



**HAL**  
open science

# Comportement de l'or dans les magmas calco-alcalins – Approche expérimentale et géochimique sur le magmatisme adakitique de Nord-Luzon (Philippines).

Sébastien Jégo

► **To cite this version:**

Sébastien Jégo. Comportement de l'or dans les magmas calco-alcalins – Approche expérimentale et géochimique sur le magmatisme adakitique de Nord-Luzon (Philippines).. Minéralogie. Université d'Orléans, 2007. Français. NNT : . tel-00207524

**HAL Id: tel-00207524**

**<https://theses.hal.science/tel-00207524v1>**

Submitted on 17 Jan 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE D'ORLEANS

**THESE PRESENTEE A L'UNIVERSITE D'ORLEANS**

**POUR OBTENIR LE GRADE DE  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS**

**Discipline : Physique et Chimie de la Terre**

**PAR**

**JEGO Sébastien**

**Comportement de l'or dans les magmas calco-alcalins -  
Approche expérimentale et géochimique sur le magmatisme adakitique  
de Nord-Luzon (Philippines)**

Soutenue le **27 Septembre 2007** à Orléans

**MEMBRES DU JURY :**

- <b>CATHELINÉAU Michel</b>	<i>Directeur de recherche, Nancy</i>	<i>Rapporteur</i>
- <b>MONTEL Jean-Marc</b>	<i>Professeur, Toulouse</i>	<i>Rapporteur</i>
- <b>POLVE Mireille</b>	<i>Physicienne, Toulouse</i>	<i>Examinatrice</i>
- <b>MAURY René</b>	<i>Professeur, Brest</i>	<i>Examineur</i>
- <b>MARCOUX Eric</b>	<i>Professeur, Orléans</i>	<i>Examineur</i>
- <b>MAVROGENES John</b>	<i>Senior lecturer, Canberra</i>	<i>Examineur</i>
- <b>PICHAVANT Michel</b>	<i>Directeur de recherche, Orléans</i>	<i>Directeur de thèse</i>



## Remerciements

Et puisque je n'aurais sans doute à peu près rien pu - ou su - faire tout seul durant ces quatre longues années de thèse, c'est avec un honneur légitime et un plaisir non dissimulé que je m'en vais ici remercier comme il se doit – mais de façon certainement non exhaustive, hélas – les personnes qui m'ont permis de mener à bien ce travail de recherche et finalement d'atteindre le *Saint-Graal*, la Rolls des diplômes universitaires, le fantasme des bizuts ambitieux, j'ai cité...le titre ô combien convoité de *Docteur* !

Je tiens tout d'abord à remercier de façon globale *Mme Mireille Polvé* et *Mrs Eric Marcoux*, *Jean-Marc Montel*, *Michel Cathelineau*, *René Maury*, *John Mavrogenes* et *Michel Pichavant*, jurys de cette thèse, d'avoir accepté de juger ce travail et surtout de l'avoir fait, me semble-t-il, avec intérêt, enthousiasme et rigueur. Leurs encouragements pour la suite de ma carrière sont d'une grande valeur pour moi, et leurs remarques sur mon travail une aide précieuse.

Je remercie bien évidemment l'*ISTO*, laboratoire de grande qualité qui m'a accueilli de façon très agréable au sein de son équipe *Magma*s. J'y suis entré sous la direction d'*Elisabeth Lallier-Vergès* et ressorti (indemne?... ) sous celle d'*Ary Bruand*. Très vite, je m'y suis senti à l'aise et en confiance grâce à la bonne ambiance générale qui y règne, studieuse mais détendue et surtout très humaine. Bien sûr, ce climat serein ne serait pas ce qu'il est sans la présence indispensable de nos deux gestionnaires de choc, *Chantal Le Coq* et *Fabienne Le Bihan* ! Outre votre efficacité à nous sortir sans heurts des situations politico-financières les plus inextricables (j'avoue que je n'ai pas été le plus coopératif des thésards à ce niveau là ! Je m'en excuse...), votre bonne humeur, votre humour, vos attendrissements à nos égards (on a parfois l'impression d'être un peu vos enfants...), votre écoute aussi, sont un rayon de soleil permanent dans ce labo. Toutes les discussions et les franches rigolades qu'on a pu avoir ensemble à de nombreuses reprises, autour d'un café-maison ou d'un pot de circonstance, ont été pour moi des sortes de soupapes et je les garderai comme des vrais moments de complicité. Merci beaucoup pour ça. Je n'oublie pas non plus *Marie-Noëlle Pailhès* et *Nathalie Pothier*, avec lesquelles j'ai eu moins de contacts, mais qui ont toujours été très agréables avec moi, patientes aussi, et prêtes à me rendre service à la moindre occasion.

Si toute ma gratitude devait aller à une seule personne, elle irait certainement à mon directeur de thèse *Michel Pichavant* qui m'a tout simplement appris les bases du métier...et bien plus ! Il l'a fait tout à la fois avec une patience, un détachement et une rigueur scientifique remarquables et une efficacité redoutable. Il m'a en outre accordé tout au long de cette thèse une autonomie que j'ai beaucoup appréciée, ainsi qu'une confiance constante dans les quelques choix que j'ai pu faire, tout en me prodiguant discrètement des conseils avisés qui se révélaient par la suite particulièrement justes et salvateurs. J'ai également aimé la façon avec laquelle on a abordé *ensemble* les différents problèmes rencontrés, en discutant et en échangeant nos avis, et sans que jamais il ne m'impose quoi que ce soit – en d'autres termes, il m'a laissé conduire *ma* thèse en me guidant mais sans se l'approprier, et je lui en saurai toujours gré pour cela.

Sur le plan humain, une relation amicale et de confiance s'est imposée dès notre première rencontre et s'est renforcée au fil des années. Les moments de complicité rigolarde n'ont pas été rares, et on a pu partager - entres autres choses – un goût certain pour la bonne chère et les liquides qui l'accompagnent comme il se doit !...

*Mireille (Polvé, ndlr)*, tu m'autoriseras sans doute ici à te remercier en aparté étant donné – et je suis sûr que tu en conviendras – que notre relation a rapidement évolué de professionnelle détendue à réellement amicale ! En effet, outre tout ce que tu as pu m'apprendre dans ton atelier d'orfèvrerie sur la manière délicate de subtiliser aux cailloux les plus pauvres leurs derniers bijoux de famille (pas très moral tout ça !...), outre toutes les discussions passionnantes qu'on a pu avoir sur les problèmes géologiques qui nous préoccupaient, outre la façon si particulière que tu as de te poser des questions toutes simples – presque naïves – comme si tu étais encore une débutante, et qui sont pourtant souvent la clé de bien des énigmes scientifiques, outre ce professionnalisme si charmant qui est le tien, tu as su me considérer autrement que comme un énième étudiant, et ça dès le master. Tu m'as pris sous ton aile presque comme un fils, tu m'as invité sous ton toit, tu m'as fait découvrir ta région et ta famille, tu m'as raconté tes pérégrinations avec émotion sans jamais te placer en avant, tu m'as fait partager tes doutes et ton regard passionné sur les merveilles qui nous entourent, aussi bien naturelles qu'humaines... Je n'oublierai jamais les instants passés avec toi sur le terrain aux Philippines, ou même en école buissonnière à Singapour, en Malaisie et dans le sud de la France. Merci à toi d'avoir été là, telle que tu l'as été.

J'en profite ici pour remercier certains de tes collègues, des personnes de talent, qui m'ont beaucoup aidé lorsque je suis venu à Toulouse pour mesurer les teneurs en or en roche totale par ICP-MS : il s'agit de *Rémi Freyrier*, *Frédéric Candaudap*, *Carole Boucayrand* (dite *Caco*), *Michel Valladon*, et *Philippe de Parseval* à la microsonde électronique. En plus d'être très compétents, ils sont tous d'une gentillesse extrême et d'une bonne humeur contagieuse.

Je ne pourrais dignement pas refermer ce chapitre des cinq dernières années de mon parcours universitaire sans remercier vivement *René Maury*. Dès mon année de maîtrise à Nantes, alors que je découvrais les joies de la géochimie magmatique sous l'impulsion de *Christophe Monnier* (autre ancien étudiant de *Mireille*...), j'ai entendu parler de toi, *René*, à de nombreuses reprises comme d'une sommité dans le domaine et du spécialiste français des adakites ! Puisque ces roches m'intriguaient au plus haut point, je ne me suis pas posé beaucoup de questions et j'ai cherché à faire mon DEA sur les adakites avec toi à Brest. Grand bien m'en a pris. J'ai appris énormément de choses à tes côtés, et cela m'a permis d'obtenir cette thèse. Ensuite, un peu de la même façon qu'avec *Mireille*, on s'est revus sur le terrain aux Philippines ou lors d'occasions géologico-touristiques, ou plus sérieusement pour écrire des papiers. Et c'est dans ces moments, où je n'étais plus vraiment un étudiant pour toi, que j'ai pu découvrir d'autres facettes de ta personnalité, celle du globe-trotter insatiable à l'affût de la moindre curiosité locale, aussi bien culturelle que gastronomique (mais n'est-ce pas là un pléonasme?...), celle du voyageur invétéré qui après tant d'années à s'escrimer sur les cailloux du monde entier s'arrête encore devant une vitrine chargée de statuettes Ming avec un regard d'enfant émerveillé, celle enfin de l'aventurier fatigué narrant avec délice des anecdotes de terrain où il a fallu affronter le danger pour rapporter quelques précieux échantillons, tout en sirotant avec gourmandise une Tiger glacée à la terrasse d'une échoppe chinoise de Singapour... Je suis heureux d'avoir partagé ces moments rares à l'autre bout du monde avec toi et *Mireille*.

Mais je te remercie avant tout pour tout ce que tu as pu m'apporter d'un point de vue professionnel, que ce soit sous la forme de concepts, de méthodes, de culture géologique, ou simplement d'engouement pour ce que l'on entreprend. J'ai toujours été réellement impressionné par ta redoutable efficacité au travail ; avec toi, rédiger un papier semble presque facile !... L'ensemble de ta carrière restera pour moi un exemple à suivre.

Et si les Philippines sont devenues à jamais mon pays de cœur – alors qu'il y a encore quatre ans j'ignorais où elles se situaient exactement sur une carte ! – c'est en grande partie

grâce à toutes les personnes composant le *RWG (Rushurgent Working Group)* de *NIGS (National Institute of Geological Sciences)*, *University of the Philippines, Quezon City, Manila* et à leur formidable sens de l'hospitalité. Je tiens à remercier en particulier les personnes avec qui j'ai travaillé directement, à savoir *Graciano P. Yumul Jr. (Jun)*, *Rodolpho A. Tamayo Jr. (Nonoy)*, *Carla B. Dimalanta*, et *Betchaida D. Payot*. J'ai passé parmi les meilleurs moments de ma vie en votre compagnie sur les routes de Luzon et des quelques îles où j'ai pu poser le pied. Votre pays est magnifique à tout point de vue, et la singularité de votre culture et de votre histoire en comparaison à celles des autres pays d'Asie du sud-est n'a fait qu'ajouter à l'attrait quasi-mystique qu'il a exercé sur moi, et lui a finalement donné une place particulière dans mes priorités d'avenir...

Evidemment, cette affection si forte pour les Philippines est énormément redevable à *Betch*, ma meilleure amie, et à ses amis (*Jenny, Tom,...*) qui m'ont fait découvrir leur pays de l'intérieur avec tant d'égards et de complicité, comme si j'étais des leurs. Je ne vous oublierai jamais...

Je voudrais remercier chaleureusement *John Mavrogenes* et ses collègues de la *RSES (Research School of Earth Sciences)*, *Australian National University, Canberra* de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire pendant deux mois, de m'avoir permis d'utiliser leur remarquable ICP-MS à ablation laser et de m'avoir aidé à traiter les données ainsi acquises. Sans cet équipement, les résultats de cette thèse auraient certainement été d'une toute autre qualité ! Je remercie également *John* de m'avoir laissé une entière autonomie pendant mes séjours en Australie, et de m'avoir fait part de ses remarques très pertinentes quant à l'interprétation délicate des spectres d'ablation.

J'en profite ici pour remercier *Nicole Keller*, étudiante thésarde de *John*, de m'avoir gentiment laissé sa chambre à Canberra pendant qu'elle-même squattait mon bureau à l'ISTO ! J'ai passé de très bons moments avec ses colocataires *Sparky, Ben* et *Johanna* qui m'ont fait partager leur expérience de la vie nocturne à Canberra (ce qui n'est pas une mince affaire !...).

Pour continuer dans le côté technique de l'affaire, je remercie vivement *Olivier Rouer* et son collègue *Christian Gilles* de m'avoir permis de réaliser des analyses microsonde de grande qualité. Je les remercie pour leur compétence, leur patience et leur acharnement car les séances ont été nombreuses et souvent fastidieuses. Ils ont su adapter les machines et les programmes à mes exigences, ce qui n'était pas toujours simple ! Je leur dois la majeure partie du travail d'analyse qui a été effectué durant cette thèse, ainsi que des discussions plutôt détendues et sympathiques en fin de journée...

Je remercie aussi *Mme Annick Genty* (Polytech'Orléans) d'avoir été la réalisatrice inspirée et efficace de mes analyses MEB. Elle m'a permis d'obtenir de magnifiques clichés de mes charges expérimentales, comme autant de photos de famille sur une étagère... En outre, sa gentillesse et nos discussions variées ont réussi à rendre ces séances MEB agréables, ce qui n'était pas gagné d'avance !

Au sein du laboratoire, les nombreuses expériences haute pression-haute température que j'ai menées durant cette thèse, ainsi que les périlleuses analyses Karl-Fischer, n'auraient pas été faisables sans l'aide technique précieuse de *Laurent Peilleron, Didier Bellenoue, Philippe Teulat* et *Patricia Benoist-Julliot*, ainsi que sans la participation active de *Stéphane Poussineau, Rémi Champallier, Michel Pichavant, Bruno Scaillet* et *Fabrice Gaillard* en tant qu'anciens combattants du Gros Bleu ! Même si, grâce à vous tous, ces expériences se sont faites dans une décontraction absolue et une atmosphère largement orientée vers la déconnade, elles ont fonctionné (quasiment) à merveille et je vous remercie pour ça. Je

remercie également *Alain Burgisser* de m'avoir éclairé sur quelques lignes de code relatives au calcul thermodynamique des fugacités de certains fluides.

De façon indirectement liée à ma quatrième année de thèse, je remercie vivement *Yannick Branquet, Nicole Lebreton, Laurent Arbaret, Dominique Cluzel et Romain Augier* pour leur aide précieuse dans la préparation des heures d'enseignement, et la surveillance et la correction des examens, dans le cadre du demi-poste d'ATER qui m'a été attribué pour me permettre de terminer ce travail sereinement. J'ai beaucoup apprécié la confiance qu'ils ont su me témoigner alors, et cette expérience a été pour moi particulièrement enrichissante.

Et comment remercier le plus justement possible ceux qui ont FAIT réellement ce que ces quatre années de thèse ont été pour moi ??!... Vous avec qui j'ai passé les moments les plus délirants, les soirées les plus inoubliables, les nuits les plus folles, vous qui m'avez soutenu – consciemment ou pas – quand j'en avais besoin, vous aussi qui vous êtes largement, consciemment et légitimement foutu de ma gueule à propos de mes horaires de travail relativement lâches, vous qui avez fait l'ambiance à l'intérieur et à l'extérieur du labo, vous avec qui j'ai forcément eu des coups de gueule, mais tellement de coups de cœur pour les effacer, vous avec qui j'ai lamentablement ruiné mon compte en banque (et mon foie...), vous qui m'avez fait aimer cette ville, vous enfin grâce à qui j'ai passé les meilleures années de ma vie, vous, *Mathieu Gauthier, Priscille Lesne, Emmanuel Le Trong, Edith Mollard, les Nantucket boys & girls (Dada, Coco, Nico, Carotte & Co, Maxou, Sousou, Crasse, Igor, Ghéghé, Sandra, Benji, Maude, Sarah, Coco, les petites Samie & Co,...), Stéphane Poussineau, Fabrice Gaillard et Giada Iacono-Marziano, Rémi Champallier et Caroline Martel (Tim & Lili), Pierre Trap, Jeremie Melleton et Marina Alletti, Jerome Gouin, Yann Graz, Julien Charreau, Mourad Essalhi, Aurore Dissaux, Amanda Pires, Gerardo Soto, Marcio Gurgel, Khalifa El Dursi, Anne Pommier, Sylvain Drouin, Adriana Reatto-Braga, Yolaine Rubert, Mélanie Forien, David Picard...J'en oublie certainement, mais merci à tous du fond du cœur ! J'ajoute également *Christopher Heymann*, stagiaire master en 2006 avec qui j'ai passé d'excellents moments, et *Marion Louvel*, également stagiaire master pour qui j'ai une pensée émue...*

Ces lignes ne seraient évidemment pas complètes sans que je remercie autant que je puisse le faire *mes parents et mes sœurs*. Or c'est souvent aux personnes les plus chères qu'on a le plus de difficultés à dire merci, sûrement par pudeur. Vous avez été disponibles pour moi chaque seconde depuis le début de mes études, vous m'avez soutenu quand il le fallait, vous avez cru en moi, vous vous êtes intéressés à ce que je faisais, et vous vous êtes enthousiasmés à ma place de ce qui m'arrivait. Je vous suis très reconnaissant aussi de ne pas avoir trop montré parfois votre frustration normale lorsque, suite à vos questionnements légitimes, je refusais obstinément – j'en suis conscient – d'y répondre, sans doute par lassitude et désintérêt ; j'espère que vous me le pardonnerez. Merci pour tout.

Enfin, pour être plus que complet, je tiens à remercier ma petite princesse – *Charlotte* – car même si j'ai terminé cette thèse avant de te connaître, c'est aujourd'hui que j'écris ces lignes, et il m'est impossible de rédiger quelque chose de personnel et de sentimental sans que tu sois désormais au cœur de mes pensées. J'aurais seulement aimé te rencontrer bien plus tôt...

*A notre si belle Terre  
A mes grands-parents  
A mes petites fées...*



# Table des matières

## **I – Introduction générale – Problématique..... 13**

I-1) Caractéristiques générales des systèmes épithermaux et porphyriques Au.....	13
I-1-a) Définitions.....	13
I-1-b) Exemples.....	16
I-1-c) Les métaux du cortège épithermal.....	17
I-1-d) Précisions sur l'or.....	18
I-2) Enjeux scientifiques.....	18
I-2-a) La source des métaux.....	18
I-2-b) Les mécanismes de concentration.....	19
I-3) Les magmas comme source des métaux.....	20
I-3-a) Relation spatiale magmas/minéralisations.....	20
I-3-b) Les différents types de magmas.....	22
I-3-c) Association adakites-minéralisations.....	23
I-3-d) Conséquences sur le comportement des métaux.....	27
I-4) Approche et plan de la thèse.....	27
I-4-a) Démarche d'ensemble.....	27
I-4-b) Approche.....	30
I-4-b-1) Le terrain.....	30
I-4-b-2) Les expérimentations.....	31
I-4-b-3) Les analyses.....	32
I-4-c) Plan d'ensemble.....	33

## **II – Géochimie des adakites des Philippines : Contraintes sur leurs origines.....35**

Jégo et al. (2005) – Resource Geology, vol.55, no.3, p.163-187.

## **III - Solubilité en or de magmas calco-alcalins intermédiaires hydratés en conditions crustales. Comparaison entre magmas adakitiques et non-adakitiques..... 89**

III-1) Introduction.....	89
III-1-a) Présentation générale du problème.....	89
III-1-b) Magmatisme adakitique et gisements aurifères.....	91
III-2) Stratégie expérimentale.....	94
III-2-a) Choix du matériel de départ.....	94
III-2-b) Caractéristiques des échantillons de départ.....	97
III-2-c) Conditions de pression et température.....	101
III-2-d) Paramètres chimiques.....	102
III-3) Méthodologie expérimentale.....	104
III-3-a) Préparation des échantillons.....	104
III-3-b) Hydratation des verres.....	105
III-3-c) Préparation des capsules.....	105
III-3-d) Préparation des sensors.....	107
III-3-e) L'expérience.....	109
III-4) Méthodologie analytique.....	114

III-4-a) Matériaux de départ.....	114
III-4-a-1) Eléments majeurs et âges.....	114
III-4-a-2) Eléments traces.....	114
III-4-a-2-a) La mise en solution.....	115
III-4-a-2-b) Protocole de mise en solution par fusion.....	116
III-4-a-2-c) La mesure.....	117
III-4-a-2-c-1) L'appareillage.....	117
III-4-a-2-c-2) Calibrations et calculs de concentrations.....	118
III-4-a-3) Or en roche totale.....	120
III-4-a-3-a) Mise en solution et extraction de l'or.....	120
III-4-b) Produits expérimentaux.....	122
III-4-b-1) Identification visuelle.....	123
III-4-b-1-a) Microscopie optique.....	123
III-4-b-1-b) Microscope électronique à balayage (MEB).....	123
III-4-b-2) Microsonde électronique.....	125
III-4-b-2-a) SX 50.....	125
III-4-b-2-a-1) Verres et phases silicatées.....	125
III-4-b-2-a-2) Phases non silicatées.....	126
III-4-b-2-b) Camebax.....	127
III-4-b-2-b-1) Teneur en soufre des verres.....	127
III-4-b-2-b-2) Composition des sensors.....	128
III-4-b-3) Titration Karl-Fischer.....	128
III-4-b-3-a) Description du dispositif.....	128
III-4-b-3-b) Principe du dosage coulométrique Karl-Fisher.....	131
III-4-b-4) ICP-MS à ablation laser (LA-ICP-MS).....	132
III-4-b-4-a) Teneur en or des verres expérimentaux.....	132
III-4-b-4-b) Teneur en or des sulfures expérimentaux.....	135
III-5) Traitement des données analytiques.....	135
III-5-a) Correction des teneurs en alcalins des verres expérimentaux.....	135
III-5-b) Correction de la teneur en eau des verres expérimentaux.....	137
III-5-c) Calcul de l'activité en eau des verres expérimentaux.....	138
III-5-d) Calcul de la teneur en soufre des verres expérimentaux.....	140
III-5-e) Calcul de la fugacité d'oxygène à partir de la composition des sensors.....	141
III-5-f) Calcul des fugacités des espèces gazeuses soufrées dissoutes.....	145
III-5-f-1) Calcul de $f_{S_2}$ .....	145
III-5-f-1-a) Charges avec pyrrhotite à l'équilibre.....	145
III-5-f-1-b) Charges avec anhydrite et magnétite à l'équilibre.....	149
III-5-f-2) Calcul de $f_{SO_2}$ et $f_{H_2S}$ .....	154
III-5-g) Calcul des teneurs en or des verres expérimentaux.....	154
III-5-g-1) Théorie du traitement.....	154
III-5-g-2) Traitement pratique.....	157
III-5-h) Calcul de la fraction molaire d'or dans les verres expérimentaux.....	161
III-5-i) Calcul des teneurs en or des sulfures expérimentaux.....	161
III-6) Résultats.....	168
III-6-a) Produits expérimentaux.....	171
III-6-b) Teneur en eau des verres – Activité d'eau.....	182
III-6-c) Fugacité d'oxygène.....	184
III-6-d) Teneur en or des verres.....	185
III-6-d-1) Influence de l'activité d'eau.....	185
III-6-d-2) Influence de la fugacité d'oxygène.....	186

III-7) Discussion.....	192
III-7-a) Discussion générale.....	192
III-7-a-1) Théorie générale du traitement de la solubilité d'un métal.....	192
III-7-a-2) Discussion des résultats expérimentaux.....	193
III-7-a-2-a) Mécanisme à une seule espèce.....	193
III-7-a-2-a-1) Régression linéaire restreinte.....	194
III-7-a-2-a-2) Régression linéaire étendue.....	197
III-7-a-2-a-3) Cas des données avec soufre.....	200
III-7-a-2-b) Mécanisme à plusieurs espèces.....	201
III-7-a-2-b-1) Calcul de la spéciation.....	201
III-7-a-2-b-2) Cas de BaI <sub>2</sub> .....	202
III-7-a-2-b-3) Cas de PhM <sub>5</sub> .....	206
III-7-a-2-b-4) Cas de Pin Dac.....	209
III-8) Bilan.....	212

#### **IV – Solubilité en or dans des magmas calco-alcalins hydratés de composition intermédiaire. Effet de la présence de soufre..... 217**

IV-1) Introduction.....	217
IV-2) Stratégie expérimentale.....	218
IV-2-a) Choix du matériel de départ.....	218
IV-2-b) Conditions de pression et température.....	219
IV-2-c) Paramètres chimiques.....	219
IV-3) Méthodologie expérimentale et analytique. Traitement des données.....	222
IV-4) Résultats.....	222
IV-4-a) Produits expérimentaux.....	227
IV-4-b) Teneur en eau des verres – Activité d'eau.....	237
IV-4-c) Fugacité d'oxygène.....	241
IV-4-d) Fugacité des espèces gazeuses soufrées.....	241
IV-4-e) Teneur en soufre des verres.....	246
IV-4-e-1) Influence de la fugacité d'oxygène.....	246
IV-4-e-2) Influence de l'activité d'eau.....	250
IV-4-e-3) Influence de la fugacité de soufre.....	253
IV-4-e-4) Influence de la fugacité de SO <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> S.....	257
IV-4-e-5) Interaction Fer / Soufre.....	262
IV-4-f) Teneurs en or des verres.....	265
IV-4-f-1) Influence de la fugacité d'oxygène.....	268
IV-4-f-2) Influence de l'activité d'eau.....	271
IV-4-f-3) Influence de la teneur en soufre.....	274
IV-4-f-4) Influence de la fugacité de soufre.....	277
IV-4-g) Teneur en or des sulfures.....	281
IV-5) Discussion.....	286
IV-5-a) Rappels.....	286
IV-5-b) Spéciation du soufre.....	287
IV-5-c) Solubilité de l'or en présence de soufre élémentaire ajouté.....	291
IV-5-c-1) Solubilité de Au en conditions réductrices.....	291
IV-5-c-1-a) Théorie générale du traitement.....	291
IV-5-c-1-b) Discussion des résultats expérimentaux.....	292
IV-5-c-1-b-1) Mécanisme à une seule espèce.....	292

IV-5-c-1-b-2) Régression linéaire des données.....	293
IV-5-c-1-b-3) Mécanisme à plusieurs espèces.....	296
IV-5-c-1-b-3-a) Calcul de la spéciation.....	296
IV-5-c-2) Solubilité de Au en conditions moyennement oxydantes.....	300
IV-5-c-2-a) Cas d'une seule espèce $AuO_xS_y$ .....	301
IV-5-c-2-b) Cas de deux espèces $AuO_x$ et $AuS_y$ .....	303
IV-5-c-3) Solubilité de Au en conditions très oxydantes.....	305
IV-5-c-3-a) Cas de Pin Dac.....	308
IV-5-c-3-b) Cas de Bal2.....	311
IV-5-c-3-c) Cas de PhM5.....	313
IV-5-c-3-d) Toutes compositions confondues.....	316
IV-5-d) Solubilité de l'or en présence de soufre non-élémentaire ajouté.....	319
IV-5-d-1) En milieu réducteur.....	319
IV-5-d-2) En milieu moyennement oxydant.....	322
IV-5-d-3) En milieu très oxydant.....	323
IV-6) Bilan.....	326

**V – Solubilité en or dans des magmas calco-alcalins hydratés de composition rhyolitique. Effet de la présence de soufre..... 332**

V-1) Introduction.....	332
V-2) Stratégie expérimentale.....	333
V-2-a) Choix du matériel de départ.....	333
V-2-b) Conditions de pression et température.....	335
V-2-c) Paramètres chimiques.....	336
V-3) Méthodologie expérimentale et analytique. Traitement des données.....	336
V-4) Résultats.....	337
V-4-a) Produits expérimentaux.....	338
V-4-b) Teneur en eau des verres – Activité d'eau.....	344
V-4-c) Fugacité d'oxygène – Fugacité des espèces gazeuses soufrées.....	346
V-4-d) Teneur en soufre des verres.....	349
V-4-d-1) Influence de la fugacité d'oxygène.....	349
V-4-d-2) Influence de la fugacité de soufre.....	351
V-4-d-3) Influence de la fugacité de $SO_2$ et $H_2S$ .....	353
V-4-d-4) Interaction Fer / Soufre.....	355
V-4-e) Teneurs en or des verres.....	357
V-4-e-1) Influence de la fugacité d'oxygène.....	358
V-4-e-2) Influence de la teneur en soufre.....	361
V-4-e-3) Influence de la fugacité de soufre.....	364
V-5) Discussion.....	366
V-5-a) Rappels et hypothèses.....	366
V-5-b) En absence de soufre dans le système.....	368
V-5-c) En présence de soufre dans le système.....	372
V-5-c-1) Conditions réductrices.....	372
V-5-c-2) Conditions très oxydantes.....	376
V-5-c-3) Conditions moyennement oxydantes.....	378
V-6) Bilan.....	381

<b>VI – Conclusion générale – Perspectives.....</b>	<b>388</b>
VI-1) Rappels des principaux résultats.....	388
VI-1-a) Comportement de l’or en absence de soufre dans le système.....	388
VI-1-a-1) Dans un liquide silicaté de composition intermédiaire.....	388
VI-1-a-2) Influence du fractionnement.....	389
VI-1-b) Comportement de l’or en présence de soufre dans le système.....	390
VI-1-b-1) Dans un liquide silicaté de composition intermédiaire.....	390
VI-1-b-2) Influence du soufre non-élémentaire.....	391
VI-1-b-3) Remarque sur le partage de l’or.....	392
VI-1-b-4) Influence du fractionnement.....	392
VI-1-b-5) Implication directe du constat précédent.....	393
VI-2) Implications pour l’association adakites-gisements Au.....	393
VI-2-a) Influence des facteurs compositionnels ?.....	394
VI-2-b) Importance du mode de genèse des adakites.....	395
VI-3) Importance de l’état d’oxydation du milieu ?.....	397
VI-3-a) Milieu réducteur.....	397
VI-3-b) Milieu très oxydant.....	398
VI-4) Perspectives de travaux ultérieurs.....	399
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>402</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>415</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>422</b>

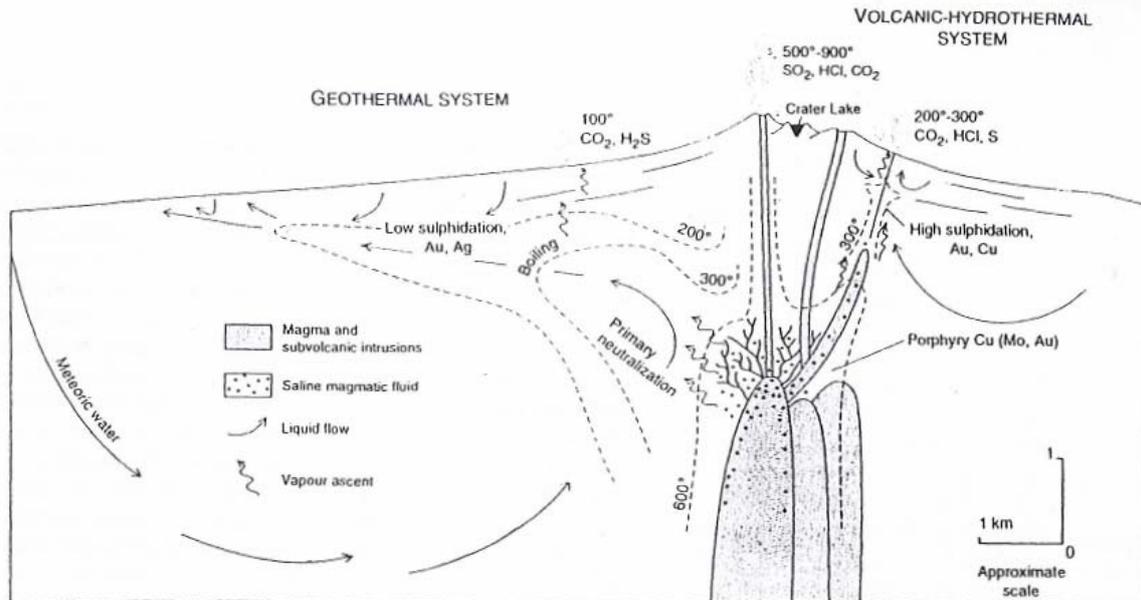


## **I – Introduction générale – Problématique.**

### **I-1) Caractéristiques générales des systèmes épithermaux et porphyriques Au.**

#### I-1-a) Définitions.

Un système épithermal ou porphyrique se réfère à un système hydrothermal, c'est-à-dire à une circulation convective de fluides aqueux chauds dans la croûte superficielle mis en mouvement par la présence en profondeur d'une source de chaleur, le plus souvent de nature magmatique, et conduisant à un dépôt de minerais métalliques à distance variable de cette source de chaleur (Hedenquist and Lowenstern, 1994). Le terme "épithermal" fut employé pour la première fois par Lindgren (1933) dans le but de décrire un type de gisement hydrothermal dont la minéralogie et la texture étaient alors considérées comme des indicateurs d'environnements de basse température et de faible profondeur. Depuis, les études sur les inclusions fluides, présentes dans les minéraux porteurs du minerai ou dans les minéraux d'altération et de gangue, ont permis d'affiner ces observations de terrain et de préciser que les minerais épithermaux se forment sur une gamme de température allant de <math>150^{\circ}\text{C}</math> à <math>300^{\circ}\text{C}</math> et sur une profondeur allant de la surface jusqu'à 1-2 Km (Berger and Eimon, 1983). En ces termes, un gisement épithermal s'oppose notamment (en négligeant les gisements de skarns) à l'autre grand type de système hydrothermal connu sous le nom de "porphyrique", dont les gammes de température et de pression s'échelonnent de 300 à >math>600^{\circ}\text{C}</math> et de 2 à 5 Km, respectivement (Hedenquist and Lowenstern, 1994 ; Figure 1). Ces différences de caractéristiques physiques entre les deux types de gisements témoignent du fait que dans le second cas le minerai se trouve contenu dans la "masse" de l'intrusion magmatique minéralisatrice, voire à son contact direct, alors que dans le premier cas le minerai est disséminé à sa périphérie, transporté vers la surface à une distance significative de la source de chaleur. Cette distinction n'est cependant valable que si on considère qu'un système épithermal donné est lié à une intrusion magmatique précise ; ceci implique que l'on soit capable de distinguer l'origine respective des différents systèmes induits par le télescopage éventuel de multiples intrusions décalées dans le temps. On précise que, malgré la situation superficielle des gisements épithermaux, des évidences de composants magmatiques sont toujours trouvées dans les fluides qui les ont formés (Hedenquist and Lowenstern, 1994).



**Figure 1 : Coupe schématique montrant des intrusions sub-volcaniques superficielles, un stratovolcan associé, et les environnements de formation des gisements porphyriques à Cu et épithermaux LS et HS (d'après Hedenquist and Lowenstern, 1994).**

Il existe deux styles principaux de minéralisation épithermale dans lesquels l'or est le métal économique dominant, en fonction de la minéralogie et de la zonation de l'altération hydrothermale : les styles "low-sulfidation" (LS) et "high-sulfidation" (HS) (White and Hedenquist, 1995) (Figure 2). Ces deux types sont largement répandus dans le monde, principalement en contexte tectonique convergent – mais pas uniquement, et tous deux possèdent des exemples d'importance économique majeure. Ces deux styles de gisements se sont formés à partir de fluides dont la chimie était différente. Ainsi, dans un environnement LS (White and Hedenquist, 1990), les fluides minéralisateurs sont similaires à ceux exploités dans les systèmes géothermaux actifs (Henley and Ellis, 1983), et les minéraux sulfurés qui y sont associés précipitent à partir de fluides réduits à pH quasi-neutre (Barton and Skinner, 1979). A l'inverse, les systèmes HS sont associés à des fluides acides similaires à ceux générés dans les environnements magmato-hydrothermaux adjacents aux volcans actifs (Hedenquist et al., 1994), et les caractéristiques des minéraux constitutifs de ces dépôts indiquent des états d'oxydation plus élevée (Giggenbach, 1992). Ces deux styles de minéralisation épithermale aurifère sont également connus sous les termes "adulaire-séricite" et "sulfate acide", respectivement (Heald et al., 1987) (Tableau 1). Des études isotopiques ont montré que la différence majeure entre les fluides hydrothermaux des deux styles de minéralisation épithermale est le degré avec lequel ils se sont équilibrés avec les roches de l'encaissant avant de parvenir au lieu de dépôt du minerai (Rye, 1993). Mais dans les deux cas

ces fluides minéralisateurs montrent une salinité basse à modérée, ce qui les différencie des fluides propres aux gisements porphyriques.

	<i>Acid sulphate</i>	<i>Adularia-sericite</i>
Structural setting	Intrusive centres. 4 out of the 5 studied related to the margins of calderas	Structurally complex volcanic environments, commonly in calderas
Size	Relatively small	Variable; some very large
Length/width ratio	Equidimensional	Usually 3:1 or greater
Host rocks	Rhyodacite typical	Silicic to intermediate volcanics
Timing of ore and host	Similar ages of host and ore (<0.5 Ma)	Ages of host and ore distinct (> 1 Ma)
Mineralogy	Enargite, pyrite, native gold, electrum, and base-metal sulphides, chlorite rare, no selenides, Mn minerals rare, sometimes bismuthinite	Argentite, tetrahedrite, tennantite, native silver and gold, and base-metal sulphides, chlorite common, selenides present, Mn gangue present, no bismuthinite
Production data	Both gold- and silver-rich deposits, noteworthy Cu production	Both gold- and silver-rich deposits, variable base-metal
Alteration	Advanced argillic to argillic ( $\pm$ sericitic), extensive hypogene alunite, major hypogene kaolinite, no adularia	Sericitic to argillic, supergene alunite, occasional kaolinite, abundant adularia
Temperature	200–300 °C	200–300 °C
Salinity	1–24 wt% NaCl eq.	0–13 wt% NaCl eq.
Source of fluids	Dominantly meteoric, possibly significant magmatic component	Dominantly meteoric
Source of sulphide sulphur	Deep-seated, probably magmatic	Deep-seated, probably derived by leaching wall-rocks deep in system
Source of lead	Volcanic rocks or magmatic fluids	Precambrian or Phanerozoic rocks under volcanics

**Tableau 1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques générales des deux styles de gisements épithermaux aurifères "Low Sulfidation" (adulaire-séricite) et "High Sulfidation" (sulfate acide) (d'après Mitchell and Leach, 1991).**

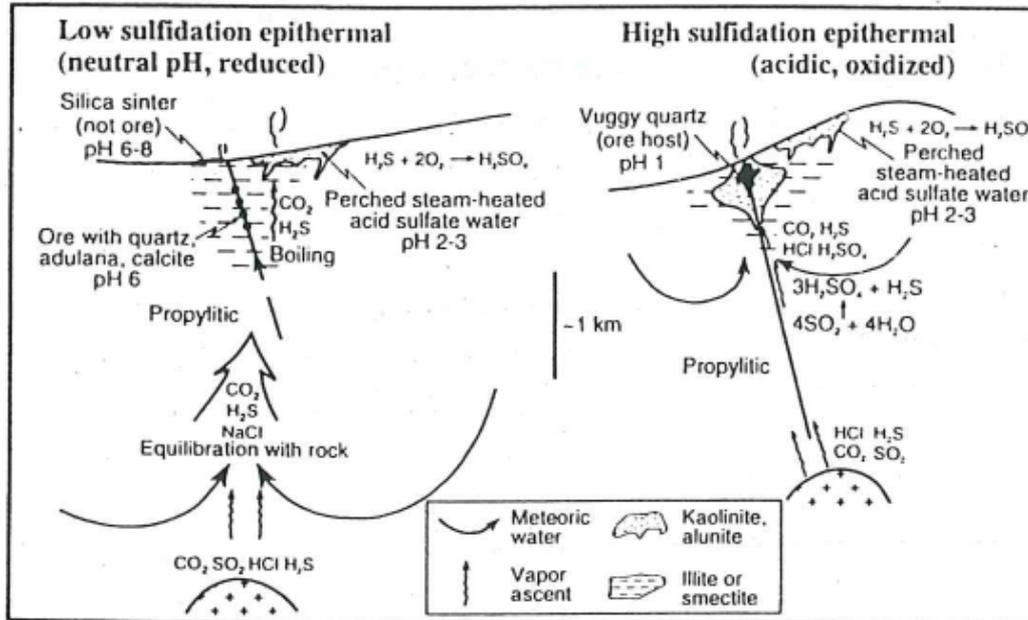


Figure 2 : Coupes schématiques montrant l'organisation globale des deux styles de gisements épithermaux aurifères "Low Sulfidation" et "High Sulfidation" (d'après White and Hedenquist, 1995).

Les minéralisations porphyriques, le plus souvent à or et cuivre, sont dominées par des fluides magmatiques dans les premiers stades de formation ; cependant, l'influence plus tardive des eaux météoriques peut se révéler critique dans l'accroissement des concentrations métalliques initiales du porphyre à des teneurs en minerais exploitables (Hedenquist and Lowenstern, 1994). Ces gisements consistent typiquement en sulfures à la fois disséminés et contenus dans des veinules, à l'intérieur ou à proximité immédiate d'intrusions porphyriques de composition intermédiaire à acide. Des études précises sur la minéralisation et l'altération hydrothermale de ces dépôts, ainsi que sur les inclusions fluides piégées, indiquent que les systèmes hydrothermaux correspondants sont initialement chauds ( $> 500\text{-}600^\circ\text{C}$ ) et dominés par des liquides magmatiques hypersalins associés à une phase vapeur immiscible peu dense, issus directement de l'intrusion-hôte (Hedenquist and Lowenstern, 1994).

#### I-1-b) Exemples.

Les gisements épithermaux et porphyriques aurifères sont distribués partout dans le monde mais certaines parties du globe en sont plus largement pourvues, tant en nombre qu'en importance (au niveau du tonnage de minerai exploitable). Ainsi, Sillitoe (1989) a noté que l'ensemble des arcs insulaires de l'ouest-Pacifique, s'étendant du Japon à la Nouvelle-Zélande, constitue une province aurifère majeure incluant pas moins de 56 gisements

principaux (définis arbitrairement comme contenant au minimum 10 tonnes Au). Cooke et al. (2005) ont répertorié les 25 gisements porphyriques Cu-Au les plus importants du monde, et il apparaît que la grande majorité d'entre eux se situe au Chili/Pérou (ex. El Teniente), sur la côte ouest du continent nord-américain (ex. Bingham), en Papouasie-Nouvelle-Guinée (ex. Grasberg) et aux Philippines (ex. Lepanto).

Parmi les gisements Au les plus économiquement intéressants, certains ne présentent que des caractéristiques de systèmes porphyriques, comme Grasberg (le plus important de tous, avec 2600 tonnes Au) ou Kal'makyr (Ouzbékistan), d'autres sont typiques de systèmes épithermaux LS (Baguio, Philippines) ou HS (Chinkuashih, Japon). Certains, plus rares, présentent les deux types de systèmes associés (porphyry + HS) comme Lepanto. Un cas particulier est celui du méga-gisement Porgera, en Papouasie-Nouvelle-Guinée, qui montrent des caractéristiques de minéralisation intermédiaires entre les styles porphyry et épithermaux (Sillitoe, 1989).

#### I-1-c) Les métaux du cortège épithermal.

Les métaux typiquement constitutifs des minerais des gisements épithermaux et porphyriques sont globalement représentés par les métaux non-lithophiles, c'est-à-dire sidérophiles et/ou chalcophiles. Ceux-ci, correspondant globalement aux métaux de transition de densité moyenne et forte et aux métaux dits "pauvres", ont très peu d'affinité pour l'oxygène, contrairement aux métaux lithophiles. Ils ne sont donc pas constitutifs de minéraux silicatés, mais se lient préférentiellement au fer et au soufre, respectivement. Les premiers (tels que Au, Co, Mn, Mo, Ni, Pd, Pt, ...) peuvent former des phases minérales très denses, et les seconds (tels que Ag, Cu, Hg, Pb, Sn, Zn, ...) se retrouvent plutôt dans des minéraux sulfurés un peu moins denses ; tous sont principalement concentrés au sein du manteau supérieur (Lorand, 1990). Ces métaux non-lithophiles n'ayant pas (ou peu) subi de stade de pré-concentration lors de la formation originelle de la croûte, celle-ci en est donc particulièrement appauvrie (relativement au manteau primitif).

De façon plus précise, Hedenquist et Lowenstern (1994) rapportent que les gisements porphyriques sont particulièrement enrichis en  $Cu \pm Mo \pm Au, W$  ou Sn. Quant aux dépôts épithermaux, White et Hedenquist (1995) font la distinction entre les styles LS et HS : les premiers seraient enrichis en Au, Ag, As, Sb, Hg, Zn, Pb, Se, K avec de forts rapports Ag/Au, mais pauvres en Cu et avec de faibles rapports Te/Se ; les seconds seraient particulièrement

riches en Au, Ag, As, Cu, Sb, Bi, Hg, Te, Sn, Pb, Mo avec de forts rapports Te/Se, mais appauvris en K et Zn et montrant un faible rapport Ag/Au.

#### I-1-d) Précisions sur l'or.

Une division binaire supplémentaire existe au sein du style épithermal LS, basée sur l'assemblage métallique, et qui reflète des différences géochimiques intrinsèques aux fluides minéralisateurs (Hedenquist and Lowenstern, 1994). Un des deux types est riche en or (avec un rapport Ag/Au allant de 0.1 à 10, et des métaux de base présents uniquement en traces), alors que l'autre est riche en argent (avec un rapport Ag/Au > 100) avec Zn et Pb présents en quantités économiques. Le type riche en Au est associé à des fluides de faible salinité et riches en gaz (< 1-2 pds% NaCl ; jusqu'à 4 pds% de gaz, principalement CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S) (Hedenquist and Henley, 1985). Au contraire, celui riche en Ag et en métaux de base est associé à des fluides plus salins (10-15 pds% NaCl) (Simmons et al., 1988). Cette différence de salinité est importante pour la capacité de transport métallique des fluides, car Au peut être transporté en tant que complexe bisulfuré dans les fluides alors que Ag, Zn et peut-être Pb peuvent être transportés par des complexes chlorurés en environnement réducteur.

D'un point de vue économique, c'est évidemment l'or le métal le plus important du cortège épithermal, ce qui explique l'intérêt actuel qui est consacré à la compréhension de son comportement géochimique (Loucks and Mavrogenes, 1999).

### **I-2) Enjeux scientifiques.**

#### I-2-a) La source des métaux.

La question de l'origine des métaux constituant les minerais a longtemps été un sujet de débat, même à propos des gisements hydrothermaux porphyriques et épithermaux. La présence d'une intrusion magmatique n'exclut effectivement pas que dans certains cas des métaux puissent être lessivés à partir des roches de l'encaissant (cas du district de Bau ; Sillitoe and Bonham, 1990). Un exemple célèbre en est d'ailleurs le méga-gisement de Grasberg, pour lequel l'origine des métaux reste très discutée (Mathur et al., 2000) Cependant, Ulrich et al. (1999) et Halter et al. (2002) ont pu montrer, par des comparaisons entre les rapports Cu/Au de différents types d'inclusions précoces (fluides, silicatées, sulfurées) et ceux du minerai associé au sein de gisements porphyriques, que le budget

métallique global de tels dépôts est d'abord contrôlé par la composition des fluides précoces exsolvés (Figure 3), qui elle-même dépend directement de celle des liquides sulfurés magmatiques immiscibles apparus lors de l'évolution du magma dans la croûte. Ceci impliquerait que l'intrusion magmatique, source de chaleur motrice, soit également le contenant et la source principale des métaux relargués par la suite vers les fluides minéralisateurs, du moins dans le cas de ces gisements porphyriques Cu-Au et des dépôts épithermaux aurifères liés à une intrusion magmatique.

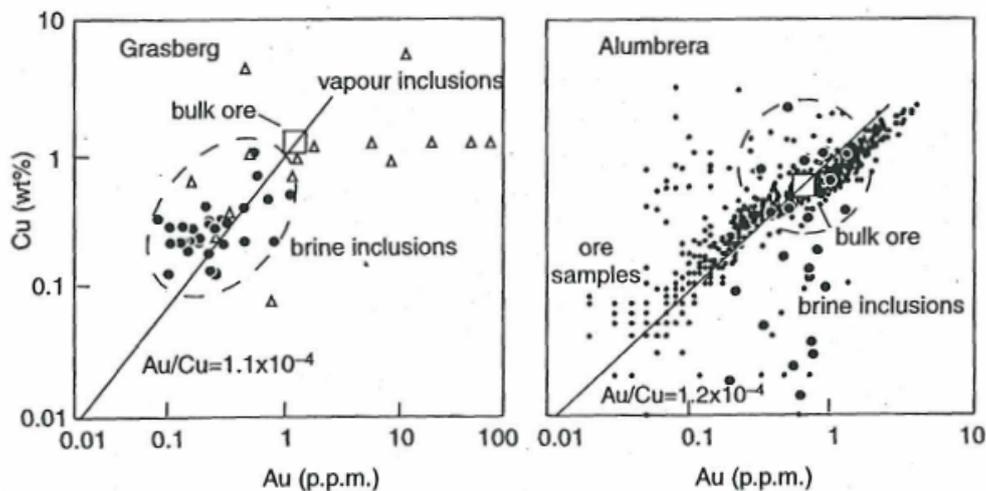


Figure 3 : Teneurs en cuivre et en or des inclusions fluides précoces présentes dans les sulfures des gisements porphyriques de Grasberg (Irian Jaya) et Bajo de la Alumbra (Argentine), et comparaison avec celles du minerai global associé (d'après Ulrich et al., 1999).

#### I-2-b) Les mécanismes de concentration.

On sait qu'une grande partie des métaux sidérophiles et chalcophiles se trouve concentrée dans le manteau supérieur, notamment du fait qu'ils entrent dans la composition des sulfures de Fe-Ni (Lorand, 1990). Durant la fusion partielle du manteau sous-océanique, ces sulfures sont partiellement déstabilisés et contribuent à alimenter en métaux précieux et de base les liquides basaltiques émis au droit des dorsales médio-océaniques (Mungall, 2002 ; voir Figure 4). Dans un second temps, le plancher basaltique océanique en cours de refroidissement subit une minéralisation hydrothermale intense due à des circulations convectives d'eau de mer au sein de la croûte. Cet hydrothermalisme sous-marin enrichit fortement les roches du plancher océanique en métaux, et surtout les concentre. Lors de la subduction, ces basaltes altérés sont portés en profondeur sous l'arc volcanique, et une grande

partie des métaux qu'ils contiennent est transférée au coin de manteau sub-arc par l'intermédiaire de fluides aqueux de déshydratation, vers lesquels les coefficients de partage des métaux peuvent être très favorables dans certaines conditions. Cette suite de processus induit une concentration progressive des métaux non-lithophiles et explique pourquoi les magmas d'arc peuvent en être particulièrement enrichis.

En outre, le rôle de l'évolution magmatique par fractionnement n'est certainement pas à négliger en tant que processus d'enrichissement des magmas en métaux (Mustard et al., 2006), d'autant plus que Borisova et al. (2006) ont pu montrer que l'or possède un comportement d'élément incompatible lors de l'évolution d'un liquide dacitique en rhyolite.

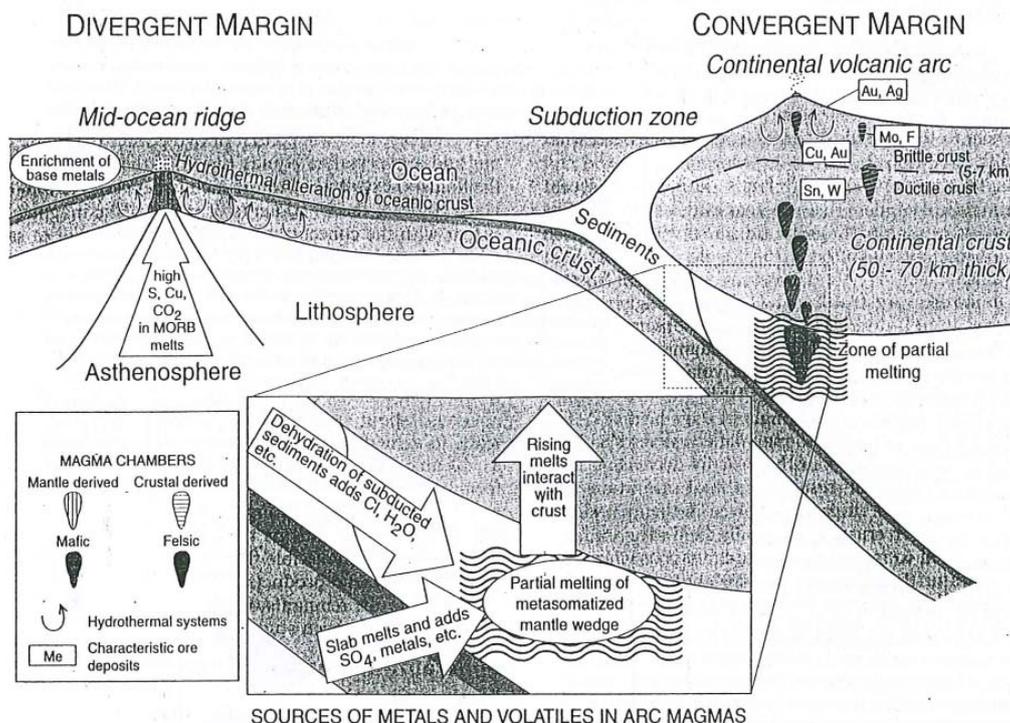


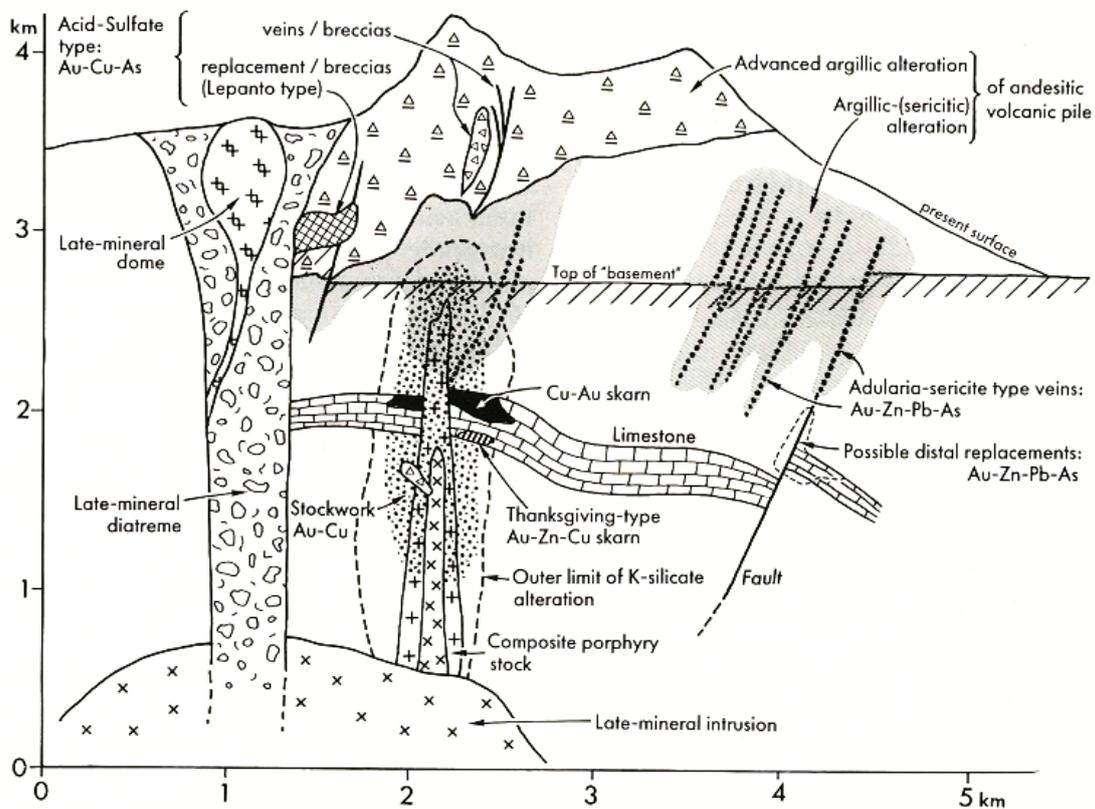
Figure 4 : Coupe schématique montrant les composantes principales de la genèse magmatique, des circulations de fluides et de la métallogénèse en contexte de marges divergentes et convergentes (d'après Hedenquist and Lowenstern, 1994).

### I-3) Les magmas comme source des métaux.

#### I-3-a) Relation spatiale magmas/minéralisations.

La relation spatiale entre intrusion magmatique et dépôt épithermal est évidemment très étroite (Figure 5) puisque la distance entre minéralisation et magma est limitée par le

rayon d'action des cellules convectives hydrothermales contrôlées par la chaleur dégagée de l'intrusion. Concernant les gisements porphyriques, l'association est encore plus évidente, le minéral étant contenu par l'intrusion. De plus, il ne faut pas oublier la possibilité d'un télescopage entre porphyres tardifs et dépôts épithermaux plus précoces lors de la mise en place de multiples intrusions. Dans ce cas (fréquent), la relation magma/minéralisation n'est plus seulement spatiale mais également temporelle. Imai (2001) en offre d'ailleurs un exemple convaincant à propos du gisement aurifère majeur Santo Tomas II (Philippines), où quatre intrusions dioritiques se télescopent en moins d'1 Ma ; or une seule d'entre elles semble responsable de la minéralisation. Dans ce cas, il devient difficile d'identifier l'origine précise du minéral et de reconstituer son histoire.



**Figure 5 :** Coupe schématique montrant la relation étroite unissant l'intrusion magmatique à différents styles de minéralisation aurifère dans un système porphyrique Cu-Au typique de l'ouest-Pacifique. Les gisements épithermaux associés sont ici particulièrement mis en valeur. A noter qu'un système unique ne contient pas nécessairement tous les styles de minéralisations mentionnés ici (d'après Sillitoe, 1989).

### I-3-b) Les différents types de magmas.

Le contexte géodynamique le plus favorable à l'apparition de gisements Au porphyriques et épithermaux liés à du magmatisme se trouve être celui de marges convergentes. Or les magmas produits dans ce cadre tectonique, dits d'arc, possèdent une gamme de variation compositionnelle significative mais relativement limitée. Ainsi, les séries magmatiques que l'on peut rencontrer associées aux systèmes hydrothermaux considérés sont soit calco-alcalines, plus ou moins potassiques, soit alcalines (Figure 6). Jusqu'à maintenant il n'a pas été prouvé qu'un type particulier de magmas soit plus propice à la formation de gisements aurifères ; seules quelques associations redondantes ont été notées entre un magma possédant un caractère chimique donné, comme par exemple l'alcalinité (par le rapport  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), et certains métaux (e.g., Mason and Feiss, 1979).

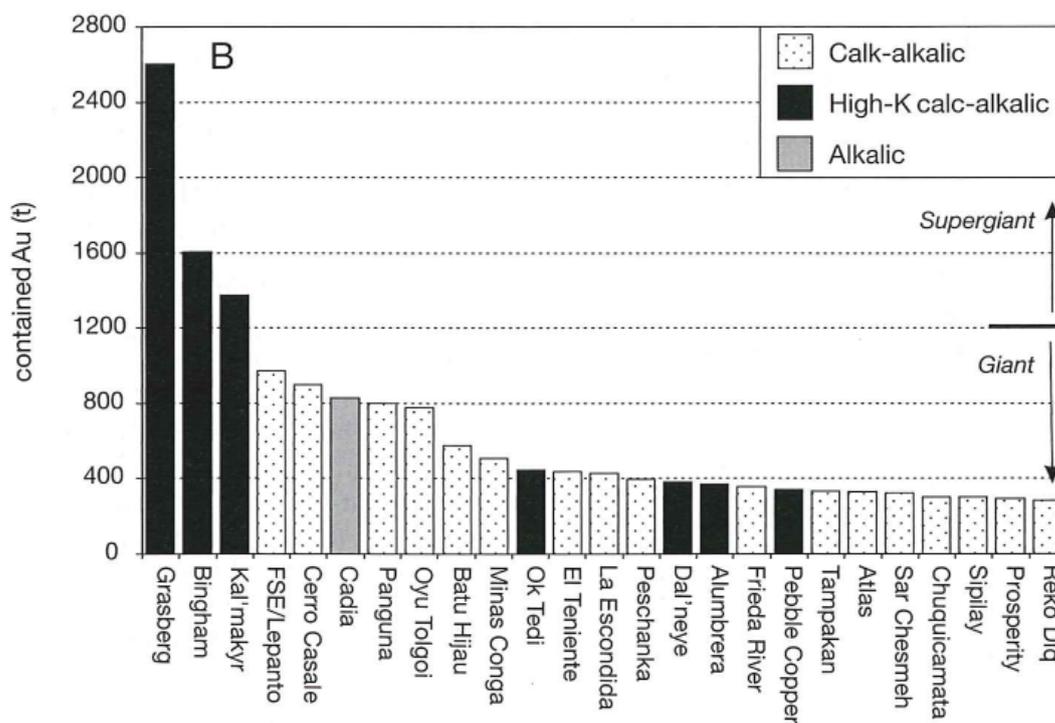


Figure 6 : Tonnages d'or des 25 plus importants gisements porphyriques mondiaux, identifiés selon la série magmatique de l'intrusion associée (calco-alcaline, calco-alcaline potassique, alcaline) (d'après Cooke et al., 2005).

### I-3-c) Association adakites-minéralisations.

Il existe cependant un type particulier de magmas d'arc, avec une pétrogenèse singulière, dans lequel on est en droit de se demander si les métaux ne devraient pas, théoriquement, avoir un comportement différent de celui qu'ils présentent généralement dans les magmas calco-alcalins classiques. Il s'agit des adakites et des magmas à affinité adakitique, à propos desquels une synthèse récente (Castillo, 2006) reprend les caractéristiques géochimiques et les raisons de leur classification particulière, et expose les différents moyens reconnus de les générer. Or, le constat intéressant qui a été fait par différents auteurs est que, suite à de nombreuses investigations menées dans les arcs volcaniques bordant l'océan Pacifique, il semble qu'un lien étroit unisse le magmatisme adakitique aux gisements épithermaux et porphyriques à Au-Ag-Cu-Mo (Figure 7 ; Figure 8 ; Baldwin et Pearce, 1982; Thiéblemont et al., 1997; Sajona et Maury, 1998; Gonzalez-Partida et al., 2003; Levresse et al., 2004; Rae et al., 2004). Cette association préférentielle, spatiale et temporelle (Figure 9 ; Tableau 2), entre un type pétrologique clairement défini et des gisements minéraux à cuivre et or à l'échelle quasi-mondiale est un cas unique et en cela mérite d'être comprise. Or ce n'est pas encore le cas ; jamais il n'a été démontré par exemple que l'or peut être plus facilement incorporé dans un magma adakitique que dans un magma d'arc typique.

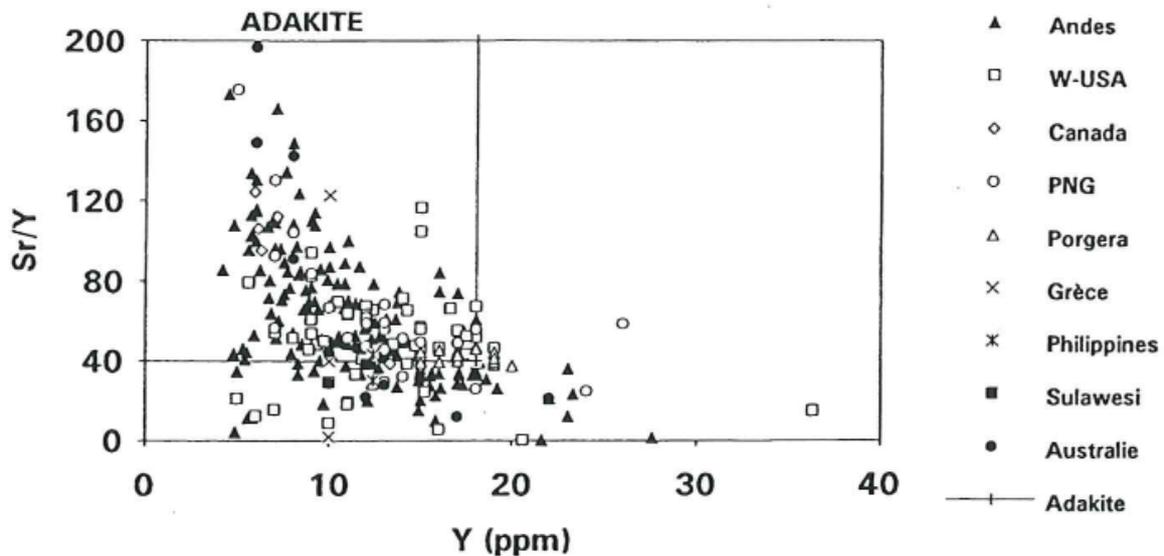


Figure 7 : Diagramme Y-Sr/Y pour des roches magmatiques associées à des districts et gisements porphyriques et épithermaux (d'après Thiéblemont et al., 1997).

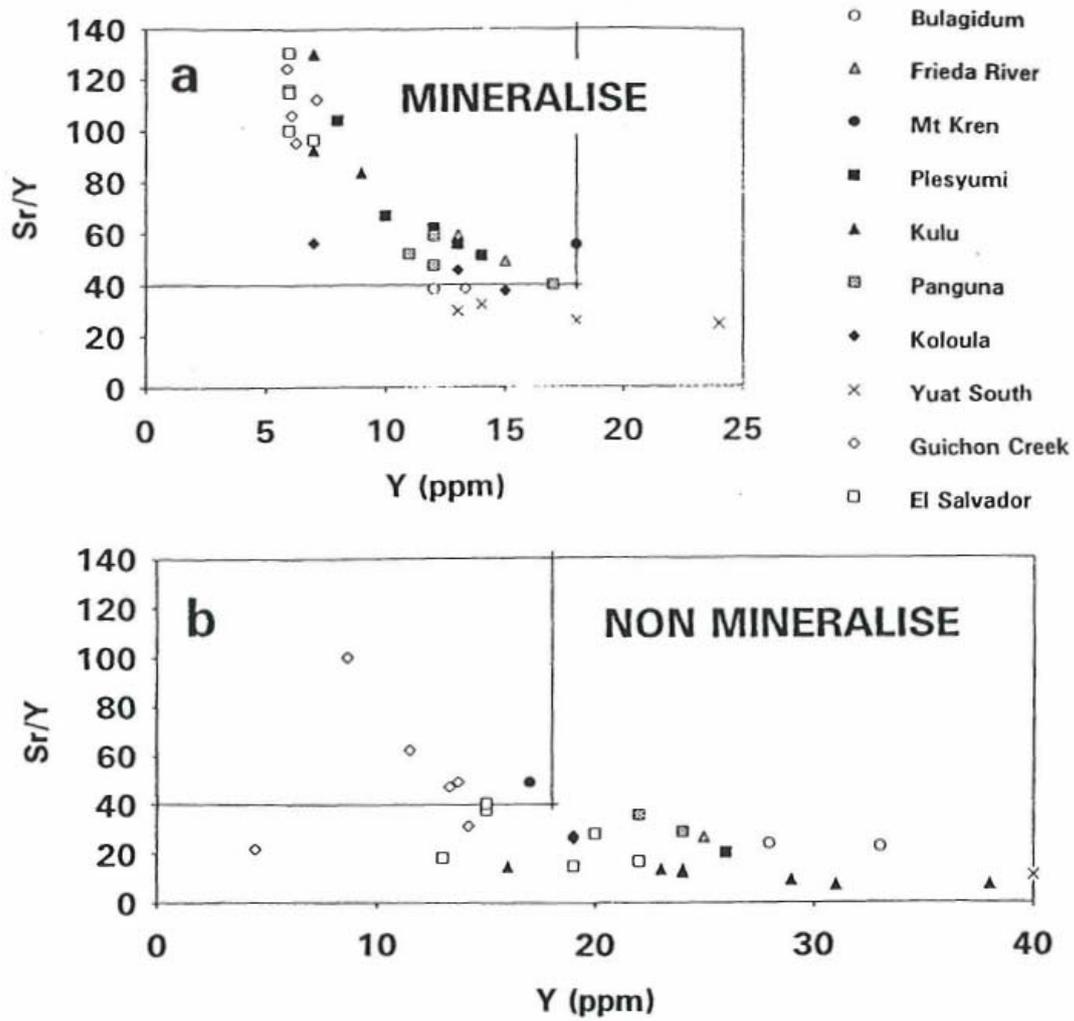


Figure 8 : Diagramme Y-Sr/Y, comparaison entre les roches minéralisées (a) et "stériles" (b) associées à des districts à gisements porphyriques (d'après Thiéblemont et al., 1997).

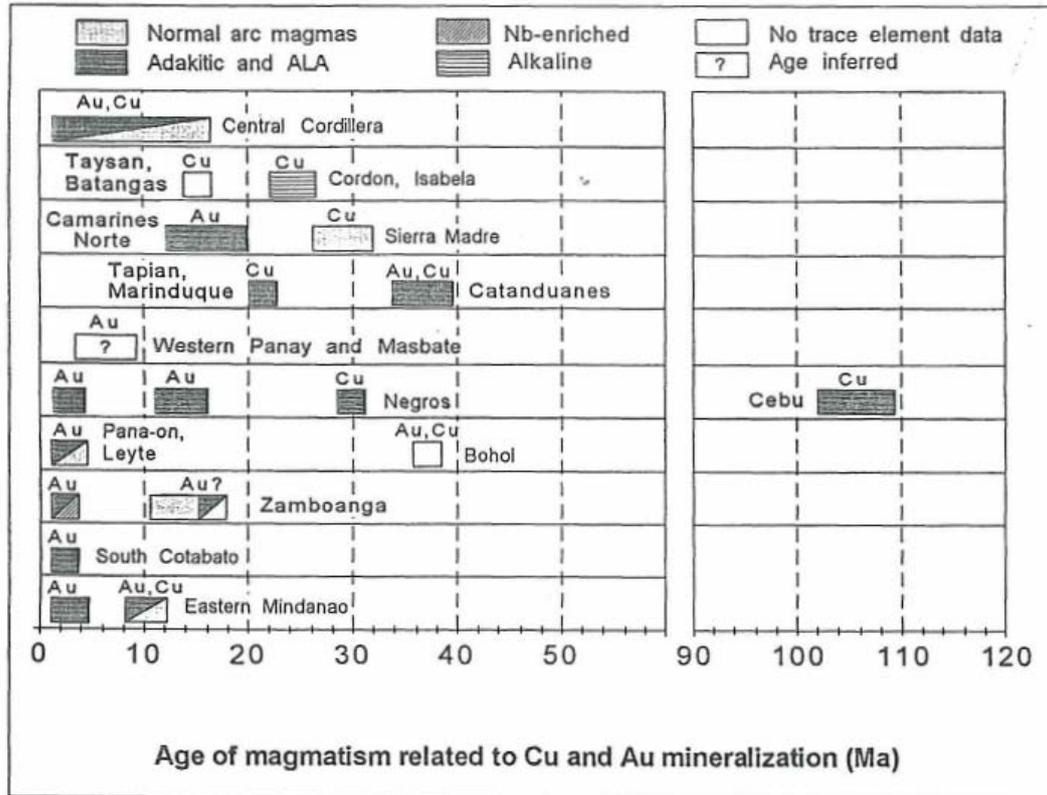


Tableau 2 : Tableau montrant l'association temporelle particulière entre gisements Cu-Au et roches d'affinité adakitique aux Philippines (d'après Sajona and Maury, 1998).

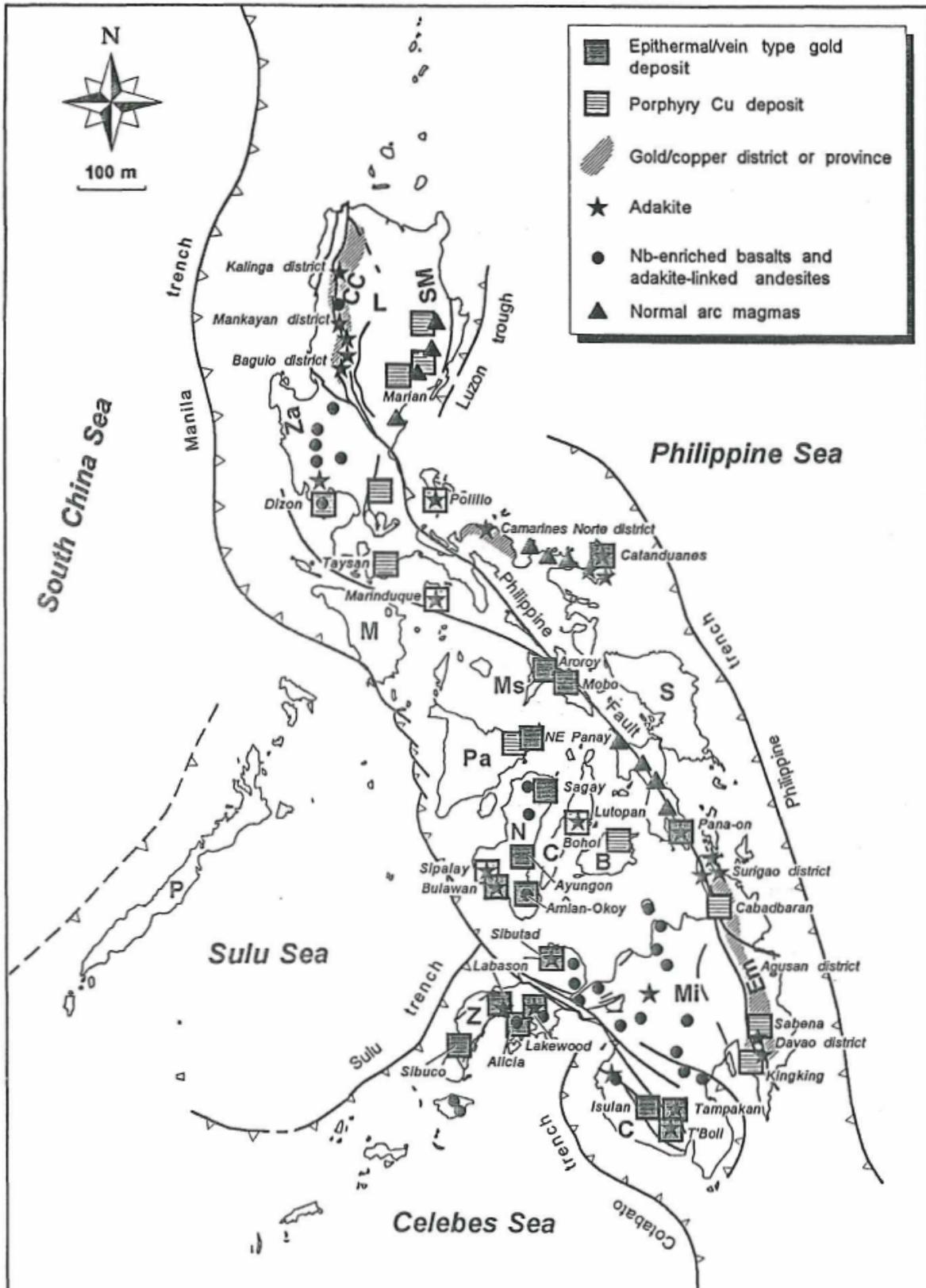


Figure 9 : Schéma tectonique des Philippines montrant l'association spatiale entre les principaux gisements porphyriques Cu et épithermaux Au et les occurrences d'adakites et de roches associées (d'après Sajona and Maury, 1998).

### I-3-d) Conséquences sur le comportement des métaux.

Selon l'hypothèse génétique des adakites développée par Jégo et al. (2005), plus une roche possède une signature adakitique prononcée, plus elle est susceptible d'être composée en grande partie des produits de fusion de la plaque océanique plongeante. Cette considération, en regard de l'association préférentielle observée entre adakites et gisements aurifères, soulève une question essentielle sur le comportement des métaux non-lithophiles en général, et de l'or en particulier, dans ce type de magmas : sont-ils incorporés de manière significativement différente dans un magma adakitique, par rapport à un liquide qui serait essentiellement d'origine mantellique comme c'est le cas de la très grande majorité des magmas d'arc ? On est effectivement en droit de se demander si une roche dont le protolithe est un basalte éclogitisé possède un potentiel à concentrer l'or similaire ou distinct de celui d'une roche dont le protolithe est une harzburgite à spinelle, même si ces liquides de fusion sont finalement tous deux classifiés en tant que magmas d'arc. A l'inverse, l'association préférentielle observée n'est-elle pas due à un paramètre tiers, indirectement lié à la pétrogenèse particulière des adakites, et non aux différences limitées de composition qui les caractérisent ? Il paraît donc intéressant, a priori, de confronter le potentiel aurifère de ces deux catégories de magmas, adakitiques et calco-alcalins typiques.

### **I-4) Approche et plan de la thèse.**

#### I-4-a) Démarche d'ensemble.

Les questions posées ci-dessus illustrent la quasi-absence de données expérimentales sur le comportement de l'or au stade magmatique. Il s'avère en effet essentiel de connaître la capacité de transport de l'or dans les magmas, en particulier ceux des zones de convergence, afin d'établir le budget métallique global d'une intrusion magmatique, de comprendre l'origine des relations spatiales et temporelles entre intrusifs et gisements porphyriques et épithermaux, et enfin de mieux contraindre certaines questions comme celle de la source des métaux.

Au vu de ce qui précède, le travail expérimental a été focalisé sur l'or et ses propriétés géochimiques. La présente thèse fait partie d'un programme national (GDR TRANSMET)

ayant placé les recherches portant sur les différentes sources, les conditions du transport et les modalités du dépôt épithermal de Au comme une priorité. Ensuite, ce métal se trouve être beaucoup moins étudié, expérimentalement parlant, que d'autres éléments tels que les PGE ou le cuivre, notamment pour des motifs pratiques et/ou techniques (difficultés analytiques lors de la mesure de teneurs naturelles en or extrêmement basses, par exemple).

Compte-tenu de l'association spatio-temporelle particulière observée entre adakites et minéralisations épithermales aurifères, il nous a semblé intéressant d'intégrer ce paramètre compositionnel dans notre approche de la solubilité de l'or dans les magmas d'arc. Pour ce faire, on a décidé d'étudier le comportement de l'or dans des magmas adakitiques et dans des magmas calco-alcalins typiques, dans les mêmes conditions expérimentales ; on les a choisis de façon à ce que leurs compositions en éléments majeurs soient les plus proches possible, ce qui permet une comparaison directe des données de solubilité.

D'autre part, il nous a semblé qu'un aspect important de la solubilité en or des magmas d'arc, indépendamment de la composition chimique de ceux-ci, concerne sa potentielle dépendance vis-à-vis du soufre. En effet, si Au est classiquement répertorié parmi les métaux sidérophiles, il possède également, comme nombre d'entre eux d'ailleurs, un caractère fortement chalcophile. Cette forte affinité de l'or pour le soufre a notamment été abondamment illustrée par les nombreux travaux relatifs aux systèmes hydrothermaux et géothermaux. L'étude compositionnelle d'inclusions fluides piégées dans le minerai ou les phases d'altération a montré que l'or y est quasiment systématiquement associé à du soufre et du chlore, voire à du fluor, dans des complexes moléculaires hydroxylés (White and Hedenquist, 1995 ; Simon et al., 2005). Le soufre présent dans ces fluides hydrothermaux étant principalement issu de l'intrusion elle-même, on peut se demander ce qu'il en est d'une telle complexation entre Au et S dans le magma. Et de là, dans quelle mesure la solubilité de l'or dans un liquide silicaté peut-elle être influencée par la présence de soufre ?

En outre, la présence de soufre en abondance dans la majorité des arcs volcaniques a depuis longtemps été reconnue, que ce soit sous la forme de dégazages importants de gaz soufrés ( $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,...) à proximité des volcans ou des zones géothermales (Symonds et al., 1994), ou bien sous la forme de minéraux soufrés au sein des porphyres et des veines épithermales dans le cas de gisements métalliques associés (Imai, 2002 ; 2004 ; Kesler et al., 2002). Suite à ces observations redondantes, et au fait que les sulfures de fer soient connus pour être des pièges à Au et Cu – affirmation qui mériterait d'ailleurs d'être vérifiée et

quantifiée grâce à des techniques d'analyses performantes, le soufre est considéré comme susceptible de jouer un rôle important dans les processus d'enrichissement métallique au stade magmatique (Sillitoe, 1997 ; Mungall, 2002). Mais ces extrapolations sont restées jusqu'à maintenant à l'état d'hypothèses, du moins en conditions d'environnement profond. Pourtant, le soufre est un élément non-lithophile qui subit le même cycle de pré-concentration que celui décrit plus avant (§ I-2-b de cette introduction). Il ne semble donc pas étonnant qu'il soit abondant en contexte d'arc, et il est alors légitime de s'interroger sur son rôle dans le comportement des métaux chalcophiles lors de la formation des magmas dans le coin mantellique sub-arc.

Et puisque certains auteurs soutiennent que, théoriquement, la genèse d'importants gisements Au-Cu nécessite que ce coin de manteau soit dans un état relativement oxydé pour que les sulfures ou les oxydes y soient instables, et qu'ils permettent ainsi aux métaux d'être libérés vers le liquide silicaté (e.g., Mungall, 2002 ; Sun et al., 2004), il paraît intéressant d'évaluer l'influence de l'état redox du milieu environnant sur la solubilité de l'or, en présence ou non de soufre dans le système. On peut aussi se demander si le rôle de la  $fO_2$  sur la dissolution de l'or est comparable qualitativement à celui qu'elle a sur d'autres métaux non-lithophiles, comme le fer ou le soufre par exemple, qui commencent à être relativement bien connus (e.g., Gaillard et al., 2001 ; Clemente et al., 2004).

Enfin, quel peut être le rôle de la différenciation magmatique dans la formation de gisements métalliques de classe mondiale ? Dans quelle mesure un magma primaire déjà riche en or, une fois qu'il a été généré dans le coin de manteau sub-arc, peut-il par le biais de son évolution intra-crustale augmenter sa teneur en or et favoriser ainsi au maximum la formation d'importants gisements ? On sait en effet que l'évolution d'un liquide silicaté, notamment par cristallisation fractionnée, conduit à augmenter ses teneurs en éléments dits incompatibles. Or la grande majorité des éléments traces, s'ils ne sont pas justement préférentiellement compatibles dans une des phases minérales cristallisant à l'équilibre, possède un comportement incompatible et se concentre dans le liquide silicaté en cours d'évolution. C'est le cas de nombreux métaux et semble-t-il, malgré le peu de travaux consacrés à son sujet, celui de l'or également comme ont pu le montrer par exemple Borisova et al. (2006) ou encore Mustard et al. (2006). Cependant le travail de ces auteurs, basé sur des teneurs en or naturelles, ne donne pas d'indications sur les valeurs de solubilité du métal dans le liquide résiduel évolué par rapport à celles dans le liquide parent. Il s'agit pourtant là d'un point

particulièrement important à élucider pour qui souhaite quantifier le potentiel d'enrichissement en or d'un magma d'arc au cours de sa différenciation lors de son ascension intra-crustale. Car une fois l'intrusion magmatique mise en place en sub-surface, les fluides magmatiques vecteurs des métaux sont exsolvés à partir du liquide résiduel, de composition plus évoluée que la roche totale. Il nous a donc paru intéressant d'évaluer les différences de solubilité en or entre des liquides silicatés intermédiaires et acides, d'autant plus que les expériences de solubilité en métaux dans des magmas felsiques sont rares et généralement restreintes aux conditions hydrothermales.

#### I-4-b) Approche.

##### I-4-b-1) Le terrain.

Le lieu géographique sur lequel notre étude devait se focaliser aurait pu être n'importe quelle portion d'arc volcanique, continental ou océanique, comportant des magmas adakitiques et des gisements d'or épithermal associés. Il se trouve que cette catégorie d'arcs est présente tout autour de l'océan Pacifique, ainsi qu'en Indonésie et en Malaisie. Cependant, il existe dans cette région du monde un système d'arcs incorporant plusieurs caractéristiques intéressantes pour notre étude ; il s'agit des Philippines, et en particulier le segment nord de cet archipel, représenté par l'arc de Nord-Luzon. Celui-ci est en effet le siège de quelques gisements d'or et de cuivre de classe mondiale, au premier rang desquels le district minier de Baguio, au sud de la Cordillère Centrale (e.g., Polvé et al., 2007). De plus, outre le fait d'être un gisement majeur, il s'avère qu'il est lié à un plutonisme néogène où magmas adakitiques et magmas calco-alcalins typiques sont étroitement associés, spatialement et temporellement. A noter que l'on retrouve cette caractéristique pour de très nombreux gisements porphyriques Au-Cu de moindre importance sur tout l'archipel (Sajona and Maury, 1998). Néanmoins, le statut assez exceptionnel de ce district minier de Baguio nous a conduit à sélectionner une des roches de l'intrusion multiple du district minier de Santo Tomas II (Philex) pour nos expérimentations (= PhM5).

D'autre part, les exemples sont innombrables, sur tout l'archipel, de gisements métallifères associés à la fois à du plutonisme et à des évidences de volcanisme contemporain. Cette dernière remarque permet de faire le lien, notamment, entre les émissions gazeuses soufrées dont on peut être les témoins à l'heure actuelle à proximité des volcans actifs ou des

sites géothermaux, et des éventuels gisements épithermaux aurifères associés en formation, comme ça a dû être le cas au cénozoïque (Hattori and Keith, 2001).

Enfin, l'éruption volcanique catastrophique du Mont Pinatubo qui a eu lieu en 1991 sur cet arc de Nord-Luzon ne fait que renforcer l'intérêt que l'on peut avoir pour ce terrain d'étude, d'autant plus que la ponce dacitique riche en soufre émise de ce volcan se trouve être une adakite. On l'a donc également sélectionnée comme matériel d'expérimentation.

A noter que les travaux de Jégo et al. (2005) – en chapitre introductif à cette thèse - ont pu être menés, dans la continuité d'une collaboration désormais ancienne et presque traditionnelle, grâce au partenariat existant entre l'équipe philippine de l'Institut National des Sciences Géologiques (NIGS) à Manille et l'équipe brestoise de l'UMR Domaines Océaniques à l'Université de Bretagne Occidentale (UBO). Cette collaboration pérenne a conduit l'équipe française à acquérir au fil des années une connaissance solide de la géologie de l'archipel des Philippines.

#### I-4-b-2) Les expérimentations.

Pour des raisons principalement techniques, les expériences n'ont pas été conduites en conditions de pression et de température mantelliques mais à 4000 bar et 1000°C, ce qui correspond à un environnement de croûte moyenne (environ 12 Km). Cependant, les valeurs de ces paramètres sont suffisamment élevées pour permettre aux magmas de se trouver dans des conditions proches de leur liquidus à l'équilibre expérimental, ce qui évite tout fractionnement important. En outre, et puisque l'accent est volontairement mis sur le paramètre compositionnel, le point important est que les expériences soient faites au stade magmatique (par opposition au stade hydrothermal), et dans cette optique la profondeur virtuelle d'expérimentation est secondaire car elle ne peut avoir éventuellement qu'une influence quantitative absolue, mais en aucun cas relative (i.e., entre deux magmas) ou qualitative.

D'autre part, selon les résultats de travaux antérieurs (voir références au § III-2-d), il semble que l'état d'oxydation d'un magma soit décisif dans le comportement et l'incorporation des métaux. Et ceci apparaît d'autant plus vrai dans la gamme d'oxydation correspondant à la grande majorité des magmas terrestres (fugacité d'oxygène  $fO_2$  comprise entre NNO-1 et NNO+3), d'où l'intérêt de tester cette influence pour l'or. On a donc décidé de mener chaque expérience sous trois états d'oxydation différents, à l'intérieur de cette gamme de  $fO_2$ .

Par ailleurs, il nous a paru essentiel – dans le but d’obtenir des données expérimentales comparables aux observations naturelles - de conduire nos expériences dans des conditions réalistes pour des magmas naturels, c’est-à-dire en conditions hydratées. C’est effectivement une caractéristique des roches volcaniques d’arc que de montrer un état voisin de la saturation en eau ( $a_{H_2O} \sim 0.9$ ) en conditions pré-éruptives. C’est pourquoi une quantité relativement importante d’eau a été ajoutée à chaque charge de chaque expérience. Cette quantité d’eau a été variée depuis des valeurs proches de la saturation afin de constater l’effet d’un changement d’état d’hydratation du magma (i.e.  $f_{H_2O}$  variable) sur ses capacités de solubilisation de l’or.

Ces conditions physico-chimiques ont été appliquées dans un premier temps à un magma calco-alcalin typique, à une adakite intermédiaire et à une adakite vraie, tous trois de composition intermédiaire (dacitique), dans le but d’observer l’influence des variations de  $f_{O_2}$  et de  $a_{H_2O}$  sur la solubilité de l’or dans ces différentes compositions.

Ensuite, le paramètre "soufre" a été intégré à l’étude en ajoutant cet élément en excès dans le système, ce qui nous a permis d’évaluer son effet, tant quantitatif que qualitatif, sur la solubilité de l’or. Pour des raisons de cohérence et d’homogénéité, les mêmes compositions de magmas ont été utilisées et des conditions physico-chimiques similaires ont été appliquées.

Enfin, le paramètre "fractionnement" a été considéré, en changeant cette fois de matériel d’étude : une rhyolite typique et une adakite vraie plus acide ont été l’objet des mêmes expérimentations, avec et sans soufre.

La méthodologie expérimentale est détaillée dans le chapitre III.

#### I-4-b-3) Les analyses.

Le volet analytique de cette thèse, également explicité au chapitre III, s’est révélé particulièrement dense et volumineux. Plusieurs types d’analyses ont été nécessaires afin de tirer le meilleur parti de nos données expérimentales :

- des analyses microsonde électronique, pour les teneurs en éléments majeurs des verres résiduels et des phases minérales associées, ainsi que pour les teneurs en soufre de ces verres.
- des titrations Karl-Fisher, pour mesurer les teneurs en eau des verres résiduels.
- des analyses ICP-MS à ablation laser, pour les teneurs en or des verres résiduels et des éventuels sulfures associés.
- des clichés MEB, pour l’observation texturale des charges expérimentales.

- des analyses ICP-MS, pour les teneurs en éléments traces et en or roche totale des échantillons de départ.

#### I-4-c) Plan d'ensemble.

- Géochimie des adakites des Philippines : Contraintes sur leurs origines.

- Solubilité en or de magmas calco-alcalins intermédiaires hydratés en conditions crustales. Comparaison entre magmas adakitiques et non-adakitiques.

- Solubilité en or dans des magmas calco-alcalins hydratés de composition intermédiaire. Effet de la présence de soufre.

- Solubilité en or dans des magmas calco-alcalins hydratés de composition rhyolitique. Effet de la présence de soufre.

- Conclusions générales – Perspectives.



## **II – Géochimie des Adakites des Philippines : Contraintes sur leurs origines.**

Ce chapitre est présenté sous forme de la note qui a été soumise et acceptée au journal *Resource Geology*. Elle a été publiée sous la référence :

Jégo, S., Maury, R.C., Polvé, M., Yumul, Jr. G.P., Bellon, H., Tamayo, Jr. R.A. & Cotten, J. Geochemistry of adakites from the Philippines : Constraints on their origins. *Resource Geology* **vol.55, no.3**, 163-187 (2005).

# Geochemistry of Adakites from the Philippines: Constraints on their Origins

SEBASTIEN JEGO<sup>1</sup>, RENE C. MAURY<sup>2</sup>, MIREILLE POLVE<sup>3</sup>, GRACIANO P. YUMUL JR.<sup>4,5</sup>, HERVE BELLON<sup>2</sup>, RODOLFO A. TAMAYO Jr.<sup>4</sup>, and JOSEPH COTTEN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), 1A, rue de la Férellerie, 45071 Orléans, France*

<sup>2</sup>*UMR 6538 Domaines Océaniques, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue Le Gorgeu, C.S. 93837, 29238 Brest Cedex 3, France*

<sup>3</sup>*UMR 5563 LMTG, Université Paul Sabatier, 38, rue des 36 Ponts, 31400 Toulouse, France*

<sup>4</sup>*National Institute of Geological Sciences, University of the Philippines, Diliman, 1101 Quezon City, Philippines*

<sup>5</sup>*Philippine Council for Industry and Energy Research and Development-DOST, Gen. Santos Avenue, Bicutan, 1631 Taguig, Philippines*

**Keywords:** adakites, Philippines, trace elements, petrogenesis models, slab melting, serpentinite dehydration, fractionation, magma mixing, primitive mantle.

**Header:** Geochemistry of Adakites from the Philippines

**Abstract:** We have identified in the Philippine Archipelago 230 samples of Late Miocene to Quaternary intermediate and evolved magmatic rocks or glasses, the compositions of which plot within the adakitic field defined by Defant and Drummond (1990) using Sr/Y ratios versus Y contents. These rocks belong to four different subductions, along the Manila Trench (Batan, Northern Luzon, Central Luzon), the Negros and Sulu Trenches (Negros and Western Mindano), the Cotobato Trench (Southern Mindanao) and the Philippines Trench (Eastern Mindanao), respectively. Lavas from Central Mindanao overlie the deep remnants of the Molucca Sea Plate, and were emplaced in a post-collision setting.

All these samples show a significant depletion in Y and HREE with respect to their “normal” calc-alkaline equivalents, suggesting that garnet was either a residual phase during partial melting or a fractionating mineral during differentiation or assimilation coupled with fractional crystallisation (AFC). However, only 19 samples out of our set (i.e., 8%) display

very high Sr/Y ratios (100-250). Our preferred model for the genesis of these “typical adakites” is ca. 20% partial melting of subducted altered oceanic metabasalts converted to eclogite. This melting process could have been triggered by water from the underlying serpentinites. Most of the samples, termed “intermediate adakites”, display major and trace element chemical features intermediate between those of the former group and those of normal calc-alkaline lavas. We show that magma mixing between slab-derived adakitic magmas and mafic mantle-derived melts accounts for most of the trends linking typical and intermediate adakites, although an additional contribution of mantle is required in some cases.

## 1. Introduction

Calc-alkaline magmas from subduction zones display characteristic geochemical features: enrichment in Large Ion Lithophile Elements (LILE) and Light Rare Earth Elements (LREE), depletion in High Field Strength Elements (HFSE) and Heavy REE (HREE). A general consensus exists about their genesis (Arculus, 1994; Tatsumi and Kogiso, 1997).

However, minor amounts of volcanic and plutonic rocks displaying geochemical signatures quite different from those of normal calc-alkaline magmas do occur in a number of subduction and collision zones. Defant and Drummond (1990) coined the term “adakite” for these rocks first described in Adak Island, Aleutians (Kay, 1978) and since then their general petrologic and geochemical characteristics, which were predicted by some experimental studies (Green and Ringwood, 1968) have been discussed in a number of papers (Drummond and Defant, 1990; Martin, 1993; Drummond et al., 1996; Maury et al., 1996; Martin, 1999; Defant et al., 2002; Martin et al., 2005).

Adakites are sodic, usually amphibole-rich, intermediate to silica-rich volcanic or plutonic rocks ( $\text{SiO}_2=56-70$  wt%) displaying highly fractionated REE patterns with low HREE and Y contents and very high Sr/Y, La/Y and equivalent ratios. They are usually rather rich in Mg, Ni and Cr, and typically display MORB-like isotopic compositions. Adakites and associated rocks (e.g., magnesian andesites) have been identified from circum-Pacific active or Cenozoic subduction zones (Kay, 1978; Morris, 1995; Atherton and Petford, 1993; Defant and Drummond, 1993; Petford and Gallagher, 2001; Smith and Leeman, 1987; Stern and Kilian, 1996; Aguillon-Robles et al., 2001; Bourdon et al., 2002, 2003; Calmus et al., 2003; Defant et al., 1991, 1992; Leeman et al., 1990; Mahlburg Kay et al., 1993; Rogers et al., 1985;

Setijadji et al., this issue; Wang et al., 2004; Yogodzinski et al., 1994, 1995, 2001), among which the Philippine Archipelago.

Many questions concerning adakites are still unresolved or widely debated. Most authors admit that their depletion in Y and HREE reflects the role of garnet plus amphibole in their petrogenesis. However, many hypotheses regarding their origin are still competing: partial melting of garnet-bearing metabasalts, either subducted (the original proposal of Kay, 1978 and Defant and Drummond, 1990, supported by many later authors) or from the lower arc crust (Atherton and Petford, 1993; Malburg Kay et al., 1993; Bernard et al., 1996; Yumul et al., 2000; Petford and Gallagher, 2001); high-pressure fractionation of hydrous mafic mantle-derived magmas (Prouteau and Scaillet, 2003); low-pressure fractionation of mafic magmas (Castillo et al., 1999) or AFC of mafic magmas involving garnetiferous lower continental crust (Feeley and Hacker, 1996); or finally low degrees of melting of garnet- and amphibole-bearing metasomatised mantle, an hypothesis often developed for low-silica adakites and magnesian andesites (e.g., Saunders et al., 1987; Benoit et al., 2002; Calmus et al., 2003; Martin et al., 2005).

Thermal conditions in modern subduction zones are unlikely to allow melting of subducting oceanic crust to occur except if it is very young ( $< 5$  Ma; Peacock et al., 1994), and adakites should therefore be very uncommon except in areas below which active ocean ridges are subducted. Thus, various explanations of their more-numerous-than-thought occurrences have been proposed, based on regional tectonic structures and evolutions. They include: transient thermal regimes associated to the initiation and the end of subduction (Sajona et al., 1993, 1994, 2000a, 2000b), melting at slab edges (Yogodzinski et al., 2001) or along the borders of asthenospheric windows and tears-in-the-slab (Pe-Piper and Piper, 1994; Thorkelson, 1996; Benoit et al., 2002; Thorkelson and Breitsprecher, 2005); and flat subduction (Gutscher et al., 2000; Bourdon et al., 2002, 2003).

Studies on Cenozoic adakites from the Philippines have had a noticeable bearing to the controversies and debates mentioned above, because the Philippine Archipelago is noteworthy for the rather common occurrence of such rocks. The whole range of genetic processes of adakite genesis mentioned above has been envisioned for the Philippine occurrences, as well as almost all the related tectonic settings, with the exception of asthenospheric window opening. The Philippines also host the only known occurrence of adakitic glass inclusions within ultramafic mantle xenoliths (Batan Island, Schiano et al., 1995), as well as one of the rare occurrences of post-collision adakites (Central Mindanao, Sajona et al., 2000b), and

numerous gold-copper deposits spatially and temporally associated with adakites (Sajona and Maury, 1998; Imai, 2002). Until now, however, the studies on adakites from the Philippines have been focused on specific occurrences. The aim of the present paper is to provide the first comparative study of these magmatic rocks at the scale of the archipelago, and to discuss their petrogenetic features and genetic processes.

