d'un verre silicaté a été mis à jour. Les inclusions du Mont Coupet sont très plates et se trouvent dans des cristaux négatifs (cf Figures 8a). Ces inclusions vitreuses sont tellement plates qu'aucune n'a pu être mise à l'affleurement pour être analysée

Dans le cas du Dôme de Menoyre, la plupart des inclusions vitreuses sont plus ou moins recristallisées en plusieurs feldspaths de compositions différentes les uns par rapport aux autres (variation entre Na – K et Ca). En optique (cf. Fig. 8b), il est possible d'identifier une très grosse bulle de retrait, le plus souvent quelques minéraux qui polarisent, et la phase vitreuse ne polarise pas. L'étude au MEB a confirmé que pour beaucoup des inclusions vitreuses, une grande partie était recristallisée, principalement pour les enclaves F2DLR et BD. En revanche, dans le cas des saphirs de l'enclave EM, les inclusions semblaient plus « propres », sans minéraux recristallisés.

Les saphirs du Sioulot sont ceux qui contiennent le plus d'inclusions vitreuses, qui peuvent être petites (quelques microns) à relativement grandes (centaines de microns). Les inclusions du Sioulot se caractérisent par un très grand nombre de bulles, et se forment souvent dans des cristaux négatifs (cf. Fig. 8c). Les analyses des verres ont été reprises à Rochault (2002).

Afin de pouvoir discuter des résultats obtenus sur les verres pour qu'ils rendent compte du liquide dans lequel baignaient les saphirs lors de leur formation, il aurait fallu homogénéiser ces inclusions. Seule une première approche a donc été faite sur ces verres.

La première chose à remarquer est que les analyses ne bouclent pas à 100 % : pour les verres des saphirs du Dôme de Menoyre et du Mont Coupet, les analyses bouclent aux alentours de 98 %, ce qui laisse une place pour les éléments volatils d'environ 2 %. Dans le cas du Sioulot, les analyses bouclent aux environs de 91 %, ce qui laisse supposer une

quantité importante de volatils de presque 10 %, ce qui est en accord avec les inclusions observées qui sont très riches en bulles.

Ces inclusions sont très riches en Silice: entre 56 et 58 % poids SiO₂ pour le Sioulot ; entre 65 et 73 % pour le Dôme de Menoyre ; et entre 60 et 65 % pour les pseudo secondaires du Coupet. La composition globale de ces verres est une composition feldspathique sodi – potassique très difficilement distinguable des feldspaths à ceci près que la stoechiométrie entre Al – Na et K n'est pas respectée et que des éléments qui ne se retrouvent pas habituellement dans les feldspaths, tel chlore et fer, sont présents.

Ces inclusions peuvent donner une idée sur la composition du liquide dans lequel les saphirs ont poussé. Si on se réfère à la classification faite à partir des analyses, ces liquides sont tour à tour :

• Composition trachytique pour les verres des saphirs de l'enclave EM du Dôme de Menoyre. Composition rhyolitique, très riche en potassium pour les saphirs de l'enclave F2DLR, sachant que même dans les verres analysés, quelques feldspaths avaient cristallisé, ce qui aurait enrichi en silice le verre résiduel.

• Composition trachytique pour les verres des saphirs du Sioulot.

• Composition trachytique riche en potassium pour les verres non primitifs des saphirs du Mont Coupet (ce liquide est donc peut-être plus riche en silice qu'un verre réellement primaire)

Cependant, il est nécessaire de garder à l'esprit que lors d'analyses de verre, il peut se produire une perte en Na, il est donc souvent sous estimé, même si des précautions sont prises lors de leur analyse (défocalisation du faisceau, diminution du courant, diminution du temps de comptage). Ajouté à cela, le fait que les verres peuvent être un peu recristallisés, il est probable que la composition des liquides primaires puisse différer des verres qui ont été analysés. Mais d'une façon générale, il est possible d'estimer que le liquide dans lequel se seraient formés les saphirs des différents gisements aurait une composition qui tendrait vers un pôle trachytique, c'est-à-dire un liquide saturé en silice, au moins pour les saphirs du Sioulot et du Dôme de Menoyre.

Analyses wt	Moyenne Menoyre		Moyenne Coupet	Limite de détection		Analyses wt %	Moyenne Sioulot	Limite de détection		
70 ON J 405	F2DLR	EM	couper	en %		oxydes	bioulot	en %		
Na ₂ O	3,95	5,45	4,68			Na ₂ O	6,55	0,08		
MgO	0,03	0,03	0,17	0,000		MgO	0,02	0,04		
FeO	0,28	0,26	2,43	0,040		FeO	0,20	0,33		
MnO	0,15	0,20	0,28			MnO	0,10	0,35		
K_2O	6,47	5,26	6,11			K_2O	5,38	0,03		
CaO	0,01	0,11	0,18	0,000		CaO	0,33	0,02		
TiO_2	0,07	0,08	0,47	0,003		TiO_2	0,18	0,03		
SiO_2	72,46	65,02	63,66	0,005		SiO_2	57,32	0,00		
Al_2O_3	14,57	21,96	19,72			Al_2O_3	21,26	0,04		
P_2O_5	0,02	0,00	0,06	0,005		P_2O_5	0,094	0,04		
\mathbf{SO}_2	0,00	0,01	0,00	0,007		SO_2	0,03	0,03		
						SO_3	0,04	0,05		
Cl	0,32	0,22	0,21	0,006		Cl	0,24	0,04		
Total	98,34	98,60	97,97			Total	91,45			
Ecart type	0,74	0,18	1,20				0,59			
Classification IUGS	Rhyolite très riche en K	Trachyte	K – Trachyte		-		Trachyte			
Tab	Tableau VII : Moyennes d'analyses quantitatives à la microsonde sur les saphirs des différents									
			giseme	ents.						



<u>Figures 8 : Photographies d'inclusions vitreuses. a : Inclusion vitreuse plate dans un saphir du Mont</u> <u>Coupet. b : Inclusion vitreuse recristallisée dans un saphir du Dôme de Menoyre. c : Inclusion vitreuse avec de</u> <u>nombreuses bulles décorant les gradins, dans un saphir du Sioulot.</u>

c- Les inclusions fluides.

Les inclusions fluides semblent être exclusivement secondaires. Cependant, certaines sont plus primitives que d'autres. Selon les saphirs, ces inclusions sont plus ou moins abondantes, mais elles sont identiques à travers les trois gisements. Les différents types d'inclusions sont présentés dans le tableau VIII.

Il existe des inclusions qui forment les cicatrices de plans de fractures, composées de H_2O liquide, de CO_2 et de sels, comme celles présentées dans la figure 10a.

Dans d'autres plans, trois types d'inclusions fluides peuvent être recensées (tableau VIII, et figure X b) :

• Les inclusions à CO_2 avec un peu de H_2O et les inclusions à H_2O principalement et un peu de CO_2 , peuvent contenir d'autres éléments, tels que l'azote. Ces différents éléments ont été repérés grâce aux analyses en spectrométrie Raman (Annexe 12) : les raies du CO_2 se trouvent à Elles sont de couleurs très sombres avec un très fort relief, et se trouvent fréquemment dans des cristaux négatifs. A une température de 20 - 25 °C, il est possible de voir la bulle de gaz de CO_2 bouger dans le CO_2 liquide.

• Les inclusions à H_2O principalement (avec un peu de CO_2 vapeur et des sels) sont translucides, mais avec un fort relief et une bordure double, et se trouvent également dans des cristaux négatifs. La spectrométrie Raman semble montrer pour une inclusion de ce type la présence de NO_2 en plus de H_2O à cause de la présence de raies à 750 et 1320 cm⁻¹; pour confirmer ce résultat surprenant, il aurait fallu élargir le champ d'observation et aller enregistrer des nombres d'ondes supérieurs à 1700 cm⁻¹.

• Les inclusions comportant à la fois du CO_2 , du H_2O , des minéraux jaunes et/ou rouges, ainsi que des sels se présentent sous diverses formes : arrondies, plus ou moins allongées, en forme de têtard avec la queue rouge...

Ces trois types d'inclusion semblent assez primaires car, pour au moins deux d'entre elles, elles ont eu le temps de se rééquilibrer (cf. cristaux négatifs). Ces inclusions mettent également en évidence le milieu hétérogène (H_2O et CO_2) dans lequel les saphirs se sont retrouvés lors d'un stade, semblerait-il, assez précoce de leur formation.





Figures 9 : Les inclusions fluides secondaires. a : Inclusions secondaire dans un plan de fracture. b : Trois types d'inclusions cogénétiques. c : Inclusion à CO₂. d : Inclusion fluide et minérale

Types d'inclusions	Saphirs de Menoyre	Saphirs du Coupet	Saphirs du Sioulot
Minérales	 Columbite. Ilménorutile. Feldspaths. Ilmnénite. Rutile. Spinelles. Zircon. Pyrochlore. Thorite. Mullite (secondaire) Amphibole (secondaire) 	 Columbite Ilménorutile. Feldspaths. Ilménite. Rutile Spinelles. Zircon. Pyrrhotite. Biotite (secondaire) Mullite (secondaire) 	 Zircon. Ilménite. Rutile. Feldspaths. Ilménorutile. Monazite.
Vitreuses	Verre à composition feldspathique, ressemblant à des feldspaths, mais avec en plus Fe et Cl. Inclusions arrondies ou dans des marches de croissance, avec souvent une seule, mais grosse bulle.	Verre relié à l'extérieur du cristal à composition feldspathique + Fe + Cl. Verre dans des inclusions plates avec une seule grosse bulle.	Verre à composition feldspathique + Fe et Cl. Inclusion dans des marches de croissance ou allongées, avec de nombreuses bulles.

Types d'inclusions	Saphirs de Menoyre	Saphirs du Coupet	Saphirs du Sioulot
Liquide/gaz	 Inclusions très allongées à CO₂, liquide (H₂O) et sels. → Dans les mêmes plans : Inclusions à CO₂ principalement, et un peu de H₂O liquide. Inclusions à H₂O principalement, avec CO₂ en phase vapeur, et sel. Inclusions avec CO₂, H₂O, phase minérale jaune et/ou rouge, et sels. 	 Inclusions très allongées à CO₂, liquide (H₂O) et sels. → Dans les mêmes plans : Inclusions à CO₂ principalement, et un peu de H₂O liquide. Inclusions à H₂O principalement, avec CO₂ en phase vapeur, et sel. Inclusions avec CO₂, phase liquide jaunâtre, et phase minérale jaune et/ou rouge, et sel 	 Inclusions très allongées à CO₂, liquide (H₂O) et sels. → Dans les mêmes plans : Inclusions à CO₂ principalement, et un peu de H₂O liquide. Inclusions à H₂O principalement, avec CO₂ en phase vapeur, et sel. Inclusions avec CO₂, H₂O, phase minérale jaune et/ou rouge, et sels.

Tableau VIII : Synthèse des résultas obtenus sur les inclusions dans les saphirs du Dôme de Menoyre, du Mont Coupet, et du Sioulot. Il existe trois types d'inclusions : minérales, vitreuses et fluides dans les trois gisements.

4- Cathodoluminescence des saphirs.

La cathodoluminescence des saphirs a été étudiée au moyen du MEB (cf. annexe X). Cette luminescence est causée par des défauts cristallins ou, plus fréquemment, par des éléments en trace tels que Mn, REE, Cr^{3+} , Fe^{3+} même à très faible concentration, de l'ordre de la ppm (au contraire, des éléments tel Fe^{2+} à partir de 1-2 % inhibent la cathodoluminescence). Elle révèle des zonations de croissance invisibles autrement.

Tous les saphirs du Mont Coupet ont montré une cathodoluminescence et seulement certains saphirs pour les gisements du Dôme de Menoyre et du Sioulot.

Il est à noter également que certaines inclusions comme les minéraux à Fe/Ti/Nb, les zircons ainsi que les feldspaths luminescent beaucoup plus que le saphirs ce qui permet de les identifier facilement.

A- Cathodoluminescence des saphirs du Dôme de Menoyre.

Les enclaves EM et BD ne luminescent pas. Il semble donc qu'aucun élément n'active la cathodoluminescence dans ces saphirs, ou que les inhibiteurs soient de plus grande efficacité. Aucun renseignement sur leur façon de croître ne peut en être tiré grâce à la cathodoluminescence.

Seul les saphirs de l'enclave F2DLR luminescent, mais faiblement, comme le montrent les figures 10a et 10b. Les saphirs présentés ci-après montrent des zonations selon la forme cristalline. Leur croissance n'a pas été perturbée.



Figure 10 : Microphotographie en cathodoluminescence de saphirs de l'enclave F2DLR du Dôme de Menoyre. a : face basale d'un saphir ; b : barillet d'un saphir.

B- Cathodoluminescence des saphirs du Sioulot.

Seuls 5 saphirs sur 28 ont renvoyé de la lumière sous cathodoluminescence, mais si faiblement qu'il est à peine possible de distinguer les zonations qu'elle met en évidence. Les saphirs présentant une information sont tout de même principalement non luminescents, avec seulement quelques bandes légèrement plus claires, dessinant des zones concentriques, identiques à celles des saphirs du Dôme de Menoyre. Cependant, grâce à ces informations aussi faibles qu'elles soient, il est possible de dire que les saphirs ont poussé régulièrement, dans un environnement où très peu voir pas du tout d'éléments réagissant en cathodoluminescence étaient présents.

C- Cathodoluminescence des saphirs du Coupet.

Tous les saphirs montrent des zonations nettes du cœur jusqu'à la bordure (cf Fig 11a et 11b). Cependant, quelques saphirs ne montrent pas que cette zonation rectiligne suivant la forme du cristal : un spécimen en particulier montre une bordure très perturbée (Fig. 11c et 11d). Comme cette « anomalie » n'est qu'un cas particulier, nous ne nous attarderons pas sur cela. Cependant quelques hypothèses peuvent être émises pour de telles formes vermiculées : ces formes peuvent dénoter une croissance très rapide, subdendritique, ou des alternances dissolution / reprise de croissance. Ce phénomène n'est pas très bien cerné et d'autres hypothèses peuvent être émises.



