

## Caractérisation et étude des substitutions dans les minéraux du groupe des columbo-tantalites et des pyrochlores du granite de Beauvoir

D. Ohnenstetter\* et P. Piantone\*\*

Mots clés : Oxyde, Columbite, Tantalite, Pyrochlore, Granite, Granite Beauvoir, Donnée microsonde électronique, Substitution, Allier (Échassières).

### Résumé

Cette présentation propose une première compilation des données chimiques déjà obtenues par analyse à la microsonde sur les compositions des oxydes porteurs de tantale et de niobium dans la traversée verticale du granite sodo-lithique de Beauvoir réalisée par le sondage GPF Échassières 1.

Pour cette première étude qui se veut globale, 266 analyses de columbo-tantalites et 165 analyses de minéraux du groupe du pyrochlore ont été étudiées. Elle fait suite aux travaux faits par Kosakevitch (1976).

● **Les minéraux du groupe des columbo-tantalites** sont les principaux porteurs de Ta et Nb dans le système granitique de Beauvoir.

Leur habitus et leur gisement sont variables en fonction des faciès granitiques.

Dans les faciès profonds B<sub>2</sub>-B<sub>3</sub> elles sont de taille plurimicrométrique (10 à 20 μm), lamellaires, englobées dans les lépidolites, les apatites 1 et le cœur des topazes 1. Translucides à brunes, elles sont fréquemment zonées et montrent à leur périphérie ou dans leurs fractures des figures de résorption et remplacement par des termes plus tantalifères du groupe.

À l'interface, entre les faciès B<sub>2</sub>-B<sub>1</sub>, ces figures de résorption et remplacement envahissent complètement les cristaux leur donnant un aspect tacheté (patchy zoning).

Dans les faciès B<sub>1</sub> les mêmes habitus sont conservés, mais apparaissent en plus grand nombre des cristaux intergranulaires de plus grande taille, jusqu'à 0,8 mm, souvent opaques, caractère dû à la présence marquée du Fe dans ces minéraux. Ces cristaux montrent les mêmes zonations oscillatoires et les mêmes figures de résorption et de remplacement que dans les faciès profonds auxquelles viennent se surimposer, par un brutal enrichissement en fer, de nouvelles zonations.

Leurs relations avec les minéraux du groupe du pyrochlore sont complexes. Deux types d'observations ont pu être faits ; des columbo-tantalites remplacées par la microlite conformément au schéma proposé par Burt et London (1982), Cerny et al. (1985), mais aussi des microlites remplacés par des columbo-tantalites, ces cas de figures étant fréquents vers le sommet du sondage faciès B<sub>1</sub>.

Les variations chimiques (Ta, Nb, Fe, Mn) ponctuelles enregistrées pour ces minéraux les distribuent selon trois grandes tendances majeures donnant trois groupes (fig. 1) : le mieux représenté, le groupe des mangano-columbites, puis le groupe des mangano-tantalites et enfin le groupe des ferro-columbites. Lors des phénomènes de zonation un même grain pouvant évoluer d'un pôle à l'autre.

Hormis les deux substitutions majeures déjà connues entre Ta-Nb d'une part, site B, et Fe-Mn d'autre part, site A, la droite de pente 1 (fig. 2) obtenue entre l'écart à la stoechiométrie dans le site B et la somme W + Ti montre clairement la participation de ces deux éléments au site B et le fait qu'il soit complet. L'écart à la stoechiométrie qui affecte principalement le site A est provoqué probablement par une substitution couplée  $\square + 2W^{6+} \rightarrow (Mn, Fe)^{2+} + 2(Nb, Ta)^{5+}$  (Beddoe-Stephens et Forrey, 1981).

L'étude des variations chimiques des columbo-tantalites le long du sondage montre un net enrichissement en fer pour les minéraux du faciès B<sub>1</sub>, les points se déplaçant vers les faibles valeurs du paramètre M (Mn/Mn + Fe) (fig. 1), due à la zonation tardive riche en Fe. En outre, les nucléus des columbo-tantalites du faciès B<sub>1</sub> sont plus manganésifères que ceux des faciès B<sub>2</sub>-B<sub>3</sub>.