## **2. General Tectonic Setting of the Archipelago**

The Philippine island arc system (Fig. 1) is a product of the interaction of at least three plates, i.e., the Sundaland Plate in the west, the Philippine Sea Plate in the east, and the Indo-Australian Plate in the south. This archipelago is made up of the aseismic Palawan continental block and the seismically-active Philippine Mobile Belt (Yumul et al., 2003b). The latter is a composite terrane made up of fragments with continental, oceanic and island arc affinities. Ophiolitic and metamorphic complexes (Tamayo et al., 2004) serve as the basement of magmatic arcs, which range in age from Cretaceous to recent. Subduction and large scale faulting resulting into collision, suturing, magmatism and arc polarity reversals (Yumul et al., 2003b) characterise the Cenozoic evolution of the archipelago (Hall, 1996; Sibuet et al., 2002; Pubellier et al., 2004a, 2000b).

The island arc system is presently bounded to the west by the east-dipping Early Miocene Manila Trench, Middle Miocene Negros Trench, Late Miocene to Pliocene Sulu and Cotabato Trenches. This western boundary marks the subduction of the Early Oligocene to Early Miocene South China Sea (along the Manila Trench), the Early to Middle Miocene Sulu Sea basin (along the Negros and Sulu Trenches) and the Eocene Celebes Sea basin (Cotabato Trench). On the eastern boundary of the archipelago, the Eocene West Philippine Sea plate is being consumed through oblique subduction along the west-dipping East Luzon Trough-Philippine Trench. The left-lateral strike-slip Philippine Fault Zone takes up whatever stress that cannot be accommodated by the surrounding subduction zones (Fig. 1).

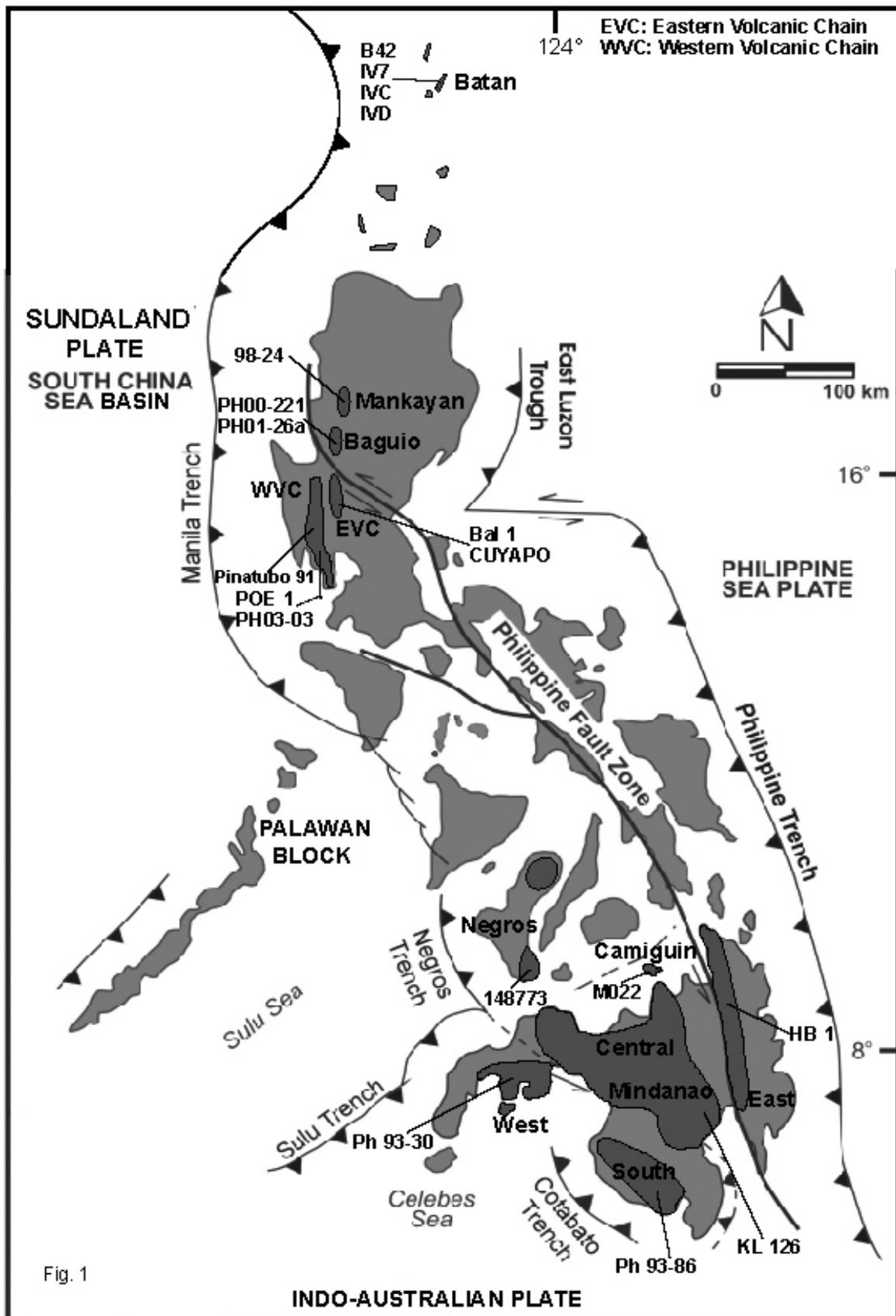


Fig. 1

**Fig. 1** Schematic map of the Philippines island arc system showing the location of the studied areas. The different trenches, plates and marginal seas bordering the archipelago are indicated, as well as the Philippine Fault Zone straddling the whole arc system. The locations of the representative adakites mentioned in Table 1 are also plotted. EVC: Eastern Volcanic Chain; WVC: Western Volcanic Chain.

### 3. Adakite Occurrences and Previous Works

Adakites are rather common in the Philippines, and can be found in all the presently active subduction zones related to the South China Sea, the Sulu Sea, the Celebes Sea and the Philippine Sea (Fig. 1), as well as in the Central Mindanao post-collision zone which results from the closure of the northern part of the Molucca Sea (Pubellier et al., 1991). However, large adakitic or mostly adakitic volcanoes like those of Ecuador or the Chilean Austral Volcanic Zone are uncommon, with the exception of Mount Pinatubo (Newhall et al., 1996). In most volcanic edifices, adakites are intricately associated with normal calc-alkaline lavas, and all the transitions between them can be found: these have been termed either transitional adakites (Sajona et al., 2000a) or adakite-linked andesites (Sajona and Maury, 1998). In addition, the geochemical signatures of basaltic or basaltic andesitic lavas often suggest that their mantle source contain an adakitic component, e.g., in Mt. Arayat in the Eastern Volcanic Chain (EVC) of Luzon (Bau and Knittel, 1993) or in Batan Island (Maury et al., 1998).

#### 3.1. *Batan Island*

Batan is located in the northern part of the Luzon arc (Fig. 1) resulting from the subduction of the South China Sea beneath the Philippine Sea plate. A double arc has been identified in this region, the two parts of which merge at the level of Batan, and the subducting slab may have been torn beneath this island (Yang et al., 1996). The geology and petrology of Batan has been studied in detail (Richard et al., 1986). The youngest basaltic andesites of Mt. Iraya derive from a metasomatised mantle source bearing an important sedimentary component (Defant et al., 1989, 1990; McDermott et al., 1993; Fourcade et al., 1994; Marini et al., 2005). They contain abundant metasomatised deformed mantle xenoliths (Vidal et al., 1989; Maury et al., 1992), in which adakitic melt inclusions have been identified (Schiano et al., 1995) in primary (deformed) olivine. Their compositions (Table 1) are characterised by very high Sr/Y and La/Yb ratios. They have been interpreted as melts derived from the subducted slab and having reacted with the island arc mantle wedge (Schiano et al., 1995). Besides these inclusions, two andesitic lavas from Batan have previously been identified as adakites (B41 and B42, Sajona et al., 2000a). The K-Ar age of sample B42, 1.09 Ma, is similar to those of the amphibole and phlogopite-rich ultramafic

Sample	B42	IV7	IVC	IVD	98-24	PH00-221	PH01-26a	Pinatubo91	POE 1	PH03-03	Bal 1	CUYAPO	148773	M022	Ph 93-30	HB1	Ph 93-86	KL 126
Island	Batan	Batan	Batan	Batan	Luzon	Luzon	Luzon	C.Luzon	Luzon	Luzon	Luzon	Luzon	Negros	Camiguin Is.	W.Mindanao	E.Mindanao	S.Mindanao	C.Mindanao
Area	Mt Iraya	Mt Iraya Glass incl.	Mt Iraya Glass incl.	Mt Iraya Glass incl.	Lepanto	Baguio	Baguio	Pinatubo	WVC	WVC	EVC	EVC	South	Mt Mambajao	Zamboanga		Daguma	E.portion
Reference	a,b	c	c	c	b	b	d,b	e,b	f,b	b	b	b	g	h	i,b	j,b	j,b	k,b
SiO2 (wt%)	59	59,58	60,94	61,51	65	67	60,7	64,5	66,53	67,4	65	58,6	59,42	60,53	58,8	65	64,2	68,1
TiO2	0,78	0,16	0,19	0,02	0,35	0,27	0,57	0,49	0,4	0,33	0,32	0,42	0,57	0,73	0,92	0,32	0,44	0,29
Al2O3	16,4	17,88	17,34	16,97	16,75	16,85	15,78	16	16,85	15,8	16	18,1	17,95	17,37	17,2	17,6	17,6	15,75
Fe2O3	5,99	2,27*	2,15*	2,54*	4,42	2,98	4,28	4,21	3,09	2,96	3,1	4,83	5,79	5,88	5,81	2,9	3,42	2,4
MnO	0,08	0,1	0,02	0,11	0,06	0,09	0,07	0,1	0,07	0,05	0,04	0,09	0,12	0,12	0,07	0,05	0,07	0,05
MgO	3,51	0,6	0,57	0,63	1,37	1,13	4	2,45	1,39	1,26	2,6	2,48	3,32	3,35	2,61	1,74	1,5	1,57
CaO	6,7	2,52	2,55	3,01	5,75	4,6	5,35	5,18	3	3,97	5,25	3,6	7,2	6,31	7	3,1	4,8	3,75
Na2O	3,75	4,63	4,23	5,03	3,15	4,7	3,88	4,68	5,22	4,05	5,06	4,18	3,65	4,37	4,48	5,35	4,55	4,7
K2O	2,7	3,14	3,6	2,46	0,42	1,47	1,92	1,53	2,16	1,15	1,74	1,65	1,75	1,81	1,68	2,7	1,89	1,2
P2O5	0,35	0,23	0,32	0,38	0,13	0,09	0,22	0,17	0,17	0,15	0,1	0,13	0,23	0,31	0,44	0,18	0,21	0,1
LOI	0,09				2,22	1	2,61			2,92	1,17	5,4	1,02		0,81	1,1	0,57	1,95
Total	99,35				99,62	100,18	99,38	99,31	98,88	100,04	100,38	99,48	101,02	100,78	99,82	100,04	99,25	99,86
Sc (ppm)	158,66				196,76	133,62	116,00	50,22	41,54	4,60	44,45	149,50	21,00		50,57	5,80	47,79	7,00
V	275,66	37,80	51,00	54,50	85,67	62,50	114,47	103,28	73,89	56,00	77,57	88,44	185,00	133,00	188,75	63,00	85,88	59,00
Cr	14,71	4,50	40,20	44,60	2,10	11,47	64,80	41,08	19,11	8,50	219,26	30,97	10,00		11,31	32,00	26,35	40,00
Co	15,78				5,81	5,88	14,58	12,76	8,35	6,00	12,23	12,43			18,51	7,00	9,88	8,00
Ni	13,97				13,75	6,59	48,75	20,60	19,27	7,00	39,95	15,34	10,00	21,80	20,65	22,00	40,99	24,00
Rb	59,92				12,50	29,96	23,69	39,91	47,88	33,50	35,13	30,96	31,00	42,30	20,36	42,50	15,64	27,20
Ba	514,09				136,71	554,12	324,61	444,12	430,47	345,00	493,68	536,73	279,00		266,14	606,00	303,96	266,00
Th	10,26				1,91	1,98	3,62	4,26	2,25	1,15	1,86	2,53			4,77		1,78	
U	2,28				0,77	0,74	1,19	1,34	0,76		0,86	0,90			1,09		0,71	
Nb	4,77	10,50	10,50	5,70	1,51	2,65	1,46	4,04	2,42	2,00	2,06	2,22	4,00	8,00	5,58	3,30	2,53	1,40
Ta	0,20				0,07	0,13	0,05	0,26	0,16		0,13	0,08			0,29		0,15	
La	26,46	48,30	31,20	59,50	9,06	8,04	10,38	16,74	11,77	9,00	8,60	5,46	13,00	21,20	22,24	12,50	12,44	6,10
Ce	56,75	72,70	61,50	84,90	18,88	16,25	21,60	30,56	22,56	19,00	15,78	12,61		39,30	45,11	22,00	23,81	13,00
Pb	18,83				4,57	11,49	7,46	11,29	19,90		12,67	10,36			12,77		8,60	
Pr	7,24				2,45	1,93	2,81	3,65	2,94		2,10	1,65		4,70	5,98		3,19	
Sr	1301,13	637,00	355,00	762,00	570,40	614,28	978,16	577,09	810,30	725,00	901,56	652,83	782,00	885,00	1485,95	1120,00	1281,10	393,00
Nd	31,31	12,30	16,70	15,00	9,92	7,70	12,55	15,54	13,29	9,80	9,83	7,18		18,70	25,89	11,00	14,00	6,00
Sm	5,67	1,04	2,02	1,66	2,06	1,63	2,56	3,03	2,56	1,75	2,18	1,67		3,50	4,52		2,58	
Zr	125,27	201,80	189,90	332,10	59,51	97,21	95,78	105,77	97,25	14,00	92,04	97,07	94,00	91,00	115,79	15,00	121,53	46,00
Hf	4,07				1,82	2,75	2,92	2,78	3,15		2,70	3,08			3,15		3,30	
Eu	1,19				0,78	0,52	0,85	0,93	0,73	0,55	0,57	0,60		1,20	1,26	0,55	0,85	0,45
Ti	4737,40	783,00	1509,00	618,00	2114,44	1586,33	3179,57	3243,17	2354,38		2128,82	2805,90			6164,37		2864,48	
Gd	3,03				1,68	1,48	1,78	2,59	1,93	1,20	1,49	1,63		3,10	3,07		2,05	
Tb	0,42				0,23	0,23	0,24	0,39	0,25		0,18	0,26		0,35	0,38		0,29	
Dy	2,42	0,48	0,56	0,62	1,41	1,52	1,30	2,34	1,50	0,85	0,90	1,67		2,20	2,13	1,00	1,69	1,30
Y	12,12	2,60	2,20	3,20	7,88	8,91	5,77	13,62	7,83	4,15	3,83	8,62	13,00	10,10	10,69	5,50	8,55	6,80
Ho	0,50				0,30	0,31	0,23	0,45	0,29		0,14	0,35			0,40		0,33	
Er	1,33				0,86	1,02	0,61	1,31	0,78	0,40	0,35	1,06		0,90	1,06	0,50	0,93	0,70
Yb	1,21	0,33	0,33	0,42	0,89	1,09	0,49	1,29	0,69	0,30	0,26	1,07		0,90	0,88	0,32	0,84	0,55

Table 1

**Table 1** Major and trace element compositions of selected adakitic rocks from the Philippines.

See text for the analytical methods. EVC: Eastern Volcanic Chain. WVC: Western Volcanic Chain. References: a: Sajona et al., 2000a (major elements); b: this study (major and trace elements, or trace elements only); c: Schiano et al., 1995; d: Margoum, 2002 (major elements); e: Prouteau et al., 1999 (major elements); f: Yumul et al., 2000 (major elements); g: Rae et al., 2004; h: Castillo et al., 1999; i: Sajona et al., 1996 (major elements); j: Maury et al., 1996 (major elements) and k: Sajona, 1995 (major elements).

---

xenoliths containing adakitic glass inclusions, but its isotopic composition evidences a strong sedimentary component (Marini et al., 2005). Due to their fractionated REE patterns with low HREE and Y contents, a number of young basaltic andesites and andesites from Mt. Iraya have been considered as derived from a mantle source modified by slab melts (Maury et al., 1998).

### *3.2. Northern and Central Luzon*

Adakites and adakitic rocks have been sampled in the Mankayan and Baguio Districts in Northern Luzon (Sajona and Maury, 1998; Bellon and Yumul, 2000, 2001; Imai, 2002). These adakites form part of the Mio-Pliocene Northern Luzon Central Cordillera volcanoplutonic arc complex exposed in the core of this area. This complex is related to the subduction of the South China Sea Plate along the Manila Trench. The substratum of the Mankayan and Baguio Districts is ophiolitic, and interpreted as formed in a Cretaceous arc-marginal basin setting (Tamayo et al., 2004; Pubellier et al., 2004a, 2000b). These ophiolitic units are overlain by transitional island arc tholeiite - mid-ocean ridge basalt metavolcanics. The Central Cordillera has been uplifted and eroded following the intrusion of Middle Miocene to Pleistocene arc silicic plutons and hypovolcanic intrusives, some of which are adakitic (e.g., the Monglo intrusive, Table 1).

Adakites also occur in Central Luzon within the two parallel volcanic chains straddling over the area (Yumul et al., 2000, 2003a; Bellon and Yumul., 2001). The Eastern Volcanic Chain (EVC), is made up of the less than 1 Ma old Mts. Balungao, Cuyapo, Amorong and Bangcay silicic plugs (Yumul et al., 2000, 2003a) and the Mt. Arayat volcano (Bau and Knittel, 1993). It is considered as a back-arc volcanic chain with respect to the Manila Trench which lies west of the EVC. The Western Volcanic Chain (WVC) which includes among others Mts. Pinatubo, Mariveles, Samat, Natib, is characterized by volcanic rocks generated in the fore-arc – main volcanic arc region with respect to the Manila Trench.

Silicic plugs of adakitic composition (e.g., Sta. Elena, Poelis) are found both within the fore arc and the main volcanic region. The lava compositions of both the EVC and WVC span the range of arc tholeiitic through calc-alkaline all the way to adakitic. The WVC is directly floored by a supra-subduction zone ophiolite (Yumul et al., 2003a), the Zambales Ophiolitic Complex. The EVC lavas crosscut or overlie the Central Luzon sedimentary basin, which is also believed to overlie an ophiolitic basement (Yumul et al., 2000, 2003a).

The Northern and Central Luzon calc-alkaline lavas seem clearly connected to the eastward-dipping subduction of the Oligocene to Middle Miocene (34-17 Ma) South China Sea oceanic crust (Defant et al., 1989, 1990). The associated adakites have been interpreted as derived from the partial melting of the lower Luzon crust (Yumul et al., 2000, 2003a; Bellon and Yumul, 2001), although their links with fractionation, magma mixing and/or AFC processes are not discarded (Yumul et al., 2003a). The high MgO, Ni and Cr contents of some of these adakites have been attributed to their interaction with mantle peridotites (Yumul et al., 2003a). The ophiolitic composition of the North Luzon substratum and the occurrence within the Monglo adakite (Baguio District) of ophiolite-derived dunitic, gabbroic and amphibolitic xenoliths are consistent with the interaction of these adakitic rocks with their mafic-ultramafic basement.

The cummingtonite- and hornblende-bearing dacite emitted during the 1991 eruption of Mt. Pinatubo (WVC) fulfills several of the petrologic and geochemical criteria for being termed an adakite (Bernard et al., 1996), despite its moderately high Sr/Y (<90) and La/Yb (<12) ratios. Its origin has been attributed either to partial melting of the arc lower crust (Bernard et al., 1996) or to high pressure (1.2 GPa) fractionation of hydrous mafic magmas involving fractionation of garnet and amphibole (Proureau and Scaillet, 2003). In addition, there is also ample evidence for magma mixing between dacite and basalt during the 1991 eruption (Pallister et al., 1996).

### 3.3. *Negros*

The island of Negros in the Central Philippines is bounded to the west by the Negros Trench (Fig. 1), along which the Miocene (20-17 Ma) Sulu Sea back-arc basin is subducting. The basement of Negros is made of Paleogene volcanic and sedimentary arc sequences intruded by Oligocene dioritic plutons and overlain by Mio-Pliocene detrital sediments, carbonate rocks and arc volcanics. Four Upper Pliocene to Quaternary calc-alkaline to

adakitic volcanoes occur in the island. They are, from north to south: Mts. Silay, Mandalangan, Canlaon (active) and Cuernos de Negros. The latter volcano includes a number of andesitic to dacitic domes and associated pyroclastic flow deposits. A few studies have dealt with the petrology and geochemistry of lavas in Negros (Von Biedersee and Pichler, 1995; Castillo, 1995; Sajona et al., 2000a; Rae et al., 2004). Adakites have been identified by Sajona et al. (2000a) and Rae et al. (2004), especially in Mt. Cuernos de Negros. They have been considered as melts from the young subducted Sulu Sea slab, formed through low (<10%) degrees of partial melting of a N-MORB garnet amphibolitic source (Sajona et al., 2000a). Some samples from the other volcanoes have been termed “transitional adakites” by Sajona et al. (2000a) who consider them as derived from the melting of an upper mantle metasomatised by adakitic melts, although they do not exclude the hypothesis of magma mixing between adakitic and mafic melts.

### *3.5. Camiguin and Mindanao*

The small island of Camiguin, located 12 km north of Central Mindanao, is composed of four medium-K calc-alkaline stratovolcanoes which are from the SE to the NW: Mts. Ginsiliban, Butay, Mambajao, and Hibok-Hibok, the latter possessing a parasitic cone, Mt. Vulcan. Hibok-Hibok is the only active volcano (Pelelean eruption in 1951). Mts Mambajao, Hibok-Hibok and Vulcan are mainly andesitic to rhyolitic in composition. Castillo et al. (1999) showed that some of the most evolved lavas in Camiguin, especially from Mt. Mambajao, present chemical features similar to those of adakites, especially from Central Mindanao ones. However, they interpreted them as derived from mafic melts from a mantle source metasomatised by hydrous fluids, through crustal AFC processes involving low-pressure fractionation of amphibole and accessory phases such as titanite and apatite (but not garnet). The validity of these fractionation models has been questioned by Sajona et al. (2000b).

Mindanao is the second largest island of the Philippine archipelago and by far the most complex from a tectonic point of view. It is surrounded by three trenches installed during the last 4-3 My (Pubellier et al., 1991, 1996; Fig. 1): the Philippine Trench to the east, along which the Eocene Philippine Sea basin is subducting; the Sulu Trench to the west, corresponding to the subduction of the Miocene Sulu Sea; and the Cotobato Trench to the southwest, linked to the subduction of the Eocene Celebes Sea basin. Three volcanic arcs,

which will be labelled the Eastern Mindanao (EM), Southern Mindanao (SM) and Western Mindanao (WM; or Zamboanga) arcs, respectively are associated to these three subductions, and each of them contains adakites (Sajona et al., 1993, 1994). In addition, the central part of Mindanao (CM) is covered by the most voluminous volcanic field of the Philippines, which extends northwards to Camiguin island. It cannot be related to any of the above-mentioned subduction zones, as seismic and tomographic data indicate that none of the corresponding slabs extends beneath Central Mindanao (Rangin et al., 1999). Instead, it is underlain by a ca. 300 km deep slab which is interpreted as the stalled Molucca Sea slab (Rangin et al., 1999). The collision between Eastern and Western Mindanao started 4-5 Ma ago and is still active (Pubellier et al., 2004a, 2000b). The Central Mindanao volcanic field is thus to be regarded as post-collisional (Sajona et al., 1994, 2000b).

All the documented Mindanao adakites have been interpreted as melts from the subducted slabs by Sajona and co-workers (Sajona, 1995; Sajona et al., 1993, 1994, 1997, 2000b). However, the cause of the slab melting event is regarded as variable from one area to another, given the differences in the tectonic setting and/or the ages of the subducted oceanic slab. Slab melting is considered as linked to the subduction of the Miocene oceanic lithosphere beneath WM (Zamboanga), which preserves a high thermal gradient (Sajona et al., 1993). Due to the older age of the Philippine Sea and Celebes Sea basins, this explanation cannot be extended to EM and SM adakites, and Sajona et al. (1993, 1994) proposed that the high thermal regime needed for slab melting occurred during the initiation of subduction along the East Philippines and Cotobato Trenches. A similar transient thermal regime, but due to the thermal rebound following the end of the Molucca Sea subduction, is deemed responsible for the slab melting event generating CM and Camiguin adakites (Sajona et al., 2000b). The occurrence of “transitional adakites” and magnesian andesites in CM has been attributed to the melting of mantle having interacted with slab melts (Sajona et al., 2000b).

## **4. Geochemical Features of Philippine Adakites**

### *4.1. Methods*

We have compiled analyses of magmatic rocks from the Philippines which fulfil the following requirements: (1) availability of reliable major and trace element data, preferentially including a set of at least 8 REE and Y, (2) good knowledge of location and

geological setting, (3) Late Miocene to Quaternary measured or estimated age of emplacement, (4) Sr and Y contents consistent with the definition of the adakitic field in the Sr/Y versus Y diagram of Defant and Drummond (1990), and finally (5) SiO<sub>2</sub> contents ranging from 53 to 70 wt%. We applied criterion (4) by selecting the lavas plotting above the straight line connecting the two points in the Sr/Y versus Y diagram having for coordinates Sr/Y = 25 for Y = 15 ppm and Sr/Y = 40 for Y = 20 ppm, respectively. Criterion (5) was set because in our experience many of the most acidic intrusives, often connected with gold-copper deposits, have suffered post-magmatic evolutions including silicification and leaching of incompatible trace elements. In addition, we excluded from this study basaltic lavas (e.g., those from Mt. Arayat, Bau and Knittel, 1993) which, while plotting within the adakite field, do not display the usual petrographic features of these rocks. Requirements (2) and (3) led to eliminate all the “old” adakites which were likely emplaced in tectonic settings different from the present ones, together with some isolated adakite occurrences in San Cristobal, Marinduque, Tablas and Panay (Bellon and Yumul, 2001) for which we have only preliminary geological data.

We found 230 analyses fulfilling these requirements (but not always including a full set of trace element data). Put together they represent to our knowledge the largest data set on adakites from a single country. Most of them, published or unpublished, come from our own analytical base (available on request to the authors). For these, major and trace elements were measured by ICP-AES in Brest, France, using the techniques described by Cotten et al. (1995), and additional trace elements were measured by ICP-MS in Toulouse, France, using the methods described by Aries et al. (2000). The compositions of Batan glass inclusions were obtained by electron microprobe for major elements and ion microprobe for trace elements at the Woods Hole Oceanographic Institution (Schiano et al., 1995). Those of Camiguin lavas were obtained at the Scripps Institution of Oceanography using XRF for major and some trace elements and ICP-MS for REE (Castillo et al., 1999). Although Sr, Nd, Pb, Hf and O isotopic analyses are available on some of these samples, they will not be discussed here because of their small quantity. Major and trace element compositions of selected adakitic rocks are shown in Table 1<sup>i</sup>. Selected major and trace element plots are shown in figures 2 to 6. For each of them they include: (a) Sr/Y versus Y and (b) La/Yb versus Yb diagrams to illustrate the adakitic imprint of the samples; (c) MgO versus SiO<sub>2</sub> and (d) Ni versus SiO<sub>2</sub> to show their compositional range and relationships with magnesian or mafic materials; and finally (e) primitive mantle normalised multi-element plots (Sun and McDonough, 1989), hereafter denoted PMP, to discuss their trace element signatures.

## 4.2. *Batan, Mankayan and Baguio*

The Sr/Y versus Y diagram (Fig. 2a) shows an hyperbolic trend observed in many arc associations containing adakites, but its upper branch, characterised by Sr/Y ratios higher than 80, and which do not overlap with those of regular calc-alkaline lavas (Defant and Drummond, 1990), is only defined by two materials: adakitic glass inclusions (Sr/Y = 45-245) in olivine from the harzburgite xenoliths found in Batan lavas (Schiano et al., 1995), and the xenolith-bearing adakitic intrusive from Monglo village, 6 km west of Baguio (Sr/Y = 150-160). All the other rocks from Batan, Mankayan and Baguio define a nearly horizontal trend (Sr/Y < 75). Some basaltic andesites and andesites from Batan tend to plot above the mean Baguio-Mankayan trend for equivalent Y values, a feature consistent with their higher Sr contents. The La/Yb versus Yb plot (Fig. 2b), which illustrates the variable HREE depletion of the studied lavas and glass inclusions, shows a rather similar distribution: this time only the Batan inclusions display La/Yb ratios higher than 40 (up to 150), and thus do not overlap with the common range of this ratio in calc-alkaline lavas (Gill, 1981) because of their very low Yb contents. The La/Yb ratios of the lavas from Batan are richer than those from Baguio and Mankayan (La/Yb = 18-38 instead of 10). However, their Yb content is on average slightly lower, suggesting that rocks in Batan have at least a different source from rocks in Mankayan and Baguio, if not a different petrogenesis. Isotopic studies (Marini et al, 2005) are consistent with this interpretation.

In the MgO-SiO<sub>2</sub> diagram (Fig. 2c) the rocks of Batan and Northern Luzon define a broad negative correlation which could be attributed to fractional crystallisation, magma mixing and/or AFC effects. Glass inclusions from Batan plot consistently below this trend, a feature which might reflect minor crystallisation of their host mineral olivine at the expense of the trapped melts. Samples from Monglo plot above the same trend. Petrographic examination reveals that the adakite at Monglo contains disseminated xenocrysts of its ophiolite-derived dunitic and gabbroic xenoliths, and thus its high MgO contents might be ascribed to contamination effects by the ultramafic/mafic Northern Luzon crust. This process is also consistent with the higher Ni contents of the samples from Monglo (Fig. 2d), which they share with one of the two adakitic Batan lavas (B 41). All the other samples are low in Ni as well as in Cr and Co (not shown).

The primitive mantle (Sun and McDonough, 1989) normalised multi-element plots (PMP) (Fig. 2e) illustrate that all the samples display numerous features typical of calc-alkaline magmas: high LILE/HFSE ratios, fractionated patterns with negative anomalies in Nb, Ta, Zr and Ti, and strong positive Pb anomalies. The distinct positive Sr anomaly displayed by almost all the samples is not likely a consequence of plagioclase accumulation since Eu, another incompatible trace element with strong affinity to this mineral phase, does not show any anomalous enrichment. These features are consistent with the absence of residual plagioclase during the melting process (Drummond and Defant, 1990). The strong negative Ti anomaly, together with Nb and Zr depletions, are commonly attributed to the presence of titaniferous phases and/or amphibole in the source. The Batan lavas are the most enriched in incompatible elements, a feature already noted by previous authors (e.g., Defant et al., 1990; McDermott et al., 1993) and which could reflect a larger sedimentary component in their source (Marini et al., 2005). Once again, only the glass inclusions from Batan and the andesitic intrusive at Monglo display Y and HREE contents approximating those of the primitive mantle, and thus low enough to reflect a strong involvement of garnet in their genesis. All the samples from Batan and North Luzon display positive anomalies in Sr with respect to neighbouring elements Pr and Nd, a feature often considered typical of adakites.

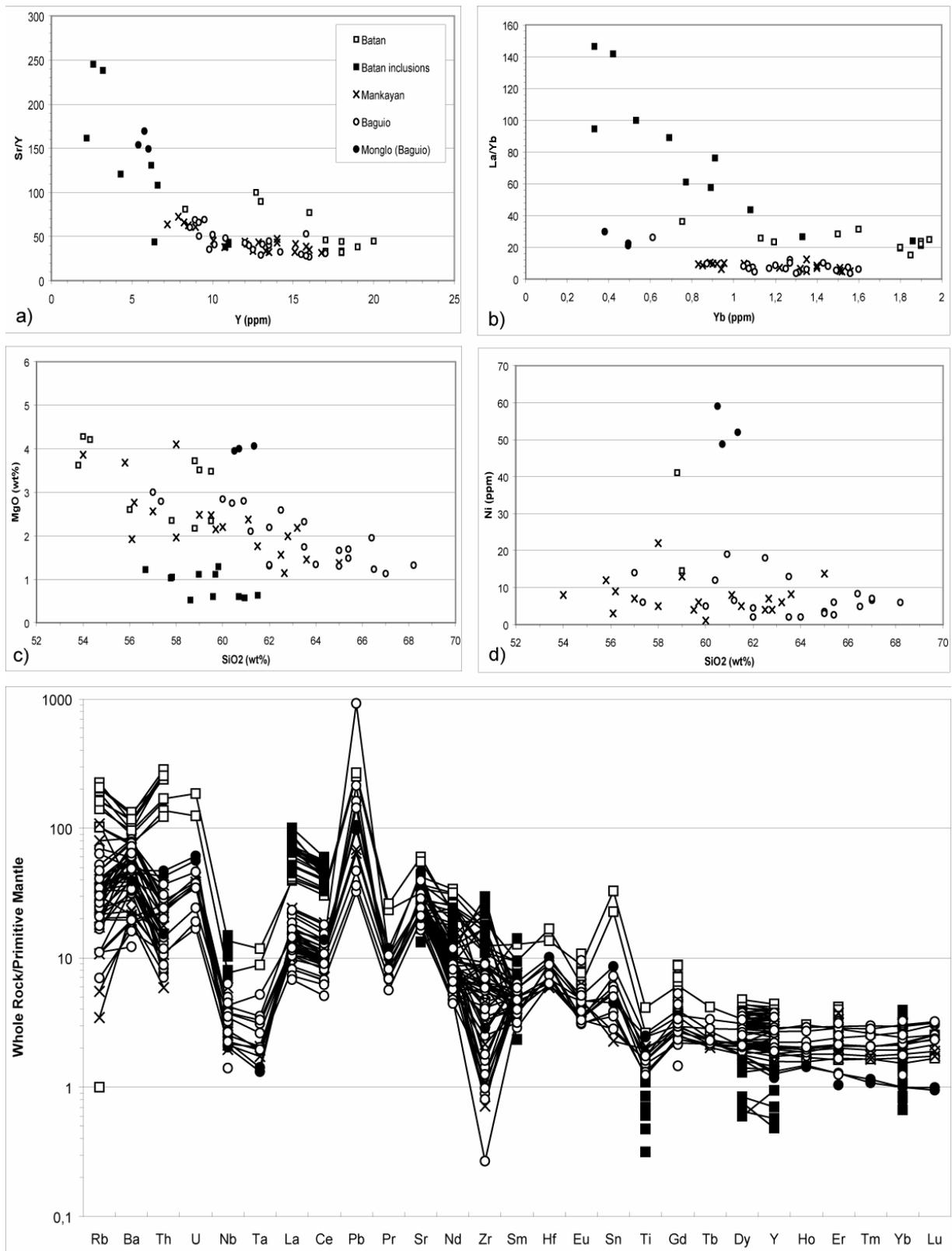


Fig. 2

**Fig. 2** Geochemical features of adakitic rocks from Batan Island, Mankayan and Baguio areas (Northern Luzon). Intrusive rock at Monglo is shown separately from other rocks in Baguio. The glass inclusions from Batan are also considered. a) Sr/Y versus Y ppm, b) La/Yb versus Yb ppm, c) MgO wt% versus SiO<sub>2</sub> wt%, d) Ni ppm versus SiO<sub>2</sub> wt% and e) multi-element patterns normalised to the Primitive Mantle (PM) values of Sun and McDonough (1989), hereafter denoted PMP. Representative geochemical analyses are listed in Table 1.

### *4.3. Western and Eastern Volcanic Chains, Central Luzon*

The number of samples from these areas is smaller than those from Batan and Northern Luzon, mostly because the WVC and EVC have not been investigated in detail: for instance our data from the EVC is limited to two plugs, i.e., the Balungao and Cuyapo massifs (Bellon and Yumul, 2001; Yumul et al., 2000, 2003a), both of which contain mafic cognate xenoliths. However, the distribution of data in diagrams (Fig. 3) is rather similar to figure 2. Only the Balungao plug (EVC) and the Balaybay plug (WVC) display very high Sr/Y ratios (170-240, Fig. 3a and Table 1) not overlapping with those of calc-alkaline lavas (Defant and Drummond, 1990), as well as La/Yb ratios approximating those considered typical of slab melts (Martin, 1999; Fig. 3b). Despite the fact that the 1991 Mt. Pinatubo dacite has been often regarded as a typical adakite, especially from a mineralogical point of view, its Sr/Y and La/Yb are not unusually high (Table 1). The lavas in WVC and EVC define a broad negative trend in figure 3c, some samples from Balungao plotting well above the others and being also richer in Ni (Fig. 3d). No evidence for contamination by ultramafic xenoliths has been found in this case, but several mafic xenoliths have been sampled both in Balungao and Cuyapo plugs. The PMP shown in figure 3e also display the specific calc-alkaline features mentioned above, with clear positive anomalies in Pb and Sr and negative Nb, Ta, Zr and Ti ones. The most striking feature of figure 3e patterns is their variable depletion in Y and HREE, the samples from Pinatubo being the less depleted and those from Balungao the most depleted.

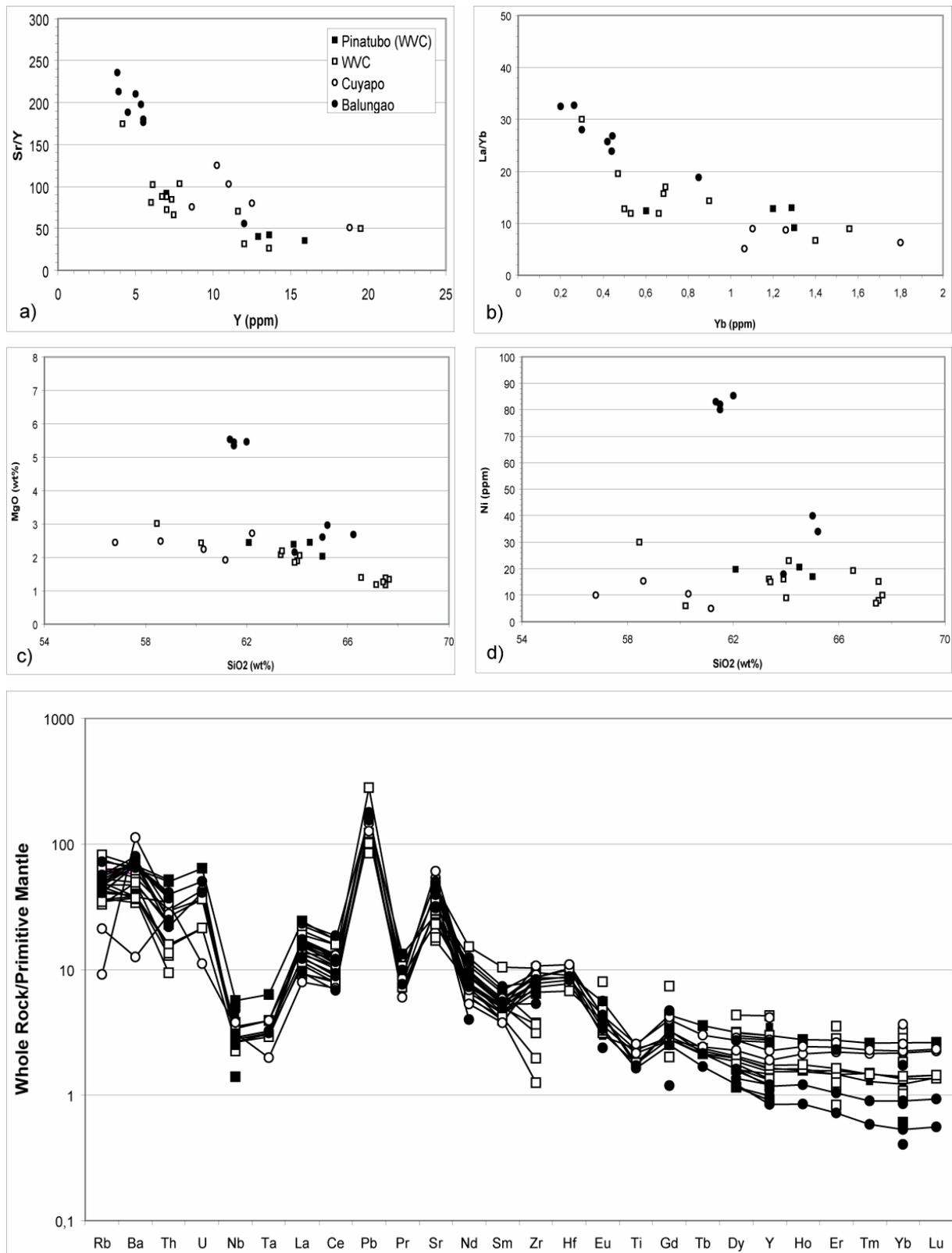


Fig. 3

**Fig. 3** Geochemical features of adakitic rocks from WVC and EVC areas (Central Luzon). Pinatubo dacites are shown separately from other rocks in WVC, and the plugs in Cuyapo and Balungao represent the EVC. a) Sr/Y versus Y ppm, b) La/Yb versus Yb ppm, c) MgO wt% versus SiO<sub>2</sub> wt%, d) Ni ppm versus SiO<sub>2</sub> wt% and e) PMP.

#### 4.4. Negros

In figure 4, rocks from South Negros (Cuernos de Negros/Palimpinon volcanic centre), which according to previous works (Sajona et al., 2000a; Rae et al., 2004) display a more pronounced adakitic character, have been distinguished from those from the North Negros volcanoes (Mts. Silay, Mandalagan and Canlaon). In fact, in the Sr/Y versus Y diagram (Fig. 4a), all the samples from Negros plot in a restricted area, those from South Negros differing mostly from the others by their generally lower Y contents. The La/Yb ratios of all lavas from Negros are also rather similar (Fig. 4b), although the samples from Southern Negros display lower Yb contents. The lavas from the four volcanoes define a rough negative correlation trend in the MgO versus SiO<sub>2</sub> diagram (Fig. 4c) and none displays Ni contents higher than 30 ppm (Fig. 4d). The PMP shown in figure 4e are rather similar to those of calc-alkaline andesites and dacites but for their rather low HREE and Y contents, which however are much less depleted than the near-primitive mantle values found for glass inclusions from Batan, and rocks at Monglo, Balungao and Balaybay. Thus, except for their slightly depleted HREE contents, the lavas in Negros do not seem to differ considerably from typical calc-alkaline magmas.

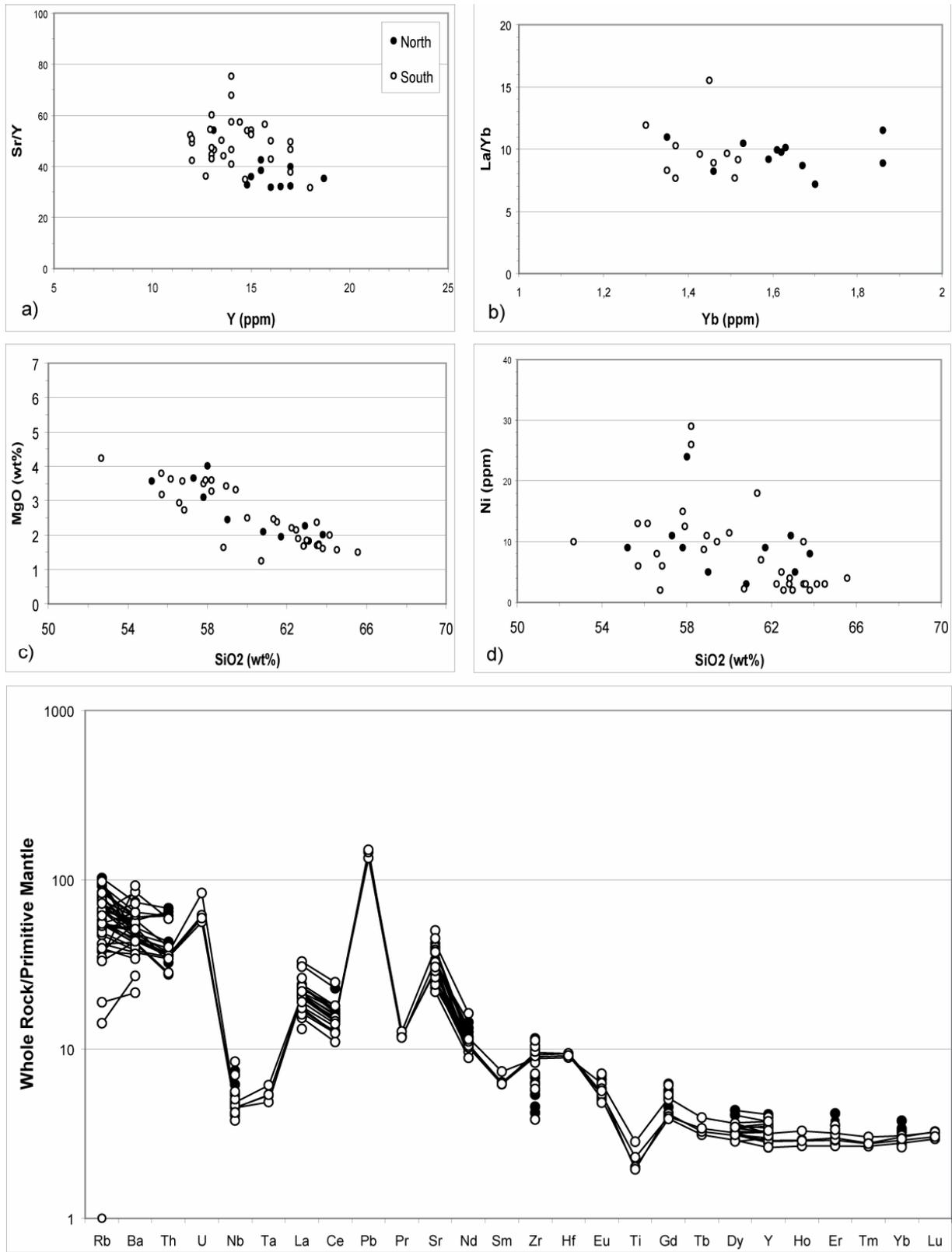


Fig. 4

**Fig. 4** Geochemical features of adakitic rocks from Negros Island; North and South denote the three northern volcanic centres and Mount Cuernos de Negros, respectively. a) Sr/Y versus Y ppm, b) La/Yb versus Yb ppm, c) MgO wt% versus SiO<sub>2</sub> wt%, d) Ni ppm versus SiO<sub>2</sub> wt% and e) PMP.

#### *4.5. Camiguin and Mindanao*

Data for Camiguin, taken from Castillo et al. (1999), are shown in figure 5. The lavas from the four volcanic edifices of this island show a wide compositional range in silica (Fig. 5c) with a negative correlation between SiO<sub>2</sub> and MgO, the origin of which has been attributed to AFC by Castillo et al. (1999). The Ni contents tend to decrease for increasing SiO<sub>2</sub> values, as expected during fractionation (Fig. 5c). Like in Negros, Sr/Y and La/Yb ratios show relatively small variations (Figs. 5a and b), and very high ratios expected from genuine slab melts are lacking. PMP patterns are typically calc-alkaline (Fig. 5e). They display strong positive Sr anomalies and a tendency towards fractionated REE patterns with low HREE and Y contents. These patterns are nearly parallel, a feature consistent with a petrogenesis dominated by fractionation-related mechanisms.

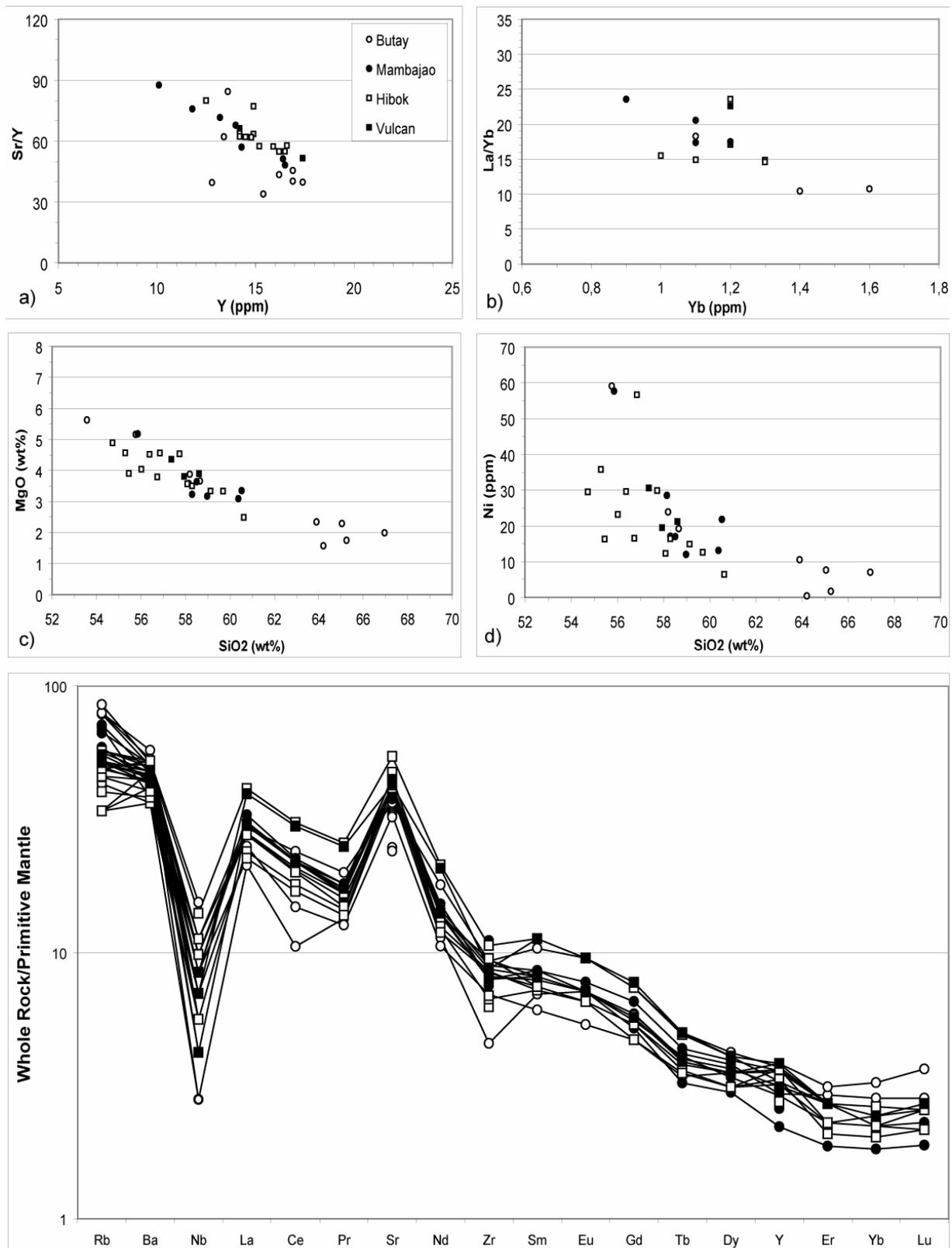


Fig. 5

**Fig 5** Geochemical features of adakitic rocks from the four volcanoes of Camiguin Island. a) Sr/Y versus Y ppm, b) La/Yb versus Yb ppm, c) MgO wt% versus SiO<sub>2</sub> wt%, d) Ni ppm versus SiO<sub>2</sub> wt% and e) PMP.

Data from Mindanao show surprisingly little variations (Fig. 6) given the size of the island and the distribution of adakitic lavas between four different tectonic settings. In the Sr/Y versus Y diagram (Fig. 6a), they display a negative correlation. Several high Sr/Y ratios (>100, up to 205) are to be noted, most of them related to the samples from Eastern Mindanao (EM) (Sajona et al., 1993). These samples allow to define a very clear curvilinear trend, not noticed elsewhere in the archipelago, the shape of which may suggest a particular origin for these rocks, may be linked to a mixing process.

The Sr/Y ratios of the rocks from Southern (SM) and Western (WM) Mindanao vary in a similar range, from 25 to 150, larger than that of Central (CM) magmas (Sr/Y = 25-60). This feature implies that they are richer in Sr since their Y contents are not lower. Thus, the more accentuated adakitic flavour of magmas in SM and WM would be mostly due to their Sr contents. However, only one of them (sample HB 1, Table 1) displays also a high La/Yb ratio (40) expected from typical slab melts (Fig. 6b). In figures 6a and 6b, the samples from EM display generally the highest Sr/Y and La/Yb values, while those from CM tend to display the lowest ones. The La/Yb ratios of rocks from CM are around 10, whatever their Yb content (from 0.6 to 1.6 ppm). This implies that the slopes of their REE patterns are remarkably constant (i.e., not fan-shaped), a feature usually considered as characteristic of a fractional crystallisation process.

The MgO versus SiO<sub>2</sub> diagram (Fig. 6c) displays the usual negative correlation between these parameters, which has been ascribed to fractionation and/or AFC, combined with contamination by the mantle wedge, for lavas in CM (Sajona et al., 2000b). No adakitic rock more mafic < 56 wt% SiO<sub>2</sub> has been identified in Mindanao, and their Ni contents are usually low (Fig. 6d), even for samples from EM and CM which very often contain mafic cognate xenoliths. However, two samples have distinctly high Ni contents, presumably in connection with the occurrence of xenocrystic olivine. The PMP of lavas in Mindanao (Fig. 6e) do not display large variations, although the patterns of samples from lavas in CM and SM tend to be flatter than those, more fractionated, of samples from EM and WM. They are characterised by positive spikes in Pb and Sr and negative HFSE anomalies with respect to adjacent elements. A few samples from EM display very depleted Y and HREE compositions approximating the primitive mantle values.

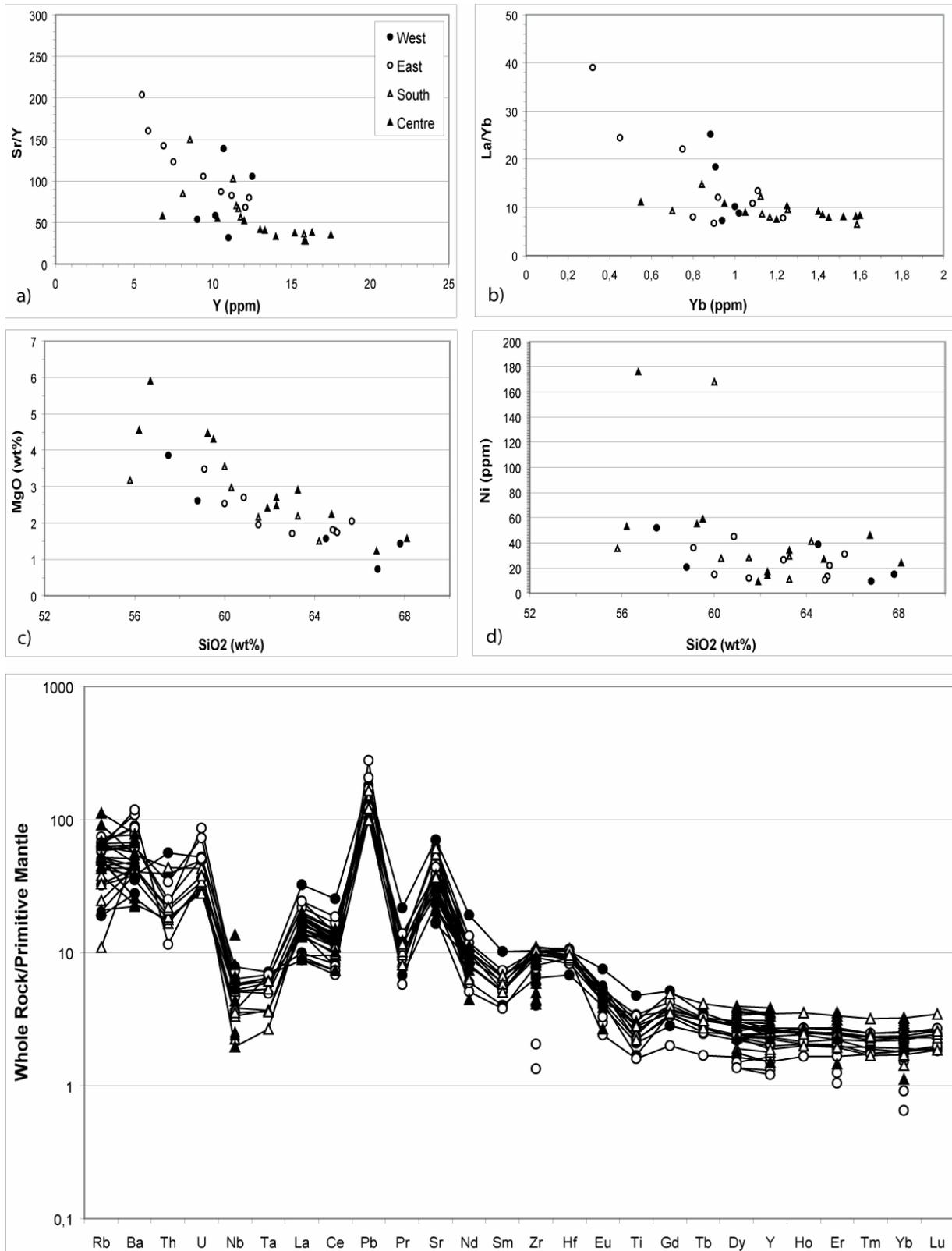


Fig. 6

**Fig 6** Geochemical features of adakitic rocks from Mindano Island, in which four areas are distinguished (see Fig. 1). a) Sr/Y versus Y ppm, b) La/Yb versus Yb ppm, c) MgO wt% versus SiO<sub>2</sub> wt%, d) Ni ppm versus SiO<sub>2</sub> wt% and e) PMP.

## 5. Discussion

### 5.1. "Typical" versus "intermediate" adakites

According to the models of partial melting of subducted metabasalts converted to garnet amphibolites or eclogites (Defant and Drummond, 1990; Drummond et al., 1996; Martin, 1986; and many other authors), slab melts should display Sr/Y and La/Yb ratios much higher (>80-100 and >30-40, respectively) than those of common calc-alkaline magmas. However, data on Philippine rocks considered as adakitic show that only Monglo (Baguio District, Northern Luzon), Balungao (EVC, Central Luzon) and Balaybay (WVC, Central Luzon) intrusives or plugs fit approximately those requirements, together with some glass inclusions from Batan xenoliths and two samples from Eastern Mindanao. In the following discussion, they will be termed "typical" adakites, this term referring only to their trace element chemical features and not to any specific model for their genesis (e.g., slab melting or alternative hypotheses). They represent only 8% of our database (19 out of 230 analyses plotting within the adakitic field in the Sr/Y versus Y diagram of Defant and Drummond, 1990). They display intermediate silica contents (57-67 wt% SiO<sub>2</sub>). Some of them (Monglo, Balungao) but not all have abnormally high MgO and Ni contents which are probably related to mingling with either ophiolite-derived dunitic, gabbroic and amphibolitic xenoliths (Monglo) or cognate basaltic xenoliths (Balungao), the latter being also common occurrences in Eastern Mindanao. On the other hand, anomalously high MgO and/or Ni contents are not restricted to "typical" adakites: they also characterise some intermediate samples from Negros, Camiguin, and Central Mindanao. The incompatible trace element patterns of "typical" adakites display the specific features of calc-alkaline magmas. They differ mostly from those of the other rocks from our database by their lower contents in Y and HREE, which approximate those of the primitive mantle (Sun and McDonough, 1989).

All the other compositions studied will be termed "intermediate" adakites, following Sajona et al (2000a). Their compositions differ mostly from those of normal andesitic to dacitic calc-alkaline lavas by their significant (but however variable) depletion in Y and HREE (commonly between 5 and 2 times the primitive mantle values). They cover the whole range of silica contents investigated (53-70 wt% SiO<sub>2</sub>) and commonly show chemical trends indicative of fractional crystallisation or AFC (e.g., in Camiguin and CM). In most chemical diagrams these trends extend towards the "typical" adakites discussed above. In the Sr/Y

versus Y and La/Yb versus Yb diagrams used by Defant and Drummond (1990) and Martin (1999), respectively, most of them plot within the overlapping areas between the fields of adakites and normal calc-alkaline series. They also often contain mafic cognate xenoliths and/or display mineralogical disequilibrium features usually interpreted as indicative of magma mixing.

## *5.2. Geological and experimental constraints*

Despite their chemical diversity, all the studied lavas display one common feature, i.e., their depletion in Y and HREE with respect to usual calc-alkaline magmatic rocks. This feature strongly suggests that garnet played a role in their petrogenesis, acting either as a residual phase during partial melting or as a fractionating mineral during differentiation or AFC. It allows to discard models of adakite genesis involving low-pressure fractionation or AFC (e.g., Castillo et al., 1999). Indeed, garnet is not a liquidus or near-liquidus phase in Pinatubo-type dacitic magmas at pressures lower than 1 GPa, whatever the water content and oxygen fugacity conditions (Conrad et al., 1988; Scaillet and Evans, 1999; Prouteau and Scaillet, 2003). Garnet can crystallise at somewhat lower pressures (800 MPa) in dacitic compositions with low normative diopside content (Green, 1982, 1992), which is not the case of Philippine adakites in which garnet has never been identified. Nevertheless, low-pressure AFC processes involving garnet-rich country rocks could result in HREE depletion of the evolved liquids (Feeley and Hacker, 1996), but such rocks have not been described in the basement of the Philippine archipelago.

A critical point for the models involving partial melting of the Philippines mafic lower arc crust (e.g. Yumul et al., 2000, 2003a; Bellon and Yumul, 2001) is whether or not garnet may be stable in it. Available data suggest that the Philippines crust is not very thick (Mooney et al., 1998). Its maximum thickness, 30 to 35 km, is observed at Luzon (Wu, 1979; Mooney et al., 1998), and the crust of Mindanao and Negros is thought to be less than 25 km thick (Pubellier et al., 2004a, 2004b). Garnet is only stable in basaltic compositions at pressures in excess of 1 GPa (Sisson and Grove, 1993; Wolf and Wyllie, 1994; Rapp and Watson, 1995; Pichavant et al., 2002), and could thus be only marginally present at the very base of the Luzon crust. Garnet amphibolites have not been found within the suite of crustal ophiolite-derived xenoliths in the adakite at Monglo. In this suite, metabasaltic compositions are represented by epidote amphibolites and microgabbros, the amphiboles of which crystallised

under pressures lower than 1 GPa (Schmidt, 1992). In addition, dehydration melting of garnet amphibolites requires temperatures higher than 900°C (Rapp et al., 1991; Wolf and Wyllie, 1994; Sen and Dunn, 1994a; Rapp and Watson, 1995). There is no local evidence for very high thermal flux in the Luzon crust, and the mechanism able to produce such temperatures, unlikely to be reached in modern subduction zones (Peacock et al., 1994) is unknown.

High MgO, Ni, Cr and Co contents have been often noticed in adakites and related rocks, e.g., magnesian andesites, and considered indicative of either their interaction with ultramafic mantle materials (Sen and Dunn, 1994b; Yogodzinski and Kelemen, 1998; Prouteau et al., 2001) or of their derivation from them. Interactions between adakitic slab melts and the mantle through which they ascend are geologically realistic, but should lead to the rapid consumption of these melts when produced in rather small quantities (Rapp et al., 1999), such as in the Philippines. In addition, anomalously high MgO and Ni contents are only observed in a few adakites from our set, and they can generally be traced to their interaction with either dunites and mafic rocks from the ophiolitic Luzon crust (Monglo) or with mafic cognate xenoliths (Balungao, Pinatubo).

Experimental data show that magnesian andesite melts can derive from hydrous partial melting of mantle (Tatsumi, 1982; Hirose, 1997), and the origin of the high-Mg lavas from the Setouchi volcanic belt, Japan (Furukawa and Tatsumi, 1999) and the “bajaites” from Baja California, Mexico (Rogers et al., 1985; Saunders et al., 1987; Benoit et al., 2002; Calmus et al., 2003) has been attributed to hydrous melting of arc mantle previously metasomatised by slab melts. However, these melts, either experimental or natural, contain usually 5 to 8 wt% MgO, i.e., much more than the studied adakites (< 5.5 wt%, and for most of them < 4 wt%, Figs. 2 to 6). In addition, silica-rich (adakitic) magmas are in disequilibrium with ultramafic mineral associations at mantle pressures (Prouteau and Scaillet, 2003). Moreover, genesis of HREE-depleted magmas by very low (ca. 1%) melting degrees of garnet peridotites is difficult (Martin, 1994). Nevertheless, this hypothesis has been considered by Sajona et al. (2000a, 2000b) as the most likely explanation of the occurrence of intermediate adakites in Negros and Central Mindanao, respectively, and it will thus be tested below (section 5.3.2.).

Fractional crystallisation of water-rich (> 4.5-6 wt% H<sub>2</sub>O) magnesian andesitic melts derived from hydrous melting of arc mantle has recently been proposed to explain the origin of magnesian andesitic –andesitic suites and tonalite-trondhjemite-granodiorite (TTG) suites (Grove et al., 2003). The detailed experimental study of the 1991 Pinatubo dacite conducted by Prouteau and Scaillet (2003) led these authors to conclude that its most likely origin is high pressure (1 to 1.2 GPa) fractionation of mantle-derived hydrous primitive basaltic magma.

This fractionation process might have occurred in the uppermost mantle or the very base of the Luzon crust, and it involved the separation of garnet and amphibole. Indeed, extrapolation of experimental data from Müntener et al. (2001) suggests that dacitic liquids containing more than 10 wt% H<sub>2</sub>O could be produced at 900-950°C and 1.2 GPa (or higher pressures) through separation of garnet and amphibole from hydrous (> 3 wt% H<sub>2</sub>O) primitive basalt. This hypothesis, which represents an attractive alternative to subducted slab melting, will also be tested below (section 5.3.3.).

Partial melting of subducted metabasalt is still the most popular hypothesis regarding the origin of adakitic magmas, and it has been developed (especially by Sajona and co-workers: Sajona, 1995; Sajona et al, 1993, 1994, 1997, 2000b) to explain the genesis of Philippine adakites. However, this process has never been envisioned at the scale of the whole archipelago, except to discuss the behavior of HFSE in Philippine adakites (Prouteau et al., 2000). Two critical points arise from the study of available geological and experimental data.

(1) *Depths of melting and mineralogical composition of the protolith.* Unlike other adakite which occur in front-arc position (e.g., Panama and Costa Rica, Defant et al., 1992), most Philippine adakites overlie Benioff-Wadati planes at least 100 km deep. Isobaths of the Benioff-Wadati plane corresponding to the Sulu Sea Plate subduction beneath Negros and WM (Zamboanga) are poorly known because of the almost aseismic character of this subduction. The top of the Philippine Sea Plate lies between 100-120 km and 150 km beneath the adakites of EM (Sajona et al., 1993), and the complex geometry of the South China Sea Benioff-Wadati plane beneath the Luzon arc is well known (Bautista et al., 2001). It lies at 90-110 km beneath Batan, 100-120 km beneath Mankayan, 140 km beneath Baguio, and 100 km and 150 km beneath the WVC and EVC, respectively, in Central Luzon. As the transition from amphibolite to eclogite in the metabasaltic part of the subducted slab occurs at depths of ca. 75 km (Thompson and Ellis, 1994; Schmidt and Poli, 1998), the possible slab source of the studied adakites should be eclogites rather than garnet amphibolites. Thus, dehydration melting models of garnet amphibolites do not seem pertinent in the case of Philippine adakites.

(2). *Temperatures of melting and origin of water.* Very high slab temperatures are not expected to occur in the various subductions fringing the archipelago, because none affects either an active oceanic ridge or very young (Pliocene) oceanic crust. Thus, “realistic” melting temperatures (< 900°C) have to be envisioned, and in these conditions large amounts of water must be provided to the eclogitic slab (Prouteau et al., 1999). At depths equal to or greater than 100 km, we do not see any other important potential source of water than the

serpentinites from the mantle underlying immediately the oceanic crust, or from the fracture zones affecting it (Ringwood, 1990). Serpentinites may remain stable in the subducting slab until depths ranging from 100 to 200 km (Schmidt and Poli, 1998), and are thus susceptible to release at appropriate depths the water needed for melting the eclogitic slab in water-saturated conditions (Green, 1982). However, a potential problem with hydrous melting of subducted metabasalts under high pressure (ca. 3 GPa) is that the melts are then peralkaline and rhyolitic rather than dacitic (Ryabchikov et al., 1996; Prouteau et al., 2001), and thus extremely reactive with respect to the mantle. In addition, none of the typical adakites described in the Philippines is rhyolitic in composition.

Finally, the role of magma mixing in the genesis of the typical adakite-transitional adakite associations described in the Philippines needs to be evaluated. Indeed, many of them contain cognate basaltic or andesitic xenoliths, and characteristic mixing/mingling figures have been described from the 1991 Mount Pinatubo products. In addition, linear chemical trends are often observed in adakitic volcanoes (e.g., Negros, Sajona et al., 2000a). This feature suggests that mixing processes between dacitic and mafic magmas may play a role in the genesis of such associations, although of course other processes are to be considered to explain the origin of these two end-members.

### *5.3. Tests of models of adakite genesis*

We have tested on the most characteristic adakite associations from the Philippines models of: partial melting of an eclogitic slab (Fig. 7a); melting of mantle previously metasomatised by adakitic melts (Fig. 7b) and high pressure fractionation of such mafic melts (Fig. 7c). The aims of these tests are to check (i) if these models can account for the compositions of the “typical” adakites (glass inclusions in Batan, and rocks at Monglo, Cuyapo, Balaybay, East Mindanao) and (ii) if they are able to reproduce the trends linking their compositions to those of the more common intermediate adakites. The parameters used for these calculations are summarised in Table 2.

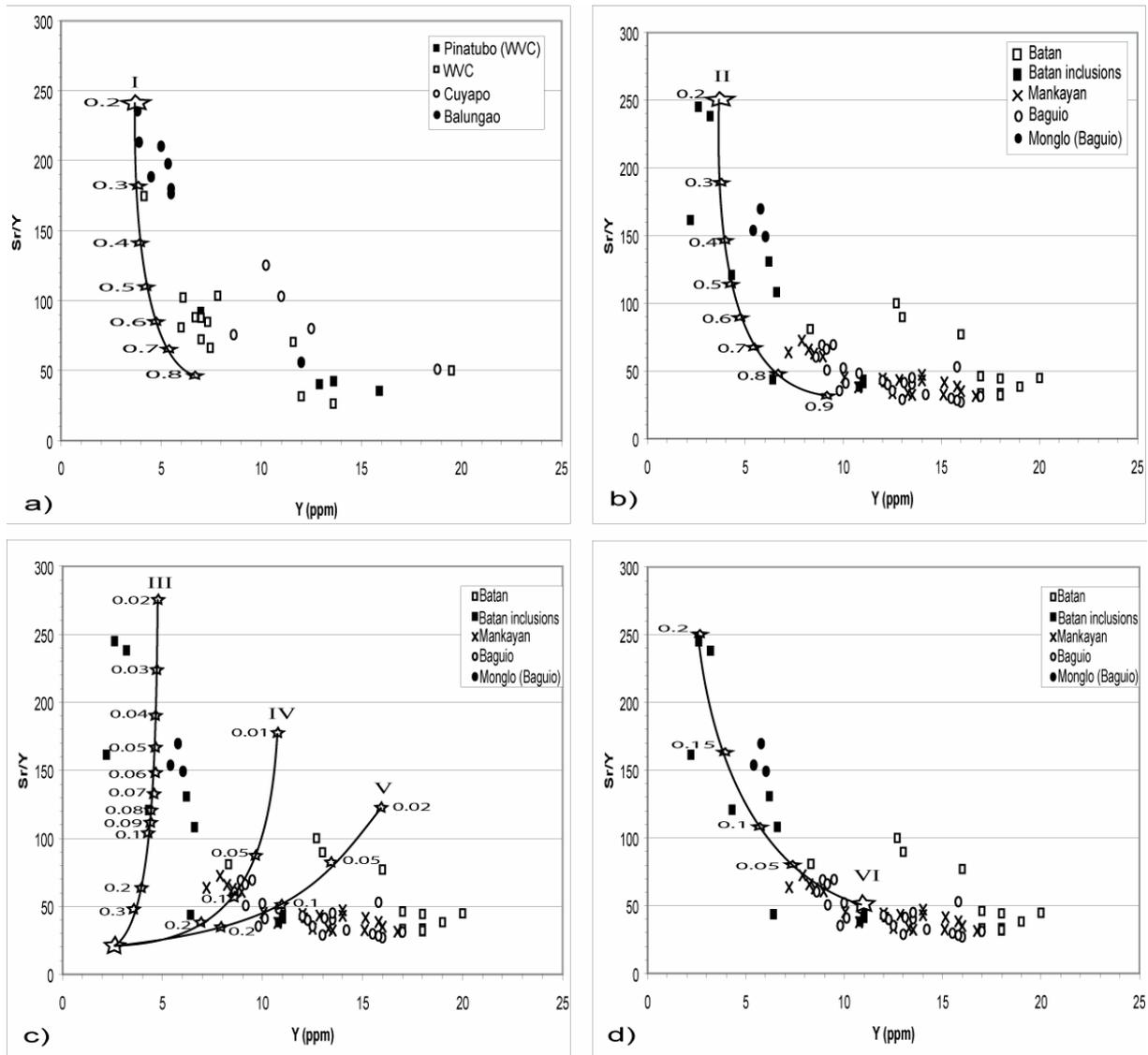


Fig. 7

**Fig 7** Melting and/or fractionation models. a) Sr/Y versus Y plot of adakites from WVC and EVC areas. Curve I describes the non-modal batch melting of an eclogitic slab. See Table 2 for the composition of the starting material (large star). Numbers adjacent to small stars along the melting curve denote partial melting degrees (F, from 0 to 1). b) Sr/Y versus Y plot of adakites from Batan, Mankayan and Baguio areas. Curve II describes the non-modal batch melting of an eclogitic slab (composition given in Table 3a). Numbers adjacent to small stars along the melting curve indicate partial melting degrees (F). c) Sr/Y versus Y plot of adakites from Batan, Mankayan and Baguio areas, together with curves describing the non-modal batch melting of garnet- and amphibole-bearing adakite-metasomatised mantle. Curves III, IV and V represent melting paths for three different mineralogical source and melt compositions (see Table 2 for details). Numbers adjacent to small stars along the melting curves indicate partial melting degrees. The large star represents the trace element composition of the enriched source, supposed identical for the three different mantles. It is taken to be a simple mix of 95% depleted mantle (Y = 2.8 ppm; Sr = 9 ppm – Sun and McDonough's (1989) average N-MORB/10) and 5% average adakite at Monglo (Y = 5.7 ppm; Sr = 900 ppm). d) Sr/Y versus Y plot of adakites from Batan, Mankayan and Baguio areas. Curve VI depicts the high-pressure hydrous fractional crystallisation of mafic mantle-derived magmas. The large star represents the trace element composition of the melt resulting from 10% partial melting of the metasomatised mantle V in Fig. 7c. Numbers adjacent to small stars along the crystallisation path indicate the crystallised fraction (X, from 0 to 1). Element-mineral partition coefficients ( $K_d$ ) used for the calculations are from Martin (1987), Green (1994) and Hauri et al. (1994). See text for discussion.

I	II	III	IV	V	VI
		<b>Source</b>	<b>Source</b>	<b>Source</b>	
	melt resulting from	Olivine 60	Olivine 70	Olivine 70	
melt resulting from		Opx 32	Cpx 14	Cpx 15	melt resulting from
20% partial melting	20% partial melting	Amph 5	Opx 10	Opx 14	10% partial melting
of eclogitic slab idem	of eclogitic slab close	Grt 3	Amph 5	Grt 1	of metasomatised
to big star C (Fig. 8b)	to big star C (Fig. 8b)	<b>Melt</b>	<b>Melt</b>	<b>Melt</b>	mantle V (Fig. 7c)
	(slightly Sr-richer)	Olivine 35	Olivine 40	Olivine 50	
		Opx 55	Cpx 10	Cpx 20	
		Grt 0	Opx 0	Opx 0	
		Amph 10	Amph 10	Grt 30	
			Grt 40		

Table 2

**Table 2** Parameters used for melting calculations. Column I: generation of melt I (large star on Fig. 7a). Column II: generation of melt II (large star on Fig. 7b). Columns III, IV and V: postulated mineralogical compositions of the metasomatised mantle sources for melting curves III, IV and V on Fig. 7c, and virtual compositions of the corresponding melts. Column VI: generation of melt VI (large star on Fig. 7d). Ol: olivine; Opx: orthopyroxene; Cpx: clinopyroxene; Amph: amphibole; Grt: garnet. See text for details.

5.3.1. *Melting of eclogitic slab*: Sajona et al. (2000a) explained the origin of adakites in Negros by melting a MORB crust with garnet amphibolite mineralogy (79% amphibole [Amph], 16% clinopyroxene [Cpx], 5% garnet [Grt]) and the chemical composition of the average N-MORB of Sun and McDonough (1989). They manage to reproduce their La contents and La/Yb ratios for partial melting degrees comprised between 3 and 10%. We tried to reproduce the Y contents and Sr/Y ratios of these rocks using the same source composition with a non-modal batch melting model (results not shown). Even for the lowest melting degree (1%), the Sr/Y ratios of Negros adakites are never attained, unless we increase the Sr source content from 90 ppm to 200-400 ppm (values commonly observed in altered MORB). In addition, only the rock compositions displaying Y contents higher than 12 ppm can be reproduced by this method, a feature which means that the garnet proportion in the source was too small.

Thus we choose to test again this derivation, but with an eclogitic source mineralogy (section 5.2.) corresponding to an oceanic crust equilibrated at 3 GPa, i.e. 55% Cpx and 45% Grt, based on the case of the WVC-EVC where typical adakites occur. The curve obtained (curve I, Table 2<sup>ii</sup>, Fig. 7a) reproduces the composition of the most extreme adakitic sample from Balungao for 20% partial melting degree and a Sr source content as high as 250 ppm (a lesser Sr content would imply much smaller melting degrees, which is not very realistic). For higher melting degrees (30%), the curve fits the composition of the adakite from Balaybay and of some samples from Balungao, but other rocks from Balungao plot to its right, suggesting that either the model is not valid for them or that another process, e.g., magma

mixing, was also involved in their genesis. In addition, this model cannot be applied to the genesis of intermediate adakites (which include most of the WVC samples), the genesis of which would require unrealistically high melting degrees ( $< 50\%$ ). The same model has been applied to Batan and North Luzon (Fig. 7 b). The curve II fits the position of a majority of the glass inclusions at Batan. Those with the highest Sr/Y ratios are consistent with melting degrees of ca. 20%, but those showing the lowest Sr/Y ratios would correspond to unrealistic melting degrees (ca. 80%). The samples from Monglo plot to the right of this curve, like some of those from Balungao (Fig. 7a).

*5.3.2. Melting of garnet and amphibole-bearing adakite-metasomatised mantle:* We tested this model by analogy to the case of Baja California, Mexico, where magnesian andesites (“bajaites”) are thought to derive from very low degrees of partial melting of garnet- and amphibole-bearing peridotites previously metasomatised by slab melts (Benoit et al., 2002; Calmus et al., 2003). We used three different mineralogical compositions for the mantle source (Fig. 7c and Table 2): two of them, B (70% olivine [Ol], 14% Cpx, 10% Opx, 5% Amph, 1% Grt) and C (70% Ol, 15% Cpx, 14% Opx, 1% Grt) are lherzolitic and were used by Sajona et al. (2000a) as the source of the normal arc lavas and transitional adakites in Negros. Another composition tested (A: 60% Ol, 32% Opx, 3% Grt, 5% Amph) involves more garnet, and likely corresponds to a deeper metasomatised harzburgitic mantle. The chemical composition of these sources is taken to be a simple mass mixture of 95% depleted mantle ( $Y = 2.8$  ppm;  $Sr = 9$  ppm – Sun and McDonough's (1989) average N-MORB/10) and 5% average adakite at Monglo. The resulting curves (III, IV, V) display positive slopes in the Sr/Y versus Y diagram (Fig. 7c), and their curvature is opposed to that of the observed trend of lavas in Batan / North Luzon which display a negative correlation between Sr/Y and Y. Thus we cannot consider the melting of metasomatised mantle as a relevant explanation to the formation of this adakitic suite, even if high Sr/Y ratios can be reached for very low melting degrees of the most garnet-rich source (A, curve III). Unlike in the former model of eclogite melting, the compositions of intermediate adakites can be adequately reproduced for realistic (5-10%) melting degrees of garnet-poor lherzolitic sources (Fig. 7c, curves IV and V).

*5.3.3. High-pressure fractionation of hydrous mafic mantle-derived magmas:* We have tested the model developed by Prouteau and Scaillet (2003) using a mafic magma derived from the melting of 10% of the metasomatised mantle source C (star in Fig. 7d), the position of which fits the cluster of points defined by the rocks from Baguio and Mankayan and the

position of the glass inclusion from Batan displaying the lowest Sr/Y ratio. The high pressure fractional crystallisation of this lava has been assumed to involve massive separation of garnet (cumulate phase proportions: 55% Cpx, 45% Grt). The corresponding calculated curve (VI in Fig. 7d) is consistent with the composition of most of the adakitic glass inclusions from Batan considering 10% to 20% fractionation of such a cumulate (Fig. 7d), but adakites at Monglo plot to its right (as well as adakites at Balungao do in the corresponding plot, not shown, for Central Luzon). The good agreement between this model and the composition of glass inclusions from Batan might indicate that the most likely location of such a high pressure differentiation process is the uppermost mantle, as suggested by Prouteau and Scaillet (2003). However, the validity of this process for reproducing the intermediate adakite compositions is dependant from the composition of the initial mafic magma, and thus from the amount of adakitic component added to its mantle source. Indeed, the test shown in figure 7d has no bearing on the genesis of the numerous rocks plotting to the right of the star denoting the composition of the initial mafic magma.

#### *5.4. Mixing models between adakitic and mantle-derived mafic magmas.*

The above tests suggest that three different processes (partial melting of the subducted eclogitic oceanic crust, very low degrees of partial melting of adakite-metasomatised mantle, high-pressure fractional crystallisation of a mantle-derived mafic magma) can lead to the Y and HREE depletion characteristic of “typical” adakites, and reproduce their high Sr/Y ratios. However, none of them account satisfactorily for all the Philippine occurrences of “typical” adakites, nor reproduces the curvilinear trends linking them to the “intermediate” adakites in most of the Sr/Y versus Y and La/Yb versus Yb diagrams shown in figures 2 to 6. These trends, which extend towards the fields of the “normal” (i.e., non-adakitic) arc lavas, strongly suggest a mixing between two end-members, respectively silicic and mafic, as previously noted by Sajona et al. (2000a) for lavas in Negros. In addition, there is ample field and petrographic evidence for textural features usually considered as indicative of magma mixing (cognate mafic or felsic xenoliths, emulsified/banded textures and abundance of xenocrysts) in most of the studied areas.

As discussed in Section 5.3.1., the compositions of the most adakitic rocks can be reproduced by ca. 20% melting of a subducted eclogitic slab with the chemical composition of altered (Sr-enriched) MORB. Thus, we will consider that these rocks are representative of

typical adakites and take them as the silicic end-member in mass mixing calculations. The set of parameters used to calculate the compositions of these end-members is listed in Table 3a<sup>iii</sup>, and the different end-members compositions and mixing proportions are listed in Table 3b. A “normal” calc-alkaline lava with Y = 25-30 ppm and Sr/Y = 20-40 has been taken as the mafic end-member. For each of the studied areas, the composition of the adakitic end-member is either adjusted to fit that of an existing typical adakite (stars A, B, C, H, in Figs. 8a, b, e, respectively) or fixed arbitrarily when such compositions have not been sampled (stars E, F, G in Figs. 8b, c, d, respectively).

---

**Table 3: a) generation (by non-modal batch melting of eclogitic slab) of compositions denoted by large stars A to H and South Mindanao adakite I on Fig. 8, i.e. slab melts end-members of mixing curves. F: partial melting degree (from 0 to 1). C0 (ppm): Y and Sr contents of the eclogitic slab. The mineralogical compositions of the source (slab) and the corresponding melts are also indicated. b) proportions of the three components of the mass mixing for each intermediate point (small stars) of the mixing paths in Fig. 8. TA: Typical Adakite (= slab melt end-member). CAM: Calc-Alkaline Magma (= mafic melt end-member). PM: Primitive Mantle (= mantle end-member). The trace element composition of each end-member are also indicated (e.g., TA: 3,745 means that the corresponding slab melt (large star A on Fig. 8a) contains 3 ppm Y and 745 ppm Sr). See text for details.**

A				B				C			
F	Y	Sr		F	Y	Sr		F	Y	Sr	
C0 (ppm)	22	0,2	206	C0 (ppm)	27	0,2	280	C0 (ppm)	28	0,2	251
<b>Source</b>				<b>Source</b>				<b>Source</b>			
Cpx		55		Cpx		70		Cpx		55	
Grt		45		Grt		30		Grt		45	
<b>Melt</b>				<b>Melt</b>				<b>Melt</b>			
Cpx		100		Cpx		100		Cpx		100	

E				F				G			
F	Y	Sr		F	Y	Sr		F	Y	Sr	
C0 (ppm)	35	0,2	392	C0 (ppm)	35	0,2	409	C0 (ppm)	30	0,2	276
<b>Source</b>				<b>Source</b>				<b>Source</b>			
Cpx		65		Cpx		65		Cpx		55	
Grt		35		Grt		35		Grt		45	
<b>Melt</b>				<b>Melt</b>				<b>Melt</b>			
Cpx		100		Cpx		100		Cpx		100	

H				I			
F	Y	Sr		F	Y	Sr	
C0 (ppm)	33	0,2	330	C0 (ppm)	31	0,2	437
<b>Source</b>				<b>Source</b>			
Cpx		60		Cpx		60	
Grt		40		Grt		20	
<b>Melt</b>				Amph		20	
Cpx		100		<b>Melt</b>			
				Cpx		0,5	
				Amph		0,5	

a)

Batan glass inclusions					Monglo, Baguio, Lepanto				
	TA: 3; 745 / CAM: 30; 600 / PM: 4,55; 21,1					TA: 5,4; 923 / CAM: 25; 850 / PM: 4,55; 21,1			
Point	A	A1	A2	A3	Point	B	B1	B2	B3
TA (%)	100	85	55	35	TA (%)	100	50	17	0
CAM	0	3	10	28	CAM	0	15	40	100
PM	0	12	35	37	PM	0	35	43	0

Balungao					WVC, Pinatubo				
	TA: 3,8; 912 / CAM: 25; 750 / PM: 4,55; 21,1					TA: 3,8; 912 / CAM: 25; 500 / PM: 4,55; 21,1			
Point	C	C1	C2	C3	Point	D1	D2	D3	D4
TA (%)	100	94	45	0	TA (%)	78	62	35	0
CAM	0	6	38	100	CAM	1	15	43	100
PM	0	0	17	0	PM	21	23	22	0

Cuyapo					Camiguin				
	TA: 6; 1332 / CAM: 30; 700 / PM: 4,55; 21,1					TA: 4; 1000 / CAM: 25; 750 / PM: 4,55; 21,1			
Point	E	E1	E2	E3	Point	G	G1	G2	G3
TA (%)	100	80	70	50	TA (%)	100	70	50	0
CAM	0	20	30	50	CAM	0	30	50	100
PM	0	0	0	0	PM	0	0	0	0

Eastern Mindanao					Central Mindanao				
	TA: 5; 1015 / CAM: 25; 800 / PM: 4,55; 21,1					TA: 8,6; 1291 / CAM: 25; 750 / PM: 4,55; 21,1			
Point	H	H1	H2	H3	Point	I	I1	I2	I3
TA (%)	100	90	75	60	TA (%)	100	34	16	0
CAM	0	10	25	40	CAM	0	30	46	100
PM	0	0	0	0	PM	0	36	38	0

Negros						
	TA: 6; 1205 / CAM: 25; 650 / PM: 4,55; 21,1					
Point	F	F1	F2	F3	F4	F5
TA (%)	100	60	35	0	30	10
CAM	0	40	65	100	32	53
PM	0	0	0	0	38	37

b)

Table 3

**Table 3** Parameters used for melting and mixing calculations (see footnotes for explanations).

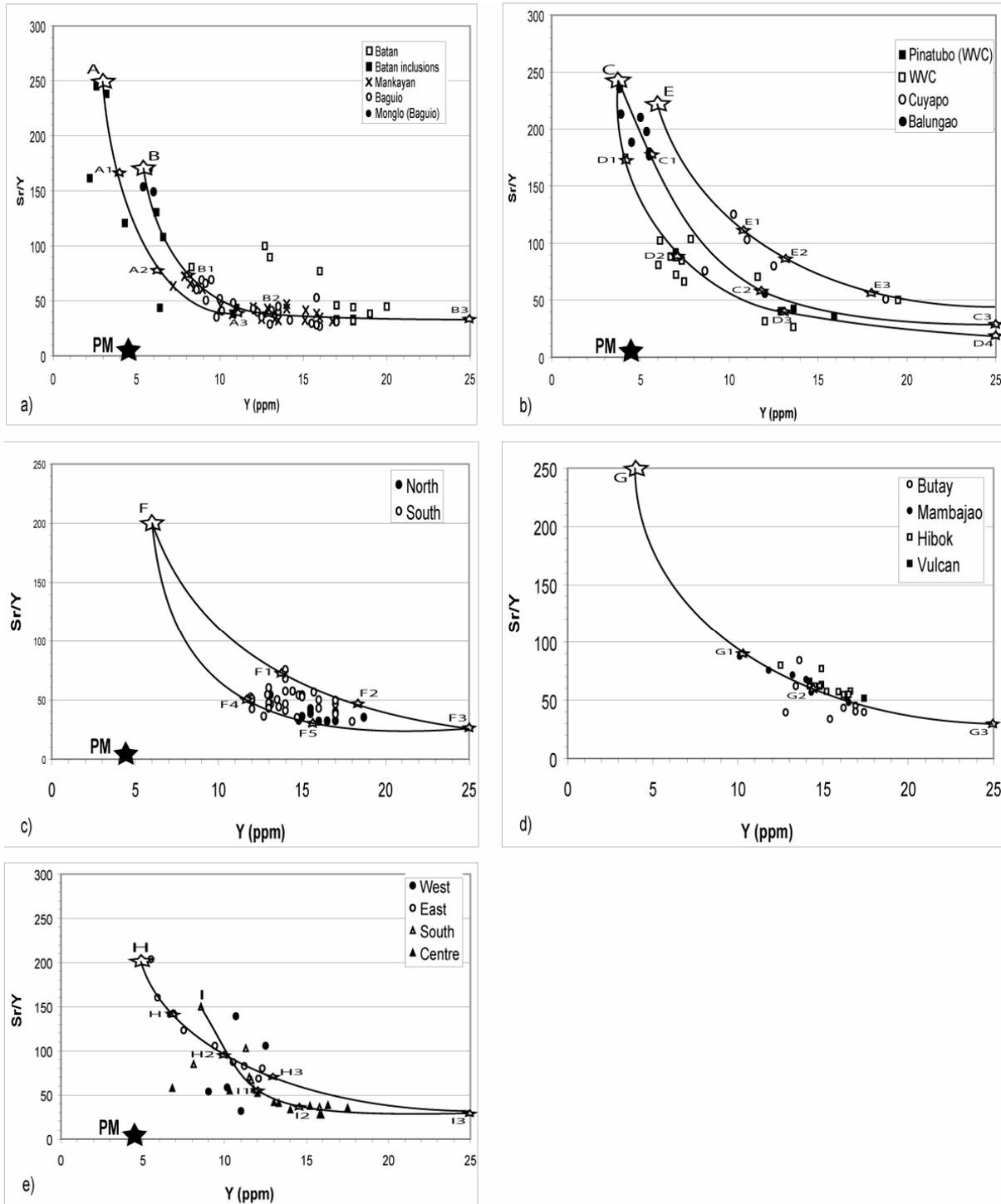


Fig. 8

**Fig. 8** Patterns depicting mixing between slab melts and mantle-derived mafic magmas, with or without assimilation of a mantle component. a) Sr/Y versus Y plot of adakites from Batan, Mankayan and Baguio areas and glass inclusions from Batan. The large white star A represents the slab melt end-member of the mixing path fitting the plots of glass inclusions from Batan; the way to obtain the typical adakite composition A is reported in Table 3a. The small stars A1, A2 and A3 represent variable intermediate proportions of mixing between the three components (see Table 3b for proportions). The large black star PM represents the trace element composition of the mantle component, taken to be the primitive mantle (4.55 ppm Y, 21.1 ppm Sr – Sun and McDonough, 1989). See text for details. Mixing path B applies to adakites from Mankayan and Baguio (including Monglo). Obtention of end-member B and proportions

corresponding to small stars are reported in Table 3. b) Sr/Y versus Y plot of adakites from WVC and EVC areas, showing simple mixing patterns between slab melts and mantle-derived mafic magmas for Cuyapo (mixing path E), with additional assimilation of a mantle component for Balungao and WVC (mixing paths C and D, respectively). Obtention of end-members C and E, and proportions corresponding to small stars are reported in Table 3. c) Sr/Y versus Y plot of adakites from Negros Island. Curve F depicts the mixing between slab melts and mantle-derived mafic magmas, with additional assimilation of a mantle component. Obtention of end-member F and proportions denoted by small stars are reported in Table 3. d) Sr/Y versus Y plot of adakites from Camiguin Island. Curve G depicts the mixing between slab melts and mantle-derived mafic magmas. Obtention of end-member G and proportions denoted by small stars are reported in Table 3. e) Sr/Y versus Y plot of adakites from Mindanao Island. Curves depicts the mixing between slab melts and mantle-derived mafic magmas for adakites in Eastern Mindanao (curve H), and the same process with additional assimilation of a mantle component for adakites in Central Mindanao (curve I). Obtention of end-members H and I and proportions denoted by small stars are reported in Table 3.

---

The results show that simple mass mixing between adakitic and mafic compositions accounts readily for several observed trends, especially for Cuyapo, EM, Camiguin and some lavas in Negros (i.e., those with the highest Sr/Y ratios) (Fig. 8b, e, d, c, respectively). However, simple mixings between two end-members do not manage to reproduce all adakitic trends observed in the Philippines. Indeed, the calculated mixing lines are not curved enough to fit closely the trends of samples from Batan (both lavas and glass inclusions), Mankayan, Baguio, WVC, Balungao, most of those from Negros, and CM. A third depleted pole, particularly Y- and Sr-poor, is needed in these cases to increase the curvature of the mixing lines. The most obvious candidate for this third end-member is the upper mantle, i.e., either the sub-arc metasomatised mantle or the peridotitic component of the ophiolitic belts which represent an important part of the Philippines arc crust. We used in the calculations the composition of the primitive mantle (Y = 4.55 ppm; Sr = 21.1 ppm - Sun and McDonough, 1989). The end-members compositions and mixing proportions are listed in Table 3b.

The compositions of the glass inclusions from Batan (Fig. 8a) are quite well reproduced by a three-poles-mixing, as well as those of the rocks from Baguio and Mankayan using a composition close to that of the most adakitic magma at Monglo as the silicic pole (B). The proportion of assimilated mantle in these mixing calculations is large, up to 43%. Thus, it is likely to contribute efficiently to the enrichment in MgO of adakites compared to normal calc-alkaline lavas. The compositions of rocks at Balungao (Fig. 8b) are reproduced using a silicic pole (C) close to the most adakitic melt. With respect to Baguio and Mankayan, a lesser contribution of mantle (around 20%) is needed. The rocks in WVC (Fig. 8b), including magmas at Pinatubo, fit a mixing line involving the same silicic pole (C), but with a larger mantle contribution. All the rocks in Negros (Fig. 8c) can be reproduced using a single enriched pole (F) and calc-alkaline end-member (F3), a variable proportion of assimilated

mantle resulting in the observed compositional variability of those adakites. The case of Mindanao is more complex. The plots corresponding to rocks from WM and SM (Fig. 8e) are very scattered. The most adakitic rock from SM has been taken as the silicic pole (I) of rocks in CM because it plots in the continuity of the trend, and reproducing the CM trend requires an important contribution of mantle (ca. 40%).

## 6. Conclusions

1. The comparative geochemical (major and trace elements) investigation of Late Miocene to Quaternary intermediate and evolved magmatic rocks from the Philippine archipelago leads us to identify no less than 230 samples plotting in the adakitic field defined by Defant and Drummond (1990) using Sr/Y ratios versus Y contents. These rocks outcrop above four different subducted plates: the South China Sea (Batan, Northern Luzon, Central Luzon), The Sulu Sea (Negros and Western Mindanao), the Celebes Sea (Southern Mindanao) and the Philippines Sea (Eastern Mindanao) Plates. In addition, rocks from Camiguin and Central Mindanao overlie the deep remnants of the Molucca Sea Plate, and were emplaced in a post-collision setting.

2. The most obvious common chemical feature of all these samples is their variable but significant depletion in Y and HREE with respect to their “normal” calc-alkaline equivalents. This feature suggests that garnet played a role in their petrogenesis, acting either as a residual phase during partial melting or as a fractionating mineral during differentiation or AFC.

3. Only 19 samples out of our set (i.e., 8%) display the high Sr/Y (100-250) and sometimes high La/Yb ratios expected from magmas derived from the melting of oceanic metabasalts converted to garnet amphibolites or eclogites. These “typical adakites” correspond to the glass inclusions within mantle peridotites at Batan, and to a few intrusives or plugs in Northern Luzon (Monglo), Central Luzon (Balungao, Balaybay) and Eastern Mindanao. All the other ones, termed “transitional adakites”, display chemical features intermediate between those of typical adakites and normal calc-alkaline lavas. In most of the studied areas, typical and transitional adakites plot along curvilinear negative trends in the Sr/Y versus Y and La/Yb versus Yb diagrams. The 1991 Mount Pinatubo dacite is clearly a member of this intermediate group, although in the literature it has often been considered a characteristic adakite.

4. Among the various mechanisms of adakite genesis proposed for their Philippine occurrences, some of them can be discarded, mainly on the basis of available geological and/or experimental constraints. These include low-pressure (i.e., garnet-absent) differentiation or AFC of mafic magmas, and melting of mafic rocks from the base of the Philippine crust.

5. We propose that the most likely origin of the Philippines “typical” adakites is the partial melting, at depths equal to or greater than 100 km, of altered oceanic metabasalts converted to eclogite. This melting process was triggered by the supply of important amounts of water from the underlying serpentinites from the subducted slab, and melting degrees are estimated to ca. 20%. A possible alternative hypothesis is the high pressure fractionation of garnet plus amphibole at the expense of mafic melts, which might occur in the uppermost mantle and could lead to residual liquids with high Sr/Y ratios.