Figures 11 : Microphotographies de saphirs du Mont Coupet en cathodoluminescence. a : cœur d'un saphir ; b : bordure d'un saphir ; c et d: bord bien zoné et bordure perturbée.

D- Cathodoluminescence des zircons du Mont Coupet.

Les zircons échantillonnés au Mont Coupet ont également été étudiés en cathodoluminescence. Ils luminescent pour la plupart et montrent principalement des zonations au niveau de leur bordure (cf Fig. 12a); ceux qui ne luminescent pas sont des zircons très érodés et dont il est possible de ne voir que le cœur. D'autres au contraire montrent une zonation depuis le cœur jusqu'à la bordure (cf. Fig. 12b). Aucun ne montre un cœur hérité. Leur croissance n'a été dans aucun cas perturbée.



Figures 12 : Microphotographies en cathodoluminescence des zircons du Mont Coupet ; a : zonation visible du bord du zircon ; b : zonation depuis le cœur jusqu'au bord du zircon.

5- Analyses des éléments en trace des saphirs.

A- Méthodes analytiques.

a- LA – ICPMS

Le but de l'utilisation du LA – ICPMS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) est de déterminer les éléments traces dans les trois gisements de saphirs.

Les analyses ont été effectuées à Clermont-Ferrand sur le LA – ICPMS Fisons instruments, avec un faisceau laser de 266 nm. Plus de détails sont apportés par la fiche technique en annexe 13.

b- La sonde ionique.

Afin de confirmer les analyses obtenues par le LA - ICPMS, nous aurions aimé passer les échantillons à la sonde ionique 3f de Nancy. Cependant, pour des problèmes techniques, les analyses n'ont pas pu se faire.

B- Résultats des analyses des éléments en trace.

La moyenne des résultats obtenus par LA – ICPMS est présentée dans le tableau IX ci-après, et les résultats complets sont présentés en annexe 14. Les différents éléments analysés ont été choisis en fonction des données apportées à ce sujet dans la littérature par Upton *et al.* (1999) et Ruffault (2002). Certains éléments permettent selon eux de différencier les saphirs de « suite magmatique » des saphirs de suite métamorphique (Suherland *et al.*, 1998b) : il s'agit de Fe, Ti, Ga, Cr, Mg. D'autres éléments ont été analysés à titre exploratoire, comme c'est le cas du Nb, Th, Ta, La, Ce, Gd, Yb, Rb, Sr, Mn, Ca, Pb, Be, Co, Y, Zr.

Des valeurs significatives sont principalement obtenues pour les éléments : Fe, Ga, Mg, Ti, V et Cr. D'autres éléments sont présents en quelques ppm dans certains saphirs, comme le Ca, le Ta, le Nb et le Th. Ces traces sont dues aux inclusions des saphirs, même si toutes les précautions ont été prises pour faire les analyses au plus loin d'elles. Ceci est confirmé par l'examen au cours du temps de chaque analyse : ces éléments ne sont pas présents continuellement au cours de l'analyse, mais ne sont marqués que par des pics ponctuels. Ce n'est en revanche pas le cas par exemple du Fe, Ga, Mg, Ti et V, il est donc possible de considérer que ces éléments sont présents dans la structure minérale des saphirs, sans effet d'inclusions.

Les autres éléments se trouvent sous les limites de détection. Ainsi, ce sont les premiers éléments cités auxquels nous allons nous attacher dans la partie discussion.

Les proportions entre les divers éléments peuvent varier d'un gisement à l'autre ou à l'intérieur du même gisement. C'est le cas notamment du Cr qui n'est pas présent dans les saphirs du Menoyre, qui est au contraire présent en grande quantité dans les saphirs du Sioulot (jusqu'à 570 ppm), et qui varie énormément à l'intérieur du gisement du Mont Coupet (de 0 à environ 228 ppm). Les valeurs en Fe diffèrent également d'un gisement à l'autre et à l'intérieur d'un même gisement, mais est dans tous les cas l'élément le plus abondant.

Cependant, il faut garder à l'idée les informations que la cathodoluminescence a apportées, à savoir que les saphirs du Coupet, du Sioulot et ceux de l'enclave F2DLR du Dôme de Menoyre sont zonés, et donc hétérogènes, sans savoir exactement à quel point. Il aurait donc fallu faire à l'intérieur d'un même saphir plusieurs analyses, mais les résultats de LA - ICPMS étaient avant tout destinés à être comparés aux données par sonde ionique avant de pouvoir être exploités à 100%.

Afin de comparer nos résultats avec ceux de la littérature, les teneurs en éléments traces ont été reportés dans les deux diagrammes de Sutherland *et al.* (1998b), et de Ruffault

(2002). Pour les saphirs du Dôme de Menoyre, les points tombent toujours dans la « suite magmatique ». Pour les saphirs du Mont Coupet, deux points sur trois se retrouvent dans le champ des saphirs « magmatiques » et le troisième se retrouve près ou à l'intérieur du champ de la « suite métamorphique ». Les saphirs du Sioulot quant à eux ne se retrouvent jamais dans le champ des saphirs de la suite « magmatique », mais très proche (cas des diagrammes de Sutherland) ou dans la « suite magmatique » (cas des diagrammes de Ruffault). Ces résultats seront discutés ultérieurement.



Figures 13 : Diagrammes tirés de la littérature avec les valeurs en éléments traces des saphirs du Sioulot, du Mont Coupet, et du Dôme de Menoyre inclus. Diagrammes 1 et 2 : Diagrammes de Sutherland *et al.*, 1998b (en wt %); Diagrammes 3 et 4 : Diagrammes de Ruffault, 2002 (en ppm).

	Sio	ulot	Cou	ıpet	Men	oyre
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
Fe	6253,488	1651,579	2736,133	970,4905	6896,7	1467,293
Cr	313,2438	140,5495	76,2	131,9823	0	0
Mg	116,0375	39,4503	31,75	18,37505	5,925	2,162753
Ga	91,34063	21,69315	120,7333	23,57606	229,225	95,99175
Ti	69,625	51,45523	21,73333	6,261257	14,275	5,386016
V	59,21875	20,57018	30,13333	14,09054	14,05	21,84346
Ca	10,45556	10,21899	12,13333	11,04415	4,05	8,1
Mn	0,974615	0,402877	0,766667	1,327906	1,275	0,963933
Та	4,898267	5,730297	0,702	1,210707	0,06175	0,054027
Nb	3,607938	4,687029	1,433333	2,482606	0,06775	0,066785
Th	0,411914	1,18456	0,031	0,051118	0,00375	0,0075
La	0,079462	0,24694	0,008	0,013856	0	0
Ce	0,217764	0,687211	0,019	0,032909	0,00075	0,0015
Zr	0,022385	0,045473	0,04	0,069282	0,0045	0,009
Be	0,375	0,6159	0	0	0,3	0,6
Co	0,048333	0,046286	0	0	0	0
Pb	0,0625	0,086644	0,1	0,173205	0,045	0,09
Rb	0,026571	0,059629	0	0	0,01	0,02
Sr	0,021125	0,052256	0	0	0	0
Y	0,007778	0,016858	0	0	0	0,01
Gd	0,008	0,010954	0,008	0,013856	0,005	0
Yb	0,002875	0,003137	0,003667	0,006351	0	0

<u>Tableau IX</u> : Moyennes les données sur les éléments traces obtenues par LA – ICPMS. Moyennes effectuées sur 16 analyses pour le Sioulot, 3 analyses pour le Mont Coupet, et 4 analyses sur le Dôme de Menoyre.

6- Les isotopes de l'oxygène

A- Méthode analytique

Les analyses sur les isotopes de l'oxygène ont été effectuées dans deux laboratoires différents. Quinze analyses sur les vingt trois effectuées ont été réalisées au laboratoire de géologie de St-Etienne en collaboration M. Chris Harris, et les huit autres au laboratoire de J.W. Valley à l'Université du Wisconsin, aux Etats-Unis. Dans les deux cas, le même standard a été utilisé : le grenat UWG- 2 (avec une valeur de δ^{18} O 5,78 %) selon la méthode de Valley *et al.* (1995). La séparation des isotopes de l'oxygène du saphir étant difficile (celui-ci étant un minéral réfractaire), la méthode de fluorination laser a été employée (Sharp, 1990). Les détails de cette procédure sont présentés dans l'annexe 15. Le spectromètre de masse à source de gaz qui a permis de mesurer les isotopes est un Micromass Isoprime dual inlet.

B- Les résultats des isotopes de l'oxygène

Les résultats pour les δ^{18} O sont présentés dans le tableau X.

-										
	Sie	oulot	Menoy	rre	Coupet					
	Sa	aphir	Saphi	r		Saphir	Zircon			
_	δ^{18} O	Rendement	δ^{18} O	Rendement	$\delta^{18}O$	Rendement	\$180			
	‰	%	‰	‰	‰	%	0 0			
_	*5,85		5,05 (BD)		4,4	99,37	*4,99			
	5,9	97	5,5 (F2DLR)	104,6	5,2	93	*5,13			
	6,1	93,8	5,5 (EM)	96	*5,26					
	6,3	93,9	5,7 (BD)	101	5,3	95				
			6,1 (BD)	99	5,7	93				
			*6,14 (F2DLR)		6,2	95				
			*6,47 (EM)		*6,46					
			6,7 (F2DLR)	110	6,9	105				
					8,1	92				
Moyenne	6,0		5,9		5,9		5,1			
Ecart type	0,2		0,6		1,1		0,1			

 $\frac{\text{Tableau X : Valeurs de } \delta^{18}\text{O} \text{ des saphirs du Dôme de Menoyre, du Sioulot et du Mont Coupet, ainsi que des valeurs de deux zircons du Mont Coupet. Les valeurs marquées d'un « * » sont celles obtenues par le laboratoire de John Valley, aux Etats-Unis, les autres ont été obtenues au laboratoire de St Etienne.$

D'une façon générale, il est à noter que ces valeurs sont consistantes les unes avec les autres, et ont des valeurs comprises entre environ 5 et 6‰. Les trois gisements semblant en ces termes homogènes, les résultats seront par la suite discutés pour les trois gisements en un tout. Cependant, il faut remarquer l'hétérogénéité des valeurs au sein d'un même gisement (cf. écart type élevé, surtout pour les saphirs du Dôme de Menoyre et du Mont Coupet.

Les valeurs en isotopes de l'oxygène des zircons du Mont Coupet recoupent celles des saphirs (environ 5‰), il semblerait donc que les zircons puissent avoir la même origine que ces saphirs.

<u>7- Datation U – Pb sur les zircons du Mont Coupet.</u>

D'autres datation avaient été effectuées précédemment, puis répertoriées par Mergoil et Boivin (1993), par la méthode K/Ar sur les coulées de basalte, et les âges s'échelonnaient entre 1,9 et 4,5 Ma. Les premières datations effectuées sont anciennes et sujettes à caution ; la plus récente qui date de 1984 et qui a été faite par J.M. Cantagrel a donné un âge de 2,12 \pm 0,09 Ma.

La datation à partir de zircons (identiques à ceux utilisés pour la détermination des isotopes de l'oxygène) a été effectuée sous la direction de J.L. Paquette. Toute la technique mise en œuvre est détaillée en annexe 16, selon la méthode de Paquette et Pin (2001). Les résultats ont donné un âge de 2,63 Ma \pm 0,04 Ma (2 σ) pour les zircons du Mont Coupet, comme le montre la figure 14. D'un point de vue purement géologique, ce résultat signifie que les zircons se sont formés il y a 2,6 Ma ; ils datent donc le phénomène magmatique et pas l'éruption elle-même. Ce résultat est tout à fait consistant avec les âges U-Pb obtenus sur les volcans du Velay (communication personnelle par J.L. Paquette).



8- Recherche de la roche hôte des saphirs du Mont Coupet.

Comme il a été décrit dans le chapitre II, la seule référence quant à la roche mère possible des saphirs du Mont Coupet est proposée par Lacroix (1962) qui recensait les saphirs dans des enclaves de « granulite ». Afin d'en savoir plus sur la provenance de ces saphirs, quelques centaines de kg de roches ont été prélevées : sur les scories, sur les scories altérées, mais aussi sur les dépôts glaciaires recouvrant les scories altérées. Des bâtées ont été effectuées avec l'aide de A. Cavy sur ces différents composants du volcan, mais notre recherche a été infructueuse.

De même, différentes enclaves ont été prélevées et analysés. Il s'agit d'enclaves leuco à mésocrates, de gneiss büschitisées à plus ou moins faible degré (métamorphisées thermiquement par la lave qui les a transportées), à quartz, plagioclase, biotite, sillimanite, principalement, les grains étant fins, voire mylonitisés. Aucun saphir n'a été trouvé dans ces enclaves.

La roche hôte des saphirs du Mont Coupet n'a donc pas été retrouvée. Il semble donc que la concentration dans la roche mère soit très faible (peut-être un gramme par tonne !). Si les saphirs sont retrouvés uniquement sur les pentes du volcan, c'est que le remaniement des roches sous-jacentes a permis leur concentration.

Chapitre IV : Implication pour la formation des saphirs du Massif Central.

Jusqu'à présent, les hypothèses proposées dans la littérature pour l'origine des saphirs étaient soit une origine métamorphique (Leyreloup, 1973, 1992; Forestier & Lasnier, 1969; Simonet, 1997) soit une origine magmatique. Cette étude a démontré sans ambiguïté l'origine magmatique des saphirs du Dôme de Menoyre, du Mont Coupet, et du Sioulot. Seule l'origine magmatique sera donc discutée ici.