● **Les minéraux du groupe du pyrochlore :**

Leur présence est très variable en fonction des faciès mis à jour dans le système intrusif de Beauvoir : pratiquement absents dans les faciès profonds ils sont bien représentés dans le faciès B<sub>1</sub>. Ils se présentent sous forme de grains automorphes de taille plurimicrométrique à submillimétrique, intergranulaires, souvent entourés par un liseré de quartz, phosphates et phyllosilicates. Leur couleur est variable en fonction des échantillons, brune à jaune miel vers la base de B<sub>1</sub>, elle devient verdâtre à blanche vers le sommet, leur périphérie étant souvent poreuse, leur aspect est laiteux en bordure.

\* GIS « Métallogénie » BRGM/CNRS, la rue de la Férellerie, 46071 Orléans Cedex 02.

\*\* BRGM Dépt. DAM/DEX, BP 6009, 45060 Orléans Cedex.

\* Article publié in « Documents du BRGM », n° 124.

Les minéraux du groupe des pyrochlores sont les minéraux de Ta-Nb qui, dans le système intrusif de Beauvoir, montrent les plus fortes variations géochimiques. La stoechiométrie des éléments présents dans le site B montre qu'ils se situent en majorité dans le groupe des microlites avec quelques analyses avec un rapport Nb/Ta compris entre 0,5 et 0,65 dans le domaine du pyrochlore.

Les variations géochimiques mises à jour sont contrôlées d'une part par une substitution de  $\text{Ca}^{2+}$  par  $\text{U}^{4+}$  (fig. 3) qui entraîne des rééquilibres dans la maille du microlite que l'on peut schématiser par  ${}^{\text{A}}\text{Na}^{\text{A}}\text{Ca}^{\text{B}}(\text{Ta}, \text{Nb}) {}^{\text{Y}}\text{F}_2 \rightleftharpoons {}^{\text{A}}\text{U}^{\text{B}}\text{Sn}^{\text{Y}}\text{O}$  et d'autre part par des perturbations du site A (fig. 4) dues à la destabilisation de la structure du microlite (métamictisation p.p.) accompagnée par une forte perte en alcalins,  $\text{F}^-$  et par l'introduction d'ions de gros diamètres tel que  $\text{K}^+$ . Au cours de ces processus, la stoechiométrie du site B ne varie pas si ce n'est l'apparition d'un excès de cations entraîné par le départ de ceux du site A.

Les columbo-tantalites au même titre que les micas lithinifères enregistrent les variations en Fe et Mn observées le long du sondage. Le découplage du comportement de Ta Nb, Ta croissant plus vite que Nb, noté en géochimie globale dans le faciès B<sub>1</sub> peut être expliqué par le développement marqué du microlite dans ce faciès.

## Abstract

### *Characterization and study of substitutions in the minerals of the columbotantalite and pyrochlore group from the Beauvoir granite*

A preliminary compilation of chemical data obtained by microprobe analysis is presented in this paper. They bear on the compositions of tantalite and niobium-bearing oxides intersected vertically in the Na-lithic granite of Beauvoir by the GPF Échassières 1 drill hole.

This study, which is meant to be exhaustive, comprises 266 analyses of columbotantalite and 165 analyses of minerals from the pyrochlore group. It follows the works performed by Kosakevitch (1976).

**The minerals from the columbotantalite group** are the main hosts of Ta and Nb in the Beauvoir granite system. Their habit and deposit are different in the various granite facies.

In the deep B2-B3 facies they are from 10 to 20 microns in size, lamellar and enclosed in lepidolite, apatite 1 and the core of topaz 1. They are translucent to brown and commonly display zoning as well as resorption figures on their rim or in their fractures and replacement by the most tantaliferous members of the group.

The crystals are entirely invaded by resorption and replacement figures which give them a patchy zoning at the interface of facies B2-B1.

The same habits are preserved in facies B<sub>1</sub>; but larger intergranular crystals of up to 0.8 mm in size are more numerous. They are commonly opaque due to the presence of iron. The crystals show the same oscillatory zoning and the same resorption and replacement figures as those from the deepest facies on which are superimposed new zonings resulting from an abrupt enrichment in iron.

Their relationships with the minerals of the pyrochlore group are complex: columbotantalites are replaced by microlites as described by Burt and London (1982) and Cerny *et al.* (1985), and microlites are replaced by columbotantalites. Both phenomena are common towards the top of facies B<sub>1</sub>.

The chemical variations (Ta, Nb, F, Mn) observed in these minerals are indicative of three major trends that divide them into three groups: the most significant group consisting of manganocolumbite, the manganotantalite group and the ferrocolumbite group. During zoning processes a same mineral may evolve from one pole to the other.