6. Low degrees of partial melting of adakite-metasomatised mantle are unlikely to result into the genesis of typical adakitic magmas, mainly because they produce too Mg-rich compositions. In addition, this process does not reproduce the trends observed in the Sr/Y versus Y and La/Yb versus Yb diagrams. However, we cannot exclude its intervention either in the genesis of some intermediate adakites, or in that of the mafic precursors from which they might derive through low pressure crystal fractionation or AFC.

7. Magma mixing between slab-derived “typical” adakitic magmas and mafic mantle-derived ones is thought to be an important process, able to account for most of the trends linking typical and intermediate adakites. However, such a binary mixing does not always reproduce the observed trends, and in many cases (Northern and Central Luzon, Central Mindanao), an additional contribution of mantle is required.

**Acknowledgements:** Fieldwork and laboratory studies have been conducted with the financial help of DUO-France program, of the Ministère des Affaires Etrangères (French Embassy in Manila) and of the SUCRI program “Asie du Sud-Est”, Université de Bretagne Occidentale, Brest. Drs. Fernando G. Sajona, Marc J. Defant and Manuel Pubellier have greatly contributed to our earlier works on Philippine adakites, the Luzon arc and Mindanao. We thank Drs. Gaëlle Prouteau, Bruno Scaillet and Michel Pichavant for many informations and discussions on the genesis of adakites.

## References

Aguillon-Robles, A., Calmus, T., Benoit, M., Bellon, H., Maury, R. C., Cotten, J., Bourgois, J. and Michaud, F. (2001) Late Miocene adakites and Nb-enriched basalts from Vizcaino Peninsula, Mexico: Indicators of East Pacific Rise subduction below Southern Baja California? *Geology*, 29, 531-534.

Arculus, R. J. (1994) Aspects of magma genesis in arcs. *Lithos*, 33, 189-208.

Aries, S., Valladon, M., Polvé, M. and Dupré, B. (2000) A routine method for oxide and hydroxide interference corrections in ICPMS chemical analysis of environmental and geological samples. *Geostandards Newsletter*, 24, 19-31.

Atherton, M. P. and Petford, N. (1993) Generation of sodium-rich magmas from newly underplated basaltic crust. *Nature*, 362, 144-146.

Bau, M. and Knittel, U. (1993) Significance of slab-derived partial melts and aqueous fluids for the genesis of tholeiitic and calc-alkaline island-arc basalts: evidence from Mt. Arayat, Philippines. *Chem. Geol.*, 105, 233-251.

Bautista, B. C., Bautista, M. L. P., Oike, K., Wu, F. T. and Punongbayan, R. S. (2001) A new insight on the geometry of subducting slabs in northern Luzon, Philippines. *Tectonophysics*, 339, 298-310.

Bellon, H. and Yumul, G. P., Jr, (2000) Mio-Pliocene magmatism in the Baguio Mining District (Luzon, Philippines): age clues to its geodynamic setting. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 331, 295-302.

Bellon, H. and Yumul, G. P., Jr, (2001) Miocene to Quaternary adakites and related rocks in Western Philippine arc sequences. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 333, 343-350.

Benoit, M., Aguillon-Robles, A., Calmus, T., Maury, R. C., Bellon, H., Cotten, J., Bourgois, J. and Michaud, F. (2002) Geochemical diversity of Late Miocene volcanism in southern Baja

California, Mexico: Implication of mantle and crustal sources during the opening of an asthenospheric window. *Jour. Geol.*, 110, 627-648.

Bernard, A., Knittel, U., Weber, B., Weis, D., Albrecht, A., Hattori, K., Klein, J. and Oles, D. (1996) Petrology and geochemistry of the 1991 eruption products of Mount Pinatubo (Luzon, Philippines). in Newhall, C. and Punongbayan, R. (eds), *Fire and Mud: Eruptions and Lahars of Mount Pinatubo*. Philippine Institute of Volcanology and Seismology, Quezon City, and University of Washington Press, Seattle, 767-798.

Bourdon, E., Eissen, J.-P., Monzier, M., Robin, C., Martin, H., Cotten, J. and Hall, M. L. (2002) Adakite-like lavas from Antisana volcano (Ecuador): Evidence for slab melt metasomatism beneath the Andean Northern Volcanic Zone. *Jour. Petrol.*, 43, 199-217.

Bourdon, E., Eissen, J.-P., Gutscher, M.-A., Monzier, M., Hall, M. L., and Cotten, J. (2003) Magmatic response to early aseismic ridge subduction: the Ecuadorian margin case (South America). *Earth Planet. Sci. Lett.*, 205, 123-138.

Calmus, T., Aguilon-Robles, A., Maury, R.C., Bellon, H., Benoit, M., Cotten, J., Bourgois, J. and Michaud, F. (2003) Spatial and temporal evolution of basalts and magnesian andesites ("bajaites") from Baja California, Mexico: the role of slab melts. *Lithos*, 66, 77-105.

Castillo, P. R. (1995) The origin and geodynamic implication of the Dupal isotopic anomaly in volcanic rocks from the Philippine island arcs. *Geology*, 24, 271-274.

Castillo, P. R., Janney, P. E. and Solidum, R. U. (1999) Petrology and geochemistry of Camiguin Island, southern Philippines: insights to the source of adakites and other lavas in a complex arc setting. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 134, 33-51.

Conrad, W. K., Nicholls, I. A. and Wall, V. J. (1988) Water-saturated and -undersaturated melting of metaluminous and peraluminous crustal compositions at 10 kbar: Evidence for the origin of silicic magmas in the Taupo volcanic zone, New Zealand, and other occurrences. *Jour. Petrol.*, 29, 765-803.

Cotten, J., Le Dez, A., Bau, M., Caroff, M., Maury, R. C., Dulski, P., Fourcade, S., Bohn, M. and Brousse, R. (1995) Origin of anomalous rare-earth element and yttrium enrichments in subaerially exposed basalts: Evidence from French Polynesia. *Chem. Geol.*, 119, 115-138.

Defant, M. J., Jacques, D., Maury, R. C., De Boer, J. and Joron, J. L. (1989) Geochemistry and tectonic setting of the Luzon arc, Philippines. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 101, 663-672.

Defant, M. J., Maury R. C., Joron, J.-L., Feigenson, M. D., Leterrier, J., Bellon, H., Jacques, D. and Richard, M. (1990) The geochemistry and tectonic setting of the northern section of the Luzon arc, the Philippines and Taiwan. *Tectonophysics*, 183, 187-205.

Defant, M. J. and Drummond, M. S. (1990) Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere. *Nature*, 347, 662-665.

Defant, M. J. and Drummond, M. S. (1993) Mount St. Helens: Potential example of the partial melting of the subducted lithosphere in a volcanic arc. *Geology*, 21, 541-550.

Defant, M. J., Clark, L. F., Stewart, R. H., Drummond, M. S., de Boer, J. Z., Maury, R. C., Bellon, H., Jackson, T. E. and Restrepo, J. F. (1991) Andesite and dacite genesis via contrasting processes: The geology and geochemistry of El Valle volcano, Panama. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 106, 309-324.

Defant, M. J., Jackson, T. E., Drummond, M. S., de Boer, J. Z., Bellon, H., Feigenson, M. D., Maury, R. C. and Steward, R. H. (1992) The geochemistry of young volcanism throughout western Panama and southern Costa Rica: An overview. *Jour. Geol. Soc. London*, 149, 569-579.

Defant, M. J., Xu, J. F., Kepezhinskas, P., Wang, Q., Zhang, Q. and Xiao, L. (2002) Adakites: Some variations on a theme. *Acta Petrologica Sinica*, 18, 129-142.

Drummond, M. S. and Defant, M. J. (1990) A model for trondhjemite-tonalite-dacite genesis and crustal growth via slab melting: Archean to modern comparisons. *Jour. Geophys. Res.*, 95, 503-521.

Drummond, M. S., Defant, M. J. and Kepezhinskas, P. K. (1996) Petrogenesis of slab derived tonalite-dacite adakite magmas. *Trans. Royal Soc. Edinburgh: Earth Sciences*, 87, 205-215.

Feeley, T. C. and Hacker, M. D. (1996) Intracrustal derivation of Na-rich andesitic and dacitic magmas: An example from Volcan Ollague, Andean Central Volcanic Zone. *Jour. Geol.*, 103, 213-225.

Fourcade, S., Maury, R. C., Defant, M. J. and McDermott, F. (1994) Mantle metasomatic enrichment versus arc crust contamination in the Philippines: Oxygen isotope study of Batan ultramafic nodules and northern Luzon arc lavas. *Chem. Geol.*, 114, 199-215.

Furukawa, Y. and Tatsumi, Y. (1999) Melting of a subducting slab and production of high-Mg andesitic magmas: Unusual magmatism in SW Japan at 13-15 Ma. *Geophys. Res. Lett.*, 26, 2271-2274.

Gill, J. (1981) *Orogenic Andesites and Plate Tectonics*. Mineral and rocks, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 390 p.

Green, T. H. (1982) Anatexis of mafic crust and high pressure crystallisation of andesite. in Thorpe, R. S. (ed.) *Andesites*. John. Wiley, New York, 465-486.

Green, T. H. (1992) Experimental phase equilibrium studies of garnet-bearing I-type volcanics and high level intrusives from Northland, New Zealand. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 83, 429-438.

Green, T. H. (1994) Experimental studies of trace-element partitioning applicable to igneous petrogenesis-Sedona 16 years later. *Chem. Geol.*, 117, 1-36.

Green, T. H. and Ringwood, A. E. (1968) Genesis of the calc-alkaline igneous rock suite. *Contrib. Mineral. Petrol.* 18, 105-162.

Grove, T. L., Elkins-Tanton, L. T., Parman, S. W., Chatterjee, N., Müntener, O. and Gaetani, G. A. (2003) Fractional crystallization and mantle-melting controls on calc-alkaline differentiation trends. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 145, 515-533.

Gutscher, M.-A., Maury, R. C., Eissen, J.-P. and Bourdon, E. (2000) Can slab melting be caused by flat subduction ? *Geology*, 28, 535-538.

Hall, R. (1996) Reconstructing Cenozoic SE Asia. in Hall, R. and Blundell, D. (eds.) *Tectonic Evolution of SE Asia*. *Geol. Soc. Special Publ.*, 106, 153-184.

Hauri, E. H., Wagner, T. P. and Grove, T. L. (1994) Experimental and natural partitioning of Th, U, Pb and other trace elements between garnet, clinopyroxene and basaltic melts. *Chem. Geol.*, 117, 149-166.

Hirose, K. (1997) Melting experiments on lherzolite KLB-1 under hydrous conditions and generation of high-magnesian andesitic melts. *Geology*, 25, 42-44.

Imai, A. (2002) Metallogenesis of porphyry Cu deposits of the western Luzon arc, Philippines: K-Ar ages, SO<sub>3</sub> contents of microphenocrystic apatite and significance of intrusive rocks. *Resource Geol.*, 52, 147-161.

Kay, S. M. (1978) Aleutian magnesian andesites: melts from subducted Pacific ocean crust. *Jour. Volcanol. Geotherm. Res.*, 4, 117-132.

Leeman, W. P., Smith, D. R., Hildreth, W., Palacz, Z. and Rogers, N. (1990) Compositional diversity of Late Cenozoic basalts in a transect across the Southern Washington Cascades: Implications for subduction zone magmatism. *Jour. Geophys. Res.*, 95, 19561-19582.

Mahlburg Kay, S., Ramos, V. A. and Marquez, M. (1993) Evidence in Cerro pampa volcanic rocks for slab-melting prior to ridge-trench collision in southern South America. *Jour. Geol.*, 101, 703-714.

Margoum, A. (2002) *Géochimie et Géochronologie du Magmatisme de la Région de Baguio (Ile de Luzon, Philippines)*. Mémoire de DEA "Géosciences Marines" - EDSM – IUEM – UMR 6538-Univ. Bret. Occ., Brest, 53p.

Martin, H. (1986) Effect of steeper Archean geothermal gradient on geochemistry of subduction zone magmas. *Geology*, 14, 753-756.

Martin, H. (1987) Petrogenesis of archean trondhjemites, tonalites, and granodiorites from eastern Finland – Major and trace-element geochemistry. *Jour. Petrol.*, 28, 921-953.

Martin, H. (1993) The mechanisms of petrogenesis of the Archaean continental crust-comparison with modern processes. *Lithos*, 30, 373-388.

Martin, H. (1994) The Archean grey gneisses and the genesis of continental crust. in *Condie, K. (ed.), Archean Crustal Evolution*, Elsevier, Amsterdam, 205-259.

Martin, H. (1999) Adakitic magmas: modern analogues of Archean granitoids. *Lithos*, 46, 411-429.

Martin, H., Smithies, R. H., Rapp, R., Moyen, J. -F. and Champion, D. (2005) An overview of adakite, tonalite-trondhjemite-granodiorite (TTG), and sanukitoid: Relationships and some implications for crustal evolution. *Lithos*, 79, 1-24.

Maury, R. C., Defant, M. J. and Joron, J. L. (1992) Metasomatism of the sub-arc mantle inferred from trace elements in Philippine xenoliths. *Nature*, 360, 661-663.

Maury, R. C., Sajona, F. G., Pubellier, M., Bellon, H. and Defant, M. J. (1996) Fusion de la croûte océanique dans les zones de subduction/collision récentes: L'exemple de Mindanao (Philippines). *Bull. Soc. Géol. France*, 167, 579-595.

Maury, R. C., Defant, M. J., Bellon, H., Jacques, D., Joron, J. -L., McDermott, F. and Vidal P. (1998) Temporal geochemical trends in northern Luzon arc lavas (Philippines): Implications on metasomatic processes in the island arc mantle. *Bull. Soc. géol. France*, 169, 69-80.

McDermott, F., Defant, M. J., Hawkesworth, C. J., Maury, R. C. and Joron, J. L. (1993) Isotope and trace element evidence for three component mixing in the genesis of the North Luzon arc lavas (Philippines). *Contrib. Mineral. Petrol.*, 113, 9-23.

Mooney, W. D., Laske, G. and Masters, T. G. (1998) CRUST 5.1. A global crustal model at 5°x5°. *Jour. Geophys. Res.*, 103, 727-747.

Morris, P. A. (1995) Slab melting as an explanation of Quaternary volcanism and aseismicity in southwest Japan. *Geology*, 23, 395-398.

Müntener, O., Kelemen, P. and Grove, T. L. (2001) The role of H<sub>2</sub>O during crystallisation of primitive arc magmas under uppermost mantle conditions and genesis of igneous pyroxenites: An experimental study. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 141, 643-658.

Newhall, C. G., Daag, A. S., Delfin, F. G., Hoblitt, R. P., McGeehin, J., Pallister, J. S., Regalado, M. T. M., Rubin, M., Tubianosa, B. S., Tamayo, R. A., Jr, and Umball, J. V. (1996) Eruptive history of Mount Pinatubo. in Newhall, C. and Punongbayan, R. (eds), *Fire and Mud: Eruptions and Lahars of Mount Pinatubo*. Philippine Institute of Volcanology and Seismology, Quezon City, and University of Washington Press, Seattle, 165-195.

Pallister, J. S., Hoblitt, R. P., Meeker, G. P., Knight, R. J. and Siems, D. F. (1996) Magma mixing at Mount Pinatubo: petrographic and chemical evidence from 1991 deposits. in Newhall, C. and Punongbayan, R. (eds), *Fire and Mud: Eruptions and Lahars of Mount Pinatubo*. Philippine Institute of Volcanology and Seismology, Quezon City, and University of Washington Press, Seattle, 687-732.

Peacock, S. M., Rushmer, T. and Thompson, A. B. (1994) Partial melting of subducting oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 121, 227-224.

Pe-Piper, G. and Piper, J. W. (1994) Miocene Magnesian andesites and dacites, Evia, Greece: Adakites associated with subducting slab detachment and extension. *Lithos*, 31, 125-140.

Petford, N. and Gallagher, K. (2001) Partial melting of mafic (amphibolitic) lower crust by periodic influx of basaltic magma. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 193, 483-499.

Pichavant, M., Martel, C., Bourdier, J.-L., and Scaillet, B. (2002) Physical conditions, structure and dynamics of a zoned magma chamber: Mt. Pelée (Martinique, Lesser Antilles Arc). *Jour. Geophys. Res.*, 107 (B5), 101029-101055.

Prouteau, G. and Scaillet, B. (2003) Experimental constraints on the origin of the 1991 Pinatubo dacite. *Jour. Petrol.*, 44, 2203-2241.

Prouteau, G., Scaillet B., Pichavant, M. and Maury, R. C. (1999) Fluid-present melting of ocean crust in subduction zones. *Geology*, 27, 1111-1114.

Prouteau, G., Maury, R. C., Sajona, F. G., Cotten, J. and Joron, J. -L. (2000) Behaviour of Niobium, Tantalum and other high field strength elements in adakites and related lavas from the Philippines. *Island Arc*, 9, 487-498.

Prouteau, G., Scaillet, B., Pichavant, M. and Maury, R. C. (2001) Evidence of mantle metasomatism by hydrous silicic melts derived from subducted oceanic crust. *Nature*, 410, 197-200.

Pubellier, M., Quebral, R., Rangin, C., Deffontaines, B., Müller, C. and Butterlin, J. (1991) The Mindanao collision zone: A soft collision event within a continuous Neogene strike-slip setting. *Jour. SE Asian Earth Sci.*, 6, 239-248.

Pubellier, M., Quebral, R., Aurelio, M. and Rangin, C. (1996) Docking and post-docking tectonics in the southern Philippines. in Hall, R. and Blundell, D. (eds.) *Tectonic Evolution of SE Asia*. *Geol. Soc. Special Publ.*, 106, 511-523.

Pubellier, M., Ego, F., Chamot-Rooke, N. and Rangin, C. (2004a) The building of pericratonic mountain ranges: Structural and kinematic constraints applied to GIS-based reconstructions of SE Asia. *Bull. Soc. géol. France*, 174, 561-584.

Pubellier, M., Monnier, C., Maury, R. and Tamayo, R. (2004b) Plate kinematics, origin and tectonic emplacement of supra-subduction ophiolites in SE Asia. *Tectonophysics*, 392, 9-36.

Rae, A. J., Cooke, D. R., Philipps, D., and Zaide-Delfin, M. (2004) The nature of magmatism at Palinpinon geothermal field, Negros Island, Philippines: Implications for geothermal activity and regional tectonics. *Jour. Volc. Geotherm. Res.*, 129, 321-342.

Rangin, C., Spakman, W., Pubellier, M. and Bijwaard, H. (1999) Tomographic and geological constraints on subduction along the eastern Sundaland margin (South-East Asia). *Bull. Soc. géol. France*, 170, 775-788.

Rapp, R. P. and Watson, E. B. (1995) Dehydration melting of metabasalt at 8-32 Kbar: Implications for continental growth and crust-mantle recycling. *Jour. Petrol.*, 36, 891-931.

Rapp, R. P., Watson, E. B. and Miller, C. F. (1991) Partial melting of amphibolite/eclogite and origin of Archean trondhjemites and tonalites. *Precambrian Res.*, 51, 1-25.

Rapp, R. P., Shimizu, N., Norman, M. D. and Applegate, G. S. (1999) Reaction between slab-derived melts and peridotite in the mantle wedge: Experimental constraints at 3.8 GPa. *Chem. Geol.*, 160, 335-356.

Richard, M., Maury, R. C., Bellon, H., Stephan, J. F., Boirat, J. M. and Calderon, A. (1986) Geology of Mt. Iraya volcano and Batan Island, northern Philippines. *Philippines Bull. Volcanology*, 3, 1-27.

Ringwood, A. E. (1990) Slab-mantle interactions. 3. Petrogenesis of intraplate magmas and structure of the upper mantle. *Chem. Geol.*, 82, 187-207.

Rogers, G., Saunders, A. D., Terell, D. J., Verma, S. P. and Marriner, G. F. (1985) Geochemistry of Holocene volcanic rocks associated with ridge subduction in Baja California, Mexico. *Nature*, 315, 389-392.

Ryabchikov, I. D., Miller, C. and Mirwald, P. W. (1996) Composition of hydrous melts in equilibrium with quartz eclogites. *Mineral. Petrol.*, 58, 101-110.

Sajona, F. G. (1995) Fusion de la Croûte Océanique en Contexte de Subduction/collision: Géochimie, Géochronologie et Pétrologie du Magmatisme Plio-Quaternaire de Mindanao (Philippines). Thèse de Doctorat, Univ. Bret. Occ., Brest, 223 p.

Sajona, F. G. and Maury, R. C. (1998) Association of adakites with gold and copper mineralization in the Philippines. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 326, 27-34.

Sajona, F. G., Maury, R. C., Bellon, H., Defant, M. J., Cotten, J., Pubellier, M., and Rangin, C. (1993) Initiation of subduction and the generation of slab melts in western and eastern Mindanao, Philippines. *Geology*, 21, 1007-1010.

Sajona, F. G., Bellon, H., Maury, R. C., Pubellier, M., Cotten, J. and Rangin, C. (1994) Magmatic response to abrupt changes in tectonic setting: Pliocene-Quaternary calc-alkaline lavas and Nb-enriched basalts of Leyte and Mindanao (Philippines). *Tectonophysics.*, 237, 47-72.

Sajona, F. G., Maury, R. C., Bellon, H., Cotten, J., and Defant, M. J. (1996) High field strength element enrichment of Pliocene-Pleistocene island arc basalts, Zamboanga Peninsula, western Mindanao (Philippines). *Jour. Petrol.*, 37, 693-726.

Sajona, F. G., Bellon, H., Maury, R. C., Pubellier, M., Quebral, R. D., Cotten, J., Bayon, F. E., Pagado, E. and Pamatian, P. (1997) Tertiary and Quaternary magmatism in Mindanao and Leyte (Philippines): Geochronology, geochemistry and tectonic setting. *Jour. Asian Earth Sci.*, 15, 121-153.

Sajona, F. G., Maury, R. C., Prouteau, G., Cotten, J., Schiano, P., Bellon, H. and Fontaine, L. (2000a) Slab melt as metasomatic agent in island arc magma mantle sources, Negros and Batan (Philippines). *Island Arc*, 9, 472-486.

Sajona, F. G., Maury, R. C., Pubellier, M., Leterrier, J., Bellon, H. and Cotten, J. (2000b) Magmatic source enrichment by slab-derived melts in a young post-collision setting, central Mindanao (Philippines). *Lithos*, 54, 173-206.

Saunders, A. D., Rogers, G., Marriner, C. F., Terrell, D. J. and Verma, S. P. (1987) Geochemistry of Cenozoic volcanic rocks, Baja California, Mexico: Implications for the petrogenesis of post-subduction magmas. *Jour. Volc. Geotherm. Res.*, 32, 223-245.

Scaillet, B. and Evans, B. W. (1999) The June 15, 1991, eruption of Mount Pinatubo: I. Phase equilibria and pre-eruption P-T-fO<sub>2</sub>-fH<sub>2</sub>O conditions of the dacite magma. *Jour. Petrol.*, 40, 381-411.

Schiano, P., Clocchiatti, R., Shimizu, N., Maury, R. C., Jochum, K. P. and Hoffman, A. W. (1995) Hydrous, silica-rich melts in the sub-arc mantle and their relationship with erupted arc lavas. *Nature*, 377, 595-600.

Schmidt, M. W. (1992) Amphibole composition in tonalite as a function of pressure: An experimental calibration of the Al-in-hornblende barometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 110, 304-310.

Schmidt, M. W. and Poli, S. (1998) Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 163, 361-379.

Sen, C. and Dunn, T. (1994a) Dehydration melting of a basaltic composition amphibolite at 1.5 and 2.0 GPa: implications for the origin of adakites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 117, 394-409.

Sen, C. and Dunn, T. (1994b) Experimental modal metasomatism of a spinel lherzolite and the production of amphibole-bearing peridotite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 119, 422-432.

Setijadji, L. D., Imai, A., Kajino, S., Kohno, Y. and Watanabe, K. (2005) Evolution of Cenozoic arc magmatism in the eastern Java (Sunda Arc, Indonesia): A possible example of partial melting of an old subducted oceanic crust. *Resource Geol.* (this issue)

Sibuet, J.-C., Hsu, S. -K., Le Pichon, X., Le Formal, J. -P., Reed, D., Moore, G. and Liu, C. - S. (2002) East Asia plate tectonics since 15 Ma: Constraints from the Taiwan region. *Tectonophysics*, 344, 103-134.

Sisson, T. W. and Grove, T. L. (1993) Experimental investigations of the role of water in calc-alkaline differentiation and subduction zone magmatism. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 113, 143-166.

Smith, D. R. and Leeman, W. P. (1987) Petrogenesis of Mount St. Helens dacitic magmas. *Jour. Geophys. Res.*, 92, 10313-10334.

Stern, C. R. and Kilian, R. (1996) Role of the subducted slab, mantle wedge and continental crust in the generation of adakites from the Austral Volcanic Zone. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 123, 263-281.

Sun, S. -s. and McDonough, W. F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. in Saunders, A.D. and Norry, M.J. (eds), 1989, *Magmatism in the Ocean Basins*. *Geol. Soc. Special Publ.*42, 313-345.

Tamayo, R. A., Jr, Maury, R. C., Yumul, G. P., Jr, Polvé, M., Cotten, J., Dimalanta, C. B. and Olaguera, F. O. (2004) The early geodynamic evolution of the Philippine archipelago: Constraints from the geochemistry of ophiolite complexes. *Bull. Soc. géol. France*, 175, 443-460.

Tatsumi, Y. (1982) Origin of high-magnesian andesites in the Setouchi volcanic belt, southwest Japan, II. Melting phase relations at high pressures. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 60, 305-317.

Tatsumi, Y. and Kogiso, T. (1997) Trace element transport during dehydration processes in the subducted oceanic crust: 2. Origin of chemical and physical characteristics in arc magmatism. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 148, 207-221.

Thompson, A. B. and Ellis, D. J. (1994)  $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  to 35 Kb: Amphibole, talc, and zoisite dehydration and melting reactions in the silica excess part of the system and their possible significance in subduction zones, amphibolite melting, and magma fractionation. *Amer. Jour. Science*, 294, 1229-1289.

Thorkelson, D. J. (1996) Subduction of diverging plates and the principles of slab window formation. *Tectonophysics*, 255, 47-63.

Thorkelson, D. J. and Breitsprecher, K. (2004) Partial melting of slab window margins: genesis of adakitic and non-adakitic magmas. *Lithos*, 79, 25-41.

Tsuchiya, N. and Kanisawa, S. (1994) Early Cretaceous Sr-rich silicic magmatism by slab melting in the Kitakami Mountains, northeast Japan. *Jour. Geophys. Res.*, 99 (B11), 22205-22220.

Vidal, P., Dupuy, C., Maury, R. and Richard, M. (1989) Mantle metasomatism above subduction zones: Trace element and radiogenic isotope in xenoliths from Batan Island (Philippines). *Geology*, 17, 1115-1118.

Von Biedersee, H., and Pichler, H. (1995) The Canlaon and its neighbouring volcanoes in the Negros Belt, Philippines. *Jour. SE Asian Earth Sci.*, 11, 111-23.

Wang, Q., Zhao, Z. H., Bao, Z. W., Xu, J. F., Liu, W., Li, C. F., Bai, Z. H. and Xiong, X. L. (2004) Geochemistry and petrogenesis of the Tongshankou and Yinzu adakitic intrusive rocks and the associated porphyry copper-molybdenum mineralization in southeast Hubei, east China. *Resource Geol.*, 54, 137-152.

Wolf, M. B. and Wyllie, P. J. (1994) Dehydration melting of amphibolite at 10 Kbar: The effect of temperature and time. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 115, 369-383.

Wu, F. T. (1979) Recent tectonics of Taiwan. in Uyeda, S., Murphy, S.W. and Kobayashi, K. (eds.) *Geodynamics of the Western Pacific. Advances in Earth and Planetary Sciences*, 6, 265-299.

Yang, T. F., Lee, T., Chen, C. -H., Cheng, S. -H., Knittel, U., Punongbayan, R. S. and Rasdas, A. R. (1996) A double island arc between Taiwan and Luzon: Consequence of ridge subduction. *Tectonophysics*, 258, 85-101.

Yogodzinski, G. M. and Kelemen, P. B. (1998) Slab melting in the Aleutian: Implications of an ion probe study of clinopyroxene in primitive adakite and basalt. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 158, 53-65.

Yogodzinski, G. M., Volynets, O. N., Koloskov, A. V., Seliverstov, N. I. and Matvenkov, V. V. (1994) Magnesian andesites and the subduction component in a strongly calc-alkaline series at Piip Volcano, Far Western Aleutians. *Jour. Petrol.*, 35, 163-204.

Yogodzinski, G. M., Kay, R. W., Volynets, O. N., Koloskov, A. V. and Kay, S. M. (1995) Magnesian andesite in the western Aleutian Komandorsky region: Implications for slab melting and processes in the mantle wedge. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 107, 505-519.

Yogodzinski, G. M., Lees, J. M., Churikova, T. G., Dorendorf, F., Wöerner, G. and Volynets, O. N. (2001) Geochemical evidence for the melting of subducting oceanic lithosphere at plate edges. *Nature*, 409, 500-504.

Yumul, G. P., Jr, Dimalanta, C. B., Bellon, H., Faustino, D. V., De Jesus, J. V., Tamayo, R. A., Jr, and Jumawan, F. T. (2000) Adakitic lavas in the Central Luzon back-arc region, Philippines: Lower crust partial melting products ? *Island Arc*, 9, 499-512.

Yumul, G. P., Jr., Dimalanta, C. B., Tamayo, R. A., Jr, and Bellon, H. (2003a) Silicic arc volcanism in Central Luzon, the Philippines: Characterization of its space, time and geochemical relationship. *Island Arc*, 12, 207-218.

Yumul, G. P., Jr, Dimalanta, C. B., Tamayo, R. A., Jr, and Maury, R. C. (2003b) Collision, subduction and accretion events in the Philippines: A synthesis. *Island Arc*, 12, 77-91.



### **III – Solubilité en or de magmas calco-alcalins intermédiaires hydratés en conditions crustales. Comparaison entre magmas adakitiques et non-adakitiques.**

#### **III-1) Introduction.**

##### III-1-a) Présentation générale du problème.

Les gisements minéraux épithermaux et porphyriques (Au-Ag-Cu-Mo) sont généralement reconnus comme résultant de la combinaison de processus magmatiques et hydrothermaux.

D'un côté, les processus magmatiques seraient responsables de l'incorporation et de la pré-concentration des métaux dans les magmas minéralisateurs. De nombreux auteurs ont noté une corrélation entre les processus à l'origine des gisements minéraux et l'intrusion de magmas spécialisés. Par exemple, il a notamment été décrit une association entre des gisements à Cu-Mo et des magmas oxydés contenant de la magnétite (Ishihara, 1981; Blevin et Chappell, 1992). De la même façon, les gisements Au-Cu seraient susceptibles d'être associés à des roches calco-alcalines potassiques et à des shoshonites (Müller et Groves, 1993), et l'existence d'un lien entre des gisements d'importance économique et des magmas d'arc alcalins a été démontrée en Papouasie-Nouvelle Guinée (Richards, 1990). Dans d'autres cas, une relation préférentielle semble exister entre un magmatisme adakitique et des gisements épithermaux et porphyriques à Au-Ag-Cu-Mo (Baldwin et Pearce, 1982; Thiéblemont et al., 1997; Sajona et Maury, 1998; Gonzalez-Partida et al., 2003; Levresse et al., 2004; Rae et al., 2004). Ces constatations suggèrent que la nature des magmas impliqués, ainsi que les conditions de genèse de ces magmas (pression, température, état rédox, fugacités des phases volatiles, composition des roches source, degré de fusion partielle, fractionnement potentiel de phases à métaux et/ou à soufre à des pressions mantelliques), doivent jouer un rôle clé dans la concentration des métaux nécessaire à leur dépôt consécutif sous forme de gisements.

D'autre part, les fluides hydrothermaux contrôleraient le transfert de ces métaux autant que leur dépôt (Hedenquist et Lowenstern, 1994; White et Hedenquist, 1995). La mise en place d'un magma dans la croûte et son fractionnement progressif fournissent des fluides hydrothermaux d'origine magmatique (voir Figure 1 de l'introduction). Leur composition et

leurs caractéristiques physico-chimiques, et donc la nature et la quantité des métaux qu'ils sont susceptibles de transporter, sont fonction des conditions d'exsolution et des caractéristiques du magma source. Par exemple, la formation de complexes hydro-sulfurés à Cu-Au à partir de magmas oxydés en cours de cristallisation serait ainsi amplifiée par le fractionnement de magnétite (Sun et al., 2004). Et Sillitoe et Bonham (1990) de proposer que l'or, véhiculé par des fluides magmatiques hydrothermaux, peut être déposé jusqu'à des distances de plusieurs kilomètres à partir des intrusions génératrices. D'une manière plus contrastée, en ce qui concerne le gisement de classe mondiale à Cu-Au de Grasberg, Mathur et al. (2000) considèrent que la concentration de l'or s'est faite par le biais de systèmes magmatiques-hydrothermaux, tout en suggérant une source sédimentaire crustale pour ce métal. Cette hypothèse fait appel à un autre type de fluides hydrothermaux, d'origine météorique et non plus magmatique, dont la circulation convective dans la croûte supérieure est provoquée par la chaleur dégagée suite à la mise en place d'une intrusion magmatique.

Bien que le rôle des fluides hydrothermaux en tant qu'agents de transfert et de dépôt des métaux soit désormais bien apprécié et compris (Keays et Skinner, 1989; Hedenquist et Lowenstern, 1994; White et Hedenquist, 1995; Ulrich et al., 1999; Harris et al., 2003;...), comparativement peu d'études ont examiné à ce jour les mécanismes de pré-concentration des métaux au stade magmatique – c'est-à-dire, lors de la genèse des magmas et avant leur mise en place dans la croûte supérieure, donc avant tout fractionnement intensif. Selon ce point de vue, quelques explications ont été proposées pour rendre compte de la genèse d'importants gisements Au-Cu au toit des zones de subduction, même si cela reste largement incompris.

Ainsi, il a été suggéré (Sillitoe, 1997; Mungall, 2002) que l'occurrence de tels gisements dépend de la disponibilité des éléments chalcophiles (c'est-à-dire, présentant une affinité avec le soufre) dans la région source mantellique des magmas d'arc. Ceci nécessiterait que le coin de manteau sub-arc soit dans un état oxydé de façon à minimiser la présence de sulfures de fer (l'or et le cuivre, entre autres métaux, étant considérés comme particulièrement compatibles dans ces phases) au niveau des zones sources des magmas.

L'intrusion de liquides silicatés mafiques dans des chambres magmatiques sub-volcaniques a aussi été proposée pour expliquer l'apport de soufre et d'éléments chalcophiles dans des chambres magmatiques andésitiques à dacitiques en cours de fractionnement (Keith et al., 1997; Hattori et Keith, 2001). Cependant il convient d'abord de comprendre l'origine de la richesse potentielle en soufre et métaux de ces magmas mafiques.

En outre, certains cadres tectoniques a priori favorables à la genèse d'importants gisements aurifères ont été répertoriés par Cooke et al. (2005) et Gow et Walshe (2005). Ils

incluraient notamment le début et la fin d'une subduction plate (Figure 1 ; Kay et Mpodozis, 2001; Hollings et al., 2005), l'inversion de polarité d'une zone de subduction (Solomon, 1990), et l'arrêt d'une subduction suite à une collision (McInnes et Cameron, 1994; Sillitoe, 1997). Cependant ces considérations géodynamiques, indispensables au demeurant, sont rarement accompagnées de bases théoriques et thermodynamiques satisfaisantes pour contraindre efficacement et réellement l'enrichissement potentiel en or des magmas d'arc considérés.

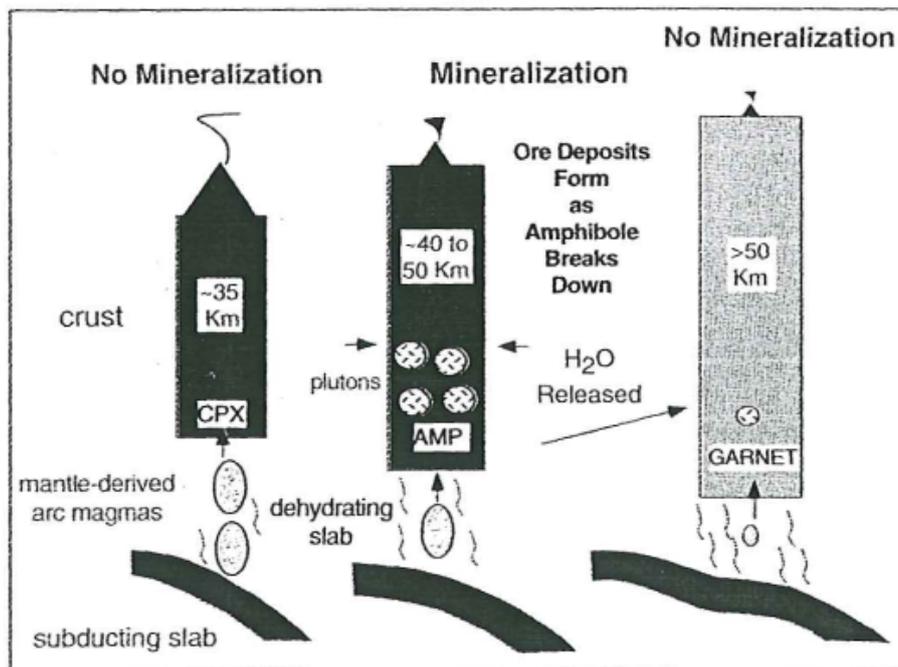


Figure 1 : Schéma montrant un modèle génétique pour les districts miniers miocènes des Andes centrales. Le stade 1 montre l'équilibration des magmas avec des résidus riches en pyroxène dans une croûte continentale d'épaisseur normale surplombant une subduction relativement pentue. Les stades 2 et 3 montrent l'équilibration des magmas avec des résidus riches en amphibole et en grenat dans la partie profonde d'une croûte épaissie au-dessus d'une subduction plate. La minéralisation s'opère entre les stades 2 et 3 (d'après Kay et Mpodozis, 2001).

### III-1-b) Magmatisme adakitique et gisements aurifères.

Compte-tenu du déséquilibre manifeste entre le nombre d'études effectuées sur les deux aspects, magmatiques et hydrothermaux qui contrôlent le développement des gisements minéraux épithermaux et porphyriques, seule l'approche magmatique du problème sera ici considérée dans le but de mieux comprendre les facteurs de pré-concentration des métaux, l'or notamment.

Comme signalé plus haut à titre d'exemple (§ III-2-a) mais sans l'insistance que cela mérite, une association particulièrement étroite, spatiale et temporelle, entre des magmas adakitiques, aussi bien intrusifs que volcaniques, et des gisements épithermaux et porphyriques à Au-Ag-Cu-Mo d'importance économique considérable, a été maintes fois constatée, et continue de l'être, par de nombreux auteurs le long des zones de subduction actives et Cénozoïques de la ceinture de feu du Pacifique (Baldwin et Pearce, 1982; Thiéblemont et al., 1997; Sajona et Maury, 1998; Imai, 2001, 2002; Gonzalez-Partida et al., 2003; Levresse et al., 2004; Rae et al., 2004), et notamment sur l'archipel des Philippines (voir Tableau 2 et Figure 9 de l'introduction).

Or, il se trouve que les cadres géodynamiques favorables à la mise en place de gisements aurifères cités plus haut (§ III-2-a) sont également ceux qui prédisposent à la formation de magmas adakitiques (Jégo et al., 2005). On peut entre autres citer Sajona et al. (1993, 1994, 2000a, 2000b) pour qui les régimes thermiques transitoires associés au début et à la fin d'une subduction sont propices à la formation de magmas adakitiques. De même, Gutscher et al. (2000) et Bourdon et al. (2002, 2003) considèrent qu'une subduction plate permet la mise en place d'adakites en position arrière-arc (Figure 2). Ces cadres tectoniques particuliers, susceptibles de provoquer la fusion partielle de la plaque plongeante et ainsi de conduire à une sous-famille de roches d'arc calco-alcalines, sont justement présents aux Philippines.

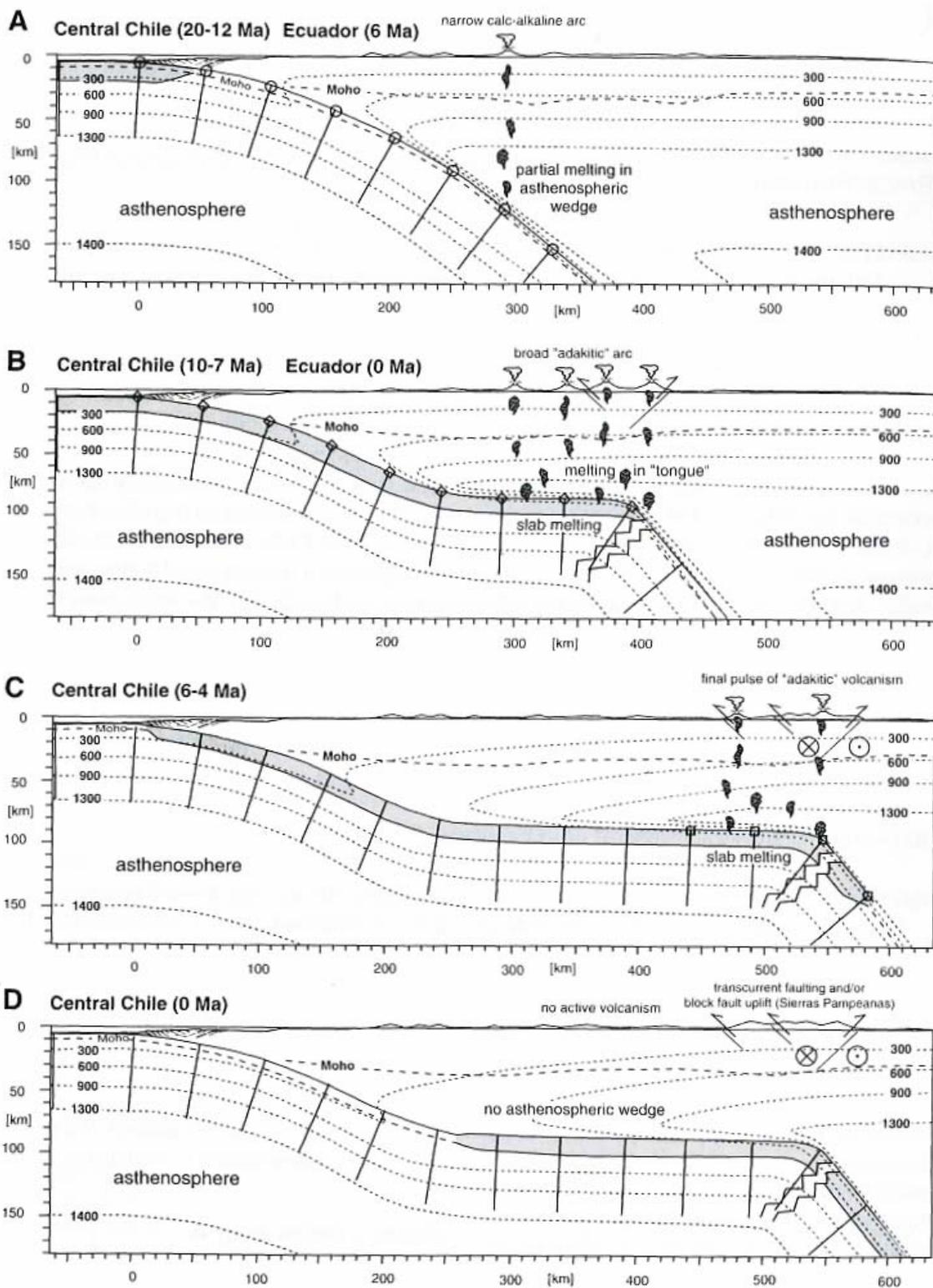


Figure 2 : Evolution en trois étapes montrant la transition d'une subduction pentue à une subduction plate due à l'enfouissement d'une croûte océanique épaissie et moins dense (e.g., plateau océanique), avec l'impact sur le magmatisme d'arc (d'après Gutscher et al., 2000).

Une telle association spatio-temporelle entre un type pétrologique clairement défini et des gisements minéraux à cuivre et or à l'échelle quasi-mondiale est un cas unique et mérite donc d'être comprise. Concernant ce problème particulier, l'explication n'est probablement pas à rechercher du côté des systèmes hydrothermaux du fait de leur postériorité par rapport à la mise en place des intrusions dans la croûte ou au remplissage des chambres magmatiques, ce qui permet de supposer qu'ils sont déconnectés de toute influence de la nature même des roches impliquées. La solution doit donc nécessairement être liée à la pétrogenèse des adakites, aussi discutée soit-elle (Jégo et al., 2005). C'est pourquoi l'hypothèse d'un enrichissement en or des magmas adakitiques par rapport aux magmas d'arc classiques doit être envisagée.

Nous avons donc exploré l'hypothèse du caractère spécialisé vis-à-vis de l'or des magmas adakitiques, par comparaison avec des magmas non-adakitiques.

### **III-2) Stratégie expérimentale.**

#### III-2-a) Choix du matériel de départ.

Les expériences ont été conduites en parallèle sur trois roches de départ représentatives d'un magma adakitique typique, d'un magma adakitique intermédiaire et d'un magma calco-alcalin typique (selon la définition de Jégo et al., 2005), toutes présentes dans l'arc de Nord Luzon aux Philippines. Ces trois roches sont associées sur le terrain à des gisements épithermaux et porphyriques Au-Cu d'importance économique mondiale (Imai, 2001, 2002, 2004, 2005). Les âges des roches magmatiques affleurant à Nord Luzon et qui nous intéressent, c'est-à-dire celles pétrogénétiquement liées à la subduction actuelle de la Mer de Chine Méridionale sous la fosse de Manille, s'étendent du Miocène (< 20 Ma) à l'actuel. Dans le très important district minier de Baguio, comme ailleurs à Nord Luzon, il est fréquent de trouver des intrusifs adakitiques et non-adakitiques d'âge similaire affleurant ensemble, et associés spatialement à une minéralisation à or et cuivre. Les différents échantillons de départ ont été choisis de telle façon qu'ils présentent des teneurs en SiO<sub>2</sub> intermédiaires (voir § III-3-d), et surtout similaires entre eux afin de rendre toute comparaison significative (Tableau 1). Les autres éléments majeurs montrent quelques différences d'un échantillon à l'autre. En outre, leurs spectres d'éléments en traces sont fortement contrastés, et différents modèles ont été proposés pour tenter d'expliquer leur genèse (Jégo et al., 2005).

L'utilisation de ces différents échantillons de départ permet de tester l'influence de la composition adakitique ou non d'un magma sur le transport de l'or et sa concentration.

Echantillon	Bal 2	Pin Dac	PhM5
<b>Région</b>	EVC	WVC	Baguio
<b>Lieu</b>	Dôme Balungao	Volcan Pinatubo	Mine Philex
<b>Nom</b>	Diorite	Dacite	Diorite
<b>Age (Ma)</b>	0,32	0,00	2,70
<b>Majeurs (pds%)</b>			
SiO2	62,00	64,50	61,50
TiO2	0,35	0,49	0,51
Al2O3	15,50	16,00	16,50
Fe2O3	4,40	4,21	5,60
MnO	0,07	0,10	0,09
MgO	5,46	2,45	2,06
CaO	5,40	5,18	6,32
Na2O	4,66	4,68	4,55
K2O	1,54	1,53	0,60
P2O5	0,10	0,17	0,12
L.O.I.	0,59	-	1,75
<b>Total</b>	<b>100,07</b>	<b>99,31</b>	<b>99,60</b>
<b>Traces (ppm)</b>			
Sc	46,50	50,22	11,00
V	99,84	103,28	120,00
Cr	316,05	41,08	8,00
Co	20,76	12,76	10,00
Ni	85,25	20,60	6,00
Cu	17,24	27,67	-
Zn	74,67	71,10	-
Mo	0,74	0,79	-
Rb	29,69	39,91	12,50
Ba	468,74	444,12	193,00
Th	3,37	4,26	1,20
U	1,06	1,34	-
Nb	1,98	4,04	2,50
Ta	0,13	0,26	-
La	11,90	16,74	6,60
Ce	21,46	30,56	15,00
Pb	11,00	11,29	-
Pr	2,74	3,65	-
Sr	1058,54	577,09	375,00
Nd	12,66	15,54	9,40
Sm	2,46	3,03	2,40
Zr	86,97	105,77	3,00
Hf	2,54	2,78	-
Eu	0,72	0,93	0,75
Sn	2,62	4,26	-
Gd	1,96	2,59	2,65
Tb	0,23	0,39	-
Dy	1,18	2,34	2,80
Y	5,35	13,62	18,00
Ho	0,20	0,45	-
Er	0,50	1,31	1,80
Tm	0,07	0,19	-
Yb	0,44	1,29	1,74
Lu	0,07	0,19	-
<b>Sr/Y</b>	<b>197,84</b>	<b>42,38</b>	<b>20,83</b>
<b>Au (ppb)</b>	<b>38,00</b>	<b>12,00</b>	<b>29,00</b>
<b>Texture</b>	Microlithique Porph,	Aphanéritique Porph.	Microlithique Porph,
<b>Phénocristaux</b>	Plagioclase Hornblende verte Ilménite Magnétite	Plagioclase Hornblende (Cummingtonite) Ilménite Magnétite Biotite Quartz Anhydrite	Plagioclase Ilménite Magnétite Hornblende verte Quartz dans fissures
<b>Matrice</b>	Plagioclase Hornblende verte Ilménite Magnétite	Verre	Biotites brunes Ilménite Magnétite Apatites en inclusions Plagioclase

**Tableau 1 : Caractéristiques géochimiques et pétrologiques principales des trois roches de départ. EVC : East Volcanic Chain ; WVC : West Volcanic Chain ; L.O.I. : perte au feu.**

### III-2-b) Caractéristiques des échantillons de départ.

Les trois roches étudiées sont nommées PhM5 (andésite calco-alcaline typique), Pin Dac (adakite intermédiaire) et Bal2 (adakite typique). PhM5 provient de la mine Philex dans le district minier de Baguio, Pin Dac représente la ponce blanche émise du Mont Pinatubo en 1991, et Bal2 est issue d'un petit plug intrusif situé dans le village de Balungao (Figure 3 ; Figure 4). Leurs caractéristiques pétrologiques et géochimiques principales sont résumées en Tableau 1 (voir § III-5 pour des précisions sur les méthodes analytiques). En outre, la pétrogenèse de PhM5 a été évoquée par Bellon et Yumul (2000, 2001) et celle des deux adakites a largement été étudiée par Jégo et al. (2005), et notamment par Prouteau et Scaillet (2003) en ce qui concerne la dacite du Pinatubo.

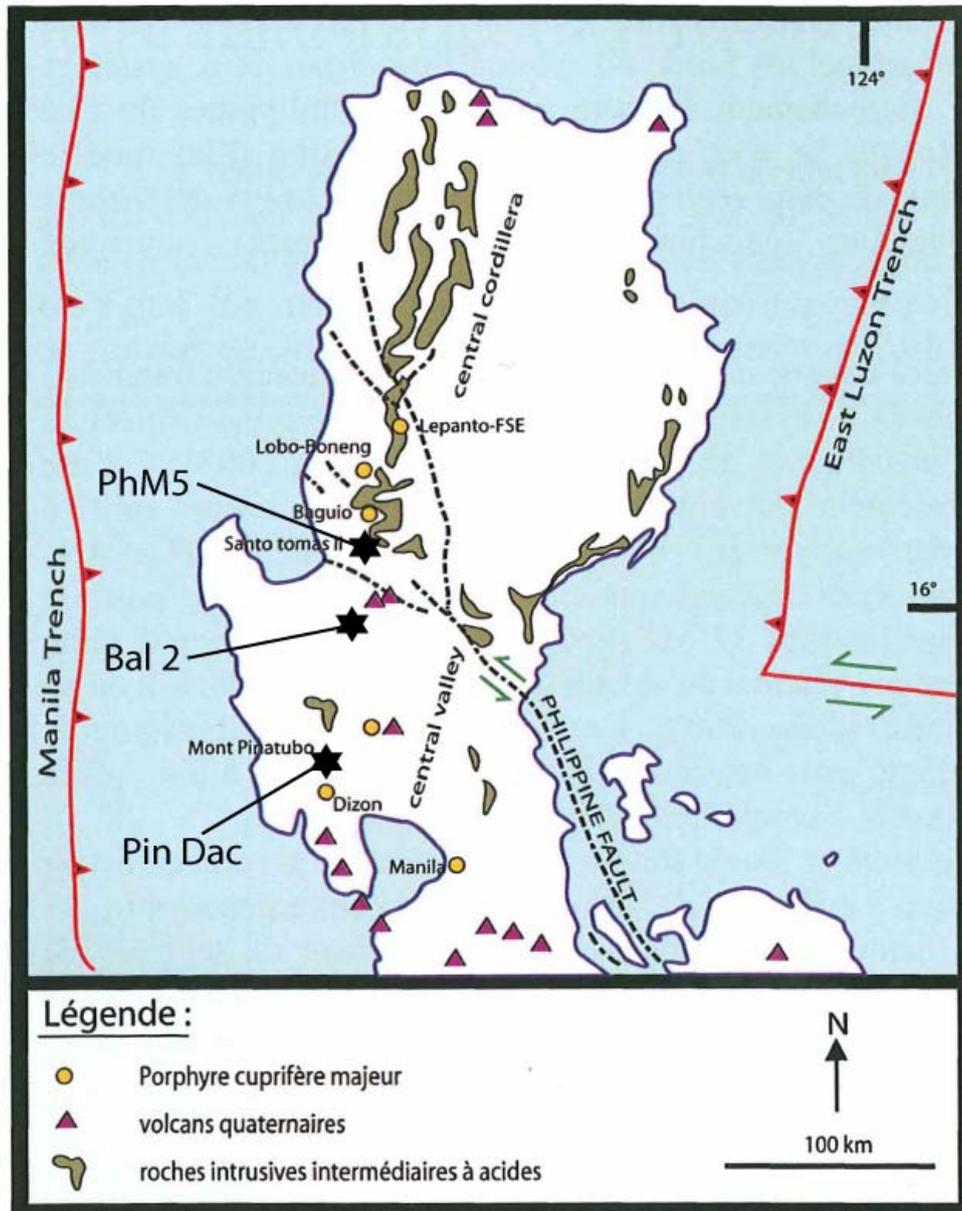


Figure 3 : Carte schématique de Nord-Luzon (Philippines) montrant les lieux d'échantillonnage des trois roches utilisées pour les expériences de solubilité.

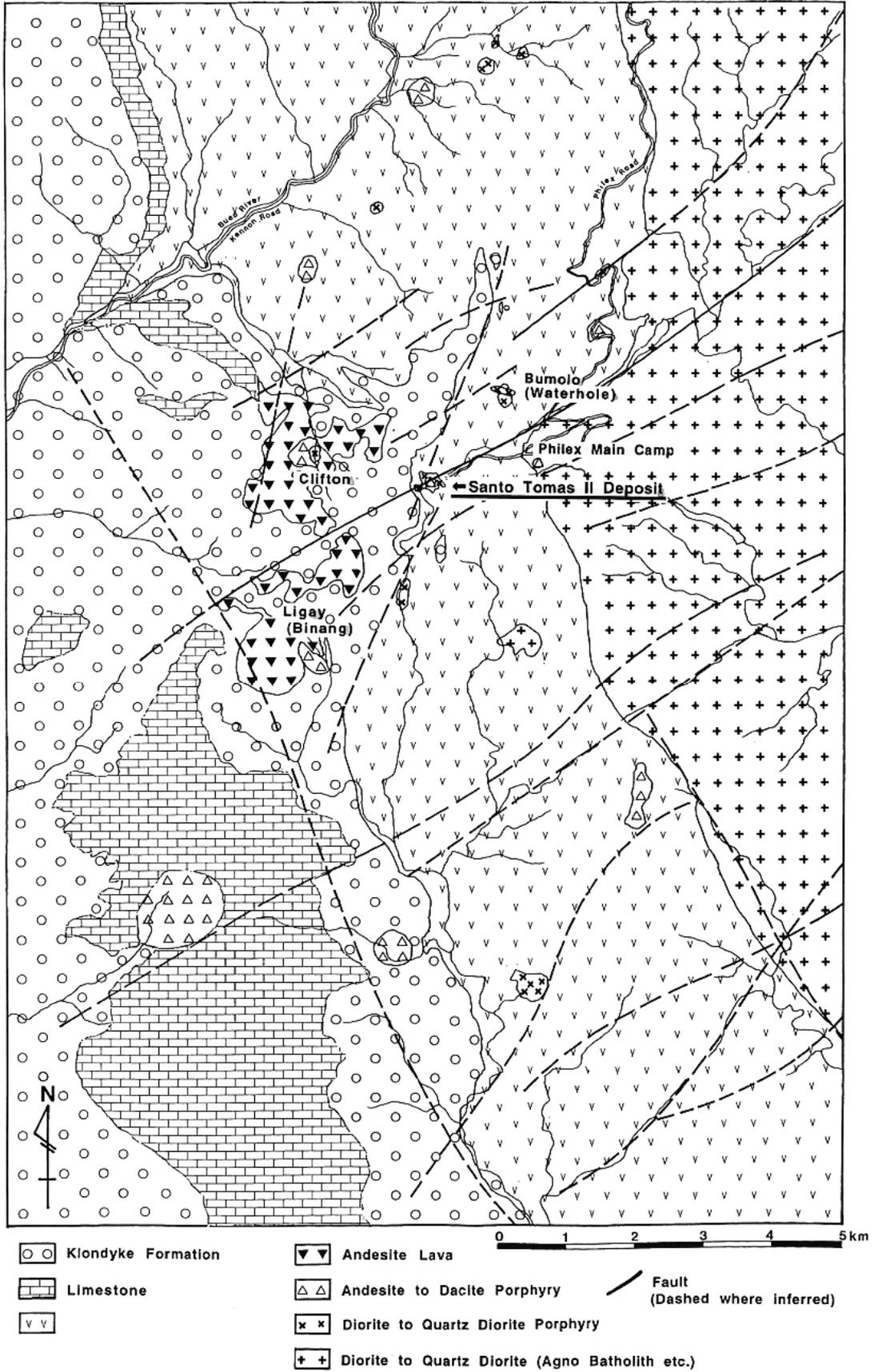


Figure 4 : Carte géologique des environs du gisement Santo Tomas II, auquel est associée la roche PhM5 (d'après Imai, 2001).

Les trois roches montrent des teneurs en  $\text{SiO}_2$  allant de 61.5 à 64.5 pds%. Les autres éléments majeurs présentent des concentrations similaires mais quelques différences méritent d'être précisées: Bal2 est plus magnésienne (5.5 pds%) que les autres, alors que PhM5 est légèrement plus riche en calcium et en fer, mais plus pauvre en  $\text{K}_2\text{O}$  (0.6 pds%). Ceci conduit à tripler le rapport  $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$  dans PhM5 par rapport à celui des adakites, ce qui peut avoir de l'importance quant aux valeurs de solubilité en métaux. Elles montrent toutes trois des teneurs en éléments traces caractéristiques, typiques de magmas d'arc : enrichissement en LILE (Large Ion Lithophile Elements) et en terres rares légères (LREE : Light Rare Earth Elements), et appauvrissement en HFSE (High Field Strength elements) et en terres rares lourdes (HREE : Heavy Rare Earth Elements) (Figure 5). Cependant, les spectres de terres rares des adakites sont typiquement plus fractionnés, du fait de leurs teneurs moindres en HREE et Y. Les rapports Sr/Y s'échelonnent entre 20.8 et 197.8, traduisant un passage progressif du domaine des magmas calco-alcalins typiques (PhM5) à celui des adakites typiques (Bal 2), en passant par les adakites intermédiaires (Pin Dac) dans un diagramme du type Sr/Y versus Y (Figure 6).

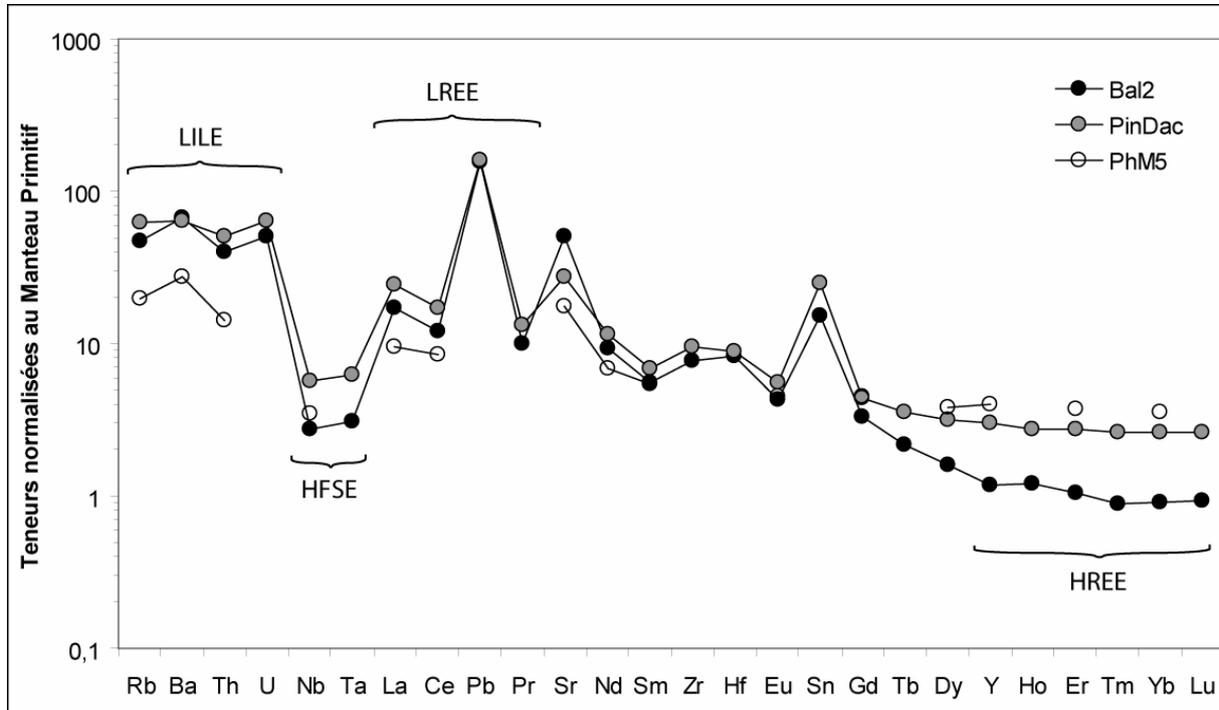
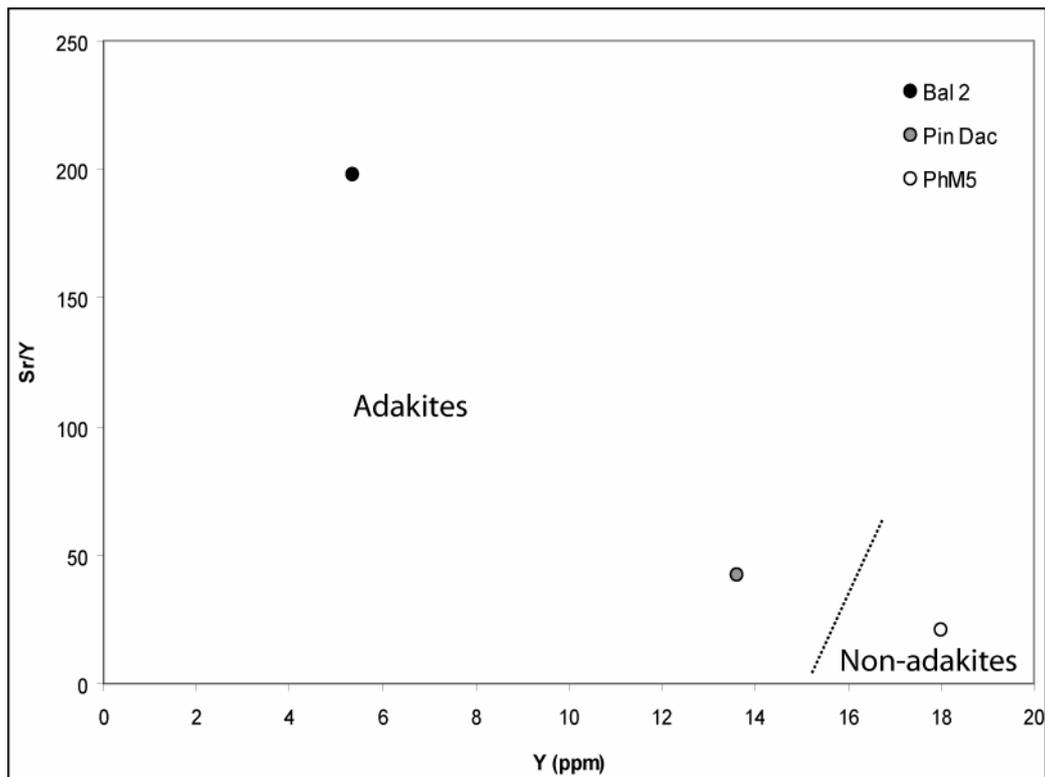


Figure 5 : Spidergramme étendu des éléments traces des trois échantillons de départ.



**Figure 6 : Diagramme Sr/Y en fonction des teneurs en Y (en ppm) pour les trois échantillons de départ, Bal2 et Pin Dac étant adakitiques mais pas PhM5.**

On peut noter que Bal2 est particulièrement riche en chrome, cobalt et nickel, ce qui correspond à une autre caractéristique des adakites typiques (Mahlburg Kay et al., 1993 ; Jégo et al., 2005). Les trois roches magmatiques considérées sont très récentes (< 2.7 Ma). Les phases cristallines qu'elles contiennent sont similaires (plagioclases, amphiboles, oxydes de Fe-Ti, clinopyroxènes, orthopyroxènes) et les textures sont comparables, malgré le fait que la ponce du Pinatubo, outre les macrocristaux, ne contienne pas de microlites mais uniquement un verre matriciel.

Les teneurs en or en roche totale sont très basses (12 à 38 ppb), proches des limites de détection (< 10 ppb), l'adakite typique étant la plus riche (voir Tableau 1).

### III-2-c) Conditions de pression et température.

Les trois roches qui ont été choisies comme matériaux de départ ont été évidemment échantillonnées à la surface de la croûte terrestre. Pour parvenir à cette extrémité, il a fallu que ces magmas traversent la croûte sur toute son épaisseur, à partir du coin de manteau sub-arc. Lors de cette ascension, ils ont été l'objet de processus pétrologiques tels que la cristallisation fractionnée, l'assimilation crustale et les mélanges. L'état "géochimique" dans

lequel on peut les observer aujourd'hui à la surface n'est donc pas totalement représentatif de celui des magmas originaux générés à partir du manteau ou de la croûte océanique en subduction.

Cependant, la spécialisation potentielle de ces magmas vis-à-vis de l'or n'a probablement pas été acquise dans la croûte superficielle, sous des conditions pré-éruptives, mais elle est bien le reflet des caractéristiques géochimiques des magmas originaux générés aux conditions mantelliques. Le fractionnement, l'assimilation et les mélanges inévitables que subissent ces magmas originaux lors de leur ascension ne peuvent aller que dans le sens d'une "destruction" de toute particularité géochimique initiale, et donc tendre vers une homogénéisation géochimique des magmas finaux.

Heureusement cette tendance n'a généralement pas les moyens d'aboutir totalement, mais cela impose dans notre cas de tester la spécialisation des magmas adakitiques dans des conditions assez profondes pour qu'elles soient le plus proche possible des conditions dans lesquelles les magmas ont été générés. C'est-à-dire que des conditions pré-éruptives, par exemple, ne seraient pas souhaitables dans ce type d'expériences.

Pour des raisons pratiques, et puisque l'accent est mis avant tout sur les paramètres compositionnels (i.e., l'influence de la pression et de la température sur les lois de solubilité est ici secondaire), les conditions d'expérimentation ont été arbitrairement fixées à 4000 bars et 1000°C. Ces valeurs correspondent à un environnement de croûte moyenne (~ 12 Km de profondeur). Elles n'ont donc pas simulé les conditions de genèse des magmas dans le manteau. Cependant, ces conditions sont voisines des liquidus des magmas étudiés, ce qui interdit tout fractionnement important des magmas au cours des expériences, lequel pourrait modifier les signatures géochimiques originales.

### III-2-d) Paramètres chimiques.

Il existe très peu de données expérimentales disponibles dans la littérature sur la solubilité de l'or dans les liquides magmatiques : Borisov and Palme (1996) ont étudié la solubilité de l'or à 1 atmosphère dans une composition haplobasaltique (Anorthite-Diopside) ; Jugo et al. (1999) ont étudié le partage de l'or et du cuivre dans un assemblage liquide haplogranitique/sulfure/or métal à 850°C et 1 Kbar en conditions hydratées ; Jugo et al. (2005a) ont déterminé la solubilité de métaux précieux, dont Au, dans des liquides basaltiques saturés en sulfures et sulfates à 1300°C et 10 Kbar. D'autres auteurs ont concentré leurs efforts sur le partage de l'or entre magmas et fluides hydrothermaux, c'est-à-dire dans un

contexte plus superficiel qui n'est plus exactement celui du stade magmatique sensu stricto : ainsi, Simon et al. (2003, 2005) ont expérimentalement déterminé le partage de l'or dans des systèmes liquide rhyolitique ou haplogranitique/magnétite/vapeur/saumure ; Frank et al. (2002) ont étudié la solubilité de l'or en fonction de HCl dans un système saumure/liquide silicaté/or métal.

Cependant, malgré le peu d'études consacrées au sujet, il apparaît clair que l'influence de la  $fO_2$  sur la solubilité de l'or dans les magmas silicatés est à considérer en premier lieu (Borisov et Palme, 1996). D'ailleurs, la solubilité d'autres éléments, comme le soufre, dans les liquides silicatés est désormais reconnue comme étant fortement fonction de la fugacité d'oxygène  $fO_2$  (e.g., O'Neill and Mavrogenes, 2002 ; Clemente et al., 2004 ; Jugo et al., 2005b ; Scaillet and MacDonald, 2006). De plus, le fait que les sulfures – en particulier ceux de fer - soient depuis longtemps considérés comme des "pièges" à métaux précieux (de part le caractère fortement sidérophile ou chalcophile de ces derniers) implique a priori que des conditions oxydantes, dans lesquelles les sulfures sont instables, sont favorables à l'incorporation de ces métaux dans les liquides silicatés et à leur dépôt consécutif sous forme de minerais (Jugo et al., 2005a). C'est ce que nous nous sommes proposés de vérifier en travaillant sur une gamme de  $fO_2$  large : trois domaines différents ont été investigués, correspondant à des conditions réductrices ( $\sim$  NNO-1), moyennement oxydantes ( $\sim$  NNO+1.5), et fortement oxydantes ( $\sim$  NNO+3), le domaine intermédiaire étant le plus communément rencontré dans les roches magmatiques d'arc naturelles.

D'autre part, on a souhaité conduire nos expériences dans des conditions réalistes pour des magmas naturels, c'est-à-dire en conditions hydratées. C'est d'ailleurs une caractéristique des roches volcaniques en contexte de subduction que de montrer des conditions voisines de la saturation en eau ( $a_{H_2O} \sim 0.9$ ). C'est pourquoi une quantité relativement importante d'eau a été ajoutée à chaque charge de chaque expérience. Cette quantité d'eau a été variée depuis des valeurs proches de la saturation afin de constater l'effet d'un changement d'état d'hydratation du magma (i.e.  $f_{H_2O}$  variable) sur ses capacités de solubilisation.

En outre, on sait que le soufre est systématiquement présent dans les gisements Au-Cu de l'arc de Nord Luzon (Imai, 2002, 2004), comme ailleurs dans les arcs circum-Pacifique. De plus, le fait que les minerais primaires soient de manière prépondérante des sulfures (Kesler et al., 2002) a conduit à la suggestion que le soufre joue un rôle important dans les processus d'enrichissement en métaux au stade magmatique (Sillitoe, 1997; Mungall, 2002). Par ailleurs, on constate que les seules données disponibles sous pression, en conditions hydratées et en équilibre avec des phases soufrées concernent uniquement des liquides

silicatés de composition felsique ou mafique. Aucune donnée de solubilité de l'or n'existe sur des magmas intermédiaires, que ce soit en présence ou non de soufre. On a donc décidé, dans le but d'élargir le propos et, si les résultats préliminaires nous y incitent, d'ouvrir de nouvelles perspectives de recherche, de mener quelques expériences sur ce type de magmas (i.e., andésite/dacite) en ajoutant 1 pds% de soufre, c'est-à-dire largement au-delà des solubilités en soufre déterminées dans les études antérieures. Puisqu'il s'agit d'une simple comparaison préliminaire avec les expériences sans soufre, on s'est limité à une composition (Pin Dac) et une gamme de  $fO_2$  (~ NNO-1).

Ainsi, et pour résumer, chacune des trois compositions choisies a été portée à 4000 bars et 1000°C, pour plusieurs (environ trois) taux d'hydratation en eau, et sous trois fugacités d'oxygène différentes, sans ajout de soufre. Une expérience comparative supplémentaire (dupliquée) a été menée sur la dacite du Pinatubo dans un environnement réducteur, à 4000 bars, 1000°C et pour trois états d'hydratation.

### **III-3) Méthodologie expérimentale.**

#### III-3-a) Préparation des échantillons.

Les roches totales naturelles (voir Tableau 1 pour leur composition respective) réduites en poudre et placées dans un creuset en platine ont été fondues une première fois à 1400°C et 1 bar dans un four électrique Piézo-Céram, et trempées dans l'eau de façon à obtenir un verre (Figure 7). Après avoir été réduit en poudre, ce verre a subi une deuxième fois le même traitement. Cette double fusion a pour but d'éliminer toute hétérogénéité potentiellement présente dans l'échantillon de départ, et la forte température utilisée pour ces fusions permet de liquéfier complètement la roche et de faire disparaître tout cristal. Les éventuels cristaux observés après expérience ne seront donc pas hérités mais néoformés. Le verre de 2<sup>ème</sup> fusion est à son tour réduit en poudre, puis conservé en étuve pour éviter toute adsorption d'eau ambiante. Pour chaque composition et chaque expérience, environ 30mg de poudre de verre de 2<sup>ème</sup> fusion ont été placés dans une capsule d'or pur, servant à la fois de container et de source d'or. Le point de fusion de l'or étant de 1060°, donc en-deçà des conditions choisies pour nos expériences, c'est un matériau parfait dans notre cas puisqu'il ne nécessite pas l'utilisation d'un alliage qui aurait compliqué les calculs de solubilité et les interprétations.



**Figure 7 : Photo de fragments de verre de double fusion de l'échantillon Pin Dac après trempe rapide du creuset de platine (le plus gros fragment en haut à gauche mesure 1.5 cm de long).**

### III-3-b) Hydratation des verres.

Selon les conditions désirées pour chaque expérience, des quantités variables d'eau déminéralisée ont été ajoutées à la poudre de verre. Ceci permet d'imposer les conditions voulues d'hydratation en eau des produits expérimentaux, représentée par la valeur de l'activité d'eau  $a_{H_2O}$  calculée a posteriori. En tenant compte du caractère intermédiaire des magmas étudiés (la valeur de saturation en eau étant corrélée de façon importante à la teneur en silice des magmas), 5 à 10 pds% d'eau de la masse totale du système réactif (poudre de verre + eau  $\pm$  soufre) ont été généralement ajoutés dans les capsules.

### III-3-c) Préparation des capsules.

Les tubes d'or à partir desquels les capsules ont été fabriquées ont un diamètre extérieur de 2.9mm et l'épaisseur de leur paroi est de 0.2mm. Une capsule est un cylindre de 1.5cm de long coupé dans un de ces tubes. Une fois coupées, les capsules sont nettoyées en

les plongeant pendant 15 minutes dans un mélange d'eau distillée et d'acide chlorhydrique porté à ébullition. Elles sont ensuite rincées en répétant l'opération sans acide chlorhydrique. Leur séchage s'effectue à l'étuve ; elles sont ensuite recuites au chalumeau. Puis, une des extrémités est soudée à l'arc électrique, permettant le remplissage des quantités voulues de poudre de verre et d'eau. Les pesées ont été effectuées sur une balance électronique au dixième de milligramme près. L'eau déminéralisée est introduite dans la capsule à l'aide d'une seringue micrométrique. Pour les charges avec soufre ajouté, l'équivalent de 1 pds% de soufre élémentaire est mélangé à la poudre silicatée, avant de verser le tout dans la capsule à l'aide d'un entonnoir. Une fois la capsule remplie, l'autre extrémité est soudée. Afin de compenser l'effet du dégagement de chaleur important occasionné par la soudure, la capsule est d'abord enveloppée d'un tissu imbibé d'eau et plongée dans l'azote liquide pendant quelques secondes. Ainsi gelée pendant la durée de la soudure, l'eau n'est pas vaporisée et ne s'échappe donc pas de la capsule. Pour s'en assurer, on pèse précisément la capsule remplie et fermée à la pince avant et après soudure. Si une différence supérieure à 5% de la masse totale de la capsule est constatée, on choisit de la recommencer ou de la garder dans l'état en connaissance de cause. Pour vérifier que la soudure est parfaite et que la capsule est complètement étanche, on la plonge dans de l'huile de silicone chaude. Si le test s'avère positif (absence de dégagement de bulles d'air), les capsules sont numérotées et entreposées à l'étuve en attendant le début de l'expérience (Figure 8).



Figure 8 : Photo d'une capsule en or soudée prête à être placée dans le porte-échantillon.

### III-3-d) Préparation des sensors.

Les conditions rédox lors des expériences ont été contrôlées par la méthode des sensors solides (Taylor et al., 1992 ; Pownceby et O'Neill, 1994). Pour les expériences menées en conditions oxydantes, des alliages Nickel-Palladium ont été utilisés afin de pouvoir mesurer des fugacités d'oxygène supérieures au tampon NNO (Nickel-Nickel-Oxyde)(Figure 9). Pour les expériences réductrices ( $f_{O_2} < NNO$ ), les alliages Cobalt-Palladium étaient nécessaires pour mesurer des  $f_{O_2}$  comprises entre les tampons Co-CoO et NNO (voir § III-6-e). Suivant le même principe que pour les capsules d'or, des capsules de platine (Pt) de 2cm de long ont été utilisées pour les sensors. Selon cette technique,  $H_2O$  doit être en excès pour ne pas limiter la réaction avec  $O_2$  et  $H_2$  de l'atmosphère ambiante, et imposer dans la capsule sensor des conditions d'hydratation égales à la saturation ( $f_{H_2O} = f^{\circ}H_2O$  ou  $a_{H_2O} = 1$ ). Au minimum 10mg d'eau déminéralisée ont donc été introduits dans la capsule de Pt à l'aide d'une seringue micrométrique. Puis de la poudre d'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) a été ajoutée au fond de la capsule comme "contenant" inerte des sensors, leur évitant d'entrer en

contact avec la paroi de Pt, ce qui aurait pu provoquer une contamination des alliages préjudiciable à leur utilisation.

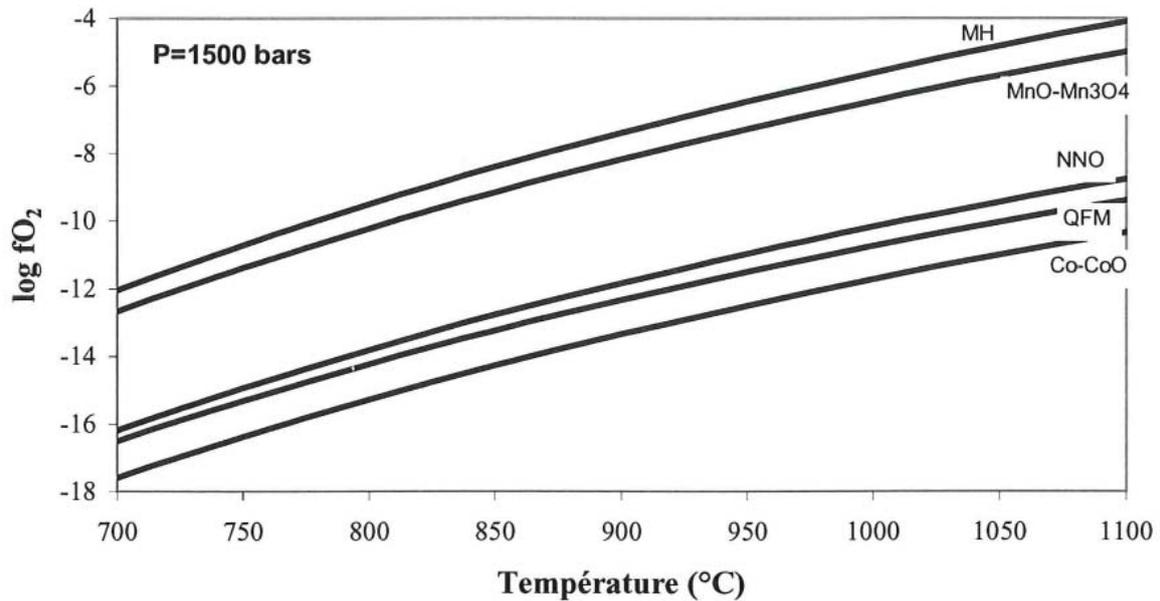


Figure 9 : Diagramme  $fO_2$ -Température pour les principaux assemblages minéralogiques "tampons" à 1500 bars (d'après Poussineau, 2005).

Les sensors proprement dits sont des mélanges d'alliages métalliques de nickel et de palladium (ou de cobalt et de palladium, selon la  $fO_2$  attendue) en proportions variables, et d'oxyde de nickel (NiO), introduits dans la capsule sous forme de petites "billes" compactées. On place généralement dans chaque capsule de Pt deux billes d'alliages dont les proportions Ni/Pd sont différentes (par exemple, 15 et 80 at% Ni). Ces alliages auront préalablement été fabriqués à partir de poudres de Ni et de Pd élémentaires. Lors de l'expérience, l'influence de la  $fO_2$  a pour conséquence d'imposer un rééquilibrage de la proportion des deux constituants métalliques de l'alliage du fait de l'oxydation partielle du nickel en NiO et inversement (Figure 10 ; voir § III-6-d). Après l'expérience, l'analyse des alliages fournit une proportion moyenne de la composition de l'alliage qui est fonction uniquement de la  $fO_2$  si la pression et la température sont connus (Figure 11).

De la poudre de  $ZrO_2$  est ajoutée de façon à englober complètement les deux billes de mélange alliage-NiO. Enfin la capsule est fermée par soudure à l'arc électrique.

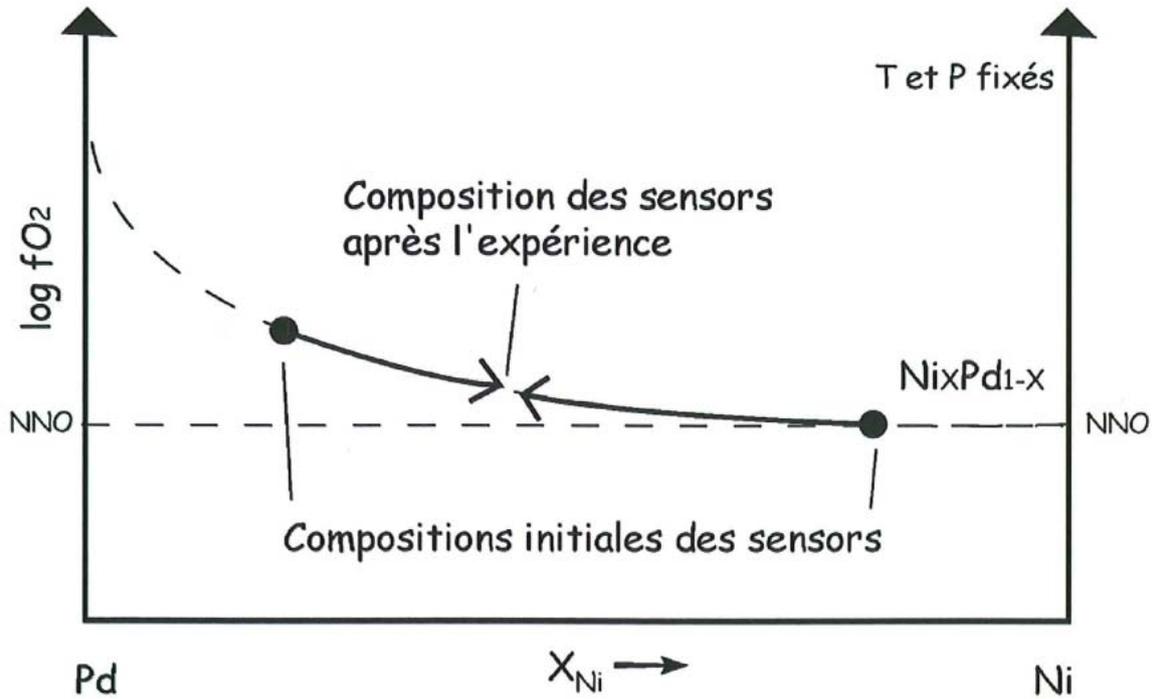


Figure 10 : Principe de la technique des sensors solides.

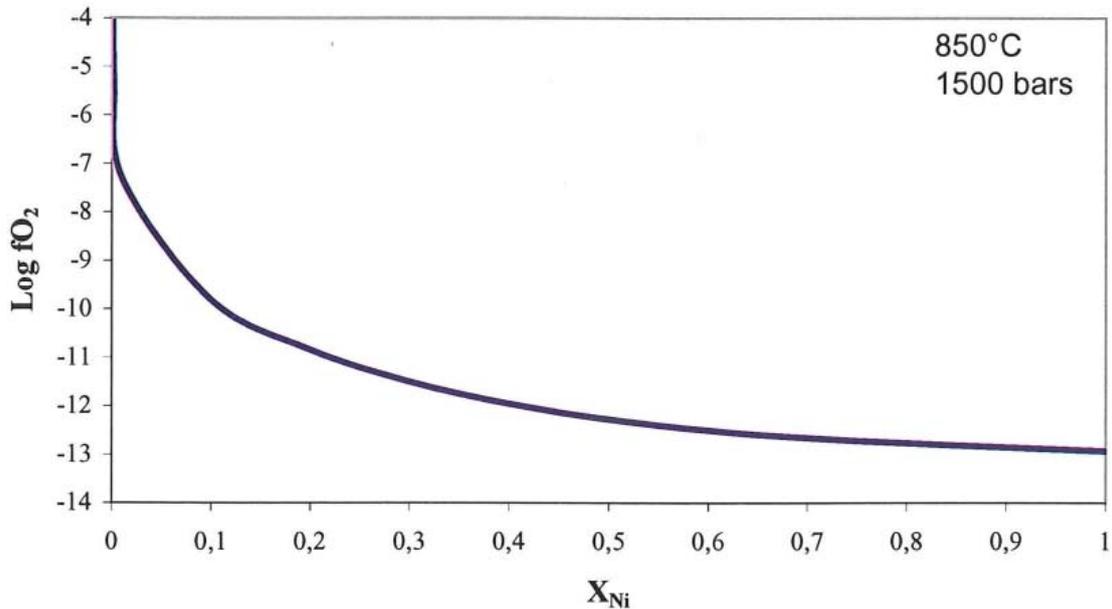


Figure 11 : Exemple de la courbe de calibration de la composition d'un sensor Ni-Pd à 850°C en fonction de la  $fO_2$  (d'après Taylor et al., 1992).

### III-3-e) L'expérience.

Les capsules et les sensors ainsi préparés ont été placés dans un porte-échantillon en alumine, lui-même introduit au cœur d'un autoclave à chauffage interne, fermé

hermétiquement et maintenu vertical pendant l'expérience. Ce type d'autoclave permet d'atteindre des conditions de pression et de température plus élevées que les autoclaves à chauffage externe (Roux et Lefèvre, 1992) (Figure 12).

Les conditions rédox souhaitées ont été imposées par un ajout initial de dihydrogène ( $H_2$ ) dans l'enceinte de l'autoclave. Ainsi, pour obtenir une  $fO_2$  de l'ordre de  $NNO+1.5$ , environ 1.5 bar de  $H_2$  ont été introduits, alors que pour atteindre une atmosphère réductrice autour de  $NNO-1$ , 15 bars de  $H_2$  ont été nécessaires. Pour avoir des conditions très oxydantes ( $NNO+3$ ), aucun ajout d' $H_2$  n'a été effectué, l'état d'oxydation intrinsèque de l'autoclave permettant d'imposer des conditions voisines de  $NNO+3$ . Lors de l'expérience, l' $H_2$  de l'atmosphère interne de l'autoclave, réagit avec l' $H_2O$  emprisonnée dans les capsules et les sensors pour imposer une fugacité d'hydrogène ( $fH_2$ ) commune, la fugacité d'oxygène étant propre à chaque charge. En effet,  $H_2$  est une molécule assez petite pour pouvoir diffuser au travers de la paroi des capsules, au contraire d' $H_2O$ .



**Figure 12 : Photo de l'autoclave à chauffage interne utilisé pour nos expérimentations. Pendant l'expérience, il doit être maintenu en position verticale (comme ici) pour que le système de trempe rapide puisse fonctionner.**

La pression souhaitée de 4000 bars a été atteinte par ajout d'un volume adéquat de gaz inerte (argon) dans l'autoclave à l'aide d'une pompe haute pression. La température de consigne fixée à 1000°C a été obtenue grâce à un four à double enroulement de fil de molybdène ou d'alliage kanthal fixé autour du porte-échantillon. Celui-ci est fixé à l'obturateur de l'autoclave par l'intermédiaire de deux tiges de molybdène (cannes de trempe) et d'un fil de suspension en platine (Figure 13). En faisant varier l'intensité du courant dans chaque enroulement du four, on est capable de placer très précisément le point chaud au niveau des capsules, ce qui impose des conditions quasiment isothermes pour tous les échantillons. Par ailleurs, une température voisine de l'ambiante (~ 100°C) est obtenue à l'extrémité inférieure du four. Cette remarque est d'importance car ce système permet de tremper les charges à la fin des expériences en les faisant tomber instantanément dans cette zone "froide" du four, et ainsi de stopper net toute évolution potentielle du liquide silicaté liée à la descente en température. Les expériences ont été conduites pendant 100 à 120 heures de manière à atteindre l'équilibre des solubilités en eau, soufre et or. L'arrêt des expériences s'est fait en envoyant un fort et bref courant électrique à travers les cannes de trempe (Figure 14): le fil de suspension du porte-échantillon joue alors le rôle de fusible et se rompt. Le porte-échantillon, alourdi par les capsules, glisse jusqu'à l'obturateur et permet la trempe rapide des charges (Roux et Lefèvre, 1992). Un léger "saut" de pression (environ 50 bars à 4000 bars de consigne) est alors observé, car le gaz plus froid donc plus dense situé dans la zone froide est brusquement déplacé vers une zone plus chaude par la descente du porte-échantillon. Ce phénomène permet justement de s'assurer de la réussite effective de la trempe, ou de son échec, le porte-échantillon pouvant parfois rester coincé en haut du four.

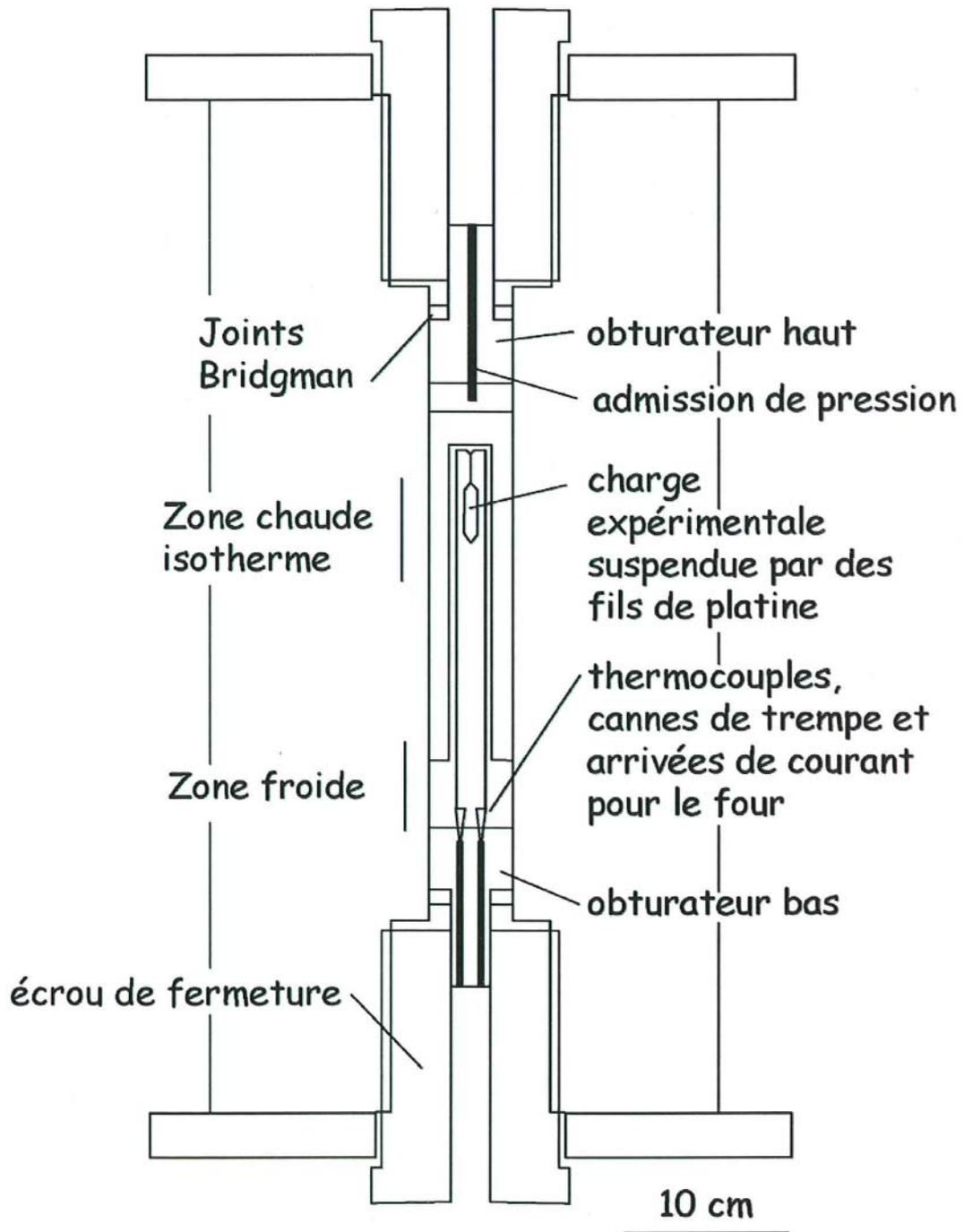


Figure 13 : Schéma à l'échelle du dispositif d'autoclave à chauffage interne (modifié d'après Roux et Lefèvre, 1992).

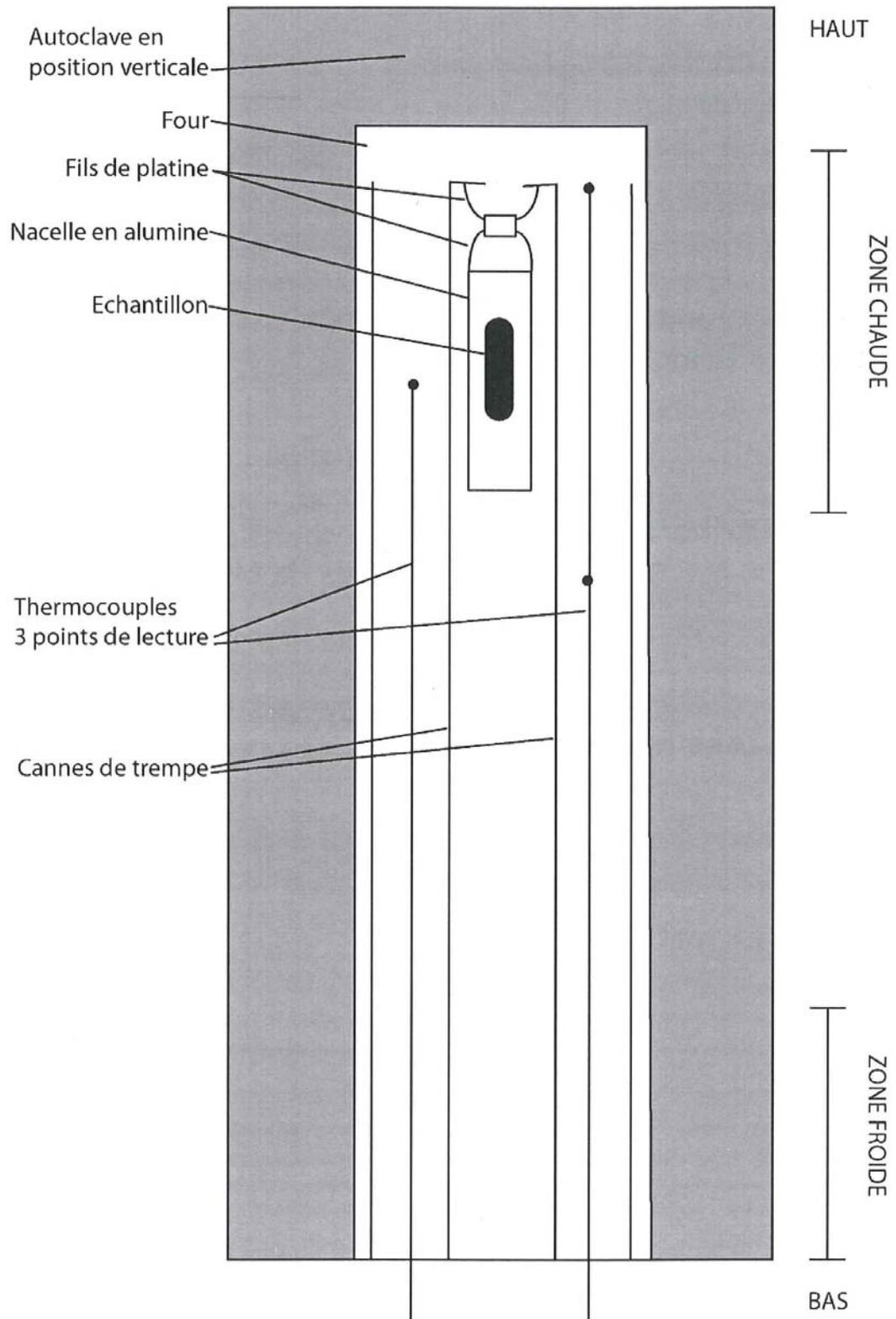


Figure 14 : Schéma du dispositif de trempe rapide employé (modifié d'après Roux et Lefèvre, 1992).