1- Les principaux modèles de la littérature sur la formation des saphirs

Depuis 1970, des auteurs ont supposé qu'il existait une origine autre que métamorphique pour les saphirs. C'est ce qui va être décrit ci-après.

• <u>Modèle de Lacombe</u> (1970) : les saphirs sont considérés comme phénocristaux de la lave basaltique, avec une paragenèse anormale à anorthose, titanomagnétite, zircon, grenat, ferropicotite, chrompicotite.

• <u>Modèle d'Irving & Price</u> (1981): les saphirs se trouvent en tant que xénocristaux dans la lave basaltique. Les liquides cristallisant les saphirs sont issus d'un fractionnement depuis des magmas basanitiques. Ils peuvent être à la fois trachytique et phonolitiques.

• <u>Modèle de Coenraads *et al.*</u> (1995) : les saphirs cristallisent à partir d'un magma phonolitique (donnant des syénites néphéliniques) à des pressions équivalentes à des profondeurs vers la limite croûte/manteau. La cristallisation serait directement liée aux évènements thermiques générant les basaltes alcalins.

• <u>Modèle de Guo *et al.*</u> (1996a) : le saphir cristalliserait lors de mélanges complexes impliquant un magma felsique évolué et un magma carbonatitique. A cause de la présence de carbonatite, de tels phénomènes seraient restreints aux environnements de rifts continentaux. Il faut une rencontre entre des magmas silicique et carbonaté : l'introduction de CO_2 dans le magma silico-alumineux réduit fortement la solubilité de Al_2O_3 dans le magma (Green *et al.*, 1978) et peut donc provoquer la cristallisation du corindon.

Ce modèle implique deux phases magmatiques :

- un événement extensif précoce lié à une remontée de l'asthénosphère qui conduit à la cristallisation de carbonatites dans des niveaux médio-crustaux (10 à 20km de profondeur), qui sont recoupées par des intrusions granitoïdes locales. La mise en contact des deux types de magma est à l'origine de la formation de zones hybrides dans lesquelles cristallise le corindon.

- un second événement extensif provoque un épisode majeur de magmatisme basaltique. Les laves remontant rapidement depuis le manteau entraînent des fragments de roches à corindon formées pendant le premier épisode.

Le principal défaut de ce modèle est qu'il est complexe puisqu'il nécessite la rencontre de 3 phénomènes, et qu'il est peu probable qu'il se trouve de manière constante dans de nombreuses zones géographiques. De plus, il n'y pas de démonstration directe de l'influence carbonatitique dans les xénolithes ; la composition des zircons associés aux saphirs basaltiques ne ressemble pas à celle des zircons de carbonatites ou de granites des environnements de type rift.

• <u>Modèle de Sutherland *et al.*</u> (1998a) : les saphirs cristalliseraient dans des magmas relativement felsiques dérivés de la fusion partielle de manteau métasomatisé. De tels

liquides auraient un rapport Mg/Fe plus bas et nécessiteraient un fractionnement moins important pour cristalliser du corindon que le modèle apporté par Irving & Price en 1981.

D'après des données expérimentales, la présence de pyroxénites à amphibole (+/- grenat) dans le manteau favorise la production de liquides riches en alumine, qui dans les conditions P-T du manteau pourront cristalliser du corindon. De plus, les pyroxénites sont moins réfractaires que les péridotites, elles auraient donc tendance à fondre en premier, et à produire des liquides non seulement riches en Hf mais également en Nb et Ta.

Le modèle génétique retenu par Sutherland *et al.* (1998) est le suivant : le passage de la lithosphère au dessus d'un diapir mantellique, en présence de pyroxénites et péridotites à amphiboles, va produire des liquides susceptibles de cristalliser corindon et zircon. Ces liquides apparaissent de manière précoce, et alors que la lithosphère continue son passage au dessus de diapir, de plus grands taux de fusion sont atteints et produisent les magmas alcalins, qui vont entraîner les roches à corindons vers la surface. Les magmas tholéiitiques qui peuvent être produit dans l'éventualité de taux de fusion encore plus importants ne portent pas de corindons car leur origine se situe à des niveaux plus élevés.

Le modèle de Sutherland *et al.* semble expliquer une grande partie des caractéristiques des gisements de saphirs. Mais, s'il est en effet possible de créer des liquides capables de cristalliser du corindon, l'extraction de quantité importante de ces liquides peut cependant sembler problématique. En effet, les auteurs invoquent de faibles taux de fusion pour former de tels liquides, mais cela induit que seulement de très faibles volumes de liquides peuvent être produits. Il se pose donc le problème de l'extraction des liquides au sein même de la roche qui fond, puisqu'il faut qu'une fraction de liquide suffisante soit produite afin de dépasser le seuil de percolation.

2- Les données apportées par cette étude et leurs interprétations.

Les principales données apportées sont décrites ci-dessous, nous verrons par la suite ce qu'il est possible d'en déduire pour la reconstitution de l'origine des saphirs du Dôme de Menoyre, du Mont Coupet et du Sioulot.

A- Les données brutes

Voici un résumé sommaire des données obtenues lors de cette étude :

• Les isotopes de l'oxygène sont dans la même gamme de valeurs pour les saphirs des trois gisements étudiés, c'est-à-dire entre 5 et 6‰. Les zircons du Mont Coupet sont consistants avec ces valeurs et ont des valeurs d'environ 5‰. Cependant, à l'intérieur d'un même gisement, les valeurs peuvent varier de 2‰, comme c'est le cas des échantillons du Mont Coupet.

• Il existe des inclusions vitreuses dans les saphirs des trois gisements qui ont une composition grossièrement trachytique (sachant qu'il n'a pas été fait d'homogénéisation). Il s'agit donc d'un liquide saturé en silice et riche en alcalins pour au moins le Sioulot et le Dôme de Menoyre ; les inclusions vitreuses analysées du Mont Coupet étant reliées à l'extérieur, on peut seulement retenir le caractère alcalin des liquides dans lequel se sont formés les saphirs.

• Les inclusions minérales sont les mêmes dans le cas des trois gisements, mais diffèrent dans les proportions. Il s'agit principalement des minéraux à Fe, Ti ou Nb, comme la columbite, l'ilménorutile, l'ilménite, le rutile, les spinelles, mais aussi des silicates tels les feldspaths, et les zircons. Dans le cas du Sioulot, ce sont l'ilménite, le rutile et le zircon qui

dominent, alors que dans le cas du Mont Coupet et du Dôme de Menoyre, ce sont la columbite, l'ilménorutile et les feldspaths qui sont prépondérants.

• Les inclusions fluides sont plus ou moins présentes dans les saphirs à l'intérieur d'un même gisement, mais elles sont comparables d'un gisement à l'autre. Elles sont plus ou moins tardives. Les plus primitives sont des inclusions à CO_2 et H_2O (dans des proportions variables), avec parfois des sels et des minéraux colorés non identifiés. Elles montrent donc un fluide hétérogène à H_2O et CO_2 dans lequel se sont trouvés les saphirs à un moment de leur histoire.

• Les éléments en trace présents dans les saphirs sont les mêmes (Fe, Ga, Mg, Ti, V et Cr), mais les proportions peuvent varier d'un gisement à l'autre, voire même à l'intérieur d'un même gisement (cas du Coupet en particulier, pour lequel des analyses complémentaires seraient nécessaire). Ces variations ont été utilisées par certains auteurs pour différencier les saphirs métamorphiques des saphirs magmatiques.

• Quand les saphirs luminescent en cathodoluminescence, ce phénomène révèle des zonations du cœur vers la bordure des saphirs, sans cœur hérité.

• L'analyse de la surface révèle une corrosion des saphirs du Sioulot et surtout du Mont Coupet, ce qui n'est pas le cas des saphirs du Dôme de Menoyre. La corrosion, quand elle existe, se caractérise principalement par des piqûres d'attaque trigonales à la surface des saphirs.

B- Les interprétations.

Intéressons-nous à présent à « faire parler » ces données.

• Les isotopes de l'oxygène sur les saphirs qui donnent des valeurs de δ^{18} O aux alentours de 6‰ indiquent que ces minéraux ont cristallisé à partir d'un liquide d'origine mantellique (Valley, 1998, 2001), puisque les valeurs mantelliques sont typiquement de 5‰, et non pas d'origine crustale (les valeurs seraient aux environs de 13‰). Cependant, les valeurs supérieures à 6 ‰ peuvent dénoter un autre phénomène : Yui *et al.* (2002) dans leurs études sur des saphirs de Thaïlande trouvent les mêmes ordres de grandeur (δ^{18} O de 4,7 à 8,4 ‰), et déduisent que les valeurs supérieures à 6 ‰ marquent une légère influence de contamination crustale de type AFC (Assimilation – Fractionnation – Crystallization). Cependant, cette contamination crustale reste faible, et les hypothèses faites sur des saphirs d'origine crustale (Forestier & Lasnier, 1969 ; Leyreloup, 1973 et 1993 ; Simonet, 1997 ; Muhlmeister *et al.*, 1998) ne peuvent pas être retenues ici. Il en va de même pour les saphirs du Mont Coupet pour lesquels Lacroix décrivait qu'ils provenaient de « granulites » (de morceaux du socle).

De plus, la cathodoluminescence a révélé que les saphirs ne comportaient pas de cœur hérité, et les zonations régulières réfutent une origine par métasomatose (Sutherland *et al.*, 1998a).

Les isotopes de l'oxygène sur les zircons du Mont Coupet prouvent également leur origine à partir d'un composant mantellique, puisque que les zircons ont un δ^{18} O de 5‰. Ces valeurs étant comparables à celles des saphirs, zircons et saphirs sont donc probablement cogénétiques. De plus, les zircons étant millimétriques, et ne montrant pas de cœur hérité, l'âge attribué aux zircons montre donc bien un épisode magmatique et non un épisode métamorphique.

• La présence d'inclusions vitreuses indiquent également dans les trois cas que nous en sommes en présence de saphirs magmatiques. De plus, et malgré le fait que les inclusions vitreuses n'aient pas été homogénéisées, ces saphirs auraient cristallisé à partir d'un magma de composition globalement trachytique. L'hypothèse avancée par Lacombe (1970) quant à des saphirs présents en tant que phénocristaux dans une roche basaltique peut dès lors être rejetée. Au Mont Coupet, le magma basanitique qui remonte les saphirs n'est donc pas la roche mère de ces minéraux.

Un autre élément permet de démontrer que saphirs et magma basanitique ne sont pas en équilibre : il s'agit de la corrosion de surface des minéraux. Nous avons en effet observé dans le cas du Mont Coupet que la surface des saphirs était profondément marquée par la corrosion, mettant à jour des formes particulières, comme les triangles en creux symptomatiques d'un déséquilibre dans un minéral cristallisant dans le système rhomboédrique. Si l'on se rattache à cet argument, il est nécessaire de mentionner les saphirs du Sioulot qui sont également corrodés, bien que l'importance de ce phénomène soit moindre. Le magma remontant les saphirs en surface n'est donc pas totalement en équilibre avec eux. La roche hôte de ces saphirs étant actuellement inconnue, cette donnée est importante à conserver dans le but de déterminer leur provenance.

• Cependant, la discussion entre saphirs magmatiques et métamorphiques peut se poursuivre avec l'analyse des éléments en trace. Sutherland *et al.* (1998a) ont proposé des diagrammes grâce auxquels la distinction entre ces deux types de saphirs devrait être évidente. Ruffault (2002) a déterminé, à la suite des travaux de Sutherland *et al.*, d'autres diagrammes où les différences devaient être plus significatives. Dans les deux cas, ils utilisent les éléments suivants : Fe, Ti, Mg, Ga et Cr. Les valeurs des éléments en trace acquises lors de cette étude ont été reportées dans les deux diagrammes de Sutherland et dans les deux diagrammes de Ruffault, en figure 15 a, b, c et d respectivement.

Les saphirs du Dôme de Menoyre tombent dans tous les cas dans le champ des saphirs magmatiques. C'est également le cas pour deux des trois analyses des saphirs du Mont Coupet, la troisième se rapproche du champ des saphirs métamorphiques. Les saphirs du Sioulot se retrouvent quant à eux soit très proches de la suite métamorphique, soit à l'intérieur même de ce champ. Toutefois, l'hypothèse d'une origine magmatique pour les saphirs du Sioulot parait très solide de part toutes les inclusions incontestablement magmatiques. Si l'on considère que les analyses par LA – ICPMS sur ces traces sont fiables (ce qu'il serait intéressant de confirmer par d'autres analyses sur les mêmes échantillons, par exemple par SIMS), la validité des diagrammes de classification sur la base des éléments en traces doit donc être remise en cause.



<u>Figures 15 : Diagrammes tirés de la littérature avec les valeurs en éléments traces des saphirs du Sioulot, du</u> <u>Mont Coupet, et du Dôme de Menoyre inclus. Diagrammes 1 et 2 : Diagrammes de Sutherland *et al.*, 1998b ; <u>Diagrammes 3 et 4 : Diagrammes de Ruffault, 2002.</u></u>

• La présence d'inclusions minérales primaires riches en Nb, Th, Y, Ti révèle que le liquide à l'origine de cette cristallisation devait être particulièrement riche en ces éléments. Il existe *a priori* deux façons d'obtenir de telles concentrations en éléments incompatibles : soit dans un liquide extrêmement évolué, produit par fractionnements ; soit au contraire en tant que tout premier liquide de fusion. C'est cette hypothèse que développent Sutherland *et al.* (1998). Si l'on prend l'hypothèse de liquides très évolués, il faut savoir que des minéraux comme la columbite, l'ilménorutile, le pyrochlore se retrouvent dans des pegmatites (Sutherland *et al.*, 1998 ; Cerny *et al.*, 1999 ; Wise, 2002 ; Aurisicchio *et al.*, 2002), mais aussi dans des carbonatites (Guo *et al.*, 1996).

3- Application aux données recueillies lors de cette étude.