Except from the two major substitutions already known between Ta-Nb on site B and Fe-Mn on site A, slope 1 (fig. 2) obtained from the deviation from the stoichiometry phase on site B and the sum of W + Ti clearly shows that these two elements are present on site B and that the latter is complete. The deviation from the stoichiometry phase that mainly affects site A is probably caused by a combined substitution  $\square + 2\text{W}^{6+} \rightleftharpoons (\text{Mn}, \text{Fe})^{2+} + 2(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+}$  (Beddoe, Stephens and Fortey, 1981).

The chemical variations of columbotantalite throughout the drill hole indicate that the minerals from facies B<sub>1</sub> are markedly enriched in iron. Indeed the B<sub>1</sub> points shift towards the low values of the M (Mn/Mn + Fe) (fig. 1) due to the late Fe-rich zoning. Moreover, the cores of columbotantalites of facies B<sub>1</sub> contain more manganese than those of facies B2-B3.

**The presence of the minerals of the pyrochlore group** is very variable in the facies identified in the Beauvoir intrusive system. They are practically absent in the deep facies but well represented in facies B<sub>1</sub>. They occur as euhedral intergranular grains, 10 microns to a few millimeters in size and are rimmed with quartz, phosphate and phyllosilicate. They are brown to light yellow towards the base of facies B<sub>1</sub>, greenish to white towards the top and their rim is commonly porous and milky-like.

The minerals of the pyrochlore group, Ta-Nb, exhibit the strongest geochemical variations in the Beauvoir intrusive system. The stoichiometry of the elements of site B shows that they mostly occur in the microlite group whereas a few analyses with a Nb/Ta ratio between 0.5 and 0.65 assign them to the pyrochlore group.

The geochemical variations are controlled by two factors: the substitution of  $\text{Ca}^{2+}$  by  $\text{U}^{4+}$  (fig. 3) that generates reequilibrium in the microlite  $\text{ce}11 {}^{\text{A}}\text{Na}^{\text{A}}\text{Ca}^{\text{B}}(\text{Ta}, \text{Nb}) {}^{\text{Y}}\text{F}_2 \rightleftharpoons {}^{\text{A}}\text{U}^{\text{B}}\text{Sn}^{\text{Y}}\text{O}$ , and disturbances in site A (fig. 4) as a result of changes in the structure of microlite (metamictization p.p.) with a considerable loss of alkalis and  $\text{F}^-$  and introduction of large-diameter ions such as  $\text{K}^+$ . During these processes, the stoichiometry of site B remains unchanged except for an increase in cations caused by the departure of the cations from site A.

As in lithic micas, Fe and Mn variations are observed in the columbotantalites all along the drill hole. The significant development of microlite in facies B<sub>1</sub> may account for the differences in the behaviour of Ta and Nb (Ta increases more rapidly than Nb) in the rock geochemistry of facies B<sub>1</sub>.

Cette étude est publiée dans Documents BRGM n° 124 ainsi que les analyses réalisées en coopération avec A. Kosakevitch que les auteurs remercient tout particulièrement.

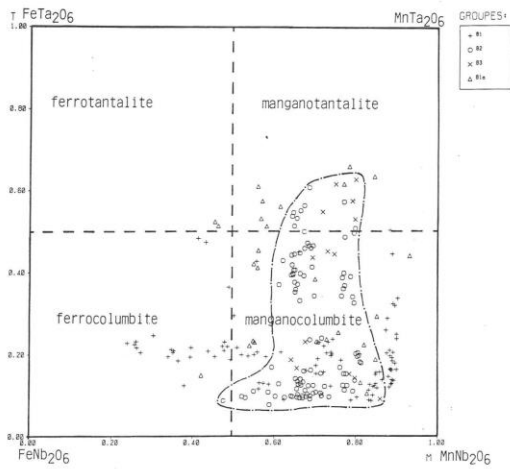


Fig. 1. — Report des columbo-tantalites analysées dans le diagramme Mn/Mn + Fe versus Ta/Ta + Nb.  
 B<sub>1</sub> - B<sub>3</sub>a : lame supérieure, B<sub>1</sub> : analyses de minéraux du sondage de GPF, B<sub>1</sub>a échantillons de surface (Kosakevitch, 1976), B<sub>2</sub> - B<sub>3</sub> : lame inférieure, le nuage de dispersion des points est souligné par des pointillés.  
 Plotting of columbotantalite in the Mn/Mn + Fe vs Ta/Ta + Nb diagram.  
 B<sub>1</sub>-B<sub>3</sub>a : upper body, B<sub>1</sub> : analyses of minerals from the GPF drill hole, B<sub>1</sub>a : surface samples (Kosakevitch, 1976), B<sub>2</sub>-B<sub>3</sub> : lower body, the dispersion of points is marked by dashes.