### III-4) Méthodologie analytique.

#### III-4-a) Matériaux de départ.

##### III-4-a-1) Eléments majeurs et âges.

Les données sur les éléments majeurs de la roche de départ PhM5 sont issues de Margoum (2002). Les analyses ont été effectuées par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometer) au laboratoire de Pétrologie de l'Université de Bretagne Occidentale (UBO, Brest) par Joseph Cotten. L'appareil est de type ISA Jobin-Yvon® JY 70 PLUS. Les échantillons macroscopiques ont été broyés selon la méthode décrite dans le paragraphe suivant. La perte au feu (LOI – Loss on Ignition) des roches est calculée par différence de masse avant et après calcination des poudres à 1050°C par perte des volatils. Pour la mise en solution nécessaire à l'analyse, environ 300 mg de poudre sont mis en attaque dans 4 ml d'un mélange d'acide fluorhydrique HF concentré et d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> à 90°C. Une solution mère est ensuite réalisée par dilution de la solution d'attaque dans 96 ml d'un mélange d'acide borique H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub> et de chlorure de césium CsCl. Cette dernière molécule permet la neutralisation de l'excès de HF et la dissolution des précipités de fluorure. Les détails de calibrage et d'analyse sont disponibles dans Cotten et al. (1995).

Les données sur les éléments majeurs de l'échantillon Pin Dac proviennent de l'étude de Bernard et al. (1996), alors que celles sur Bal2 sont issues de Yumul et al. (2000). Les analyses de ces deux échantillons ont été menées par Fluorescence X, la première à l'Université de Liège, la seconde au Geological Institute de l'Université de Tokyo.

L'âge de PhM5 est issu de Margoum (2002) et celui de Bal2 provient de Yumul et al. (2000). Tous deux ont été obtenus par datation K-Ar en roche totale effectuée au laboratoire de Géochronologie de l'UBO. Les détails de la méthodologie sont disponibles dans Bellon et Rangin (1991). L'échantillon Pin Dac a été prélevé dans une des couches de ponces qui se sont déposées lors de l'éruption catastrophique du Mont Pinatubo en Juin 1991.

##### III-4-a-2) Eléments traces.

Les éléments traces ont été déterminés par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer) au LMTG de Toulouse sous l'encadrement de Mireille Polvé. L'appareil utilisé n'acceptant des échantillons que sous forme liquide, il a d'abord été nécessaire de

dissoudre les phases constitutives des roches. Pour cela, il a fallu réduire les échantillons en poudre. Les blocs de roche totale ont été broyés d'abord grossièrement au marteau et au pilon en acier traité, et tamisés en prenant soin de retirer les grains présentant des traces d'oxydation ou d'altération tardive, ainsi que des surfaces sciées susceptibles d'être contaminées au plomb. Ces poudres grossières (diamètre des grains  $< 1.5\text{mm}$ ) ont ensuite été largement affinées ( $< 150\ \mu\text{m}$ ) à l'aide d'un broyeur à billes d'agates à rotation universelle. Chaque outil utilisé lors de ces broyages est systématiquement lavé à l'eau et séché entre deux échantillons afin d'éviter tout effet de mémoire et toute contamination.

#### III-4-a-2-a) La mise en solution.

Deux types d'attaque minérale peuvent être utilisés pour la mise en solution des poudres de roches: l'attaque acide et l'attaque par fusion. L'inconvénient de l'attaque acide est qu'elle présente des difficultés de dissolution de certains minéraux durs (zircon, rutile) contenant notamment des éléments tels que Zr, Hf, Sr et Ba, ainsi que la plupart des éléments de transition (Cr, Ni, Co,...). Son avantage est qu'elle permet de travailler avec des facteurs de dilution assez faibles (300 à 1000), ce qui est bien adapté pour doser de très faibles concentrations (de l'ordre de 10 ppb). Cependant, dans notre cas, les roches analysées sont des magmas d'arc, autrement dit des roches particulièrement enrichies en éléments en traces. Leur mise en solution ne requiert donc pas de facteurs de dilution très faibles. Au contraire, il s'agit de diluer suffisamment pour ne pas endommager l'appareil de mesure. La dilution a ainsi été fixée à 10 000.

La méthode de mise en solution choisie a donc été celle par fusion. Son inconvénient est qu'elle peut conduire à la perte d'éléments volatils (Cs, Cu, Pb, Sb,...), mais elle permet par contre de dissoudre efficacement tous les minéraux, au prix il est vrai d'une manipulation assez lourde. Cependant, la partie "fusion" du protocole s'est révélée beaucoup moins rébarbative que ne l'est une fusion classique (c'est-à-dire à la main, au-dessus du bec Mecker, un échantillon après l'autre). En effet, on a pu tester un nouveau mode de fusion par fluxeur, appareil automatisé qui permet de fondre six échantillons à la fois en 8 minutes. L'apprentissage d'utilisation de cette machine a permis de mettre au point un protocole d'usage destiné à obtenir une seule grosse "bille" de verre (= produit de fusion du mélange poudre d'échantillon + fondant) plutôt que plusieurs petites "billes", afin de faciliter grandement la dissolution de ce verre et d'éviter des pertes de matière.

### III-4-a-2-b) Protocole de mise en solution par fusion.

On pèse précisément environ 600 mg de fondant  $\text{LiBO}_2\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  et 100 mg de poudre de l'échantillon à analyser que l'on verse dans un creuset en platine préalablement nettoyé et pesé. Le fondant (ou liant), constitué de 20% de tétra- et 80% de métaborate de lithium, sert à faciliter la fusion et à rendre le verre plus homogène. Il contamine évidemment l'échantillon en Li, mais cet élément est naturellement très peu abondant et n'est généralement pas utilisé dans les discussions qui nous intéressent. En outre, il donne des blancs moins satisfaisants, dû à l'ajout de Ca et La +/- Cu et Zn qu'il entraîne. On utilise un creuset en platine car ce métal est inerte et résiste bien aux très hautes températures sans se déformer. D'un autre côté, l'inconvénient d'un métal sidérophile et chalcophile comme le platine est qu'il peut se solubiliser partiellement dans le liquide silicaté fondu. Cependant, à pression ambiante cette réaction reste très limitée. La poudre et le fondant sont homogénéisés manuellement dans le creuset à l'aide d'une spatule en Téflon.

Quand cette opération a été répétée pour cinq échantillons et un blanc de chimie (= fondant seul, sans échantillon), les six creusets sont placés dans le fluxeur. Pendant la fusion (à  $850^\circ\text{C}$ ), un programme d'agitation automatique associé à une agitation manuelle dans le plan perpendiculaire permet dans la plupart des cas d'obtenir une seule "bille" homogène de liquide fondu. Celui-ci est rapidement refroidi par un souffle d'air qui le vitrifie.

Préalablement, des piluliers de 150 ml ont été rincés trois fois à l'eau pure après qu'ils aient contenu pendant plusieurs jours du  $\text{HCl}$  1N, puis séchés à l'étuve et pesés. La "bille" de verre est alors plongée dans un de ces piluliers rempli au tiers de  $\text{HNO}_3$  10%, et le creuset de platine est rincé trois fois avec cette même solution en grattant avec un cône en plastique pour décrocher les éventuelles "microbilles" restées sur les parois. Il est en effet primordial de dissoudre la totalité du verre car les concentrations d'éléments sont ensuite calculées à partir de la masse d'échantillon fondu. Le pilulier contenant la "bille" de verre dans l'acide est ensuite placé pendant environ 40 minutes sur un agitateur magnétique afin d'accélérer la dissolution du verre. Une fois la dissolution achevée, on passe à la dilution: le pilulier est complété à 100 ml de  $\text{HNO}_3$  10% (à la pesée). Cette solution constitue la solution-mère.

Avant d'être réutilisés pour une autre série d'échantillons, les creusets de platine sont rincés à l'eau pure et nettoyés: on verse du  $\text{HNO}_3$  bi-distillé (concentration optimale) dans le fond du creuset et on complète avec de l'eau pure jusqu'à le remplir. Le tout est placé sur une plaque chauffante à  $120^\circ\text{C}$  pendant au minimum une heure. Enfin, le creuset est rincé à l'eau pure et séché.

Pour obtenir un facteur de dilution d'environ 10 000 (mais calculé très précisément), on prélève 3g de la solution-mère que l'on verse dans un pilulier de 30 ml (préalablement nettoyé). On y ajoute 0,2g de solution d'indium/rhénium (étalon interne nécessaire à la calibration des résultats d'analyse) et on complète avec 30g d'eau pure. On obtient ainsi la dilution souhaitée. Mais pour que la solution finale soit à la normalité adéquate pour le passage à l'ICP-MS (c'est à dire 2% ou 0,37 N), il convient de rajouter 0,38g de HNO<sub>3</sub> bi-distillé. Toutes ces manipulations se font à la balance électronique pour une précision optimale.

#### III-4-a-2-c) La mesure.

##### III-4-a-2-c-1) L'appareillage.

L'appareil utilisé est un ICP-MS Elan 6000 de Perkin-Elmer. L'analyse se déroule en quatre étapes: Introduction-nébulisation ; Ionisation ; Séparation en masse et charge ; Détection.

La première phase est assurée par un passeur automatique d'échantillons couplé à une pompe péristaltique et un nébuliseur. La nébulisation permet de faire passer l'échantillon à l'état d'aérosol liquide (microgouttelettes de quelques microns). Leur taille est rendue homogène grâce à la chambre de Scott du nébuliseur dont la double paroi sépare les grosses gouttes pour ne garder que les petites. L'inconvénient est le faible rendement de la nébulisation puisque seulement quelques pourcents du volume de la solution injectée sont introduits dans la torche. La torche à plasma est la source d'ions du spectromètre de masse. Le gaz utilisé pour la génération du plasma est l'argon (15 litres/minute) qui, de par son potentiel d'ionisation élevé, permet l'ionisation quasi-totale (> 90%) de la majeure partie des éléments de la classification périodique. Le plasma est formé par un champ magnétique induit par un courant circulant dans une bobine d'induction autour de la torche en quartz. Les complexes et les molécules de la solution qui pénètre dans la torche sont vaporisés, dissociés, atomisés et ionisés sous l'effet de la température très élevée (7000 K) du plasma.

L'interface est le lien entre la source d'ions, qui est à pression atmosphérique, et le spectromètre de masse où règne une pression de 10<sup>-6</sup> torrs. Le "sampler" (échantillonneur) et le "skimmer" (écrémeur) sont des cônes percés (Cu et Ni (ou Pt)), réfrigérés, qui permettent d'échantillonner une partie du plasma (10%) par des orifices de 1 mm de diamètre environ. Entre les deux cônes, le plasma se détend dans une chambre de pompage différentiel sous

l'effet du vide modéré (1-2 millibars). Après les deux cônes, le faisceau d'ions est focalisé par une lentille électrostatique vers le spectromètre de masse quadripolaire.

Le principe du spectromètre est basé sur la séparation des éléments en fonction de leur charge et de leur masse. Les quatre barreaux métalliques cylindriques et parallèles qui composent le spectromètre sont séparés en deux paires opposées soumises à un courant continu et alternatif. Les deux paires ont des tensions continues opposées et des tensions alternatives de même amplitude et de signe opposé. Dans le plan formé par la paire positive, les ions légers sont trop déviés et heurtent les barres. Seuls l'ion à analyser et ceux ayant une masse supérieure restent entre les deux barres. Dans ce plan, le quadripôle joue le rôle de filtre passe-haut. Dans le plan de la paire négative, ce sont les ions lourds qui sont déviés, ce qui équivaut à un filtre passe-bas. En combinant ces deux filtres, seuls les ions ayant le rapport  $M/Z$  (masse/charge) désiré seront transmis au détecteur. Le quadripôle est un spectromètre de masse à faible résolution qui ne permet de séparer que les isotopes de masses adjacentes.

La partie détection s'effectue grâce à un multiplicateur d'électrons. Pour un ion qui heurte le détecteur, environ 100 millions d'électrons atteignent un collecteur équipé d'un préamplificateur. Le signal se traduit en nombre de coups (nombre d'impulsions), une interface informatique assurant le transfert des données afin qu'elles soient traitées. Le nombre d'électrons qui atteignent le collecteur est directement proportionnel à la concentration de l'élément étudié. Le détecteur installé sur cet ICP-MS est à deux étages, ce qui permet de doser des éléments sur une large gamme de concentrations sans faire de dilutions, mais au prix d'une calibration régulière de ce système double (Aries, 2001).

#### III-4-a-2-c-2) Calibrations et calculs de concentrations.

L'ICP-MS est une méthode de dosage relative. Les concentrations élémentaires dans les solutions inconnues sont calculées par comparaison avec des solutions dont les concentrations élémentaires sont connues (standards). Cette calibration externe, si elle est faite régulièrement, permet aussi de s'affranchir des dérives de sensibilité (à basse fréquence) que peut connaître la machine au cours d'une journée d'analyse. Cependant, un certain nombre de perturbations inhérentes à l'utilisation de l'ICP-MS, comme les effets de matrice (variations de sensibilité à cause de variations de rendement d'ionisation dans la torche dues à des variations de teneurs en éléments majeurs entre échantillons), nécessitent l'utilisation de méthodes de mesures plus élaborées.

La plus courante est la calibration externe avec standard interne: on ajoute dans chaque solution à analyser un (élément) standard interne en quantité connue. Le rapport des sensibilités (signal/concentration) du standard interne dans la solution standard de référence et dans la solution à analyser permet de corriger les signaux des autres éléments mesurés, et de s'affranchir ainsi des effets de matrice.

L'élément (standard interne) ajouté est l'Indium (In), qui est peu présent dans les échantillons dosés et qui a une masse (115) intermédiaire entre les masses légères de la première ligne des métaux de transition et les masses lourdes comme Cd, Pb, Th, U. Cette procédure a été améliorée par l'intégration d'un test d'efficacité: si on ajoute dans la solution à analyser un second standard interne (Re) présent en quantité négligeable naturellement, on peut calculer la différence entre la concentration de Re réellement ajoutée et celle calculée après correction par standardisation interne par In (Aries, 2001). La solution In-Re 26 utilisée ici contient 0.9920 ppm d'In et 0.9854 ppm de Re.

Une séquence d'analyse se décompose en quatre étapes:

- analyse du blanc (bruit de fond constitué par une solution à 2% d'HNO<sub>3</sub> bi-distillé, 10 ppb de Mg, Rh, Pb, Ba, Ce et 200 ppb de Sr) qui est ensuite soustrait aux standards et aux échantillons. Cette solution permet d'apprécier la sensibilité journalière de la machine.
- analyse des standards de référence utilisés pour la calibration (dans notre cas, **STD05**).
- analyse du standard d'eau de rivière **SLRS4** certifié pour divers éléments en traces, afin de vérifier la réponse de la machine.
- analyse des échantillons, avec un standard de référence intercalé régulièrement.

Entre deux séries d'échantillons, on passe une fois le blanc pour rincer la machine, une fois le standard **STD05** pour contrôler la dérive de la sensibilité, puis deux fois le blanc pour nettoyer à nouveau l'appareil. Toutes les solutions analysées sont placées dans le même milieu matriciel (2% d'HNO<sub>3</sub> bi-distillé). Pour chaque échantillon, les concentrations sont calculées en choisissant sur quel standard de référence on souhaite se calibrer (celui qui précède la série, ou le suivant, ou la moyenne des deux). Ce choix est fait en considérant les plus petites variations du standard interne d'In-Re.

Une fois les calculs terminés, il faut examiner pour chaque échantillon les concentrations obtenues et apporter une correction si nécessaire. En outre, certaines corrections sont effectuées automatiquement, comme les interférences d'oxydes et celles dues aux ions bi-chargés (corrigées grâce aux paramètres du jour de Ba<sup>2+</sup> et de CeO).

### III-4-a-3) Or en roche totale.

Les teneurs en or en roche totale des trois échantillons de départ ont été mesurées par ICP-MS au LMTG de Toulouse, sur le même appareil que pour les éléments traces. La procédure analytique et les méthodes de calibration sont donc identiques à celles décrites dans le paragraphe précédent. Seuls les standards de référence sont différents : à la place du STD05, adéquat pour les traces dans les roches magmatiques acides, on a utilisé ici un standard d'or, le **STD Au104**, ainsi que deux standards de roches dont les teneurs en or sont connues, le **JA-2** et le **JB-2**, permettant de tester l'efficacité de la procédure d'extraction d'or.

Par contre, les procédures d'attaque acide des poudres d'échantillons et d'extraction de l'or à partir de la solution silicatée sont complètement différentes de celles décrites pour les éléments traces. Elles sont assez laborieuses et ont nécessité la mise au point empirique, à partir de protocoles et d'études antérieures décrits par Kontas (1993), Juvonen (1999) et Monteiro et al. (2003), d'un protocole précis de mise en solution et de complexation de l'or.

#### III-4-a-3-a) Mise en solution et extraction de l'or.

- Pour chaque échantillon, peser un Savillex 13cc propre et sec.
- Peser précisément environ 1g de poudre de roche, que l'on met dans le Savillex.
- L'attaque se fait à l'eau régale : ici, on prend 3ml d'acide chlorhydrique HCl 7,7N et 1ml d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> 17N que l'on met dans le Savillex. On agite doucement et on laisse reposer à froid, Savillex fermé, pendant plusieurs heures (au moins 3h), si possible en s'aidant d'un bac à ultrasons. Si l'eau régale est efficace, les blancs de chimie doivent devenir rapidement jaune/orangé et exhiler des vapeurs nocives.
- Placer le Savillex ouvert sur plaque chauffante à 75°C pendant au moins 1h, afin d'évaporer un peu d'eau et améliorer l'attaque. On peut ensuite le fermer et le laisser sur la plaque quelques heures.
- Ajouter 0,4ml d'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (comme agent oxydant pour faciliter la complexation) et 0,4ml d'acide bromique HBr sub-boiled (les ions bromure sont censés se complexer avec Au). Il y a effervescence et une coloration rouge vif apparaît. Laisser reposer Savillex fermé pendant une nuit, à froid ou sur plaque chauffante.

- Prendre des grands tubes à centrifuger de 50ml à fond conique propres et secs, et y verser le contenu attaqué des Savillex. Bien rincer le Savillex et son bouchon avec H<sub>2</sub>O pour tout récupérer, et compléter le tube à centrifuger à 20ml avec H<sub>2</sub>O.
- Ajouter 2ml de MBK (solution organique: 4-Méthyl-2-Pentanone). Celui-ci doit surnager.
- Agiter bien fort et assez longtemps (5-10 min) afin de mettre le MBK en contact avec tout l'or possible. Le MBK est en effet censé récupérer et complexer Au (et Cu, Fe,...).
- Laisser reposer pendant au moins 3h. On obtient une stratification du tube: en bas, le résidu de la poudre de roche, au-dessus, l'eau régale diluée contenant les éléments dissous, et en haut, le MBK surnageant devenu jaune (à cause du fer) contenant entre autres Au. Parfois, on observe une émulsion ou une suspension entre l'eau régale et le MBK, ou même à l'intérieur du MBK.
- Pendant ce temps, mettre les Savillex en lavage avec de l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> bi-distillé sur plaque chauffante.
- Pipeter le MBK surnageant avec un cône de 1ml. Eventuellement, pour être sûr de ne rien laisser, utiliser un cône plus petit. Verser ce MBK juste récolté dans un petit tube à centrifuger de 10ml à fond plat propre et sec.

Remarque 1: une méthode alternative pour être sûr de récupérer le maximum de MBK, et donc la totalité de l'or présent, serait de faire cette manipulation en deux fois, en versant d'abord 1ml ou 1,5ml de MBK, agiter, pipeter, puis recommencer en versant 1ml ou 0,5ml de MBK en tant que rinçage. En effet, on peut penser que la majeure partie de l'or disponible, qui représente en fait une très faible quantité, se serait concentrée dans la première dose de MBK, loin d'être saturée en Au. Cette méthode est certes plus longue mais permet d'être plus serein.

Remarque 2: une autre méthode alternative consisterait à transvaser dans un tube à centrifuger de 10cc, avec délicatesse, tout le MBK et la solution d'eau régale (en totalité ou non, peu importe du moment qu'on transvase tout le MBK) en évitant de faire passer la poudre de roche résiduelle. Puis pipeter l'eau régale que l'on remet avec le résidu solide. On est sûr ainsi de récupérer tout le MBK, et le fait qu'il puisse rester une très faible quantité d'eau régale est sans importance. Utiliser ensuite ce même tube pour faire le lavage de MBK et continuer comme décrit ci-après, en pipétant l'acide chlorhydrique HCl 0,1N, et non pas le MBK. Cette technique semble plus fiable en terme de récupération complète du MBK.

- Ajouter 5ml de HCl 0,1N dans le petit tube à centrifuger et agiter. Ceci permet de nettoyer le MBK jauni par Fe et de le rendre incolore, le HCl captant le fer. Si la couleur jaune ne

disparaît pas du premier coup, on peut recommencer (2 fois maximum), en pipetant le MBK pour le mettre dans un autre petit tube à centrifuger et ajouter 5ml de HCl propre.

- Enfin pipeter le MBK propre et le verser dans le Savillex de départ propre et sec, que l'on place ouvert sur plaque chauffante à 75°C pour évaporer le MBK (là encore, on peut aussi verser le MBK dans le Savillex après avoir pipeté l'acide du dernier lavage, garantissant ainsi une récupération complète). L'évaporation dure environ 3h. Il ne vaut mieux pas laisser le Savillex trop longtemps sur plaque une fois l'évaporation terminée, pour garder la matière sèche résiduelle intacte. De plus, une température plus élevée risquerait d'évaporer des éléments que l'on souhaite conserver.
- Une fois le Savillex refroidit, on le pèse pour évaluer le poids de matière sèche restante, qui servira à calculer le facteur de dilution minimal pour respecter la limite de charge totale dissoute (qui doit être <1‰) lors du passage à l'ICP-MS.
- Puisqu'une solution avec Au est instable en milieu nitrique (Au est stable avec Cl ou F mais pas avec des ions NO<sub>3</sub>), juste avant l'analyse on reprend la matière sèche avec quelques gouttes de HNO<sub>3</sub> bi-distillé (environ 0,22g dans notre cas, pesés à la balance) de façon à obtenir au final 10ml de solution de normalité HNO<sub>3</sub> 0,37N pour le passage à l'ICP-MS.
- Peser un pilulier propre et sec de 30ml, et y verser cette matière sèche reprise, en rinçant le Savillex avec H<sub>2</sub>O. Compléter à 10ml avec H<sub>2</sub>O en pesant à la balance.
- Ajouter quelques gouttes de solution standard d'In-Re (environ 0,1g) en pesant à la balance. Agiter. La solution est prête pour l'analyse.

#### III-4-b) Produits expérimentaux.

A la fin d'une expérience, une fois la trempée des échantillons réussie, le four refroidi, et la pression dans l'autoclave redevenue ambiante, celui-ci est ouvert et les capsules sont récupérées. Elles apparaissent écrasées. Il convient d'abord de les peser et de vérifier ainsi qu'elles n'ont pas perdu de masse, ce qui serait le signe d'une fuite et donc d'une expérimentation ratée, du moins concernant la charge en question. Puis les capsules sont percées ; il est important de noter alors toute fuite éventuelle de gaz et/ou de liquide, que ce soit au bruit ou par l'observation de bulles. Elles sont ensuite mises à l'étuve plusieurs heures, puis pesées une seconde fois afin d'estimer la quantité de fluides en équilibre avec le liquide silicaté pendant l'expérience. Enfin l'ouverture des capsules permet de récupérer ce liquide

silicaté sous forme de verre. Un fragment millimétrique de chaque charge est alors monté en résine époxy, une pastille de résine regroupant tous les produits d'une même expérience. Elle est abrasée jusqu'à faire affleurer chaque fragment de verre puis polie au feutre pour de bonnes conditions d'analyse. Les sensors sont montés en résine de la même façon, après avoir seulement vérifié que les capsules de platine n'ont pas fui pendant l'expérience.

#### III-4-b-1) Identification visuelle.

##### III-4-b-1-a) Microscopie optique.

Un microscope optique est utilisé en mode réflexion pour vérifier le bon état de polissage des pastilles de résine (les rayures et les trous d'excavation doivent être réduits au maximum si l'on veut s'assurer des résultats d'analyse fiables). On l'utilise en mode transmission pour l'observation des produits expérimentaux : repérages morphologiques, transparence du verre, présence ou non de phases cristallines, identification éventuelle de ces phases, présence ou non de bulles de grande taille pouvant traduire une sursaturation en fluides. Le mode réflexion peut aussi être utilisé afin de repérer en surface la présence de phases métalliques (oxydes, sulfures).

##### III-4-b-1-b) Microscope électronique à balayage (MEB).

Toutes les charges expérimentales ont été observées au MEB. L'appareil utilisé est de type JSM 6400 ; il est localisé sur le site de l'Ecole Polytechnique d'Orléans et les observations effectuées ont bénéficié de l'assistance de Mme Annick Gentil. Dans notre cas, le MEB a été avant tout d'un intérêt textural. Il nous a permis de prendre des clichés des produits expérimentaux nécessaires à un repérage préliminaire facilitant grandement les analyses consécutives à la microsonde électronique et à l'ICP-MS à ablation laser. On a ainsi pu avoir une idée précise de la forme globale des fragments. Surtout, cela a permis de localiser les phases silicatées ou métalliques en équilibre avec le liquide silicaté environnant. En effet, le contraste de niveau de gris entre le verre et tout autre objet est fonction de la différence de masse atomique, et donc de la nature de l'objet en question. Ainsi on a pu déceler la présence de différentes familles minérales, au moins quand leurs masses atomiques moyennes étaient suffisamment éloignées. La forme et la taille des silicates, des oxydes et des sulfures, aisément observables, ont aussi été des informations intéressantes. Dans certains cas,

le MEB nous a également permis d'effectuer des analyses chimiques ponctuelles qualitatives, très utiles pour l'identification rapide d'une minéral ou la recherche d'un élément particulier dans une phase, comme l'or dans un sulfure par exemple.

Les charges issues de nos expériences se sont révélées très peu cristallisées (généralement moins de 5 pds% de cristaux) (Figure 15). Il n'a donc jamais été problématique de trouver des plages de verre de taille supérieure à 10\*10 µm dépourvues de cristaux, nécessaires à l'analyse microsonde des éléments majeurs du liquide silicaté. Par contre, les analyses par LA-ICP-MS des teneurs en or de ces liquides silicatés (développées plus bas, § III-5-b-4) imposaient un faisceau laser d'un diamètre minimum de 50 µm (voire 70 µm). Elles ont donc nécessité le repérage de plages de verre suffisamment importantes. Les phases silicatées, dépourvues d'or, ne constituaient pas un problème majeur ; cependant les sulfures, et dans une moindre mesure les oxydes, de petite taille mais généralement nombreux et potentiellement riches en or, pouvaient se révéler localement handicapants pour l'estimation correcte de la concentration réelle en or du verre. Les clichés MEB de repérage ont donc été indispensables dans ce cas de figure afin de les éviter au maximum.

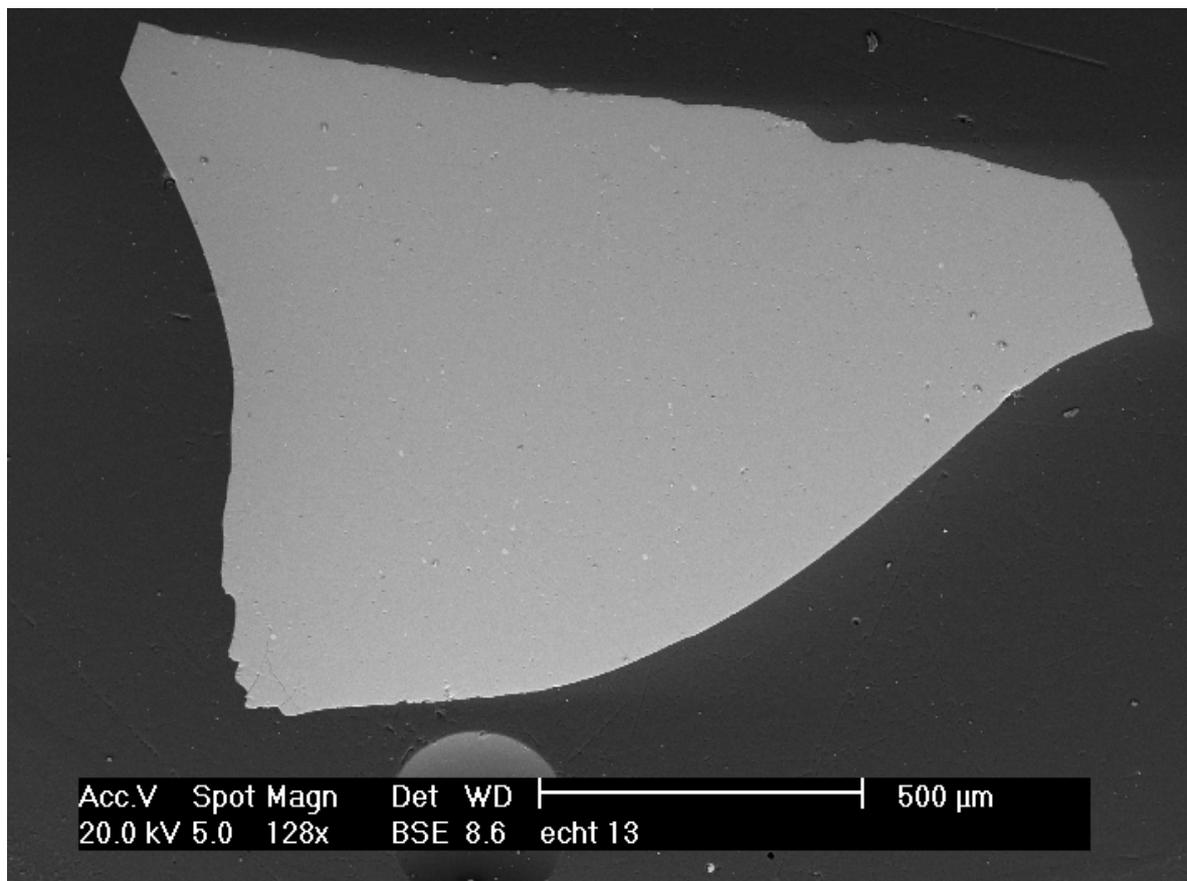


Figure 15 : Exemple de photo MEB d'une charge expérimentale très peu cristallisée (C1B). Les quelques clinopyroxènes apparaissent plus clairs que le verre silicaté.

D'autre part, le MEB nous a également été utile secondairement aux analyses à la microsonde électronique et au LA-ICP-MS. En effet, les observations des sulfures et des oxydes en électrons rétrodiffusés (BSE – Back Scattered Electrons) ont permis de constater qu'il existait dans quelques charges, très généralement associées à ces phases métalliques, des "billes" d'or de taille infime (entre 1  $\mu\text{m}$  et 500 nm). Leur présence nous a ensuite été confirmée par l'observation des spectres d'analyse au LA-ICP-MS présentant des pics étroits d'enrichissement fort en or (voir § III-6-g). De part leur taille et leur éclat proche des sulfures et des oxydes, ces "nuggets" n'avaient pas été repérés lors d'une première approche au MEB. Mais étant d'une importance capitale pour l'interprétation de nos résultats, une seconde observation méticuleuse a permis de préciser leurs relations spatiales et texturales par rapport au liquide silicaté et aux phases silicatées et métalliques.

#### III-4-b-2) Microsonde électronique.

##### III-4-b-2-a) SX 50.

##### III-4-b-2-a-1) Verres et phases silicatées.

L'analyse chimique des éléments majeurs du verre et des cristaux néoformés de nos charges expérimentales a été effectuée sur une microsonde Cameca de type SX 50 (service commun BRGM – CNRS – Université d'Orléans) avec l'aide technique de Mr Olivier Rouer. La tension d'accélération employée était de 15 kV, pour un courant d'intensité 6 nA et un temps de comptage de 10 secondes par élément. Dans le cas du verre et des phases silicatées, dix éléments ont été analysés sous forme cationique puis recalculés en oxydes :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La calibration se faisait à l'aide de plusieurs standards silicatés (verres synthétiques et minéraux témoins). Un faisceau ponctuel d'électrons était utilisé pour l'analyse des cristaux, alors qu'un faisceau défocalisé de taille  $10 \times 10 \mu\text{m}$  était préférable pour l'analyse des verres. En effet, lorsque le faisceau d'électrons frappe l'échantillon, les éléments alcalins (Na, et dans une moindre mesure K) ont tendance à migrer hors du spot d'analyse quand le substrat n'est pas cristallisé, en particulier dans les matériaux amorphes peu polymérisés. Ce phénomène est donc maximal dans un verre hydraté, et l'analyse risque alors de sous-estimer les teneurs en ces éléments. C'est pourquoi, dans le cas d'un verre, on diminue l'énergie du faisceau d'électrons en le défocalisant pour

limiter la migration des alcalins. Cependant, malgré cette précaution, la migration n'est pas nulle, et une correction post-analyse est nécessaire en tenant compte de la teneur en eau du verre (voir § III-6-a).

#### III-4-b-2-a-2) Phases non silicatées.

Cette microsonde a également été utilisée pour analyser les compositions chimiques des phases non silicatées, en l'occurrence des oxydes de fer. Les conditions de tension et d'intensité ont été gardées identiques. Puisque la proportion d'oxygène par rapport au fer constitutif de ces oxydes implique directement la nature même de l'oxyde, il était primordial de connaître avec précision la teneur en cet élément ; la calibration a été faite sur de l'hématite, de sorte que les effets de matrice soient minimaux. De plus, pour être certain que des sulfures ou des sulfates ne sont pas présents à l'équilibre naturellement (i.e., sans qu'il soit nécessaire d'ajouter du soufre), il a fallu analyser le soufre et le calcium en plus du fer. Ainsi, les éléments majeurs, mesurés sous forme élémentaire, ont été : S, Fe, O, Au, Si, Ca. Le calcium était utile pour identifier l'éventuelle anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) ; le silicium, étant donné les tailles souvent très faibles des phases non silicatées, était utile pour valider la fiabilité d'une analyse dans le sens où son absence attestait que le faisceau d'électrons n'avait pas traversé le cristal et qu'on n'avait pas analysé en partie du verre environnant. L'or a été analysé pour vérifier qu'il n'était pas présent en quantité majeure dans les oxydes (ou les sulfures éventuels), ainsi que pour identifier la nature des "nuggets" très brillants en BSE. Dans le même but, et pour être sûr que tous les oxydes étaient des oxydes de fer, on a allongé la liste des éléments analysés avec plusieurs métaux tels que Zn, Pb, Cr, Cu, Ti, Mn, Ni, Ag, Co, Pt, Pd. Le temps de comptage de tous ces éléments a été fixé à 10 secondes, ce qui est suffisant pour déterminer s'ils sont présents en quantité au moins mineure. Par contre, étant donnée l'importance d'avoir des données très précises pour Au, et considérant a priori que cet élément est présent en très faible concentration, il nous a paru souhaitable d'abaisser son seuil de détection afin d'augmenter nos chances de le mesurer. Pour cela, et sans qu'il soit nécessaire de changer les autres paramètres d'analyse de la microsonde, on a imposé un temps de comptage de 30 secondes pour l'or, ce qui abaisse le seuil de détection d'environ 45% par rapport à une mesure de 10 secondes (d'après les calculs de seuil de détection décrits par Ancy et al. (1978)). Ces calculs montrent également qu'une analyse menée sous une intensité de 250 nA voit son seuil de détection abaissé 35 fois par rapport à une analyse à 20 nA. Cependant, un faisceau électronique d'une telle intensité est relativement destructif et

peut être dommageable pour la machine si la session d'analyse dure trop longtemps. D'autre part, on a pu constater que même en appliquant une telle intensité, le seuil de détection était encore trop haut pour analyser correctement la teneur en or des oxydes ou des sulfures. On a donc choisi d'imposer une tension d'accélération de 15 kV et une intensité de 20 nA pour tous les éléments, y compris l'or. La microsonde a ainsi permis uniquement de détecter les "nuggets" d'or (voir § III-7-a), dans lesquels cet élément est présent en quantités majeures. Les matériaux standards de calibration ont été la pyrrhotite et des métaux purs.

#### III-4-b-2-b) Camebax.

##### III-4-b-2-b-1) Teneur en soufre des verres.

La microsonde électronique Cameca de type Camebax (service commun BRGM – CNRS – Université d'Orléans) a été utilisée pour mesurer les teneurs en soufre des verres des produits expérimentaux. Il était en effet primordial de connaître la concentration en soufre de nos verres expérimentaux afin d'évaluer son influence potentielle sur la solubilité en or. Or la solubilité en soufre dans un verre silicaté, même en conditions de haute pression et haute température, n'atteint jamais des proportions majeures ; cet élément est donc présent au mieux en quantités mineures, voire en traces. Il importait donc d'utiliser une méthode de mesure particulière, faisant intervenir les quatre spectromètres de la microsonde tour à tour sur le même élément, chose que ne permettait pas le logiciel de la SX 50.

Le principe de la mesure (Clemente, 1998 ; Clemente et al., 2004) repose sur l'utilisation de trois verres standards dont la teneur en soufre est parfaitement connue et calibrée (750, 1400 et 1900 ppm de soufre élémentaire). La composition chimique de ces standards est par ailleurs relativement proche de celle de nos échantillons afin de limiter tout effet de matrice. Il est admis que, dans les verres silicatés, le soufre n'est préférentiellement présent que sous deux formes : soit la forme sulfure  $S^{2-}$  en milieu réducteur, soit la forme sulfate  $S^{6+}$  en milieu oxydant, soit un mélange des deux formes quand la fugacité d'oxygène du verre est intermédiaire (Ricke, 1960 ; Schneider, 1970). Or la position de la raie  $K\alpha$  du soufre est dépendante de la valence de cet élément. Et la différence observée entre les deux courbes de calibration calculées à partir des deux raies apparaît significative pour des teneurs en soufre supérieures à 400 ppm (Clemente et al., 2004). Au début de chaque session d'analyses, on a donc choisi la position de la raie  $K\alpha$  du soufre, soit celle correspondant à  $S^{2-}$ , soit celle correspondant à  $S^{6+}$ . Pour des analyses de verres à l'équilibre avec des sulfures, la

position correspondant à  $S^{2-}$  a été choisie et, pour des sulfates, celle correspondant à  $S^{6+}$ . Cependant, cette méthode devient incertaine dans le cas où les deux phases, sulfurées et sulfatées, coexistent dans la même charge. Ce cas de figure s'est présenté dans certaines expériences menées sous fugacité d'oxygène intermédiaire ( $\sim$  NNO+1.5). Pour résoudre ce problème, le soufre a été analysé deux fois dans ces charges, une fois sur chaque position de la raie  $K\alpha$ , et la concentration moyenne a été retenue.

Les conditions analytiques appliquées étaient les suivantes : une tension d'accélération de 15 kV, un courant d'intensité 50 nA, un faisceau électronique défocalisé à  $10 \times 10 \mu\text{m}$ , et un temps de comptage de 10 secondes sur chaque spectromètre. La limite de détection de cette méthode a été calculée à 80 ppm de soufre (Clemente et al., 2004). Les trois verres standards sont d'abord analysés en début de séance afin de pouvoir construire des droites de calibration représentant le nombre de coups enregistrés par chaque spectromètre pour une teneur en soufre donnée. Le soufre est ici compté sous forme cationique. Les charges expérimentales sont ensuite analysées de la même façon, et leurs teneurs en soufre déduites du nombre de coups mesurés.

#### III-4-b-2-b-2) Composition des sensors.

Cette microsonde a également été utilisée pour déterminer la composition des sensors solides. Les éléments analysés ont été les composants principaux des sensors, c'est-à-dire Ni, Co et Pd, ainsi que Pt pour vérifier que le métal de la capsule n'a pas migré de façon importante vers les sensors, et aussi S et Fe pour écarter l'hypothèse de toute contamination étant donné le caractère très sidérophile et chalcophile des métaux considérés. Tous ces éléments ont été mesurés sous forme cationique. De la pyrrhotite et des métaux purs ont été utilisés comme standards de calibration. Les temps de comptage étaient de 10 secondes, la tension d'accélération de 15 kV et l'intensité du courant de 21.5 nA.

#### III-4-b-3) Titration Karl-Fischer.

##### III-4-b-3-a) Description du dispositif.

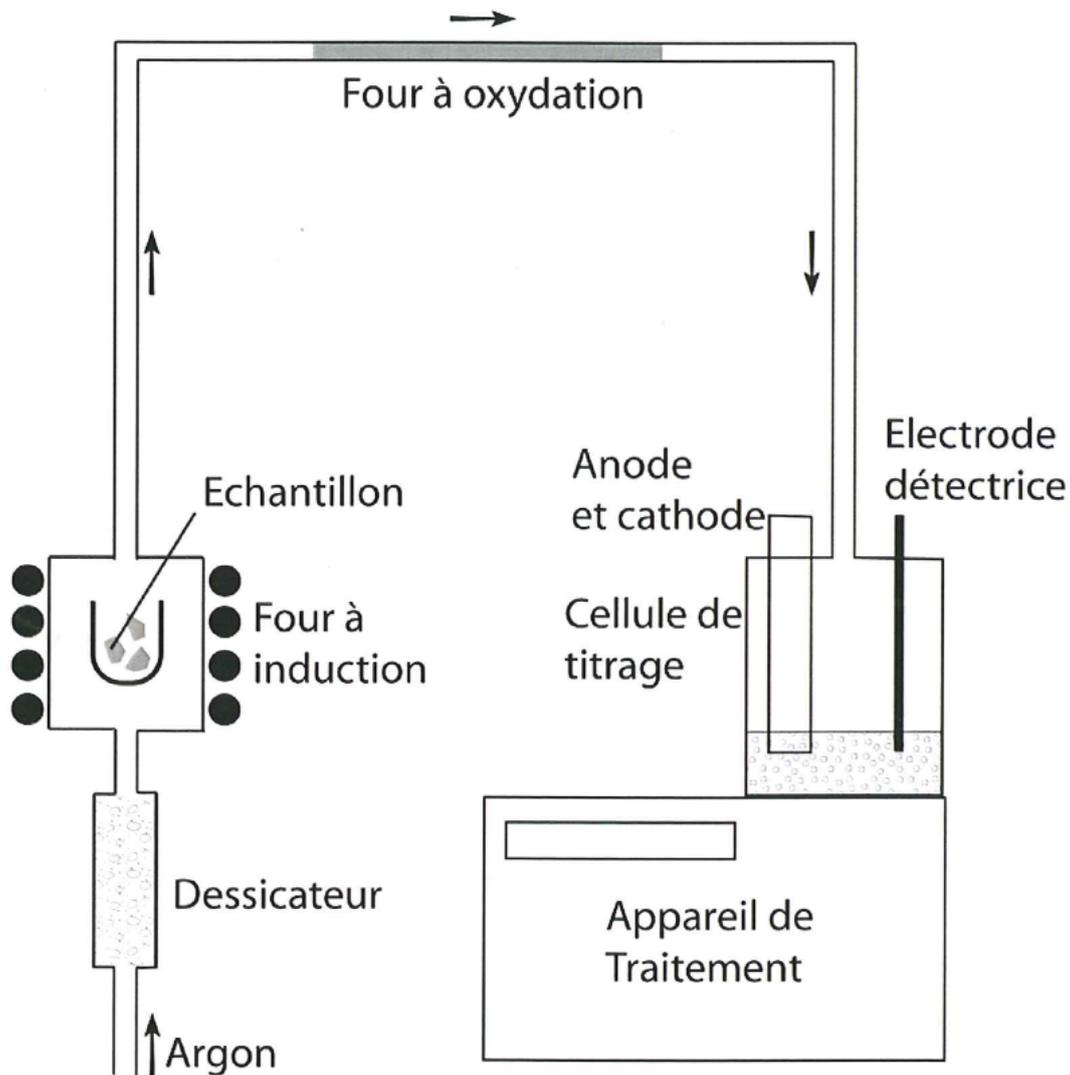
Les teneurs en eau des verres expérimentaux ont été mesurés grâce à la méthode de titration Karl-Fischer. Il s'agit d'une méthode d'analyse chimique basée sur le dosage des molécules d'eau, et donc le principe général peut s'appliquer à des échantillons de nature et

d'état physique très différents (solide, liquide ou gazeux). Cette méthode particulièrement précise permet de doser des quantités d'eau de l'ordre du microgramme. La titration utilisant le procédé Karl-Fischer peut se faire par coulométrie ou par volumétrie, selon les contraintes imposées par la nature de l'échantillon. Dans notre cas, étant donné les très faibles volumes de nos échantillons, la méthode coulométrique a été employée. L'appareillage utilisé est un coulomètre du type KF DL 32 de Mettler Toledo® (Figure 16).



**Figure 16 : Photo de l'appareillage KFT.**

Le schéma de l'installation est représenté en Figure 17.



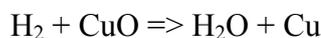
**Figure 17 : Schéma simplifié du dispositif analytique de titration Karl-Fischer adapté à la mesure des teneurs en eau dans les verres silicatés.**

Pour répondre à nos besoins, le dispositif a été adapté au dosage de l'eau dans les verres silicatés. En effet, le meilleur moyen de mesurer la quantité d'eau dissoute dans un verre est de doser cette eau sous forme gazeuse. Cela nécessite évidemment d'extraire l'eau du verre. Pour ce faire, un échantillon de verre expérimental de 5 à 10 mg est placé dans un creuset en platine et fondu grâce à un four à induction dont la bobine est enroulée autour du creuset. Ce four, commandé électroniquement, permet de chauffer le creuset de platine jusqu'à 1300°C en 5 minutes. Le verre ainsi pyrolysé laisse échapper son eau sous forme vapeur. Le dispositif fonctionne évidemment en circuit fermé. Le creuset est enfermé dans un tube de silice capable de résister à des hautes températures. Celui-ci est prolongé par un tube en verre jusqu'à la cellule de titration, où se fait la réaction chimique de dosage, elle-même couplée électriquement au coulomètre proprement dit. L'eau vaporisée est transportée le long

du tube de verre grâce à un flux continu d'argon pur. Le tube de verre est entièrement parcouru par un fil chauffant empêchant l'eau de se reliquéfier au contact du verre et de rester piégée dans le tube. Avant de parvenir à la cellule de titration, l'eau vapeur traverse un four à oxydation, constitué simplement de paillettes d'oxyde de cuivre (CuO) placées dans le tube de verre sur environ 30 cm de long et maintenues à 150°C par le fil chauffant. Ce système permet d'éviter la dissociation de l'eau à haute température en hydrogène et en oxygène, selon la réaction :



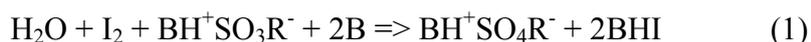
Il est important d'empêcher cette dissociation de l'eau car le dihydrogène ne peut pas être dosé comme une molécule d'eau dans la cellule de titration. Le fil chauffant sert en outre à améliorer la cinétique de réaction entre l'hydrogène et l'oxyde de cuivre :



L'argon pur servant de vecteur inerte à l'eau vapeur est préalablement séché en passant dans des cartouches de pentoxyde de phosphore (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

#### III-4-b-3-b) Principe du dosage coulométrique Karl-Fisher.

La réaction Karl-Fischer de dosage de l'eau est basée sur une réaction d'oxydo-réduction faisant intervenir l'eau, l'iode et des composés organiques à base de bore et de soufre provenant des réactifs Karl-Fischer (KF) compatibles avec l'appareil utilisé. La réaction globale du dosage peut s'écrire de la façon suivante :



Les réactifs présents dans cette réaction ne sont pas dans leur état initial, tels qu'on les trouve dans l'anolyte ou le catholyte (i.e., composants des réactifs KF). Ils subissent en effet des transformations avant de parvenir sous la forme qui leur permet de réagir avec l'eau à doser. Ainsi, dans les réactifs KF, l'iode se trouve sous la forme d'ion iodure (I<sup>-</sup>). La diiode (I<sub>2</sub>), qui réagit avec l'eau dans la réaction (1), a du être préalablement produite au niveau de l'anode lors d'une pré-titration selon l'oxydation suivante :



Les autres composés présents dans l'équation (1), comme la base (B) ou BH<sup>+</sup>SO<sub>3</sub>R<sup>-</sup>, proviennent de la même façon d'une transformation préalable des réactifs KF au niveau de la cathode. La nature de ces réactions n'est pas complètement documentée en raison du secret industriel et des brevets en jeu.

Cependant, le principe du dosage est simple. Tant que de l'eau arrive dans la cellule de titration, la diiode qui vient d'être produite selon (2) réagit immédiatement avec H<sub>2</sub>O selon (1). D'après la loi de Faraday, la quantité d'iode formée est proportionnelle au courant d'électrolyse. Dans (1), I<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O réagissent dans un rapport équimolaire. Par exemple, comme une mole d'eau (18g) correspond à 2\*96500 Coulombs, la quantité de courant consommé par milligramme d'eau est de 10.72 Coulombs, ce qui correspond à celle consommée par 1/18000 de mole de diiode. Ainsi, la consommation totale de courant nécessaire à l'électrolyse (1) revient à une mesure de la quantité globale d'eau présente. A la fin de l'analyse, le coulomètre nous fournit la masse d'eau dosée en µg. Connaissant précisément la masse de l'échantillon de verre introduit, le calcul du pourcentage massique d'eau est aisé. Cependant, il importe de connaître le taux de cristallinité de l'échantillon analysé pour corriger la masse de verre effectivement pyrolysé, les phases cristallines exprimées étant anhydres (voir § III-6-b).

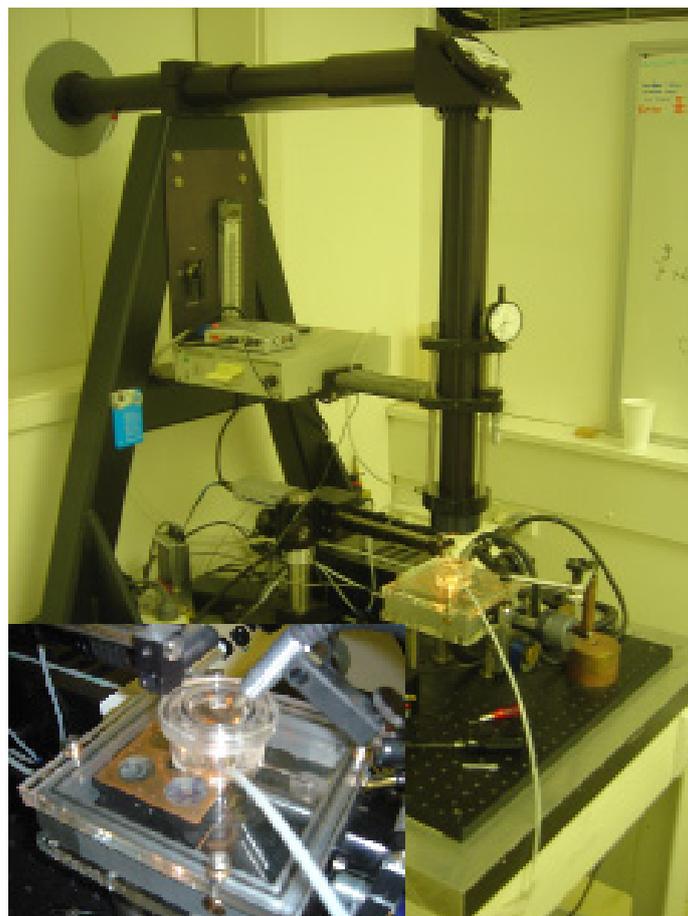
L'incertitude de cette méthode de dosage, même pour de très faibles teneurs en eau, est de l'ordre de +/- 0.1 pds% (Westrich, 1987 ; Behrens et al., 1996 ; Holtz et al., 1992 ; Behrens, 1995 ; Holtz et al., 1995). Or la quantité d'eau restante dans un verre "déshydraté" après pyrolyse, selon des mesures par spectroscopie infrarouge, est justement de 0.1 +/- 0.05 pds% (Behrens, 1995). On a donc décidé de ne pas rajouter ces 0.1 pds% aux teneurs effectivement mesurées, lesquelles ont été corrigées de la masse de cristaux calculée par bilan de masse (voir § III-6-b).

#### III-4-b-4) ICP-MS à ablation laser (LA-ICP-MS).

##### III-4-b-4-a) Teneur en or des verres expérimentaux.

Les teneurs en or, ainsi qu'en d'autres métaux, des verres expérimentaux ont été mesurées à l'aide d'un ICP-MS à ablation laser. L'utilisation du laser associé à cet appareil permet de limiter fortement le caractère destructif de la méthode, et ainsi d'analyser les mêmes charges expérimentales que celles employées au MEB ou à la microsonde électronique. D'autre part, et c'est un point primordial, l'utilisation du laser permet de contrôler l'homogénéité des teneurs en or des verres en analysant plusieurs points sur le même échantillon, et par la même, de vérifier que l'équilibre thermodynamique de dissolution de l'or a bien été atteint lors des expériences.

Les analyses ont été effectuées au sein de la Research School of Earth Sciences (RSES) de l'Université Nationale d'Australie (ANU) à Canberra, sous l'encadrement de John A. Mavrogenes. L'ICP-MS en lui-même est de type AGILENT 7500. Il est constitué d'un spectromètre de masse à double collecteur. Son fonctionnement est similaire à celui décrit au § III-5-a-2-c-1 concernant l'ICP-MS utilisé à Toulouse. La différence principale est qu'ici l'échantillon à analyser n'est pas apporté au nébuliseur sous forme d'une solution aqueuse, mais sous forme solide, par aspiration, après que le rayon laser ait littéralement pulvérisé une partie du verre expérimental. La pastille de résine contenant l'échantillon est placée sous vide dans une enceinte de plexiglas à l'aplomb du tube vertical du laser et d'une caméra (Figure 18). L'analyse de chaque point comporte une première partie dédiée au comptage du bruit de fond, avant attaque au laser, puis une seconde dédiée à l'analyse proprement dite pendant laquelle le laser creuse l'échantillon.



**Figure 18 : Photo du montage analytique du LA-ICP-MS montrant le tube-laser coudé à l'aplomb de la cellule en plexiglas contenant les pastilles-échantillons (encart).**

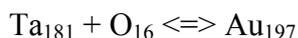
Le système laser couplé à l'ICP-MS permet de faire varier le diamètre du faisceau, selon la cible. Ainsi, les premières analyses effectuées selon ce procédé ont été menées avec

un faisceau de 70  $\mu\text{m}$  de diamètre et une fréquence de pulsation de 11 Hz. Une analyse avec un tel spot crée en 40 secondes d'attaque un cratère de 35-40  $\mu\text{m}$  de profondeur. Si le temps d'attaque (pendant lequel le laser creuse l'échantillon) est plus long, le cratère devient trop profond pour que l'ensemble du matériel pulvérisé soit éjecté et analysé, ce qui est problématique. Dans le but de limiter le nombre de micro-sulfures potentiels pulvérisés en même temps que le verre et donc inclus dans l'analyse de ce dernier (ce qui est également très problématique), le diamètre du faisceau a dans un second temps été réduit à 40  $\mu\text{m}$ , pour une fréquence de 5 Hz. Le temps d'attaque a pu être augmenté à 60 secondes du fait de la fréquence moindre, aboutissant à un cratère d'environ 20-25  $\mu\text{m}$  de profondeur. Selon ce principe, la quantité de matériel analysé étant plus faible, un temps d'analyse plus long permet de maintenir la précision de la mesure et de limiter la hausse de la limite de détection. Dans le même esprit, on a diminué le nombre d'éléments analysés afin d'augmenter la sensibilité de la mesure. Certaines charges ont été analysées avec les deux diamètres différents de faisceau, ce qui a permis de vérifier que les teneurs mesurées étaient identiques dans les deux cas.

Les autres paramètres du système laser, imposés par le substrat à analyser, étaient une tension de 22 kV, une énergie de 120 mJ, une pression d'environ 3000 mbar, et une intensité variable, de 0.6 à 1.3 Watts. Le temps de bruit de fond avant attaque, nécessaire pour calibrer les standards, était de 20 secondes pour 40 secondes d'attaque, et de 30 secondes pour 60 secondes d'attaque, conduisant à un temps total de 60 secondes et 90 secondes, respectivement, pour chaque point d'analyse. Au minimum 3 mesures ont été effectuées sur chaque charge. Si une hétérogénéité était constatée, ou si le nombre de pics liés à l'analyse involontaire de micro-sulfures était trop important (voir § III-6-f), les points d'analyse ont été multipliés jusqu'à obtenir un signal fiable de la teneur en or du verre. Deux standards de calibration étaient disponibles, le NIST 612, contenant environ 40 ppm de chaque élément, et le NIST 610 qui contient plutôt 450 ppm de chaque élément. Etant donné les compositions en éléments traces de nos roches de départ, on a choisi d'utiliser le NIST 612 pour rester dans les mêmes ordres de grandeur. Toutes les dix analyses, et avant et après tout changement d'échantillon, un point était fait sur ce standard. La méthode analytique employée pour régler l'ICP-MS a été celle habituellement utilisée pour mesurer les éléments traces dans les magmas basaltiques. La différence de composition entre de tels liquides et nos charges expérimentales est en effet négligeable quant aux effets de matrice.

D'autre part, le tantale (Ta) a été ajouté à la liste des éléments analysés car il est potentiellement à l'origine d'une interférence qui pouvait nous être gênante. Lors de

l'ionisation de l'échantillon par le plasma, le tantale peut se complexer avec l'oxygène pour former une molécule de même masse que l'or :



Cette interférence peut généralement atteindre 10% de la teneur en or mesurée avant correction. Il était donc important d'être en mesure de pouvoir vérifier l'existence d'une telle interférence dans nos analyses, puis d'en estimer le "volume", afin d'appliquer la correction nécessaire à la validité des teneurs mesurées.

#### III-4-b-4-b) Teneur en or des sulfures expérimentaux.

Le même appareillage et la même procédure ont été utilisés pour mesurer la teneur en or des sulfures (ou des oxydes, le cas échéant) contenus dans les charges expérimentales. Cependant, le diamètre du faisceau laser a été diminué au maximum, jusqu'à 19  $\mu\text{m}$ , de façon à pouvoir analyser un plus grand nombre de ces sulfures. Corrélativement, la fréquence de pulsation du laser a été baissée à 4 Hz. Le temps de comptage total a été fixé à 60 secondes (20 pour le bruit de fond + 40 pour l'attaque). La calibration s'est faite à l'aide du même standard NIST 612. La tension et la pression du système laser ont été gardées identiques (22 kV et 3000 mbar, respectivement), alors que l'énergie et la puissance ont été diminuées (70 mJ et 0.3 Watts, respectivement).

Selon la taille des sulfures analysés, 1 à 5 points de mesure ont pu être effectués par individu (cristal de sulfure ou, plus généralement, globule de liquide sulfuré immiscible).

### **III-5) Traitement des données analytiques.**

#### III-5-a) Correction des teneurs en alcalins des verres expérimentaux.

Comme on l'a évoqué au § III-5-b-2-a-1, l'analyse d'un verre silicaté à la microsonde électronique provoque la migration des éléments alcalins Na et K hors du spot d'électrons, conduisant à une sous-estimation de leur teneur dans le verre. Or, l'importance de cette migration est d'autant plus forte que le verre est dépolymérisé ; elle est donc proportionnelle à la teneur en eau du verre. Ainsi, pour contrecarrer ce problème, il est nécessaire d'avoir préalablement mesuré ces teneurs en eau par KFT (données brutes, non encore corrigées de la cristallinité du verre (voir § III-5-b-3-b)).

Afin de rendre négligeables les effets de matrice ainsi que la déviation de la machine dans le temps, les facteurs de correction sont calculés pour une composition de départ donnée (PhM5, Pin Dac ou Bal 2), et pour une séance de microsonde donnée. En outre, considérant les très faibles cristallinités de nos charges expérimentales (< 5 pds%), il n'a pas été jugé utile d'employer de verres standards hydratés non cristallisés pour ces corrections. Les teneurs en Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O (en pds%) des analyses normalisées à 100 des verres expérimentaux hydratés, ainsi que du verre standard anhydre de la composition correspondante, sont alors portées sur un diagramme Excel en fonction des teneurs en eau (en pds%) (Figure 19). On a observé clairement, pour l'ensemble des charges, une anti-corrélation entre [Na<sub>2</sub>O] et [H<sub>2</sub>O], mais aucune tendance n'a été constatée, aux incertitudes de mesure près, avec [K<sub>2</sub>O]. Le sodium est en effet théoriquement plus sujet à la migration que le potassium du fait de sa taille atomique moindre. Les teneurs en K<sub>2</sub>O n'ont donc pas été corrigées.

La valeur absolue de la pente de la droite de régression linéaire de l'ensemble des points considérés dans chaque diagramme [Na<sub>2</sub>O] vs [K<sub>2</sub>O] constitue le facteur de correction. Ce facteur est alors multiplié par la teneur en eau du verre expérimental à corriger, et le produit est ajouté à la teneur en Na<sub>2</sub>O non normalisée et non corrigée de ce verre. Le résultat, après normalisation à 100, constitue la teneur en Na<sub>2</sub>O corrigée du verre.

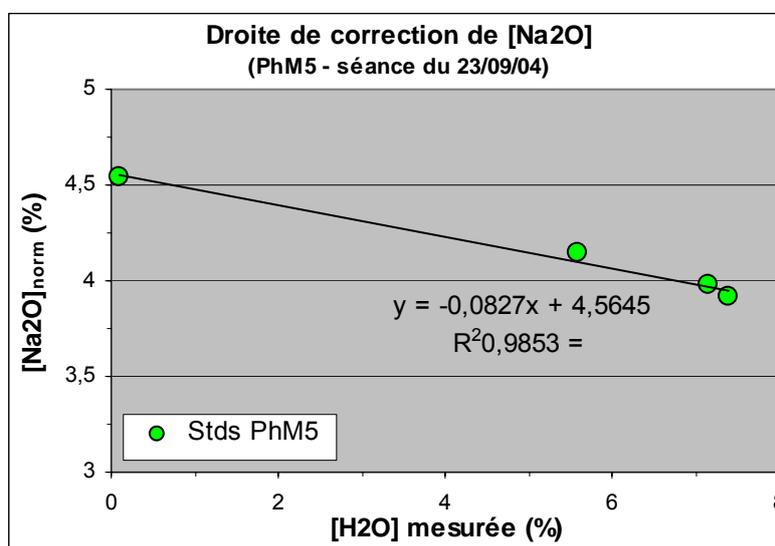


Figure 19 : Exemple de droite de correction pour le sodium dans un verre silicaté hydraté, à partir des mesures par microsonde électronique des teneurs en Na<sub>2</sub>O de produits expérimentaux. Les teneurs en Na<sub>2</sub>O normalisées à 100 sont portées en fonction des teneurs en eau du verre mesurées par KFT. La valeur absolue de la pente de la droite de régression linéaire constitue le facteur de correction à appliquer aux concentrations brutes en sodium.

### III-5-b) Correction de la teneur en eau des verres expérimentaux.

Comme souligné au § III-5-b-3-b, la teneur en eau des verres expérimentaux mesurée par KFT doit être corrigée de la cristallinité des verres, même si celle-ci s'est révélée très faible dans nos charges. En effet, la masse des minéraux anhydres présents dans les charges doit être ôtée de celle des fragments analysés par KFT pour ne considérer que la masse des verres. Ceci a pour conséquence d'augmenter la teneur en eau mesurée de manière proportionnelle au pourcentage massique de cristaux anhydres présents.

Cette cristallinité a été calculée par bilan de masse, en considérant l'analyse en éléments majeurs (normalisée à 100) du verre expérimental corrigée de la migration du sodium, celle de la ou des phases cristallines présentes dans le verre, et celle du verre de départ anhydre de composition correspondante. Sur une feuille Excel, des calculs matriciels classiques permettent, par méthode inverse et à partir de ces analyses, d'estimer le pourcentage massique de cristaux, avec une incertitude liée à l'écart calculé entre la somme des cristaux et du verre résiduel et la composition globale de départ. En effet, le principe d'un bilan de masse est que la composition du verre standard de départ représente globalement la somme de la composition du verre expérimental résiduel et de celle des cristaux, pondérées de leurs proportions respectives.

Le calcul matriciel par méthode inverse considère une matrice de départ A constituée des compositions chimiques du verre résiduel et des phases cristallines associées. Elle comporte (n+1) colonnes, n étant le nombre de phases cristallines, et autant de lignes que d'oxydes d'éléments majeurs dans les analyses chimiques. Le calcul matriciel complet s'exprime sous la forme :  $[(At^*A)-1]*At$ , où At est la transposée de la matrice A. Le résultat est une matrice à une colonne et (n+1) lignes donnant le pourcentage massique de liquide résiduel et des n phases cristallines.

Une fois le pourcentage massique de cristaux [Cx] calculé, la teneur en eau mesurée [H<sub>2</sub>O] est corrigée d'autant pour obtenir la teneur en eau "vraie" [H<sub>2</sub>O]<sub>corr</sub> du verre résiduel, selon :

$$[H_2O]_{\text{corr}} = ([H_2O]*100) / (100-[Cx])$$

Il convient alors de considérer cette nouvelle teneur en eau pour corriger une seconde fois la composition du verre expérimental de la migration du sodium. Une fois cette étape effectuée, il est logique d'utiliser cette nouvelle analyse corrigée du verre pour calculer une seconde fois le bilan de masse correspondant, et d'en tirer alors de nouveaux pourcentages massiques de

cristaux, qui permettent à leur tour de corriger une seconde fois la teneur en eau "vraie" du verre. Ces itérations sont nécessaires et doivent être pratiquées jusqu'à ce que la teneur en eau ne varie plus. Dans notre cas, étant donné la très faible cristallinité de nos verres, deux itérations ont été suffisantes.

### III-5-c) Calcul de l'activité en eau des verres expérimentaux.

L'activité en eau des verres expérimentaux est un paramètre à la fois très important et intéressant à considérer pour lui-même, quant aux solubilités en or et soufre, mais également nécessaire au calcul de la fugacité d'oxygène que l'on verra plus bas (§ III-6-d). L'activité en eau exprime de façon quantitative le taux d'hydratation des liquides expérimentaux. Pour calculer cette activité en eau ( $a_{H_2O}$ ), on s'est proposé d'utiliser le modèle développé par Burnham et al. (1969), largement reconnu comme rendant compte de manière satisfaisante des solubilités en volatils observées dans les liquides silicatés. Ce modèle considère la composition chimique en éléments majeurs des verres, ainsi que leur teneur en eau. Il était donc indispensable de corriger l'un et l'autre, comme on vient de le montrer dans les paragraphes précédents, avant d'entamer les calculs d' $a_{H_2O}$ . Les valeurs que prend cette activité en eau sont une fonction directe de la fraction molaire d' $H_2O$  ( $= X_{H_2O}$ ) dans le liquide silicaté. Si  $X_{H_2O} < 0.5$ , l'expression de l'activité en eau est :

$$a_{H_2O} = K.(X_{H_2O})^2 \quad (1)$$

où  $K$  représente un analogue de la constante d'activité de la loi d'Henry pour un solvant dissocié (ici, pour la dissociation de l'eau selon la réaction  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \Leftrightarrow H_2O$ ). Si  $X_{H_2O}$  est calculé comme indiqué ci-dessous,  $K$  est principalement fonction de la pression  $P$  (en Kbar) et, dans une moindre mesure, de la température  $T$  (en K) selon l'expression (Burnham et Davis, 1974 ; Burnham et al., 1969) :

$$\begin{aligned} \ln(K) = & 5 + \ln(P).(4.481.10^{-2}.T^2 - 1.51.10^{-4}.T - 1.137) \\ & + [\ln(P)]^2.(1.831.10^{-8}.T^2 - 4.882.10^{-5}.T + 4.656.10^{-2}) \\ & + 7.8.10^{-3}.[\ln(P)]^3 - 5.012.10^{-4}.[\ln(P)]^4 + \\ & T.(4.754.10^{-3} - 1.621.10^{-6}.T) \quad (2) \end{aligned}$$

Lorsque  $X_{H_2O} > 0.5$ ,  $a_{H_2O}$  augmente exponentiellement avec  $X_{H_2O}$ . Ainsi, on a :

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.25 \cdot K \cdot \exp[(6.52 - 2667/T) \cdot (X_{\text{H}_2\text{O}} - 0.5)] \quad (3)$$

La fraction molaire d' $\text{H}_2\text{O}$  dans le liquide silicaté est fonction de la composition chimique de ce dernier et de sa teneur en eau  $W$  (en pds%), selon l'expression :

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = [M \cdot (W/100)] / [18.02 - 18.02 \cdot (W/100) + M \cdot (W/100)] \quad (4)$$

où  $M$  représente la masse molaire du liquide silicaté considéré. On calcule cette masse molaire à partir du nombre de moles de cations échangeables. On distingue alors deux cas : si la composition chimique du liquide silicaté admet du corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) normatif (selon la norme CIPW, calculée ici à l'aide du logiciel Magma), alors  $M$  se calcule d'après :

$$M = \text{Tot} / [\Sigma_{\text{cat}} + 0.19 \cdot (n_{\text{Si}} - 3 \cdot \Sigma_{\text{cat}})] \quad (5)$$

où  $\text{Tot}$  est la somme des oxydes majeurs composant le liquide silicaté,  $\Sigma_{\text{cat}}$  représente la somme des nombres de moles de cations échangeables, exceptés Al et Si (i.e.,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Rb}$  et  $\text{P}$ ), et  $n_{\text{Si}}$  est le nombre de moles de silicium. Les nombres de moles de tous ces cations sont obtenus en divisant la masse de l'oxyde correspondant par sa masse molaire et en la multipliant par le nombre de cations contenus dans cet oxyde. Par exemple, pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  :

$$n_{\text{Fe}^{\text{III}}} = ([\text{Fe}_2\text{O}_3] \text{ (pds\%)} / (2 \cdot 56 + 3 \cdot 16)) \cdot 2 \quad (6)$$

Dans le cas où la composition chimique du liquide silicaté n'admet pas de corindon normatif, la masse molaire de celui-ci s'exprime comme suit :

$$M = \text{Tot} / n_{\text{Al}} \quad (7)$$

où  $n_{\text{Al}}$  est le nombre de moles d'aluminium. Si la fraction molaire  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  ainsi obtenue est inférieure à 0.5, on est alors en mesure de calculer  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  selon l'expression (1). Si au contraire  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  calculée selon (4) est supérieure à 0.5, il est nécessaire de la corriger de façon à ce que la stoechiométrie du liquide silicaté soit respectée de façon équimolaire, c'est-à-dire avec 8 moles d'anions  $\text{O}^{2-}$  pour 1 mole de cations échangeables (Burnham et al., 1969). Pour ce faire, la nouvelle masse molaire  $M'$  s'exprime comme suit :

$$M' = \text{Tot. } (8/\Sigma O^2) \quad (8)$$

et un nouveau paramètre correctif de la teneur en eau apparaît,  $W'$ , tel que :

$$W' = 18.02 / (M + 18.02) \quad (9)$$

Ce paramètre  $W'$  représente la fraction massique d'eau en excès par rapport à la teneur en eau expérimentale mesurée correspondant à une fraction molaire  $X_{H_2O}$  égale à 0.5 dans l'équation (4). On est alors en mesure d'obtenir la fraction molaire corrigée  $X_{H_2O}'$ , d'après l'expression :

$$X_{H_2O}' = [M'((W/100) - W') + 18.02 - 18.02((W/100) - W')] / [M'((W/100) - W') + 36.04 - 36.04((W/100) - W')] \quad (10)$$

Il ne reste plus ensuite qu'à calculer  $a_{H_2O}$  selon l'expression (3) en remplaçant  $X_{H_2O}$  par  $X_{H_2O}'$ . Les valeurs que prend  $a_{H_2O}$  sont comprises entre 0 et 1, 0 correspondant à une absence d'eau (verre sec) et 1 à la saturation en eau (présence d'une phase fluide aqueuse en équilibre avec le verre). Les magmas d'arc, comme les nôtres, sont généralement typiquement proches de la saturation en eau à l'état naturel, présentant des valeurs d'activité d'eau autour de 0.8-0.9. L'expression thermodynamique de l'activité d'eau est :

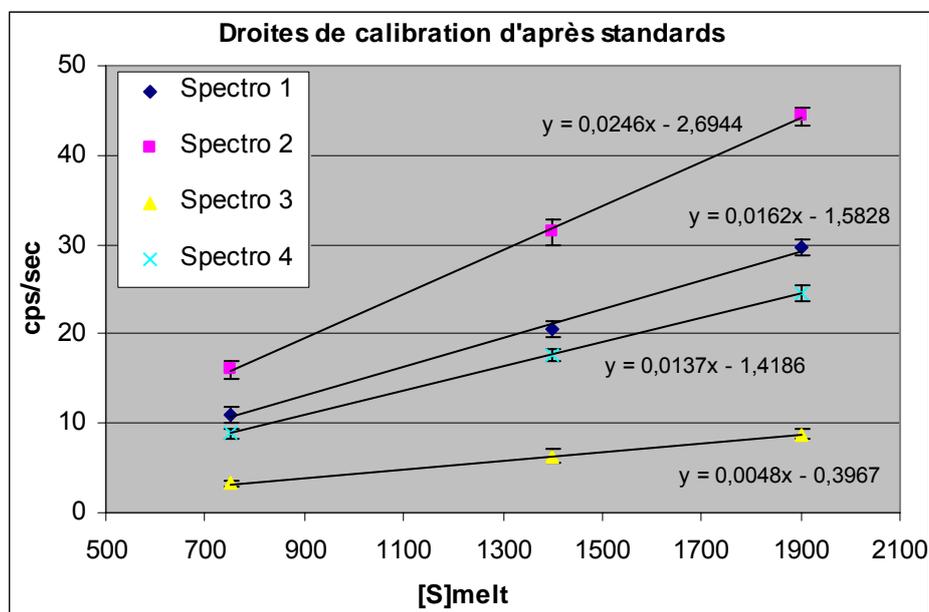
$$a_{H_2O} = f_{H_2O} / f_{H_2O}^0 \quad (11)$$

où  $f_{H_2O}$  est la fugacité d'eau (bars) de la charge expérimentale, et  $f_{H_2O}^0$  représente la fugacité théorique de l'eau pure pour une pression et une température données (Burnham et al., 1969).

#### III-5-d) Calcul de la teneur en soufre des verres expérimentaux.

Comme on l'a expliqué au § III-5-b-2-b-1, la teneur en soufre des verres expérimentaux est mesurée de façon relative, par rapport à des verres standards dont on connaît la concentration en soufre. Les trois verres standards utilisés ici contiennent respectivement 750, 1400 et 1900 ppm de soufre élémentaire. Au début de chaque séance de microsonde électronique, chacun de ces trois standards est analysé par les quatre spectromètres de la machine. On reporte alors sur un diagramme Excel le nombre de coups

mesuré pour chaque standard par chaque spectromètre en fonction de leur teneur en soufre (Figure 20). On obtient ainsi quatre droites de calibration (une par spectromètre) par régression linéaire des trois points {[S]-nombre de coups}. La pente de chacune de ces droites constitue le facteur de calibration propre à un spectromètre donné. Ce facteur est alors multiplié par le nombre de coups mesuré sur les verres expérimentaux par le spectromètre en question. Le produit correspond à la teneur en soufre du verre considéré selon un spectromètre. Comme les teneurs ainsi calculées ne sont jamais exactement identiques entre les quatre spectromètres, on a choisi d'en faire la moyenne. L'incertitude a été calculée comme étant la racine carrée de la somme des carrés de l'écart-type des mesures intra-spectromètres et de l'écart-type des teneurs inter-spectromètres.



**Figure 20 : Exemple de droites de calibration à partir de verres standards pour le calcul des teneurs en soufre des verres expérimentaux. Chaque droite correspond au comportement d'un spectromètre. Les calculs à partir des pentes de ces droites sont expliqués dans le texte.**

### III-5-e) Calcul de la fugacité d'oxygène à partir de la composition des sensors.

La méthode des sensors solides (Taylor et al., 1992 ; Pownceby et O'Neill, 1994) a été choisie pour mesurer la fugacité d'oxygène de nos charges car elle autorise des températures élevées (de part l'utilisation de platine au lieu de l'or pour les capsules), et surtout parce qu'elle permet d'intégrer le système de trempe rapide des échantillons à l'appareillage expérimental, chose qui ne serait pas permise par l'utilisation de la technique de la membrane de Shaw par exemple (Shaw, 1963). En outre cette méthode, largement contrainte par les

calibrations expérimentales de O'Neill et Pownceby (1993) et de Pownceby et O'Neill (1994), permet une estimation précise des valeurs de  $fO_2$ .

Le principe d'un sensor solide réside dans le fait que sa composition est directement dépendante de la fugacité d'oxygène régnant au sein de la capsule. Or, cette  $fO_2$  est liée uniquement aux fugacités d'eau  $fH_2O$  et d'hydrogène  $fH_2$ . Lors de la fabrication des sensors (§ III-4-d), l'eau a été ajouté en excès de façon à atteindre la sursaturation aux conditions de l'expérience. Ainsi, la fugacité d'eau au sein des capsules de sensors est maximale lors de l'expérience ; elle est donc celle de l'eau pure  $fH_2O^0$  à la pression et à la température effectivement exercées (Burnham et al., 1969). Quant à la  $fH_2$ , elle est dépendante du volume de gaz  $H_2$  ajouté à l'atmosphère d'argon de l'autoclave, mais elle est commune aux sensors et aux échantillons puisque le platine et l'or des capsules sont perméables à la molécule de dihydrogène. De ce fait, la  $fO_2$  d'un sensor et celle d'une charge peuvent être reliées par le biais de leur  $fH_2$  commune lors d'une même expérience. Pour cela, rappelons la réaction de dissociation de l'eau :



et l'expression de la constante de dissociation  $K$  qui en découle :

$$K = fH_2O / [fH_2.(fO_2)^{0.5}] \quad (2)$$

Puisque cette réaction de dissociation de l'eau a lieu notamment dans le sensor, on peut tirer de (2) l'expression de la fugacité d'hydrogène du sensor :

$$fH_2^s = fH_2O^s / [K.(fO_2^s)^{0.5}] \quad (3)$$

De la même façon, on peut exprimer la fugacité d'oxygène régnant dans une capsule de charge expérimentale :

$$fO_2^c = [fH_2O^c / (K.fH_2^c)]^2 \quad (4)$$

Comme  $fH_2^s = fH_2^c$ , on peut introduire (3) dans (4) :

$$fO_2^c = [fH_2O^c / (K.(fH_2O^s / (K.(fO_2^s)^{0.5})))]^2 \quad (5)$$

Et il vient: 
$$fO_2^c = fO_2^s \cdot [fH_2O^c / fH_2O^s]^2 \quad (6)$$

Puisque  $fH_2O^s = fH_2O^0$ , et comme on sait que  $aH_2O = fH_2O / fH_2O^0$ , on peut alors écrire :

$$\text{Log}(fO_2^c) = \text{Log}(fO_2^s) + 2 \cdot \text{Log}(aH_2O^c) \quad (7)$$

On connaît déjà  $aH_2O^c$  (voir § III-6-c). Pour déterminer la fugacité d'oxygène de nos charges expérimentales, il nous reste donc à calculer celle des sensors pour une expérience donnée.

Comme on l'a évoqué au § III-4-d, pour chaque expérience, deux mélanges de solutions solides métalliques ( $Ni_xPd_{1-x}$  ou  $Co_xPd_{1-x}$ ) de composition différente (i.e., x variable) et d'oxyde de nickel NiO (ou de cobalt CoO) ont été introduites dans les capsules de platine avec de l'eau en excès. Au sein du sensor, pendant l'expérience, la  $fO_2$  contrôlée par la  $fH_2$  ambiante et par l'eau en excès équilibre la réaction suivante dans chacun des deux alliages :



Ceci a pour conséquence d'homogénéiser la proportion de Ni (ou de Co) dans les deux alliages pour atteindre la proportion d'équilibre correspondant à la  $fO_2$  régnant dans la capsule : la solution solide qui au départ contient trop de Ni par rapport à la proportion d'équilibre voit une partie de son Ni oxydé en NiO, et inversement, celle qui n'en contient pas assez réduit partiellement son NiO pour augmenter sa proportion de Ni.

O'Neill et Pownceby (1993) et Pownceby et O'Neill (1994) ont calibré expérimentalement la  $fO_2$  des sensors solides NiO+NiPd et CoO+CoPd correspondant à des proportions données de nickel et de cobalt dans les alliages, pour une température donnée. Ainsi, l'expression du potentiel chimique de l'oxygène dans un sensor NiO+NiPd s'écrit :

$$\begin{aligned} \mu_{O_2}^{ss} = & \mu_{O_2}^{NNO} - 2 \cdot R \cdot T \cdot \text{Ln}(X_{Ni}^{all}) \\ & - [2 \cdot (1 - X_{Ni}^{all})^2 \cdot (-2165 - 7.958 \cdot T) \\ & - (9409 - 0.888 \cdot T) \cdot (4 \cdot X_{Ni}^{all} - 1) \\ & + 2089 \cdot (6 \cdot X_{Ni}^{all} - 1) \cdot (2 \cdot X_{Ni}^{all} - 1)] \quad (850 < T < 1300) \quad (9) \end{aligned}$$

où T est en kelvins et où l'expression pour le potentiel chimique de l'oxygène du tampon NNO est donnée par :

$$\begin{aligned}\mu_{\text{O}_2}^{\text{NNO}} &= \Delta G_{\text{T},1 \text{ bar}}^0(\text{Ni-NiO}) \\ &= -478.967 + 248.514.T - 0.7961.T.\text{Ln}(T) \quad (700 < T < 1700)\end{aligned}\quad (10)$$

La valeur de la  $f\text{O}_2$  d'un tampon, quel qu'il soit, est principalement dépendante de la température. Un tampon sert alors d'échelle pour rendre une valeur de  $f\text{O}_2$  plus parlante, plus lisible. La  $f\text{O}_2$  s'obtient directement à partir de tout potentiel chimique d'oxygène selon l'équation :

$$\text{Log}(f\text{O}_2) = \mu_{\text{O}_2} / R.T.\text{Ln}(10) \quad (11)$$

avec  $R = 8.3143 \text{ J/mol}$  (constante des gaz parfaits). La température est le principal paramètre contrôlant la  $f\text{O}_2$  d'un tampon d'oxygène, mais la pression exerce aussi un rôle mineur, par des effets de compressibilité sur le métal Ni et l'oxyde NiO, qu'il convient de considérer par souci de précision. Ainsi, le terme de compressibilité et d'expansion thermique associée  $\int_{1 \text{ bar}}^P V_{(\text{T},\text{P})}^0 dP$  pour le Ni s'écrit :

$$\text{Ni} : \quad 0.6587.(1 + 3.517.10^{-5}.(T - 298) + 1.774.10^{-8}.(T - 298)^2).(P - 0.27.10^{-6}.P^2) \quad (12)$$

Et celui pour l'oxyde NiO s'écrit :

$$\begin{aligned}\text{NiO} : \quad &1.0972.(1 + 5.19.10^{-5}.(T - 298) - 1.73.10^{-8}.(T - 298)^2 \\ &+ 1.07.10^{-11}.(T - 298)^3).(P - 0.25.10^{-6}.P^2)\end{aligned}\quad (13)$$

Il suffit ensuite de soustraire l'un à l'autre [(13) – (12)] pour considérer l'effet de pression global sur le tampon NNO, d'exprimer le résultat sous forme de  $\Delta f\text{O}_2$  grâce à l'équation (11), et d'ajouter ce  $\Delta f\text{O}_2$  à la  $f\text{O}_2$  précédemment calculée en (10) et (11). On obtient alors la valeur de la  $f\text{O}_2$  du tampon NNO à la température et à la pression voulues.

Maintenant que l'on connaît avec précision la valeur du  $\mu_{\text{O}_2}^{\text{NNO}}$  de l'équation (9), il s'agit de calculer le second terme, qui n'est fonction que de  $X_{\text{Ni}}^{\text{all}}$  et de  $T$ . L'analyse des sensors à la microsonde électronique nous a permis d'obtenir leur composition en Ni, Co, Pd, Pt, S et Fe (voir § III-5-b-2-b-2). Les teneurs négligeables en Pt, S et Fe nous ont autorisés à écarter toute contamination par la capsule ou pendant le remplissage. Les rapports Ni/(Ni+Pd) ( $= X_{\text{Ni}}^{\text{all}}$ ) ou Co/(Co+Pd) ( $= X_{\text{Co}}^{\text{all}}$ ) sont alors calculés pour les alliages de chaque expérience, et le  $\mu_{\text{O}_2}^{\text{ss}}$  en est déduit directement d'après (9). Cependant, comme pour le tampon, une

correction de l'effet de pression est nécessaire si l'on souhaite rester rigoureux. Cet effet de compressibilité est exprimé par :

$$\int_{1 \text{ bar}}^P V_{\text{Ni}} \cdot dP = V_{\text{Ni}, 298, 1 \text{ bar}} \cdot [1 + \alpha_{\text{Ni}} \cdot (T - 298)] \cdot [P - \frac{1}{2} \beta_{\text{Ni}} \cdot P^2] \quad (14)$$

avec :  $V_{\text{Ni}, 298, 1 \text{ bar}} = (1 - X_{\text{Ni}}^{\text{all}})^2 \cdot [0.0603 - 0.0137 \cdot (4 \cdot X_{\text{Ni}}^{\text{all}} - 1)]$  (en J/bar) (15)

$$\alpha_{\text{Ni}} = (1 - X_{\text{Ni}}^{\text{all}})^2 \cdot [7.70 \cdot 10^{-6} + 6.28 \cdot 10^{-6} \cdot (4 \cdot X_{\text{Ni}}^{\text{all}} - 1)]$$
 (en K<sup>-1</sup>) (16)

$$1/\beta_{\text{Ni}} = (1 - X_{\text{Ni}}^{\text{all}})^2 \cdot [-0.25 \cdot 10^6 + 1.10 \cdot 10^6 \cdot (4 \cdot X_{\text{Ni}}^{\text{all}} - 1)]$$
 (en bar) (17)

Les résultats obtenus en (9) et (14) doivent ensuite être exprimés sous forme de  $\Delta fO_2$ , toujours par l'utilisation de l'équation (11), et ajoutés à la valeur de  $fO_2$  du tampon NNO déterminée auparavant. La somme constitue la valeur de la  $fO_2$  du sensor à la température et à la pression de l'expérience. On peut exprimer cette  $fO_2$  sous forme de  $\Delta NNO$ , c'est-à-dire par rapport au tampon NNO, en soustrayant la  $fO_2$  du tampon à celle du sensor.

Enfin, la fugacité d'oxygène au sein de la charge expérimentale considérée s'obtient grâce à l'équation (7). Pour l'exprimer en  $\Delta NNO$ , on peut aussi lui soustraire la  $fO_2$  du tampon NNO.

La détermination des fugacités d'oxygène inférieures au tampon NNO, par l'utilisation des sensors CoO-CoPd, suit exactement la même logique de calculs que celle décrite au-dessus. L'expression du potentiel chimique de l'oxygène pour ce tampon est disponible dans O'Neill et Pownceby (1993). Celle de la  $fO_2$  du sensor correspondant, en fonction de la température expérimentale, se trouve dans Taylor et al. (1992). Par contre, il n'existe pas à ce jour de publications présentant les calculs permettant de corriger les  $fO_2$  du tampon Co-CoO et des sensors correspondants de l'effet de compressibilité par la pression.

### III-5-f) Calcul des fugacités des espèces gazeuses soufrées dissoutes.

#### III-5-f-1) Calcul de $fS_2$ .

##### III-5-f-1-a) Charges avec pyrrhotite à l'équilibre.

Une méthode classique d'estimation de la fugacité de soufre  $f_{S_2}$  dans les liquides silicatés consiste à utiliser la composition des pyrrhotites (sulfures de fer  $Fe_{1-x}S$ ) à l'équilibre dans les conditions expérimentales (e.g., Clémente et al., 2004). Toutefois, la méthode est limitée aux expériences ayant été menées sous une atmosphère assez réductrice pour permettre la cristallisation de phases sulfurées (i.e., dans lesquelles le soufre est exprimé sous forme  $S^{2-}$ ). Elle est également limitée aux charges contenant des pyrrhotites de taille suffisante pour être analysées correctement à la microsonde électronique.

Dans nos expériences, une même quantité initiale de soufre ( $\sim 1$  pds%) a été ajoutée dans toutes les charges ; ce n'est donc pas cette variable qu'on utilise pour faire varier la  $f_{S_2}$  expérimentale. Au contraire, la teneur en soufre du liquide silicaté et la  $f_{O_2}$  sont deux paramètres susceptibles de réguler les proportions respectives de soufre et de fer dans les pyrrhotites, telles qu'elles soient directement corrélables à la  $f_{S_2}$  du liquide à l'équilibre expérimental.

Toulmin et Barton (1964) ont mesuré la  $f_{S_2}$  en équilibre avec une pyrrhotite de composition connue et ont intégré l'équation de Gibbs-Duhem pour calculer l'activité de FeS dans la pyrrhotite. Ils ont ainsi pu exprimer la composition de la pyrrhotite par la fraction molaire  $N_{FeS}$  dans le système FeS- $S_2$  :

$$N_{FeS} = FeS/(FeS+S_2) = 2*(Fe/(Fe+S))$$

où Fe et S sont les proportions atomiques de fer et de soufre dans le cristal de pyrrhotite considéré. L'application de l'équation de Gibbs-Duhem au système FeS- $S_2$  implique que  $\log(f_{S_2}) \rightarrow -\infty$  quand la fraction molaire de FeS  $\rightarrow 1$ . Or cette condition n'est pas rencontrée dans le cas d'une solution solide de pyrrhotite car un composant intermédiaire comme FeS donne en général une  $f_{S_2}$  finie. Pour répondre à cette condition, il est nécessaire de considérer une solution "hypothétique" dans laquelle la pyrrhotite ne possède pas de défauts dans son réseau atomique de soufre. Or dans une pyrrhotite "vraie", les variations de compositions sont principalement dues à des vacances en fer, alors que le réseau de soufre reste essentiellement intact. Froese et Gunter (1976) ont contourné le problème en considérant des compositions de pyrrhotites suffisamment éloignées du FeS stoechiométrique pour que la variation du  $\log(f_{S_2})$  décrive de façon adéquate la solution "vraie".

Pour appliquer leur modèle de la solution "vraie", Froese et Gunter (1976) ont exprimé la composition de la pyrrhotite par la fraction molaire  $X_{FeS}$  dans le système FeS- $\square$ S (le symbole  $\square$  représente une vacance du réseau) :

$$X_{\text{FeS}} = \text{FeS}/(\text{FeS}+\text{S}) = (\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{S})) / (\text{S}/(\text{Fe}+\text{S})) = \text{Fe}/\text{S}$$

Fe et S étant toujours les proportions atomiques de fer et de soufre dans le cristal de pyrrhotite considéré.

La coexistence de pyrrhotite et de gaz  $\text{S}_2$  implique l'équilibre suivant :

$$\begin{aligned} \square\text{S (in pyrrhotite)} &= 1/2 \text{S}_2 \text{ (in vapor)} \\ \ln K &= 1/2 \ln f_{\text{S}_2} - \ln (1 - X_{\text{FeS}}) - \ln \gamma_{\square\text{S}} \end{aligned} \quad (1)$$

A partir de là, Froese et Gunter (1976) ont intégré l'équation de Gibbs-Duhem sous une forme impliquant les coefficients d'activité plutôt que les activités, en utilisant le modèle à deux constantes de Margules, ce qui donne :

$$\ln \gamma_{\square\text{S}} = (2 \ln \gamma_{\text{FeS}}^\infty - \ln \gamma_{\square\text{S}}^\infty) X_{\text{FeS}}^2 + 2(\ln \gamma_{\square\text{S}}^\infty - \ln \gamma_{\text{FeS}}^\infty) X_{\text{FeS}}^3$$

Par définition,  $G^\infty = RT \ln \gamma^\infty$ , ce qui conduit à :

$$RT \ln \gamma_{\square\text{S}} = (2 G_{\text{FeS}}^\infty - G_{\square\text{S}}^\infty) X_{\text{FeS}}^2 + 2(G_{\square\text{S}}^\infty - G_{\text{FeS}}^\infty) X_{\text{FeS}}^3 \quad (2)$$

$G_{\text{FeS}}^\infty$  et  $G_{\square\text{S}}^\infty$  ont été calculées par Froese et Gunter (1976) par la méthode des moindres carrés à partir de 30 équations combinant la composition de la pyrrhotite à la température sur la gamme expérimentale de Toulmin et Barton (1964). Les résultats sont :

$$G_{\text{FeS}}^\infty = - 141563 + 126.825 T ; G_{\square\text{S}}^\infty = - 93911 + 59.250 T$$

Pour obtenir la  $f_{\text{S}_2}$  à partir de l'équation (1), puisque l'on connaît désormais  $X_{\text{FeS}}$  grâce à la composition de la pyrrhotite, et  $\gamma_{\square\text{S}}$  grâce à l'équation (2), il nous suffit de calculer la constante K.

Fleet (1968) a mesuré les paramètres de réseau d'un certain nombre de pyrrhotites, et a mis en évidence une relation linéaire entre le volume molaire  $V$  et la fraction molaire  $X_{\text{FeS}}$ . Ceci implique qu'il n'y a pas d'excès de volume de mélange, et donc que les coefficients d'activité  $\gamma_{\text{FeS}}$  sont indépendants de la pression. Ceci facilite grandement le calcul de

l'équilibre à haute pression. Les volumes molaires de FeS et  $\square$ S sont connus par Fleet (1968), et ceux de Fe et FeS<sub>2</sub> sont donnés par Robie et Hemingway (1995). Ainsi  $\Delta V_s$  est immédiat, et il reste approximativement constant et égal à sa valeur calculée à 25°C et 1 atm (= 1.1109 J/bar). On peut alors obtenir K à toute pression et toute température à partir de la relation :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K - \Delta V_s (P - 1)$$

En combinant toutes ces relations, l'équation permettant de calculer la  $f_{S_2}$  s'écrit alors :

$$\ln f_{S_2} = \{2 [C + 0.3455 (P-1) + RT \ln (1-X_{FeS}) + (2A-B)X_{FeS}^2 + 2(B-A)X_{FeS}^3] / RT\}$$

avec T en K ; P en bar ;  $A = G^\circ_{FeS}$  ;  $B = G^\circ_{\square S}$  ;  $C = \Delta G^\circ = 57966 - 34.824 T$ .

Toutes les  $f_{S_2}$  de notre étude calculées selon cette méthode sont reportées sur la Figure 21. La  $f_{S_2}$  des charges des expériences réduites et moyennement oxydées ne contenant pas de pyrrhotite à l'équilibre, ou montrant des sulfures de taille trop faible pour être analysées correctement, ont été estimées d'après cette figure, en tenant compte de leur teneur en soufre et d'autres paramètres tels que la composition, la teneur en eau, l'activité d'eau et la  $f_{O_2}$ .

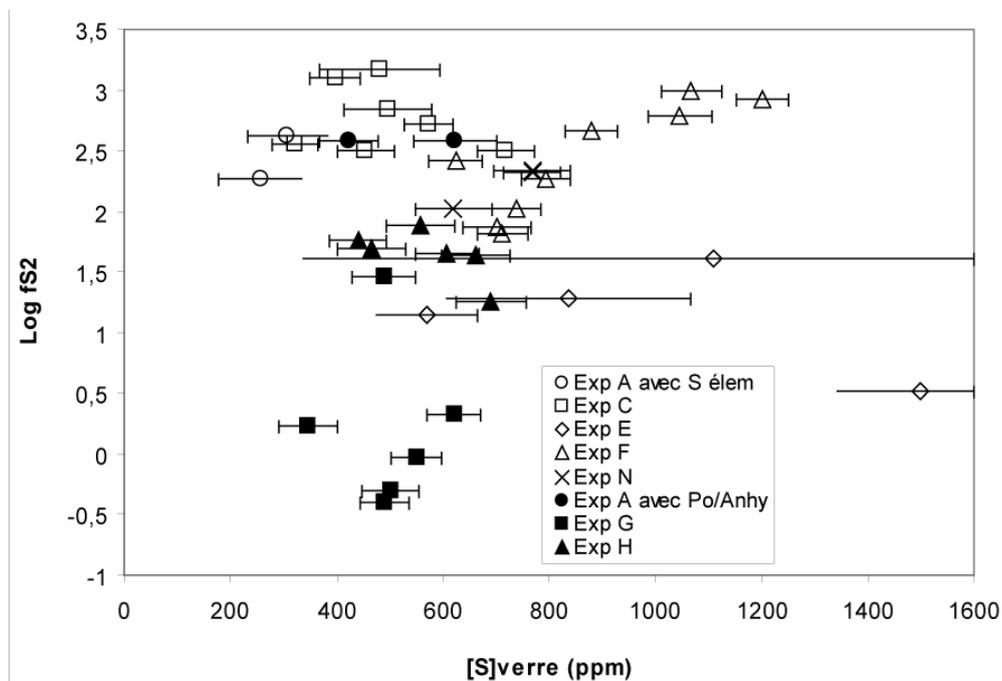


Figure 21 : Fugacités de soufre calculées à partir des compositions des pyrrhotites en fonction des teneurs en soufre des verres. Seules les charges contenant des pyrrhotites de taille suffisante pour une analyse correcte ont été utilisées et reportées ici (voir tableaux correspondants pour les compositions des sulfures dans les différents chapitres). Les barres d'erreur correspondent à  $\pm 1$  fois l'écart-type.

Toutes nos  $fS_2$  sont exprimées par rapport à un tampon de référence, en l'occurrence le tampon Fe-FeS (FFS) correspondant à l'équilibre entre le fer métal et une pyrrhotite de composition stoechiométrique FeS. La réaction d'équilibre, déjà mentionnée plus haut, s'écrit :  $Fe + \frac{1}{2} S_2 = FeS$ .

L'énergie libre standard de Gibbs correspondante, à 1 bar, s'obtient par :

$$\Delta G^{\circ 1,T} = -35910 + 12.56 T \quad (\text{Froese et Gunter, 1976})$$

et à la pression P, à partir de l'équation (1) et comme  $X_{FeS} = 1$  et  $\gamma_{FeS}$  est indépendant de la pression, on a :

$$\Delta G^{\circ P,T} - \Delta G^{\circ 1,T} = \frac{1}{2} RT \ln fS_2^P - \frac{1}{2} RT \ln fS_2^{\circ}$$

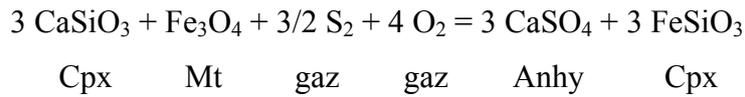
Or on sait que :  $\Delta G^{\circ P,T} = \Delta G^{\circ 1,T} + \Delta V_s (P - 1)$ , donc il vient :

$$\frac{1}{2} RT \ln fS_2^P = \Delta G^{\circ 1,T} + 0.2655 (P-1) \quad (\Delta V_s \text{ d'après Froese et Gunter, 1976})$$

L'application de cette relation fait apparaître que l'effet de pression est finalement très faible sur la position du tampon FFS.