A- Quel modèle attribuer aux saphirs du Sioulot, du Mont Coupet et du Dôme de Menoyre ?

Les points précédents vont nous permettre de mettre en relation les données acquises lors de précédentes études sur l'origine des saphirs magmatiques et les données acquises lors de cette présente étude, afin d'émettre des hypothèses les mieux contraintes possibles sur le mode de formation des saphirs du Dôme de Menoyre, du Mont Coupet et du Sioulot.

Si l'on reprend les hypothèses répertoriées dans la littérature, il existe le modèle de Sutherland *et al.* (1998a), pour lequel nous avons suggéré que les conditions d'extraction sont possiblement difficiles à réaliser.

Il existe également le modèle de Guo *et al.* (1996) qui nécessite des conditions toutes particulières avec trois types de magmas différents (carbonatite avec magma siliceux évolué, puis magmatisme basaltique) qui doivent se recouper à un moment de leur histoire. De plus, la présence d'un magma carbonatitique peut être réfutée par les arguments suivants. Sutherland et al. donnent des analyses de différentes columbites : des columbites de pegmatites (Grenville, Canada), de carbonatites (Lueshe, Zaire), et celles en inclusions dans les saphirs magmatiques de Tumbarumba (Australie) de leur étude. Ces données ont été rassemblées dans le tableau XI, ainsi que les données pour notre étude. Dans les carbonatites, les columbites ne contiennent pas de Ta₂O₅, ce qui n'est ni le cas des pegmatites, ni le cas des columbites en inclusions dans les saphirs de Sutherland *et al.* (1998a) et de cette étude. De plus, les teneurs en Nb₂O₅ sont plus importantes dans le cas des carbonatites que dans les autres. D'après cela, Sutherland *et al.* (1998a) concluent qu'il n'existe pas d'influence carbonatitique.

Poids Oxydes wt %	Inclusion Massif Menoyre Sio	s saphirs, Central : , Coupet, ulot	Inclusion Austr Tumba	s saphirs, ralie : arumba	Pegmatites Car	, Grenville, 1ada	Carbonatites, Lueshe, Zaire		
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum	
Nb_2O_5	69,5	74,6	73,2	73,5	63,0	72,9	76,8	81,7	
Ta_2O_5	0,4	1,3	1,2	1,7	2,6	14,9	0	0	

Tableau XI : Pourcentage en poids d'oxyde de Nb₂O₅ et Ta₂O₅ de columbites dans des inclusions dans les saphirs de cette étude, de l'étude de Sutherland *et al.* (1998a), dans des columbites des pegmatites de Grenville (Sutherland *et al.*, 1998a), et des carbonatites de Lueshe (Sutherland *et al.*, 1998a).

Un autre argument pour dire qu'il n'y a pas d'interactions avec un magma carbonatitique sont les δ^{18} O : d'après Yui *et al.* (2002), une influence carbonatitique se traduirait par un δ^{18} O bien plus faible que 5‰. Enfin, on notera qu'aucune inclusion de carbonate n'a été observée dans aucun de nos échantillons.

Nous rejetons donc cette hypothèse complexe et improbable d'après les isotopes de l'oxygène.

Le dernier modèle qui avait été retenu était celui d'Irving & Price (1981), où un magma basanitique pouvait fractionner jusqu'à l'obtention d'un liquide phonolitique ou trachytique. Si dans le modèle de Guo et al. (1996a), la cristallisation du corindon était expliquée par un liquide très alumineux dû à la présence d'amphibole dans le manteau, et dans celui de Sutherland *et al.* (1998a) par l'introduction de CO_2 qui abaisserait la solubilité de Al_2O_3 ; dans ce dernier modèle, seul un fractionnement poussé suffit à l'expliquer. Ce modèle est celui qui nous a paru le plus vraisemblable aux vues de nos données, et nous allons le discuter plus en détails.

En se penchant d'avantage sur la question de la cristallisation du saphir à partir de liquides supposés de composition globalement trachytique (tout du moins de liquides très évolués), il nous faut nous intéresser aux diagrammes de phases. Afin de trouver dans quel

système nous placer, nous avons repris les données apportées par l'enclave du Menoyre. Celle-ci est principalement composée de feldspaths (anorthose et/ou sanidine) et de saphirs. Le pôle SiO₂ a été choisi afin de regarder la saturation ou sous saturation du système. Les seuls diagrammes trouvés mettant en relation le pôle Al₂O₃, le pôle SiO₂, et un feldspath ne sont qu'à 1 bar. Or, il est clair que pour ces saphirs magmatiques, la pression devait être nettement plus élevée que la pression atmosphérique. Si l'on se réfère au diagramme quartz – leucite – corindon à 1 bar, et que l'on y reporte la composition des verres trouvés en inclusion dans les saphirs du Dôme de Menoyre, du Sioulot et du Mont Coupet, les points tombent soit dans le champ du corindon, soit dans le champ de la mullite. Les températures sont totalement irréalistes (>1500 °C), du fait des expérimentations à 1 bar.

Les inclusions vitreuses dans les saphirs du Dôme de Menoyre et du Mont Coupet se trouvent dans le champ de la mullite, ce qui est cohérent avec les observations : dans le cas du Mont Coupet, la mullite se retrouve en inclusions secondaires ; dans celui du Menoyre, la mullite est observée en lame mince dans la syénite, et principalement concentrée autour des saphirs.

Nous nous sommes intéressés à l'influence de l'augmentation de la pression. Aucun diagramme ne faisait intervenir les phases du diagramme ci-après. Cependant, dans les diagrammes quartz – orthose – albite, quand la pression augmente, la phase corindon n'apparaît jamais. Le champ du corindon ne se déplace donc pas vers ce côté avec l'augmentation de pression. D'après la présence de mullite, semblerait-il par déstabilisation du corindon, on peut faire l'hypothèse que le champ du corindon gagne du terrain sur celui de la mullite, comme le montre la figure 16.

De plus, ce déplacement du champ permettrait de mettre en contact le corindon avec la sanidine, comme ce qui est observé dans les enclaves de feldspathites de Menoyre.

La pression semble donc jouer un rôle important dans l'apparition du saphir, ainsi que dans la stabilité feldspath – corindon. Il faudrait connaître la pression à partir de laquelle la sanidine (ou l'anorthose) est en équilibre avec le saphir, mais pour le moment, aucun diagramme n'a été trouvé, lors de nos recherches, qui aille dans ce sens ; il serait donc nécessaire de faire des expériences dans ce domaine.



 $\begin{array}{c} Figure 16: Partie \ du \ système \ K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 \ a \ 1 \ bar, \ d'après \ Sorensen \ (1974) \ où \ les \ verres \\ en \ inclusion \ dans \ les \ saphirs \ sont \ reportés. \ La \ ligne \ en \ tiretés \ est \ une \ interprétation \ de \ l'évolution \ du \\ champ \ du \ corindon \ quand \ la \ pression \ augmente \ ; \ le \ champ \ du \ corindon \ se \ retrouverait \ alors \ accolé \ a \ celui \\ \hline de \ la \ sanidine. \end{array}$

B- Réintroduction dans la géologie régionale.

A présent, il est nécessaire de considérer les gisements du Mont Coupet, du Sioulot et du Dôme de Menoyre dans leur cadre géologique. Les résultats obtenus sur la composition des verres vont servir de base à ce travail. Nous allons regarder si ces verres ont des compositions cohérentes avec les massifs volcaniques associés à chaque gisement. Ils sont reportés dans les diagrammes [SiO₂] vs [somme des alcalins] de la figure 17, dans les séries du Mont Dore pour le Sioulot (données réunies par J. Mergoil) et du Velay pour le Mont Coupet (d'après Mergoil *et al.*, 1993). Les différentes roches du Cantal n'ayant pas été réunies comme pour les séries précédentes, seules les données de Brousse et Varet (1966) sur quelques trachytes ont été inscrites dans le diagramme ; de plus, seules les données relatives à l'enclave EM ont été inscrites dans ce diagramme, celles de l'enclave F2DLR étant trop recristallisées.



Dans les trois cas, il est nécessaire de rappeler que lors de l'analyse à la microsonde, les teneurs en alcalins sont susceptibles d'avoir été sous évaluées.

Les saphirs du Mont Coupet s'inscrivent parfaitement dans la série du Velay, dans la branche saturée en silice (Fig. 17a), malgré probablement un léger défaut en alcalins pour quelques points. Il en va de même pour les verres du Sioulot (Fig 17b) qui s'inscrivent dans la série du Mont Dore. Tout ce qu'il est possible de dire pour les verres des saphirs EM du Dôme de Menoyre (Fig 17c) est que leur composition coïncide avec les trachytes du même gisement, ce qui tendrait à démontrer que les saphirs ont pu cristalliser à partir du liquide trachytique.

Dans les trois cas, il faut attribuer l'origine des saphirs à certaines roches qui sont présentent dans chacune des séries. Si l'on se réfère à la littérature, les roches dans lesquelles le corindon se forme sont des syénites (Aspen *et al.*, 1990; Sutherland *et al.*, 1998a; Simonet, 2000) et des syénites néphéliniques (Freitas-Silva, et al, 1998; Sutherland *et al.*, 1998b). Dans le cas du Dôme de Menoyre, la roche hôte est observable, il s'agit des syénites (anorthoclasite et sanidinite).

Dans le cas du Sioulot, les inclusions vitreuses suggèrent que la roche mère est une syénite (liquide trachytique), ce qui est en accord avec la géologie régionale (Bernth *et al.*, 2002) où les trachytes et phonolites se trouvent en abondance.

Dans le cas du Mont Coupet, les seules données que nous ayons pu obtenir sont moins recevables puisque ces inclusions vitreuses étaient reliées à l'extérieur des saphirs, et donc peut être pas primaires. Le verre a une composition de trachyte riche en potassium. On notera que ces liquides acides ne correspondent donc pas aux basaltes du Mont Coupet, et ne sont donc pas tardif dans l'histoire des saphirs. D'après la géologie régionale (Mergoil *et al.*, 1993), il existe à la fois une branche saturée et une branche sous saturée en silice (trachyte et phonolite) ; il n'est donc pas aisé de savoir si c'est l'une ou l'autre de ces roches qui a donné naissance aux corindons. En considérant la sous estimation en alcalins probable lors de l'analyse et le fait que le liquide analysé soit plus évolué que le liquide à partir duquel a cristallisé le saphir, il est

possible que les liquides se retrouvent plus près du champ des phonolites que de celui des trachytes.

Dans les trois gisements, le liquide qui a donné naissance aux saphirs correspond à un magma très évolué de composition trachytique (voir phonolitique pour le Mont Coupet). L'hypothèse d'un fractionnement à partir d'un magma basique est ici soutenue.

C- Mode de formation des saphirs du Sioulot, du Mont Coupet, et du Dôme de Menoyre.

L'hypothèse que nous envisageons ici est le fractionnement d'un magma basique dans une chambre magmatique. Dans les cas des trois gisements, nous considérons que la première phase qui se passe en profondeur est la même : fractionnement du magma jusqu'à donner des liquides très évolués. Une cristallisation de syénites (saturées ou sous saturées) se fait au bord des parois.

Le scénario diffère alors :

• Pour le Dôme de Menoyre, le magma formé par fractionnement est un trachyte. Quand l'éruption se produit, ce magma trachytique remonte les produits formés en bordure de chambre (syénites saturées, dont des syénites à corindon), ainsi que la croûte qu'il traverse (anatexites, gneiss).

• Pour le Mont Coupet, une nouvelle arrivée de magma basanitique depuis les profondeurs ramone à la fois des morceaux du manteau (péridotite), du socle (gneiss büschitisé), et les cristaux formés dans la chambre magmatique. De toutes les enclaves, ce sont les péridotites qui sont le moins endommagées par le magma, étant moins en déséquilibre avec lui, contrairement au gneiss (qui se büschitise) et aux cristaux issus du fractionnement et qui sont principalement le feldspath (minéral principal d'une syénite). Les corindons et les zircons, étant plus résistants au magma mais qui sont tout de même corrodés par celui-ci, peuvent arriver jusqu'à la surface.

• Pour le Sioulot : les saphirs présentant des morphologies particulièrement nettes, avec peu d'évidence de corrosion magmatique, on peut supposer qu'ils soient arrivés jusqu'en surface dans une lave de composition proche de celle de leur roche mère. D'autre part, ils montrent également très peu de signes d'abrasion par transport, et il parait difficile d'admettre qu'ils aient subi un transport important, voire même été extraits par l'érosion d'une roche massive. L'hypothèse, déjà envisagée par Rochault (2002), que les saphirs soient des xénocristaux de projection est ici reprise.

Chapitre V- Conclusions et perspectives.

Lors de cette étude, il a été mis en évidence des ressemblances entre les gisements du Dôme de Menoyre (Cantal), du Mont Coupet (Haute Loire) et du Sioulot (Puy de Dôme), autant pour leur caractère magmatique (présence systématique d'inclusions vitreuses) que par leur cristallisation à partir d'un matériel mantellique (à partir des valeurs des isotopes de l'oxygène) de composition feldspathique, riche en potassium et en éléments incompatibles tels Nb, Ti, Y, Th.

Ces différents éléments ont permis, à partir de la littérature, de retenir l'hypothèse qui nous semble la plus cohérente pour la formation des saphirs magmatiques du Massif Central. Il s'agit du modèle d'Irving & Price (1981) qui consiste en le fractionnement de magma basanitique pouvant conduire à la formation d'un liquide trachytique ou phonolitique capable de cristalliser du corindon.

Un mode de formation des saphirs a été proposé à partir des données : pour chacun des gisements, nous avons décrit un fractionnement à l'intérieur de la chambre, et une cristallisation sur les bords de la chambre de syénites (saturés ou non). Selon les gisements, trois modes de remontée différents jusqu'en surface ont été proposés.