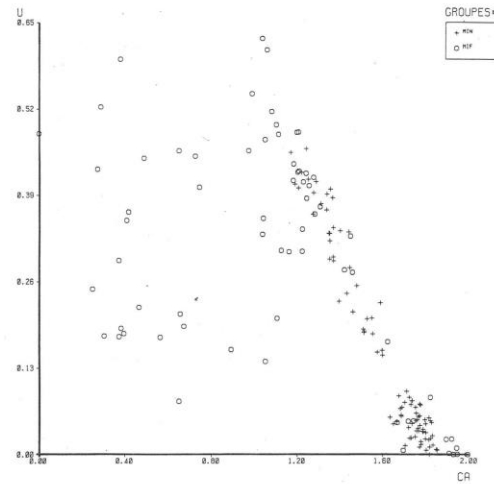


Fig. 3. — Minéraux du groupe du pyrochlore. Substitution Ca<sup>2+</sup> - U<sup>4+</sup>.  
 Min : minéraux non hydratés ; Mif : minéraux hydratés.  
 Minerals of the pyrochlore group.  
 Ca<sup>2+</sup> - U<sup>4+</sup> > Min : non-hydrated minerals ; Mif : hydrated minerals.

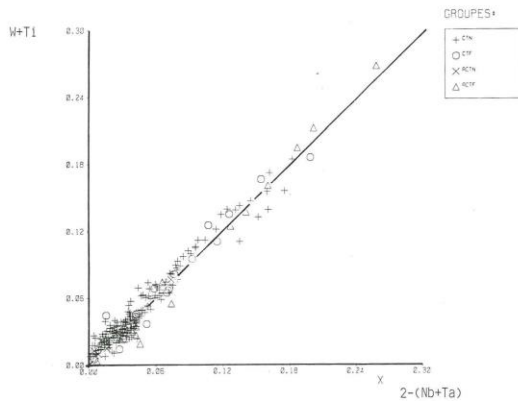


Fig. 2. — Columbo-tantalites, écart à la stoechiométrie du site N comparé à la somme W + Ti.  
 CTN analyses bouclant entre 98 et 102 %, CTF analyses bouclant entre 94,7 et 98 %, ACTN et ACTF analyses faites sur des échantillons de surface (Kosakevitch, 1976).

Columbotantalite-deviation from the stoichiometry of site A as regards the sum of W + Ti.  
 Total percentage of CTN analyses are between 98 and 102 % and of CTF analyses between 94.7 and 98 % ; ACTN and ACTF analyses made on surface samples (Kosakevitch, 1976).

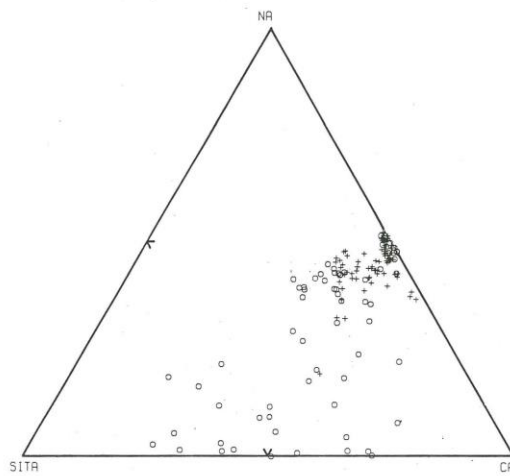


Fig. 4. — Minéraux du groupe du pyrochlore. Distribution des cations dans le site A en fonction de l'état d'hydratation des minéraux.  
 $SITA = U^{4+} + Pb^{2+} + K^+ + Mn^{2+} + Fe^{2+}$   
 Minerals of the pyrochlore group. Distribution of cations on site A as a function of the hydration state of minerals.  
 $SITA = U^{4+} + Pb^{2+} + Mn^{2+} + Fe^{2+}$