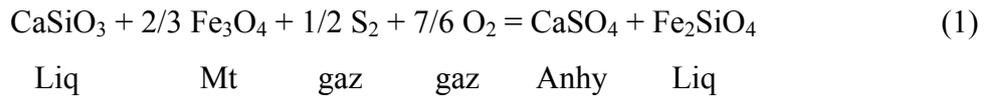
### III-5-f-1-b) Charges avec anhydrite et magnétite à l'équilibre.

Aucune des charges expérimentales obtenues à la suite de nos expériences conduites en conditions très oxydantes ne contient de pyrrhotite, ou autre sulfure, permettant d'appliquer la méthode précédemment décrite pour calculer la  $fS_2$  expérimentale. Par contre, la plupart d'entre elles contiennent un assemblage anhydrite  $CaSO_4$  + magnétite  $Fe_3O_4$  à l'équilibre avec le liquide silicaté. Or cet assemblage a été reproduit expérimentalement par Luhr (1990) à partir des produits trachyandésitiques de l'éruption du volcan El Chichon (Mexique) de 1982, à 2 Kbar et 800°C, à saturation en eau et en soufre. Ceci lui a permis de positionner dans l'espace  $\log fO_2$ - $\log fS_2$  la réaction d'équilibre entre ces deux phases en fonction de la composition de la magnétite (Mt) et de la composition des clinopyroxènes (Cpx) à l'équilibre (l'anhydrite étant une phase pure, sa composition est invariable et n'a donc aucune influence sur l'équilibre thermodynamique de la réaction), selon la relation :



La résolution de cette équation impose la position de la limite entre les domaines de l'anhydrite et de la magnétite, et surtout sa pente, dans un diagramme de fugacités  $S_2$  versus  $O_2$  (Figure 22).

Nous avons utilisé cette réaction d'équilibre en l'adaptant à nos produits et à nos conditions expérimentales : pour chaque charge contenant un assemblage à anhydrite et magnétite,  $fS_2$  est déterminée si  $fO_2$  est connue. Cependant aucune de nos charges à Anhy+Mt ne contient de Cpx. Il a donc été nécessaire de réécrire la réaction d'équilibre en faisant apparaître des composants silicatés du liquide à la place des Cpx :



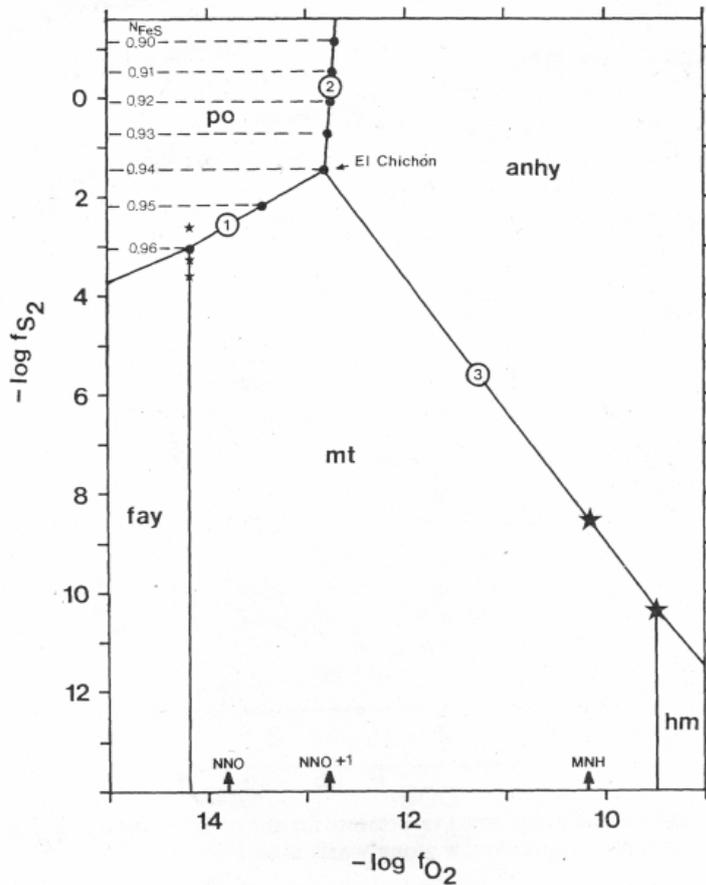


Figure 22 : Diagramme de phases  $\text{Log } f_{\text{S}_2} = f(\text{Log } f_{\text{O}_2})$  du système O-H-S-Si-Ca-Fe-Ti à 800°C et 2 Kbar, calculé pour la trachyandésite émise en 1982 du volcan El Chichón (d'après Luhr, 1990). Po : pyrrhotite ; Anhy : anhydrite ; Mt : magnétite ; Fay : fayalite ; Hm : hématite ;  $N_{\text{FeS}}$  : fraction molaire de FeS dans la pyrrhotite dans le système FeS-S<sub>2</sub>.

La constante d'équilibre de la réaction (1) s'écrit :

$$K = (a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}/a_{\text{CaSiO}_3}) \cdot (1/(f_{\text{S}_2}^{1/2} \cdot f_{\text{O}_2}^{7/6} \cdot a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{2/3})) \quad (2)$$

où :  $a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$  et  $a_{\text{CaSiO}_3}$  sont respectivement les activités des composants Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> et CaSiO<sub>3</sub> dans le liquide silicaté,  $f_{\text{S}_2}$  et  $f_{\text{O}_2}$  les fugacités respectives de soufre et d'oxygène de la charge considérée, et  $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$  l'activité du composant Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dans la magnétite.

il suit alors :  $\log K = \log (a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}/a_{\text{CaSiO}_3}) - 1/2 \log f_{\text{S}_2} - 7/6 \log f_{\text{O}_2} - \log (a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{2/3})$

on peut alors exprimer la  $f_{\text{S}_2}$  par :

$$\log f_{\text{S}_2} = 2(-\log K + \log (a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}/a_{\text{CaSiO}_3}) - 7/6 \log f_{\text{O}_2} - \log (a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{2/3})) \quad (3)$$

Les activités des composants du liquide silicaté et de la magnétite dans les conditions expérimentales peuvent être estimées à l'aide du logiciel MELTS (Ghiorso et Sack, 1995 ; Asimow et Ghiorso, 1998) connaissant les compositions chimiques du liquide silicaté et de la magnétite, la pression, et la température. La  $fO_2$  de la charge correspondante aura été préalablement calculée selon la méthode décrite au § III-6-e.

La constante K de la réaction (1) peut aussi s'exprimer par :

$$\ln K = - \Delta G^{\circ P,T} / RT$$

$$\text{avec : } \Delta G^{\circ P,T} = G^{P,T}_{Fe_2SiO_4} + G^{P,T}_{Anhy} - G^{P,T}_{CaSiO_3} - 2/3 G^{P,T}_{Fe_3O_4} - 1/2 G^{1,T}_{S_2} - 7/6 G^{1,T}_{O_2}$$

où G représente l'énergie libre de Gibbs de chaque constituant.

Pour les constituants du liquide silicaté et la magnétite, les G sont calculés par le logiciel MELTS. Pour l'anhydrite, le soufre et l'oxygène, les G ont été calculés à partir des relations :

$$\begin{aligned} \text{(anhydrite)} \quad G^{P,T} &= H^{1,T} - T.S^{1,T} + (P-1)\Delta V_s \\ \text{(S}_2 \text{ et O}_2 \text{ gaz)} \quad G^{1,T} &= H^{1,T} - T.S^{1,T} \end{aligned}$$

$H^{1,T}$  et  $S^{1,T}$  étant respectivement l'enthalpie et l'entropie de formation du composant considéré à 1 bar et à la température T. Le calcul de ces deux variables nécessite d'intégrer la capacité calorifique  $C_p(T)$  de chaque constituant de la température de référence (25°C) à la température T expérimentale. L'expression de la capacité calorifique en fonction de la température T varie selon le constituant considéré :

$$\begin{aligned} \text{(anhydrite)} \quad C_p(T) &= a + bT + cT^{-2} + dT^{-0.5} + eT^2 \\ \text{(S}_2 \text{ et O}_2 \text{ gaz)} \quad C_p(T) &= a + bT + cT^2 \end{aligned}$$

où a, b, c, d, et e sont des coefficients propres à la phase minérale considérée. Ceux pour l'anhydrite sont donnés par Majzlan et al. (2002), alors que les paramètres relatifs aux phases gazeuses figurent dans Robie et Hemingway (1995), de même que le  $\Delta V_s$  pour l'anhydrite.

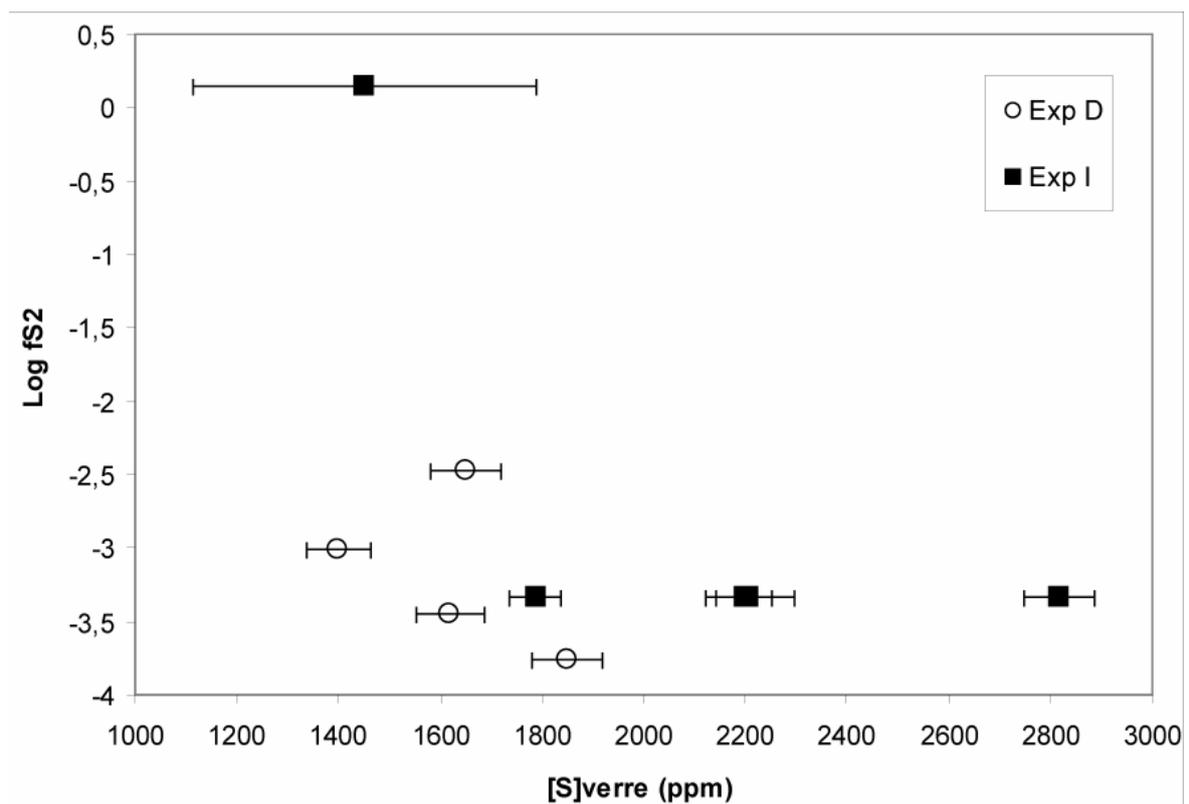
A partir de là,  $H^{1,T}$  et  $S^{1,T}$  sont définies par les relations :

$$H^{1,T} = H^{1,r} + \int_r^T C_p.dT \quad \text{et} \quad S^{1,T} = S^{1,r} + \int_r^T (C_p/T).dT$$

$H^{1,r}$  et  $S^{1,r}$  étant respectivement l'enthalpie et l'entropie de formation du constituant considéré à 1 bar et à la température de référence  $r$  (25°C) ; leurs valeurs sont fournies par Majzlan et al. (2002) et Robie et Hemingway (1995), respectivement.

Maintenant que les  $G$  de tous les constituants sont connus, le  $\Delta G^{\circ P,T}$  est immédiat, de même que la valeur de la constante  $K$  de la réaction (1), ce qui permet d'obtenir la  $fS_2$  à partir de la relation (3).

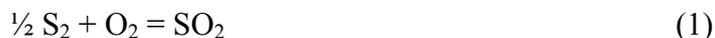
Toutes les  $fS_2$  de notre étude calculées selon cette méthode sont reportées sur la Figure 23. La  $fS_2$  des charges des expériences fortement oxydées ne contenant pas l'assemblage anhydrite-magnétite, ou montrant de oxydes de taille trop faible pour être analysés correctement, ont été estimées d'après cette figure, en tenant compte de leur teneur en soufre et d'autres paramètres tels que la composition, la teneur en eau, l'activité d'eau et la  $fO_2$ .



**Figure 23 : Fugacités de soufre calculées à partir des compositions des magnétites et du liquide silicaté, en fonction des teneurs en soufre des verres. Seules les charges contenant l'assemblage anhydrite-magnétite ont été utilisées et reportées ici (voir tableaux correspondants pour les compositions des oxydes dans les différents chapitres). Les barres d'erreur correspondent à  $\pm 1$  fois l'écart-type.**

### III-5-f-2) Calcul de $f_{\text{SO}_2}$ et $f_{\text{H}_2\text{S}}$ .

Le calcul des fugacités de ces deux espèces fluides soufrées fait appel à des réactions d'équilibre simples faisant intervenir le soufre, l'oxygène et l'eau :



Les constantes de réaction  $K$  correspondantes s'écrivent :

$$K_1 = f_{\text{SO}_2} / (f_{\text{S}_2}^{1/2} \cdot f_{\text{O}_2}) \quad \text{et} \quad K_2 = (f_{\text{H}_2\text{S}} \cdot f_{\text{O}_2}^{1/2}) / (f_{\text{S}_2}^{1/2} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}})$$

il vient alors directement :

$$f_{\text{SO}_2} = K_1 \cdot f_{\text{O}_2} \cdot f_{\text{S}_2}^{1/2} \quad \text{et} \quad f_{\text{H}_2\text{S}} = (K_2 \cdot f_{\text{H}_2\text{O}} \cdot f_{\text{S}_2}^{1/2}) / f_{\text{O}_2}^{1/2}$$

Les valeurs des  $f_{\text{O}_2}$ ,  $f_{\text{S}_2}$  et  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  auront été déterminées préalablement par les méthodes décrites plus avant. Les expressions des constantes  $K_1$  et  $K_2$  en fonction de la température d'équilibre  $T$  (en K) s'écrivent ainsi (Ohmoto and Kerrick, 1977) :

$$\log K_1 = (18929/T) - 3.783$$

$$\log K_2 = (-8117/T) + (0.188 \log T) - 0.352$$

### III-5-g) Calcul des teneurs en or des verres expérimentaux.

#### III-5-g-1) Théorie du traitement.

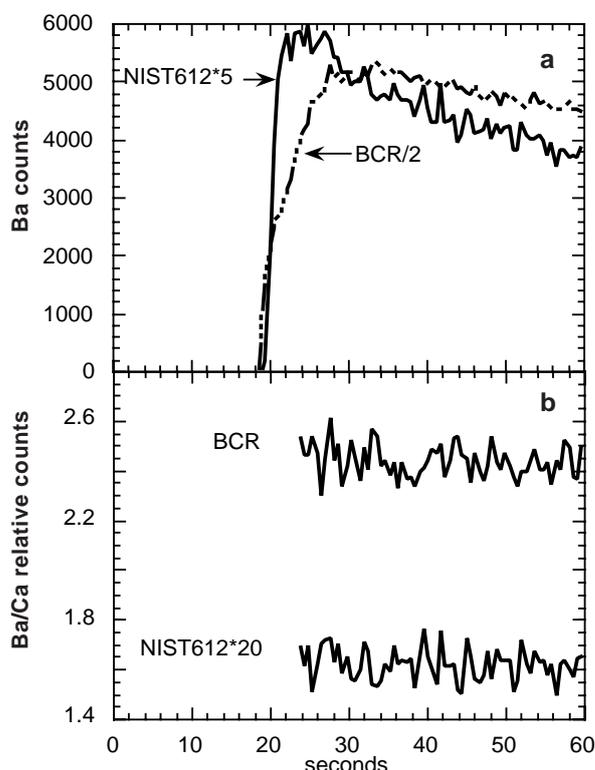
Un programme Excel dédié au traitement spécifique des données acquises sur le LA-ICP-MS de la RSES à Canberra a été mis au point par l'équipe de chercheurs responsables de cet appareil. Le principe en est ici exposé, selon les termes employés par ces chercheurs.

Le traitement des données issues de l'utilisation de l'ICP-MS en mode laser nécessite une technique basée sur l'analyse d'un standard. Le nombre de coups par seconde et par unité de masse (ppm, pds% ou autre) est déduit de l'analyse d'un matériel dont on connaît les concentrations en les éléments considérés. D'une façon simplifiée, les coups/seconde (cps)

comptés sur l'échantillon sont divisés par les coups/seconde/ppm du standard, ce qui conduit à la teneur en ppm de l'élément en question dans l'échantillon. Pour déterminer les cps, les valeurs du bruit de fond doivent être soustraites de celles obtenues pendant l'ablation du matériel analysé. La technique habituelle est de collecter le bruit de fond pendant environ 15 secondes, puis de faire fonctionner le laser pendant environ 45 secondes ; les 10 secondes de données collectées pendant la montée en puissance du laser à l'allumage sont ensuite écartées. Selon l'application souhaitée, on obtient un rapport de données balayant l'ensemble des masses analysées avec un pas de 0.3 à 0.6 seconde. On se réfère à chacun de ces rapports comme à un intervalle de temps. Le bruit de fond moyen pour chaque masse est calculé, et cette valeur est soustraite à chaque tranche du temps de comptage au laser, pour chaque masse. Idéalement, le nombre de cps d'un échantillon, après soustraction du bruit de fond, sur un intervalle de temps donné devrait être divisé par celui du standard, mais on fait l'approximation d'utiliser les moyennes sur l'ensemble du temps de comptage (plus aisé du point de vue de la programmation informatique). Le nombre de coups peut-être employé à la place des cps si les temps de comptage sont les mêmes pour un élément donné dans l'échantillon et dans le standard.

Parvenu à ce niveau du traitement, il existe trois écueils potentiels relatifs aux données ICP-MS qu'il est important de prendre en compte et qui doivent être discutés. Premièrement, la technique employée fractionne certains isotopes par rapport à d'autres, et l'importance du fractionnement dépend de l'état de sensibilité des spectromètres et de la qualité du plasma ; donc il varie quotidiennement du fait des réglages journaliers, et il varie au cours des analyses car les conditions physiques de l'appareil évoluent légèrement. Deuxièmement, les isotopes sont fractionnés pendant que le trou est foré dans l'échantillon. Ceci dépend de la nature du matériel ablaté et du rapport de forme du trou : plus le diamètre du faisceau laser est faible, plus le fractionnement est important quand on s'enfonce en profondeur. Troisièmement, le rapport cps/ppm varie selon la nature du matériel, pour une même concentration en l'élément considéré. Ceci est connu sous le nom d'"effet de matrice". Idéalement, le standard est précautionneusement choisi de façon à correspondre au mieux à la nature de l'échantillon, mais on atténue encore cet effet en utilisant un ou plusieurs standards internes ("istd"). L'élément Ca est typiquement utilisé car il est abondant et il a de multiples isotopes mineurs, ce qui permet de limiter le nombre de coups pour approcher celui d'autres éléments à analyser présents en faibles quantités. L'inconvénient avec cet élément est qu'il est relativement léger (40 g/mol). Un élément situé au milieu de la gamme de masse molaire comprise entre 7 et 238 g/mol serait plus acceptable.

La Figure 24 montre l'exemple d'un verre basaltique ( $\text{SiO}_2=54$  pds%) analysé deux minutes après un verre standard ( $\text{SiO}_2=72$  pds%) contenant environ 40 ppm dans la plupart des éléments, avec un faisceau laser de 65  $\mu\text{m}$  de diamètre, c'est-à-dire une taille de spot moyenne. On pourrait supposer que ces deux matériaux se correspondent bien du fait qu'ils sont tous deux des verres silicatés; cependant on voit une différence dans l'amorce d'ablation lorsque le laser est mis en marche ; de même le spectre du Ba dans le verre standard NIST décroît plus rapidement à mesure que le trou s'approfondit. En outre, il est important de constater que le fait de normaliser Ba à Ca conduit à paralléliser les spectres entre les deux matériaux. Le problème de l'utilisation d'un standard interne est que sa concentration doit être déterminée par d'autres moyens indépendants. La fluorescence X ou la microsonde électronique sont communément utilisées dans ce but; dans le cas de minéraux, la concentration du standard interne peut être supposée stoechiométrique. Ainsi, l'utilisation de standards internes, la normalisation de l'échantillon au standard, et le fait de garder un intervalle de temps identique pour les calculs rendent négligeables les effets des deux derniers points.



**Figure 24 : Comparaison entre les spectres d'ablation de deux verres silicatés, pour une seule masse, 137. Les coups sont normalisés pour une meilleure comparaison. Noter que, malgré la grande différence entre les spectres du Ba des deux matériaux à matrices relativement similaires, les profils sont subparallèles et horizontaux quand Ba est divisé par Ca.**

Un calcul supplémentaire est effectué pour minimiser la "dérive instrumentale", c'est à dire la variation du signal pour un élément donné à partir d'un matériel homogène au cours de la session analytique (effet du premier point cité). Au lieu de normaliser à un standard, on considère une interpolation linéaire des coups entre les deux standards qui encadrent une série d'environ dix analyses d'échantillons. Par exemple, si neuf échantillons sont analysés entre deux standards, on utilise alors comme valeur de normalisation pour la première analyse la moyenne des 8/9 du premier standard et du 1/9 du second standard. Ceci suppose une dérive linéaire de l'intensité du signal avec le temps.

Du fait que le fractionnement isotopique est dépendant de la profondeur lors du forage de l'échantillon, l'intervalle de temps sélectionné pour l'échantillon correspond à l'intervalle de temps relatif à la même profondeur dans le standard.

De manière algébrique, ces explications de principe peuvent être résumées comme suit :

$$\text{conc}_{\text{éch}}^{\text{élt}} = [\text{c}_{\text{éch}}^{\text{élt}} / \text{c}_{\text{éch}}^{\text{istd}}] \cdot \text{conc}_{\text{éch}}^{\text{istd}} \cdot F$$

avec :  $c = [\sum_a^b \text{ nombre de coups} - \text{bruit de fond moyen}] / (b - a)$ , de l'intervalle de temps **a** à l'intervalle de temps **b**.

Le facteur F incorpore une interpolation linéaire entre deux standards :

$$F = [\text{conc}_{\text{std}}^{\text{élt}} / \text{conc}_{\text{std}}^{\text{istd}}] / \{[(\text{c}_{\text{std2}}^{\text{élt}} / \text{c}_{\text{std2}}^{\text{istd}}) - (\text{c}_{\text{std1}}^{\text{élt}} / \text{c}_{\text{std1}}^{\text{istd}})] \cdot (\text{position de l'échantillon} / \text{nombre d'échantillons entre les deux standards} + 1) + (\text{c}_{\text{std1}}^{\text{élt}} / \text{c}_{\text{std1}}^{\text{istd}})\}$$

Remarques :

- $\text{conc}_{\text{éch}}^{\text{istd}}$  doit être dans la même unité que celle appliquée au standard.
- La concentration finale est exprimée dans la même unité que le standard, quelle qu'elle soit.
- **c** pour chaque standard est déterminé sur le même intervalle de temps que pour l'échantillon, de **a** à **b**, une fois le laser mis en marche.

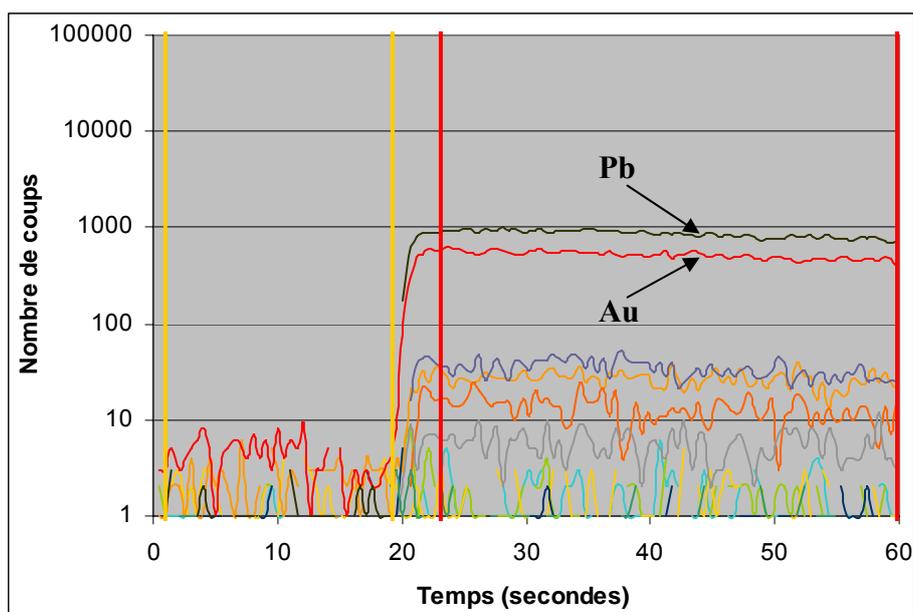
III-5-g-2) Traitement pratique.

Pour chaque analyse d'échantillon effectuée, on récupère un fichier Excel comportant le nombre de coups enregistrés à chaque intervalle de temps pour chaque élément voulu, de 0

à 60 secondes. On copie alors ce fichier dans la feuille correspondante du programme Excel de traitement des données. On copie également, aux endroits adéquats, les fichiers similaires issus des analyses des deux standards encadrant la série dans laquelle est inclus l'échantillon considéré.

Sur la feuille du programme présentant les résultats, on précise s'il s'agit d'une analyse par forage ou par balayage au laser. Dans notre cas, on a toujours utilisé le mode forage. On indique ensuite la place de l'échantillon dans la série d'analyses encadrée par les deux standards, ainsi que le nombre d'échantillons passés entre ces deux standards. Puis on décide du standard interne à utiliser, tout en sachant qu'il doit s'agir d'un élément majeur possédant des isotopes mineurs, et dont on connaît avec précision la concentration dans l'échantillon considéré. On n'a pas choisi le calcium, comme il est mentionné dans le paragraphe précédent, mais le silicium. On rentre alors la concentration connue de l'oxyde correspondant (ici,  $\text{SiO}_2$ ) du verre analysé.

La feuille de résultats comporte un graphe montrant le nombre de coups pour chaque élément en fonction du temps (Figure 25). On distingue aisément la partie "bruit de fond", avant la mise en marche du laser, où les spectres sont bas et bruités, puis la partie "ablation" avec des profils beaucoup plus hauts et réguliers (sauf pour les quelques éléments présents en quantités infimes, proches des limites de détection, comme les métaux précieux autres que l'or). Le calcul par défaut des concentrations se fait automatiquement, en considérant séparément les deux parties des spectres, "bruit de fond" et "ablation", tout en évitant les quelques cinq secondes intermédiaires entre ces deux parties pendant lesquelles le laser monte en puissance.



**Figure 25 : Exemple de spectre d'ablation de verre silicaté. Les nombres de coups sont portés en échelle logarithmique en fonction du temps. L'or est représenté par la courbe rouge, la courbe noire est pour le plomb, les autres courbes plus basses et bruitées sont pour des métaux ultra-traces. Les deux bornes jaunes encadrent la partie "bruit de fond", les deux bornes rouges encadrent la partie "ablation". Le laser est mis en marche au bout de 20 secondes.**

Néanmoins, l'utilisateur du programme a la main sur les bornes temporelles limitant les deux parties du spectre (i.e., début et fin du bruit de fond, et début et fin de l'ablation). A priori, il n'est pas nécessaire, ni même conseillé, de réduire le temps de comptage du bruit de fond si l'on souhaite la meilleure statistique. On n'a donc jamais modifié les bornes de cette partie. Par contre, la partie "ablation" a nécessité à chaque analyse une attention particulière. Il s'agit en effet de s'assurer qu'on considère bien la teneur en or du verre expérimental, et non pas celle d'éventuels sulfures ou autres "nuggets" enrichis en or se trouvant sur le trajet du faisceau laser lors du forage. C'est pourquoi, dans la mesure du possible, tous les pics positifs qui ornent les spectres d'ablation sont soigneusement évités dans le comptage des coups. On déplace alors l'une ou l'autre des bornes temporelles, ou les deux si plusieurs pics sont présents sur le même profil, de façon à ne considérer qu'une partie plane du spectre entre les deux bornes, représentant une teneur en or constante dans le verre durant la progression de l'ablation (Figure 26). Il est important de prendre en compte la plus longue portion plane de chaque profil pour que la teneur calculée soit la plus représentative de la réalité et la plus précise. Dans certains cas, les pics sont si nombreux qu'aucune portion plane n'est disponible (Figure 27Figure ) ; on considère alors uniquement un intervalle d'une demie seconde entre deux pics, là où le profil descend le plus bas. D'où l'intérêt de multiplier les

points de mesure sur un même échantillon, car quand le temps de comptage est trop court, la teneur calculée peut être inférieure à la limite de détection.

Une fois les bornes temporelles fixées, la teneur en or, ou en tout autre élément analysé, est directement lue en ppm (ou en pds% pour les majeurs) accompagnée de la limite de détection pour l'élément.

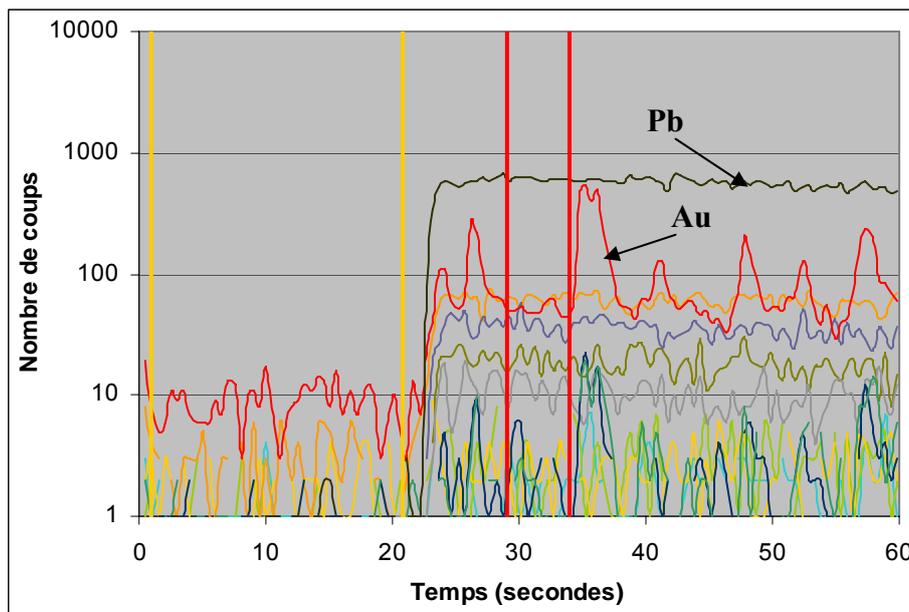


Figure 26 : Exemple de spectre d'ablation de verre silicaté présentant des pics relatifs à des sulfures. On considère la portion plane encadrée par les deux bornes rouges pour calculer la teneur en or du verre.

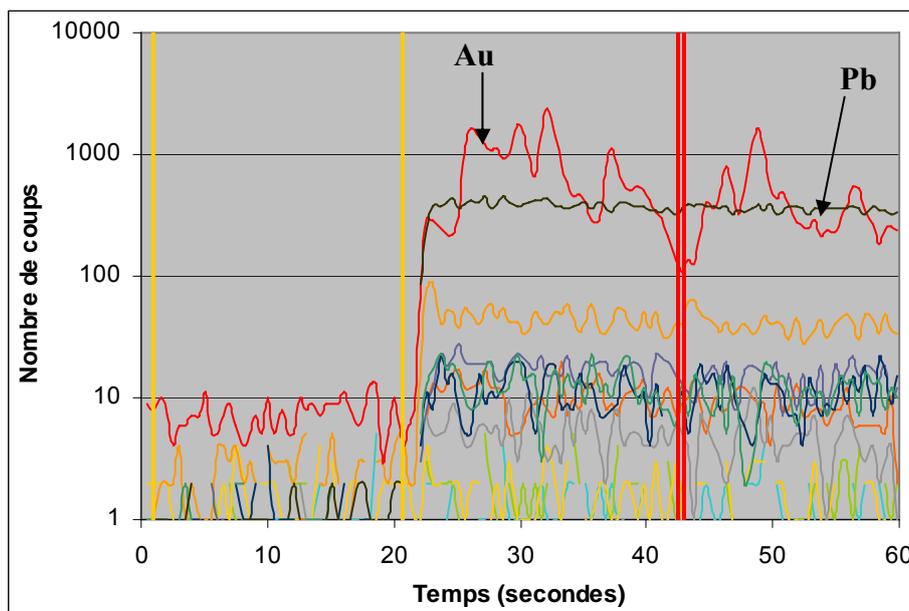


Figure 27 : Exemple de spectre d'ablation d'un verre silicaté encombré de sulfures. Aucune portion plane de profil n'est disponible entre deux pics. On considère alors le point le plus bas du spectre de l'or, entre les deux bornes rouges séparées d'une demie seconde.

### III-5-h) Calcul de la fraction molaire d'or dans les verres expérimentaux.

Exprimer la teneur en or des verres expérimentaux en termes de fraction massique (ici, ppb) s'avère très peu pratique dès lors qu'on souhaite régresser et modéliser les données à partir d'équations thermodynamiques. La solubilité de l'or est donc généralement exprimée sous forme de fraction molaire d'or dans le verre, notée  $X_{Au}$ .

Le calcul de  $X_{Au}$  nécessite de convertir les pourcentages massiques des oxydes majeurs constituant le liquide silicaté en nombres de moles, simplement en les divisant par la masse molaire de chaque oxyde, à partir de l'analyse du verre corrigée de la perte de sodium et normalisée à 100 pds% (i.e., verre anhydre). La même opération est nécessaire pour les teneurs en eau, soufre et or, en prenant d'abord la précaution de convertir les concentrations de soufre et d'or en pds%. Pour Au et S, on a utilisé leur masse atomique (respectivement 197 et 32  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), ne sachant pas a priori sous quelle(s) forme(s) oxydée(s) ils étaient dissous. Cependant, cette approximation reste sans conséquences puisque les concentrations des autres éléments sont rapportées à la masse molaire de l'oxyde correspondant donc elles ne sont pas surestimées par rapport à l'or et au soufre.

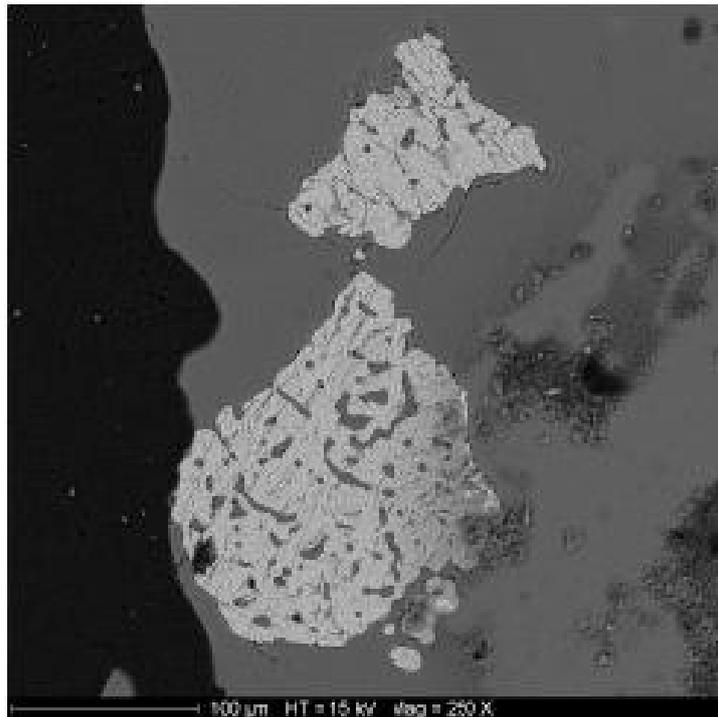
La fraction molaire de chaque oxyde ou élément est enfin obtenue en divisant leur nombre de moles par la somme de l'ensemble des nombres de moles. La somme des fractions molaires est alors égale à l'unité.

### III-5-i) Calcul des teneurs en or des sulfures expérimentaux.

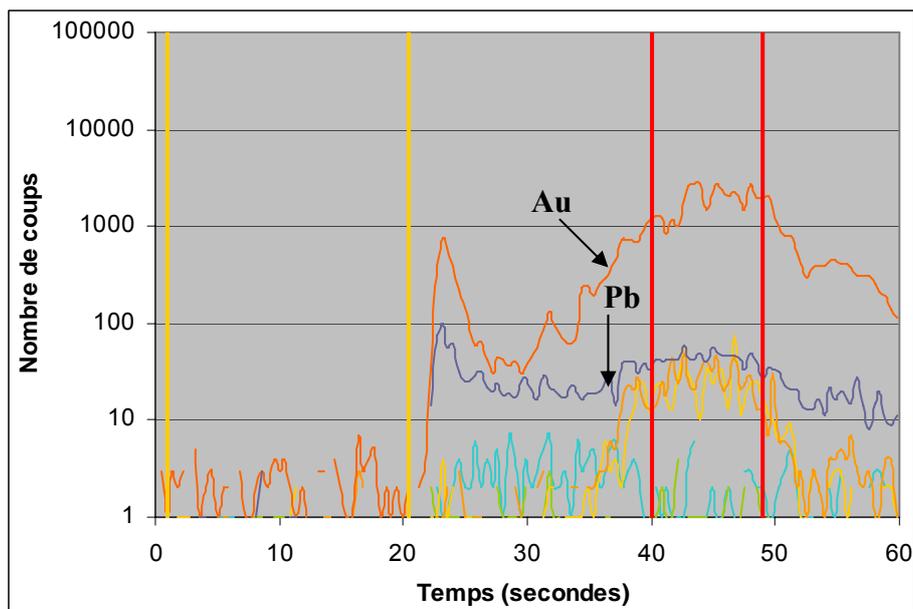
La méthode de traitement des données pour les sulfures expérimentaux est identique à celle décrite pour les verres, et le même programme Excel est utilisé. Cependant, la matrice analysée n'étant pas silicatée, il n'est pas possible d'utiliser le silicium comme standard interne. Les seuls éléments majeurs présents dans les sulfures et dont on connaît avec précision la concentration par des moyens externes sont le fer et le soufre. On a donc choisi le fer comme étalon interne.

D'autre part, l'interprétation des spectres d'ablation s'est révélée beaucoup plus problématique que pour les verres expérimentaux. En effet, le problème inverse s'est posé, c'est-à-dire que le faisceau laser a souvent du creuser un sulfure de part en part et se retrouver dans le verre environnant - avant même, parfois, d'attaquer un autre sulfure situé plus profondément - ou simplement traverser une fracture d'un gros sulfure ou une inclusion

remplies de verre silicaté (Figure 28). On a donc du s'assurer qu'on ne considérait pas de verre dans le comptage des coups relatifs à la teneur en or des sulfures. Ce problème a été résolu en sélectionnant entre les bornes temporelles la portion de profil supposée représenter le verre environnant, et en donnant comme valeur au standard interne la concentration en fer de ce verre. Les teneurs ainsi calculées en éléments mineurs, comme le titane par exemple, ont pu de cette façon être comparées aux teneurs mesurées dans le verre à la microsonde, et ainsi vérifier qu'il s'agissait effectivement de verre, et non pas de sulfure (Figure 29).

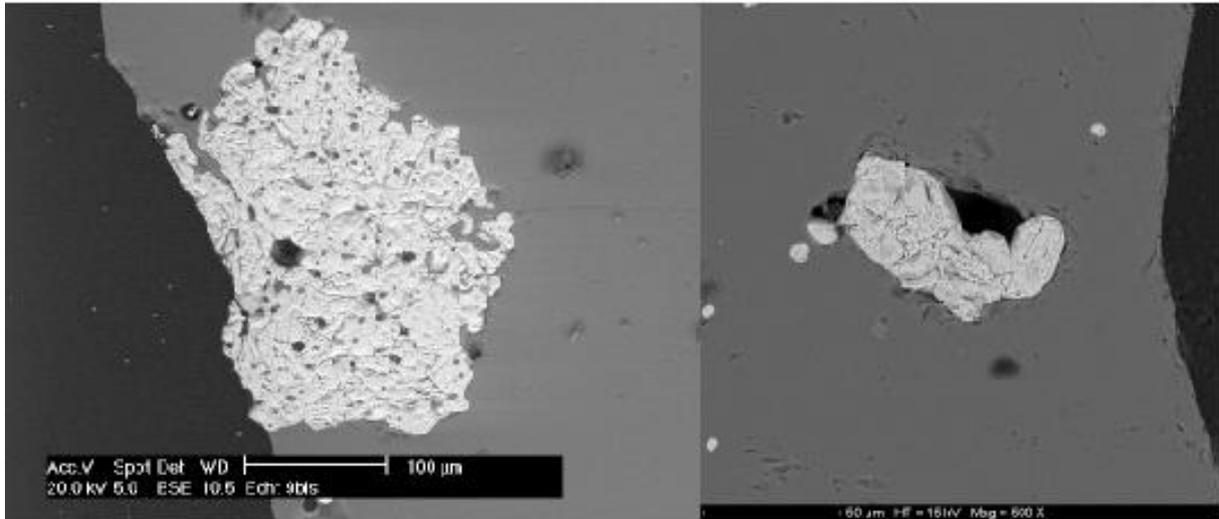


**Figure 28 : Exemple de photo MEB présentant un sulfure contenant des inclusions de verre silicaté. La forme allongée, la taille et la disposition de ces inclusions indiquent que le verre a été piégé lors de la croissance du sulfure. Il ne s'agit donc pas de fractures liées à une rétractation lors de la trempe.**



**Figure 29 : Exemple de spectre d'ablation de sulfure illustrant le problème de l'interprétation du profil. L'or est représenté par la courbe rouge, la courbe bleu foncé est pour le plomb, la jaune et l'orange sont pour le platine. Les deux bornes rouges encadrent ce qu'on considère comme la portion relative au sulfure. On suppose, après calculs, qu'avant et après ces bornes le faisceau laser traverse du verre silicaté.**

Il est vrai que les portions de profils d'ablation du verre sont beaucoup plus basses (i.e., en nombre de coups) que celles des sulfures ; on peut donc penser que la distinction entre les deux phases est aisée sur les graphiques et ne nécessite pas de calcul particulier. Cependant, il faut ici considérer un autre problème : on ne peut pas être sûr, a priori, que la teneur en or des sulfures est homogène et régulièrement répartie dans le cristal (ou dans la goutte de liquide sulfuré immiscible), et ce pour deux raisons. La première est que lors de la trempe des charges expérimentales, il est fréquent de constater que les phases sulfurées immiscibles se "figent" mal et qu'elles apparaissent alors texturalement hétérogènes (comm. pers. J.A. Mavrogenes et § III-6-a) (Figure 30). Or il n'est pas déraisonnable de penser que cette hétérogénéité texturale s'accompagne d'une hétérogénéité compositionnelle. Celle-ci pourrait expliquer les profils d'ablation particuliers, très bruités, d'un grand nombre de sulfures, constitués d'une succession de pics positifs et négatifs. Le traitement de tels spectres, si l'on s'assure que les pics négatifs ne correspondent pas à l'ablation de verre, nécessite de considérer l'intégralité du profil et d'en tirer une teneur moyenne pour le sulfure, potentiellement représentative de la teneur réelle avant la trempe.



**Figure 30 : Exemples de photos MEB de sulfures présentant une hétérogénéité texturale importante. Noter que cette caractéristique est principalement visible sur les sulfures de grande taille.**

Deuxièmement, certains spectres d'ablation de sulfures présentent des pics positifs très hauts en nombre de coups et assez étroits (Figure 31). Ils sont donc l'expression de zones ou d'objets très riches en or et de très petite taille. Ils représentent en tout cas des matrices différentes du sulfure environnant, tant l'amplitude de ces pics est supérieure de plusieurs ordres de grandeur (i.e., plusieurs unités log en nombre de coups) à celle des pics relatifs aux sulfures. On pourrait penser qu'il s'agit d'un cas extrême d'hétérogénéité de composition des sulfures du à une mauvaise trempe. Cependant, l'observation au MEB des charges comportant ces sulfures aux profils particuliers permet de mettre en évidence l'existence de microbilles d'or quasi-pur (voir § III-6-a) intimement associées aux sulfures, soit en leur sein quand ceux-ci sont de grande taille (i.e., plusieurs dizaines de microns), soit à leur périphérie quand ils font moins d'une dizaine de microns de diamètre (Figure 32). Ainsi, on a émis l'hypothèse que ces microbilles d'or (diamètre de l'ordre du micron) étaient à l'origine des pics incriminés. En outre, on a toutes les raisons de croire que ces "nuggets" ne sont pas le résultat de la trempe des sulfures, mais qu'elles étaient présentes aux conditions de l'expérience, en équilibre avec les sulfures et le liquide silicaté environnant (voir § III-6-a). Le traitement des spectres d'ablation a donc consisté à ne pas les prendre en compte dans le calcul de la teneur en or des sulfures.

Finalement, c'est au cas par cas que la teneur en or moyenne de chaque sulfure analysé a été déterminée, en évitant les portions de verre silicaté et les pics relatifs aux "nuggets".

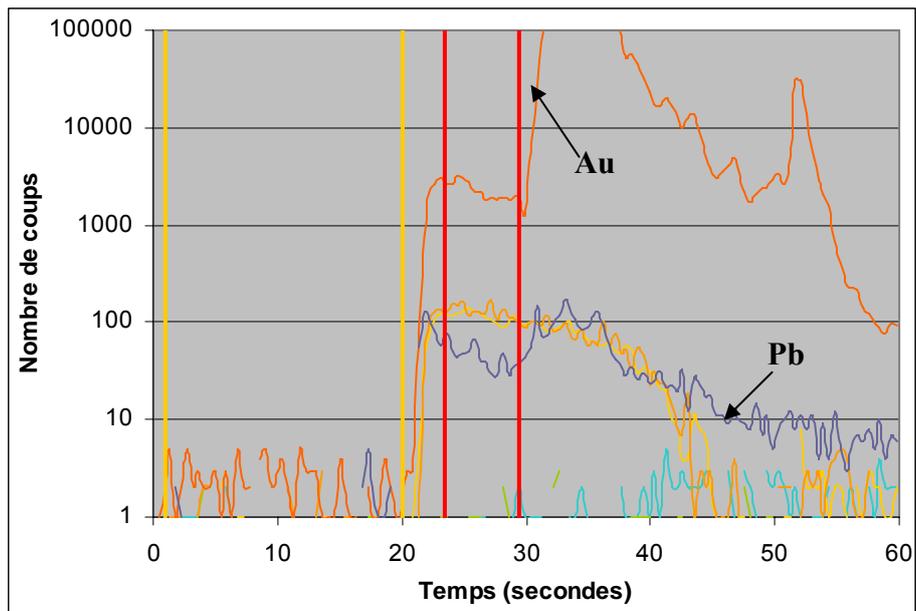


Figure 31 : Exemple de spectre d'ablation de sulfure montrant un pic relatif à un "nugget". L'or est représenté par la courbe rouge. Les deux bornes rouges encadrent la portion de profil attribuée au sulfure ; au-delà on considère qu'on traverse une microbille constituée principalement d'or.

a)

2  $\mu\text{m}$  HT = 15 kV Mag = 10000 X

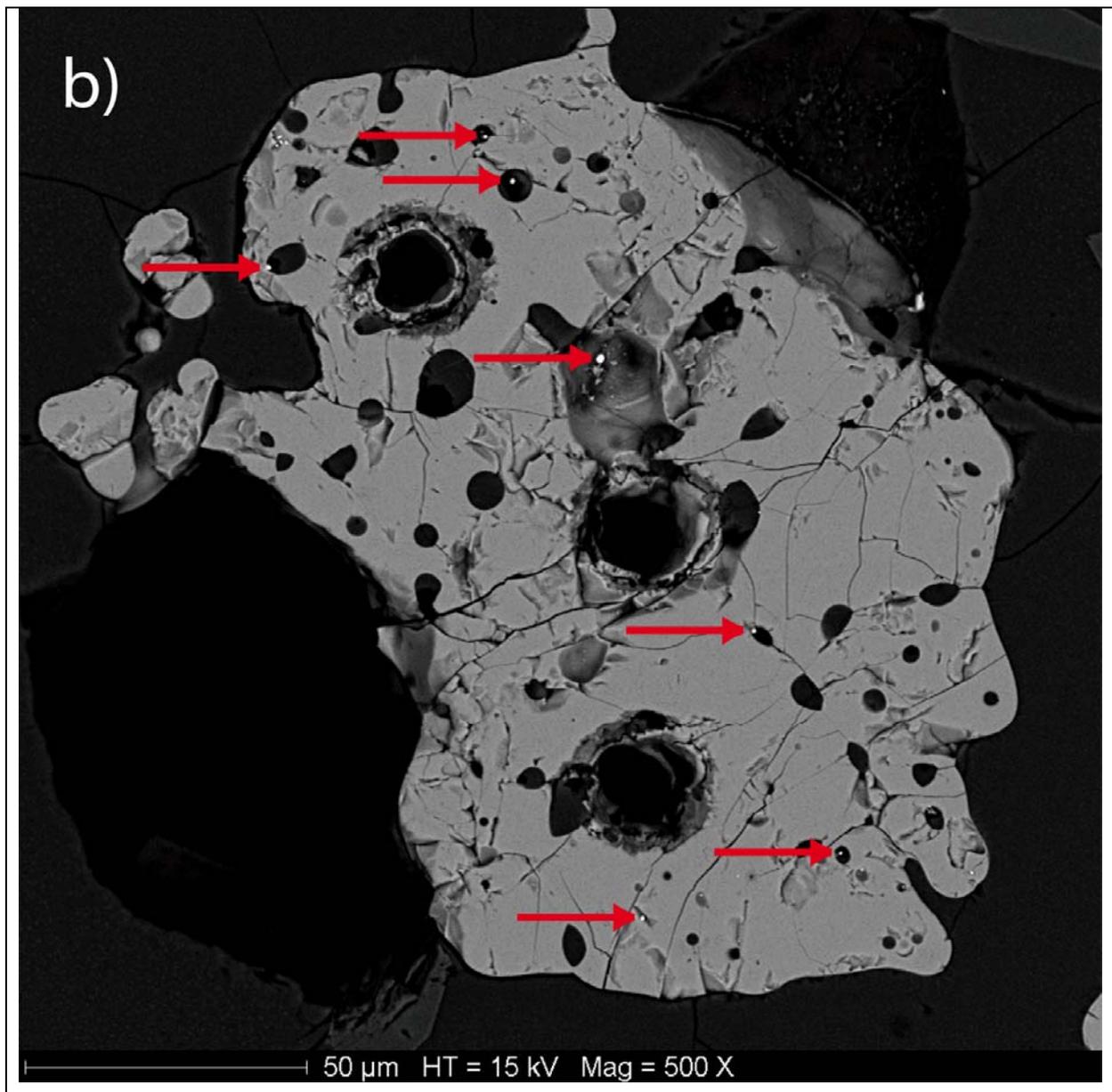


Figure 32 : Photos MEB de microbilles d'or associées à des sulfures, en périphérie d'un sulfure de petit diamètre (a), et au sein d'un sulfure de grande taille (b). Noter qu'en b), tous les "nuggets" sont associés à des fractures du sulfure et/ou à des inclusions de verre silicaté.

### III-6) Résultats.

Les teneurs des espèces X dans les verres expérimentaux (en pds% pour l'eau, en ppb pour l'or) seront notées [X] ci-dessous. Les principales données expérimentales des charges sans soufre ( $[H_2O]$ ,  $[Au]$ ,  $aH_2O$ ,  $fH_2O$ ,  $fO_2$ , nature des phases à l'équilibre et cristallinité) sont résumées dans le Tableau 2. Quatre groupes d'expérimentations sont ici présentés. Le premier d'entre eux (nommé "Expérience 1" dans le tableau) correspond à des expériences menées sur la composition de départ "Pin Dac", avec quatre charges différemment hydratées sous une fugacité d'oxygène modérément oxydante (1.15 bar de  $H_2$  ajouté à froid). Le second groupe (Expérience 2) concerne les compositions de départ "Bal2" et "PhM5", chacune comprenant trois charges différemment hydratées dans un environnement légèrement moins oxydant. Les deux groupes suivants (Expériences 10 et 11) concernent les trois compositions de départ, avec deux charges de teneur en  $H_2O$  différente pour chaque composition, dans des atmosphères respectivement très oxydante (pas de  $H_2$  ajouté, Expérience 10) et réductrice (15 bars de  $H_2$  ajoutés, Expérience 11).

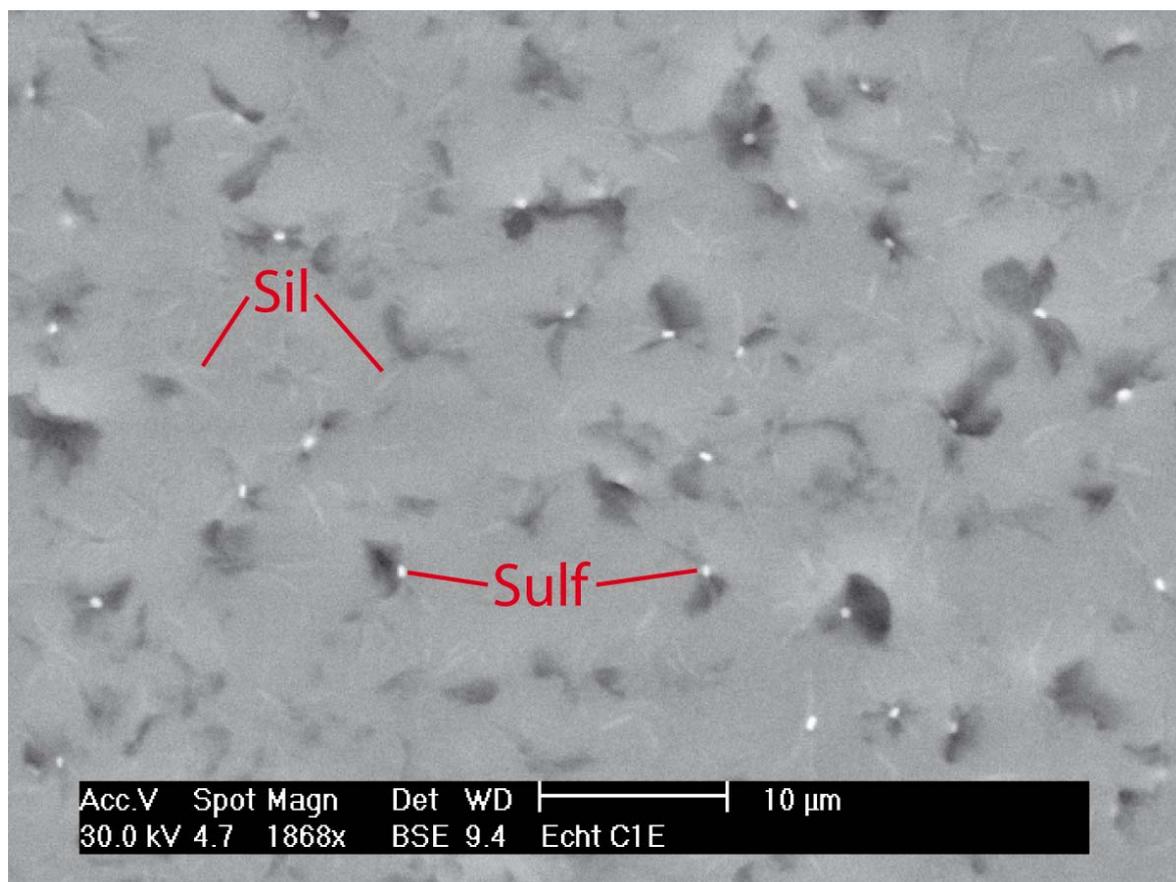
Les résultats expérimentaux des charges avec soufre ajouté (Expériences 5 et 6) sont compilés dans le Tableau 3. En plus des données citées dans le Tableau 2, sont présentées les teneurs en soufre des verres ( $[S]$ ) ainsi que les fugacités des différentes espèces volatiles soufrées ( $fS_2$ ,  $fSO_2$  et  $fH_2S$ ). On rappelle que ces expériences ont été menées en conditions réductrices (15 bars de  $H_2$  ajoutés à froid dans l'autoclave). L'expérience 5 a été dupliquée ( $\Rightarrow$  expérience 6) car la trempe des verres n'a pas complètement réussi et de très nombreux microcristaux de silicates et de sulfures se sont formés (Figure 33). Lors des analyses microsonde des teneurs en soufre de ces verres, le diamètre du faisceau d'électrons était trop faible pour permettre d'intégrer et de moyenniser ces hétérogénéités texturales, ce qui a eu pour conséquence de rendre les teneurs en soufre trop hétérogènes pour qu'elles soient significatives, et donc utilisables. Il en va évidemment de même pour les fugacités des espèces volatiles soufrées dont le calcul incorpore la teneur en soufre. Au contraire, le faisceau laser de l'ICP-MS avait un diamètre suffisamment important pour annuler l'influence de ces phases de trempe, et a permis d'obtenir des mesures de teneurs en or tout à fait significatives.

Expérience 1 : $P = 4060\text{bar}$ , $T = 1000^\circ\text{C}$ , $fH_2 = 1,97\text{bar}$ , $XNi = 0,168$ , $t = 112,5\text{h}$								
Charge	H2O pds% ( $\pm 2\sigma$ )	Au ppb ( $\pm 2\sigma$ )	aH2O	logfH2O	logfO2	$\Delta NNO$	$\Delta FeO$ %	Phases pds%
<b>Composition Pin Dac</b>								
C1A	8,36 (0,26)	61 (4)	1	3,61	-7,84	2,41	-8,4	Gl (100); Vap
C2A	6,85 (0,46)	51 (4)	0,89	3,49	-7,95	2,31	-8,7	Gl (100)
C3A	5,52 (0,08)	44 (22)	0,73	3,35	-8,12	2,13	-7,8	Gl (99); Cpx (1)
C8A	5,85 (0,16)	70 (2)	0,77	3,39	-8,08	2,18	-8,9	Gl (100)
Expérience 2 : $P = 4045\text{bar}$ , $T = 1000^\circ\text{C}$ , $fH_2 = 3,95\text{bar}$ , $XNi = 0,250$ , $t = 113,5\text{h}$								
Charge	H2O pds% ( $\pm 2\sigma$ )	Au ppb ( $\pm 2\sigma$ )	aH2O	logfH2O	logfO2	$\Delta NNO$	$\Delta FeO$ %	Phases pds%
<b>Composition Bal2</b>								
C1B	8,28 (0,60)	101 (2)	1	3,60	-8,45	1,80	-2,2	Gl (99); Cpx (1); Vap
C2B	6,70 (0,52)	87 (18)	0,86	3,47	-8,58	1,67	-6,0	Gl (97); Cpx (3)
C3B	5,33 (0,32)	80 (12)	0,69	3,32	-8,78	1,48	-9,3	Gl (95); Cpx (5)
<b>Composition PhM5</b>								
C4B	7,40 (0,04)	80 (8)	0,94	3,54	-8,51	1,74	-6,4	Gl (100)
C5B	7,15 (0,80)	61 (6)	0,90	3,52	-8,54	1,71	-7,3	Gl (100)
C6B	5,58 (0,92)	53 (8)	0,72	3,36	-8,74	1,52	-7,1	Gl (100)
Expérience 10 : $P = 4000\text{bar}$ , $T = 1000^\circ\text{C}$ , $fH_2 = 1,20\text{bar}$ , $XNi = 0,145$ , $t = 95\text{h}$								
Charge	H2O pds% ( $\pm 2\sigma$ )	Au ppb ( $\pm 2\sigma$ )	aH2O	logfH2O	logfO2	$\Delta NNO$	$\Delta FeO$ %	Phases pds%
<b>Composition Pin Dac</b>								
C1J	8,39 (0,50)	237 (20)	1	3,62	-7,64	2,62	+1,7	Gl (99); Mgt (1); Vap
C2J	6,32 (0,22)	198 (38)	0,82	3,44	-7,81	2,44	-0,3	Gl (99); Mgt (1); Au-nuggets
<b>Composition Bal2</b>								
C3J	8,33 (0,28)	236 (36)	1	3,61	-7,64	2,62	+3,2	Gl (99); Mgt (1); Vap
C4J	6,34 (0,24)	186 (30)	0,81	3,44	-7,82	2,44	+1,3	Gl (98); Cpx (2); Mgt
<b>Composition PhM5</b>								
C5J	4,13 (0,10)	183 (16)	0,49	3,16	-8,25	2,00	-2,6	Gl (99); Mgt (1); Au-nuggets
C6J	6,98 (0,46)	240 (42)	0,87	3,51	-7,76	2,50	-1,5	Gl (99); Mgt (1); Au-nuggets
Expérience 11 : $P = 4000\text{bar}$ , $T = 1000^\circ\text{C}$ , $fH_2 = 143,57\text{bar}$ , $XCo = 0,639$ , $t > 117\text{h}$								
Charge	H2O pds% ( $\pm 2\sigma$ )	Au ppb ( $\pm 2\sigma$ )	aH2O	logfH2O	logfO2	$\Delta NNO$	$\Delta FeO$ %	Phases pds%
<b>Composition Pin Dac</b>								
C2K	5,37 (0,02)	33 (18)	0,71	3,32	-11,88	-1,62	-31,8	Gl (99); Cpx (1)
<b>Composition Bal2</b>								
C3K	9,22 (0,56)	50 (10)	1	3,66	-11,59	-1,33	-19,3	Gl (99); Cpx (1); Vap
C4K	7,46 (0,16)	50 (32)	0,95	3,53	-11,63	-1,37	-23,1	Gl (98); Cpx (2)
<b>Composition PhM5</b>								
C5K	8,80 (0,24)	55 (24)	1	3,63	-11,59	-1,33	-21,0	Gl (100); Vap
C6K	7,60 (0,06)	50 (24)	0,96	3,54	-11,62	-1,37	-24,6	Gl (100)

**Tableau 2 : Données expérimentales pour les expérimentations sans soufre ajouté (expériences 1, 2, 10 et 11).  $XNi$  et  $XCo$  représentent les proportions moyennes respectives de nickel et de cobalt de l'alliage dans les sensors de chaque expérience.  $t$  correspond à la durée de chaque expérience en heures. Les teneurs en eau et en or sont celles du verre expérimental correspondant à la charge considérée, mais les valeurs de  $aH_2O$ ,  $fH_2O$  et  $fO_2$  concernent l'ensemble de la charge. La valeur de  $fH_2$  se rapporte à l'expérience dans son ensemble ;  $fH_2$  a été calculée selon les calibrations développées par Pownceby et O'Neill (1994) dans le cas de sensors à nickel, et par Taylor et al. (1992) dans le cas de sensors à cobalt. Les incertitudes sont présentées comme le double de l'écart-type ( $\pm 2\sigma$ ) des mesures répétées dans chaque verre.  $\Delta NNO$  : écart du  $\log fO_2$  par rapport au tampon Nickel-Nickel Oxyde à la même température et pour la même pression.  $\Delta FeO$  : bilan massique de la teneur en fer après expérience ( $= 100 * ([FeO]_{\text{verre} + \text{cristaux}} - [FeO]_{\text{verre de départ}}) / [FeO]_{\text{verre de départ}}$ ). *Gl* : verre ; *Cpx* : clinopyroxène ; *Mgt* : magnétite ; *Vap* : phase vapeur à l'équilibre ; *Au-nuggets* : "billes" d'or. La phase vapeur est mentionnée dès que la charge est saturée en eau (i.e.,  $aH_2O=1$ ).**

Composition <i>Pin Dac</i>													
Expérience 5 : $P = 4110\text{bar}$ , $T = 995^\circ\text{C}$ , $fH_2 = 91,38\text{bar}$ , $X_{Co} = 0,455$ , $t = 116\text{h}$													
Charge	H2O pds% ( $\pm 2\sigma$ )	S ppm ( $\pm 2\sigma$ )	Au ppb ( $\pm 2\sigma$ )	aH2O	logfH2O	logfO2	$\Delta NNO$	logfS2	$\Delta FFS$	logfSO2	logfH2S	$\Delta FeO$ %	Phases pds%
C1E	8,03 (1,04)	957 (1626)	4253 (356)	0,99	3,57	-11,26	-1,01	1,50	8,77	0,58	3,83	-11,9	Gl (97); Pyrrh (3); Vap
C2E	6,19 (0,42)	570 (188)	1686 (312)	0,79	3,42	-11,46	-1,21	1,15	8,42	0,21	3,60	-5,9	Gl (99); Pyrrh (1); Au-nuggets; Vap
C3E	5,86 (0,16)	548 (116)	1209 (228)	0,74	3,38	-11,52	-1,26	1,00	8,27	0,08	3,51	-10,1	Gl (98); Pyrrh (2); Vap
Expérience 6 : $P = 3950\text{bar}$ , $T = 1000^\circ\text{C}$ , $fH_2 = 93,68\text{bar}$ , $X_{Co} = 0,471$ , $t = 136\text{h}$													
Charge	H2O pds% ( $\pm 2\sigma$ )	S ppm ( $\pm 2\sigma$ )	Au ppb ( $\pm 2\sigma$ )	aH2O	logfH2O	logfO2	$\Delta NNO$	logfS2	$\Delta FFS$	logfSO2	logfH2S	$\Delta FeO$ %	Phases pds%
C1F	8,03 (0,98)	739 (90)	2506 (82)	1	3,56	-11,23	-0,97	2,03	9,23	0,90	4,06	-14,7	Gl (97); Pyrrh (3); Vap
C2F	7,31 (0,70)	702 (128)	2147 (170)	0,92	3,51	-11,30	-1,05	1,88	9,08	0,75	3,97	-15,0	Gl (97); Pyrrh (3); Au-nuggets; Vap
C3F	7,70 (1,10)	712 (96)	2086 (222)	0,97	3,54	-11,26	-1,00	1,82	9,02	0,77	3,95	-15,9	Gl (96); Cpx (1); Pyrrh (3); Vap

**Tableau 3 : Données expérimentales pour les expérimentations avec soufre ajouté (expériences 5 et 6) pour la composition *Pin Dac*.  $X_{Co}$  représente la proportion moyenne de cobalt de l'alliage dans les sensors de chaque expérience.  $t$  correspond à la durée de chaque expérience en heures. Les teneurs en eau, en soufre et en or, ainsi que  $fS_2$ ,  $fH_2S$  et  $fSO_2$ , sont celles du verre expérimental correspondant à la charge considérée, mais les valeurs de  $aH_2O$ ,  $fH_2O$  et  $fO_2$  concernent l'ensemble de la charge. La valeur de  $fH_2$  se rapporte à l'expérience dans son ensemble ;  $fH_2$  a été calculée selon les calibrations développées par Taylor et al. (1992). Les incertitudes sont présentées comme le double de l'écart-type ( $\pm 2\sigma$ ) des mesures répétées dans chaque verre.  $\Delta NNO$  : écart du  $logfO_2$  par rapport au tampon Nickel-Nickel Oxyde à la même température et pour la même pression.  $\Delta FFS$  : écart du  $logfS_2$  par rapport au tampon Fer métal-Pyrrhotite à la même température et pour la même pression.  $\Delta FeO$  : bilan massique de la teneur en fer après expérience ( $= 100 * ([FeO]_{\text{verre} + \text{cristaux}} - [FeO]_{\text{verre de départ}}) / [FeO]_{\text{verre de départ}}$ ). *Gl* : verre ; *Pyrrh* : pyrrhotite ; *Cpx* : clinopyroxène ; *Au-nuggets* : "billes" d'or ; *Vap* : phase vapeur à l'équilibre. Pour les charges C1E, C2E et C3E, les concentrations en soufre ainsi que les  $fS_2$ ,  $\Delta FFS$ ,  $fH_2S$  et  $fSO_2$  sont entachés d'une incertitude importante (voir Figure).**



**Figure 33 : Détail de la texture de la charge expérimentale C1E en microscopie électronique à balayage. Une trempe défectueuse a eu pour conséquence la cristallisation de micro-sulfures (Sulf) et de gerbes de micro-baguettes de silicates (Sil), rendant les analyses des teneurs en soufre très hétérogènes.**

### III-6-a) Produits expérimentaux.

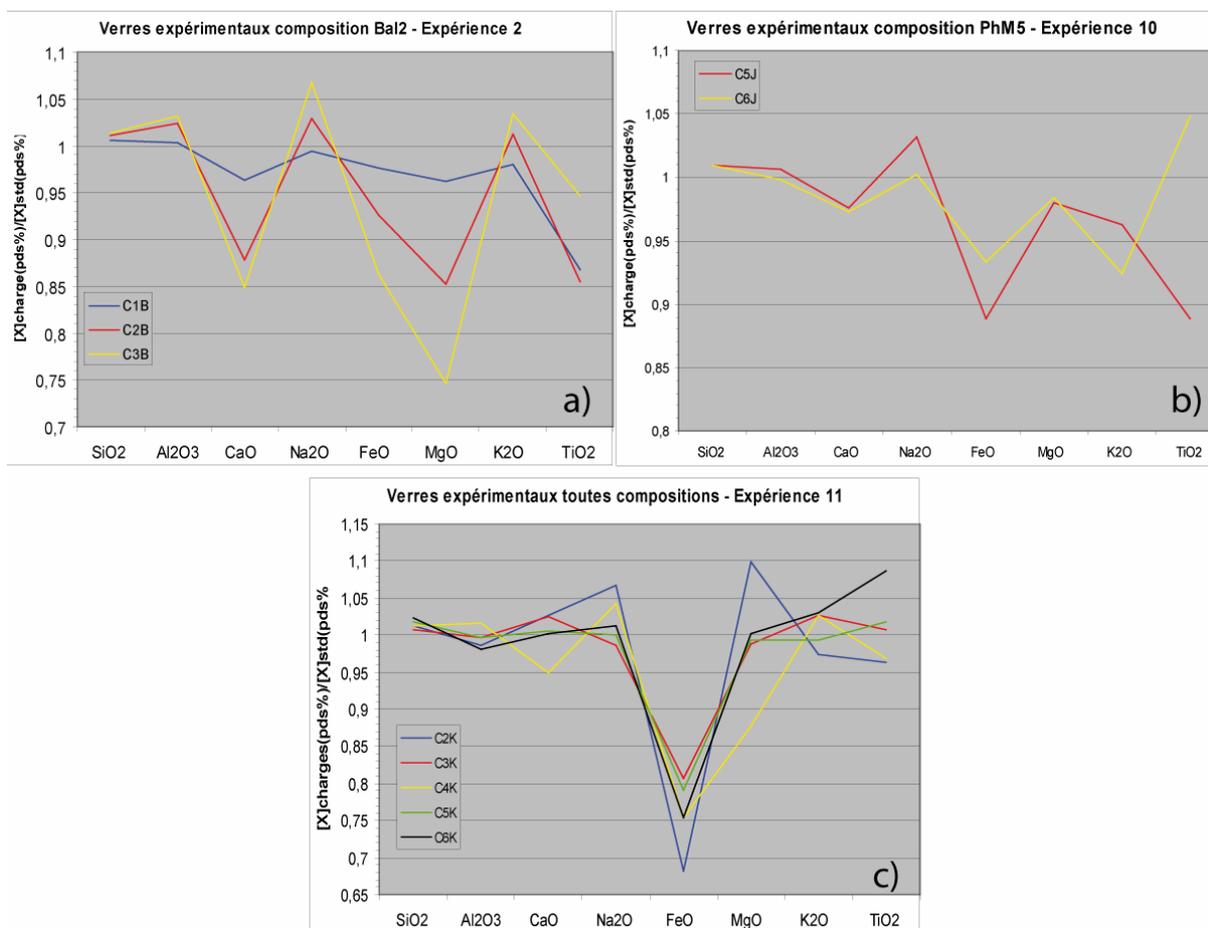
Les produits des expériences sans soufre sont constituées très majoritairement de verre silicaté trempé, associé dans la plupart des cas à une faible proportion (généralement moins de 5 pds%) de phases cristallisées, silicatées, oxydées ou métalliques. Cette cristallinité très réduite est l'expression de conditions proches du liquidus pour les compositions étudiées. Les analyses des verres résiduels, normalisées à 100 pds% (i.e., sans eau) et corrigées de la perte du sodium, sont reportées en Tableau 4 ; elles apparaissent très comparables aux compositions de départ (voir Figure 34). Sur cette figure qui compare les concentrations en éléments majeurs des verres de départ et des charges expérimentales, on a volontairement omis de représenter le manganèse et le chrome, les évolutions de leurs teneurs respectives ne pouvant être considérées comme significatives du fait des incertitudes de mesures trop importantes sur ces deux éléments. Des anomalies, certaines négatives et d'autres positives, sont caractéristiques du fractionnement de certaines phases minérales. Ainsi, en Figure 14a, on peut observer des appauvrissements marqués en calcium, fer, magnésium, et dans une moindre mesure en titane, et des enrichissements en sodium. Ces anomalies sont représentatives d'un fractionnement de clinopyroxènes (Cpx), plutôt riches en MgO et CaO, dans un certain nombre de charges (Tableau 5). Le taux de cristallinité croissant des charges C1B à C2B puis C3B (respectivement 1, 3 et 5 pds% de Cpx) est d'ailleurs clairement visible sur cette figure. Toujours de faible amplitude, les anomalies positives (notamment en sodium) ne sont que la conséquence, par le jeu des normalisations à 100 pds%, des anomalies négatives observées pour d'autres éléments, et peuvent être aussi imputables aux incertitudes des mesures à la microsonde électronique.

Charge n points analysés	C1A 10	C2A 10	C3A 10	C8A 10	C1B 10	C2B 10	C3B 10	C4B 10	C5B 10	C6B 10
K2O pds% ( $\pm 2\sigma$ )	1,62 (0,21)	1,61 (0,19)	1,59 (0,25)	1,64 (0,21)	1,82 (0,23)	1,88 (0,24)	1,92 (0,10)	0,69 (0,09)	0,67 (0,15)	0,68 (0,10)
SiO2	66,29 (0,90)	66,17 (0,56)	66,18 (0,66)	66,20 (0,74)	66,82 (0,76)	67,11 (0,59)	67,33 (0,55)	65,37 (0,60)	65,25 (0,67)	65,39 (0,76)
FeO	3,78 (0,58)	3,77 (0,44)	3,78 (0,55)	3,76 (0,46)	3,13 (0,36)	2,96 (0,52)	2,76 (0,41)	5,17 (0,37)	5,12 (0,53)	5,14 (0,74)
CaO	4,87 (0,29)	4,87 (0,34)	4,77 (0,34)	4,86 (0,28)	4,29 (0,19)	3,91 (0,27)	3,78 (0,22)	5,41 (0,32)	5,49 (0,36)	5,45 (0,38)
Na2O	4,63 (0,37)	4,66 (0,29)	4,62 (0,24)	4,69 (0,25)	5,07 (0,22)	5,25 (0,33)	5,45 (0,26)	4,56 (0,36)	4,61 (0,31)	4,62 (0,18)
TiO2	0,52 (0,13)	0,56 (0,11)	0,52 (0,10)	0,55 (0,10)	0,34 (0,09)	0,34 (0,09)	0,37 (0,13)	0,45 (0,09)	0,48 (0,13)	0,51 (0,13)
Al2O3	16,01 (0,22)	16,02 (0,46)	16,08 (0,34)	16,01 (0,33)	15,90 (0,34)	16,23 (0,41)	16,36 (0,17)	16,52 (0,25)	16,56 (0,24)	16,43 (0,49)
MnO	0,08 (0,11)	0,09 (0,13)	0,09 (0,18)	0,10 (0,17)	0,06 (0,16)	0,07 (0,13)	0,06 (0,08)	0,12 (0,20)	0,09 (0,16)	0,06 (0,11)
Cr2O3	0,00 (0,02)	0,04 (0,11)	0,03 (0,09)	0,02 (0,07)	0,04 (0,11)	0,02 (0,10)	0,02 (0,09)	0,02 (0,07)	0,04 (0,09)	0,04 (0,12)
MgO	2,20 (0,07)	2,23 (0,10)	2,13 (0,09)	2,18 (0,14)	2,51 (0,21)	2,23 (0,26)	1,95 (0,18)	1,67 (0,13)	1,69 (0,14)	1,68 (0,14)
Total (hydraté)	89,53 (0,76)	91,48 (0,77)	93,02 (0,86)	92,06 (0,84)	89,94 (0,86)	90,96 (0,96)	92,34 (0,74)	90,21 (0,85)	91,30 (0,81)	92,87 (1,02)

Charge n points analysés	C1J 13	C2J 11	C3J 11	C4J 11	C5J 11	C6J 11	C2K 13	C3K 11	C4K 10	C5K 10	C6K 10
K2O pds% ( $\pm 2\sigma$ )	1,61 (0,18)	1,61 (0,13)	1,95 (0,13)	1,93 (0,17)	0,68 (0,17)	0,65 (0,11)	1,63 (0,31)	1,99 (0,17)	1,99 (0,16)	0,70 (0,11)	0,73 (0,10)
SiO2	65,62 (1,28)	65,67 (0,96)	66,39 (1,13)	66,53 (0,93)	65,13 (2,92)	65,14 (0,67)	66,19 (1,72)	66,85 (0,96)	67,18 (0,90)	65,68 (1,28)	66,01 (1,08)
FeO	3,91 (0,43)	3,84 (0,28)	2,98 (0,30)	2,88 (0,36)	4,68 (0,99)	4,91 (0,27)	2,89 (0,84)	2,33 (0,26)	2,18 (0,42)	4,16 (0,56)	3,97 (0,64)
CaO	4,91 (0,37)	4,86 (0,23)	4,33 (0,21)	4,13 (0,21)	5,49 (1,59)	5,47 (0,32)	5,29 (2,86)	4,54 (0,25)	4,20 (0,30)	5,66 (0,25)	5,63 (0,43)
Na2O	4,35 (0,16)	4,53 (0,22)	4,91 (0,32)	5,12 (0,23)	4,47 (0,27)	4,35 (0,20)	4,77 (0,58)	4,87 (0,27)	5,15 (0,29)	4,34 (0,29)	4,39 (0,21)
TiO2	0,50 (0,13)	0,54 (0,11)	0,32 (0,11)	0,34 (0,13)	0,41 (0,16)	0,49 (0,14)	0,52 (0,20)	0,34 (0,15)	0,33 (0,12)	0,47 (0,14)	0,51 (0,11)
Al2O3	16,51 (0,39)	16,37 (0,30)	16,22 (0,35)	16,46 (0,33)	17,21 (2,91)	17,08 (0,42)	16,06 (2,19)	16,10 (0,60)	16,41 (0,32)	17,06 (0,36)	16,78 (0,40)
MnO	0,08 (0,15)	0,10 (0,13)	0,04 (0,09)	0,07 (0,12)	0,08 (0,14)	0,04 (0,09)	0,14 (0,19)	0,09 (0,11)	0,02 (0,07)	0,05 (0,14)	0,09 (0,15)
Cr2O3	0,04 (0,11)	0,02 (0,08)	0,02 (0,06)	0,04 (0,12)	0,00 (0,02)	0,03 (0,08)	0,01 (0,04)	0,03 (0,08)	0,01 (0,03)	0,01 (0,04)	0,02 (0,08)
MgO	2,46 (0,18)	2,45 (0,18)	2,84 (0,19)	2,51 (0,15)	1,84 (0,35)	1,85 (0,22)	2,70 (2,66)	2,85 (0,19)	2,53 (0,21)	1,87 (0,13)	1,88 (0,15)
Total (hydraté)	90,11 (1,36)	91,86 (1,42)	90,52 (1,20)	92,15 (1,08)	94,21 (1,40)	91,32 (1,04)	92,57 (2,46)	88,70 (0,92)	89,92 (1,26)	88,49 (1,50)	89,81 (0,90)

**Tableau 4 : Compositions moyennes en éléments majeurs des verres résiduels expérimentaux sans soufre, normalisées à 100 pds% (i.e., anhydres) et corrigées de la perte en sodium. Les totaux ne sont pas normalisés et se rapportent donc aux verres hydratés. L'écart-type ( $\pm 2\sigma$ ) est indiqué entre parenthèses.**

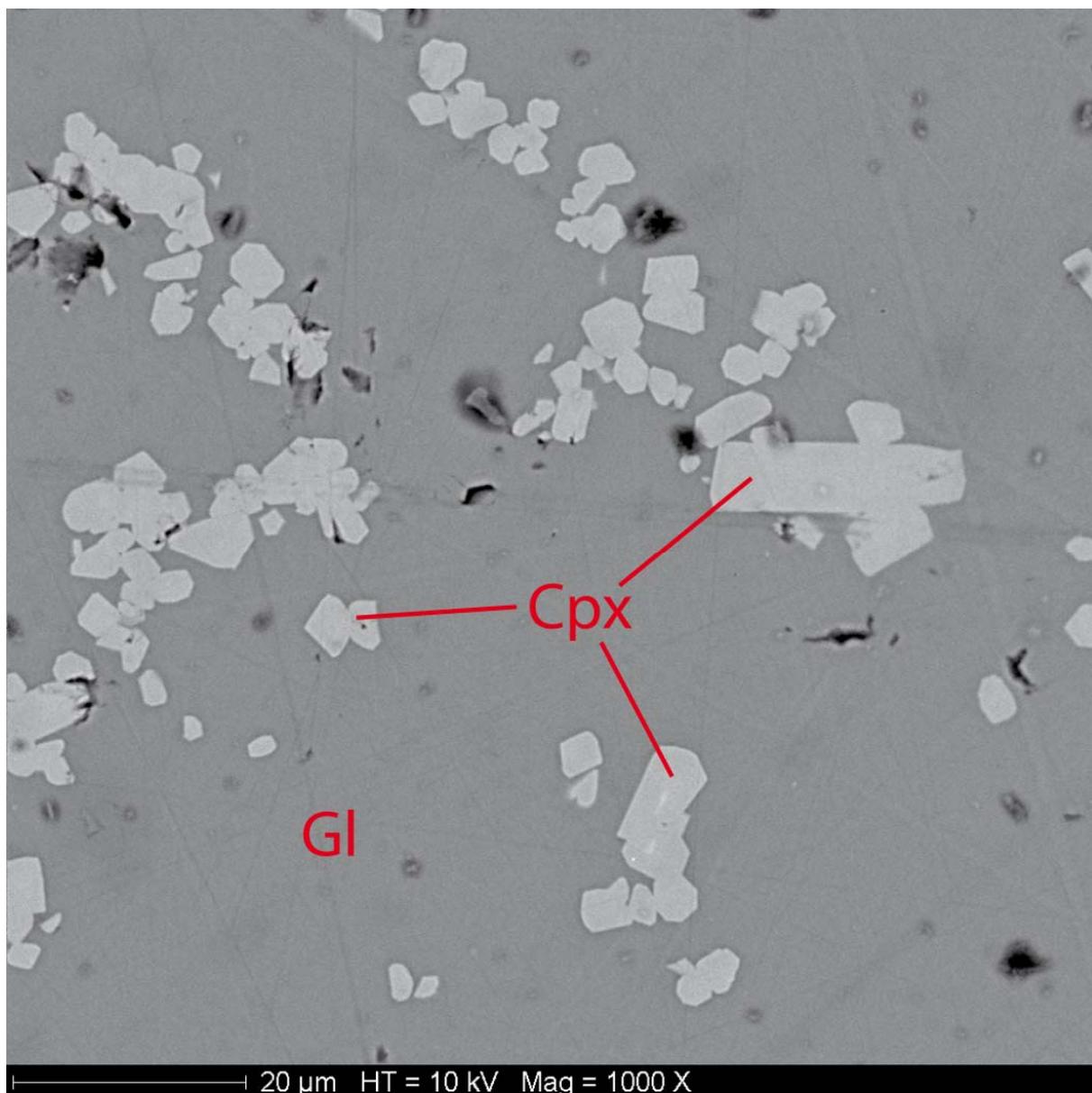


**Figure 34 : Comparaison des compositions chimiques des verres expérimentaux avec celles des verres de départ. Pour chaque oxyde majeur, la concentration (en pds%) dans le verre expérimental est normalisée à celle dans le verre de départ. Une ordonnée de valeur 1 signifie que la composition est identique avant et après expérience. a) Verres Bal2 de l'expérience 2 ; b) Verres PhM5 de l'expérience 10 ; c) Verres des trois compositions de l'expérience 11. En (a), le spectre (anomalies négatives en CaO et MgO) reflète un fractionnement de clinopyroxène, et en (b) de magnétite. L'anomalie négative marquée en (c) ne s'accompagne pas de cristallisation de magnétite et est imputable à une perte de fer dans la capsule d'or.**

Charge n points analysés	C3A 12	C1B 14	C2B 13	C3B 9	C4J 25	C2K 28	C3K 1	C4K 13	C3F 1
<b>K2O</b> pds% ( $\pm\sigma$ )	0,03 (0,02)	0,04 (0,04)	0,05 (0,04)	0,03 (0,03)	0,04 (0,03)	0,14 (0,15)	0,03	0,08 (0,05)	0,00
<b>SiO2</b>	51,95 (0,99)	54,28 (0,92)	53,79 (0,79)	52,84 (0,96)	51,63 (1,10)	53,57 (0,97)	53,51	52,67 (0,57)	52,94
<b>FeO</b>	7,00 (0,51)	3,90 (0,30)	4,82 (0,45)	5,82 (0,52)	4,47 (0,56)	5,37 (0,68)	3,22	4,08 (0,30)	1,14
<b>CaO</b>	20,15 (0,80)	21,19 (0,56)	20,42 (0,56)	19,45 (0,71)	20,28 (0,65)	19,30 (1,13)	21,38	20,21 (0,51)	22,57
<b>Na2O</b>	0,39 (0,10)	0,36 (0,09)	0,40 (0,12)	0,48 (0,15)	0,54 (0,11)	0,48 (0,26)	0,39	0,41 (0,07)	0,21
<b>TiO2</b>	0,33 (0,09)	0,13 (0,05)	0,18 (0,06)	0,26 (0,10)	0,22 (0,07)	0,32 (0,08)	0,32	0,16 (0,05)	0,24
<b>Al2O3</b>	2,65 (0,76)	1,15 (0,33)	1,40 (0,51)	2,20 (0,88)	2,53 (0,62)	2,88 (1,36)	1,66	1,60 (0,22)	1,08
<b>MnO</b>	0,31 (0,12)	0,12 (0,08)	0,13 (0,10)	0,17 (0,10)	0,15 (0,08)	0,25 (0,11)	0,09	0,13 (0,07)	0,13
<b>Cr2O3</b>	0,31 (0,22)	0,85 (0,25)	0,76 (0,22)	0,55 (0,22)	0,88 (0,31)	0,26 (0,11)	1,40	0,99 (0,11)	-
<b>MgO</b>	15,54 (0,95)	16,84 (0,33)	16,93 (0,65)	16,88 (1,07)	18,32 (0,94)	17,01 (1,30)	18,02	18,25 (0,40)	21,01
<b>Total</b>	98,66 (0,78)	98,86 (0,71)	98,87 (0,69)	98,69 (0,42)	99,05 (0,61)	99,59 (0,69)	100,00	98,58 (0,41)	99,32
<b>Wo %</b>	42,44	44,37	42,68	40,85	41,07	40,75	43,60	41,34	42,74
<b>En %</b>	45,54	49,06	49,24	49,33	51,62	49,98	51,13	51,94	55,38
<b>Fs %</b>	12,02	6,57	8,08	9,82	7,31	9,27	5,27	6,72	1,87
<b>Mg#</b>	79,83	88,50	86,23	83,79	87,96	84,95	90,89	88,86	97,06

**Tableau 5 : Compositions moyennes en éléments majeurs des clinopyroxènes observés. L'écart-type ( $\pm\sigma$ ) est indiqué entre parenthèses, sauf pour les charges C3K et C3F dans lesquelles un seul cristal a pu être analysé. Sont également mentionnées les proportions des pôles wollastonite (Wo), enstatite (En) et ferrosilite (Fs), ainsi que le Mg# ( $= 100 * [Mg] / ([Mg] + [Fe])$ ) du clinopyroxène moyen de chaque charge, suite au calcul de leur formule structurale (en supposant  $FeO = FeO_{tot}$ ).**

Ainsi, les phases cristallines silicatées exprimées au liquidus sont toujours des clinopyroxènes riches en constituant diopside, de taille variable mais presque toujours inférieure à 20  $\mu m$  (Figure 35). Toutefois, un nombre non négligeable de charges ne comportent pas de phases cristallines silicatées, ce qui indique des conditions T-H<sub>2</sub>O au-dessus du liquidus. Il apparaît d'ailleurs dans le Tableau 2 que ces charges sont souvent de composition PhM5, indiquant probablement une température de liquidus légèrement plus basse pour cette composition que pour les deux autres.



**Figure 35 :** Cliché d'un détail de la charge expérimentale C2K en microscopie électronique à balayage, montrant l'habitus géométrique des clinopyroxènes (Cpx) dans le liquide silicaté (Gl). Noter l'absence de zonation chimique marquée dans les clinopyroxènes, témoignant de la stabilité des conditions appliquées lors des expériences et d'une approche satisfaisante de l'équilibre cristal-liquide.

Les phases cristallines exprimées au liquidus incluent également des oxydes pour l'expérience menée dans les conditions les plus oxydantes. Ces oxydes, rares et surtout de très petite taille, étant beaucoup moins abondants en volume que les phases cristallines silicatées, leur fractionnement est plus difficilement discernable. On constate cependant en Figure 14b une baisse significative des teneurs en FeO des verres C5J et C6J. Seules les charges de la gamme très oxydante (Expérience 10) contiennent des oxydes de fer. Une composition représentative de ces oxydes est présentée en Tableau 6 ; elle permet de les identifier comme des magnétites ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ce qui est cohérent avec les conditions rédox de nos expériences à la

pression et à la température considérées (i.e., on se situe toujours en-dessous du tampon Hématite/Magnétite). L'habitus très géométrique de ces cristaux d'oxydes est d'ailleurs typique des magnétites (Figure 36). Seule la charge C6J contient des cristaux de taille suffisante (de l'ordre d'une dizaine de microns) pour permettre d'obtenir des analyses correctes. Les autres charges de l'expérience 10 présentent des magnétites dont le diamètre est généralement compris entre 500nm et 1µm, interdisant toute analyse microsonde qui n'incorpore pas de verre silicaté.

<b>Charge n analyses</b>	<b>C6J 5</b>
<b>K2O pds% (<math>\pm\sigma</math>)</b>	0,02 (0,02)
<b>SiO2</b>	0,14 (0,04)
<b>FeO</b>	84,05 (0,79)
<b>CaO</b>	0,11 (0,06)
<b>Na2O</b>	0,01 (0,03)
<b>TiO2</b>	1,68 (0,05)
<b>Al2O3</b>	3,76 (0,10)
<b>MnO</b>	0,13 (0,09)
<b>Cr2O3</b>	0,48 (0,17)
<b>MgO</b>	2,81 (0,09)
<b>Total</b>	93,20 (0,76)

**Tableau 6 : Composition moyenne des magnétites observées dans la charge C6J. L'écart-type ( $\pm\sigma$ ) est indiqué entre parenthèses. Exceptée cette charge C6J, l'analyse correcte des oxydes s'est révélée impossible dans les autres charges de l'expérience 10 du fait des tailles trop faibles des individus. On se trouve donc dans l'obligation de considérer que cette composition moyenne est représentative de celle des magnétites observées dans les autres charges.**

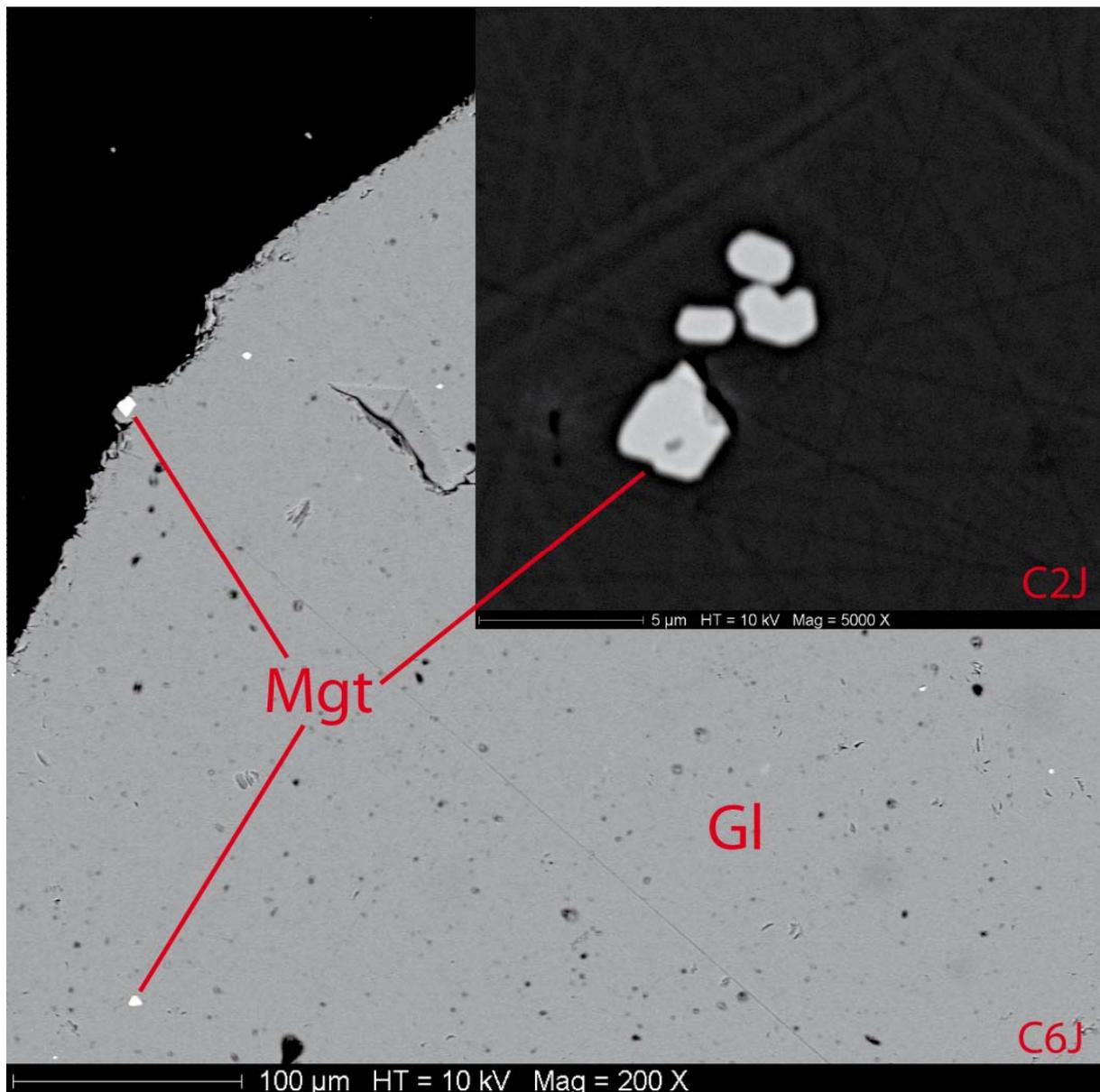


Figure 36 : Clichés des charges expérimentales C2J et C6J en microscopie électronique à balayage montrant l'habitus géométrique des magnétites (Mgt) dans le liquide silicaté (GI).

La Figure 34c, qui montre des pertes substantielles en FeO dans toutes les charges de l'expérience 11 (réductrice) ne constitue pas un exemple de fractionnement de magnétite comme on pourrait le croire, puisque cette expérience en est dépourvue (voir Tableau 2). Il ne s'agit pas non plus d'un fractionnement de Cpx étant donné l'absence d'anomalies négatives en CaO, MgO et TiO<sub>2</sub>. Ces fortes anomalies en fer sont vraisemblablement dues à un départ de fer du liquide silicaté vers l'or métal de la capsule pendant l'expérience. Ce phénomène est classiquement observé lors des expérimentations effectuées dans une atmosphère réductrice, comme c'est le cas de l'expérience 11. Le FeO initialement contenu dans le liquide silicaté se trouve partiellement réduit en fer métal et vient alors s'agglomérer à l'or de la capsule, du fait

du caractère fortement sidérophile de ce dernier. Cette perte en fer est d'ailleurs clairement identifiable grâce au critère  $\Delta\text{FeO}$  du Tableau , dont les valeurs pour l'expérience 11 s'échelonnent de 19 à 32 pds% de perte de fer par le liquide silicaté initial, alors qu'elles atteignent au maximum 9 pds% dans les expériences plus oxydantes. En toute logique, le  $\Delta\text{FeO}$  d'une charge expérimentale doit être nul si le "liquide silicaté 1" initial a évolué indépendamment du container pour aboutir au mélange "liquide silicaté 2 + cristaux" observé. Les quelques valeurs faiblement positives du  $\Delta\text{FeO}$  observées dans l'expérience 10, outre le fait qu'il s'agisse de l'expérience la plus oxydante donc la moins susceptible de subir des pertes en fer, sont certainement liées aux incertitudes des mesures à la microsonde électronique et à celles du calcul des bilans de masse suite à la présence des magnétites.

D'autre part, il a été possible d'observer dans trois charges de l'expérience 10 (la plus oxydante) de minuscules cristaux d'or de forme sphérique (inférieurs à  $1\mu\text{m}$  de diamètre), systématiquement associés à une magnétite (leur taille s'est révélée trop faible pour permettre de les photographier nettement). Cependant, ces "billes" (notées "Au-nuggets", Tableau ) ne sont jamais constituées d'or pur ; elles contiennent toujours une part non négligeable d'oxygène (jusqu'à environ 30 % en nombre d'ions, ce qui représente moins de 4 pds%). Malgré leur forme sphérique, ces billes d'or ne se sont à aucun moment de l'expérience trouvées dans un état liquide, la température de fusion de l'or étant de  $1060^\circ\text{C}$ .

Les produits des expériences avec soufre ajouté sont également constitués en grande partie de verre silicaté trempé. Les compositions des verres résiduels figurent dans le Tableau 7. Une seule charge (C3F) présente une phase silicatée à l'équilibre (Cpx), en faible quantité (Tableau 5).