Dans le cadre des perspectives ouvertes par ce travail, nous proposons plusieurs choses : tout d'abord, des analyses plus approfondies sur les inclusions vitreuses, comprenant une homogénéisation sur des verres recristallisés afin de connaître la composition exacte des liquides à partir desquels les saphirs ont cristallisé. Ensuite, il serait intéressant de consacrer plus de temps au catalogage des inclusions fluides par spectrométrie Raman, afin de déterminer toutes les phases qui sont présentent (et de connaître la nature des minéraux de couleurs associés aux fluides), et éventuellement d'envisager une étude thermo-barométrique de ces inclusions fluides afin de connaître les conditions minimales de pression température dans lesquelles les saphirs se sont retrouvés à ce moment de leur histoire.

La datation *in situ*, par SIMS, des zircons en inclusion dans les saphirs semble incontournable afin de contraindre l'âge de formation des saphirs par rapport au magmatisme qui les remonte en surface. Dans le cas du Mont Coupet, il serait particulièrement intéressant de comparer l'âge des zircons inclus dans les saphirs à celui obtenu sur les zircons retrouvés associés aux saphirs colluviaux.

Bibliographie

- Altherr R., Okrusch M., Bank H., 1982, Corundum and Kyanite bearing anatexites from the Precambrian of Tanzania ; Lithos, vol. 15, pp. 191-197.
- Aspen P., Upton B.G.J., Dicken A.P., 1990, Anorthoclase, sanidine and associated megacrysts in Scottish alkali basalts : high pressure syenitic debris from upper mantle sources ? Eur. J. Mineral., vol 2, pp 503-517.
- Aurisicchio C., De Vito C., Ferrini V., Orlandi P., 2002, Nb and Ta oxide minerals in the Fonte del Prete granitic pegmatite dike, Island of Elba, Itlaly ; The Canadian Mineralogist, vol. 40, n°3, pp. 799-814.
- Barron L.M., Lishmund S.R., Oakes G.M., Barron B.J., Sutherland F.L., 1996, Subduction model for the origin of some diamonds in the Phanerozoic of eastern New South Wales ; Aust. J. Earth Sci.,vol 43, pp 257-267.
- Batard F., 1974, Les feldspaths dans les roches volcaniques différenciées du Massif Central français ; Diplôme de thèse, Université de Clermont.
- Bernth U., Brousse R., Frei R., Sorensen H., 2002, The origin of phonolites and trachytes from the Col de Guéry area, le Mont Dore, Massif Central, France ; Matematisk-fysiske Meddelelser 50, Copenhagen.
- Bertrand De Lom P., 1855, Sur un gisement de gemmes et d'ossements fossils dans les communes de Mazeyrat et de St- Elbe ; Congrès Scientifique de France au Puy, n°2, vol. 1, t. 1, pp. 335-341.
- Bertrand De Lom P., 1861, Annonce par Gayraud de la découverte au Coupet par Bertrand de Lom d'un saphir astérié de 165 carats. On l'appellera le Vellave ; Cosmos, revue encyclopédique hebdomadaire des progrès des sciences, Paris, t. 19 ; pp. 172-173.
- Boivin P., 1982, Interactions entre magmas basaltiques et manteau supérieur : arguments apportés par les enclaves basiques des basaltes alcalins. Exemple du Devès (Massif Central français) et du volcanisme quaternaire de la région de Carthagène (Espagne) ; Diplôme de thèse, Université de Clermont-Ferrand.
- Bosshart G., 1995, Sapphires and rubies from Laos ; In : 25th Int Gemmol. Conf. Program, Rayong, Thailand, pp. 23-26.
- Brousse R., Varet, 1966, Les trachytes du Mont Dore et du Cantal Septentrional et leurs enclaves ; Bull. Soc. Géol. De France, vol. VIII, n° 7, pp. 246-262.
- Brousse R., Rançon J.P., Tempier P., Veyret Y., Carte géologique de la France à 1/50000, Bourg-Lastic ; éd. BRGM.
- Cartwright I., Barnicoat A., 1986, The generation of quartz normative melts and corundum bearing restites in crustal anatexis : petrogenetic modelling based on an example from the Lewisian of North West Scotland ; J. Metam. Geol., vol. 3, pp. 79-99.
- Cerny P., Chapman R., Simmons W.B., Chackowsky L.E., Niobian rutile from the McGuire granitic pegmatite, Park Country, Colorado : Solid solution, exsolution, and oxidation ; Am. Min., vol. 84, pp. 754-763.
- Chazot G., Lowry D., Menzies M., Mattey D., 1997, Oxygen isotopic composition of hydrous and anhydrous mantle peridotites, Geochim. Cosmochim.Acta, vol. 61, n°1, pp. 161-169.
- Coenraads R.R, 1990, Key areas for alluvial diamond and sapphire exploration in the New England Gem Fileds, New South Wales, Australia ; Econ. Geol, vol. 85, pp. 1186-1207.

- Coenraads R.R., 1992. Surface features on natural rubies and sapphires derives from volcanic provinces. J. Gemm., vol 23, n°3, pp 151-159.
- Coenraads R.R., Sutherland F.L., Kinny P.D., 1990, The origin of sapphires : U Pb dating of zircon inclusions sheds new light ; Minerla. Mag., vol 54, pp 113-122.
- Coenraads R.R, Vichit P., Sutherland F.L., 1995, An unusual sapphire zircon magnetite xenolithe from the Chanthaburi Gem Pronvince, Thailand ; Mineral. Mag., vol. 59, pp. 465-479.
- Coldham T, 1985, Sapphires from Australia ; Gems Gemmol., vol. 21, pp. 13-46.
- Dahanayake K., 1980 ; Modes of occurence and provenance of gemstones of Sri Lanka ; Miner. Dep., vol. 15, pp. 81-86.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J., 1992, Rock Forming Minerals ; Lomgans, London.
- Droop, G.R.T., 1897, A general equation dor estimates Fe³⁺ concentrations in ferromagnesian silicates and oxydes from microprobe analyses, using stochiometric criteria.
- Eigenmann K., Günthard H.H, 1972, Valence States, redox reactions and biparticle formation of Fe and Ti Doped sapphire ; Chemical Physics Letters, vol. 13, n°1, pp. 58-61.
- Ferguson J., Fieldong P.E., 1971, The origins of yellow , green and blue sapphires ; Chemical Physics Letters, vol. 10, n°3, pp. 262-265.
- Forestier F.H., 1993, Histoire de l'un des gisements de gemmes le plus anciennement connu d'Europe occidentale : saphirs, grenats, et hyacinthes du Puy en Velay (43) ; Cahier de la Haute Loire, pp. 81-148.
- Forestier F.H., Lasnier B., 1969, Découverte de niveaux d'amphibolite à pargasite, anorthite, corindon et saphirine dans les schiste cristallins de la vallée du Haut Allier. Existence du faciès granulite dans le Massif Central Français ; Contr. Mineral. and Petrol., vol. 23, pp. 194 -235.
- Fouris M., 1989, Les sites villafranchiens du Devès et les basaltes de la vallée de l'Allier : application de la méthode K Ar ; Diplôme de Thèse, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand II.
- Freitas Silva F.H., Gaspar J.C., Andrade G.F., Kitajima L.F.W., 1998, Low pressure corundum crystallization in the Peixe Alkaline Complex (Tocantins, Brazil) as evidence by fluid inclusion characterization, Brazilian Geology Congress, 40th, Belo Horizonte, SBG. Anais, p. 174.
- Fritsch E., Rossman G, 1999, L'origine de la couleur dans les gemmes ; Revue de Gemmologie n° 137.
- Grapes R., Palmer K., 1996, (Ruby Sapphire) Chromian Mica tourmaline rocks from Westland, New Zealand. J. Petrol., vol 37, pp. 293-315.
- Green T., Wass S.Y., Fergusson J., 1978, Experimental study of corundum stability in basalts : Abstracts of The Third Australian Geological Convention, August, pp. 28-31.
- Guo J., O'Reilly S.Z., Griffin W.L., 1996a, Corundum from basaltique terrains : A mineral inclusion approach to the enigma ; Contrib. Mineral. Petrol., vol. 122, pp 368-386.
- Guo J., O'Reilly S.Y., Griffin W.L., 1996b; Zircon inclusions in corundum megacrysts : I. Trace Element geochemistry and clues to the origin of corundum megacrysts in alkali basalts ; Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 60, n°13, pp.2347-2363.
- Hurlbut C.S., 1971 ; Dana's Manual of Mineralogy ; John Wiley and Sons, New York, p. 579.
- Irving A., 1986, Polybaric magma mixing in alkali basalts and kimberlites : evidence from corundum, zircon and ilménite megacrysts. Abstracts Geological Society of Australia, vol. 16, pp. 262-264.
- Irving A., Price R.C., 1981, Geochemistry and evolution of lherzolite-bearing phonolite lavas from Nigeria, Australia, East Germany and New Zealand ; Geoch. Cosmochim. Acta, vol. 45, pp. 1309-1320.

- Jobbins E.A., Berrangé J.P., 1981, The Pailin ruby and sapphire gem field, Cambodia ; J. Gemmol., vol. 17, pp. 555-567.
- Kiefiert L., Schmetzer K., Krzemnicki M.S, Bernhard H.J., Hänni H.A., 1996, Sapphires from Andranondambo area, Madagascar ; J. Gemmol., vol 25, pp. 185-209.
- Krzemnicki M.S., Hänni HA, Guggenheim R., Mathys D., 1996, Investigations on sapphires from an alkali basalt, South West Rwanda ; J. Gemmol, vol. 25, pp. 90-106.
- Lacombe P., 1970, Le massif basaltique quaternaire à zircons-gemmes de Ratanakiri (Cambodge Nord Oriental), 3^{ième} partie : Bulletin du B.R.G.M., section IV, vol. 4, pp. 33-79.
- Lacroix A., 1962, Minéralogie de la France et de ses territoires d'Outre-Mer, Tome Troisième, nouveau tirage, Librairie Scientifique et Technique Albert Blanchard, pp 237-247 et 211-214.
- Levinson A.A., Cook F.A., 1994, Gem corundum in alfali basalt : origin and occurrence ; Gems. Gemol., vol 30, pp 253-262.
- Leyreloup, A., 1973, Le socle profond en Velay d'après les enclaves remontées par les volcans néagoènes, son thermométamorphisme et sa litohologie : granites et série charnokitique (Massif Central français) ; Diplôme de Thèse du 3^{ième} cycle, Université de Nantes, France.
- Leyreloup, A., 1992, La croûte métamorphique du sud de la France (Massif Central français, Languedoc). Géologie de la surface de la surface et des enclaves remontées par les volcans cénozoiques : le rôle des intrusions mafiques basicrustales dans la croûte inférieure ; Thèse d'Etat.
- Ludwig K.R., 1999, User's manual for Isoplot / Ex Version 2.02. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center, Berkeley, CA, USA, Spec. Pub. No. 1a, p. 43.
- Ozerov, K., 1945, Form of Corundum crystals as depend upon chemical composition of medium; Dolkadi Akademii Nauk SSSR, v.XLVII (1), pp. 49-52.
- Marchand J., Bouiller R., Cornen G. and Burg J.P., 1989, Carte géologique de la France (1/50000), feuille Langeac (790) ; BRGM.
- Mergoil J., Boivin P., Bles J.L., Cantagrel J.M. and Turland M., 1993, Le Velay. Son volcanisme et les formations associées. Notice de la carte à 1/100000 ; Géologie de la France, n°3.
- Moon A.R., Phillips R., 1994, Defect Clustering and color in Fe, Ti : α-Al2O3 ; J. Am. Ceral. Soc, vol 77, n°2, pp. 356-367.
- Muhlmeister S., Fritsch E., Shigley J.E., Devouard B., Laurs B.M., 1998, Separating Natural and synthetic rubies on the basis of trace element chemistry.
- Mychaluk K., 1995, The Yogo sapphire deposit. Gems and Gemology, vol. 31, pp. 28-41.
- Paquette J.L. and Pin C., 2001, A new extraction chromatography method for precise U Pb zircon geochronology ; Chemical Geology, n°176, pp. 311 319.
- Parkinson J., 1947, Outlines of the Mtito Andei Tsavo area, Kenya colony ; Geol. Surv. Kenya Rep., vol 13.
- Pin C., 1979, Géochronologie U Pb et microtectonique des séries métamorphiques anté stéphaniennes de l'Aubrac et de la région de Marvejols (Massif Central) Annexe : méthodologie ; diplôme de thèse, Languedoc.
- Rochault J., 2002, Pétrographie des saphirs du Massif Central : L'exemple du Sioulot ; Mémoire de Maîtrise, Travail d'Etude et de Recherche, Université de Clermont Ferrand, France.
- Ruffault P. (2002) Les saphirs de Houai-Sai (Nord Laos) Gemmologie et géochimie des éléments traces par ICPMS à ablation laser. Diplôme d'Université de Gemmologie, Université de Nantes, Nantes, France.