Les phases non-silicatées exprimées dans toutes les charges sont des sulfures de fer (Figure 37). Tous les sulfures observés dans nos expériences présentent des rapports atomiques Fe/S similaires, voisins de 1, impliquant qu'il s'agit de pyrrhotite, de formule  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  (x étant compris entre 0 et 0.2). Les compositions moyennes de ces pyrrhotites, ainsi que les valeurs de fugacité de soufre  $f\text{S}_2$  correspondantes, sont résumées en Tableau 8. L'oxygène a également été analysé dans nos sulfures de fer. En effet, une pyrrhotite sensu stricto (s.s.) ne contient théoriquement pas d'oxygène, mais selon les conditions de l'expérience elle peut-être associée à l'équilibre avec un liquide sulfuré contenant une part majeure d'oxygène (Figure 39). Les liquides sulfurés immiscibles présents dans les conditions de l'expérience recristallisent pendant la trempe, à la manière de la phase "mss" définie par Mungall et al. (2005). Compte tenu de la méthode d'analyse pour l'oxygène (microsonde électronique, voir

§ III-5-b-2-a-2), on peut considérer que quelques centaines de ppm d'oxygène ne sont pas significatifs, alors que plusieurs milliers de ppm peuvent l'être si l'on est certain de ne pas avoir incorporé de verre silicaté durant l'analyse.

La température de fusion de la pyrrhotite à pression atmosphérique s'élève à 1190°C maximum, pour une teneur en fer comprise entre 61 et 62 pds% (point T sur la Figure 38) (Arnold, 1971 ; Kullerud, 1967 ; Craig & Scott, 1974). Ce point de fusion est en effet variable selon la teneur en fer de la pyrrhotite. Ainsi, dans le système Fe-S et dans les conditions expérimentales, c'est-à-dire à 1000°C, la pyrrhotite peut-être à l'équilibre avec deux liquides de compositions différentes selon sa stoechiométrie : FeS s.s. (~63.5 pds% Fe) à l'équilibre avec un liquide contenant près de 70 pds% Fe, ou  $Fe_{1-x}S$  (~57-58 pds% Fe à 1000°C) associée à un liquide constitué quasiment de soufre pur (respectivement, trait rouge et trait vert en Figure 38).

Etant dans un environnement magmatique silicaté, nous nous trouvons forcément dans le système Fe-S-O (par opposition au système binaire Fe-S). Aussi, Naldrett (1969) montre qu'à 1050°C, pour un  $\log(fO_2)$  autour de -11 et un  $\log(fS_2)$  supérieur à -1 (comme c'est le cas dans nos expériences 5 et 6), le liquide sulfuré associé à la pyrrhotite s.s. contient au minimum 7-8 pds% d'oxygène (Figure 39). Or les compositions moyennes de nos sulfures de fer, pour lesquelles on est certain de ne pas avoir incorporé de verre silicaté pendant l'analyse et dont le total est acceptable (i.e., au moins supérieur à 98 pds%, selon les cas), montrent au maximum quelques milliers de ppm d'oxygène (Tableau 8). On est donc très loin d'une teneur majeure en oxygène, comme la Figure 39 le prévoit pour nos conditions expérimentales, ce qui permet de conclure à l'absence dans nos charges de liquide sulfuré partiellement oxydé associé à la pyrrhotite.

Charge n points analysés	C1E 12	C2E 12	C3E 11	C1F 10	C2F 10	C3F 10
K2O pds% ( $\pm 2\sigma$ )	1,65 (0,19)	1,54 (0,24)	1,66 (0,12)	1,62 (0,16)	1,63 (0,19)	1,63 (0,22)
SiO2	68,31 (2,09)	66,40 (0,78)	66,91 (0,96)	68,42 (0,89)	68,25 (0,71)	68,28 (1,32)
FeO	1,38 (0,81)	3,10 (0,76)	2,07 (0,27)	0,82 (0,21)	0,82 (0,19)	0,75 (0,36)
CaO	5,51 (0,89)	5,43 (0,34)	5,16 (0,34)	5,12 (0,48)	5,13 (0,24)	5,09 (0,35)
Na2O	4,38 (0,44)	4,50 (0,35)	4,58 (0,18)	3,98 (0,31)	4,02 (0,22)	4,17 (0,29)
TiO2	0,56 (0,12)	0,54 (0,14)	0,51 (0,13)	0,57 (0,13)	0,55 (0,13)	0,52 (0,17)
Al2O3	16,78 (0,92)	16,36 (0,48)	16,64 (0,54)	16,76 (0,35)	16,84 (0,54)	16,87 (0,36)
MnO	0,13 (0,12)	0,08 (0,15)	0,14 (0,24)	0,11 (0,17)	0,12 (0,14)	0,14 (0,13)
Cr2O3	0,01 (0,02)	0,04 (0,10)	0,03 (0,07)	0,03 (0,10)	0,04 (0,12)	0,04 (0,07)
MgO	1,31 (1,16)	2,01 (0,48)	2,30 (0,32)	2,57 (0,25)	2,59 (0,17)	2,49 (0,28)
Total (hydraté)	88,66 (1,66)	90,14 (1,12)	90,88 (1,22)	90,80 (1,24)	91,03 (1,32)	91,82 (1,90)

Tableau 7 : Compositions moyennes en éléments majeurs des verres résiduels expérimentaux avec soufre ajouté, normalisées à 100 pds% (i.e., anhydres) et corrigées de la perte en sodium. Les totaux ne sont pas normalisés et se rapportent donc aux verres hydratés. Le double de l'écart-type ( $\pm 2\sigma$ ) est indiqué entre parenthèses.

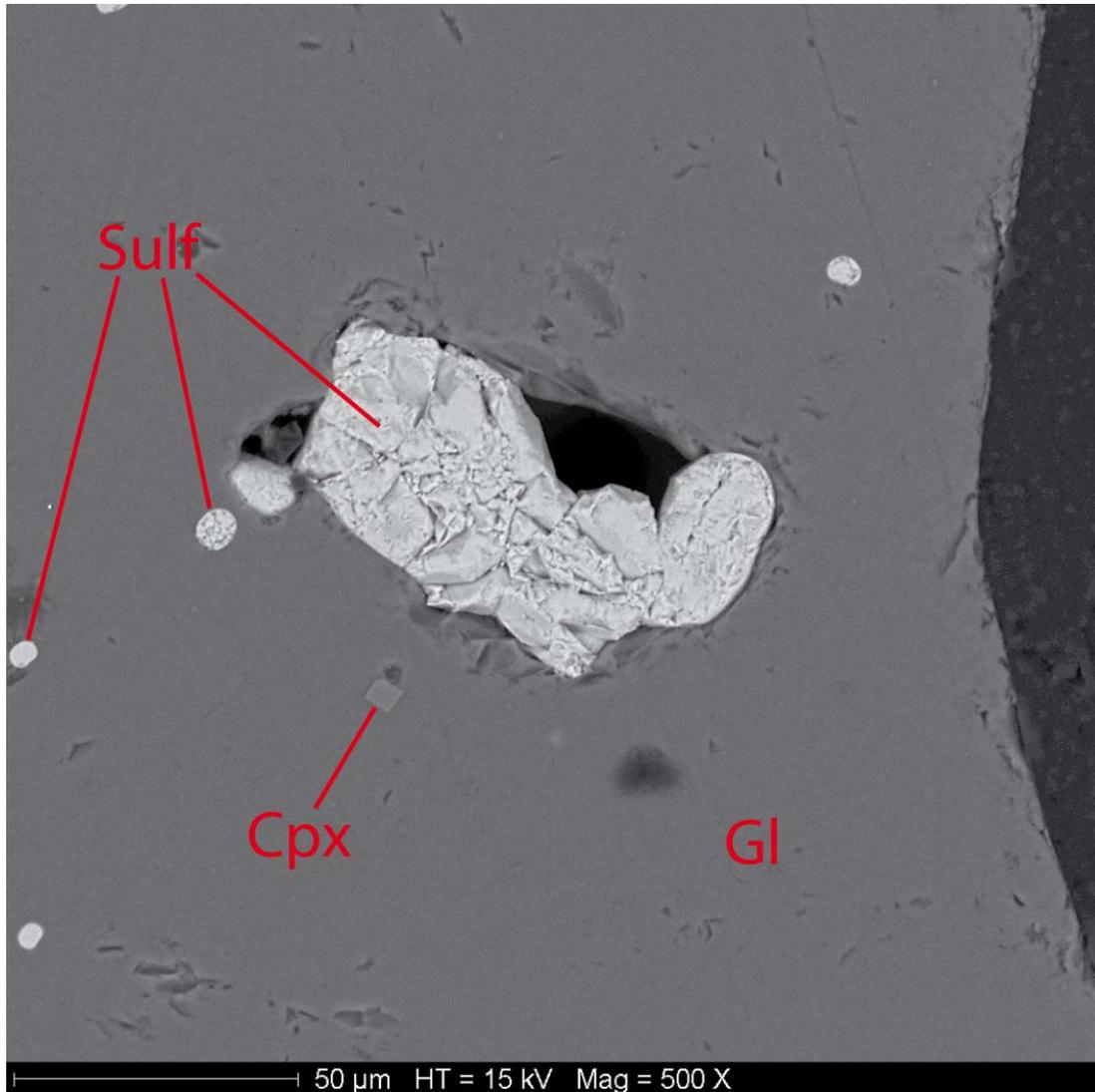


Figure 37 : Cliché d'un détail de la charge expérimentale C3F en microscopie électronique à balayage montrant la variabilité d'habitus des sulfures de fer (Sulf) selon leur taille : globules sphériques quand le diamètre est inférieur à 10 µm environ, amas très irréguliers au-delà. L'impression d'hétérogénéité de

certains d'entre eux est un artéfact lié à la difficulté du polissage de tels cristaux. Cpx : clinopyroxène ; Gl : liquide silicaté.

Charge	C2E	C1F	C2F	C3F
n analyses	5	5	5	5
Fe pds% ( $\pm\sigma$ )	59,67 (0,29)	59,65 (0,51)	60,29 (0,48)	60,18 (0,35)
S	39,37 (0,26)	40,72 (0,60)	40,90 (0,38)	40,73 (0,21)
O	0,04 (0,05)	0,13 (0,18)	0,03 (0,05)	0,05 (0,07)
Total	99,09 (0,37)	100,50 (0,87)	101,22 (0,62)	100,96 (0,27)
NFeS	0,931	0,914	0,917	0,918
XFeS	0,870	0,841	0,846	0,848
Log fS2	1,15	2,03	1,88	1,82

Tableau 8 : Compositions moyennes des sulfures de fer (pyrrhotites) observés dans les charges des expériences avec soufre élémentaire ajouté. L'écart-type ( $\pm\sigma$ ) est indiqué entre parenthèses. Concernant l'expérience 5, seule la charge C2E offre des cristaux de taille suffisante pour des analyses correctes. Les fractions molaires de FeS dans les systèmes FeS-S2 et FeS-S, respectivement NFeS et XFeS, ainsi que la méthode de calcul de la fugacité de soufre fS2 à partir de XFeS, sont tirés de Froese et Gunter (1976).

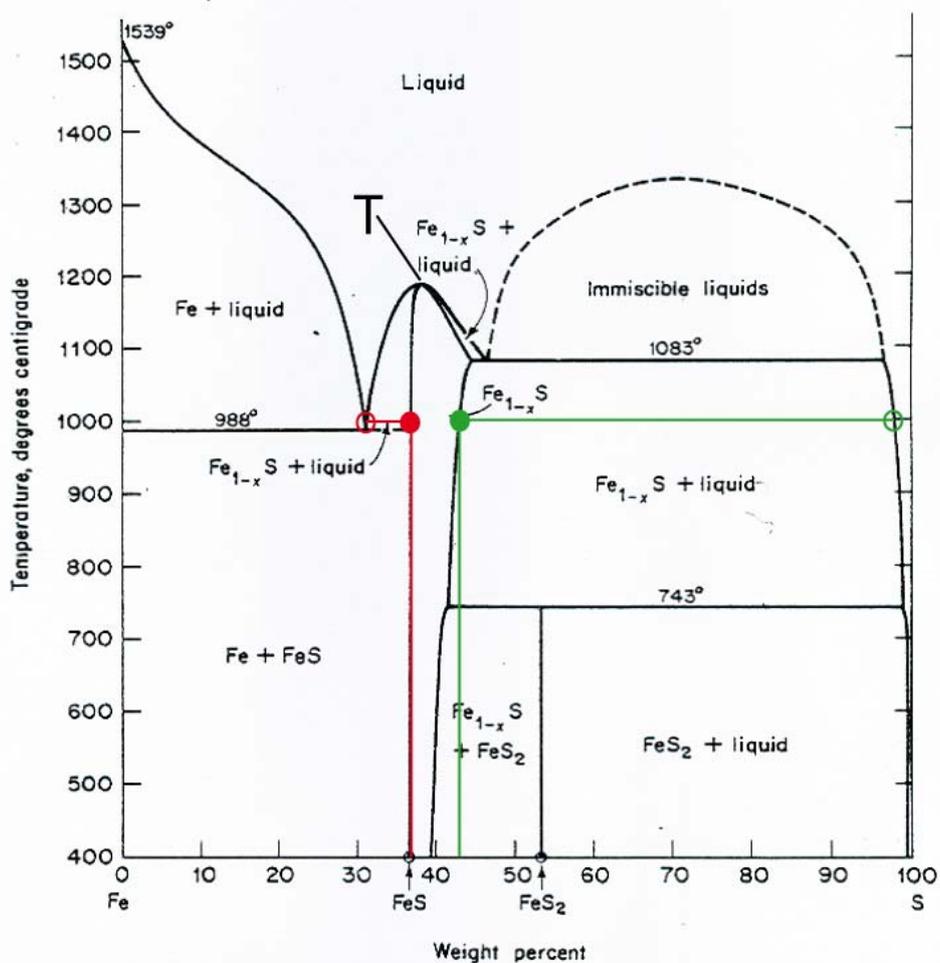


Figure 38 : Diagramme de phases du système Fe-S au-dessus de 400°C. Le point T indique la température maximale de fusion de la pyrrhotite (1190°C). Les traits horizontaux rouge et vert matérialisent les domaines de stabilité des liquides à l'équilibre avec la pyrrhotite à 1000°C (voir texte). Les traits verticaux correspondants donnent la teneur en fer de la pyrrhotite ( $Fe_{1-x}S$ ) associée au dit liquide. Les cercles pleins

symbolisent les pyrrhotites, les cercles vides symbolisent les liquides associés. (modifié d'après Craig and Scott, 1974).

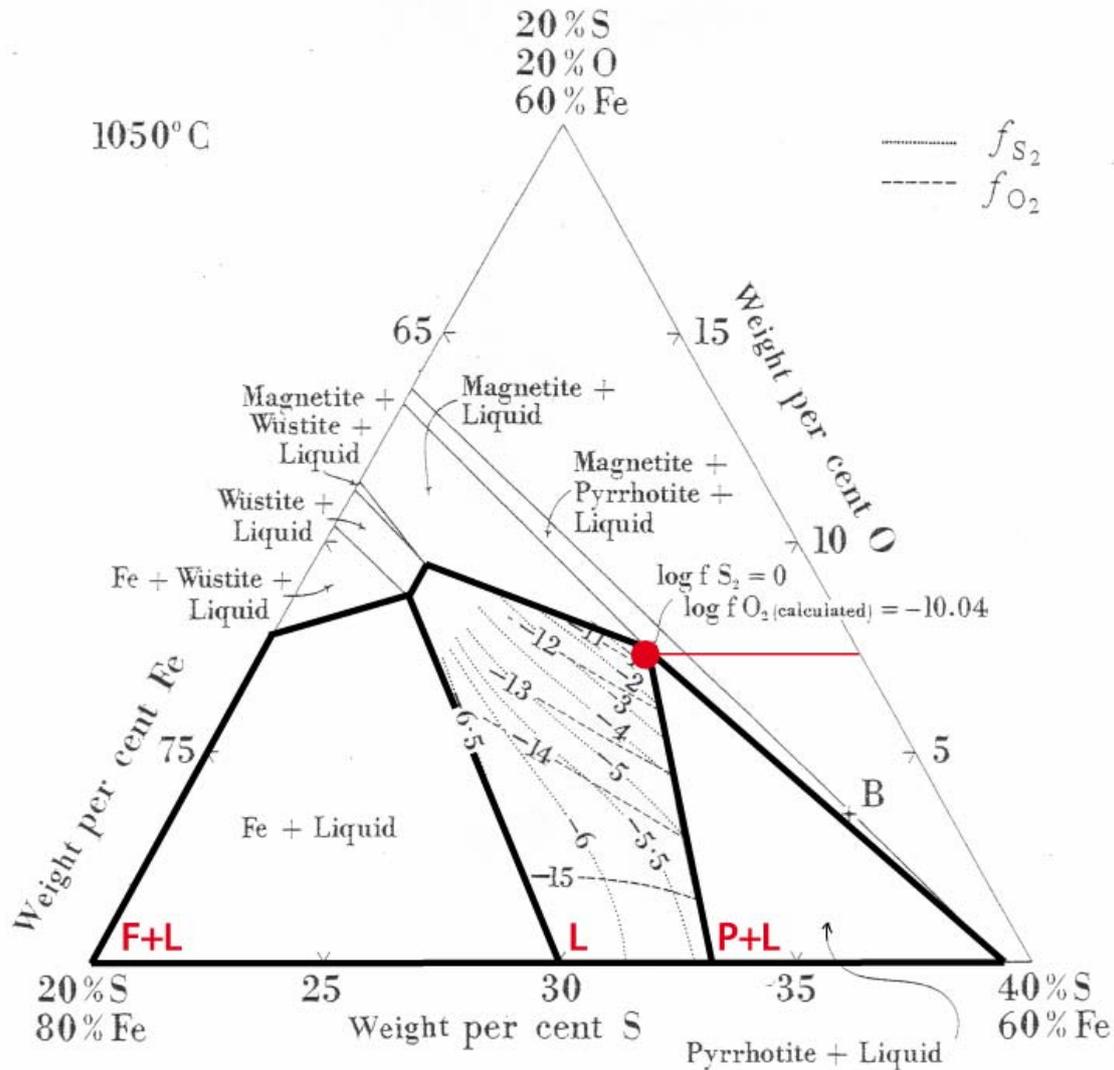


Figure 39 : Diagramme ternaire dans le système Fe-S-O à 1050°C montrant les variations de composition des liquides sulfurés à l'équilibre avec la pyrrhotite s.s. en fonction de la  $f_{O_2}$  et de la  $f_{S_2}$  (Naldrett, 1969). F+L : domaine de stabilité du fer pur associé à un liquide sulfuré ; L : domaine de stabilité du liquide sulfuré seul ; P+L : domaine de stabilité de la pyrrhotite s.s. associée à un liquide sulfuré. Noter que pour un  $\log(f_{O_2})$  de -11 et un  $\log(f_{S_2})$  de -1 (point rouge), la teneur en oxygène du liquide sulfuré est très contrainte (indiquée par le trait rouge).

Dans le Tableau 3, une phase vapeur à l'équilibre est mentionnée pour chaque charge. Une odeur de  $H_2S$  et un dégagement gazeux ont été notés lors de l'ouverture de ces capsules. Toutefois, en dehors de ces observations, nous ne possédons aucune preuve analytique permettant de confirmer la présence de cette phase vapeur. L'addition d'une espèce volatile (ici le soufre) dont la solubilité dans le liquide silicaté est inférieure à celle de l'eau favorise et provoque la formation d'une phase vapeur, même si le liquide associé n'est pas saturé en eau ( $a_{H_2O} < 1$ ). La présence d'une phase vapeur induit un partage de toutes les espèces chimiques

présentes entre les phases liquide et gaz, y compris l'or et le soufre (sous forme S<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S et SO<sub>2</sub>).

### III-6-b) Teneur en eau des verres – Activité d'eau.

Les teneurs en eau des verres sans soufre mesurées par KFT puis corrigées de la cristallinité s'échelonnent de 4.13 à 9.22 pds%. Plus que la teneur en eau brute, l'activité de l'eau est directement utilisable pour la comparaison des états d'hydratation des différents verres. C'est aussi un paramètre pratique pour évaluer l'influence du degré de saturation en eau d'un verre sur la solubilité de l'or.

L'activité d'eau est une grandeur thermodynamique calculée. Le calcul peut conduire à une valeur d'activité d'eau supérieure à l'unité, alors que thermodynamiquement parlant elle n'a de sens qu'entre 0 et 1. Donc quand les calculs ont donné une activité d'eau supérieure à l'unité, c'est-à-dire en cas de saturation en eau, une aH<sub>2</sub>O de 1 a été notée dans le Tableau 2. D'autre part, même si aucune espèce volatile autre que l'eau n'est présente dans le système (comme du soufre par exemple), lorsqu'un verre possède une activité d'eau de 1, cela signifie qu'une phase vapeur aqueuse est présente à l'équilibre ; ainsi cette dernière contient nécessairement de l'or du fait du partage de tous les éléments chimiques présents dans le système entre les phases liquide et vapeur aqueuse.

Toutes les charges (sauf C5J) possèdent une activité d'eau supérieure à 0.65 (Figure 40). Dans le cas de C5J, il s'agit probablement d'une fuite anormale d'eau à la fin de l'expérience, comme cela peut arriver lors de la trempe, puisque cette charge n'est pas plus cristallisée que les autres, bien au contraire ; à noter que plus de 10 pds% d'eau avaient été ajoutés à la poudre silicatée lors de la fabrication de cette capsule, impliquant que si l'eau s'est bien échappée lors de la trempe, une phase vapeur était présente à l'équilibre pendant l'expérience.

Il s'avère qu'assez peu de charges, finalement, sont saturées en eau (6 charges sur 21 montrent une activité d'eau de 1) malgré les quantités importantes d'eau ajoutée, ce qui démontre des solubilités en eau fortes pour les magmas étudiés dans nos conditions expérimentales. La Figure 40 montre qu'il n'y a pas de différence significative de solubilité en eau entre les trois compositions ; les tendances définies par les trois types de liquides silicatés sont clairement confondues (pentes identiques) et elles atteignent la saturation pour une même teneur en eau voisine de 8 pds% (encadrée par les points C1B : 8.28 pds% / aH<sub>2</sub>O=1 et C6K : 7.60 pds% / aH<sub>2</sub>O = 0.96). Cependant cette similitude de solubilité entre les

trois magmas n'est pas vraiment surprenante puisqu'ils sont très proches quant à leur composition en éléments majeurs, et que le calcul de l'activité d'eau est étroitement lié à la composition du liquide silicaté (Burnham et al., 1969). Les fortes solubilités en eau de nos compositions et le fait que les charges saturées en eau ne soient pas très communes peuvent expliquer la rareté de présence dans les verres de bulles de grande taille (typiquement  $> 50\mu\text{m}$  de diamètre). Les expériences ont été menées pendant un temps suffisamment long (autour d'une centaine d'heures) pour permettre une homogénéisation de l'eau au sein du liquide silicaté. En effet, selon l'équation de diffusivité de l'eau dans les liquides de composition haplogranitique de Nowak et Behrens (1997), un fragment de verre silicaté d'une épaisseur de 1mm est hydraté à 4 pds% d'eau, dans des conditions expérimentales de 4 Kbar et  $1000^\circ\text{C}$ , en un peu plus de 13 heures. Or, nous avons utilisé de la poudre de verre silicaté dont les grains ont un diamètre moyen d'environ  $50\mu\text{m}$ , et comme on l'a vu les teneurs en eau de nos charges sont toutes largement supérieures à 4 pds%. Ainsi, puisque la vitesse d'hydratation est inversement proportionnelle à l'épaisseur de verre et directement corrélée à la teneur en eau (Nowak et Behrens, 1997 ; Okumura et Nakashima, 2006), on peut considérer que l'hydratation de nos charges dans les conditions expérimentales a été quasiment instantanée.

Près de la moitié des charges (9 sur 21) présentent une activité d'eau comprise entre 0.8 et  $<1$ , c'est-à-dire proche de la saturation et qui s'accorde avec celles de magmas d'arc naturels en conditions pré-éruptives (e.g., Martel et al., 1998 ; Poussineau, 2005). Nos charges expérimentales couvrent donc une large gamme de taux d'hydratation, depuis la sous-saturation jusqu'à la sursaturation, avec une majorité de verres dont l'état d'hydratation s'accorde à celui des conditions pré-éruptives de nombreux magmas calco-alcalins, comme ceux des Petites Antilles par exemple (e.g., Martel et al., 1998 ; Poussineau, 2005). Si on excepte C5J, on constate une décroissance des teneurs en eau pour chaque composition dans chaque expérience (C8A étant un duplicata de C3A).

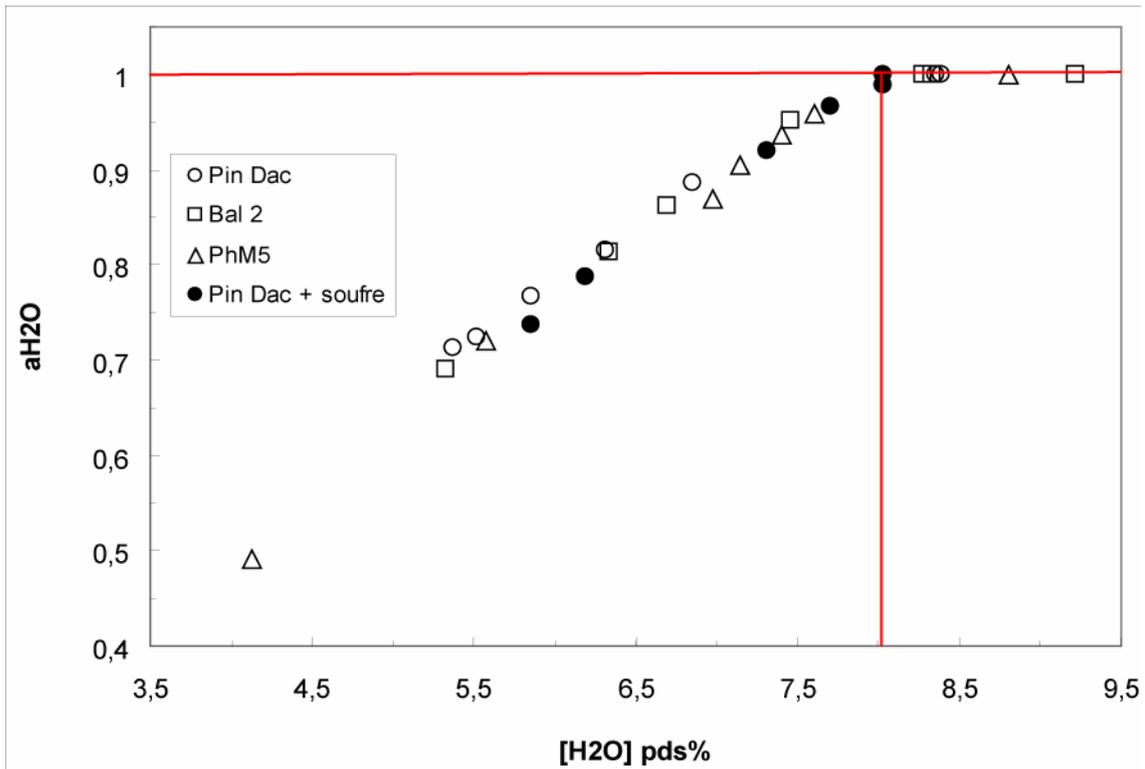


Figure 40 : Activité de l'eau,  $a_{H_2O}$ , en fonction de la teneur en eau des verres  $[H_2O]$ . Le trait rouge horizontal matérialise la saturation en eau (i.e.,  $a_{H_2O} = 1$ ) ; le trait rouge vertical indique que la saturation est atteinte pour une teneur en eau d'environ 8 pds% dans ce type de liquides silicatés.

Les teneurs en eau des charges avec soufre s'échelonnent de 5.86 à 8.03 pds% (Figure 40), cette dernière valeur correspondant d'ailleurs exactement à celle de la solubilité de l'eau pour la composition Pin Dac dans les conditions expérimentales ( $a_{H_2O} = 0.99$  dans C1E et 1 dans C1F). Si on considère ensemble les six charges des expériences 5 et 6, différents taux d'hydratation ( $a_{H_2O} = 0.74$  à 1) ont été obtenus dans les expériences avec soufre ajouté. On peut noter que l'ajout de soufre n'a pas d'effet significatif sur la solubilité en eau de la composition Pin Dac à saturation.

### III-6-c) Fugacité d'oxygène.

Les logarithmes des fugacités d'oxygène de nos verres expérimentaux, qui sont d'ailleurs directement corrélables aux activités d'eau pour une fugacité d'hydrogène ( $f_{H_2}$ ) donnée, s'échelonnent de -11.88 à -7.64, c'est-à-dire de -1.62 à +2.62 relativement au tampon NNO (Tableau 2).

La volonté de départ (§ III-3-d) d'obtenir des données de solubilité d'or sur une large gamme de  $f_{O_2}$ , de manière à reproduire trois types d'environnements particuliers : réducteur, moyennement oxydant et très oxydant, a été globalement satisfaite. Cependant, les

expériences effectuées en milieu oxydant ne sont pas réellement réparties en deux groupes distincts. D'autre part, la gamme de  $fO_2$  de nos expérimentations encadre les fugacités comprises entre NNO-1.3 et NNO+1.5 ; ainsi nos travaux fournissent des données complémentaires de solubilité sur un domaine de  $fO_2$  déjà relativement bien étudié pour d'autres éléments que l'or (Fe, S, Cu, Co, Ni, Ir, Pd,...) (e.g., Gaillard et al., 2001 ; Clemente et al., 2004 ; Lynton et al., 1993).

Les expériences avec soufre ajouté ont été volontairement menées en milieu réducteur. Les fugacités d'oxygène des charges correspondantes apparaissent très homogènes (Tableau 3), allant de -11.52 à -11.23 (NNO-1.26 à NNO-0.97), ce qui se révèle très pratique car les comparaisons entre les différentes charges peuvent s'effectuer à  $fO_2$  sub-constante.

#### III-6-d) Teneur en or des verres.

##### III-6-d-1) Influence de l'activité d'eau.

La Figure 41 présente la répartition des teneurs en or des verres expérimentaux selon leur activité d'eau. On constate clairement, considérant les expériences sans soufre, qu'aucune tendance particulière n'est observable, ni pour une composition donnée, ni pour l'ensemble des compositions. De plus, d'un point de vue quantitatif, aucune composition ne semble montrer de différences de solubilité en or par rapport aux deux autres, dans les conditions expérimentales. Donc l'influence de l'activité d'eau de nos verres, autrement dit leur état d'hydratation, sur leur teneur en or semble nulle quand elle est considérée indépendamment de tout autre paramètre.

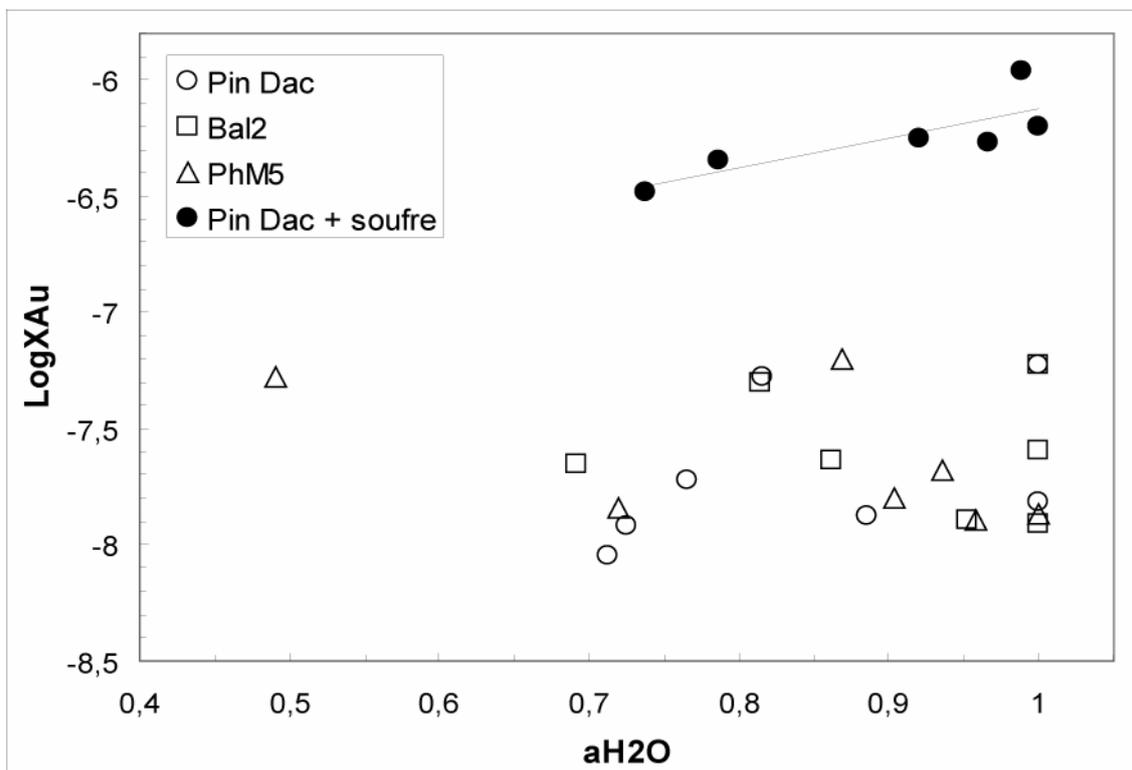


Figure 41 : Solubilité de l'or dans les verres expérimentaux en fonction de l'activité de l'eau,  $a_{H_2O}$ . Les teneurs en or sont exprimées en logarithme de la fraction molaire d'or dans le verre hydraté.

Les teneurs en or des charges avec soufre, beaucoup plus élevées que celles des charges sans soufre, semblent au contraire se corrélent sensiblement à l'activité d'eau des verres (Figure 41).

### III-6-d-2) Influence de la fugacité d'oxygène.

La Figure 42 montre la répartition des teneurs en or des verres expérimentaux selon leur fugacité d'oxygène. Il est important de préciser que la limite de détection de l'or au LA-ICP-MS (voir § III-5-b-4) est variable et différente pour chaque point d'analyse de chaque échantillon (Tableau 9). Ceci dit, même si les concentrations effectivement mesurées sont très faibles, chaque teneur en or considérée dans cette étude peut être tenue pour significative dans la mesure où la limite de détection de chaque point d'analyse est largement inférieure à la concentration en or correspondante. La seule charge pour laquelle on pourrait avoir des doutes quant à sa validité est C2K, qui montre d'ailleurs le verre le plus pauvre en or (33 ppb en moyenne), puisque sa limite de détection maximale (34 ppb) est supérieure à sa teneur moyenne (Tableau 9) ; cependant, la teneur en or mesurée au point correspondant à cette limite de détection maximale est de 44 ppb, c'est-à-dire environ 30% au-dessus donc elle est

jugée significative. D'autre part, le point important est de s'assurer que les différences de teneur en or observées entre les différents verres, aussi faibles soient-elles, sont elles-mêmes significatives. Pour cela, il est utile de considérer l'écart-type ( $\pm\sigma$ ) associé à la teneur moyenne de chaque verre, et plus spécialement le rapport de l'un sur l'autre (Tableau 9). On constate alors que la grande majorité des charges montre un rapport  $\sigma/[Au]_{\text{moy}}$  inférieur ou égal à 10%. Cette remarque implique plusieurs points : 1) l'or est distribué de façon très homogène dans les verres, donc 2) ceci confirme que l'état d'équilibre a été atteint lors des expériences, 3) cela valide une seconde fois la teneur en or mesurée dans chaque verre, et 4) cela permet ainsi de comparer les charges entre elles. Seule l'expérience 11 (réduite et sans soufre) présente des rapports  $\sigma/[Au]_{\text{moy}}$  plus élevés, allant jusqu'à 32% pour C4K. Ceci s'explique aisément par le simple fait que les verres de cette expérience sont les plus pauvres en or de cette étude, ce qui se traduit par un "bruit" plus important sur le spectre d'ablation et augmente l'imprécision de la mesure. Cependant, de tels écarts-type sont tout à fait acceptables compte tenu des limites de détection associées (voir Tableau 9), et permettent donc de considérer raisonnablement que toute comparaison inter-charges est autorisée et significative.

Pour les charges sans soufre, on constate globalement que, plus la  $fO_2$  est forte, plus la teneur en or du verre est élevée. Ainsi, de manière quantitative et en considérant chaque composition, en milieu réducteur Bal2 contient 50 ppb d'or alors qu'en conditions oxydantes (i.e.,  $\log fO_2 > NNO$ ) cette teneur passe de 80 à 236 ppb. De la même façon, PhM5 contient 50-55 ppb d'or à  $NNO-1.35$ , et atteint 240 ppb à  $NNO+2.5$ . L'évolution de Pin Dac est un peu plus chaotique mais elle suit la même logique, avec 33 ppb en milieu réducteur, suivie d'une forte augmentation de cette teneur en or (de 44 à 237 ppb) pour une variation très limitée de la  $fO_2$  (une demie unité log). Cependant, globalement, l'augmentation des teneurs en or sur la totalité de la gamme de  $fO_2$  étudiée (c'est-à-dire sur 4.5 unités log) est inférieure à un ordre de grandeur.

En outre, deux remarques méritent d'être évoquées. Premièrement, le maximum de solubilité en or dans les conditions appliquées (notamment en absence de soufre) est identique ( $\sim 240$  ppb) pour les trois compositions, à  $fO_2$  sub-égale ( $NNO+2.5-2.6$ ). En revanche, l'influence de la  $fO_2$  sur la solubilité de l'or semble différente selon la composition dans la gamme moyennement oxydante. On observe effectivement de façon claire que les teneurs en or des verres Pin Dac sont plus basses que celles des verres PhM5, étant elles-mêmes inférieures à celles de Bal2 à  $fO_2$  comparable. Même en conditions réductrices, les verres du Pinatubo apparaissent significativement plus pauvres en or que ceux des deux autres

compositions. Mais puisque que l'évolution générale est la même quelle que soit la composition (i.e.,  $X_{Au}$  et  $fO_2$  sont corrélées), peut-être faut-il seulement voir dans ces différences quantitatives de solubilité l'expression d'une spéciation particulière de l'or selon les caractéristiques physico-chimiques propres à chaque liquide silicaté.

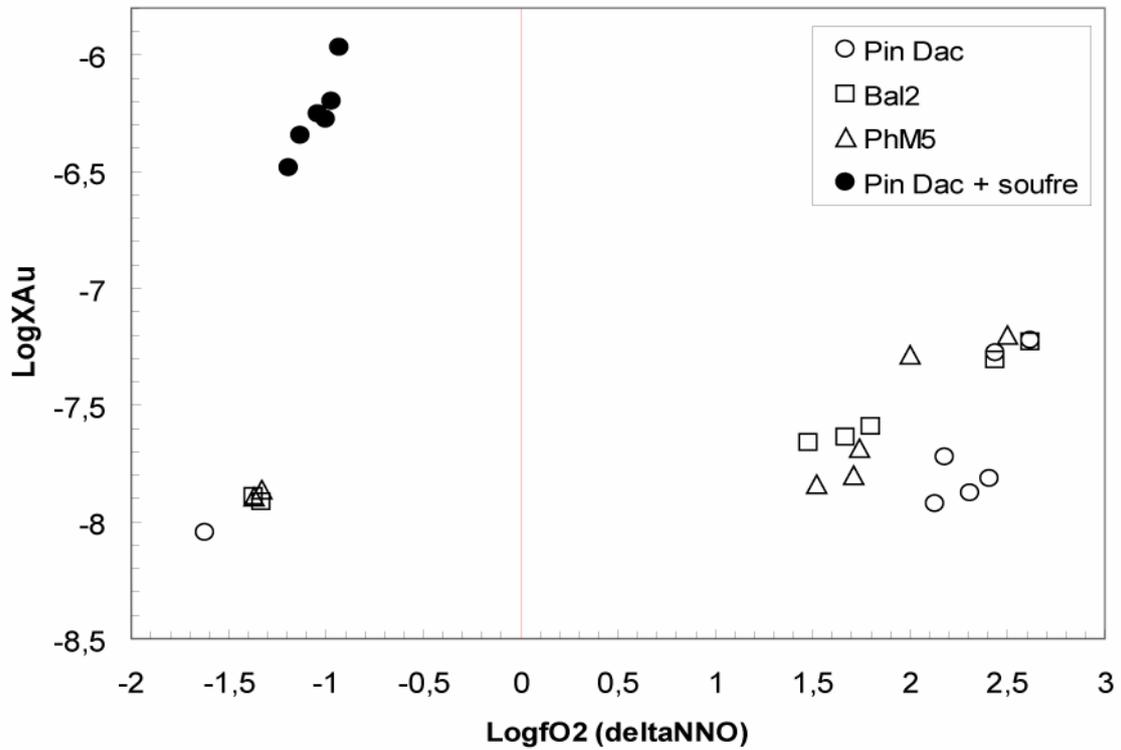


Figure 42 : Solubilité de l'or dans les verres expérimentaux en fonction de la fugacité d'oxygène  $fO_2$ , graduée relativement au tampon NNO (trait vertical rouge).

Charge	[Au]moy	[Au]min - [Au]max	n analyses	écart-type	LODmin - LODmax	écart-type/[Au]moy
Pin Dac	12	11 - 13	4	1	4 - 4	0,08
Bal2	38	30 - 44	5	5	4 - 5	0,13
PhM5	29	25 - 36	4	5	4 - 6	0,17
<b>C1A</b>	61	59 - 63	3	2	3 - 6	0,03
<b>C2A</b>	51	48 - 53	3	2	4 - 7	0,04
<b>C3A</b>	44	33 - 56	3	11	3 - 4	0,25
<b>C8A</b>	70	69 - 71	3	1	4 - 10	0,01
<b>C1B</b>	101	99 - 102	3	1	9 - 12	0,01
<b>C2B</b>	87	79 - 96	3	9	8 - 10	0,10
<b>C3B</b>	80	74 - 86	3	6	5 - 5	0,08
<b>C4B</b>	80	75 - 83	3	4	4 - 8	0,05
<b>C5B</b>	61	58 - 64	3	3	5 - 8	0,05
<b>C6B</b>	53	50 - 58	3	4	4 - 7	0,08
<b>C1J</b>	237	221 - 243	4	10	24 - 27	0,04
<b>C2J</b>	198	181 - 219	3	19	10 - 14	0,10
<b>C3J</b>	236	212 - 255	5	18	27 - 59	0,08
<b>C4J</b>	186	166 - 199	4	15	24 - 33	0,08
<b>C5J</b>	183	174 - 190	3	8	9 - 18	0,04
<b>C6J</b>	240	220 - 267	5	21	13 - 35	0,09
<b>C2K</b>	33	24 - 46	6	9	7 - 34	0,27
<b>C3K</b>	50	45 - 56	4	5	13 - 16	0,10
<b>C4K</b>	50	29 - 65	4	16	8 - 20	0,32
<b>C5K</b>	55	45 - 72	4	12	10 - 17	0,22
<b>C6K</b>	50	34 - 63	5	12	9 - 18	0,24
<b>C1E</b>	4253	3987 - 4359	4	178	8 - 8	0,04
<b>C2E</b>	1686	1461 - 1820	4	156	6 - 8	0,09
<b>C3E</b>	1209	1114 - 1424	6	114	6 - 22	0,09
<b>C1F</b>	2506	2475 - 2552	3	41	5 - 6	0,02
<b>C2F</b>	2147	2090 - 2245	3	85	7 - 21	0,04
<b>C3F</b>	2086	1922 - 2200	6	111	9 - 41	0,05

**Tableau 9 : Récapitulatif des données analytiques sur l'or dans les verres expérimentaux. Toutes les concentrations sont exprimées en ppb. LOD : limite de détection. Les trois premières lignes concernent les roches de départ, donc avant expérience. Attention : une limite de détection minimale (maximale) ne correspond pas forcément à la teneur en or minimale (maximale) de la charge. La limite de détection est fonction essentiellement du temps de comptage entre deux pics du spectre d'ablation.**

Les charges avec soufre montrent des teneurs en or beaucoup plus élevées que celles dépourvues de soufre, allant de 1200 à 4250 ppb, c'est-à-dire de 25 à 85 fois les teneurs en or

des charges sans soufre à  $fO_2$  équivalente, en milieu réducteur. Ainsi, à  $fO_2$  sub-constante ( $\Delta NNO$  varie seulement de -0.93 à -1.19) et pour une même composition, les verres soufrés montrent des fractions molaires d'or augmentant de plus d'une demie unité log.

Pour une visualisation plus claire de l'évolution de la solubilité de l'or avec la fugacité d'oxygène, les données sans soufre ont été reportées sur une échelle élargie et par composition (Figure 43). Un lissage automatique des données a été effectué ; la meilleure régression possible (ici, polynomiale du second degré) a été retenue et l'équation correspondante a été indiquée pour chaque composition. Ce lissage a uniquement pour but de matérialiser l'évolution de la solubilité de l'or avec la  $fO_2$  échantillon par échantillon.

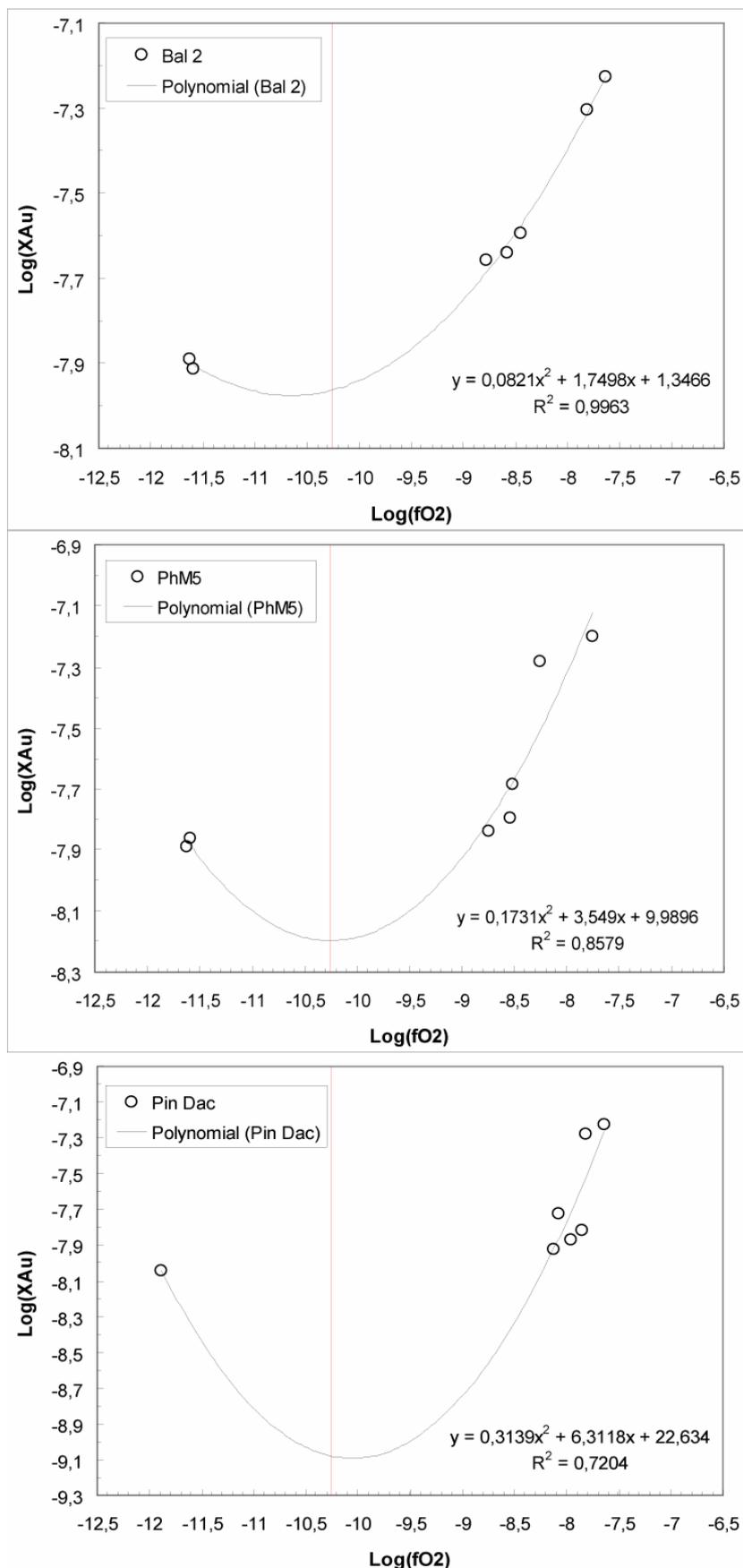


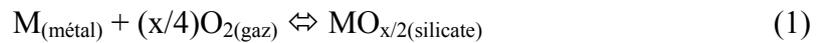
Figure 43 : Solubilité de l'or en fonction de la fugacité d'oxygène dans les verres des expériences sans soufre sur l'ensemble de la gamme de  $f\text{O}_2$  étudiée. Sont indiquées les équations des courbes de régression et le coefficient de détermination  $R^2$  correspondant. La ligne verticale rouge matérialise le tampon NNO.

### III-7) Discussion.

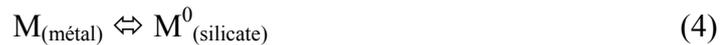
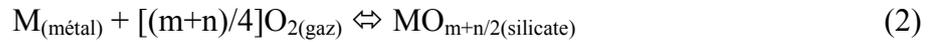
#### III-7-a) Discussion générale.

##### III-7-a-1) Théorie générale du traitement de la solubilité d'un métal.

La mise en solution d'un métal M (dans notre cas, Au) dans un liquide silicaté peut être représenté par l'équation suivante (Azif, 1998) :



dans laquelle  $MO_{x/2}$  représente l'espèce métallique dissoute dans le liquide silicaté. Dans l'équation (1), la valence de l'espèce métallique dissoute est x. La valeur de x n'est pas nécessairement un nombre entier car le mécanisme de dissolution du métal peut mettre en jeu plusieurs espèces dissoutes de valences différentes. Pour chaque espèce, il est possible d'écrire une réaction de dissolution. Par exemple, dans le cas de trois espèces dissoutes :



dans lesquelles  $M^0$ ,  $MO_{m/2}$  et  $MO_{m+n/2}$  correspondent aux espèces métalliques dissoutes respectivement de valence 0, m et m+n. L'équation (4) se réfère au cas possible d'une dissolution du métal sous la forme d'une espèce métallique dans le liquide silicaté.

A partir de l'équation générale (1), on a :

$$\mu_M^{\text{silicate}} = \mu_M^{\text{métal}} + (x/4)\mu_{O_2} \quad (5)$$

et en développant les potentiels chimiques :

$$\mu_M^{\circ \text{silicate}} + RT\text{Log}(a_M^{\text{silicate}}) = \mu_M^{\circ \text{métal}} + RT\text{Log}(a_M^{\text{métal}}) + (x/4)\mu_{O_2}^{\circ} + (x/4)RT\text{Log}(f_{O_2}) \quad (6)$$

puis en réarrangeant, il vient :

$$[\mu_M^{\circ \text{silicate}} - \mu_M^{\circ \text{métal}} - (x/4)\mu_{\text{O}_2}^{\circ}]/RT = \text{Log}(a_M^{\text{métal}}) - \text{Log}(a_M^{\text{silicate}}) + (x/4)\text{Log}(f\text{O}_2) \quad (7)$$

dans l'équation (7), les termes en  $\mu^{\circ}$  correspondent aux potentiels chimiques standards,  $a_M^{\text{silicate}}$  et  $a_M^{\text{métal}}$  représentent respectivement les activités de l'espèce métallique dissoute dans le liquide silicaté et de M dans le métal. Le membre de gauche de l'équation (7) est égal au  $[-\Delta G^{\circ}/RT (= \text{Log}(K))]$  de la réaction (1). A température constante, on peut donc écrire :

$$\text{Log}(K_M) = \text{Log}(a_M^{\text{métal}}) - \text{Log}(a_M^{\text{silicate}}) + (x/4)\text{Log}(f\text{O}_2) \quad (8)$$

$K_M$  représentant la constante de réaction de l'équation (1).

En faisant apparaître les fractions molaires respectivement de l'espèce métallique dissoute ( $X_M^{\text{silicate}}$ ) et de M dans le métal ( $X_M^{\text{métal}}$ ), ainsi que les coefficients d'activité (respectivement  $\gamma_M^{\text{silicate}}$  et  $\gamma_M^{\text{métal}}$ ), on obtient :

$$\text{Log}(K_M) = \text{Log}(X_M^{\text{métal}} \cdot \gamma_M^{\text{métal}}) - \text{Log}(X_M^{\text{silicate}} \cdot \gamma_M^{\text{silicate}}) + (x/4)\text{Log}(f\text{O}_2) \quad (9)$$

L'équation (9) montre que la concentration de l'espèce métallique dissoute ( $X_M^{\text{silicate}}$ ), ou solubilité, est fonction de la fugacité d'oxygène, du  $\Delta G^{\circ}$  de la réaction (1), de la composition du métal et du coefficient d'activité de M dans le métal ainsi que du coefficient d'activité de l'espèce métallique dissoute dans le liquide silicaté. L'équation (9) est l'équation de base qui va servir à l'interprétation des résultats expérimentaux.

### III-7-a-2) Discussion des résultats expérimentaux.

#### III-7-a-2-a) Mécanisme à une seule espèce.

On suppose en premier lieu l'existence d'une seule espèce d'Au dissoute dans le liquide silicaté. L'analyse des données sera donc d'abord basée sur cette hypothèse. Nous disposons de données de solubilité de Au obtenues pour les trois compositions pour différentes  $f\text{O}_2$ . Ces données ont été acquises pour des compositions de métal en or pur, donc l'activité de l'or ainsi que la fraction molaire d'or dans la source métallique sont égales à l'unité. Ainsi, à partir de l'équation (9), on obtient :

$$\text{Log}(X_M^{\text{silicate}}) = (x/4)\text{Log}(fO_2) - \text{Log}(K_M) - \text{Log}(\gamma_M^{\text{silicate}}) \quad (10)$$

Pour une température donnée, la valeur de  $\text{Log}(K_M)$  est constante. Si l'on suppose que  $\text{Log}(\gamma_M^{\text{silicate}})$  est indépendant de la concentration en métal dissous, de la  $fO_2$  et de  $T$  (mais peut cependant varier en fonction de la composition du liquide silicaté), on peut écrire :

$$\text{Log}(X_M^{\text{silicate}}) = B\text{Log}(fO_2) + C \quad (11)$$

dans laquelle :  $B = x/4$  et  $C = -\text{Log}(K_M) - \text{Log}(\gamma_M^{\text{silicate}})$  (12)

On peut remarquer que l'hypothèse selon laquelle  $\text{Log}(\gamma_M^{\text{silicate}})$  est constant avec la concentration en métal dissous revient à supposer que la dissolution du métal suit la loi de Henry dans la gamme de concentration du métal, de  $T$  et de la  $fO_2$  considérée, pour peu qu'on soit effectivement à saturation en ce métal. Il n'existe pas de démonstration directe de cette proposition. Plusieurs études ont fourni des justifications de cette hypothèse dans le cas d'autres métaux : le tungstène W (Ertel et al., 1996), le nickel Ni (Ertel et al., 1997) et l'étain Sn (Linnen et al., 1996). Le bien-fondé de cette hypothèse de travail, somme toute nécessaire, peut cependant être évalué par la façon dont les solubilités mesurées sont reproduites par ce modèle (voir ci-dessous).

L'équation (11) indique que, pour une température donnée, la solubilité du métal suit une relation linéaire avec la  $fO_2$  de pente  $x/4$ . Ainsi, la valence du métal dans le bain silicaté ( $x$ ) peut-elle être déterminée à partir de la pente de la courbe :  $\text{Log}(X_M^{\text{silicate}}) = f[\text{Log}(fO_2)]$ . C'est ce que nous nous proposons de tester d'après nos données expérimentales.

### III-7-a-2-a-1) Régression linéaire restreinte.

A titre de comparaison avec les études antérieures (cf. plus bas), on n'a considéré en Figure 44 que les charges sans soufre conduites en conditions oxydantes (i.e.,  $\Delta NNO > 0$ ). Ces données de solubilité d'or ont été lissées automatiquement, par composition, à l'aide d'une régression linéaire selon le modèle de l'équation (11). Comme on l'a évoqué plus haut, et comme les pentes positives des droites de régression le confirment, la teneur en or des verres augmente avec la fugacité d'oxygène. Les trois droites, relatives aux trois compositions, ne

sont pas parallèles entre elles mais le fait qu'elles soulignent toutes une corrélation entre  $X_{Au}$  et  $fO_2$  implique un mécanisme général de dissolution basé sur une espèce d'or oxydée.

Même si  $Au_2O_3$  est connu pour être un oxyde d'or relativement commun et l'une des espèces les plus stables d'or dissous dans les liquides silicatés (Gmelin, 1992, pp.59-83),  $AuO_{0.5}$  reste classiquement utilisé dans les modélisations thermodynamiques de solubilité de l'or (Jugo et al., 1999). En effet,  $Au^{1+}$  a été désignée comme étant l'espèce stable dans les liquides basaltiques pour un  $\log(fO_2)$  allant de -3 à -7 (c'est-à-dire  $\Delta NNO > 3$ ) entre 1300 et 1480°C (Borisov et Palme, 1996), avec une pente (en échelle logarithmique) pour la solubilité de l'or en fonction de la  $fO_2$  proche de 1/4 (voir Figure 45).

Il apparaît également une influence de la composition du liquide silicaté. Par exemple, la pente calculée à partir des données de PhM5 (= 0.72 ; correspond au paramètre  $B = x/4$  de l'équation 11) est proche de 3/4 donc équivalente à l'espèce  $Au_2O_3$  ; la valence de l'or dans ce cas prendrait la valeur de +3 (Gmelin, 1992). Les verres Bal2, qui offrent la meilleure régression linéaire ( $R^2 = 0.98$ ), montrent une pente de 0.40. Une telle pente correspond à un oxyde d'or de formule  $Au_5O_4$ , ce qui conduit à une valeur de +1.6 pour la valence de l'or. Or on a vu plus haut qu'une valence dont la valeur n'est pas un nombre entier pourrait impliquer que le métal considéré soit dissous sous forme de plusieurs espèces différentes dans le liquide silicaté. De la même façon, celle de Pin Dac (= 1.35) se situe entre 3/2 et 5/4, c'est-à-dire qu'elle pourrait impliquer un mélange des espèces  $AuO_3$  et  $Au_2O_5$  ; de telles valences pour l'or (5+ et 6+) sont pour le moins élevées et n'ont en tout cas jamais été décrites dans la littérature (Borisov et Palme, 1996 ; Jugo et al., 1999). Si on considère maintenant l'ensemble des données sans faire de distinction entre les trois compositions, on obtient une droite de régression de pente 0.37 ( $R^2 = 0.31$ ) (non représentée sur la Figure 44). Cette pente se révèle ainsi très proche de celle des verres Bal2, mais son très faible coefficient de détermination empêche de considérer cette solution comme viable dans le cas général. Quoi qu'il en soit, pour les trois compositions étudiées les pentes sont supérieures à 0.25 (droite-témoin  $y = 1/4x$  représentée en Figure 44, d'après les résultats de Borisov et Palme (1996)) ce qui implique qu'il est nécessaire, dans notre cas, de considérer une dissolution de l'or basée sur des espèces plus oxydées que  $AuO_{0.5}$  (i.e., valence 1+ pour Au).

Concernant la régression de nos données relatives aux verres PhM5, elle s'avère être en accord avec une dissolution de l'or sous forme  $Au_2O_3$  qui, on l'a vu, est connue pour être une espèce stable (Gmelin, 1992).

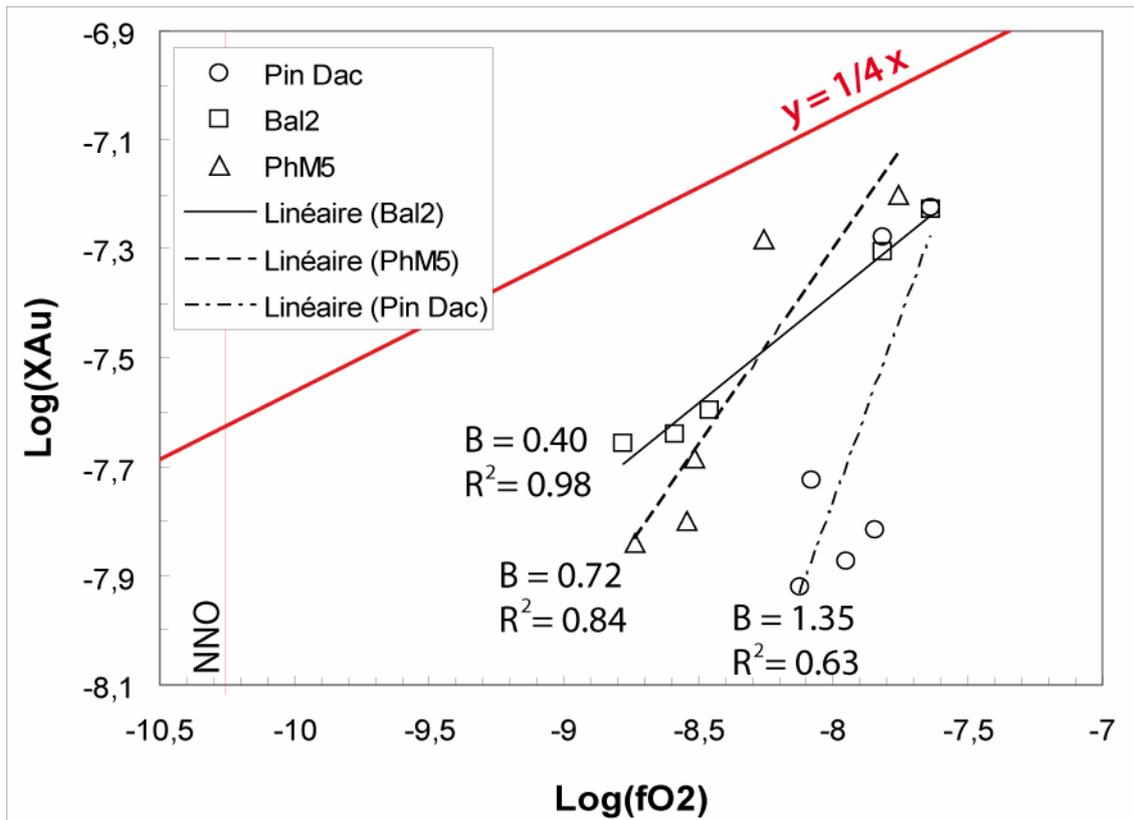


Figure 44 : Solubilité de l'or en fonction de la  $fO_2$  dans les verres des expériences sans soufre de la gamme oxydante. Sont indiquées les pentes des droites de régression linéaire pour chaque composition, ainsi que le coefficient de détermination  $R^2$  correspondant. La droite de pente  $\frac{1}{4}$  est indiquée à titre de comparaison pour un mécanisme de solubilité de l'or contrôlé par l'espèce  $AuO_{0.5}$  (Borisov et Palme, 1996).

La Figure 44 montre donc que nos données expérimentales ne sont pas en bon accord avec la pente de 0.25 déterminée par Borisov et Palme (1996), puisque parmi nos trois compositions la pente la plus faible observée est de 0.40 pour Bal2. Or le coefficient de détermination pour cette composition étant très proche de l'unité (0.98), cette pente peut-être tenue pour significative sur la gamme de  $fO_2$  considérée.

D'autre part, les expériences considérées ici ont été conduites sous des fugacités d'oxygène et à une température plus faibles que celles de Borisov et Palme (1996). Or certains travaux ont montré que la pente de la courbe de solubilité des métaux s'accroît avec la  $fO_2$  en conditions oxydantes (Borisov et al. (1994), à propos du palladium – voir Figure 45), impliquant logiquement que les métaux se dissolvent sous forme d'espèces plus oxydées quand l'environnement devient plus oxydant. Cette conclusion va donc aussi à l'encontre de nos résultats, puisque toutes nos pentes sont supérieures à  $\frac{1}{4}$  alors que le milieu est plus réducteur.

### III-7-a-2-a-2) Régression linéaire étendue.

Comme on a commencé à l'évoquer, dans plusieurs travaux sur la solubilité du palladium et de l'or dans les liquides silicatés, Borisov et Palme (1996) et Borisov et al. (1994) ont mis en évidence qu'au-delà d'une certaine fugacité d'oxygène correspondant à un minimum de solubilité - dont la position est d'ailleurs variable selon la température - la pente de la droite de solubilité de ces métaux avec la  $fO_2$  est très proche de  $\frac{1}{4}$ , impliquant une valence de 1+ (Figure 45). En outre ils ont constaté, et de façon plus claire pour Pd, que cette pente varie légèrement avec la  $fO_2$ , de telle manière qu'elle est légèrement inférieure à  $\frac{1}{4}$  quand  $\log(fO_2) < -7$ , elle est égale à  $\frac{1}{4}$  quand  $-7 < \log(fO_2) < -3$ , et elle est légèrement supérieure à  $\frac{1}{4}$  quand  $\log(fO_2) > -3$ . Devant ces observations, ils ont décidé de diviser la gamme de  $fO_2$  en trois zones, selon les changements de pente (Figure 45b), mais sans être capables de fournir d'explications solides à ces évolutions brutales de modalités de dissolution.

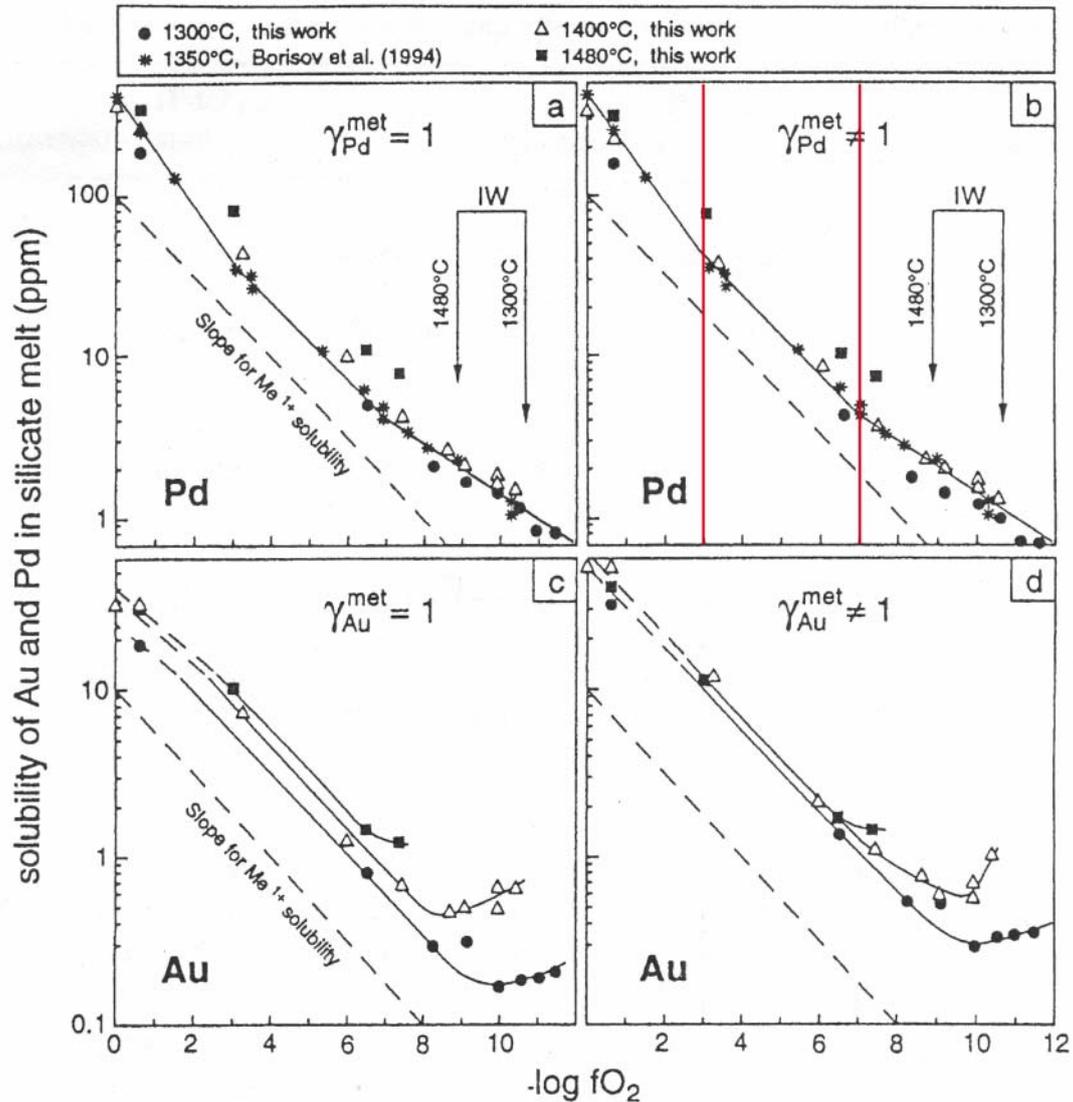


Figure 45 : Résultats expérimentaux des solubilités de Au et Pd en fonction de la fugacité d'oxygène, à trois températures différentes, dans des liquides silicatés de composition eutectique anorthite-diopside (Borisov et Palme, 1996). En a et c les solubilités sont calculées en supposant que l'alliage PdAu se comporte comme une solution solide (= les concentrations sont divisées par les fractions molaires des métaux dans l'alliage); en b et d les solubilités sont calculées en divisant les concentrations par les activités des métaux dans l'alliage. Des données expérimentales utilisant du Pd pur à 1350°C sont montrées pour comparaison (Borisov et al., 1994). Les traits rouges verticaux en b ont été ajoutés pour matérialiser les séparations entre les trois gammes distinctes de  $fO_2$  définies par ces auteurs pour expliciter les variations des pentes de solubilité.

Puisque la fugacité d'oxygène est le seul paramètre responsable des variations observées de la solubilité de l'or dans nos verres dans les conditions expérimentales, nous avons jugé arbitraire la subdivision en différents segments de  $fO_2$  des courbes de solubilité de Au et Pd telle que l'ont réalisée Borisov et ses collaborateurs, et confortés par les valeurs médiocres des coefficients de détermination des régressions linéaires restreintes des compositions PhM5 et Pin Dac (Figure 44), nous avons décidé de considérer les courbes de

solubilité sur l'ensemble de la gamme de  $fO_2$  étudiée, c'est-à-dire en incluant les expériences réduites.

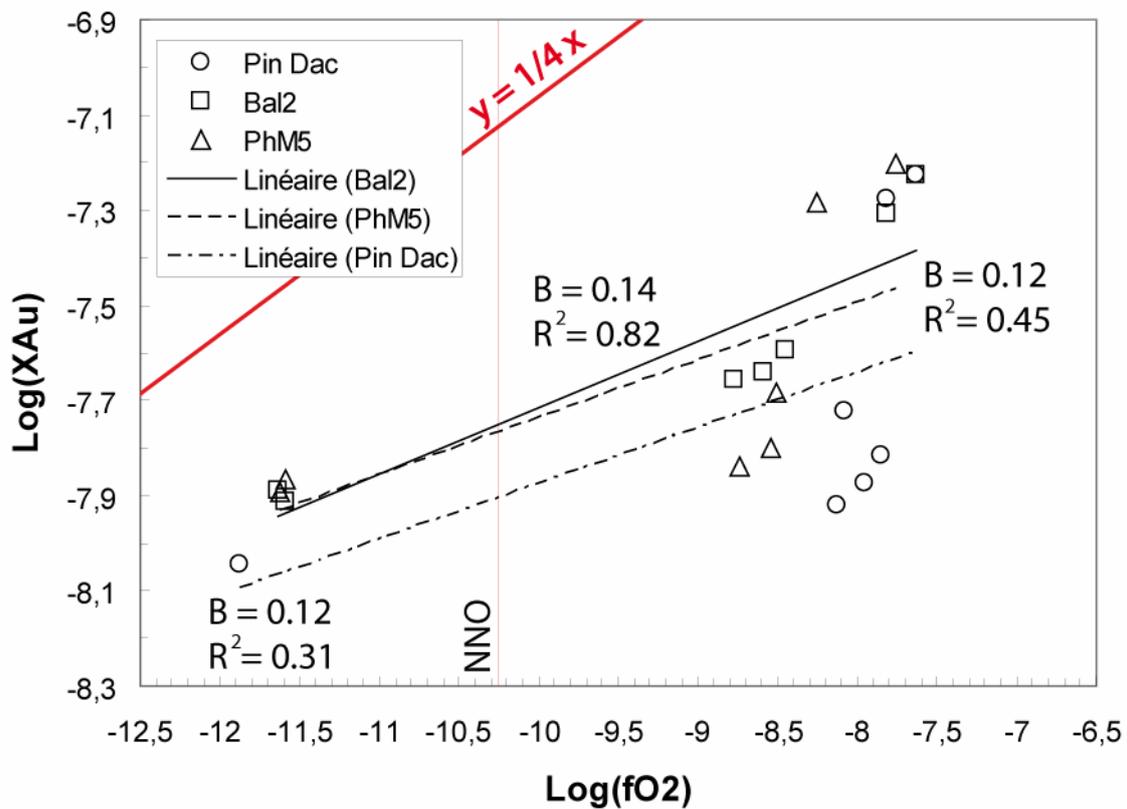


Figure 46 : Solubilité de l'or en fonction de la fugacité d'oxygène dans les verres des expériences sans soufre sur l'ensemble de la gamme de  $fO_2$  étudiée. Sont indiquées les pentes des droites de régression linéaire pour chaque composition, ainsi que les coefficients de détermination correspondants. La droite de pente  $\frac{1}{4}$  est indiquée à titre de comparaison pour un mécanisme de solubilité de l'or contrôlé par l'espèce  $AuO_{0,5}$  (Borisov et Palme, 1996).

La Figure 46 montre clairement que les régressions linéaires de nos données sur l'ensemble de la gamme de  $fO_2$  étudiée sont nettement moins performantes que celles obtenues sur la gamme exclusivement oxydante. Ceci est confirmé par les valeurs très basses des coefficients de détermination. Les trois droites de régression sont sub-parallèles entre elles, suggérant l'intervention d'une espèce d'or identique pour les trois compositions. En outre, elles fournissent une pente moyenne moins forte que celle proposée par Borisov et Palme (1996), proche de  $\frac{1}{8}$ , conduisant à l'espèce  $Au_4O$ . Une valence de +0.5 pour l'or n'est pas aberrante si l'on considère une dissolution du métal sous les formes  $Au^0$  et  $Au^{1+}$  en quantités équivalentes. Cependant, les très mauvaises corrélations de la Figure 46 nous incitent à considérer un autre type de régression pour nos données.

### III-7-a-2-a-3) Cas des données avec soufre.

On a vu que les quelques données expérimentales avec soufre dont on dispose dans cette étude, en conditions réductrices uniquement, montrent des solubilités d'or beaucoup plus élevées, de 25 à 85 fois celles observées à  $fO_2$  équivalente dans les expériences sans soufre ajouté. Ce constat suggère évidemment un rôle primordial du soufre dans l'incorporation de l'or au liquide silicaté, qui fera l'objet du chapitre suivant. Toutefois, il est intéressant d'étendre la présente analyse aux données de solubilité obtenues avec soufre, ne serait-ce qu'à titre de comparaison avec les données obtenues sans soufre ajouté.

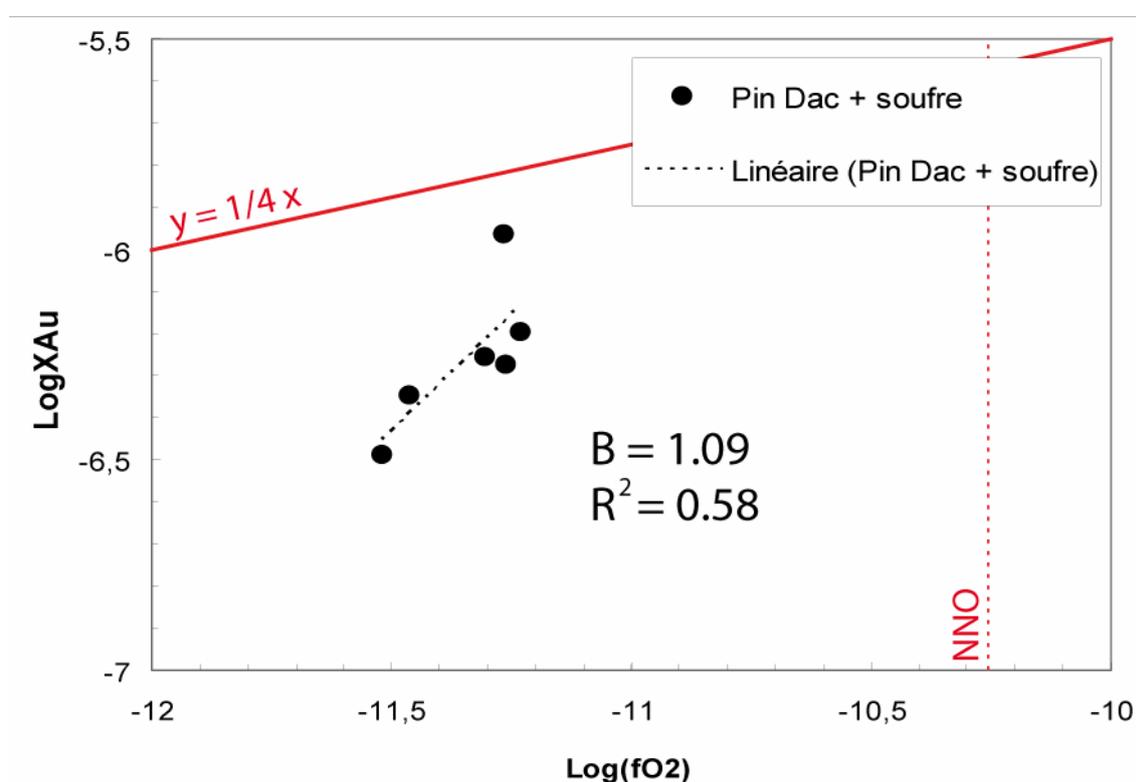


Figure 47 : Solubilité de l'or dans le liquide silicaté de composition Pin Dac en présence de soufre en fonction de la fugacité d'oxygène. B et R<sup>2</sup> sont respectivement la pente et le coefficient de détermination de la régression linéaire des données expérimentales. La droite de pente 1/4 est indiquée à titre de comparaison pour un mécanisme de solubilité de l'or contrôlé par l'espèce AuO<sub>0.5</sub> (Borisov et Palme, 1996).

La Figure 47 présente un lissage de nos données expérimentales avec soufre en conditions réductrices, du même type que celui effectué par régression linéaire restreinte de nos données sans soufre en conditions oxydantes (voir § III-7-a-2-a-1). La pente positive de la droite de régression ainsi obtenue suggérerait que les teneurs en or dans le liquide silicaté soufré augmentent avec la  $fO_2$ , ce qui irait dans le sens d'un mécanisme réactionnel de

dissolution basé en partie sur une espèce d'or oxydée (en référence aux équations (1) à (4) développées au § III-7-a-1).

Le coefficient de détermination est moyen, et la pente observée est proche de l'unité, c'est-à-dire quatre fois plus forte que la pente-témoin de Borisov et Palme (1996) ; ceci impliquerait, si l'on se trouvait dans le cas d'un mode de dissolution de l'or indépendant de la présence de soufre dans le liquide silicaté, que l'espèce d'or dissoute possède une valence quatre fois plus élevée, c'est à dire 4+ (i.e., AuO<sub>2</sub>).

Ce résultat représente une information intéressante. Toutefois, il importe de la considérer avec beaucoup de recul et de la replacer dans un contexte plus global avant d'en tirer des conclusions, car 1) il s'agit d'expériences avec soufre ajouté pour lesquelles on a vu que cet élément semble avoir, sinon un rôle majeur, du moins une influence supérieure à celle de l'oxygène dans la solubilité de l'or, 2) la gamme de fO<sub>2</sub> représentée par les données expérimentales de la Figure 47 est trop restreinte pour être extrapolée de manière plus globale et ne permet donc pas de restituer le comportement général de l'or en milieu naturel, 3) compte tenu des valences relativement faibles des espèces d'or stables observées dans des conditions beaucoup plus oxydantes que les nôtres (Gmelin, 1992 ; Borisov et Palme, 1996 ; Jugo et al., 1999), l'espèce AuO<sub>2</sub> – qui, au demeurant, ne représente en aucun cas la réalité des processus mis en jeu - semble trop oxydée pour être viable sous une fO<sub>2</sub> inférieure à NNO-1.

### III-7-a-2-b) Mécanisme à plusieurs espèces.

Les tentatives précédentes de régression linéaire des données sans soufre nous ont suggéré que dans la plupart des cas l'or semble être dissout dans le liquide silicaté sous la forme de plusieurs espèces oxydées. Or, dans ce cas de figure, il n'est pas possible d'ajuster les données de façon linéaire, selon la simple équation (11). Il s'avère donc nécessaire d'effectuer une analyse plus sophistiquée des données de solubilité que nous avons à notre disposition.

#### III-7-a-2-b-1) Calcul de la spéciation.

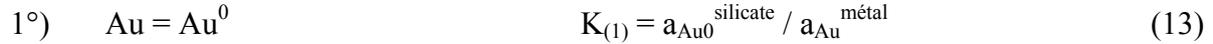
Nous avons effectué une analyse plus sophistiquée des données sur Au acquises dans les conditions expérimentales à l'aide d'ajustements à plusieurs espèces. Il est important de souligner que les différentes espèces considérées dans ces ajustements n'ont pas de

signification réelle Toutefois, les résultats de ces modélisations peuvent fournir des hypothèses de travail sur les différentes espèces d'or dissoutes susceptibles d'être testées à l'aide de méthodes spectroscopiques adaptées.

Puisqu'on considère que le coefficient d'activité de l'or dans le liquide silicaté ( $\gamma_M^{\text{silicate}}$ ) peut varier avec la composition dudit liquide (§ III-8-a-2-a), on a calculé la spéciation de l'or dissous pour chaque composition indépendamment les unes des autres.

### III-7-a-2-b-2) Cas de Bal2.

Pour l'ajustement des données de solubilité de Au dans le liquide Bal2, il a été nécessaire de considérer trois espèces métalliques dissoutes de valences différentes :  $\text{Au}^0$ ,  $\text{Au}^{1+}$  et  $\text{Au}^{3+}$ . En effet, après de nombreux essais, les ajustements avec un nombre d'espèces différents (2 ou 4) ou avec des espèces de valence autre que celles-ci ont donné des résultats de qualité moindre. Les trois équations de dissolution de Au correspondant aux trois espèces considérées sont les suivantes, X,  $\gamma$  et a ayant les mêmes significations que dans le traitement théorique général (§ III-8-a-1) :



D'après les équations (11) et (13) à (15), on obtient pour chaque espèce dissoute :

$$C_{(1)} = \text{Log}(X_{\text{Au}0}^{\text{silicate}}) \quad (16)$$

$$C_{(2)} = \text{Log}(X_{\text{AuO}0.5}^{\text{silicate}}) - \frac{1}{4} \text{Log}(f_{\text{O}_2}) \quad (17)$$

$$C_{(3)} = \text{Log}(X_{\text{AuO}1.5}^{\text{silicate}}) - \frac{3}{4} \text{Log}(f_{\text{O}_2}) \quad (18)$$

En reprenant l'hypothèse émise au § III-8-a-2-a selon laquelle les  $\text{Log}(\gamma_{\text{MOx}/2}^{\text{silicate}})$  sont constants pour une espèce dissoute et une composition de liquide données, et d'après l'équation (12), il vient :

$$C_{(1)} = - \text{Log}(K_{(1)}) - \text{Log}(\gamma_{\text{Au}0}^{\text{silicate}}) \quad (19)$$

$$C_{(2)} = - \text{Log}(K_{(2)}) - \text{Log}(\gamma_{\text{AuO}0.5}^{\text{silicate}}) \quad (20)$$

$$C_{(3)} = - \text{Log}(K_{(3)}) - \text{Log}(\gamma_{\text{AuO}1.5}^{\text{silicate}}) \quad (21)$$

La solubilité de Au mesurée ( $X_{\text{Au}}^{\text{silicate}}$ ) est constituée de la somme de toutes les espèces dissoutes présentes dans le bain silicaté. Ainsi :

$$X_{\text{Au}}^{\text{silicate}} = X_{\text{Au}0}^{\text{silicate}} + X_{\text{Au}0.5}^{\text{silicate}} + X_{\text{Au}1.5}^{\text{silicate}} \quad (22)$$

En remplaçant les fractions molaires par leur valeur respective dans les équations (16) à (18), on obtient :

$$X_{\text{Au}}^{\text{silicate}} = 10^{C(1)} + 10^{[C(2) + 1/4 \text{Log}(f\text{O}_2)]} + 10^{[C(3) + 3/4 \text{Log}(f\text{O}_2)]} \quad (23)$$

qui peut aussi s'écrire sous la forme :

$$X_{\text{Au}}^{\text{silicate}} = 10^{C(1)} + 10^{C(2)} * 10^{[1/4 \text{Log}(f\text{O}_2)]} + 10^{C(3)} * 10^{[3/4 \text{Log}(f\text{O}_2)]} \quad (24)$$

L'équation (24) est celle qui nous a servi à ajuster nos données expérimentales de solubilité de Au. Nous l'avons ramenée à une forme linéaire en posant :  $a = 10^{C(1)}$ ,  $b = 10^{C(2)}$  et  $c = 10^{C(3)}$ , et ces trois constantes ont été déterminées par régression linéaire multiple à partir de nos  $n$  mesures de solubilité obtenues sous différentes  $f\text{O}_2$ . L'estimation de ces constantes est obtenue grâce à un calcul matriciel permettant de minimiser l'écart entre les  $X_{\text{Au}}^{\text{silicate}}$  mesurées et calculées (Albarède, 1995). Connaissant les constantes de régression ainsi que les valeurs de solubilité calculées pour chaque  $f\text{O}_2$ , il est possible d'estimer l'abondance de chacune des espèces considérées (et donc leur proportions respectives) à partir des équations (16) à (18).

Les résultats de la modélisation pour la composition Bal2 sont représentés en Figure 48. La Figure 48a présente le meilleur ajustement possible entre les données expérimentales de solubilité et le modèle calculé à partir de trois espèces d'or dissoutes de valences 0, 1+ et 3+. On constate que la correspondance est quasiment parfaite, les équations de la courbe de lissage des données (Figure 43) et de la courbe du modèle calculé étant très proches et les coefficients de détermination voisins de l'unité. Cette concordance justifie l'hypothèse de départ selon laquelle  $\text{Log}(\gamma_{\text{M}}^{\text{silicate}})$  suit la loi de Henry et reste donc constant quand la concentration en métal dissous varie. La Figure 48b indique l'évolution des proportions de chacune des trois espèces dissoutes en fonction de la  $f\text{O}_2$ . On remarque que l'espèce neutre

(Au<sup>0</sup>) et l'espèce la plus oxydée (Au<sup>3+</sup>) évoluent de façon symétrique l'une par rapport à l'autre avec la fO<sub>2</sub>, la première diminuant drastiquement en proportion au profit de la seconde quand les conditions deviennent plus oxydantes. L'espèce Au<sup>0</sup> constitue encore 50% de l'or dissous jusqu'à des valeurs de Log(fO<sub>2</sub>) situées aux alentours de -8.6, c'est-à-dire NNO+1.5 environ. La proportion de l'espèce Au<sup>1+</sup>, quant à elle, augmente très doucement avec la fO<sub>2</sub> jusqu'à cette valeur de NNO+1.5, puis diminue aussi lentement quand le milieu devient très oxydant. A noter qu'en conditions réductrices l'espèce Au<sup>3+</sup> est logiquement inexistante, alors que Au<sup>1+</sup> n'est présente qu'à hauteur de 5%.

Les résultats de cette modélisation suggèrent qu'en conditions réductrices (et en absence de soufre) l'or se dissout principalement indépendamment de l'oxygène - ou de tout autre ion - puisque l'espèce largement dominante est électriquement neutre.

En outre, le fait qu'en conditions oxydantes les espèces dominantes soient AuO<sub>0.5</sub> et Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est satisfaisant puisqu'on a vu (§ III-8-a-2-a-1) que ces espèces sont reconnues pour être stables dans les liquides silicatés dans les conditions magmatiques (Gmelin, 1992 ; Borisov et Palme, 1996) et utilisées dans les quelques modélisations thermodynamiques présentes dans la littérature (Jugo et al., 1999).

D'autre part, on peut noter que la courbe calculée en Figure 48Figurea montre un minimum de solubilité pour une fugacité d'oxygène comprise entre -10 et -11 (-0.75 < ΔNNO < +0.25). Ce minimum de solubilité centré sur une fO<sub>2</sub> aux environs du tampon NNO a été constaté dans plusieurs études antérieures, non seulement à propos de métaux précieux (PGE – Platinum Group Elements) (Borisov et Palme, 1996) mais également concernant des éléments volatils, notamment le soufre (Scaillet et Pichavant, 2003 ; Clemente et al., 2004 ; Scaillet et MacDonald, 2006). En outre ce minimum de solubilité, qui correspond à une modification du mode de dissolution de l'or selon les espèces mises en jeu, peut être rapprochée du changement de spéciation du fer (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>) dans les liquides silicatés qui s'opère également autour de NNO (Gaillard et al., 2001).

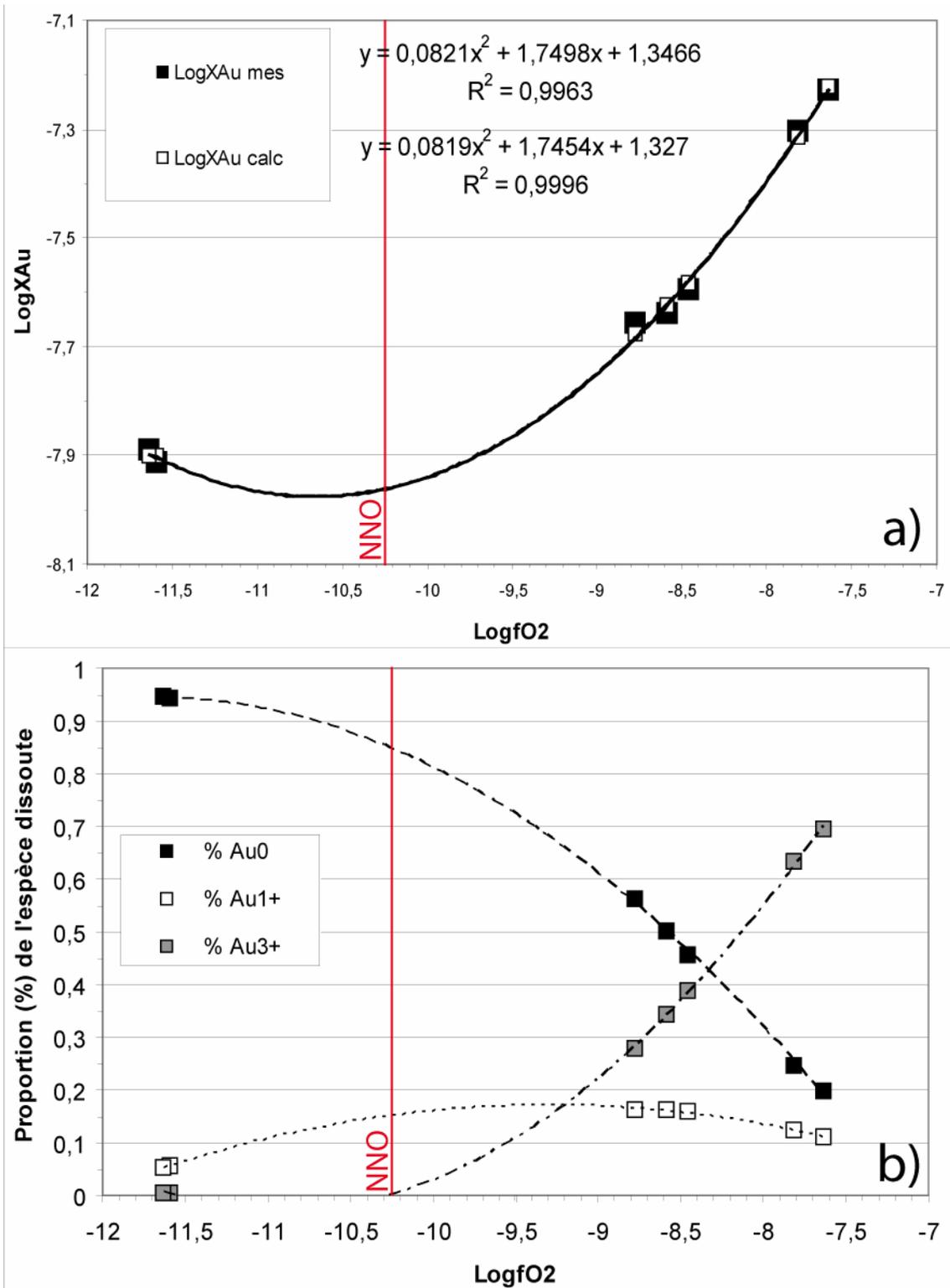


Figure 48 : Modélisation de la solubilité de Au dans le liquide de composition Bal2 dans les conditions expérimentales en fonction de la fugacité d'oxygène. a) Ajustement du modèle avec les espèces Au<sub>0</sub>, Au<sub>1+</sub> et Au<sub>3+</sub> ; b) Evolution des proportions des différentes espèces d'or dissoutes selon la fO<sub>2</sub>.

La Figure 49 compare les valeurs de solubilité d'or mesurées dans les liquides silicatés Bal2 avec celles calculées selon le modèle à trois espèces dissoutes. On constate que les points s'alignent exactement sur la droite 1:1 ( $y = x$ ). Pour comparaison, les deux meilleurs

modèles à deux espèces dissoutes ( $\text{Au}^0/\text{Au}^{1+}$  et  $\text{Au}^0/\text{Au}^{2+}$ ) qui ont pu être testés sont indiqués. Le second s'avère également très bon, mais globalement ces deux modèles ont tendance à sous-estimer la solubilité de l'or en conditions réductrices, et à la surestimer en conditions moyennement oxydantes par rapport aux données expérimentales. Ceci dit, la qualité de ces ajustements alternatifs montre l'importance de relativiser celle du modèle à trois espèces.

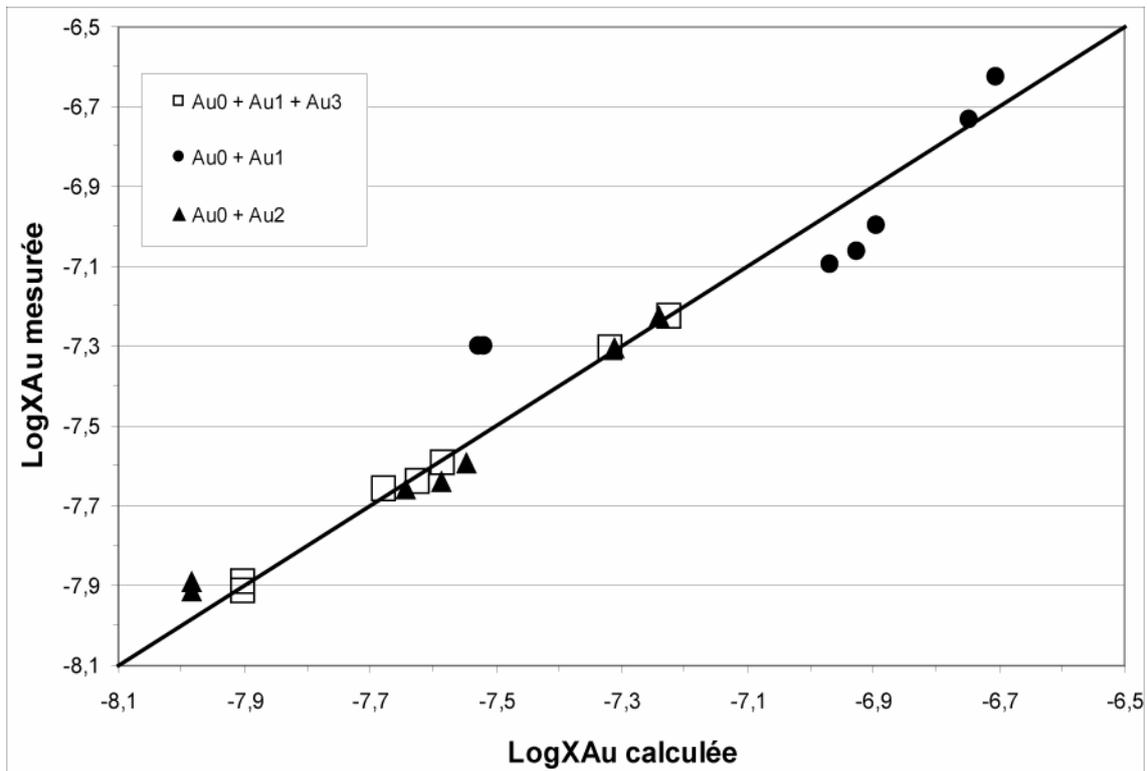


Figure 49 : Comparaisons entre les valeurs de solubilité de Au mesurées et celles calculées avec le modèle à trois espèces dissoutes. Les deux meilleurs modèles à deux espèces dissoutes sont également mentionnés à titre de comparaison.

### III-7-a-2-b-3) Cas de PhM5.

L'ajustement des données de solubilité de Au dans le liquide PhM5 apparaît moins clair que celui du cas précédent. En effet on a pu mettre en évidence, après de multiples essais, trois systèmes de solutions offrant une qualité similaire, bien qu'assez moyenne, du meilleur ajustement possible des données expérimentales. Ces trois systèmes sont représentés par le couple d'espèces métalliques  $\text{Au}^0/\text{Au}^{4+}$  et les trios  $\text{Au}^0/\text{Au}^{1+}/\text{Au}^{4+}$  et  $\text{Au}^0/\text{Au}^{2+}/\text{Au}^{4+}$ . Les calculs de spéciation ont été menés selon la méthode développée dans le paragraphe III-7-a-2-b. On a choisi de montrer en Figure 50 le cas de l'ajustement à deux espèces de valences différentes  $\text{Au}^0/\text{Au}^{4+}$ .

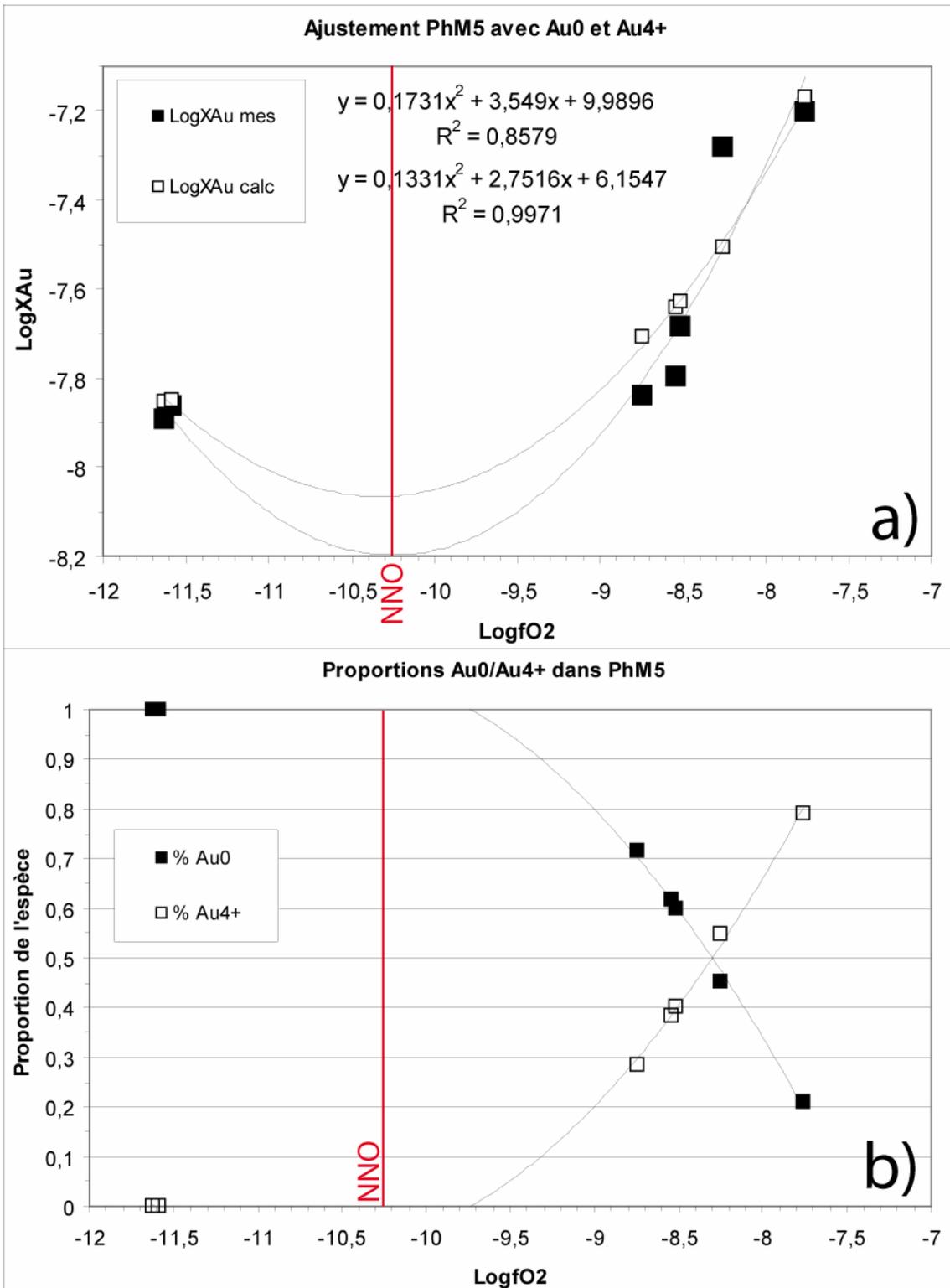


Figure 50 : Modélisation de la solubilité de Au dans le liquide de composition PhM5 dans les conditions expérimentales en fonction de la fugacité d'oxygène. a) Ajustement du modèle avec les données expérimentales de solubilité avec les espèces Au0 et Au4+ ; b) Evolution des proportions des deux espèces d'or dissoutes selon la  $fO_2$ .

On constate en Figure 50a que l'ajustement n'est pas excellent mais que les deux courbes (expérimentale et calculée) sont cependant semblables et se suivent de façon correcte.

Seuls les points de la gamme moyennement oxydante du modèle semblent surestimer légèrement ceux mesurés. Le coefficient de corrélation de la régression polynomiale du modèle est en revanche très bon ( $> 0.997$ ), comme le sont d'ailleurs aussi ceux des deux autres modèles à trois espèces dissoutes.

L'évolution des proportions des deux espèces  $\text{Au}^0$  et  $\text{Au}^{4+}$  avec la  $f\text{O}_2$ , en Figure 50b, montre que seule l'espèce neutre  $\text{Au}^0$  est présente dans le liquide silicaté jusqu'à un  $\text{Log}(f\text{O}_2)$  de  $-9.75$  ( $\sim \text{NNO}+0.5$ ). Si le milieu devient plus oxydant, elle diminue rapidement en proportion au profit de l'espèce oxydée  $\text{Au}^{4+}$ . Leurs teneurs apparaissent équivalentes pour une  $f\text{O}_2$  autour de  $\text{NNO}+2$ , alors que  $\text{Au}^{4+}$  représente plus de 80% de l'or dissous à  $\text{NNO}+2.5$  ( $\sim \text{Log}(f\text{O}_2) = -7.75$ ).

Là encore, la prédominance de l'espèce neutre en conditions réductrices implique que l'or soit dissous principalement de façon indépendante de l'oxygène du liquide silicaté.

On constate aussi que la courbe calculée définit un minimum de solubilité pour l'or situé autour de  $\text{NNO}$  ( $\text{log}f\text{O}_2 = -10.25$ ).

La Figure 51 fait état de la qualité des ajustements entre les valeurs mesurées de la solubilité de l'or dans le liquide PhM5 et les valeurs calculées d'après les trois systèmes de spéciation de l'or mentionnés plus haut. On constate que la répartition des points est très semblable dans les trois cas, mais que l'ajustement est légèrement meilleur quand on considère le système à deux espèces, surtout concernant les valeurs de solubilité les plus faibles.

Dans tous les cas, ce sont globalement les points correspondant aux conditions moyennement oxydantes qui sont les plus éloignés de la droite 1:1 d'ajustement parfait. Plus spécialement, c'est précisément autour de  $\text{NNO}$  que les deux courbes de la Figure 50a coïncident le moins bien. On pourrait donc penser que ce défaut est dû à un manque de considération d'espèces moyennement oxydées (i.e., valence  $< 4+$ ) pour la dissolution de l'or dans cette composition de liquide silicaté. Or, le fait que les systèmes alternatifs à trois espèces ne permettent pas d'obtenir de meilleurs ajustements suggère que dans le cas de PhM5 les valences 0 et 4+ sont primordiales dans le processus de dissolution de l'or, et qu'au contraire les espèces intermédiaires 1+ et 2+ n'apportent pas d'améliorations aux modèles en conditions voisines de  $\text{NNO}$ . Ces contradictions apparentes sont possiblement liées au fait qu'on ne possède justement aucune donnée expérimentale entre  $\text{NNO}-1$  et  $\text{NNO}+1$ , et qu'on a donc des difficultés à bien contraindre la solubilité de l'or dans cette gamme de  $f\text{O}_2$ , d'autant

plus qu'aucune donnée comparative n'existe dans la littérature pour ces conditions d'oxydation.

Par ailleurs, l'espèce  $Au^{3+}$  (oxyde  $Au_2O_3$ ) suggérée par le modèle à une espèce en conditions uniquement oxydantes dans les verres PhM5 (Figure 44) ne trouve étonnamment pas sa place dans l'analyse multi-espèce ; il semble donc que la pente proche de 0.75 n'était qu'un artefact dû à la prise en compte d'une gamme trop restreinte de  $fO_2$ .

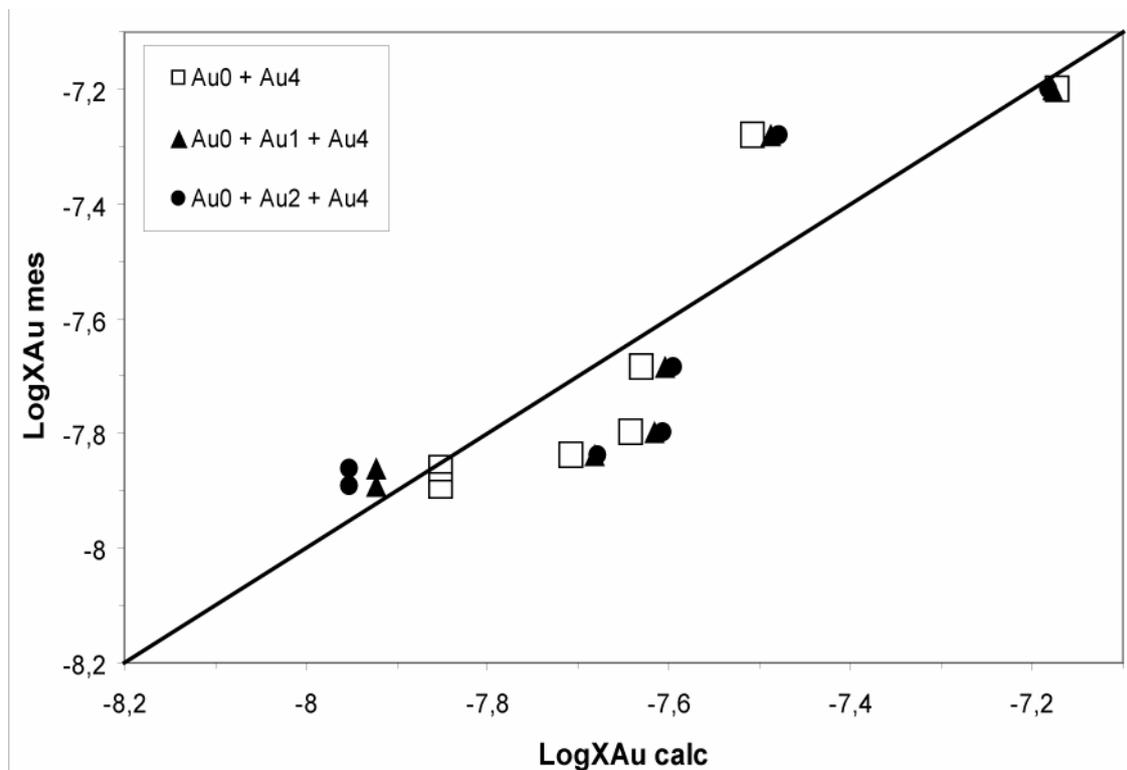


Figure 51 : Comparaisons entre les valeurs de solubilité de Au mesurées dans le liquide silicaté PhM5 et celles calculées selon les trois systèmes de solutions envisagés.

#### III-7-a-2-b-4) Cas de Pin Dac.

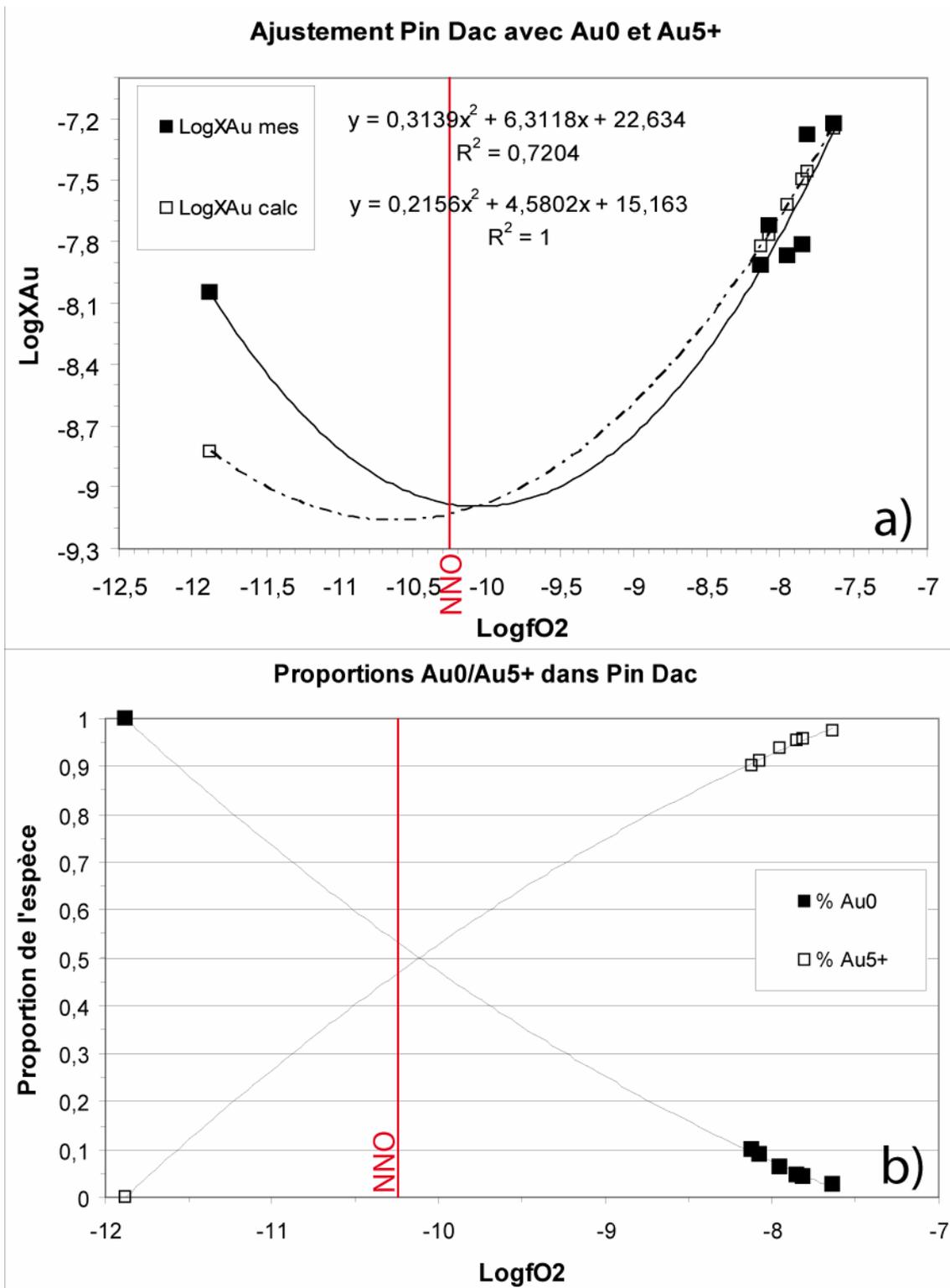
L'ajustement des données expérimentales de solubilité de l'or dans le liquide silicaté Pin Dac, selon les calculs de spéciation développés dans le paragraphe III-7-a-2-b-2, a nécessité de très nombreux essais (à deux, trois ou quatre espèces dissoutes) avant de parvenir finalement à une unique solution. Il s'avère que seul le couple d'espèces  $Au^0/Au^{5+}$  permet de modéliser et de calculer les proportions des espèces dissoutes. En effet, d'autres systèmes de solutions ont pu être mis en évidence, qui d'ailleurs offraient de meilleurs ajustements entre la

mesure et le modèle, mais d'un point de vue mathématique les solutions matricielles conduisaient à des résultats aberrants puisque certaines proportions d'espèces métalliques dissoutes apparaissaient négatives ; ces modèles n'ont donc pas été considérés comme viables.

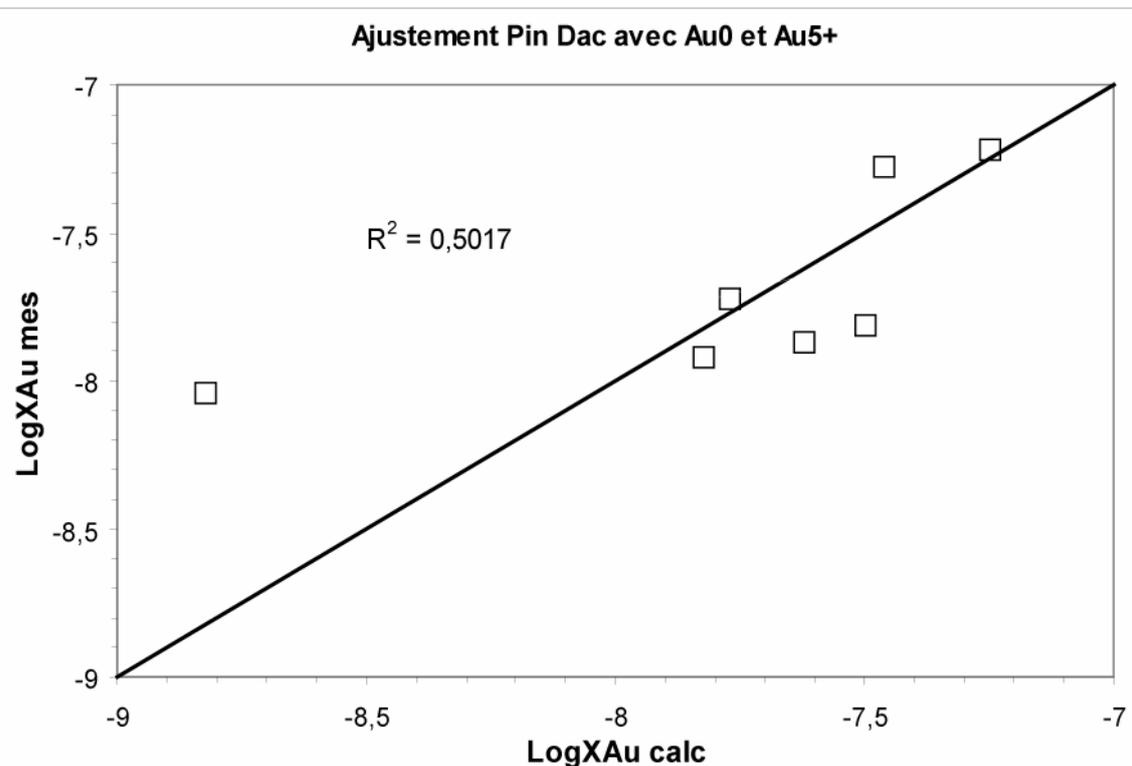
La Figure 52a présente les résultats de la modélisation de la solubilité de l'or dans le liquide silicaté Pin Dac en fonction de la fugacité d'oxygène, considérant les espèces dissoutes de valences 0 et 5+ (respectivement, Au et Au<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). On constate que l'ajustement mesure/modèle est bon en conditions oxydantes (les deux courbes de régression polynomiale sont très proches l'une de l'autre) mais que l'unique point obtenu en conditions réductrices est par contre très mal reproduit par le modèle, avec une différence d'environ 0.8 unité log pour la fraction molaire d'or. Ces remarques sont aussi clairement illustrées par la Figure 53. En outre, le modèle montre là aussi un minimum de solubilité de l'or pour une fO<sub>2</sub> très proche de NNO.

La Figure 52b montre que pour une fO<sub>2</sub> de NNO-1.65 (Log(fO<sub>2</sub>) ~ -12), seule l'espèce neutre Au<sup>0</sup> est théoriquement présente dans le liquide silicaté, impliquant un mode de dissolution de l'or indépendant de l'oxygène en conditions réductrices. Quand l'environnement devient plus oxydant, l'espèce oxydée Au<sup>5+</sup> est exprimée au détriment de l'or métal ; à NNO les deux espèces sont quasiment en proportions équivalentes. Au-delà de NNO+2 (Log(fO<sub>2</sub>) ~ -8.2), 90% minimum de l'or est dissous sous forme Au<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, pour devenir l'espèce unique à NNO+2.7.

La Figure 53, malgré le mauvais coefficient de détermination, confirme assez clairement, finalement, que l'ajustement des données par le modèle est relativement bon en conditions oxydantes, et que seul le point situé en conditions réductrices est très mal reproduit. Là encore les lacunes de données expérimentales autour de NNO nous obligent à interpoler de façon plus ou moins précise entre deux domaines de fO<sub>2</sub> où justement la spéciation des métaux varie significativement (Gaillard et al., 2001). Cependant, il est satisfaisant de constater, dans le cas précis de la composition Pin Dac, que le modèle à plusieurs espèces suggère l'intervention de l'espèce Au<sup>5+</sup>, comme le suggérait également le modèle à espèce unique (§ III-7-a-2-a, Figure 44)



**Figure 52 : Modélisation de la solubilité de Au dans le liquide de composition Pin Dac dans les conditions expérimentales en fonction de la fugacité d'oxygène. a) Ajustement du modèle avec les données expérimentales de solubilité avec les espèces Au0 et Au5+ ; b) Evolution des proportions des deux espèces d'or dissoutes selon la  $fO_2$ .**



**Figure 53 : Comparaisons entre les valeurs de solubilité de Au mesurées et celles calculées à partir de deux espèces dissoutes. Le coefficient de corrélation  $R^2$  de l'ajustement est également mentionné.**

### III-8) Bilan.

La problématique de départ de ce chapitre était d'étudier l'éventuelle spécialisation des magmas adakitiques vis-à-vis de l'or, en comparaison avec les magmas calco-alcalins typiques. La stratégie adoptée a été d'observer les variations de la solubilité de l'or dans trois liquides silicatés - essentiellement différents par leurs compositions en éléments traces - avec la fugacité d'oxygène et la teneur en eau, paramètres d'ailleurs interdépendants. Il était important, dans un premier temps, de considérer uniquement des expériences sans soufre ajouté de façon à ne pas multiplier les paramètres, ce qui aurait rendu toute observation difficilement interprétable.

Les résultats importants de cette étude sont :

- 1) La solubilité de l'or dans un liquide silicaté sans soufre varie de façon systématique avec la fugacité d'oxygène, alors qu'aucune tendance particulière n'est notée avec l'activité d'eau.
- 2) La solubilité de l'or augmente globalement avec la  $fO_2$ , impliquant un mécanisme de dissolution basé sur une ou des espèces d'or oxydées.

- 3) La solubilité en or maximale observée est identique pour les trois compositions de liquides silicatés (~240 ppb) à  $fO_2$  comparable, ce qui réfute a priori l'hypothèse de départ selon laquelle un magma adakitique est potentiellement plus apte à incorporer l'or qu'un magma calco-alkalin classique. Cependant, il serait abusif de considérer que nos expérimentations reflètent avec exactitude la complexité chimique réelle d'un système magmatique global, de la genèse – mantellique ou crustale – d'un magma primaire jusqu'à la mise en place d'un pluton en subsurface ou l'évolution pré-éruptive d'une chambre magmatique. Notamment, la présence de soufre dans le système, au vu de tous les exemples de gisements aurifères associés à des roches adakitiques rapportés dans la littérature, paraît être un paramètre déterminant. Précisément, dans cette optique et d'après nos premiers résultats, la distinction adakite-non adakite au sens compositionnel du terme ne semble pas véritablement appropriée comme explication à cette association privilégiée ; au contraire une distinction adakite-non adakite au sens génétique prend tout son sens si l'on considère que l'obtention d'un magma primaire à la fois riche en soufre et en or est à la base de tout gisement de classe mondiale (voir chapitre IV).
- 4) Des différences significatives de solubilité sont cependant notées entre les trois liquides pour des  $fO_2$  moins oxydantes, l'adakite intermédiaire étant moins riche en or que le magma calco-alkalin typique, lequel montrant des teneurs plus basses que l'adakite vraie.

Ces deux derniers points suggèrent que les modalités de dissolution de l'or varient en conditions intermédiaires selon la composition du magma, mais qu'au-delà d'une certaine  $fO_2$  ou d'une certaine teneur en or la capacité d'un liquide silicaté à incorporer ce métal semble ne plus dépendre que de l'état rédox du milieu.

- 5) Le modèle de dissolution à une espèce d'or par régression linéaire des données expérimentales sur la gamme des  $fO_2$  oxydantes montre, pour les trois compositions, que l'intervention d'espèces d'or plus oxydées que  $Au^{1+}$  (i.e.,  $Au_2O$ ) est nécessaire pour rendre compte des pentes des droites de dissolution observées.
- 6) Par ailleurs, ce modèle de dissolution à une espèce d'or ne permet de reproduire que les données relatives à la composition PhM5, uniquement en conditions oxydantes, et sans que le coefficient de détermination ne soit parfait ; l'espèce ainsi déterminée est  $Au_2O_3$ , espèce d'ailleurs reconnue comme stable dans la

littérature (Gmelin, 1992). Les modélisations des données des autres compositions, ou celles effectuées sur toute la gamme de  $fO_2$ , suggèrent un mode de dissolution à plusieurs espèces d'or, dont la mise en évidence directe, par des méthodes spectroscopiques reste encore à faire.

- 7) Le modèle de dissolution à plusieurs espèces d'or, par régression polynomiale du second degré, offre globalement de meilleurs ajustements aux données expérimentales que celui à une seule espèce. En outre, il définit pour les trois compositions un minimum de solubilité de l'or aux environs de NNO, comme cela a été décrit pour d'autres métaux (Scaillet et Pichavant, 2003 ; Clemente et al., 2004 ; Scaillet et MacDonald, 2006), et qui correspond à un changement de valence du fer dans tout liquide silicaté (Gaillard et al., 2001).
- 8) Les meilleurs ajustements des données expérimentales par le modèle à plusieurs espèces impliquent des valences différentes selon la composition du liquide silicaté ; seule la valence nulle, correspondant à l'espèce métallique, apparaît nécessaire dans tous les cas. Ainsi, les données de la composition Bal2 sont reproduites de façon parfaite si on considère que l'or est dissous sous trois espèces,  $Au^0$ ,  $Au^{1+}$  et  $Au^{3+}$  ; ces deux dernières espèces étant d'ailleurs les deux espèces stables reconnues par la littérature (Gmelin, 1992 ; Borisov et Palme, 1996). Les ajustements des données des deux autres compositions sont moins performants ; ils suggèrent que seules deux espèces sont nécessaires pour reproduire au mieux les courbes de solubilité de l'or sur la gamme de  $fO_2$  étudiée : il s'agit de  $Au^0$  et  $Au^{4+}$  pour PhM5, et de  $Au^0$  et  $Au^{5+}$  pour Pin Dac.  $Au^{4+}$  et  $Au^{5+}$  constituent des espèces à valence élevée qui n'ont jamais été décrites dans la littérature. La qualité de l'ajustement des données de PhM5 par ces espèces n'est pas convaincante pour des  $fO_2$  moyennes, autour de NNO, tandis que celle de l'ajustement de Pin Dac est mauvaise en conditions réductrices. La modélisation de ces deux compositions serait vraisemblablement meilleure et plus fiable si nous disposions de plus de points expérimentaux, notamment pour des  $fO_2$  intermédiaires.
- 9) Les quelques données comparatives avec soufre ajouté à la composition Pin Dac en conditions réductrices montrent que la présence de cet élément augmente de façon drastique la solubilité en or dans les liquides silicatés, et incitent donc à poursuivre l'étude de l'influence du soufre.

- 10) Les teneurs en or des charges avec soufre montrent une corrélation positive discrète avec l'activité d'eau et drastique avec la fugacité d'oxygène. Si l'influence du soufre n'était pas à considérer en premier lieu, ceci pourrait suggérer une intervention d'espèces oxydées dans l'incorporation de l'or au liquide silicaté.
- 11) Le modèle de dissolution à une espèce d'or appliqué aux données avec soufre en conditions uniquement réductrices, au seul titre d'une comparaison "informative" avec les données sans soufre, ne fournit pas un ajustement très performant. En outre, et si le mode de dissolution de l'or était indépendant de la présence de soufre dans le système, il suggérerait l'implication de l'espèce  $\text{AuO}_2$  (valence 4+).



## **IV – Solubilité en or dans des magmas calco-alcalins hydratés de composition intermédiaire. Effet de la présence de soufre.**

### **IV-1) Introduction.**

On a pu examiner de façon expérimentale, dans le chapitre III, l'influence de la fugacité d'oxygène sur la solubilité de l'or dans des magmas d'arc en absence de soufre. Cette étude a été menée dans le but d'éclaircir les mécanismes de pré-concentration des métaux au stade magmatique, la genèse des gisements économiques à Au-Cu-Mo au toit des zones de subduction restant largement incomprise. Il est apparu que l'or se comporte de façon complexe avec la fugacité d'oxygène, et que son mode de dissolution fait intervenir différentes valences selon les conditions d'oxydation et la composition du magma, rappelant de ce fait les lois de solubilité d'autres métaux comme le fer. Cependant, on a aussi pu constater que l'enrichissement en or des magmas par le seul effet de l'oxygène reste limité quantitativement. En outre, le chapitre précédent avait aussi pour but de vérifier une des hypothèses de départ selon laquelle les magmas adakitiques, par opposition aux magmas calco-alcalins typiques, seraient préférentiellement capables de concentrer et de transporter l'or. A ce sujet, on n'a pu constater aucune différence significative de solubilité d'or en fonction de la composition du magma, du moins d'un point de vue quantitatif ; seules les valences des espèces d'or impliquées dans les modèles de dissolution se sont révélées variables selon le magma considéré.

Au contraire, les quelques expériences réalisées à titre de comparaison en présence de soufre ont produit des augmentations de la solubilité en or de plus d'un ordre de grandeur.

Cette hypothèse selon laquelle le soufre serait susceptible de favoriser la dissolution des métaux précieux, en particulier l'or et le cuivre, dans les magmas n'est pas nouvelle et sans fondements. Elle est liée à de nombreuses observations réalisées depuis plusieurs décennies dans tous les arcs volcaniques comportant des gisements aurifères. Une association spatio-temporelle claire a effectivement été maintes fois décrite dans tous les arcs circum-Pacifique cénozoïques à actuels, qu'ils soient océaniques ou continentaux, entre les magmas calco-alcalins émis au toit d'une zone de subduction, des gisements de minerais à Au-Cu et une abondance caractéristique de soufre, exprimée soit sous la forme de minéraux soufrés dans les porphyres et les veines épithermales, soit sous la forme d'un dégazage de gaz soufrés

(H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>) au sein de zones géothermales liées à l'activité magmatique sous-jacente. Ainsi, puisque les minerais présents dans les intrusions-sources des gisements porphyriques sont de façon prépondérante des sulfures (Kesler et al., 2002), il a rapidement été suggéré que le soufre joue un rôle important dans les processus d'enrichissement métallique au stade magmatique (Sillitoe, 1997 ; Mungall, 2002). De manière plus spécifique aux Philippines, on sait que le soufre est systématiquement présent dans les gisements Au-Cu de l'arc de Nord-Luzon (Imai, 2002 ; 2004), soit sous forme de minéraux sulfurés (chalcopyrite, pyrite, bornite, pyrrhotite), soit en tant que sulfates (anhydrite) - démontrant d'ailleurs une évolution des conditions redox au sein d'un même gisement - ou encore en concentration significative dans des micro-phénocristaux d'apatite hydrothermale. De part ces observations, et compte-tenu du caractère fortement chalcophile et/ou sidérophile – depuis longtemps reconnu – des métaux précieux, les sulfures de fer sont considérés comme des pièges à or et cuivre.

Les résultats des quelques expériences menées à titre de comparaison en présence de soufre ont montré que cet élément semble exercer une influence fondamentale sur l'incorporation massive de l'or dans les liquides magmatiques, et nous ont donc incités à poursuivre nos investigations dans cette voie. C'est l'objet du présent chapitre.

En outre, puisque le but premier de cette étude est une comparaison de la solubilité en or entre magmas adakitiques et magmas calco-alkalins typiques, la dualité adakite/non-adakite est maintenue dans la stratégie expérimentale de ce chapitre, telle qu'elle a été abordée dans le précédent.

D'autre part, afin de rester dans la même optique que le chapitre III, et compte-tenu du déséquilibre manifeste entre le nombre de travaux consacrés aux aspects magmatiques et ceux focalisés sur les aspects hydrothermaux du développement des gisements minéraux épithermaux et porphyriques, seule l'approche magmatique du problème sera ici considérée dans le but de mieux comprendre l'influence du soufre comme facteur de pré-concentration de l'or.

## **IV-2) Stratégie expérimentale.**

### **IV-2-a) Choix du matériel de départ.**

Pour des raisons évidentes de cohérence scientifique – puisque le paramètre-clé ici n'est pas la composition chimique du liquide silicaté - et pour permettre une comparaison

entre les données acquises au cours de cette étude, les trois échantillons de départ utilisés dans ce chapitre sont les mêmes que ceux du chapitre III, à savoir une adakite typique (Bal2), une adakite intermédiaire (Pin Dac) et une diorite calco-alkaline typique (selon la définition de Jégo et al., 2005). De cette façon, dans la confrontation des résultats entre les études sans soufre et avec soufre, on s'affranchit du paramètre compositionnel ce qui rend les comparaisons plus directes.

Les caractéristiques pétrologiques et géochimiques principales de ces trois roches sont résumées dans le Tableau 1 du chapitre III et discutées dans le § III-3-b.

#### IV-2-b) Conditions de pression et température.

Dans la même optique de cohérence et de façon à faciliter les comparaisons, il est important de ne pas multiplier les paramètres expérimentaux en jeu, et ce d'autant plus qu'ils sont susceptibles d'affecter la solubilité des métaux. C'est pourquoi les mêmes valeurs de pression et de température que celles des expériences du chapitre III, à savoir 1000°C et 4000bar, ont été conservées.

Les raisons pour lesquelles ces valeurs ont été initialement choisies sont développées dans le § III-3-c du chapitre III.

#### IV-2-c) Paramètres chimiques.

Pour les mêmes raisons que celles explicitées dans le § III-3-d du chapitre précédent, l'état d'oxydation et l'état d'hydratation des verres expérimentaux sont deux paramètres-clé à considérer dans l'étude de la solubilité de l'or, en plus de l'effet du soufre. Les variations de fugacité d'oxygène, comme on a pu le vérifier dans le chapitre III, ont une influence directe sur la solubilité des métaux dans les liquides silicatés (Borisov et Palme, 1996 ; Gaillard et al., 2001). D'autre part il est nécessaire d'effectuer des expériences dans des conditions aussi géologiquement réalistes que possible, c'est-à-dire en conditions hydratées ; or il est commun de trouver des roches magmatiques produites en contexte de subduction montrant en conditions pré-éruptives un état d'hydratation proche de la saturation en eau ( $a_{H_2O} \sim 0.9$ ) (e.g., Martel et al., 1998 ; Poussineau, 2005).

Deux séries d'expériences complémentaires ont été menées dans ce chapitre. La première est calquée exactement sur la série d'expériences sans soufre du chapitre III ; en d'autres termes, chacune des trois compositions de départ a été portée en pression et en

température pour plusieurs (environ trois) taux d'hydratation différents, en variant la quantité d'eau ajoutée depuis des valeurs proches de la saturation, et sous trois domaines de fugacités d'oxygène différents, correspondants à des conditions réductrices ( $\sim$  NNO-1), moyennement oxydantes ( $\sim$  NNO+1.5), et fortement oxydantes ( $\sim$  NNO+3), les trois domaines étant rencontrés dans les roches magmatiques d'arc naturelles en conditions pré-éruptives. Par rapport aux expériences sans soufre du chapitre III, on a ici ajouté à chaque charge 1 pds% de soufre sous forme élémentaire. Les données avec soufre présentées dans ce chapitre sont ainsi directement comparables à celles sans soufre du chapitre III pour une gamme de  $fO_2$  donnée ou une activité d'eau  $a_{H_2O}$  similaire.

La deuxième série d'expériences réalisées dans ce chapitre a été inspirée par les travaux expérimentaux de Luhr (1990) sur les relations de phases de magmas d'arc saturés en eau et en soufre. Il présente notamment un diagramme de phases  $\text{Log}fS_2 = f(\text{Log}fO_2)$  dans le système O-H-S-Si-Ca-Fe-Ti à 800°C et 2 Kbar, dans lequel il définit les réactions d'équilibre entre pyrrhotite (Po) et magnétite (Mt) (réaction 1 sur la Figure 1), pyrrhotite et anhydrite (Anhy) (réaction 2), et magnétite et anhydrite (réaction 3), ces trois phases étant réunies dans les produits de composition trachy-andésitique de l'éruption de 1982 du volcan El Chichon (Mexique). Le diagramme souligne la relation directe entre la composition de la pyrrhotite et  $\log fS_2$ . De même, il montre qu'il est possible de déterminer précisément  $\log fS_2$  à partir de la coexistence d'assemblage à anhydrite + magnétite, à la condition que  $\log fO_2$  soit connu. Dans le souci de contraindre le mieux possible le paramètre  $fS_2$  dans nos expérimentations, et également dans le but de faire varier l'espèce soufrée ajoutée, cette série d'expériences a été réalisée en ajoutant aux produits de départ 1 %pds de soufre autrement que sous forme élémentaire, c'est-à-dire sous forme de pyrrhotite FeS et/ou d'anhydrite CaSO<sub>4</sub>. De façon à imposer la saturation en magnétite, une certaine quantité (1 ou 5 %pds) de magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a été également ajoutée. On va voir cependant plus loin que l'objectif souhaité de saturation en Po+Mt ou Anhy+Mt n'a pas été dans tous les cas atteint.

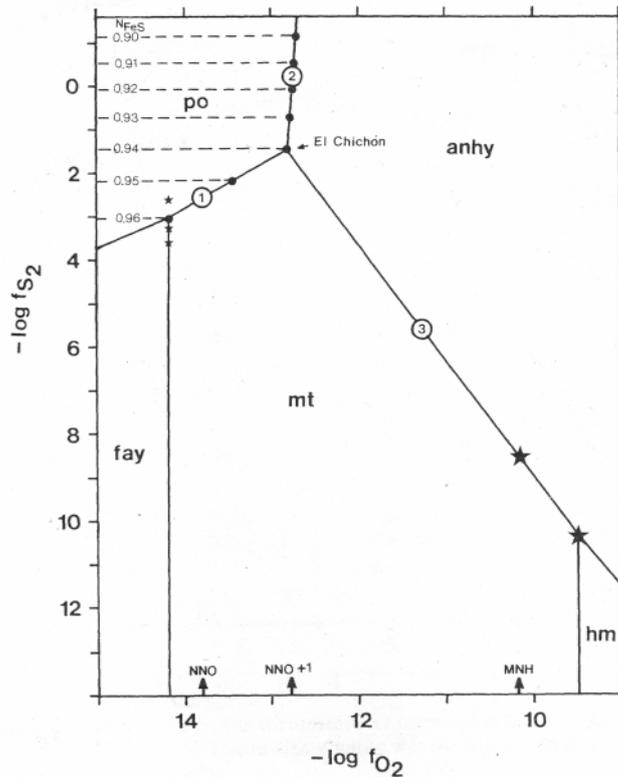


Figure 1 : Diagramme de phases  $\text{Log } f_{S_2} = f(\text{Log } f_{O_2})$  du système O-H-S-Si-Ca-Fe-Ti à 800°C et 2 Kbar, calculé pour la trachyandésite émise en 1982 du volcan El Chichon (d'après Luhr, 1990). Po : pyrrhotite ; Anhy : anhydrite ; Mt : magnétite ; Fay : fayalite ; Hm : hématite ;  $N_{FeS}$  : fraction molaire de FeS dans la pyrrhotite dans le système FeS-S<sub>2</sub>.

La deuxième série d'expériences a été réalisée dans des conditions voisines de la saturation en eau ( $a_{H_2O} \sim 1$ ) afin de rester en cohérence avec les expériences de la première série, et sous trois domaines de  $f_{O_2}$  différents (réducteur,  $\sim NNO-1$  ; moyennement oxydant,  $\sim NNO+1.5$  ; fortement oxydant,  $\sim NNO+3$ ). Des mélanges de Po+Mt ont été ajoutés à chaque composition du groupe réducteur, de Po+Mt+Anhy au groupe moyennement oxydant, et de Mt+Anhy au groupe très oxydant, de façon à respecter la répartition des phases en fonction de la  $f_{O_2}$  telle qu'elle est observée sur la Figure 1. On précise, quantitativement parlant, que 1 %pds de soufre sous forme Po et/ou Anhy a été ajouté dans chaque charge pour permettre la comparaison de l'influence du soufre à concentration constante. Quant à la magnétite, 1 et 5 %pds ont été ajoutés à chaque composition pour chaque groupe de  $f_{O_2}$ , étant donné notre incapacité a priori à déterminer la quantité minimale de Mt nécessaire à sa saturation dans nos conditions expérimentales et pour nos compositions de départ.

### **IV-3) Méthodologie expérimentale et analytique. Traitement des données.**

Les méthodologies expérimentales et analytiques, ainsi que le traitement analytique des données, sont exactement identiques à ceux décrits dans le chapitre III.

### **IV-4) Résultats.**

Les teneurs des espèces X dans les verres expérimentaux (en pds% pour l'eau, en ppm pour le soufre, en ppb pour l'or) seront notées [X] ci-dessous. Les principales données expérimentales des charges avec soufre élémentaire ajouté ( $[H_2O]$ ,  $[S]$ ,  $[Au]$ ,  $aH_2O$ ,  $fH_2O$ ,  $fO_2$ ,  $fS_2$ ,  $fSO_2$ ,  $fH_2S$ ,  $\Delta FeO$ , nature des phases à l'équilibre et cristallinité) sont résumées dans le Tableau 1.

Expérience 1 : P = 4060bar, T = 1000°C, fH2 = 1,97bar, XNi = 0,168, t = 112,5h													
Charge	H <sub>2</sub> O pds% (±2σ)	S ppm (±2σ)	Au ppb (±2σ)	aH2O	logfH2O	logfO2	ΔNNO	logfS2	ΔFFS	logfSO2	logfH2S	ΔFeO %	Phases pds%
<b>Composition Pin Dac</b>													
C4A	4,91 (0,10)	308 (148)	714 (2)	0,62	3,27	-8,26	2,00	2,63	9,10	4,17	2,56	0,0	GI (95); Cpx (2); Pyrrh (3); Au-nuggets; Vap
C5A	3,94 (0,24)	256 (154)	253 (36)	0,48	3,12	-8,49	1,76	2,27	8,74	3,75	2,35	0,0	GI (95); Cpx (3); Pyrrh (2); Au-nuggets; Vap
Expérience 3 : P = 3975bar, T = 998°C, fH2 = 4,32bar, XNi = 0,266, t = 115h													
Charge	H <sub>2</sub> O pds% (±2σ)	S ppm (±2σ)	Au ppb (±2σ)	aH2O	logfH2O	logfO2	ΔNNO	logfS2	ΔFFS	logfSO2	logfH2S	ΔFeO %	Phases pds%
<b>Composition Pin Dac</b>													
C1C	6,75 (0,12)	755 (116)	2408 (234)	0,88	3,47	-8,70	1,59	2,75	9,25	3,82	3,03	0,0	GI (99); Pyrrh (1); Vap
C2C	4,80 (0,10)	322 (88)	865 (32)	0,61	3,25	-9,02	1,27	2,56	9,06	3,41	2,87	0,0	GI (96); Cpx (2); Pyrrh (2); Au-nuggets; Vap
C3C	5,14 (0,40)	397 (96)	1076 (278)	0,67	3,29	-8,93	1,36	3,11	9,61	3,77	3,15	0,0	GI (97); Cpx (1); Pyrrh (2); Au-nuggets; Vap
<b>Composition Bal2</b>													
C4C	6,59 (0,22)	553 (124)	1421 (208)	0,86	3,46	-8,71	1,57	3,00	9,50	3,93	3,15	0,0	GI (100); Pyrrh; Vap
C5C	6,18 (0,32)	496 (164)	1197 (242)	0,80	3,41	-8,78	1,51	2,85	9,35	3,79	3,06	0,0	GI (97); Cpx (2); Pyrrh (1); Au-nuggets; Vap
C6C	5,81 (0,76)	482 (228)	1277 (758)	0,76	3,37	-8,83	1,46	3,17	9,67	3,90	3,21	0,0	GI (96); Cpx (3); Pyrrh (1); Au-nuggets; Vap
<b>Composition PhM5</b>													
C7C	7,21 (0,18)	718 (106)	2507 (48)	0,91	3,52	-8,67	1,62	2,50	9,00	3,73	2,93	0,0	GI (98); Pyrrh (2); Au-nuggets; Vap
C8C	6,71 (0,42)	572 (92)	2009 (170)	0,85	3,47	-8,73	1,56	2,72	9,22	3,78	3,03	0,0	GI (99); Pyrrh (1); Vap
C9C	5,82 (0,28)	455 (110)	1469 (172)	0,74	3,38	-8,85	1,44	2,50	9,00	3,55	2,88	0,0	GI (98); Pyrrh (2); Vap
Expérience 4 : P = 4100bar, T = 995°C, fH2 = 0,36bar, XNi = 0,0521, t = 100h													
Charge	H <sub>2</sub> O pds% (±2σ)	S ppm (±2σ)	Au ppb (±2σ)	aH2O	logfH2O	logfO2	ΔNNO	logfS2	ΔFFS	logfSO2	logfH2S	ΔFeO %	Phases pds%
<b>Composition Pin Dac</b>													
C1D	4,78 (0,70)	2096 (108)	512 (260)	0,57	3,26	-6,94	3,39	-3,50	3,01	2,50	-1,21	-4,5	GI (95); Anhd (5); Au-nuggets; Vap
C2D	3,76 (0,22)	1892 (116)	466 (280)	0,44	3,09	-7,17	3,16	-3,00	3,51	2,52	-1,01	-11,2	GI (94); Anhd (6); Au-nuggets; Vap
C3D	3,44 (0,46)	1651 (140)	463 (184)	0,37	3,04	-7,33	3,00	-2,47	4,04	2,62	-0,73	0,0	GI (96); Anhd (4); Mgt; Au-nuggets; Vap
<b>Composition Bal2</b>													
C4D	5,59 (0,26)	2422 (146)	537 (214)	0,63	3,36	-6,86	3,47	-3,50	3,01	2,58	-1,15	-2,0	GI (97); Anhd (3); Au-nuggets; Vap
C5D	4,44 (0,16)	2184 (170)	682 (214)	0,49	3,21	-7,08	3,25	-3,25	3,26	2,48	-1,07	-2,5	GI (96); Anhd (4); Au-nuggets; Vap
C6D	3,46 (0,60)	1795 (222)	657 (572)	0,36	3,03	-7,33	3,00	-2,50	4,01	2,61	-0,74	-10,9	GI (95); Opx (1); Anhd (4); Au-nuggets; Vap
<b>Composition PhM5</b>													
C7D	5,27 (0,62)	1851 (138)	521 (160)	0,69	3,32	-6,78	3,55	-3,76	2,75	2,53	-1,36	0,0	GI (94); Anhd (5); Mgt (1); Au-nuggets; Vap
C8D	4,67 (0,66)	1619 (132)	724 (256)	0,59	3,24	-6,91	3,42	-3,45	3,06	2,55	-1,22	0,0	GI (94); Anhd (5); Mgt (1); Au-nuggets; Vap
C9D	3,96 (0,06)	1400 (128)	633	0,48	3,13	-7,10	3,23	-3,01	3,50	2,58	-1,01	0,0	GI (95); Anhd (4); Mgt (1); Vap
Expérience 5 : P = 4110bar, T = 995°C, fH2 = 91,38bar, XCo = 0,455, t = 116h													
Charge	H <sub>2</sub> O pds% (±2σ)	S ppm (±2σ)	Au ppb (±2σ)	aH2O	logfH2O	logfO2	ΔNNO	logfS2	ΔFFS	logfSO2	logfH2S	ΔFeO %	Phases pds%
<b>Composition Bal2</b>													
C4E	7,25 (0,60)	597 (330)	1982 (484)	0,91	3,51	-11,33	-1,00	1,25	7,76	0,48	3,61	0,0	GI (98); Pyrrh (2); Vap
C5E	6,91 (0,50)	604 (444)	2342 (162)	0,87	3,48	-11,37	-1,04	1,25	7,76	0,44	3,60	0,0	GI (98); Pyrrh (2); Vap
C6E	5,82 (0,66)	1752 (1308)	1159 (164)	0,75	3,37	-11,50	-1,17	1,25	7,76	0,31	3,56	0,0	GI (99); Pyrrh (1); Vap
<b>Composition PhM5</b>													
C7E	7,51 (0,74)	1110 (1544)	1993 (148)	0,90	3,53	-11,34	-1,01	1,61	8,12	0,65	3,82	0,0	GI (96); Pyrrh (4); Au-nuggets; Vap
C8E	7,94 (0,40)	837 (458)	2020 (54)	0,95	3,57	-11,29	-0,97	1,28	7,79	0,53	3,67	0,0	GI (96); Pyrrh (4); Au-nuggets; Vap
C9E	6,18 (0,32)	1498 (308)	1054 (166)	0,75	3,41	-11,50	-1,17	0,52	7,03	-0,05	3,23	0,0	GI (96); Pyrrh (4); Au-nuggets; Vap
Expérience 6 : P = 3950bar, T = 1000°C, fH2 = 93,68bar, XCo = 0,471, t = 136h													
Charge	H <sub>2</sub> O pds% (±2σ)	S ppm (±2σ)	Au ppb (±2σ)	aH2O	logfH2O	logfO2	ΔNNO	logfS2	ΔFFS	logfSO2	logfH2S	ΔFeO %	Phases pds%
<b>Composition Bal2</b>													
C4F	7,72 (0,16)	794 (90)	2700 (170)	0,97	3,54	-11,26	-1,00	2,27	8,75	0,99	4,16	0,0	GI (95); Cpx (2); Pyrrh (3); Vap
C5F	7,60 (0,02)	880 (100)	3395 (846)	0,95	3,53	-11,28	-1,02	2,66	9,14	1,17	4,36	0,0	GI (94); Cpx (3); Pyrrh (3); Vap
C6F	6,80 (0,16)	624 (100)	1673 (232)	0,87	3,46	-11,35	-1,09	2,42	8,90	0,98	4,20	0,0	GI (97); Pyrrh (3); Au-nuggets; Vap
<b>Composition PhM5</b>													
C7F	7,72 (0,08)	1046 (118)	4064 (280)	0,94	3,54	-11,29	-1,03	2,79	9,27	1,22	4,44	0,0	GI (94); Pyrrh (6); Au-nuggets; Vap
C8F	6,83 (0,24)	1202 (98)	5159 (144)	0,83	3,46	-11,39	-1,13	2,93	9,41	1,19	4,48	0,0	GI (94); Pyrrh (6); Au-nuggets; Vap
C9F	7,22 (0,16)	1067 (114)	4234 (312)	0,87	3,49	-11,35	-1,09	3,00	9,48	1,27	4,53	0,0	GI (94); Pyrrh (6); Vap

**Tableau 1 : Données expérimentales pour les expérimentations avec soufre élémentaire ajouté (expériences 1, 3, 4, 5 et 6).  $X_{Ni}$  et  $X_{Co}$  représentent les proportions moyennes respectives de nickel et de cobalt de l'alliage dans les sensors de chaque expérience.  $t$  correspond à la durée de chaque expérience en heures. Les teneurs en eau, en soufre et en or, ainsi que  $fS_2$ ,  $fH_2S$  et  $fSO_2$ , sont celles du verre expérimental correspondant à la charge considérée, mais les valeurs de  $aH_2O$ ,  $fH_2O$  et  $fO_2$  concernent l'ensemble de la charge.  $\log(fS_2)$  a été calculé d'après Froese et Gunter (1976). La valeur de  $fH_2$  se rapporte à l'expérience dans son ensemble ;  $fH_2$  a été calculée selon les calibrations développées par Taylor et al. (1992). Les incertitudes sont présentées comme le double de l'écart-type ( $\pm 2\sigma$ ) des mesures répétées dans chaque verre.  $\Delta NNO$  : écart du  $\log fO_2$  par rapport au tampon Nickel-Nickel Oxyde à la même température et pour la même pression.  $\Delta FFS$  : écart du  $\log fS_2$  par rapport au tampon Fer métal-Pyrrhotite à la même température et pour la même pression.  $\Delta FeO$  : bilan massique de la teneur en fer après expérience ( $= 100 * ([FeO]_{verre + cristaux} - [FeO]_{verre de départ}) / [FeO]_{verre de départ}$ ).  $Gl$  : verre ;  $Cpx$  : clinopyroxène ;  $Opx$  : orthopyroxène ;  $Pyrrh$  : pyrrhotite ;  $Mgt$  : magnétite ;  $Anhd$  : anhydrite ;  $Au-nuggets$  : "billes" d'or ;  $Vap$  : phase vapeur à l'équilibre. Pour certaines charges de l'expérience 5, les concentrations en soufre ainsi que les  $fS_2$ ,  $\Delta FFS$ ,  $fH_2S$  et  $fSO_2$  sont entachés d'une incertitude importante.**

---

Cinq groupes d'expérimentations sont ici présentés. Le premier d'entre eux (nommé "Expérience 1" dans le tableau) correspond à des expériences menées sur la composition de départ "Pin Dac", avec deux charges différemment hydratées sous une fugacité d'oxygène modérément oxydante (1.15 bar de  $H_2$  ajouté à froid). Le second groupe (Expérience 3) concerne les trois compositions de départ Pin Dac, Bal2 et PhM5, chacune comprenant trois charges différemment hydratées dans un environnement légèrement moins oxydant. Le troisième groupe (Expérience 4) correspond exactement au groupe précédent mais en conditions très oxydantes ( $\Delta NNO > 3$ ). Les deux groupes suivants (Expériences 5 et 6) complètent les données des expériences avec soufre ajouté présentées dans le chapitre III, à propos de la composition Pin Dac en conditions réductrices. Ceux-là concernent donc les deux compositions de départ Bal2 et PhM5, avec trois charges de teneur en  $H_2O$  différente pour chaque composition, dans des atmosphères réductrices (15 bars de  $H_2$  ajoutés). On précise que l'expérience 6 est un duplicate de l'expérience 5, du fait de l'importante hétérogénéité observée dans les teneurs en soufre des verres de cette dernière. En effet, la trempe des verres n'a pas complètement réussi et de très nombreux microcristaux de silicates et de sulfures se sont formés (voir chapitre III). Lors d'une seconde séance d'analyse microsonde des teneurs en soufre de ces verres, le diamètre du faisceau d'électrons a été augmenté à  $50\mu m$  dans le but d'intégrer et de moyenniser au mieux ces hétérogénéités texturales. Ceci a permis effectivement d'intégrer les hétérogénéités locales de la plupart des charges, mais certaines d'entre elles ont montré aussi des hétérogénéités importantes à plus grande échelle qu'on a été dans l'impossibilité de réduire. Au contraire, le faisceau laser de l'ICP-MS ayant un diamètre suffisamment important ( $70\mu m$ ) pour annuler l'influence de ces phases de trempe, il a été possible d'obtenir des mesures de teneurs en or tout à fait significatives.

Expérience 1 : FeS ou CaSO <sub>4</sub> , P = 4060bar, T = 1000°C, fH2 = 1,97bar, XNi = 0,168, t = 112,5h													
Charge	H <sub>2</sub> O pds% (±2σ)	S ppm (±2σ)	Au ppb (±2σ)	aH2O	logfH2O	logfO2	ΔNNO	logfS2	ΔFFS	logfSO2	logfH2S	ΔFeO %	Phases pds%
<b>Composition Pin Dac</b>													
C6A	4,93 (0,76)	623 (156)	2849 (422)	0,65	3,28	-8,23	2,03	2,59	9,06	4,18	2,53	0,0	Gl (97); Cpx (2); Pyrrh (1); Au-nuggets; Vap
C9A	6,23 (0,24)	422 (110)	1606 (328)	0,82	3,44	-8,02	2,24	2,59	9,06	4,39	2,58	0,0	Gl (98); Pyrrh (2); Vap
Expérience 7 : FeS + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , P = 4100bar, T = 1000°C, fH2 = 120,97bar, Xco = 0,538, t = 133h													
Charge	H <sub>2</sub> O pds% (±2σ)	S ppm (±2σ)	Au ppb (±2σ)	aH2O	logfH2O	logfO2	ΔNNO	logfS2	ΔFFS	logfSO2	logfH2S	ΔFeO %	Phases pds%
<b>Composition Pin Dac</b>													
C1G	7,21 (0,52)	490 (120)	960 (98)	0,93	3,52	-11,47	-1,22	1,46	7,93	0,37	3,82	0,0	Gl (96); Pyrrh (4); Vap
C2G	7,82 (0,14)	551 (94)	1051 (70)	1	3,57	-11,41	-1,16	-0,03	6,44	-0,32	3,10	0,0	Gl (94); Pyrrh (6); Vap
<b>Composition Bal2</b>													
C3G	7,45 (0,28)	347 (112)	833 (48)	0,95	3,54	-11,45	-1,20	0,23	6,70	-0,23	3,22	0,0	Gl (92); Cpx (1); Pyrrh (7); Vap
C4G	7,29 (0,18)	502 (108)	1360 (38)	0,98	3,54	-11,43	-1,18	-0,31	6,16	-0,48	2,93	0,0	Gl (93); Pyrrh (7); Vap
<b>Composition PhM5</b>													
C5G	7,66 (0,02)	490 (92)	1190 (48)	0,97	3,57	-11,44	-1,18	-0,40	6,07	-0,52	2,91	0,0	Gl (95); Pyrrh (5); Vap
C6G	7,96 (0,48)	621 (102)	1584 (58)	1	3,60	-11,41	-1,16	0,32	6,79	-0,14	3,29	0,0	Gl (90); Pyrrh (10); Vap
Expérience 8 : FeS + CaSO <sub>4</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , P = 4060bar, T = 1000°C, fH2 = 8,27bar, XNi = 0,369, t = 114h													
Charge	H <sub>2</sub> O pds% (±2σ)	S ppm (±2σ)	Au ppb (±2σ)	aH2O	logfH2O	logfO2	ΔNNO	logfS2	ΔFFS	logfSO2	logfH2S	ΔFeO %	Phases pds%
<b>Composition Pin Dac</b>													
C1H	7,54 (0,42)	441 (108)	2435 (128)	0,97	3,55	-9,12	1,14	1,76	8,23	2,88	2,83	0,0	Gl (96); Pyrrh (4); Au-nuggets; Vap
C2H	7,94 (0,52)	662 (128)	4128 (60)	1	3,60	-9,09	1,16	1,64	8,11	2,84	2,79	0,0	Gl (93); Pyrrh (7); Au-nuggets; Vap
<b>Composition Bal2</b>													
C3H	8,37 (1,28)	559 (128)	3252 (68)	1	3,61	-9,09	1,16	1,89	8,36	2,96	2,95	0,0	Gl (94); Cpx (3); Pyrrh (3); Au-nuggets; Vap
C4H	8,49 (0,34)	608 (120)	3631 (192)	1	3,64	-9,09	1,16	1,65	8,12	2,84	2,83	0,0	Gl (94); Pyrrh (6); Au-nuggets; Vap
<b>Composition PhM5</b>													
C5H	8,58 (0,20)	465 (128)	2506 (188)	1	3,64	-9,09	1,16	1,69	8,16	2,86	2,86	0,0	Gl (94); Pyrrh (6); Vap
C6H	8,01 (0,36)	690 (132)	3726 (208)	1	3,61	-9,09	1,16	1,25	7,72	2,64	2,60	0,0	Gl (96); Pyrrh (4); Vap
Expérience 9 : CaSO <sub>4</sub> + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , P = 4000bar, T = 1000°C, fH2 = 0,854bar, XNi = 0,086, t = 110h													
Charge	H <sub>2</sub> O pds% (±2σ)	S ppm (±2σ)	Au ppb (±2σ)	aH2O	logfH2O	logfO2	ΔNNO	logfS2	ΔFFS	logfSO2	logfH2S	ΔFeO %	Phases pds%
<b>Composition Pin Dac</b>													
C1I	7,77 (0,28)	2199 (110)	451 (48)	1	3,58	-6,96	3,30	-3,34	3,14	2,49	-0,78	0,0	Gl (96); Anhd (4); Mgt; Vap
C2I	7,98 (0,52)	2209 (172)	312 (26)	1	3,60	-6,96	3,30	-3,34	3,14	2,49	-0,76	0,0	Gl (94); Anhd (3); Mgt (3); Vap
<b>Composition Bal2</b>													
C3I	7,80 (0,42)	2488 (154)	362 (128)	1	3,58	-6,96	3,30	-3,34	3,14	2,49	-0,78	0,0	Gl (97); Anhd (3); Opx de trempe; Mgt; Vap
C4I	8,26 (0,64)	2817 (136)	330 (54)	1	3,62	-6,96	3,30	-3,34	3,14	2,49	-0,74	0,0	Gl (93); Anhd (4); Mgt (3); Vap
<b>Composition PhM5</b>													
C5I	7,86 (0,30)	1788 (102)	312 (22)	0,997	3,58	-6,96	3,30	-3,34	3,14	2,49	-0,77	0,0	Gl (96); Anhd (3); Mgt (1); Vap

**Tableau 2 : Données expérimentales pour les expérimentations avec soufre ajouté sous forme FeS et/ou CaSO<sub>4</sub> + ajout de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (expériences 1, 7, 8 et 9).  $X_{Ni}$  et  $X_{Co}$  représentent les proportions moyennes respectives de nickel et de cobalt de l'alliage dans les sensors de chaque expérience.  $t$  correspond à la durée de chaque expérience en heures. Les teneurs en eau, en soufre et en or, ainsi que  $f_{S_2}$ ,  $f_{H_2S}$  et  $f_{SO_2}$ , sont celles du verre expérimental correspondant à la charge considérée, mais les valeurs de  $a_{H_2O}$ ,  $f_{H_2O}$  et  $f_{O_2}$  concernent l'ensemble de la charge.  $\log(f_{S_2})$  a été calculé d'après Froese et Gunter (1976). La valeur de  $f_{H_2}$  se rapporte à l'expérience dans son ensemble ;  $f_{H_2}$  a été calculée selon les calibrations développées par Taylor et al. (1992). Les incertitudes sont présentées comme le double de l'écart-type ( $\pm 2\sigma$ ) des mesures répétées dans chaque verre.  $\Delta NNO$  : écart du  $\log f_{O_2}$  par rapport au tampon Nickel-Nickel Oxyde à la même température et pour la même pression.  $\Delta FFS$  : écart du  $\log f_{S_2}$  par rapport au tampon Fer métal-Pyrrhotite à la même température et pour la même pression.  $\Delta FeO$  : bilan massique de la teneur en fer après expérience ( $= 100 * ([FeO]_{\text{verre} + \text{cristaux}} - [FeO]_{\text{verre de départ}}) / [FeO]_{\text{verre de départ}}$ ).  $Gl$  : verre ;  $Cpx$  : clinopyroxène ;  $Pyrrh$  : pyrrhotite ;  $Mgt$  : magnétite ;  $Anhd$  : anhydrite ;  $Au-nuggets$  : "billes" d'or ;  $Opx$  de trempe : petits cristaux d'orthopyroxène apparus lors de la trempe ;  $Vap$  : phase vapeur à l'équilibre.**

Toutefois, la distribution de l'or dans ces mêmes verres de l'expérience 5 semble beaucoup moins hétérogène que celle du soufre, indépendamment de la méthode analytique.

Les résultats expérimentaux des charges avec soufre ajouté sous forme Po et/ou Anhy sont compilés dans le Tableau 2. Les variables sont les mêmes que celles présentées dans le Tableau 1. Quatre groupes d'expérimentations sont ici considérés. Le premier d'entre eux (noté "Expérience 1") correspond à des expériences menées sur la composition Pin Dac dans un environnement oxydant ( $\Delta NNO > +2$ ), à sous-saturation en eau, avec 1 %pds de soufre ajouté sous forme Anhy pour la charge C6A et sous forme Po pour C9A. Le second groupe (Expérience 7) implique les trois compositions de départ, à saturation en eau, dans un environnement réducteur ( $\Delta NNO \sim -1.2$ ). La première charge de chaque composition contient 1 %pds de soufre ajouté sous forme Po et 1 %pds de Mt ; la seconde contient 1 %pds de soufre ajouté sous forme Po et 5 %pds de Mt. Le troisième groupe (Expérience 8) est l'équivalent moyennement oxydé ( $\Delta NNO \sim +1.2$ ) du précédent, avec le soufre ajouté sous forme d'un mélange stoechiométrique Po+Anhy. Le dernier groupe (Expérience 9) est l'équivalent très oxydé ( $\Delta NNO \sim +3.3$ ) des deux précédents, avec le soufre ajouté sous forme Anhy. A noter que la charge C6I n'est pas mentionnée dans le Tableau 2, et qu'elle ne sera pas considérée dans la suite de l'étude ; en effet, la très faible teneur en eau de son verre (1.43 %pds) et sa forte cristallinité (14 %pds de Cpx, 7 %pds de Mt, 2 %pds de Anhy) suggèrent qu'elle a fui en début d'expérience. Le fait qu'elle soit éloignée du liquidus a conduit à l'évincer du jeu de données.

#### IV-4-a) Produits expérimentaux.

Les produits des expériences avec soufre ajouté, élémentaire ou non, sont constitués très majoritairement de verre silicaté trempé, associé dans la plupart des cas à une faible proportion (moins de 10 pds%) de phases cristallisées, silicatées, sulfurées, sulfatées, oxydées ou métalliques. Cette cristallinité très réduite est l'expression de conditions proches du liquidus pour les compositions étudiées. Les analyses des verres résiduels, normalisées à 100 pds% (i.e., sans eau ni soufre) et corrigées de la perte du sodium, des expériences avec soufre élémentaire ajouté sont reportées en Tableau 3 ; celles des expériences avec Po et/ou Anhy ajoutées sont reportées en Tableau 4. Les premières apparaissent très comparables aux compositions de départ (voir Figure 2). Sur cette figure qui compare les concentrations en éléments majeurs des verres de départ et des charges expérimentales, on a volontairement omis de représenter le manganèse et le chrome, les évolutions de leurs teneurs respectives ne pouvant être considérées comme significatives du fait des incertitudes de mesures trop importantes sur ces deux éléments. Des anomalies, certaines négatives et d'autres positives, sont caractéristiques du fractionnement de certaines phases minérales. Ainsi, en Figure 2a, on peut observer des appauvrissements marqués en fer et magnésium, et dans une moindre mesure en calcium, et de légers enrichissements en sodium et aluminium. Ces anomalies sont représentatives d'un fractionnement de sulfures de fer, en l'occurrence de pyrrhotite, et de clinopyroxènes (Cpx), plutôt riches en MgO et CaO, dans les charges de l'expérience 1 (voir Tableau 1). Toujours de faible amplitude, les anomalies positives (notamment en sodium) ne sont que la conséquence, par le jeu des normalisations à 100 pds%, des anomalies négatives observées pour d'autres éléments.

Ainsi, les phases cristallines silicatées exprimées au liquidus sont toujours (à deux exceptions près) des clinopyroxènes (Cpx) riches en constituant diopside (Tableau 5), de taille variable mais presque toujours inférieure à 20  $\mu\text{m}$  (voir chapitre III). Toutefois, un nombre important de charges ne comportent pas de phases cristallines silicatées, ce qui indique des conditions T-H<sub>2</sub>O au-dessus du liquidus. Il apparaît d'ailleurs dans le Tableau 1 que les charges de composition PhM5 ne contiennent jamais de phases silicatées exprimées, indiquant probablement une température de liquidus légèrement plus basse pour cette composition que pour les deux autres.

Seule la charge C6D contient quelques orthopyroxènes (Opx) proches du pôle enstatite, c'est-à-dire des phases plus ferrifères et magnésiennes mais moins calciques que les

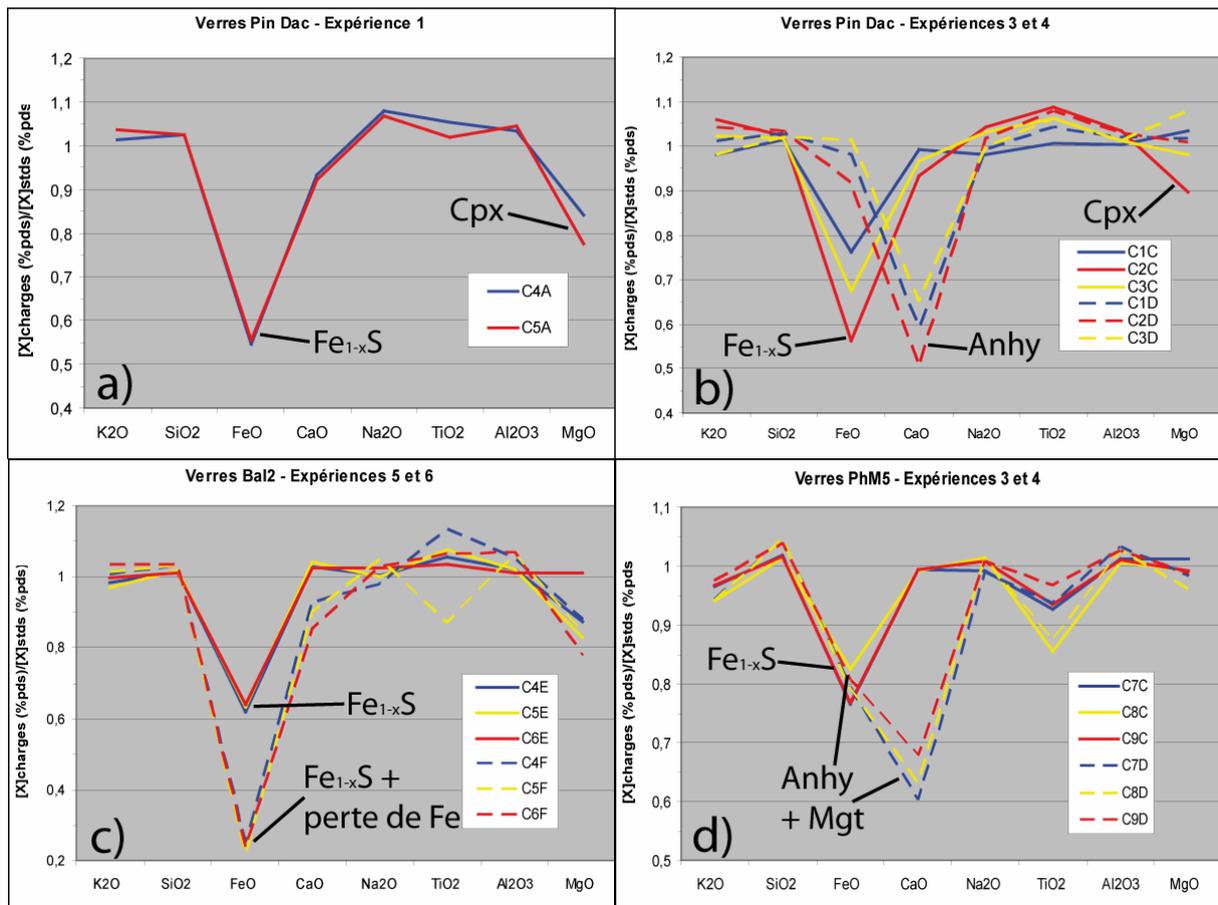
clinopyroxènes (Tableau 5). Ce sont d'ailleurs les seules phases silicatées exprimées dans les charges de l'expérience 4. Les conditions très oxydantes appliquées lors de cette expérience sont certainement à l'origine de l'apparition d'Opx, du fait de la consommation de calcium par cristallisation d'anhydrite et de la disponibilité du fer par l'absence de pyrrhotite exprimée. La charge C3I contient également des traces d'Opx, mais il s'agit de cristaux de trempe, qui n'étaient donc pas stables pendant les conditions de l'expérience.

<b>Charge n points analysés</b>	<b>C4A 15</b>	<b>C5A 15</b>	<b>C1C 11</b>	<b>C2C 14</b>	<b>C3C 15</b>	<b>C4C 12</b>	<b>C5C 12</b>	<b>C6C 13</b>
<b>K2O pds% (<math>\pm 2\sigma</math>)</b>	1,63 (0,12)	1,66 (0,12)	1,60 (0,15)	1,72 (0,16)	1,67 (0,12)	1,91 (0,16)	1,91 (0,14)	1,98 (0,15)
<b>SiO2</b>	67,43 (0,72)	67,50 (0,52)	66,79 (0,98)	67,34 (0,66)	66,96 (1,15)	66,81 (0,98)	67,43 (0,89)	67,54 (1,13)
<b>FeO</b>	2,25 (0,81)	2,29 (0,47)	2,99 (0,36)	2,20 (0,31)	2,65 (0,30)	2,98 (0,42)	2,36 (0,35)	2,23 (0,33)
<b>CaO</b>	4,58 (0,27)	4,53 (0,35)	5,02 (0,30)	4,72 (0,30)	4,89 (0,28)	4,29 (0,27)	4,09 (0,31)	4,01 (0,18)
<b>Na2O</b>	4,96 (0,20)	4,91 (0,23)	4,40 (0,23)	4,67 (0,22)	4,63 (0,25)	5,02 (0,16)	5,05 (0,25)	5,15 (0,26)
<b>TiO2</b>	0,54 (0,12)	0,52 (0,13)	0,51 (0,16)	0,56 (0,10)	0,54 (0,10)	0,35 (0,11)	0,37 (0,09)	0,33 (0,11)
<b>Al2O3</b>	16,57 (0,39)	16,73 (0,31)	16,20 (0,27)	16,68 (0,31)	16,31 (0,32)	16,03 (0,44)	16,38 (0,28)	16,41 (0,28)
<b>MnO</b>	0,10 (0,14)	0,06 (0,09)	0,12 (0,16)	0,08 (0,14)	0,12 (0,14)	0,03 (0,06)	0,06 (0,14)	0,07 (0,14)
<b>Cr2O3</b>	0,03 (0,06)	0,04 (0,09)	0,05 (0,11)	0,01 (0,05)	0,03 (0,13)	0,00 (0,01)	0,04 (0,10)	0,01 (0,04)
<b>MgO</b>	1,88 (0,14)	1,74 (0,12)	2,32 (0,14)	2,01 (0,14)	2,20 (0,16)	2,57 (0,18)	2,32 (0,18)	2,26 (0,14)
<b>Total (hydraté)</b>	93,35 (1,36)	94,29 (0,94)	90,53 (1,18)	92,83 (0,86)	92,13 (1,32)	90,76 (1,55)	91,05 (1,08)	91,49 (1,34)
<b>Charge n points analysés</b>	<b>C7C 12</b>	<b>C8C 11</b>	<b>C9C 12</b>	<b>C1D 12</b>	<b>C2D 14</b>	<b>C3D 15</b>	<b>C4D 14</b>	<b>C5D 12</b>
<b>K2O pds% (<math>\pm 2\sigma</math>)</b>	0,69 (0,09)	0,67 (0,11)	0,69 (0,10)	1,65 (0,20)	1,70 (0,12)	1,60 (0,13)	1,93 (0,11)	1,95 (0,16)
<b>SiO2</b>	66,01 (1,15)	65,78 (0,77)	65,93 (0,99)	67,73 (1,07)	68,10 (1,11)	67,26 (1,01)	67,74 (0,99)	67,96 (0,95)
<b>FeO</b>	4,06 (0,41)	4,37 (0,41)	4,07 (0,38)	3,85 (0,53)	3,60 (0,43)	3,98 (0,52)	3,05 (0,32)	3,05 (0,39)
<b>CaO</b>	5,56 (0,29)	5,54 (0,24)	5,55 (0,40)	2,99 (0,30)	2,55 (0,27)	3,29 (0,21)	3,03 (0,21)	2,63 (0,13)
<b>Na2O</b>	4,42 (0,20)	4,51 (0,25)	4,49 (0,29)	4,45 (0,22)	4,56 (0,24)	4,47 (0,24)	5,04 (0,27)	5,09 (0,29)
<b>TiO2</b>	0,51 (0,08)	0,47 (0,12)	0,51 (0,07)	0,53 (0,13)	0,55 (0,07)	0,54 (0,09)	0,37 (0,14)	0,33 (0,17)
<b>Al2O3</b>	16,87 (0,37)	16,80 (0,24)	16,87 (0,58)	16,47 (0,23)	16,57 (0,29)	16,31 (0,46)	16,08 (0,35)	16,19 (0,49)
<b>MnO</b>	0,06 (0,16)	0,08 (0,17)	0,11 (0,19)	0,04 (0,09)	0,08 (0,14)	0,11 (0,14)	0,07 (0,16)	0,06 (0,13)
<b>Cr2O3</b>	0,03 (0,09)	0,03 (0,06)	0,04 (0,11)	0,02 (0,05)	0,02 (0,07)	0,03 (0,09)	0,02 (0,08)	0,03 (0,09)
<b>MgO</b>	1,79 (0,11)	1,75 (0,10)	1,75 (0,14)	2,28 (0,15)	2,26 (0,14)	2,42 (0,10)	2,66 (0,14)	2,72 (0,19)
<b>Total (hydraté)</b>	89,94 (1,37)	90,76 (0,80)	91,97 (1,16)	91,40 (1,24)	92,39 (1,02)	93,01 (1,17)	91,17 (1,37)	92,59 (1,39)
<b>Charge n points analysés</b>	<b>C6D 12</b>	<b>C7D 12</b>	<b>C8D 13</b>	<b>C9D 14</b>	<b>C4E 11</b>	<b>C5E 12</b>	<b>C6E 11</b>	<b>C7E 13</b>
<b>K2O pds% (<math>\pm 2\sigma</math>)</b>	1,98 (0,14)	0,67 (0,12)	0,67 (0,07)	0,69 (0,11)	1,92 (0,22)	1,89 (0,21)	1,95 (0,18)	0,70 (0,19)
<b>SiO2</b>	68,13 (1,25)	67,78 (0,83)	67,73 (1,01)	67,31 (0,91)	67,37 (0,80)	67,42 (1,24)	66,95 (0,79)	67,28 (0,95)
<b>FeO</b>	2,75 (0,52)	4,21 (0,50)	4,19 (0,39)	4,27 (0,54)	1,93 (0,38)	1,97 (0,49)	2,00 (0,30)	2,29 (1,51)
<b>CaO</b>	2,58 (0,25)	3,37 (0,23)	3,52 (0,23)	3,79 (0,34)	4,64 (0,58)	4,70 (0,52)	4,62 (0,23)	6,09 (0,55)
<b>Na2O</b>	5,23 (0,23)	4,40 (0,17)	4,50 (0,28)	4,49 (0,17)	5,03 (0,23)	5,02 (0,26)	5,14 (0,32)	4,23 (0,42)
<b>TiO2</b>	0,36 (0,09)	0,51 (0,11)	0,48 (0,11)	0,53 (0,11)	0,36 (0,08)	0,36 (0,08)	0,35 (0,09)	0,52 (0,15)
<b>Al2O3</b>	16,45 (0,23)	17,23 (0,38)	17,13 (0,39)	17,13 (0,48)	16,37 (0,47)	16,36 (0,31)	16,18 (0,30)	17,39 (0,38)
<b>MnO</b>	0,07 (0,12)	0,08 (0,15)	0,06 (0,10)	0,02 (0,07)	0,02 (0,06)	0,07 (0,12)	0,07 (0,14)	0,10 (0,18)
<b>Cr2O3</b>	0,03 (0,09)	0,01 (0,03)	0,02 (0,06)	0,02 (0,05)	0,04 (0,13)	0,01 (0,05)	0,05 (0,15)	0,02 (0,07)
<b>MgO</b>	2,42 (0,15)	1,74 (0,11)	1,70 (0,12)	1,75 (0,11)	2,33 (0,75)	2,21 (0,62)	2,70 (0,29)	1,40 (0,56)
<b>Total (hydraté)</b>	93,47 (1,63)	91,47 (0,97)	92,41 (1,16)	92,77 (1,65)	89,53 (1,15)	90,10 (1,36)	91,13 (1,08)	88,37 (2,47)
<b>Charge n points analysés</b>	<b>C8E 11</b>	<b>C9E 11</b>	<b>C4F 10</b>	<b>C5F 9</b>	<b>C6F 11</b>	<b>C7F 10</b>	<b>C8F 10</b>	<b>C9F 10</b>
<b>K2O pds% (<math>\pm 2\sigma</math>)</b>	0,71 (0,08)	0,69 (0,10)	1,92 (0,16)	1,93 (0,18)	1,97 (0,13)	0,69 (0,10)	0,71 (0,09)	0,73 (0,11)
<b>SiO2</b>	67,00 (0,99)	66,64 (0,83)	68,83 (0,83)	68,83 (0,93)	69,03 (1,42)	68,94 (0,62)	69,01 (0,57)	68,69 (1,90)
<b>FeO</b>	2,39 (0,46)	2,66 (0,31)	0,78 (0,12)	0,68 (0,41)	0,72 (0,24)	0,47 (0,17)	0,25 (0,23)	0,34 (0,14)
<b>CaO</b>	6,17 (0,40)	5,75 (0,28)	4,18 (0,23)	4,07 (0,36)	3,84 (0,26)	5,86 (0,40)	5,88 (0,39)	5,96 (0,35)
<b>Na2O</b>	4,39 (0,30)	4,62 (0,18)	4,47 (0,24)	4,78 (0,21)	4,68 (0,27)	3,67 (0,23)	3,85 (0,17)	3,86 (0,20)
<b>TiO2</b>	0,53 (0,16)	0,50 (0,14)	0,39 (0,13)	0,30 (0,06)	0,36 (0,13)	0,54 (0,10)	0,54 (0,16)	0,56 (0,13)
<b>Al2O3</b>	17,42 (0,35)	17,25 (0,48)	16,81 (0,18)	16,96 (0,39)	17,09 (0,33)	17,72 (0,38)	17,66 (0,32)	17,76 (0,53)
<b>MnO</b>	0,10 (0,14)	0,07 (0,11)	0,07 (0,12)	0,02 (0,06)	0,03 (0,08)	0,07 (0,09)	0,07 (0,10)	0,06 (0,09)
<b>Cr2O3</b>	0,03 (0,08)	0,03 (0,06)	0,01 (0,03)	0,01 (0,03)	0,02 (0,06)	0,04 (0,07)	0,04 (0,10)	0,04 (0,09)
<b>MgO</b>	1,25 (0,38)	1,79 (0,12)	2,55 (0,11)	2,43 (0,15)	2,25 (0,24)	2,00 (0,14)	1,99 (0,10)	2,00 (0,14)
<b>Total (hydraté)</b>	89,30 (1,23)	90,96 (1,09)	91,11 (0,94)	91,42 (1,15)	91,98 (1,80)	91,73 (1,41)	92,02 (0,83)	92,14 (2,64)

**Tableau 3 : Compositions moyennes en éléments majeurs des verres résiduels expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté, normalisées à 100 pds% (i.e., anhydres et sans soufre) et corrigées de la perte en sodium. Les totaux ne sont pas normalisés et se rapportent donc aux verres hydratés. Le double de l'écart-type ( $\pm 2\sigma$ ) est indiqué entre parenthèses.**

<b>Charge n points analysés</b>	<b>C6A 21</b>	<b>C9A 24</b>	<b>C1I 10</b>	<b>C2I 10</b>	<b>C3I 11</b>	<b>C4I 10</b>	<b>C5I 10</b>
<b>K2O pds% (<math>\pm 2\sigma</math>)</b>	1,64 (0,17)	1,57 (0,15)	1,53 (0,14)	1,61 (0,14)	1,79 (0,16)	1,74 (0,19)	0,66 (0,10)
<b>SiO2</b>	65,64 (0,69)	65,11 (1,08)	64,95 (1,06)	64,71 (1,54)	65,60 (0,53)	64,99 (0,60)	65,18 (0,51)
<b>FeO</b>	3,14 (0,45)	4,97 (0,47)	4,82 (0,52)	4,95 (0,50)	3,84 (0,46)	4,76 (0,55)	4,72 (0,53)
<b>CaO</b>	6,39 (0,34)	4,84 (0,27)	5,49 (0,24)	5,65 (0,67)	5,06 (0,30)	4,96 (0,23)	6,05 (0,29)
<b>Na2O</b>	4,57 (0,21)	4,76 (0,40)	4,48 (0,28)	4,58 (0,25)	4,97 (0,25)	5,18 (0,17)	4,39 (0,23)
<b>TiO2</b>	0,51 (0,11)	0,55 (0,12)	0,51 (0,18)	0,46 (0,12)	0,33 (0,12)	0,30 (0,10)	0,47 (0,13)
<b>Al2O3</b>	16,06 (0,43)	15,87 (0,34)	15,78 (0,25)	15,65 (0,34)	15,62 (0,30)	15,42 (0,40)	16,58 (0,22)
<b>MnO</b>	0,10 (0,15)	0,12 (0,17)	0,07 (0,12)	0,09 (0,18)	0,06 (0,10)	0,07 (0,12)	0,12 (0,14)
<b>Cr2O3</b>	0,02 (0,05)	0,03 (0,08)	0,02 (0,07)	0,03 (0,10)	0,03 (0,06)	n.a.	n.a.
<b>MgO</b>	1,86 (0,15)	2,14 (0,16)	2,34 (0,18)	2,27 (0,13)	2,70 (0,22)	2,59 (0,14)	1,83 (0,19)
<b>Total (hydraté)</b>	90,46 (1,08)	91,93 (1,36)	88,82 (1,28)	88,05 (1,58)	89,01 (1,07)	89,25 (0,96)	90,02 (1,02)
<b>Charge n points analysés</b>	<b>C1G 10</b>	<b>C2G 10</b>	<b>C3G 10</b>	<b>C4G 10</b>	<b>C5G 10</b>	<b>C6G 10</b>	
<b>K2O pds% (<math>\pm 2\sigma</math>)</b>	1,48 (0,14)	1,45 (0,23)	1,79 (0,17)	1,69 (0,19)	0,61 (0,10)	0,59 (0,09)	
<b>SiO2</b>	64,33 (0,69)	64,42 (0,50)	66,20 (1,45)	63,60 (0,72)	63,36 (0,74)	61,90 (0,37)	
<b>FeO</b>	6,18 (0,62)	6,34 (0,71)	3,88 (0,52)	7,65 (0,49)	8,14 (0,77)	9,97 (0,61)	
<b>CaO</b>	4,91 (0,30)	4,93 (0,50)	4,25 (0,36)	4,20 (0,26)	5,37 (0,18)	5,22 (0,30)	
<b>Na2O</b>	4,16 (0,17)	4,12 (0,18)	4,82 (0,23)	4,62 (0,11)	3,70 (0,11)	4,01 (0,25)	
<b>TiO2</b>	0,51 (0,14)	0,53 (0,11)	0,34 (0,07)	0,33 (0,14)	0,52 (0,05)	0,46 (0,08)	
<b>Al2O3</b>	15,85 (0,24)	15,77 (0,22)	16,07 (0,37)	15,14 (0,20)	16,33 (0,38)	15,92 (0,44)	
<b>MnO</b>	0,09 (0,16)	0,10 (0,18)	0,06 (0,13)	0,05 (0,08)	0,10 (0,11)	0,07 (0,12)	
<b>Cr2O3</b>	0,04 (0,09)	0,01 (0,03)	0,02 (0,09)	0,02 (0,06)	0,05 (0,11)	0,04 (0,09)	
<b>MgO</b>	2,45 (0,12)	2,32 (0,26)	2,58 (0,20)	2,69 (0,17)	1,83 (0,14)	1,81 (0,17)	
<b>Total (hydraté)</b>	91,26 (0,91)	90,38 (0,82)	90,88 (2,13)	90,97 (0,98)	89,79 (1,05)	90,18 (1,12)	
<b>Charge n points analysés</b>	<b>C1H 11</b>	<b>C2H 9</b>	<b>C3H 10</b>	<b>C4H 10</b>	<b>C5H 10</b>	<b>C6H 10</b>	
<b>K2O pds% (<math>\pm 2\sigma</math>)</b>	1,51 (0,18)	1,62 (0,18)	1,82 (0,16)	1,84 (0,16)	0,65 (0,08)	0,69 (0,12)	
<b>SiO2</b>	65,22 (0,66)	62,76 (0,63)	65,68 (0,47)	63,53 (0,52)	63,88 (1,69)	61,41 (1,24)	
<b>FeO</b>	4,27 (0,55)	6,39 (0,94)	3,90 (0,48)	6,05 (0,53)	6,04 (0,41)	9,16 (0,58)	
<b>CaO</b>	6,04 (0,40)	6,72 (0,54)	5,01 (0,44)	5,31 (0,54)	6,43 (0,20)	6,27 (0,39)	
<b>Na2O</b>	4,04 (0,18)	4,26 (0,20)	4,75 (0,22)	5,03 (0,14)	4,32 (1,03)	4,46 (0,52)	
<b>TiO2</b>	0,52 (0,13)	0,52 (0,12)	0,31 (0,07)	0,31 (0,12)	0,47 (0,07)	0,45 (0,14)	
<b>Al2O3</b>	16,00 (0,26)	15,30 (0,36)	16,12 (0,30)	15,33 (0,43)	16,39 (0,40)	15,78 (0,62)	
<b>MnO</b>	0,08 (0,17)	0,10 (0,16)	0,05 (0,11)	0,05 (0,08)	0,07 (0,14)	0,09 (0,14)	
<b>Cr2O3</b>	0,01 (0,05)	0,05 (0,09)	0,00 (0,02)	n.a.	n.a.	n.a.	
<b>MgO</b>	2,30 (0,27)	2,29 (0,45)	2,34 (0,20)	2,55 (0,33)	1,75 (0,09)	1,68 (0,19)	
<b>Total (hydraté)</b>	90,00 (1,03)	90,24 (1,40)	90,19 (1,15)	89,22 (1,25)	88,64 (2,69)	89,32 (2,50)	

**Tableau 4 : Compositions moyennes en éléments majeurs des verres résiduels expérimentaux avec pyrrhotite et/ou anhydrite + magnétite ajoutées, normalisées à 100 pds% (i.e., anhydres et sans soufre) et corrigées de la perte en sodium. Les totaux ne sont pas normalisés et se rapportent donc aux verres hydratés. Le double de l'écart-type ( $\pm 2\sigma$ ) est indiqué entre parenthèses. n.a. : non analysé.**



**Figure 2 : Comparaison des compositions chimiques de certains verres expérimentaux avec celles des verres de départ correspondants. Pour chaque oxyde majeur, la concentration (en pds%) dans le verre expérimental est normalisée à celle dans le verre de départ. Une ordonnée de valeur 1 signifie que la composition est identique avant et après expérience. Cpx : clinopyroxène ; Mgt : magnétite ; Anhy : anhydrite. a) Verres Pin Dac de l'expérience 1 ; b) Verres Pin Dac des expériences 3 et 4 ; c) Verres Bal2 des expériences 5 et 6 ; d) Verres PhM5 des expériences 3 et 4. Voir le texte pour les explications.**

Charge n points analysés	C4A 19	C5A 15	C6A 14	C2C 26	C3C 2	C5C 12	C6C 15
<b>K2O pds% (<math>\pm\sigma</math>)</b>	0,07 (0,06)	0,10 (0,11)	0,01 (0,02)	0,05 (0,07)	0,00 (0,00)	0,03 (0,02)	0,03 (0,03)
<b>SiO2</b>	53,23 (1,16)	53,34 (1,10)	53,03 (0,78)	53,06 (0,70)	53,35 (0,75)	53,63 (0,54)	53,57 (0,38)
<b>FeO</b>	4,09 (1,05)	5,24 (0,63)	4,02 (0,50)	3,67 (0,67)	2,28 (1,66)	0,90 (0,37)	2,75 (0,26)
<b>CaO</b>	20,30 (0,97)	19,23 (0,96)	23,16 (0,44)	20,27 (1,46)	22,08 (0,01)	21,07 (1,15)	20,63 (0,62)
<b>Na2O</b>	0,44 (0,11)	0,52 (0,22)	0,27 (0,10)	0,32 (0,13)	0,36 (0,10)	0,38 (0,10)	0,40 (0,05)
<b>TiO2</b>	0,40 (0,14)	0,47 (0,12)	0,34 (0,15)	0,34 (0,10)	0,47 (0,24)	0,19 (0,08)	0,22 (0,06)
<b>Al2O3</b>	2,99 (1,05)	3,24 (0,98)	1,88 (0,64)	2,37 (0,84)	2,13 (0,63)	1,65 (0,31)	1,79 (0,18)
<b>MnO</b>	0,27 (0,11)	0,39 (0,13)	0,22 (0,06)	0,36 (0,10)	0,25 (0,15)	0,14 (0,10)	0,14 (0,07)
<b>Cr2O3</b>	0,19 (0,08)	0,16 (0,12)	0,22 (0,17)	0,34 (0,19)	0,34 (0,12)	0,97 (0,32)	0,94 (0,31)
<b>MgO</b>	16,57 (1,17)	15,93 (0,97)	15,45 (0,44)	17,90 (1,48)	18,15 (1,14)	18,62 (1,02)	17,92 (0,58)
<b>Total</b>	98,57 (0,43)	98,63 (0,32)	98,60 (0,47)	98,68 (0,43)	99,41 (0,03)	98,57 (0,31)	98,40 (0,27)
<b>Wo %</b>	43,41	41,99	48,28	41,94	44,77	44,09	43,14
<b>En %</b>	49,30	48,40	44,81	51,54	51,21	54,21	52,14
<b>Fs %</b>	7,28	9,60	6,90	6,52	4,02	1,70	4,72
<b>Mg#</b>	87,84	84,42	87,26	89,68	93,41	97,36	92,07

Charge n points analysés	C6D 10	C4F 19	C5F 13	C3G 17	C3H 23	C3I 1
<b>K2O pds% (<math>\pm\sigma</math>)</b>	0,02 (0,02)	0,02 (0,03)	0,02 (0,02)	0,02 (0,02)	0,02 (0,03)	0,66
<b>SiO2</b>	55,89 (0,79)	53,35 (0,71)	54,27 (0,61)	53,26 (0,42)	51,70 (0,76)	62,32
<b>FeO</b>	5,74 (1,40)	1,32 (0,28)	0,88 (0,23)	6,56 (0,80)	5,70 (0,55)	2,21
<b>CaO</b>	1,42 (0,39)	22,71 (0,68)	22,09 (0,73)	19,48 (0,93)	22,35 (0,39)	1,87
<b>Na2O</b>	0,06 (0,05)	0,34 (0,11)	0,28 (0,10)	0,31 (0,05)	0,40 (0,07)	0,96
<b>TiO2</b>	0,13 (0,05)	0,22 (0,07)	0,18 (0,09)	0,15 (0,06)	0,27 (0,07)	0,17
<b>Al2O3</b>	2,08 (0,54)	1,48 (0,43)	1,18 (0,41)	1,27 (0,29)	2,17 (0,45)	5,68
<b>MnO</b>	0,16 (0,12)	0,12 (0,08)	0,09 (0,08)	0,12 (0,07)	0,09 (0,08)	0,11
<b>Cr2O3</b>	0,78 (0,28)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
<b>MgO</b>	32,13 (0,88)	19,90 (0,84)	21,09 (0,84)	18,33 (0,61)	16,52 (0,42)	22,73
<b>Total</b>	98,40 (0,33)	99,46 (0,78)	100,08 (0,67)	99,49 (0,63)	99,21 (0,74)	96,71
<b>Wo %</b>	2,80	44,08	42,32	38,80	44,83	5,29
<b>En %</b>	88,12	53,73	56,22	50,82	46,10	89,58
<b>Fs %</b>	9,08	2,19	1,45	10,38	9,07	5,12
<b>Mg#</b>	90,89	96,40	97,71	83,29	83,78	94,83

**Tableau 5 : Compositions moyennes en éléments majeurs des pyroxènes expérimentaux des charges avec soufre ajouté, élémentaire ou non. L'écart-type ( $\pm\sigma$ ) est indiqué entre parenthèses. Les proportions correspondantes des trois pôles purs de pyroxènes sont précisées. Wo : wollastonite ; En : enstatite ; Fe : ferrosilite. Mg# = (Mg/Mg+Fe)\*100.**

Les phases cristallines non-silicatées observées sont des sulfures et des sulfates, respectivement de la pyrrhotite ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) dans les charges réduites ou moyennement oxydées (voir Tableau 6 pour les compositions), et de l'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) dans les charges très oxydées. D'autre part, des oxydes de fer, en l'occurrence des magnétites ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; voir Tableau 7 pour les compositions), sont parfois associées à l'anhydrite quand du soufre élémentaire a été ajouté (Expérience 4, Tableau 1); en revanche ces magnétites accompagnent systématiquement l'anhydrite quand ces deux espèces minérales ont justement été ajoutées à

la composition de départ (Expérience 9, Tableau 2). La pyrrhotite n'est par contre jamais trouvée associée ni aux sulfates ni aux oxydes, même quand de la magnétite a été ajoutée au départ (Expériences 7 et 8). Ce constat est susceptible d'apporter une contrainte importante sur la limite inférieure de la gamme de  $fS_2$  correspondant à ces charges, pour une  $fO_2$  donnée, si tenté que l'on connaisse avec précision la frontière entre les domaines de stabilité de Po et de Mt (réaction 1) sur un diagramme de phases équivalent à celui de Luhr (1990) (Figure 1) pour nos compositions et nos conditions expérimentales. Il n'a pas non plus été observé, associé aux pyrrhotites, de liquide sulfuré partiellement oxydé immiscible dans les conditions de l'expérience (voir discussion du § III-7-a du chapitre III).

La Figure 2b montre l'influence directe du paramètre expérimental  $fO_2$  sur les fractionnements chimiques, lesquels sont contrôlés par la nature des phases cristallines exprimées. Les verres de l'expérience 3 sont ainsi largement appauvris en fer, alors que ceux de l'expérience 4 sont appauvris en calcium. Ces anomalies sont liées respectivement au fractionnement de pyrrhotite et d'anhydrite, c'est-à-dire aux phases sulfurées à l'équilibre dans les conditions expérimentales d'oxydation.

La Figure 2c illustre, par les amplitudes contrastées des anomalies négatives en fer, la différence de quantité de pyrrhotite exprimée dans les charges de composition Bal2 des expériences dupliquées 5 et 6. On pourrait également penser que la cristallisation de ces sulfures de fer n'est pas l'unique responsable de ces différences, et que la perte de fer vers les capsules d'or, caractéristique des expériences réduites, a du être plus importante dans l'expérience 6. Il est vrai que les  $\Delta FeO$  de toutes les charges des expériences 5 et 6 sont nuls, ce qui ne va pas dans le sens de cette hypothèse. Cependant, la méthode de calcul par bilan de masse n'estime pas bien les  $\Delta FeO$  quand une phase ferrifère (pyrrhotite ou magnétite) est exprimée puisqu'alors la quantité de cristaux est justement calculée de façon à ce que le  $\Delta FeO$  soit nul.

La Figure 2d montre des pics négatifs pour le fer dans les charges de composition PhM5 de l'expérience 3, et des pics négatifs à la fois pour le fer et le calcium dans celles de l'expérience 4. Ces anomalies illustrent respectivement le fractionnement de pyrrhotite d'une part, et d'anhydrite et de magnétite d'autre part. A noter d'ailleurs que les amplitudes des pics de fer sont équivalentes dans les deux cas, pour des espèces minérales différentes. Les  $\Delta FeO$  correspondants (Tableau 1) sont nuls dans les deux cas du fait de la présence de Po et de Mt. On remarquera aussi les anomalies négatives plus modestes en titane, certainement liées au fractionnement de cet élément dans les oxydes (Tableau 7).