- Schärer U., 1984, The effect of initial (super 230) Th disequilibrium on young U Pb ages ; the Makalu case, Himalaya ; Earth and Planetary Sciences Letters, vol. 67, n°2, pp. 191-204.
- Schwarz D., Petsch E.J., Kanis J., 1996, Sapphires from the Andranondadambo region, Madagascar; Gems Gemol., vol. 32, pp. 80-99.
- Seifert A., Hyrsl J., 1999 ; Sapphire and garnet from Kalalani, Tanga Province, Tanzania ; Gems and Gemology, vol 35, pp. 108-120.
- Sharp Z.D., 1990. A laser-based microanalytical method for the in situ determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. Geochim. Cosmochim. Acta 54, pp 1353-1357.
- Simonet C., 1997, Géologie des gisements de saphirs ; Diplôme d'Université de Gemmologie, Nantes, France.
- Simonet C., 2000, Géologie des gisements de saphirs et de rubis. L'exemple de la John Saul Ruby Mine, Mangare, Kenya ; Diplôme de thèse, Université de Nantes.
- Silva K., Siriwardena C., 1988, Geology and the origin of the corundum bearing skarn at Bakamuna, Sri Lanka ; Mineral. Dep., vol 23, pp. 186-190.
- Smith C.P., Kammerling R.C., Keller A.S., Peretti A., Scarratt K.V., Khoa N.D., Repetto S., 1995, Sapphires from southern Vietnam ; Gems Gemol., vol. 31, pp. 168-186.
- Solesbury F., 1967, Gem corundum pegmatites in NE Tanganyika ; Econ. Geol., vol 62, pp. 983-991.
- Sorensen, H., 1974, The Alkaline Rocks ; éd. Sorensen, Wiley Interscience Publication, London, New York, Sydney, Toronto.
- Sutherland F.L., 1996, Alkaline rocks and gemstones, Australia : a review and synthesis. In Sutherland FL, The Nicholas Rock symposium : alkaline rocks and their associated mineralisation. Aust. J. Earth Sci, vol. 43, pp. 323-343.
- Sutherland F.L., Hoskin P.W.O., Mark Fanning C., Coenraads R.R., 1998a, Models of corundum origin from alkali basaltic terrains : a reappraisal ; Contrib. Mineral. Petrol., vol. 133, pp. 356-372.
- Sutherland F.L., Schwarz D., Jobbins E.A., Coenraads R.R., Webb G., 1998b ; Distinctive gem corundum suites from dircrete basalt fiels : a comparative study of Barringtlon, Australia, and West Pailin, Cambodia, gemfields.
- Sutherland F.L., Bosshart G., Fanning C.M., Hoskin PWO, Coenraads R.R., 2002, Sapphire crystallization, age and origin, Ban Huai Sai, Laos : age based on zircon inclusion ; J. Asian Earth Sc., vol.20, pp. 841-849.
- Townsend M.G., 1968, Visible charge transfer band in blue sapphire, Solid State Communications, vol. 6, pp. 81-83.
- Upton B., Aspen P. and Chapman N., 1983, The upper mantle and deep crust beneath the British Isles : evidence from inclusions en volcanic rocks ; Journal of the Geological Society of London, vol. 140, pp. 105-121.
- Upton B. G. J., Hinton R. W., Aspen P., Finch A. and Valley J. W., 1998 ; Megacrysts and associated xenoliths : evidence for migration of geochemically enriched melts in the Upper Mantle beneath Scotland ; J. Petrol., vol. 40, n°6.
- Valley J.W., Taylor H.P., O'Neil Jr & J., Stable isotopes in high temperature geological processes ; Reviews in Min.& Geochem., vol. 13.
- Valley J.W., Kitchen N, Kohn M. J., Niendorf C. R. and Spicuzza M. J., 1995, UWG-2, a garnet standard for oxygen isotope ratios : strategies for high precision and accuracy with laser heating, Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 59, n° 24, pp. 5223-5231.
- Valley J.W., Cole D., 2001, Stable isotope geochemistry ; Reviews in Min. & Geochem., vol. 43.

- Vichit P., 1992, Gemstones in Thailand ; In : Pianchareon C, Suppl. Vol. Proc. Nat. Conf. Geol. Resour. Thailand. Dept Mineral Resour, Bangkok, pp. 124-150.
- Wells A., 1956, Corundum from Ceylan ; Geol. Mag., vol 93, pp. 25-31.
- Wise M.A., 2002, Chemical aspects of cassiterite : Yellowknife pegmatite field, Northwest Territories, Canada ; Journal of Pegmatology, vol. 1, n° 1.
- Yui T-F, Zaw K. and Limtrakun P., 2002 ; Oxygen isotope composition of the Denchai sapphire, Thailand : a clue to its enigmatic origin, Lithos 927 pp1-9.





Annexe 1 : Carte du Dôme trachytique de Menoyre

Extrait de la carte géologique au 1/50000 de Riom-es-Montagne.



Annexe 2 : Carte du Mont Coupet

Extrait de la carte géologique au 1/50000 de Langeac



Annexe 3 : Cristallographie des saphirs du Mont Coupet

Quelques habitus des saphirs du Mont Coupet, d'après Lacroix (1962): <u>a : Cristal strié</u> <u>b : Cristal en isoscèloèdre</u> <u>c : Cristal à empilement d'individus à développement inégal</u> <u>d : Cristal hémimorphe</u> <u>e : Cristal à base hexagonale avec des marches en escalier traingulaires.</u>



Annexe 4 : Carte du Sioulot

Extrait de la carte géologique de Bourg Lastic au 1/50000

Annexe 5 : Méthode de séparation des minéraux.

Afin de séparer les saphirs de leur gangue d'anorthoclasite, l'enclave a été broyée, puis tamisée. Les différentes fractions ont été récupérées. Seuls les saphirs de granulométrie supérieure à 0,315mm ont été séparés. Une séparation manuelle a été effectuée sur les grains supérieurs à 1mm ; pour les grains compris entre 0,315 mm, une séparation par liqueur de densité a tout d'abord été menée, avec du diiodométhane afin de ne prendre en compte que les minéraux de densités supérieures à 3,3. Puis ces derniers minéraux ont été passés dans le un séparateur magnétique Frantz. Pour terminer, une séparation manuelle a été effectuée sur chacune des trois fractions d'enclaves.

Annexe 6 : Le Microscope Electronique à Balayage

Le microscope électronique à balayage permet de recueillir plusieurs types d'information grâce à des interactions obtenues par balayage de l'échantillon par un faisceau d'électrons. Les interactions qui nous intéressent sont l'émission sous le faisceau d'électrons rétrodiffusés, d'électrons secondaires, les photons visibles, et les photons X.



L'image obtenue grâce aux électrons rétrodiffusés (BEI) donne le contraste de composition de l'échantillon, car le rendement d'émission de ces électrons est proportionnel à racine de Z (numéro atomique). Plus le minéral est clair, plus la masse atomique de l'objet est élevée, et vice-versa.

L'image en électrons secondaires (SEI) donne la topographie de l'échantillon, car le rendement d'émission de ces électrons est fonction de l'angle entre le rayon incident et la surface analysée.

Les photons X sont caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. Le détecteur nécessaire à leur analyse est un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectrometry), c'est-à-dire que les photons sont recueillis et classés suivant leur énergie.

La cathodoluminescence est la lumière (photon visible) qu'émet un cristal soumis au bombardement d'électrons. Elle résulte de l'excitation de certains éléments traces présents dans le cristal ou de défauts : certains éléments activent la cathodoluminescence comme le manganèse, le cuivre, les terres rares, alors que d'autres l'inhibent, comme le fer.

Le principe du fonctionnement du MEB est le suivant : le canon a électrons permet de produire les électrons primaires, et est composé d'un filament en tungstène chauffé à environ

2700°K et placé à haute tension. Ce filament est entouré d'un cylindre, le wenhelt (sous lequel se trouve l'anode) qui sert à régler l'intensité du faisceau électronique. Les électrons sont ensuite accélérés vers l'anode. La colonne électronique sert à focaliser le faisceau en un spot ponctuel à l'aide de lentilles électromagnétique. A chaque type d'électrons à analyser, correspond un détecteur (détecteur d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, EDS, détecteur de cathodoluminescence).



Annexe 7 : Préparation des échantillons pour les analyses

Afin à la fois de pouvoir observer et éventuellement analyser les saphirs, ceux-ci ont été préparés d'une façon particulière : tout d'abord, et pour chaque provenance, les saphirs ont été choisis un à un de manière à ne conserver que les échantillons les plus intéressants pour l'étude, c'est-à-dire ceux comportant le plus de renseignement possible, donc les minéraux les moins purs, avec beaucoup d'inclusions. Cette première phase a été effectuée sous une loupe binoculaire. Ensuite, les échantillons retenus ont été englobés dans de la résine à l'intérieur d'un plot de forme circulaire et de diamètre 25 mm, afin de faciliter leur polissage, mais aussi de pouvoir s'adonner à de futures analyses pour lesquelles un tel support et/ou un polissage des échantillons est nécessaire. Chaque saphir a été placé de telle sorte à ce qu'une face plane (la face basale ou le barillet) soit mise parallèlement à la surface de polissage. Suivant la grosseur des saphirs chaque plot ainsi obtenu peut comporter de 2 à 35 saphirs. Seize plots, soit un total de 236 saphirs ont été montés de la sorte pour les provenances du Dôme de Menoyre et du Mont Coupet, ainsi que les 5 plots soit 43 saphirs du Sioulot préparés en 2002 par J. Rochault.

La résine dans laquelle les saphirs sont montés est un mélange de résine Epofix, et de fixateur Spécifix dans les teneurs suivantes : 5,2 mL de résine pour 1 mL de fixateur. 24 heures d'attente sont nécessaires à un durcissement total de la résine.

Les plots sont ensuite tout d'abord polis à la main sur des tapis de Carbure de Silicium, avec une granolumétrie de plus en plus fine. Il est nécessaire ici de rappeler que le corindon a pour dureté 9 sur l'échelle de Mohs et que le carbure de silicium a une dureté juste supérieure à 9, d'où la complexité du polissage : beaucoup de temps à été nécessaire à cette phase, mais aussi beaucoup de tapis ! La dernière phase du polissage a été effectuée avec une polisseuse et des tapis diamantés (dureté 10 pour le diamant). Une fois encore, un temps plus important qu'un polissage standard a été nécessaire au bon polissage : 20 min au 6 μ m (généralement 10 min), 20 min au 3 μ m (généralement 10 min) et 10 min au ¹/₄ de μ m (généralement 5 min).

Les plots de saphirs ainsi obtenus sont alors près pour l'observation.

Annexe 8 : La Microsonde électronique

Le principe de base du fonctionnement de la microsonde est la mesure du rayonnement X provoqué par un faisceau d'électrons. Il existe une relation entre l'intensité du rayonnement X et la concentration qui permet, en mesurant l'intensité des raies caractéristiques de quantifier l'échantillon, en les comparant à un standard. L'analyse se fait sur un volume d'échantillon d'environ 1 micron cube.

La microsonde se compose principalement d'un canon à électrons, d'une colonne électronique, d'un dispositif interne de balayage du faisceau électronique, et de détecteurs pour le rayonnement X (cf. figure X). Les photons X sont recueillis et classés selon leur longueur d'onde (détecteur WDS), c'est ce qui diffère du fonctionnement du MEB.



Annexe 9 : La spectrométrie Raman

Principe de l'effet Raman : l'effet Raman est un effet particulier de diffusion de la lumière. Il existe une composante de diffusion élastique, de même longueur d'onde que le faisceau de lumière incident qui est la diffusion Rayleigh, mais aussi une composante de diffusion inélastique qui est la diffusion Raman. Dans la diffusion Rayleigh, photon incident et diffusé ont la même énergie. Dans l'effet Raman, le photon diffusé est à plus faible énergie (Raman stockes), ou à plus grande énergie (Raman anti-stockes), suivant le fait que ce soit le photon incident qui a cédé de l'énergie à la molécule au repos, ou que ce soit la molécule dans un état excité qui a cédé de l'énergie au photon incident, respectivement. Le photon se retrouve alors sur un autre niveau vibrationnel que celui de départ, c'est ce changement de fréquence qua constitue l'effet Raman. Il est de très faible intensité, de l'ordre de la millionième partie de la lumière diffusée.

Le spectre du rayonnement diffusé est constitué par un ensemble de raies. Les fréquences des raies Raman (exprimées en nombre d'onde, cm⁻¹), sont rapportées à la raie excitatrice prise comme origine. Ces valeurs dépendent des atomes mis en jeu, des distances interatomiques, des structures cristallines... Le spectre Raman est une empreinte vibrationnelle du composé qui permet son identification au niveau moléculaire et parfois cristallin.

Instrumentation : pour qu'il y ait diffusion, il faut tout d'abord que l'échantillon puisse laisser passer la lumière. La lumière excitatrice est un laser (source monochromatique) qui est pointé sur la zone à analyser. Celle-ci est alors excitée, et la lumière produite est alors recueillie par un capteur et acheminée vers un système de dispersion et de détection. Les données sont ensuite traitées informatiquement afin d'obtenir le spectre.

Dans cette étude, l'effet Raman a permis la détermination de phases qui ne pouvaient être mises à l'affleurement, comme les phases fluides.

Analyses %	Na ₂ O	MgO	FeO	MnO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₂	Cl	Total	Classification IUGS
Menoyre F2DLR 1	3,91	0,04	0,29	0,22	6,46	0,00	0,04	72,14	14,34	0,00	0,00	0,31	97,81	Rhyolite très riche en K
Menoyre F2DLR 2	3,98	0,01	0,26	0,07	6,46	0,02	0,10	72,78	14,80	0,03	0,00	0,31	98,86	Rhyolite très riche en K
Menoyre EM 1	5,34	0,02	0,35	0,06	5,25	0,10	0,06	65,02	22,00	0,00	0,01	0,21	98,47	Trachyte
Menoyre EM 2	5,56	0,04	0,17	0,32	5,25	0,11	0,09	65,01	21,91	0,00	0,00	0,22	98,73	Trachyte
Mont Coupet 1	4,93	0,17	2,70	0,21	6,00	0,23	0,59	60,74	19,74	0,08	0,00	0,22	95,65	K- Trachyte
Mont Coupet 2	4,56	0,17	2,74	0,33	5,95	0,22	0,59	63,44	20,24	0,07	0,00	0,22	98,57	K- Trachyte
Mont Coupet 3	4,75	0,18	1,84	0,29	6,23	0,16	0,28	64,97	19,49	0,04	0,00	0,18	98,45	K- Trachyte
Mont Coupet 4	4,59	0,12	2,24	0,17	6,12	0,15	0,33	64,95	19,74	0,06	0,00	0,18	98,71	K- Trachyte
Mont Coupet 5	4,09	0,16	2,61	0,36	6,10	0,21	0,37	63,80	19,63	0,04	0,00	0,21	97,66	K- Trachyte
Mont Coupet 6	5,13	0,18	2,40	0,32	6,26	0,09	0,62	64,01	19,43	0,05	0,00	0,20	98,75	K- Trachyte

Annexe 10 : Résultat complet des analyses quantitatives des inclusions vitreuses.

 Tableau 1 : Analyses des inclusions vitreuses dans les saphirs du Dôme de Menoyre (pour les enclaves

 F2DLR et EM) et du Mont Coupet, ce travail.

Analyse %	Na ₂ 0	MgO	FeO	MnO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P_2O_5	SO ₂	SO ₃	Cl	Total	Nom IUSGS
Sioulot 1	5,60	0,03	0,16	0,16	5,57	0,35	0,15	57,84	21,59	0,09	0,03	0,04	0,24	91,77	Trachyte
Sioulot 2	5,72	0,00	0,11	0,00	5,65	0,35	0,19	58,1	21,34	0,04	0,04	0,05	0,26	91,77	Trachyte
Sioulot 3	5,97	0,04	0,38	0,23	5,57	0,33	0,21	57,45	21,85	0,12	0,02	0,02	0,25	92,39	Trachyte
Sioulot 4	7,35	0,03	0,26	0,00	5,54	0,36	0,19	56,42	20,9	0,12	0,04	0,04	0,21	91,36	Phonolite
Sioulot 5	7,32	0,00	0,25	0,04	5,44	0,33	0,18	56,97	20,88	0,05	0,01	0,01	0,23	91,68	Trachyte
Sioulot 6	7,08	0,01	0,31	0,07	5,07	0,31	0,16	57,36	21,08	0,11	0,04	0,05	0,23	90,66	Trachyte
Sioulot 7	5,58	0,02	0,16	0,14	5,58	0,24	0,18	57,36	21,08	0,10	0,06	0,07	0,23	90,66	K- Trachyte
Sioulot 8	7,83	0,01	0,03	0,13	4,59	0,33	0,20	57,04	21,32	0,12	0,02	0,03	0,26	91,32	Trachyte

Tableau 2 : Analyses des inclusions vitreuses des saphirs du Sioulot, d'après Rochault (2002)

Annexe 11 : Spectre Raman d'une inclusion vitreuse dans les saphirs du Mont Coupet.



Annexe 12 : Spectre Raman d'inclusions fluides



<u>Spectre Raman d'une inclusion à CO_2 dans un saphir : S pour raies caractéristique des saphirs, CO2</u> pour raies caractéristiques du CO_2 (à 1285 et 1389 cm⁻¹)



 $\frac{1327 \text{ et } \text{NO}_2 \text{ ; s pour rares significatives des saphirs ; rares de N}{1327 \text{ et } 754 \text{ cm}^{-1} \text{ ; rare de H}_2\text{O} \text{ à } 1599 \text{ cm}^{-1}}$

Annexe 13 : LA - ICPMS

LA-ICPMS : Laser Abaltion Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.

Le but de cet appareil est de déterminer de déterminer de façon ponctuelle des concentrations en éléments trace, avec une limite de détection de la ppm. Le LA-ICPMS combine une ablation par un faisceau laser, une torche à plasma d'argon et un spectromètre de masse. Les principales caractéristiques sont réunies dans le tableau suivant.

Marque	Fisons instruments					
Туре	Nd : YAG					
Longueur d'onde du Laser	266 nm (UV)					
Fréquence d'impulsion	6 Hz					
Taille des cratères	Environ 50 μm					
Conditions analytiques	120 sec d'ablation (dont 20 pour le bruit de fond).					
Gaz vecteur	Argon et Hélium					

Tableau récapitulatif des différentes caractéristiques du LA-ICPMS

Il est possible de décrire l'appareil par 5 composants principaux qui vont être exposés ci-après : les cellules d'ablation, la torche à plasma, l'interface et le système de focalisation, le filtre de masse quadripolaire et le détecteur.

Les échantillons à analyser qui sont montés sous forme de plot dans de la résine sont placés dans un porte – échantillon dans la cellule d'ablation. Le faisceau du laser est focalisé à la surface de l'échantillon à l'endroit à analyser, repéré par un microscope installé au dessus de la cellule. Ce faisceau va produire une ablation de l'échantillon générant un aérosol qui va être emporté par un flux d'hélium qui traverse en permanence la cellule.

La torche à plasma : le plasma (ou générateur d'ions) est généré par un champ magnétique induit par une bobine traversée par un courant alternatif de haute fréquence. A

l'intérieur du plasma qui se trouve être à haute température (6000 à 10000 K), les particules vont être atomisées et ionisées, et ce sont les particules sous cette forme qui vont être conduites vers le spectromètre de masse.

L'interface permet de transférer un échantillon du plasma d'ions vers une chambre sous vide où les ions sont ensuite focalisés par le système de focalisation. L'interface est constituée de deux cônes successifs en nickel munis d'un orifice central dont le diamètre décroît. Les ions traversent les cônes à des vitesses supersoniques. La fonction du premier cône (échantillonneur) est d'extraire les ions du plasma, et celle du deuxième (écrémeur) est de sélectionner juste le centre du jet d'ions. Derrière ces cônes se trouve un jeu de lentilles permettant de focaliser les ions sous la forme d'un faisceau.

Le faisceau arrive ensuite au quadripôle qui est constitué de quatre barreaux métalliques parallèles. Un champ électrique est créé en appliquant des tensions à la fois continues et alternatives aux barreaux. Le filtre de masse ainsi créé sépare les ions selon leur rapport masse / charge.

Après séparation, les ions sont détectés selon leur espèce et comptés par un électro – multiplicateur. Le courant ionique issu du multiplicateur est converti en impulsions.

Afin de calibrer l'appareil, une suite de standards est utilisée : le standard BCR (verre : Basalt of Colombian River) de composition connue, et le NIST 612 (National Institutes of Standards and Technology, n° 612) qui est un verre avec tous les éléments à une concentration de 40 ppm. De plus, les échantillons à analyser ont été au préalable analysés à la microsonde afin d'avoir une référence sur les teneurs en éléments trace analysés. Les valeurs obtenues à l'AL – ICPMS sont donc ensuite normalisées à un élément trace toujours présent dans les saphirs des trois gisements à la microsonde soit Fe.

						Sioulot					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Fe	5876,5	5876,5	4259,7	4259,7	7843,1	7843,1	9055,7	9055,7	7648,7	7648,7	5270,2
Cr	287,5	363,1	141,5	158,5	322,5	331,7	570,8	527,7	402,7	439,9	365,5
Mg	156,45	177,2	94,9	159	148,2	153,8	145,05	160,55	113,05	92,95	68,7
Ga	123,25	122,3	90,4	75,55	103,25	93,95	110,85	109,6	92,2	95,35	114,1
Ti	64,9	78,5	47,5	71,1	171,4	175,4	103,1	115,5	89,2	68,5	22,2
V	97,2	106,5	68,4	75	60,1	59,3	63,6	62,3	54,5	51,6	53,4
Ca	22,5	20,6	<12,4	<8,3	18,8	<12,2	<14,5	<12,2	<10,1	<13,1	19
Mn	1,5	1,6	<0,2	<0,14	<0,19	1,2	1,4	1,4	1	1	0,6
Та	5,6	6,4	0,059	8,4	11,1	8,2	8,4	19,9	4,3	1,1	<0,004
Nb	5,1	6,2	0,072	12,2	8,9	2,8	5,1	14,3	2,6	0,44	0,015
Th	0,11	0,12	<0,005	0,16	4,5	0,08	0,18	0,52	0,07	0,024	<0,008
La	0,012	0,015	<0,003	0,022	0,9	0,008	0,011	0,051	0,014	<0,003	<0,004
Ce	0,021	0,022	<0,003	0,041	2,6	0,028	0,066	0,17	0,08	0,014	<0,004
Zr	<0,010	0,016	<0,007	0,021	0,17	0,02	0,013	0,031	0,01	0,01	<0,008
Be	<0,9	1,8	<0,8	1,2	1,1	<0,8	<1,0	1,3	<0,7	0,6	<0,7
Co	0,1	<0,06	<0,04	0,07	0,12	0,09	0,06	0,09	<0,04	0,05	<0,05
Pb	<0,17	<0,18	<0,15	0,15	0,18	0,17	<0,17	<0,14	< 0,12	< 0,15	<0,16
Rb	<0,027	<0,03	<0,023	<0,015	0,16	<0,021	0,026	<0,022	<0,020	<0,023	< 0,024
Sr	<0,008	<0,011	<0,007	<0,005	0,15	0,011	<0,011	<0,008	0,008	<0,008	<0,009
Y	0,005	<0,005	<0,004	<0,005	0,052	<0,008	0,008	<0,007	0,005	<0,007	<0,007
Gd	<0,015	<0,018	<0,008	<0,012	0,028	<0,017	<0,014	<0,019	<0,015	<0,018	<0,009
Yb	<0,008	<0,013	<0,010	<0,007	0,006	<0,009	0,005	< 0,012	<0,007	0,005	< 0,012

Annexe 14 : Résultats complets des analyses au LA – ICPMS.

	Sioulot						Coupet		Menoyre			
	12	13	14	15	16	1	2	3	1	2	3	4
Fe	4827,1	4827,1	5270,2	5246,9	5246,9	3249,2	1616,8	3342,4	4811,6	7011,3	8161,8	7602,1
Cr	276,9	262,6	364,4	72,9	123,7	<1,5	228,6	<3,1	<1,2	<1,7	<1,3	<1,8
Mg	74,95	71,4	73,65	84,05	82,7	10,55	41,6	43,1	6,2	3,95	8,85	4,7
Ga	70,75	66,85	76,55	57,25	59,25	147,5	111,65	103,05	369,05	154,05	210,15	183,65
Ti	18,7	17,6	19,7	26,7	24	14,7	26,7	23,8	16,6	12,1	8	20,4
V	43,2	42,7	45,5	30,8	33,4	14,9	42,7	32,8	46,8	2,2	3,5	3,7
Ca	<12,4	<10,4	<14,1	13,2	<12,1	14,8	21,6	<30,6	16,2	<16,7	<13,6	<18,3
Mn	0,6	0,6	0,62	0,59	0,56	<0,19	<0,27	2,3	<0,16	1,8	2,2	1,1
Та	0,008	<0,004	<0,006	0,003	0,004	< 0,005	0,006	2,1	0,13	0,07	0,047	<0,008
Nb	<0,008	<0,008	<0,010	<0,008	<0,008	< 0,012	<0,019	4,3	0,021	0,13	0,12	< 0,014
Th	<0,007	< 0,005	<0,007	0,0028	< 0,005	<0,007	0,003	0,09	<0,005	0,015	<0,006	<0,010
La	< 0,004	<0,003	< 0,005	<0,004	< 0,004	<0,006	<0,006	0,024	<0,003	<0,007	<0,004	<0,006
Ce	0,004	<0,0023	<0,003	0,0027	<0,003	<0,003	< 0,005	0,057	0,003	<0,004	< 0,003	<0,004
Zr	<0,009	< 0,007	<0,008	<0,008	<0,007	<0,010	<0,015	0,12	<0,008	0,018	<0,010	<0,016
Be	<0,7	<0,8	<1,0	<0,7	<0,9	<1,1	<1,2	<1,9	<0,8	<0,9	<0,9	1,2
Co	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,06	<0,06	<0,10	<0,14	<0,06	<0,08	<0,07	<0,09
Pb	<0,16	<0,13	<0,18	<0,14	<0,15	<0,17	0,3	<0,4	<0,14	<0,19	0,18	<0,21
Rb	< 0,024	<0,021	<0,03	< 0,021	< 0,022	<0,03	<0,04	<0,06	< 0,024	0,04	< 0,026	<0,03
Sr	<0,009	<0,006	<0,009	<0,007	<0,007	<0,011	<0,016	< 0,023	<0,008	<0,011	<0,008	< 0,013
Y	<0,007	<0,006	<0,007	<0,006	<0,008	<0,009	<0,010	<0,020	<0,006	<0,009	<0,007	< 0,012
Gd	<0,018	0,01	<0,027	<0,018	0,01	< 0,022	<0,03	0,024	<0,014	<0,018	0,02	<0,04
Yb	<0,011	<0,012	<0,009	0,007	<0,005	<0,011	<0,018	0,011	<0,009	<0,007	<0,010	<0,017

<u>Tableau X : Analyses des éléments traces des saphirs du Sioulot, du Mont Coupet et du Dôme de</u> <u>Menoyre, par LA – ICPMS, en ppm</u>.

Annexe 15 : Les isotopes de l'oxygène

La séparation des isotopes de l'oxygène.

La séparation des isotopes de l'oxygène sur les saphirs et les zircons s'est effectuée par fluorination laser. Les échantillons de saphirs et de zircons ont été choisis entre 1,5 et 3mg et placés sur un porte échantillon cranté en nickel (le nickel est utilisé parce qu'il est relativement inerte vis-à-vis des agents de fluorination). Le standard utilisé lors de l'expérience est le grenat UWG-2 (Valley et al., 1995).

A St Etienne, le laser utilisé est un laser à CO_2 . Il émet une radiation à 10,6µm qui peut être absorbée par tous les minéraux. Le chauffage du laser est utilisé en association avec du BrF₅ pour produire de l'oxygène sous forme de gaz à partir des saphirs, en détruisant le réseau cristallographique.

Après l'insertion des échantillons dans la chambre, le système est mis sous vide, puis le BrF_5 est mis à une pression de 0,2 à 0,6 bar afin de permettre une pré-fluorination des échantillons. Cette procédure qui est effectuée à température ambiante pendant plusieurs heures sert à retirer tout trace de H₂O adsorbé par la chambre et les échantillons.

Le blanc de la chambre est obtenu en collectant les gaz libérés quand le BrF_5 est présent dans le système.

Après la pré-fluorination, le BrF5 rentre dans la chambre. Un laser He –Ne est ensuite utilisé pour localiser la zone de tir sur les échantillons. Le premier échantillon localisé est ensuite chauffé jusqu'à destruction totale. Le BrF5 en excès qui n'a pas réagi est ôté du système par cryogénie (à la température de l'azote liquide). L'oxygène est alors purifié, processus accompli en utilisant une pompe à diffusion de mercure.

L'oxygène est par la suite converti en CO2 par réaction avec le graphite chauffé, et stocké dans un tube en verre.

La spectrométrie de masse à source de gaz.

Les tubes de verre sont placés tour à tour dans le spectromètre, puis le tube est cassé pour libérer le gaz.

Les échantillons de gaz sont introduits à l'intérieur de la source d'impacts d'électrons, et ionisés par collision avec un faisceau d'électrons. Ce faisceau est créé par une émission thermo-ionique à partir d'un filament. Les électrons émis depuis le filament sont accélérés à travers la chambre d'ionisation. Un transfert suffisant d'énergie se produit pour briser une fraction des espèces moléculaires en fragments ioniques. Une fois que les ions sont sortis de la chambre d'ionisation, ils sont accélérés par un potentiel de plusieurs kV.

L'échantillon de gaz est introduit en continu à travers la source d'impact d'électrons (mode dynamique). Une petite fraction du gaz devient ionisée, le reste est évacué par le système de vide. L'introduction d'échantillon de manière dynamique est utilisée avec une valve d'échange qui permet la mesure alternative de l'échantillon et du gaz de référence, pour corriger principalement du fractionnement. Le gaz qui n'est pas analysé est purgé afin de prévenir des fractionnements isotopiques différentiels.

Le spectromètre utilisé est un Micromass Isoprime dual inlet.

Annexe 16 : Datation du Mont Coupet par la méthode U-Pb

Fiche technique de la datation U – Pb.

<u>Le géochronomètre U – Pb.</u>

Ce géochronomètre est un radiochronomètre, c'est-à-dire que c'est la désintégration radioactive de l'uranium en plomb ($^{235}U \rightarrow ^{207}Pb$ et $^{238}U \rightarrow ^{206}Pb$) qui permet la datation. Les relations entre la désintégration de l'atome père en l'atome fils s'écrivent comme suit :

 ${}^{207}\text{Pb}_{rad} = {}^{235}\text{U} \ (e^{\lambda 235 \ \text{U.t}} - 1) \quad ; \lambda = 9,8485.10^{-10} \ \text{an}^{-1} \ ; \text{ période } T = 704 \ \text{Ma}$ ${}^{206}\text{Pb}_{rad} = {}^{238}\text{U} \ (e^{\lambda 238 \ \text{U.t}} - 1) \quad ; \lambda = 1,55125.10\text{-}10 \ \text{an}\text{-}1 \ ; \text{ période } T = 4465 \ \text{Ma}$

 λ représente la constante de désintégration nucléaire et t l'âge en années.

En combinant ces deux méthodes, il s'en ajoute une troisième qui donne un âge $\frac{207}{Pb}$ » puisque le rapport $\frac{235}{U}$ est constant (sauf pour des cas rarissimes).

Quand les âges obtenus par ces trois méthodes concordent, il est possible de les reporter sur un diagramme ${}^{206}\text{Pb}/{}^{238}\text{U}$ vs ${}^{207}\text{Pb}/{}^{235}\text{U}$ où une courbe des âges est définie, c'est la courbe Concordia ; c'est le cas du Mont Coupet.

Parfois les trois âges ne concordent pas et sont en discordance par rapport à la Concordia. Ce phénomène s'explique par une réouverture du système à un moment donné à la suite d'évènements thermiques, qui se traduit par une perte en Pb radiogénique. A ce moment là, il faut tracer une régression linéaire passant par les points analytiques pour calculer l'âge (ou les âges) U-Pb.

La mesure des isotopes du plomb et de l'uranium

Pour mesurer les isotopes du plomb et de l'uranium, il faut tout d'abord purifier ces deux éléments à partir du zircon, puis mesurer leur rapport isotopique avec un spectromètre de masse à thermo – ionisation. Ce sont ces deux étapes qui vont être détaillées ci-après.

Méthode de séparation de l'uranium et du plomb dans les zircons.

- Préparation à la séparation

Les zircons du Mont Coupet qui ont été fournis mesurent entre deux et sept millimètres. D'après les études précédentes, le Mont Coupet est jeune, c'est-à-dire que seulement une très faible quantité de plomb a été produite par désintégration de l'uranium puisque les constantes de désintégration de l'uranium sont très élevées. Il était impossible avant de savoir avant de pratiquer les analyses si les quantités de plomb radiogénique excéderaient le plomb de contamination (cf. le blanc de manip).

Le mode opérationnel utilisé lors de la séparation de l'uranium et du plomb est quasiment identique à celui suivi dans l'article de Paquette et Pin en 2001.

Les séparations chimiques ont été pratiquées dans un laboratoire spécifique équipé de hottes à flux laminaires.

- La dissolution

Deux zircons ont été choisis parmi les zircons fournis, de façon à ce qu'ils contiennent le moins d'inclusions possible susceptibles de perturber les résultats. Afin d'augmenter la cinétique de dissolution, les deux grains ont été broyés en poudre. Cette poudre a ensuite été nettoyée dans de l'HNO₃ à 7M chaud pour éliminer les possibles inclusion puis séchée dans de l'acétone. Il a été préparé à partir de cette poudre 5 échantillons à analyser. Chacune de ces 5 fractions a été pesée à l'aide d'une micro – balance, de précision + ou – 1 µg et de répétabilité + ou – 1 µg (MT5 Mettler), puis transférée dans une microcapsule en Téflon. Les 5 microcapsules ont été placées dans une bombe en Teflon PTFE de 120 mL, elle-même enfermée dans une jaquette en acier inoxydable (Model 4748, Parr Instrument, Moline, USA) afin de contenir la pression.

Puisque le but de l'analyse est de déterminer les concentrations en uranium et en plomb par la méthode de dilution des isotopes, un traceur ${}^{205}\text{Pb}/{}^{235}\text{U}$ a été ajouté dans les microcapsules, puis évaporé. 50 µL de HF à 29M a été ajouté à chacune des microcapsules, et 5 mL de cet acide a été ajouté dans la bombe PTFE. Cet assemblage a été fermé et mis à l'étuve pendant 60h dans un four à 230 à 240°C. Après ce laps de temps, quelques fragments résiduels de zircon ont été observés à la binoculaire. Les échantillons ont été replacés à l'étuve pendant 24 heures supplémentaires. Les échantillons ont ensuite été évaporés pour éliminer SiF₄ et les excès en HF. Pour terminer, les sels de fluorure ont été repris en HCl à 2,5M pendant une nuit à 180°C.

- La séparation chimique

Préalablement à la séparation, un pré-traitement des colonnes a été pratiqué afin d'enlever la plupart du plomb de contamination et également les autres éléments chimiques et notamment les composants organiques qui pourraient perturber l'ionisation du plomb ou causer des bruits de fond pendant l'analyse au spectromètre de masse à thermo-ionisation (TIMS). Il s'agit de remplir des colonnes avec 5μ L de résine de chromatographie d'extraction TRU.Spec – Sr.Spec en suspension dans du HNO₃ à 0,05 M, et de faire un rinçage répété avec HCl concentré (> 6M).

Puis les 5 échantillons ont été chargés individuellement dans la colonne ; les terres rares ne sont pas retenues en milieu HCl 2,5M, leur élimination est achevée par HCl à 0,6M. Le zirconium et le hafnium ont été retirés grâce à du HCl à 0,6M. Finalement, le plomb a été extrait à l'aide de $2x50\mu$ L de HCl à 8M, et l'uranium à l'aide de $2x50\mu$ L du mélange HCl à 0,25M et HF à 0,3M. Le plomb et l'uranium ont été collectés dans les microcapsules précédemment utilisées et lavées entre temps pour la dissolution. Avant l'évaporation de l'uranium et du plomb, quelques μ L de H₃PO₄ dilués sont ajoutés dans chaque microcapsule.

Les mesures par spectrométrie de masse

\rightarrow Dépôt de filament sur filaments de Rhénium.

Afin d'être mesurés par le TIMS, les échantillons d'uranium et de plomb précédemment extraits ont besoin d'être montés sur des filaments afin d'être chauffés. Le chargement a été effectué sous une loupe binoculaire, sur des filaments de rhénium lavés à l'acide et dégazés. L'échantillon est déposé dans un mélange de gel de silice et d'acide phosphorique. L'ensemble à chaud va constituer un verre qui permettra de réguler l'ionisation du plomb.

\rightarrow Le passage des échantillons au TIMS

Le spectromètre de masse à thermo-ionisation permet de mesurer des rapports isotopiques. Il se décompose en trois parties : un source d'ions, un analyseur de masse, et un détecteur.

* Les filaments préalablement préparés sont montés dans la source d'ions qui est placée sous ultra-vide (environ 10^{-8} mbar). En chauffant les filaments grâce à un courant de plusieurs Ampères (qui va donner des températures entre 1000 et 1800°C), le plomb et l'uranium vont se ioniser (sachant que le plomb se ionise à une température plus faible que l'uranium, c'est lui qui va être mesuré en premier). Une fois les ions produits, ils sont accélérés par un potentiel électrique (8kV), puis passent à travers une série de lentilles électrostatiques. Les charges qui sont sur ces lentilles servent à optimiser l'intensité du faisceau en l'accélérant et en le focalisant en X, Y et Z. Le faisceau va passer à travers la fente source (environ 1,5mm de large pour 1,5cm de long), va partir dans un tube et arriver à l'analyseur de masse.

* L'analyseur de masse permet à la fois de séparer les ions en fonction de leur rapport masse/charge et de refocaliser les ions vers la partie détection. C'est à dire qu'une particule plus lourde va se déplacer sur un rayon plus large qu'une particule légère, c'est-à-dire que les isotopes légers subissent une plus forte déflection de l'aimant.

* Les différents isotopes sont alors séparés et la mesure isotopique sur une masse s'effectue grâce à un détecteur, qui est essentiellement une cage de Faraday : les ions passent par la fente collectrice et vont taper dans cette cage en métal où ils sont neutralisés par des électrons. Le courant ionique est mesuré dans la cage de Faraday par la valeur du voltage développé à travers une résistance. Ce voltage est amplifié, converti en signal digital et envoyé à l'ordinateur qui gère ces signaux.

Dans le cas des échantillons du Mont Coupet, le signal étant trop faible pour être détectable sur les cages de Faraday, une autre méthode de détection a été utilisée, celle du multiplicateur d'électrons qui utilise un Daly. Les ions percutent une électrode chargée à 20kV qui produit des électrons secondaires. Ceux-ci rencontrent un scintillateur qui va produire des photons qui seront convertis en signal électrique. L'amplification du signal est d'un facteur 100.

Une fois les rapports isotopiques mesurés, l'âge est calculé grâce aux programmes Pb dat et Isoplot Ex (Ludwig, 1999). L'existence de déséquilibres radioactifs dans la chaîne de désintégration de l'uranium provoque un déficit de ²⁰⁶Pb dans le zircon, lui-même lié à un déficit de ²³⁰TH. Il est donc nécessaire de corriger le déficit de ²⁰⁶Pb afin d'obtenir des âges ²⁰⁶Pb/²³⁸U et ²⁰⁷Pb/²³⁵U concordants (Schärer, 1984). Comme la correction se réfère au fractionnement U/Th du magma, ce dernier paramètre est inconnu pour des zircons recueillis en bâtée, ce qui est le cas de ceux du Mont Coupet. La correction est donc effectuée par rapport à une moyenne des protolithes potentiels dans les laves du Velay. L'incertitude liée à la variabilité de ce paramètre est intégrée au calcul, et l'erreur sur l'âge en tient compte.

Abstract :

Sapphires of the French Massif Central are currently known as a mineralogical curiosity, but during the Middle Ages and the beginning of the 20th century, they were mined, cut, and sold around Europe. The common assumption was that these sapphires, of metamorphic origin, were taken from the base of the crust and were brought to the surface by magmas. But recent studies, in particular on the large Asian or Australian sapphires deposits, showed that certain sapphires could have a purely magmatic origin. Three sapphires deposits of the Massif Central were studied: sapphires in enclaves in trachytes of the Dôme of Menoyre (Cantal), sapphires of the Mont Coupet (Velay), associated to a basaltic magmatism, and alluvial sapphires of Sioulot (Puy de Dôme). The study of trace elements present in sapphires shows contents Ti, Ga, Fe and Cr, varying from one deposit to another. Theses values were replaced in the diagrams used in the literature to distinguish metamorphic and magmatic sapphires.

The study of inclusions in sapphires by optical and electronic microscopy, microanalysis EDS, WDS, and Raman spectrometry made it possible to identify in the three occurences (but in different proportions): 1) mineral oxide inclusions rich in the Fe, Ti (ilmenite, rutile, spinel), Nb (columbite, ilmenorutile), Y (yttriopyrochlores), of feldspars and zircons; 2) fluid inclusions mainly with CO_2 , or CO_2/H_2O ; 3) vitreous inclusions.

The presence of vitreous inclusions for the three studied deposits made it possible to highlight the magmatic origin. The liquids at the origin of their formation are of trachyte to phonolitic composition, enriched in incompatible elements suchs as Nb, Y, Ti, Th. The values of δ^{18} O measured on sapphires, close to 6 ‰, indicate a mantle origin for these magmas. They are interpreted in this study as highly evolved liquids, produced by a fractionation starting from basanitic magmas. A petrogenetic model is proposed for each three deposits.

Keywords: sapphires, French Massif Central, magmatic origin, mantle derived δ^{18} O, oxygen isotopes, trace elements; inclusion.