En outre, on constate à propos des expériences avec Po et/ou Anhy + Mt ajoutées (Tableau 2) que la quantité de pyrrhotite ou de magnétite exprimée est toujours (à une exception près, charges C5H/C6H) plus importante dans la charge dans laquelle on a ajouté 5 pds% de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , comparativement à celle qui n'a reçue que 1 pds% de Mt. Ceci suggère une dépendance directe de la quantité de phases ferrifères exprimées à la quantité de phases ferrifères initialement ajoutées, dans les conditions de l'expérience. Or le Tableau 4 et la Figure 3 montrent bien que les teneurs en fer du liquide silicaté résiduel [FeOt] sont dans tous les cas (i.e., pour chaque couple de charges de même composition et appartenant à la même expérience, par exemple C1G/C2G ou C3I/C4I) plus élevées dans les charges auxquelles on a ajouté initialement 5 pds% de magnétite ; les différences de teneur en fer du liquide à l'intérieur de ces couples de charges sont très variables, allant de seulement 0.13 pds% pour C1I/C2I jusqu'à 3.77 pds% pour C3G/C4G, mais la charge avec 5 pds% initiaux de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est toujours la plus riche à la fin de l'expérience. Donc tout le fer apporté par l'ajout initial de pyrrhotite et de magnétite n'a pas été exprimé finalement sous forme de magnétite, mais une grande partie a été dissoute dans le liquide silicaté comme le montre l'amplitude importante des anomalies positives en fer pour la plupart des charges sur la Figure 3.

En dehors de la visualisation nette de l'apport de fer par l'ajout de FeS et/ou de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dans toutes les charges (à l'exception de C5I), la Figure 3 permet également de montrer clairement l'apport de calcium dans les expériences 8 et 9 par l'ajout d'anhydrite. Le fractionnement de magnétite est en outre décelable en (a) et (b) par les légères anomalies négatives en  $\text{TiO}_2$ .

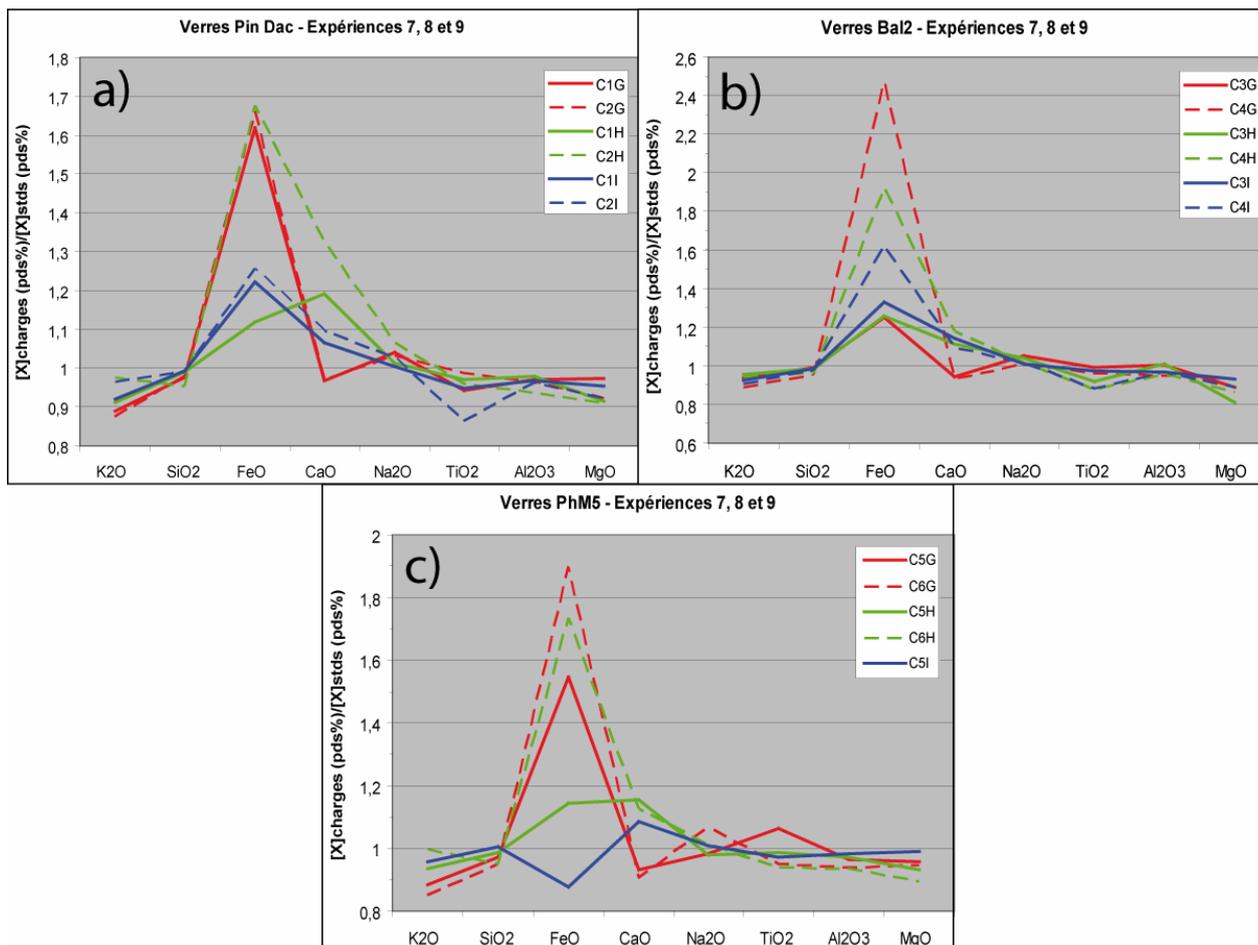


Figure 3 : Comparaison des compositions chimiques des verres expérimentaux des expériences 7, 8 et 9 (i.e., soufre non-élémentaire ajouté) avec celles des verres de départ correspondants. Pour chaque oxyde majeur, la concentration (en pds%) dans le verre expérimental est normalisée à celle dans le verre de départ. Une ordonnée de valeur 1 signifie que la composition est identique avant et après expérience. Voir le texte pour les explications. a) Pin Dac ; b) Bal2 ; c) PhM5.

	<b>C4A</b>	<b>C5A</b>	<b>C6A</b>	<b>C9A</b>	<b>C2C</b>	<b>C3C</b>	<b>C5C</b>	<b>C6C</b>	<b>C7C</b>	<b>C8C</b>	<b>C9C</b>
<b>n analyses</b>	4	7	4	4	17	3	9	6	10	7	9
<b>Fe pds% (<math>\pm\sigma</math>)</b>	58,03 (0,34)	58,50 (0,50)	58,10 (1,02)	57,69 (0,23)	58,40 (0,77)	58,55 (0,55)	58,00 (0,82)	57,58 (0,57)	58,70 (0,42)	58,07 (0,58)	58,60 (0,38)
<b>S</b>	40,69 (0,31)	40,35 (0,45)	40,67 (0,41)	40,38 (0,33)	40,86 (0,56)	42,13 (0,11)	41,16 (0,45)	41,58 (0,52)	40,94 (0,47)	40,95 (0,52)	40,87 (0,38)
<b>O</b>	0,47 (0,31)	0,00 (0,00)	0,43 (0,32)	0,00 (0,00)	0,06 (0,10)	0,41 (0,12)	0,20 (0,13)	0,22 (0,22)	0,30 (0,14)	0,52 (0,26)	0,32 (0,20)
<b>Total</b>	99,19 (0,19)	98,85 (0,16)	99,20 (1,49)	98,07 (0,51)	99,32 (0,97)	101,09 (0,41)	99,36 (0,76)	99,39 (0,46)	99,94 (0,68)	99,53 (0,67)	99,79 (0,47)
<b>NFeS</b>	0,900	0,909	0,901	0,901	0,901	0,888	0,894	0,886	0,903	0,898	0,903
<b>XFeS</b>	0,819	0,832	0,820	0,820	0,821	0,798	0,809	0,795	0,823	0,814	0,823
<b>Log fS<sub>2</sub></b>	2,63	2,27	2,59	2,59	2,56	3,11	2,85	3,17	2,50	2,72	2,50
	<b>C7E</b>	<b>C8E</b>	<b>C9E</b>	<b>C4F</b>	<b>C5F</b>	<b>C6F</b>	<b>C7F</b>	<b>C8F</b>	<b>C9F</b>	<b>C1G</b>	<b>C2G</b>
<b>n analyses</b>	4	6	6	8	10	13	16	12	13	2	5
<b>Fe pds% (<math>\pm\sigma</math>)</b>	60,28 (0,43)	60,22 (0,60)	59,64 (1,22)	57,56 (0,46)	57,23 (0,54)	57,67 (0,51)	57,58 (0,68)	58,00 (0,82)	57,45 (0,29)	60,66 (0,79)	61,71 (0,82)
<b>S</b>	40,47 (0,12)	39,92 (0,79)	38,51 (1,61)	39,72 (0,37)	40,23 (0,32)	40,06 (0,31)	40,73 (0,19)	41,33 (0,24)	41,08 (0,31)	40,44 (0,13)	39,14 (0,24)
<b>O</b>	0,02 (0,05)	0,04 (0,05)	0,14 (0,23)	0,07 (0,05)	0,18 (0,19)	0,17 (0,18)	0,18 (0,20)	0,05 (0,06)	0,16 (0,09)	0,37 (0,40)	0,29 (0,20)
<b>Total</b>	100,78 (0,53)	100,17 (1,03)	98,28 (2,54)	97,37 (0,22)	97,63 (0,50)	97,89 (0,49)	98,50 (0,66)	99,46 (0,85)	98,68 (0,39)	101,48 (0,26)	101,14 (0,87)
<b>NFeS</b>	0,922	0,928	0,941	0,908	0,899	0,905	0,896	0,892	0,891	0,925	0,950
<b>XFeS</b>	0,855	0,866	0,889	0,832	0,817	0,827	0,812	0,806	0,803	0,861	0,905
<b>Log fS<sub>2</sub></b>	1,61	1,28	0,52	2,27	2,66	2,42	2,79	2,93	3,00	1,46	-0,03
	<b>C3G</b>	<b>C4G</b>	<b>C5G</b>	<b>C6G</b>	<b>C1H</b>	<b>C2H</b>	<b>C3H</b>	<b>C4H</b>	<b>C5H</b>	<b>C6H</b>	
<b>n analyses</b>	6	5	6	22	48	30	21	14	14	11	
<b>Fe pds% (<math>\pm\sigma</math>)</b>	61,60 (0,74)	62,34 (0,53)	62,79 (0,47)	61,16 (0,87)	60,54 (0,48)	60,90 (0,53)	60,89 (0,50)	60,90 (0,33)	60,88 (0,51)	61,28 (0,54)	
<b>S</b>	39,38 (0,45)	39,23 (0,29)	39,41 (0,33)	39,21 (0,28)	40,85 (0,49)	40,90 (0,33)	41,31 (0,31)	40,92 (0,39)	40,97 (0,28)	40,55 (0,20)	
<b>O</b>	0,04 (0,07)	0,05 (0,06)	0,10 (0,12)	0,35 (0,21)	0,20 (0,24)	0,18 (0,24)	0,02 (0,03)	0,06 (0,10)	0,09 (0,12)	0,16 (0,11)	
<b>Total</b>	101,02 (0,99)	101,62 (0,48)	102,30 (0,62)	100,72 (0,89)	101,59 (0,74)	101,98 (0,61)	102,21 (0,57)	101,88 (0,65)	101,94 (0,61)	101,98 (0,64)	
<b>NFeS</b>	0,946	0,954	0,955	0,945	0,919	0,922	0,917	0,922	0,921	0,929	
<b>XFeS</b>	0,898	0,912	0,915	0,896	0,851	0,855	0,846	0,854	0,853	0,868	
<b>Log fS<sub>2</sub></b>	0,23	-0,31	-0,40	0,32	1,76	1,64	1,89	1,65	1,69	1,25	

**Tableau 6 : Compositions moyennes des sulfures de fer expérimentaux (pyrrhotites) des charges avec soufre ajouté, élémentaire ou non. L'écart-type ( $\pm\sigma$ ) est indiqué entre parenthèses. Les fractions molaires de FeS des pyrrhotites dans les systèmes FeS-S<sub>2</sub> et FeS-S, respectivement N<sub>FeS</sub> et X<sub>FeS</sub> sont précisées., ainsi que la valeur de la fugacité de soufre fS<sub>2</sub> calculée à partir de X<sub>FeS</sub> (d'après Froese et Gunter, 1976).**

Charge n analyses	C3D 5	C7D 7	C8D 5	C9D 5	C1I 5	C2I 5	C4I 5	C5I 5
<b>K2O pds% (<math>\pm\sigma</math>)</b>	0,03 (0,01)	0,01 (0,02)	0,02 (0,02)	0,02 (0,02)	0,01 (0,02)	0,02 (0,02)	0,02 (0,03)	0,03 (0,03)
<b>SiO2</b>	0,29 (0,22)	0,08 (0,06)	0,11 (0,03)	0,08 (0,06)	0,28 (0,22)	0,11 (0,06)	0,11 (0,05)	0,13 (0,08)
<b>FeO</b>	73,17 (0,93)	78,51 (0,89)	78,13 (1,18)	77,49 (1,16)	82,18 (1,18)	82,72 (0,45)	83,98 (1,64)	84,03 (0,63)
<b>CaO</b>	0,17 (0,08)	0,19 (0,11)	0,11 (0,11)	0,07 (0,06)	0,16 (0,07)	0,14 (0,07)	0,11 (0,05)	0,10 (0,06)
<b>Na2O</b>	0,00 (0,01)	0,01 (0,02)	0,02 (0,03)	0,01 (0,02)	0,03 (0,03)	0,01 (0,02)	0,02 (0,04)	0,04 (0,04)
<b>TiO2</b>	1,07 (0,07)	0,77 (0,05)	0,94 (0,08)	0,95 (0,06)	1,19 (0,07)	1,07 (0,12)	0,71 (0,03)	1,05 (0,08)
<b>Al2O3</b>	6,20 (0,45)	6,36 (0,17)	7,27 (0,29)	7,42 (0,16)	2,99 (0,05)	2,94 (0,11)	2,61 (0,04)	3,36 (0,14)
<b>MnO</b>	0,40 (0,08)	0,20 (0,06)	0,15 (0,11)	0,13 (0,10)	0,21 (0,10)	0,18 (0,13)	0,11 (0,10)	0,12 (0,12)
<b>Cr2O3</b>	2,39 (0,45)	0,16 (0,09)	0,08 (0,06)	0,14 (0,08)	1,27 (0,73)	0,97 (0,30)	0,64 (0,67)	0,28 (0,36)
<b>MgO</b>	5,78 (0,29)	4,30 (0,35)	4,52 (0,21)	4,45 (0,11)	4,04 (0,21)	3,86 (0,16)	4,38 (0,07)	2,97 (0,07)
<b>Total</b>	89,50 (1,29)	90,59 (0,94)	91,34 (0,93)	90,77 (1,35)	92,35 (1,25)	92,01 (0,69)	92,70 (1,08)	92,12 (0,76)

**Tableau 7 : Compositions moyennes des oxydes de fer expérimentaux (magnétites, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) des charges avec soufre ajouté, élémentaire ou non. L'écart-type ( $\pm\sigma$ ) est indiqué entre parenthèses.**

D'autre part, il a été possible d'observer dans quasiment toutes les expériences de minuscules cristaux d'or de forme sphérique (généralement inférieurs à 1 $\mu$ m de diamètre), systématiquement associés à une pyrrhotite ou une magnétite (voir chapitre III). Ces "billes" (notées "Au-nuggets", Tableau 1 et Tableau 2) ne sont jamais constituées d'or pur ; elles contiennent toujours une part non négligeable d'oxygène et/ou de fer et/ou de soufre, voire parfois d'autres métaux précieux (platine, palladium, argent,...). La température de fusion de l'or est de 1060°C à pression ambiante ; cependant, puisqu'il ne s'agit pas d'or pur mais de mélanges, la température de fusion de ces Au-nuggets est, selon leur composition, potentiellement inférieure à 1000°C (paramètre imposé), impliquant qu'elles ont pu être à l'état liquide dans les conditions expérimentales.

Dans le Tableau 1 et le Tableau 2, une phase vapeur à l'équilibre est systématiquement mentionnée pour chaque charge. En effet, même si l'odeur caractéristique de H<sub>2</sub>S n'a pas été notée lors de l'ouverture de toutes les capsules, on suppose que l'addition d'une espèce volatile (ici le soufre) dont la solubilité dans le liquide silicaté est inférieure à celle de l'eau favorise et provoque la formation d'une phase vapeur, même si le liquide associé n'est pas saturé en eau (aH<sub>2</sub>O < 1). La présence d'une phase vapeur induit un partage de toutes les espèces chimiques présentes entre les phases liquide et gaz, y compris l'or et le soufre (sous forme S<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S et SO<sub>2</sub>).

#### IV-4-b) Teneur en eau des verres – Activité d'eau.

Les teneurs en eau des verres avec soufre ajouté, élémentaire ou non, mesurées par KFT puis corrigées de la cristallinité s'échelonnent de 3.44 à 8.58 pds% (Tableau 1 et

Tableau 2 de ce chapitre, et Tableau 3 du chapitre III). Mais plus que la teneur en eau brute, l'activité de l'eau est directement utilisable pour la comparaison des états d'hydratation des différents verres. C'est aussi un paramètre pratique pour évaluer l'influence du degré de saturation en eau d'un verre sur la solubilité de l'or.

L'activité d'eau est une grandeur thermodynamique calculée. Le calcul peut conduire à une valeur d'activité d'eau supérieure à l'unité, alors que thermodynamiquement parlant elle n'a de sens qu'entre 0 et 1. Donc quand les calculs ont donné une activité d'eau supérieure à l'unité, c'est-à-dire en cas de saturation en eau, une  $a_{H_2O}$  de 1 a été notée dans les tableaux de données. On a précisé dans le paragraphe précédent qu'une phase vapeur est présente à l'équilibre dans chaque charge, indépendamment de la valeur de  $a_{H_2O}$ , de par la présence de soufre dans le système ; on rappelle que cette phase vapeur contient nécessairement de l'or du fait du partage de tous les éléments chimiques présents dans le système entre les phases liquide et vapeur.

L'activité d'eau la plus faible calculée parmi les charges avec soufre élémentaire ajouté est de 0.36, ce qui est assez bas, et en tout cas beaucoup plus bas que celle observée dans les expériences sans soufre ajouté (la plus basse était alors de 0.69 – voir chapitre III). Cependant, puisque le calcul de l'activité d'eau est étroitement et principalement lié à la composition du liquide silicaté (Burnham, 1979) et que l'ajout de soufre élémentaire ne modifie que très peu la composition en éléments majeurs de ce liquide, les différences de gamme d' $a_{H_2O}$  entre les deux ensembles de données ne sont liées qu'à des différences entre les teneurs en eau dissoute. L'activité d'eau la plus faible calculée parmi les charges avec Po et/ou Anhy + Mt ajoutées est de 0.65 pour  $[H_2O] = 4.93$  pds%, alors qu'elle était de 0.69 pour 5.33 pds% dans la charge sans soufre, ce qui suggère que la modification limitée de composition du liquide silicaté provoquée par l'ajout de Po (charge C6A) n'a pas eu a priori d'influence majeure sur la valeur calculée de  $a_{H_2O}$ .

Par ailleurs, il s'avère qu'une seule charge (C1F) sur 38 est saturée en eau dans les expériences avec soufre élémentaire ajouté, malgré les quantités importantes d'eau ajoutée au départ, ce qui démontre des solubilités en eau fortes pour les magmas étudiés dans les conditions expérimentales. A l'inverse, 11 charges sur 20 présentent une activité d'eau de 1 dans les expériences avec Po et/ou Anhy + Mt ajoutées (à noter que dans les expériences réductrices et moyennement oxydantes avec soufre non-élémentaire, les  $fS_2$  sont beaucoup plus faibles pour une gamme de  $fO_2$  donnée que celles des expériences avec soufre élémentaire). Or, même si les teneurs en eau des verres sont en moyenne plus élevées dans les charges avec soufre non-élémentaire, la Figure 4 montre qu'il y existe une différence

significative de solubilité de l'eau entre les deux jeux de données. Les charges avec soufre élémentaire décrivent un nuage de points, avec une dispersion faible mais existante, pour lequel la saturation est atteinte à environ 8 pds% d'eau ; cette valeur de solubilité avait d'ailleurs déjà été relevée dans le chapitre III, étant commune aux charges sans soufre et avec soufre élémentaire. En revanche, les charges avec soufre non élémentaire et magnétite, moins nombreuses il est vrai, décrivent une droite sans dispersion atteignant la saturation pour une teneur en eau légèrement inférieure, 7.75 pds%, et pour la même composition de départ Pin Dac. Cette différence de solubilité, aussi faible soit-elle, n'en reste pas moins significative comme en témoigne le fait que tous les points de cette droite s'alignent sur le bord le moins riche en eau du nuage de points défini par les charges avec soufre élémentaire. L'explication à ce décalage dans les valeurs d'activité d'eau à teneur en eau et composition de départ constantes (décalage qui peut atteindre une différence d' $a_{H_2O}$  de 0.05) réside certainement dans la modification de composition en éléments majeurs du liquide silicaté par l'ajout de Po, Anhy et Mt ; ces variations de composition peuvent en effet se révéler assez importantes, notamment au niveau de la teneur en fer des verres résiduels (voir Tableau 4). Par exemple, les charges C4G et C4E de composition Bal2 montrent respectivement des teneurs en eau très proches mais des activités d'eau significativement différentes (7.29 et 7.25 pds%  $H_2O$  pour 0.98 et 0.91 d' $a_{H_2O}$ ) ; de même, C5G et C7E de composition PhM5 (7.66 et 7.51 pds%  $H_2O$  pour 0.97 et 0.90 d' $a_{H_2O}$ ) ; à l'inverse C1I et C1F de composition Pin Dac sont toutes deux à saturation en eau ( $a_{H_2O} = 1$ ) avec des teneurs en eau bien différentes (respectivement, 7.77 et 8.03 pds%). Or les teneurs respectives en fer des liquides résiduels de toutes ces charges sont très éloignées de l'une à l'autre (C4G/C4E : 7.65/1.93 ; C5G/C7E : 8.14/2.29 ; C1I/C1F : 4.82/0.82 pds% FeO).

Malgré la dispersion non négligeable des charges avec soufre élémentaire, aucune différence significative d'activité d'eau pour une teneur en eau donnée ne peut être décelée en fonction de la composition de départ ; les pentes moyennes pour chaque composition sur la Figure 4 sont identiques et les tendances se confondent. L'observation inverse aurait certes été surprenante compte tenu du fait que les trois compositions de départ sont proches en termes d'éléments majeurs.

Les fortes solubilités en eau de nos compositions et le fait que les charges saturées en eau sont loin d'être les plus communes peuvent expliquer la rareté de présence dans les verres de bulles de grande taille (typiquement  $> 50\mu m$  de diamètre). Les expériences ont été menées pendant un temps suffisamment long (autour d'une centaine d'heures) pour permettre une homogénéisation de l'eau au sein du liquide silicaté. En effet, selon l'équation de diffusivité

de l'eau dans les liquides de composition haplogranitique de Nowak et Behrens (1997), un fragment de verre silicaté d'une épaisseur de 1mm est hydraté à 4 pds% d'eau, dans des conditions expérimentales de 4 Kbar et 1000°C, en un peu plus de 13 heures. Or, nous avons utilisé de la poudre de verre silicaté dont les grains ont un diamètre moyen d'environ 50µm, et comme on l'a vu les teneurs en eau de nos charges sont quasiment toutes supérieures à 4 pds%. Ainsi, puisque la vitesse d'hydratation est inversement proportionnelle à l'épaisseur de verre et directement corrélée à la teneur en eau (Nowak et Behrens, 1997 ; Okumura et Nakashima, 2006), on peut considérer que l'hydratation de nos charges dans les conditions expérimentales a été quasiment instantanée.

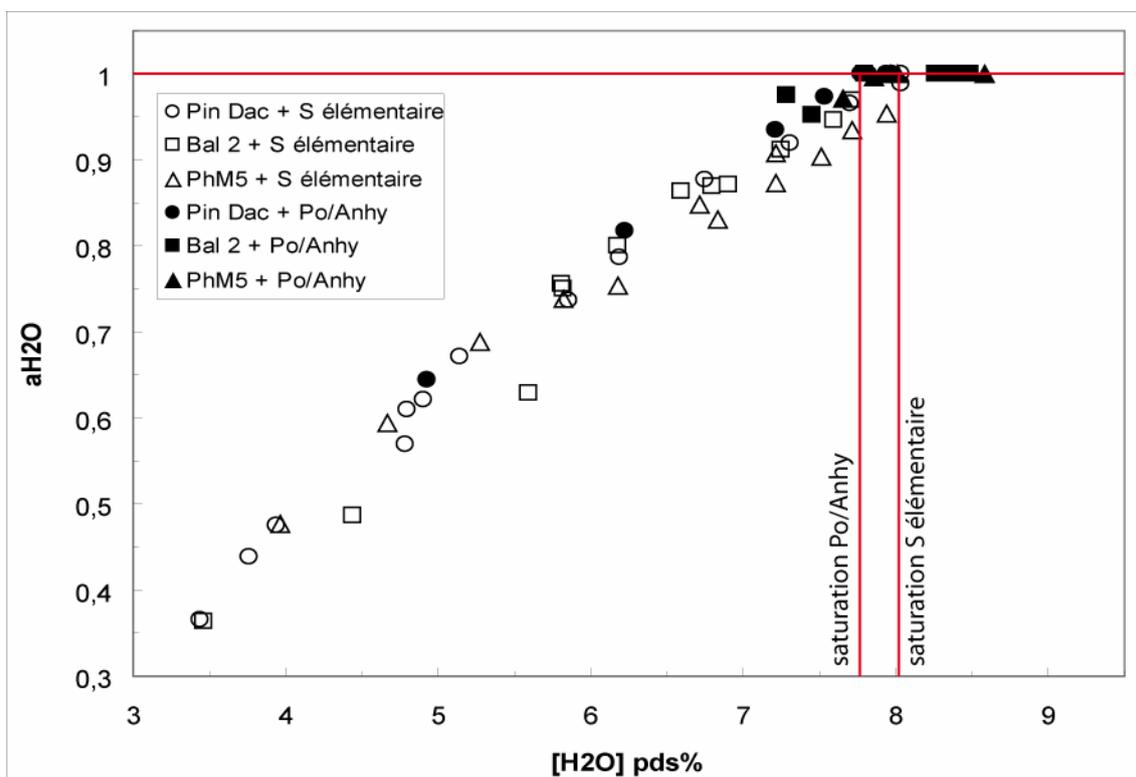


Figure 4 : Activité de l'eau,  $a_{H_2O}$ , en fonction de la teneur en eau des verres  $[H_2O]$ . Le trait rouge horizontal matérialise la saturation en eau (i.e.,  $a_{H_2O} = 1$ ) ; les traits rouges verticaux indiquent que la saturation est atteinte pour une teneur en eau d'environ 8 pds% dans les liquides silicatés avec soufre élémentaire ajouté, alors qu'elle est apparait pour une teneur en eau légèrement inférieure (~7.75 pds%) quand Po et/ou Anhy sont ajoutées.

Exactement la moitié des charges avec soufre élémentaire (19 sur 38) et la quasi-totalité de celles avec soufre non-élémentaire présentent une activité d'eau comprise entre 0.8 et 1, c'est-à-dire proche de la saturation et s'accordant à nombre de cas naturels de magmas d'arc en conditions pré-éruptives (e.g., Martel et al., 1998 ; Poussineau, 2005). Nos charges expérimentales couvrent donc une large gamme de taux d'hydratation, depuis la sous-saturation jusqu'à la sursaturation. Dans quasiment toutes les expériences avec soufre

élémentaire, chaque composition de départ présente trois taux d'hydratation distincts, conformément au protocole de départ ; de la même façon, et pour répondre au même protocole, toutes les charges des expériences 7, 8 et 9 (sauf C6I) sont très proches de la saturation en eau, si elles ne l'atteignent pas.

#### IV-4-c) Fugacité d'oxygène.

Les logarithmes des fugacités d'oxygène de nos verres expérimentaux, qui sont d'ailleurs directement corrélables aux activités d'eau pour une fugacité d'hydrogène ( $fH_2$ ) donnée, s'échelonnent de -11.52 à -6.78, c'est-à-dire de -1.26 à +3.55 relativement au tampon NNO dans les charges avec soufre élémentaire (Tableau 1 ; Figure 5 et Figure 6), et de -11.47 à -6.96 (NNO-1.22 à NNO+3.30) dans celles avec soufre non-élémentaire et magnétite (Tableau 2 ; Figure 7 et Figure 8), c'est-à-dire deux gammes de  $fO_2$  pratiquement identiques.

La volonté de départ (§ IV-3-c) d'obtenir des données de solubilité d'or sur une large gamme de  $fO_2$ , de manière à reproduire trois types d'environnements particuliers : réducteur, moyennement oxydant et très oxydant, a été globalement satisfaite (voir Figure 5 et Figure 6). Cependant, si on considère l'ensemble des charges de cette étude, les expériences effectuées en milieu oxydant ne sont pas réellement réparties en deux groupes distincts, du fait de l'existence de quelques charges "supplémentaires" de composition Pin Dac (expérience 1 ; Figure 7 et Figure 8) dont la  $fO_2$  se trouve autour de NNO+2.

On peut noter par ailleurs que les valeurs de fugacités d'oxygène de nos charges sont bien homogènes à l'intérieur d'une gamme de  $fO_2$  donnée, et ceci est particulièrement vrai dans les expériences avec soufre non-élémentaire. Ce fait permet d'autoriser des comparaisons d'ordres divers à  $fO_2$  sub-constante.

#### IV-4-d) Fugacité des espèces gazeuses sulfurées.

La Figure 5 illustre la répartition de nos charges expérimentales avec soufre élémentaire ajouté dans un diagramme de fugacités  $S_2$  versus  $O_2$ , à la manière de la Figure 1 (Luhr, 1990 ; Parat et al., 2002). Les limites des champs de stabilité de Po, Anhy et Mt ont été calculées à partir des réactions d'équilibre entre ces phases et le liquide silicaté (d'après Luhr, 1990) ; leurs pentes et leur point d'intersection sont donc théoriques. On voit que, mise à part la C4A, nos charges expérimentales à pyrrhotite exprimée se dispersent dans le domaine de stabilité calculé de la pyrrhotite. Ceci constitue une validation expérimentale de la méthode de

calcul employée. A noter que le désaccord pour la charge C4A est minime, cette dernière excédant la limite de stabilité calculée Po-Anhy d'environ 0.1 unité log de  $fO_2$ , ce qui est inférieur à l'incertitude expérimentale.

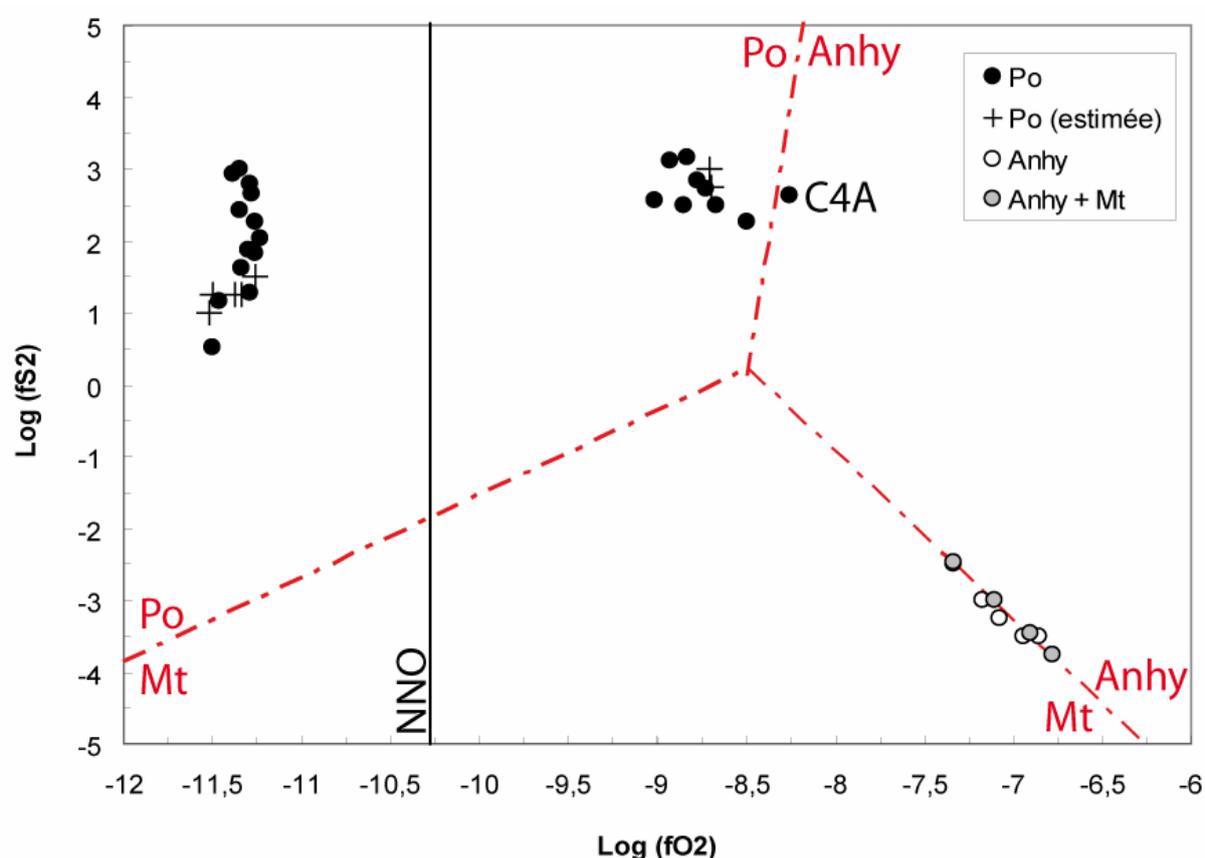


Figure 5 : Fugacité de soufre  $fS_2$  des charges avec soufre élémentaire ajouté en fonction de leur fugacité d'oxygène  $fO_2$ . Les limites des domaines de stabilité de la pyrrhotite, de l'anhydrite et de la magnétite sont indiquées. Les charges sont distinguées selon leur assemblage de phases (Po, Anhy seule ou Anhy + Mt). Les méthodes de calcul des  $fS_2$  sont explicitées dans le § III-6-f-1 ; les  $fS_2$  des charges avec Anhy seule (C1D, C2D, C4D-C6D), non calculables, ont été estimées d'après la Figure 5 du chapitre III par analogie avec les charges dont la  $fS_2$  a pu être calculée. De la même façon, la  $fS_2$  de certaines charges avec Po, dont les sulfures étaient trop petits pour être analysables, a été estimée à partir de la Figure 3 du chapitre III ; il s'agit des charges C1C, C4C, C1E et C3E-C6E (croix droites).

Les fugacités des trois espèces  $S_2$ ,  $SO_2$  et  $H_2S$  dans les charges avec soufre élémentaire ajouté ont été portées en fonction de la  $fO_2$  sur la Figure 6. On constate logiquement une nette anti-corrélation entre  $fH_2S$  et  $fO_2$  sur la totalité de la gamme de  $fO_2$ , traduisant un recul des proportions de l'espèce soufrée réduite à mesure que le milieu s'oxyde ; cette baisse s'accroît au-delà de  $NNO+2$ . La  $fS_2$ , bien qu'également relative à une espèce gazeuse réduite, reste stable sur une grande partie de la gamme de  $fO_2$ , et ne baisse qu'en milieu très oxydant ; cependant cette diminution est drastique : 5 unités log de  $fS_2$  sont perdues sur un intervalle d'1 unité log de  $fO_2$ . La  $fSO_2$  offre un comportement plus complexe : cette espèce

oxydée étant la moins représentée des trois en milieu réducteur, elle augmente d'abord significativement avec la  $fO_2$  pour devenir dominante autour de NNO+1, puis diminue légèrement pour se stabiliser en conditions très oxydantes. Elle reste évidemment largement dominante au-delà de NNO+3, mais cette légère baisse par rapport aux conditions moins oxydantes est certainement liée à la chute conjointe de la  $fS_2$  ( $fSO_2$  étant directement dépendante de  $fS_2$ , mais d'une façon moindre qu'avec la  $fO_2$  – voir calculs § III-6-f-2).

A noter qu'en conditions réductrices la  $fH_2S$  est dominante alors qu'en milieu très oxydant c'est la  $fS_2$  qui est la plus basse, illustrant le fait que les évolutions des deux espèces réduites se différencient par l'influence de la  $fH_2O$  sur la  $fH_2S$ .

On peut remarquer que la dispersion des fugacités des trois espèces est minimale en milieu moyennement oxydant, suggérant qu'il s'agit de conditions rédox pour lesquelles les espèces antagonistes s'équilibrent. Par ailleurs, la forte dispersion des fugacités à  $fO_2$  sub-constante en milieu réducteur démontre l'effet limité de cette dernière dans ces conditions, alors que les tendances bien définies pour chaque espèce en milieu très oxydant en prouvent l'efficacité.

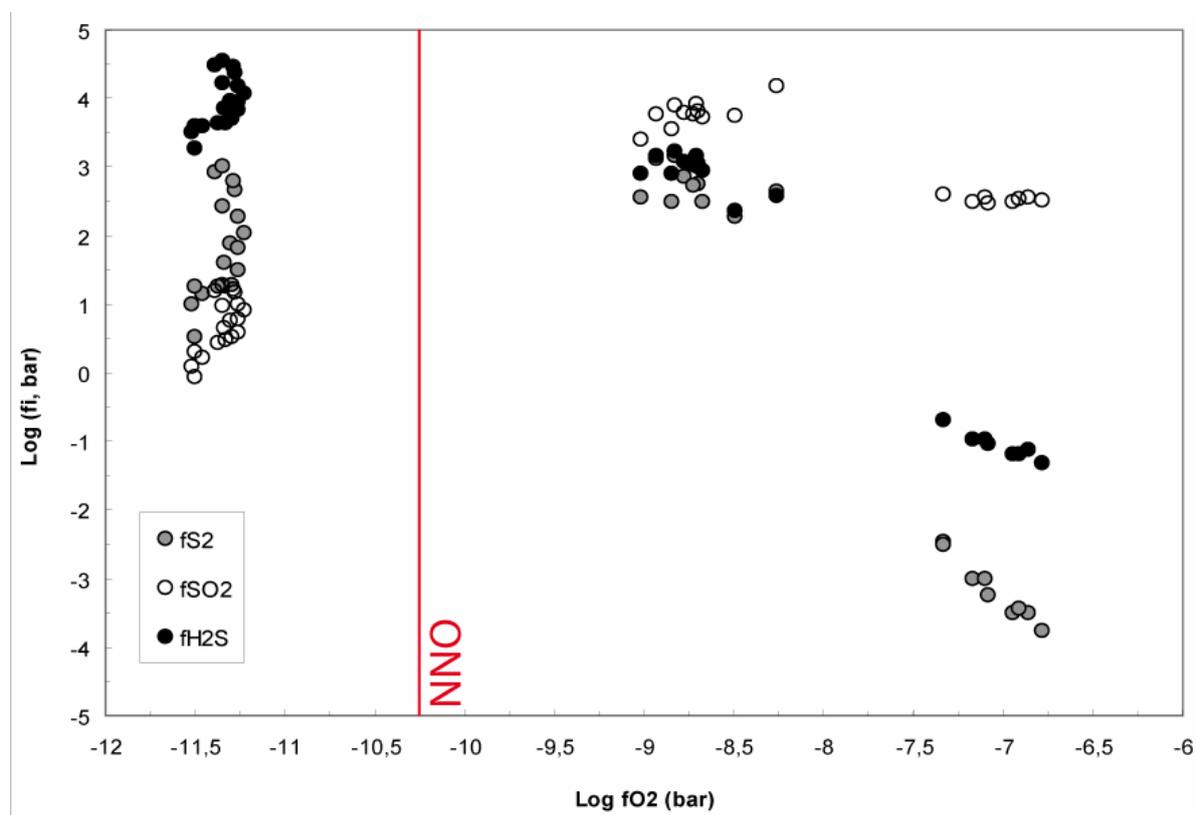


Figure 6 : Fugacités des trois espèces gazeuses sulfurées  $S_2$ ,  $H_2S$  et  $SO_2$  en fonction de la fugacité d'oxygène  $fO_2$  dans les charges avec soufre élémentaire ajouté.

La Figure 7 illustre la répartition de nos charges expérimentales avec soufre non-élémentaire ajouté dans un diagramme de fugacités  $S_2$  versus  $O_2$ , à la manière de la Figure 5. Là encore, certaines charges (C6A et C9A) montrent un désaccord entre leurs  $fO_2$  et  $fS_2$  déterminées expérimentalement et leur position dans le diagramme de phases calculé (présence de Po dans le domaine à Anhy), mais l'erreur reste inférieure à une demi-unité log de  $fO_2$ , ce qui reste acceptable. On peut noter que ce sont systématiquement les charges de l'expérience 1 qui posent ce genre de problème, tout simplement du fait que ce sont les plus oxydantes de la gamme intermédiaire, donc les plus proches de la limite de stabilité de la pyrrhotite. D'ailleurs, c'est de l'anhydrite seule qui a été ajoutée au départ à la charge C6A, or elle n'a cristallisé que de la pyrrhotite et des pyroxènes ; il est donc attendu qu'elle soit très proche du champ de stabilité de Anhy. En outre, il est toujours possible que l'équilibre n'ait pas été parfaitement atteint.

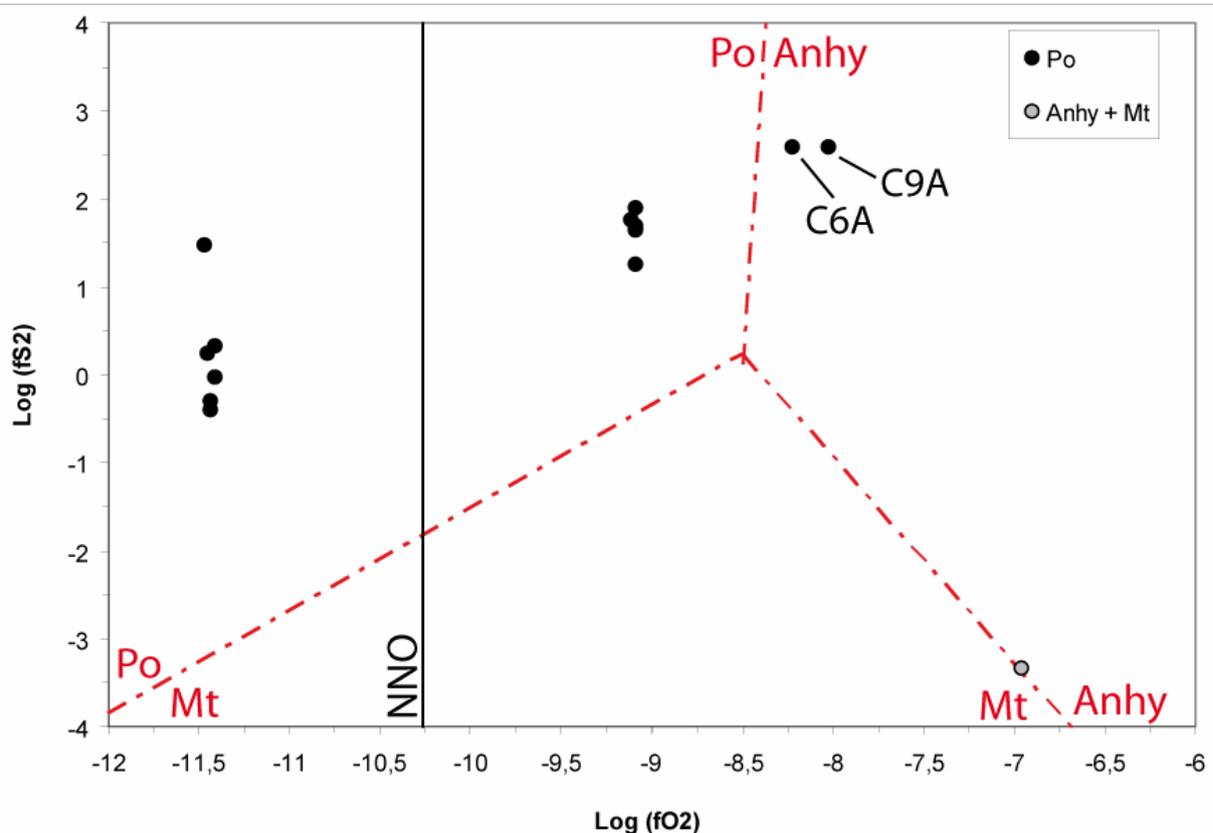


Figure 7 : Fugacité de soufre  $fS_2$  des charges avec soufre non-élémentaire ajouté en fonction de leur fugacité d'oxygène  $fO_2$ . Les limites des domaines de stabilité de la pyrrhotite, de l'anhydrite et de la magnétite sont indiquées. Les charges sont distinguées selon leur assemblage de phases (Po ou Anhy + Mt). Les méthodes de calcul des  $fS_2$  sont explicitées dans le § III-6-f-1 ; seule la  $fS_2$  de la charge C3I, non calculable du fait de Mt trop petites pour être analysées, a été estimée d'après la Figure 5 du chapitre III par analogie avec les charges dont la  $fS_2$  a pu être calculée.

La Figure 8, concernant les expériences avec soufre non-élémentaire ajouté, montre globalement les mêmes évolutions que la Figure 6, même si les tendances à l'intérieur d'une gamme de  $fO_2$  donnée sont plus difficilement appréhendables. On peut toutefois noter que, à l'inverse de la figure précédente et indépendamment des charges C6A et C9A (qui sont particulières dans le sens où elles n'ont pas reçu de Mt au départ, mais uniquement Anhy pour C6A et Po pour C9A), la  $fSO_2$  augmente continument avec la  $fO_2$  et que la  $fS_2$  montre un maximum en milieu moyennement oxydant ; cette dernière remarque semble principalement due à des  $fS_2$  plus basses en milieu réducteur. D'ailleurs, toutes les fugacités mesurées dans ces conditions s'avèrent plus basses que celles des charges avec soufre élémentaire ; ceci est possiblement la conséquence de la différence de composition du liquide silicaté induite par l'ajout significatif de fer (Po et Mt), ce qui a tendance à augmenter le  $X_{FeS}$  des pyrrhotites à l'équilibre et abaisser d'autant la  $fS_2$ . En outre, les fugacités des charges C6A et C9A se placent hors des évolutions décrites. Leurs activités d'eau sont significativement plus basses, et elles montrent effectivement des fugacités très augmentées du fait d'une influence de l'oxygène et du soufre comparativement plus élevées.

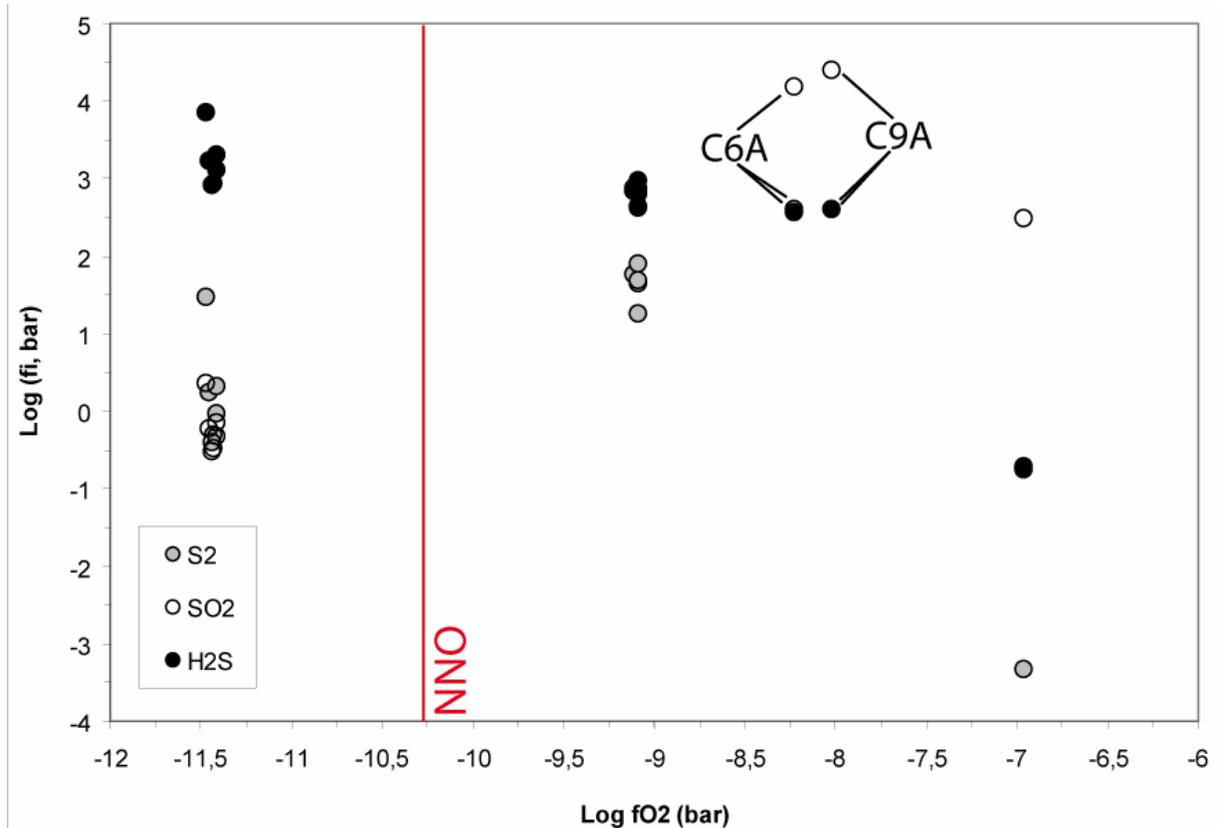


Figure 8 : Fugacités des trois espèces gazeuses sulfurées  $S_2$ ,  $H_2S$  et  $SO_2$  en fonction de la fugacité d'oxygène  $fO_2$  dans les charges avec Po et/ou Anhy + Mt ajoutées. Noter que les  $fS_2$  et les  $fH_2S$  des charges C6A et C9A sont confondues.

#### IV-4-e) Teneur en soufre des verres.

##### IV-4-e-1) Influence de la fugacité d'oxygène.

Les teneurs en soufre des verres expérimentaux pour les trois compositions de départ sont reportées en Figure 9 en fonction de la fugacité d'oxygène. Comme il a été évoqué plus haut (§ IV-5), et comme les barres d'erreur sur la figure le montrent, les verres de l'expérience 5 présentent des teneurs en soufre très hétérogènes à l'intérieur d'une même charge (même mesurées à l'aide d'une méthode analytique adaptée), avec des écarts-type parfois du même ordre de grandeur que les concentrations mesurées.

Concernant les charges avec soufre élémentaire ajouté, on constate que la teneur en soufre du liquide silicaté ( $[S]_{\text{melt}}$ ) augmente rapidement avec la  $fO_2$ , de 200 à 2400 ppm (donc plus d'un facteur 10), quand on se situe au-delà de NNO+1. Aucune différence de solubilité avec la composition n'est à noter entre NNO+1 et NNO+2, alors que les teneurs en soufre sont significativement plus élevées dans les charges adakitiques, pour des  $fO_2$  plus oxydantes (2184 ppm dans Bal2 contre 1400 ppm dans PhM5 aux environs de NNO+3,25). En conditions moyennement oxydantes, les deux charges les plus oxydées de composition Pin Dac (C4A et C5A) montrent des teneurs en soufre assez basses étant donné leur  $fO_2$  si on extrapole la tendance vers les conditions les plus oxydantes, suggérant l'intervention d'un autre paramètre. En conditions réductrices, les teneurs en soufre s'échelonnent de 550 à 1750 ppm pour une  $fO_2$  globalement constante autour de NNO-1, ce qui suggère qu'un autre paramètre (tel que la  $fS_2$ ) est responsable de cette forte variation (facteur 2) de  $[S]_{\text{melt}}$  sous ces conditions. En outre, les verres non-adakitiques (i.e. PhM5) semblent globalement légèrement plus riches en soufre que les verres adakitiques sur cette gamme de  $fO_2$  (si on omet la charge Bal2 la plus riche).

Concernant les charges avec soufre non-élémentaire et magnétite ajoutés, on remarque globalement que leurs teneurs moyennes en soufre sont inférieures à celles des charges avec soufre élémentaire en conditions réductrices, qu'elles leur sont équivalentes en conditions moyennement oxydantes, et qu'elles leur sont supérieures en conditions très oxydantes. Ceci dit, la tendance générale est similaire : la solubilité en soufre augmente drastiquement avec la  $fO_2$  quand on se situe au-delà de NNO+1. D'autre part, les variations observées de solubilité en soufre dans ces charges se font à  $fO_2$  strictement constante dans chaque gamme de  $fO_2$

étudiée (exceptées les deux charges de l'expérience 1, C4A et C5A). Ceci permet, il est vrai, de comparer des solubilités entre différentes compositions pour une  $fO_2$  donnée, mais empêche par ailleurs d'avoir une vision plus précise de la façon dont la solubilité en soufre dans les liquides silicatés varie à l'intérieur d'une gamme restreinte de  $fO_2$ .

Les variations de solubilité enregistrées par les charges des expériences 7 et 8 (conditions respectivement réductrices et moyennement oxydantes) sont équivalentes et assez limitées ; les teneurs en soufre s'échelonnent respectivement de 347 à 621 ppm, et de 441 à 690 ppm, c'est-à-dire qu'elles n'augmentent même pas d'un facteur 2, au contraire des charges avec soufre élémentaire. Du point de vue compositionnel, aucune différence n'est appréciable à NNO+1, alors qu'on serait tenté de constater que les verres PhM5 sont légèrement plus riches à NNO-1 ; au vu des données (Tableau 2), cette remarque est difficilement attribuable à des différences de  $fS_2$ . Les deux charges de l'expérience 1 (C4A et C5A) restent exactement dans la même gamme de teneur en soufre, alors qu'elles sont significativement plus oxydantes, suggérant là encore l'intervention d'un paramètre tiers (typiquement, une basse  $a_{H_2O}$ , voir plus loin). En conditions très oxydantes (expérience 9), les solubilités sont beaucoup plus fortes. Elles s'échelonnent de 1788 à 2817 ppm, avec une nette prédominance des compositions adakitiques, Bal2 en tête. Ceci représente une hausse d'un facteur 7 (d'environ 400 à 2800 ppm) de la solubilité de soufre sur seulement 2 unités log (de NNO+1.15 à NNO+3.3).

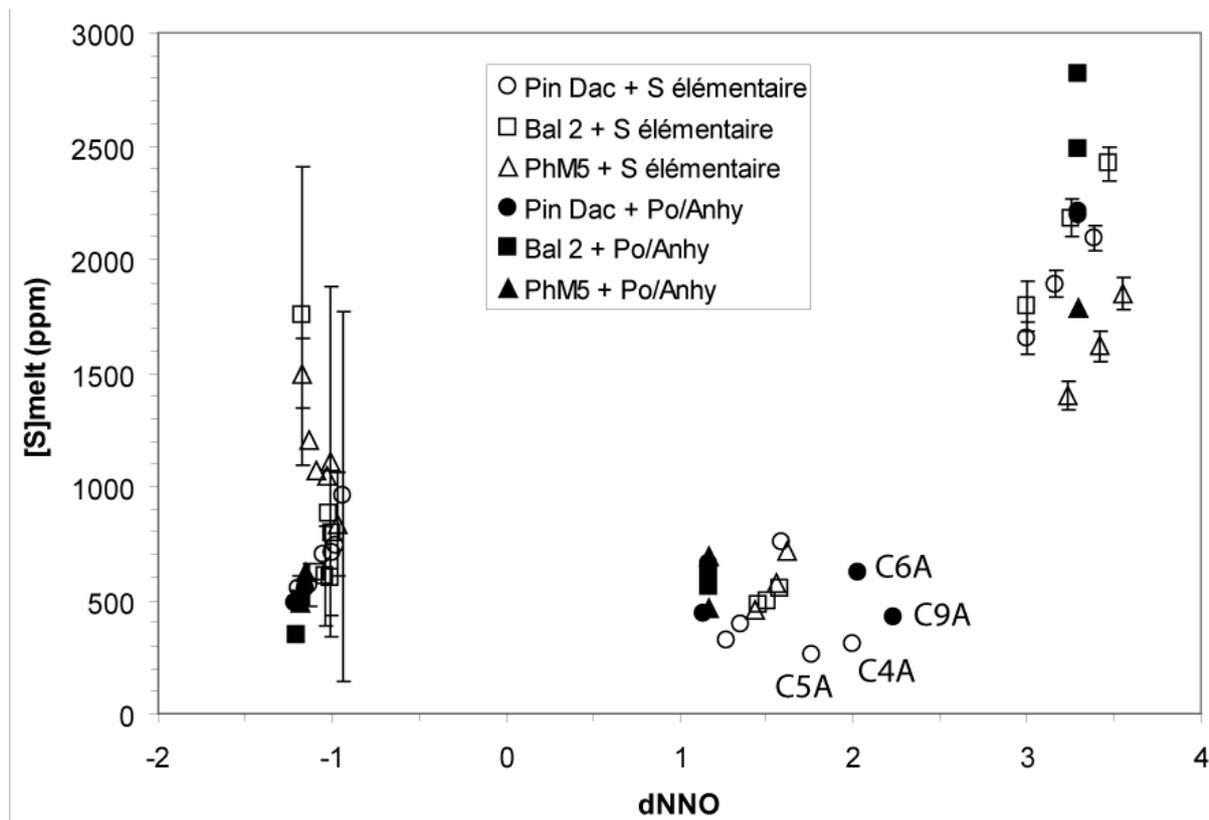


Figure 9 : Teneurs en soufre (en ppm) des verres expérimentaux en fonction de la fugacité d'oxygène (référéncée par rapport au tampon NNO). Les barres d'erreur ( $\pm 1\sigma$ ) pour le soufre sont indiquées pour les charges de l'expérience 5 (réduite) dont la trempe est défectueuse ; celles des charges de l'expérience 4 (très oxydante), trempées correctement, sont également montrées pour comparaison.

Indépendamment du fait qu'ils ont clairement mis en évidence le rôle très influent de la  $fS_2$ , Clément et al. (2004) ont démontré récemment que la solubilité du soufre dans les magmas acides (notamment rhyolitiques) varie non seulement de façon importante avec la  $fO_2$ , mais se comporte aussi différemment selon la gamme de  $fO_2$  du fait de la spéciation du soufre ; plus précisément ces auteurs avaient noté qu'en milieu réducteur (S sous forme sulfurée,  $S^{2-}$ ) la teneur en soufre diminue quand la  $fO_2$  augmente, alors qu'elle croît en milieu oxydant (forme sulfatée,  $S^{6+}$ ).

C'est effectivement ce qu'on constate ici concernant le milieu oxydant (i.e.,  $> NNO+1$ ) d'après nos données avec soufre élémentaire ajouté. Malheureusement, dans les autres cas (milieu réducteur et/ou charges avec soufre non-élémentaire) les variations se font à  $fO_2$  quasi-constante, ce qui interdit toute appréciation d'évolution de la solubilité du soufre avec la  $fO_2$  à l'intérieur d'une gamme restreinte d'état d'oxydation du milieu. Cependant on verra plus loin que ces variations ne se font heureusement pas à  $fS_2$  constantes.

Par ailleurs, on a pu constater, d'après les expériences avec soufre élémentaire ajouté, que les teneurs moyennes en soufre en conditions réductrices sont plus élevées que celles en conditions intermédiaires. Ceci suggère un minimum de solubilité du soufre autour de NNO pour nos compositions intermédiaires. Ce minimum de solubilité dans les liquides silicatés est une caractéristique connue, pour le soufre comme pour d'autres métaux (Gaillard et al., 2001 ; Clémente et al., 2004) ; il s'opère généralement pour des conditions d'oxydations autour du tampon NNO, coïncidant avec un changement de valence du fer contenu dans le magma. Ce minimum avait été mesuré autour de NNO+1 dans des verres rhyolitiques, à 2Kbar et 930°C, par Clémente et al. (2004). De la même façon, Behrens et Gaillard (2006) ont montré par le calcul que la fraction de l'espèce oxydée du soufre ( $S^{6+}/S_{total}$ ) augmente drastiquement à NNO+1 dans un magma dacitique hydraté à 2 Kbar et 950°C, suggérant qu'un mode différent de dissolution du soufre se met en place sous cette  $fO_2$ , par rapport à celui en vigueur sous des conditions plus réductrices.

Les teneurs en soufre de nos verres avec soufre non-élémentaire ajouté en conditions réductrices ne sont pas plus élevées que celles à NNO+1. Rien, cependant, n'incite à penser que le processus de dissolution du soufre est différent dans ce cas de figure, ni n'interdit d'émettre l'hypothèse que la solubilité de cet élément admet un minimum autour de NNO.

Le maximum de solubilité du soufre obtenu par Clémente et al. (2004) à 1000°C et 2 Kbar était d'environ 1150 ppm pour une  $fO_2$  de NNO-1.4. Ici nous atteignons plus du double (2800 ppm) pour une pression également double, mais dans un environnement très oxydant (NNO+3.3). Par contre, nos données sont équivalentes quand on se place en conditions d'oxydation comparables : à NNO-1.1, la teneur en soufre maximale mesurée dans un verre de composition PhM5 est de 1200 ppm. Scaillet et MacDonald (2006) obtiennent une teneur maximale en soufre de 1000 ppm à NNO+1, 800°C et 1.5 Kbar dans des magmas rhyolitiques peralcalins comparables à nos compositions adakitiques (voir § III-7-e-3), ce qui est assez élevé par rapport à nos données dans des conditions d'oxydation similaires.

Dans ce cas précis, le paramètre compositionnel est potentiellement de première importance : en effet, le rapport NK/A (i.e., Na+K/Al molaires) dans les verres de départ Bal2 et Pin Dac est de 0.58 et 0.60, respectivement, alors qu'il n'est que de 0.49 dans PhM5. Autrement dit, les trois compositions sont peralumineuses (car NK/A<1) mais les deux magmas adakitiques se révèlent significativement plus alcalins que ne l'est le magma calco-alcalin typique. Ceci est d'ailleurs cohérent avec le fait que les roches adakitiques soient classiquement reconnues pour être relativement riches en Na<sub>2</sub>O (jusqu'à 7.5 pds%), par

l'absence de plagioclase dans la restite après fusion partielle de la partie basaltique de la croûte océanique subduite dans le faciès éclogite (Drummond and Defant, 1990), si cette pétrogenèse est celle retenue pour la formation de nos adakites (Jégo et al., 2005). Or, d'après les études expérimentales de Scaillet et MacDonald (2006), les teneurs en soufre sont fortement dépendantes du caractère alcalin des liquides silicatés, et ces auteurs précisent que les magmas peralcalins peuvent, pour toute  $fO_2$ , contenir 5 à 20 fois plus de soufre que leurs équivalents métalumineux. Ce constat paraît important car il pourrait expliquer pourquoi les magmas adakitiques sont plus riches en soufre et donc, on va le voir, susceptibles d'être également plus aurifères. Cependant cette richesse plus grande en soufre ne semble se vérifier ici que dans des conditions très oxydantes, voire s'inverser sous des  $fO_2$  réductrices. En outre, si on utilise plutôt le rapport  $Na+K+Ca/Al$  comme critère de peralcalinité, les différences entre les trois magmas se resserrent (0.92 pour Bal2, 0.88 pour Pin Dac et 0.84 pour PhM5) ; ceci montre toutefois que le choix de ces trois roches pour une comparaison à chimie des majeurs équivalente a été pertinent.

#### IV-4-e-2) Influence de l'activité d'eau.

Observons d'abord les résultats des expériences effectuées avec soufre élémentaire ajouté. Le comportement du soufre selon l'activité d'eau (Figure 10) est comparable à celui qu'il montre avec la fugacité d'oxygène. En effet, en conditions très oxydantes,  $[S]_{melt}$  augmente de façon importante avec  $aH_2O$  selon une pente similaire pour toutes les compositions et avec une différence de solubilité significative pour les charges adakitiques. En conditions intermédiaires, cette augmentation existe toujours mais de manière moins prononcée. A noter que les deux charges de l'expérience 1 (C4A et C5A), plus oxydées mais plus pauvres en soufre (voir § IV-5-e-1), sont celles présentant les plus basses activités d'eau de la catégorie moyennement oxydante, ce qui explique certainement leur déficit en soufre par rapport à leur  $fO_2$ .

On peut remarquer qu'aucune charge oxydée ou intermédiaire n'atteint la saturation en eau (i.e.  $aH_2O=1$ ), au contraire des charges réduites, et que l'activité d'eau moyenne d'une gamme de  $fO_2$  donnée est inversement proportionnelle à la  $fO_2$  moyenne de cette gamme. Or on sait que la  $fO_2$  d'un verre est d'autant plus élevée que son activité d'eau est forte, pour une  $fH_2$  donnée. Cependant il convient de considérer que la production significative d'espèces fluides soufrées est susceptible d'abaisser l'activité d'eau d'une charge ; notamment, la

production non négligeable de  $\text{SO}_2$  en conditions très oxydantes semble être un bon candidat à la sous-saturation observée dans les charges correspondantes.

Un comportement plus complexe est observé en conditions réductrices :  $[\text{S}]_{\text{melt}}$  augmente avec  $a\text{H}_2\text{O}$ , selon une pente identique à celle mesurée en conditions intermédiaires, jusqu'à atteindre la saturation en eau ; puis  $[\text{S}]_{\text{melt}}$  continue d'augmenter pendant que l'activité d'eau diminue rapidement jusqu'à des valeurs d'environ 0.75. On peut rappeler que la  $f\text{O}_2$  est quasi-constante, autour de NNO-1, dans cette catégorie réduite ; elle n'est donc pas le paramètre-clé de ce comportement. Par contre, un milieu réducteur, des conditions proches de la saturation en eau, et une concentration en soufre croissante sont des paramètres dont la réunion est favorable à une production importante d'espèce  $\text{H}_2\text{S}$  (et dans une moindre mesure  $\text{S}_2$ ). On peut donc penser qu'une fois la saturation en eau atteinte, l'apparition de ce(s) gaz fait chuter  $a\text{H}_2\text{O}$  mais n'a aucun effet négatif sur la solubilité du soufre, bien au contraire.

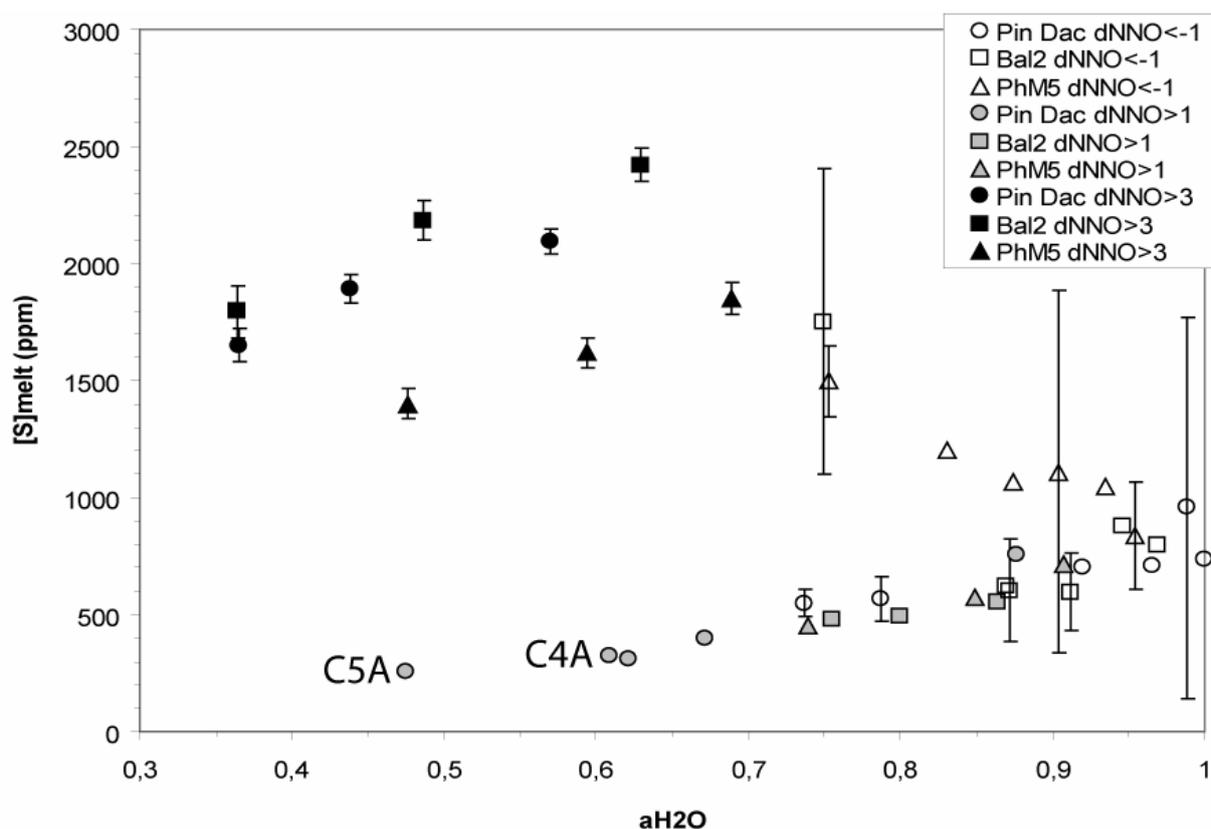


Figure 10 : Teneurs en soufre (en ppm) des verres résiduels expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté en fonction de l'activité d'eau. Les barres d'erreur ( $\pm 1\sigma$ ) pour le soufre sont indiquées pour les charges de l'expérience 5 (réduite) dont la trempe est défectueuse ; celles des charges de l'expérience 4 (très oxydante), trempées correctement, sont également montrées pour comparaison.

Voyons à présent les résultats des expériences avec soufre non-élémentaire ajouté. La Figure 11 présente la répartition des teneurs en soufre des charges avec Po et/ou Anhy + Mt

en fonction de leur activité d'eau. Les charges avec soufre élémentaire sont reportées à titre de comparaison. On constate qu'il n'existe aucune corrélation entre les deux paramètres, comme on a pu en décrire dans la Figure 10. La quasi-totalité des verres montrent, sinon une saturation en eau, du moins une activité d'eau supérieure à 0.93, ce qui rend  $a_{H_2O}$  très peu variable et explique qu'aucune tendance ne soit décelable. Reste l'impression de voir un parallélisme entre la corrélation décrite par les charges réduites et moyennement oxydées avec soufre élémentaire et celle esquissée par les quelques charges légèrement sous-saturées à Po/Anhy. D'autre part, celles-ci sont légèrement plus pauvres en soufre que les charges moyennement oxydées, ce qui est inverse à ce qu'on observe concernant les verres avec soufre élémentaire ; mais ce phénomène semble dû uniquement au fait que l'activité d'eau des premières est légèrement plus basse. En outre, les charges réduites et moyennement oxydées à Po/Anhy montrent des teneurs en soufre plus basses que leurs équivalents avec soufre élémentaire à  $a_{H_2O}$  équivalente ; ceci provient probablement d'une différence notable de  $fS_2$  entre les deux populations.

Les deux charges particulières de la Figure 9 (C6A et C9A), dont la teneur en soufre est trop faible par rapport à leur  $fO_2$  - si l'on considère qu'elles devraient suivre la tendance globale décrite par l'ensemble des autres charges – trouvent leur légitimité dans la Figure 11. Elles constituent effectivement les deux charges montrant une activité d'eau beaucoup plus basse que les autres, et la raison de leur particularité semble justement venir de ce fait. Ainsi, la solubilité en soufre de ces deux charges serait plus faible que celle attendue pour un  $\log(fO_2)$  de 2-2.2, simplement parce qu'elles présentent une activité d'eau plus basse. C'est le seul paramètre qui les différencie des autres charges moyennement oxydées. Or on vient de voir que  $a_{H_2O}$  et  $[S]_{\text{verre}}$  évoluent globalement dans le même sens.

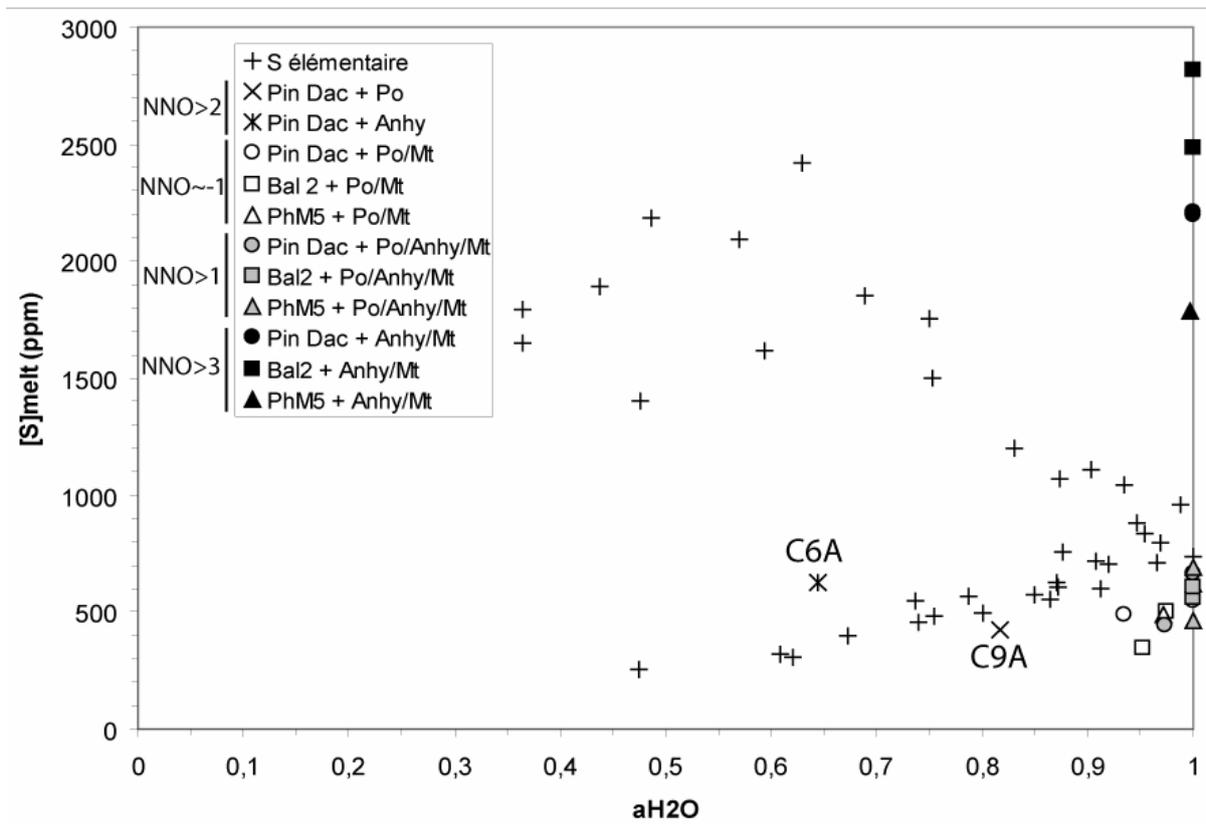


Figure 11 : Teneurs en soufre (en ppm) des verres résiduels expérimentaux avec soufre non-élémentaire ajouté, en fonction de l'activité d'eau. Les charges avec soufre élémentaire (croix droites) sont ajoutées à titre de comparaison.

#### IV-4-e-3) Influence de la fugacité de soufre.

La Figure 12 présente les teneurs en soufre des verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté en fonction de la fugacité de soufre  $f_{S_2}$ . On constate d'abord que ces teneurs en soufre sont fortement anti-corrélées à la  $f_{S_2}$  dans les charges très oxydées ; de plus, la baisse de teneur en soufre et l'augmentation conjointe de  $f_{S_2}$  sont à peu près équivalentes pour les trois compositions (environ 500 ppm de S pour 1 ordre de grandeur de  $f_{S_2}$ ). Il faut cependant préciser que la  $f_{S_2}$  de 5 sur 9 de ces charges a été estimée faute de pouvoir être calculée (ce qui signifie justement que l'estimation a été faite correctement). Le fait que les deux paramètres considérés soient anti-corrélés en milieu très oxydant suggère que la dissolution du soufre dans le liquide silicaté sous  $NNO > 3$  n'est pas fonction des espèces sulfurées réduites ( $S_2$ ) ; on peut donc penser au vu des résultats précédents qu'elle est probablement contrôlée par  $a_{H_2O}$  (comme la Figure 11 le montre clairement) et/ou par la  $f_{O_2}$  (bien que la Figure 9 ne le présente pas de manière indiscutable étant donné la faible variation

de  $fO_2$  dans la gamme très oxydante) et que le soufre se dissout sous une forme oxydée (telle que  $SO_4^{2-}$ , pour un cation de valence 6+).

En milieu moyennement oxydant, on n'observe pas de tendance particulière ; les charges sont groupées, sans dispersion, autour de 500 ppm de soufre et un  $\log(fS_2)$  d'environ 2.75. Tout au mieux peut-on deviner une discrète corrélation positive concernant la composition Pin Dac. L'ensemble de ces verres montre globalement les plus fortes  $fS_2$  de l'étude, et pourtant leurs teneurs en soufre sont les plus basses. Ce constat prouve là encore que la  $fS_2$  n'a pas d'effet sur la dissolution du soufre en conditions moyennement oxydantes.

En outre, la  $fO_2$  de ces charges étant très proche de celle pour laquelle la solubilité minimale du soufre est classiquement observée ( $\sim NNO$ ) dans les magmas, et leurs  $fS_2$  étant parmi les plus élevées mesurées dans cette étude, on peut considérer que les teneurs en soufre de ces charges représentent la solubilité minimale en soufre de tout liquide silicaté hydraté de composition intermédiaire.

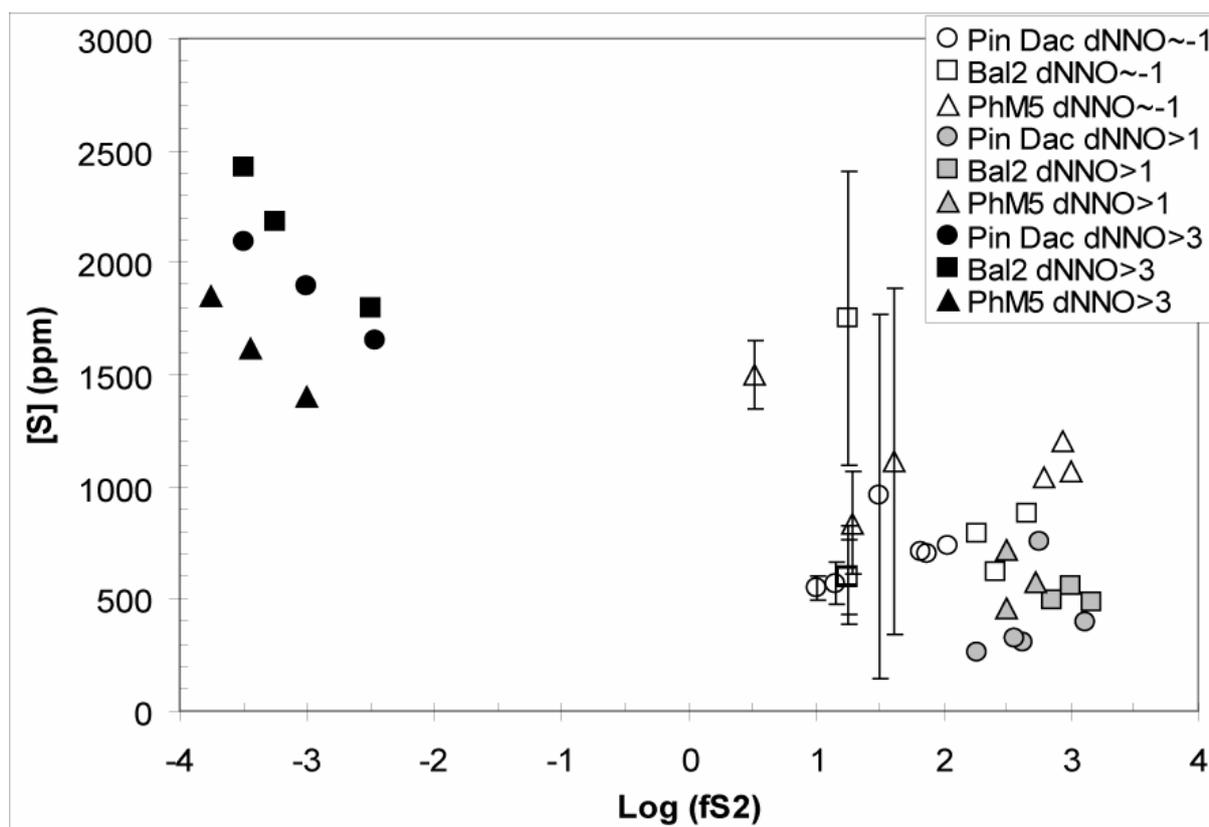


Figure 12 : Teneurs en soufre (en ppm) des verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté, en fonction de leur fugacité de soufre  $fS_2$ . Les quelques charges avec barres d'erreur ( $\pm 1\sigma$ ) pour le soufre sont celles de l'expérience 5 dont la trempe est défectueuse.

A propos des charges réduites, si on omet celles présentant les plus grandes incertitudes de teneurs en soufre, on peut remarquer une corrélation positive entre les deux paramètres  $[S]_{\text{verre}}$  et  $\log(fS_2)$ . Toutes compositions confondues, la solubilité en soufre est ainsi plus que doublée (de 550 à 1200 ppm) pour une augmentation de la  $fS_2$  de 2 unités log. On constate ici que les plus fortes solubilités en soufre, qui sont enregistrées par les verres PhM5 comme on l'avait déjà remarqué, sont finalement dues à des  $fS_2$  plus élevées et non pas à un caractère particulier de cette composition de liquide silicaté.

Il apparaît ainsi qu'en milieu réducteur la  $fS_2$  exerce une influence significative sur la solubilité du soufre dans les magmas, sans pour cela atteindre des concentrations aussi élevées que celles observées en milieu très oxydant, même sous l'effet de  $\log(fS_2)$  aussi forts que +3.

La situation des deux charges plus riches en soufre de cette gamme d'oxydation est difficilement explicable. Sans doute leur appartenance à l'expérience 5 dont la trempe fut défectueuse en est-elle la raison. Sans même considérer leurs fortes incertitudes de teneurs en soufre dues à une importante hétérogénéité des verres, il est possible que les pyrrhotites à partir desquelles on a pu calculer la  $fS_2$  de la charge PhM5 C9E (contenant 1498 ppm de soufre) ne représentent pas la composition en équilibre avec le liquide silicaté dans les conditions de l'expérience. Quant à la charge Bal2 C6E (à 1752 ppm de soufre), son  $\log(fS_2)$  a été uniquement estimé, et non pas calculé, à cause d'une absence de sulfures de taille suffisante pour être correctement analysés.

La Figure 13 présente les teneurs en soufre des verres en fonction de leur  $fS_2$  pour les charges avec Po/Anhy + Mt ajoutées. Les verres très oxydés possédant exactement la même valeur de  $\log(fS_2)$ , aucune évolution n'est décelable. On peut juste constater que ces charges tombent dans la même gamme de  $fS_2$  que leurs homologues avec soufre élémentaire ajouté. La nette domination de la composition Bal2 en terme de solubilité en soufre ne peut pas être ici imputable à de plus fortes  $fS_2$ , et on a vu précédemment qu'elle n'est pas non plus liée à de plus fortes  $fO_2$  ou  $aH_2O$ . Donc sans doute est-elle due à une spécificité de cette composition Bal2 sous ces conditions d'oxydation.

Les charges réduites et moyennement oxydées présentent un décalage de leurs  $fS_2$  vers des valeurs significativement plus basses que leurs équivalents avec soufre élémentaire ajouté. Ceci semble dû à l'ajout de magnétite et de pyrrhotite dans toutes ces charges qui a eu pour effet d'augmenter significativement la teneur en fer des liquides silicatés ; subséquentement le  $X_{FeS}$  des pyrrhotites à l'équilibre avec ces liquides est plus grand, ce qui conduit à des  $fS_2$  calculées plus faibles.

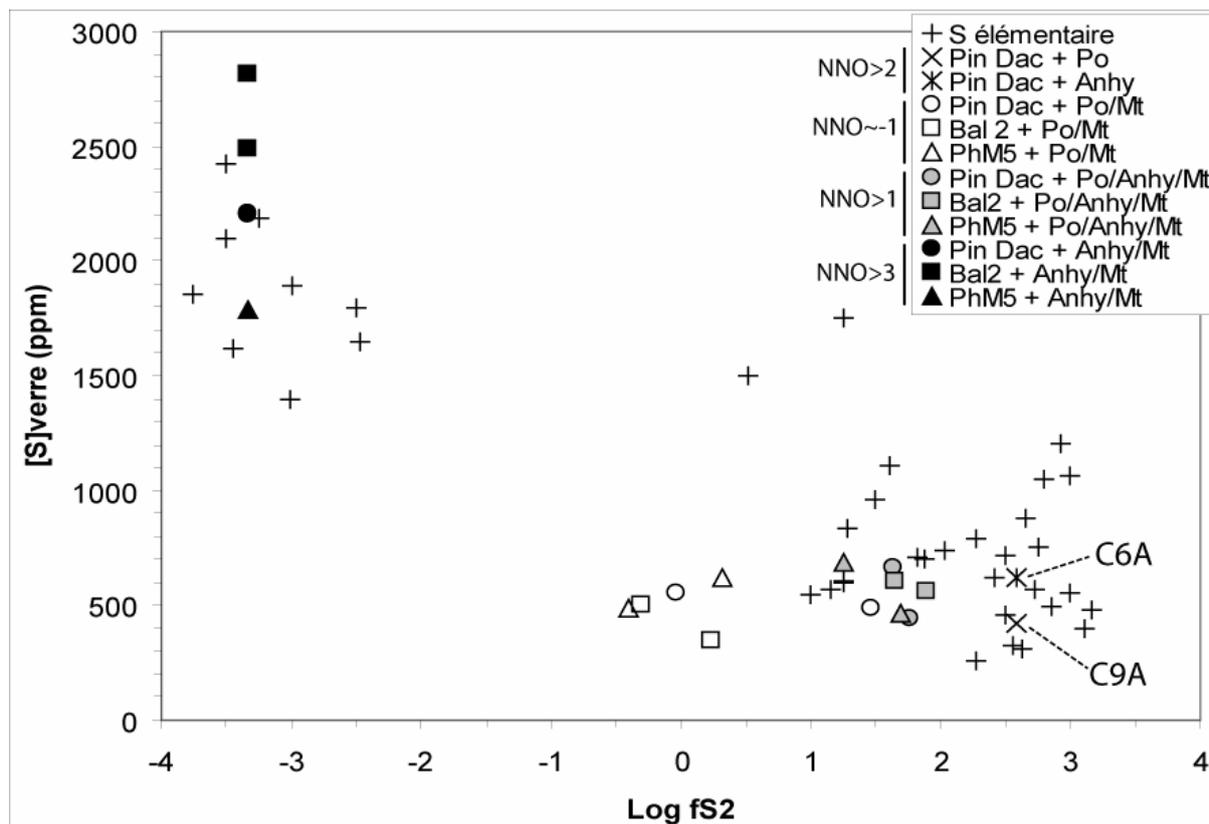


Figure 13 : Teneurs en soufre (en ppm) des verres expérimentaux avec soufre non-élémentaire ajouté, en fonction de leur fugacité de soufre  $fS_2$ . Les charges avec soufre élémentaire (croix droites) sont ajoutées à titre de comparaison.

Par ailleurs, aucune tendance particulière n'est à noter dans ces deux groupes de points. Les charges moyennement oxydées montrent des teneurs en soufre tout à fait comparables à celles de leurs analogues de la Figure 12 pour un  $\log(fS_2)$  diminué d'un ordre de grandeur. Les deux charges particulières de l'expérience 1 (C6A et C9A) tombent exactement dans le nuage de points décrit par ces charges moyennement oxydées avec soufre élémentaire. Les charges réduites possèdent également des teneurs en soufre autour de 500 ppm, pour un  $\log(fS_2)$  de valeur nulle, et tombent à peu près dans le prolongement de la corrélation décrite par leurs homologues avec soufre élémentaire.

On constate donc encore une fois qu'on semble se situer avec ces deux groupes d'expériences dans un contexte de solubilité minimale du soufre. En outre, l'influence de la  $fS_2$  sur la solubilité du soufre dans les magmas hydratés de composition intermédiaire se révèle finalement assez limitée, du moins en conditions oxydantes.

IV-4-e-4) Influence de la fugacité de SO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S.

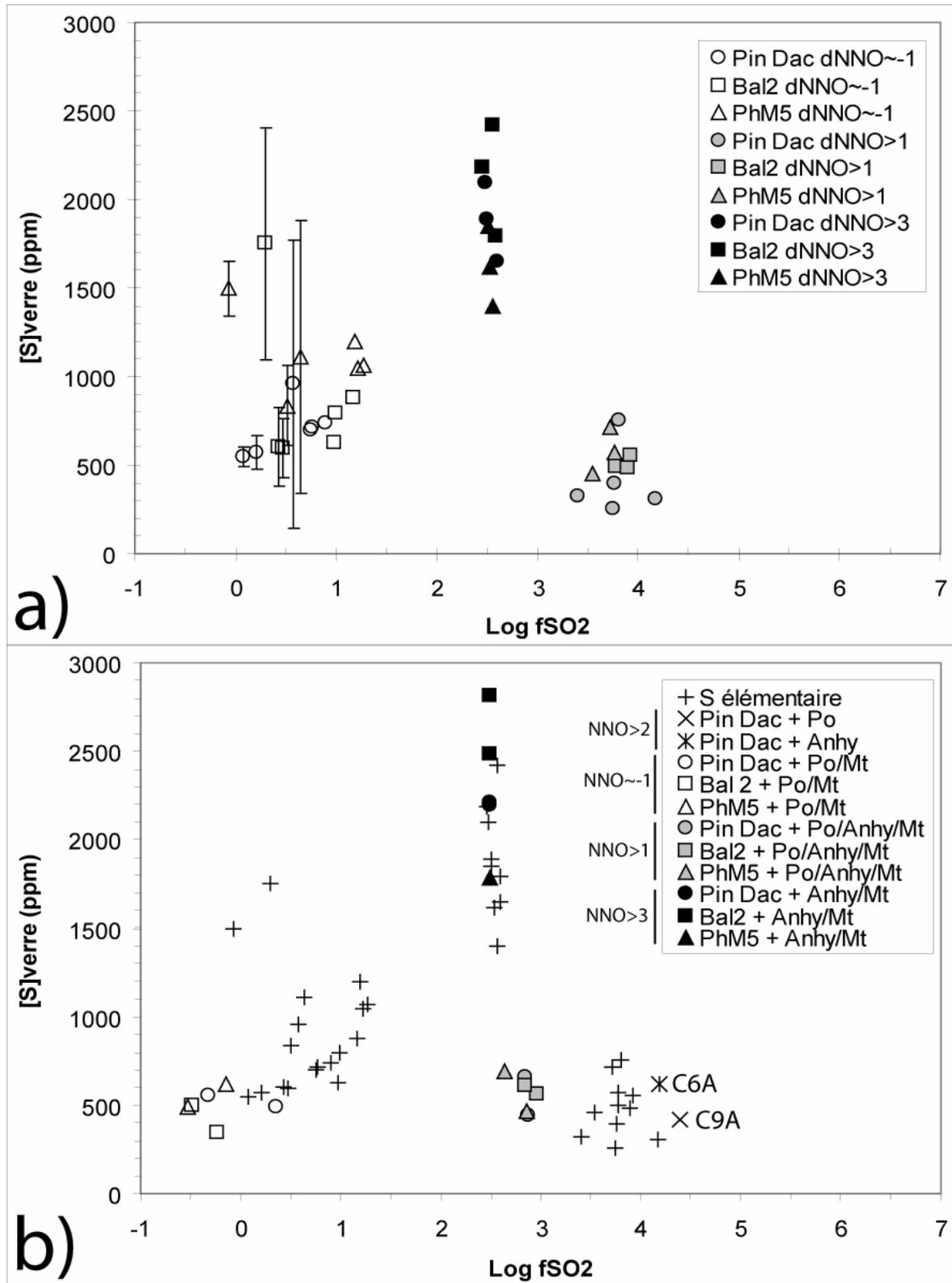


Figure 14 : Teneurs en soufre (en ppm) des verres expérimentaux en fonction de leur fSO<sub>2</sub>. a) soufre élémentaire ajouté. Les quelques charges avec barres d'erreur ( $\pm 1\sigma$ ) pour le soufre sont celles de l'expérience 5 dont la trempe est défectueuse ; b) soufre non-élémentaire ajouté. Les charges avec soufre élémentaire (croix droites) sont ajoutées à titre de comparaison.

La Figure 14 présente les teneurs en soufre des verres en fonction de leur  $\log(f\text{SO}_2)$ . Les informations apportées par cette figure sont très semblables à celles que fournissent les deux précédentes à propos de la  $f\text{S}_2$ . On retrouve nettement la courbe de corrélation positive entre les deux paramètres pour les charges réduites, et l'absence de tendance notable concernant les verres moyennement oxydés. L'anti-corrélation que présentaient les charges très oxydées avec la  $f\text{S}_2$  a disparu ici du fait d'une grande homogénéité des valeurs du  $\log(f\text{SO}_2)$  de ces charges ; en effet il apparaît que la  $f\text{O}_2$  et la  $f\text{S}_2$  compensent exactement leurs évolutions antagonistes vis-à-vis de  $[\text{S}]_{\text{verre}}$  dans ces conditions d'oxydation. La corrélation observée pour les charges réduites avec la  $f\text{SO}_2$  peut sembler incongrue ; il s'agit en fait d'un artefact dû à la méthode de calcul de celle-ci : la  $f\text{O}_2$  de ces charges est quasiment invariable alors que la  $f\text{S}_2$  est corrélée à la teneur en soufre ; le produit de l'une par l'autre conduit bien évidemment à une autre corrélation positive. Ceci n'implique pas pour autant que la  $f\text{SO}_2$  exerce une influence positive sur la solubilité du soufre dans les liquides silicatés en milieu réducteur.

On constate en outre que la  $f\text{SO}_2$  est logiquement la plus basse dans les charges réduites, alors qu'elle est la plus forte dans les verres moyennement oxydés ; ceci indique que malgré l'influence prédominante de la  $f\text{O}_2$  dans le calcul de la  $f\text{SO}_2$ , les valeurs très basses de  $f\text{S}_2$  des charges très oxydées ont empêché l'espèce soufrée oxydée  $\text{SO}_2$  d'atteindre des proportions très importantes.

On retrouve également le décalage vers des valeurs plus basses de  $f\text{SO}_2$  des charges réduites et moyennement oxydées avec soufre non-élémentaire ajouté (Figure 14b). Au contraire, les charges très oxydées montrent un  $\log(f\text{SO}_2)$  similaire à celui de leurs analogues de la Figure 14a ; ceci provient du fait que l'apport de fer à ces charges a été moindre (pas de  $\text{Po}$  ajoutée) et que la  $f\text{S}_2$  de ces verres a été calculée à partir de l'assemblage Anhy/Mt, qui associe une seule  $f\text{S}_2$  à toute  $f\text{O}_2$ , et qui se retrouve aussi bien dans les charges très oxydées avec soufre élémentaire ajouté.

La Figure 15 présente les teneurs en soufre des verres en fonction de leur  $\log(f\text{H}_2\text{S})$ . La répartition des charges avec soufre élémentaire (Figure 15a) est très similaire à celle observée en fonction de la  $f\text{S}_2$ , à ceci près que les verres moyennement oxydés montrent un  $\log(f\text{H}_2\text{S})$  significativement plus bas (plus d'un ordre de grandeur en moyenne) que celui des charges réduites. De plus, on constate que les verres Pin Dac de ce groupe prolongent exactement la corrélation décrite par les charges réduites. Le fait que la teneur en soufre des

verres réduits soit corrélée à la  $fH_2S$  semble cohérent ; par contre, on peut se poser la question de la cohérence de la corrélation effectivement observée entre les teneurs en soufre des seules charges Pin Dac moyennement oxydées et la  $fH_2S$ , ou bien se demander s'il s'agit là encore d'une conséquence du mode de calcul. En effet, la  $fH_2S$  est gouvernée principalement par la  $fH_2O$ , et on a vu que  $[S]_{\text{verre}}$  est corrélée à  $aH_2O$  dans les charges moyennement oxydées (Figure 10). Mais si on considère par exemple les charges C4A et C2C, dont les activités d'eau sont similaires (0.62 et 0.61, respectivement), on constate que  $[S]_{\text{verre}}$  est effectivement corrélée à  $fH_2S$  (308 ppm pour  $\log(fH_2S) = 2.58$  ; 322 ppm pour  $\log(fH_2S) = 2.89$ ).

L'anti-corrélation décrite par les verres très oxydés vis-à-vis de l'espèce gazeuse soufrée réduite  $H_2S$  est cohérente, comme elle l'est vis-à-vis de la  $fS_2$ .

En Figure 15b, les charges très oxydées montrent encore une fois une valeur unique de  $\log(fH_2S)$  puisque les valeurs de  $fO_2$ ,  $fS_2$  et  $aH_2O$  sont toujours invariables d'une charge à l'autre. Cette  $fH_2S$  apparaît d'ailleurs légèrement plus forte en moyenne que celle des verres avec soufre élémentaire car les charges de l'expérience 9 sont toutes saturées en eau, ce qui conduit à une  $fH_2O$  légèrement plus élevée.

Les charges moyennement oxydées de la Figure 15b offrent la même  $fH_2S$  que leurs homologues avec soufre élémentaire du fait d'une influence moindre de la  $fS_2$  dans le calcul de la  $fH_2S$ . Au contraire, les charges réduites montrent encore globalement une  $fH_2S$  un peu plus basse que leurs analogues de la Figure 15a car l'effet de la  $fS_2$  est moins effacé à cause de  $fO_2$  plus basses. Toutes ces charges tombent grossièrement sur la corrélation décrite auparavant, mais sans définir de tendance particulière.

En conclusion, la  $fSO_2$  ne montre a priori aucun effet notable sur la solubilité du soufre dans les liquides silicatés ; seule la  $fH_2S$  en milieu réducteur semble avoir une influence positive sur les teneurs en soufre des magmas.

Un point semble par ailleurs assez paradoxal. On a vu que, concernant leurs teneurs en soufre, les charges moyennement oxydantes montrent une dépendance à  $aH_2O$  qui est identique, par la pente de la corrélation, à celle des charges très oxydantes. En revanche, elles paraissent se rapprocher des expériences réduites pour ce qui est de leur dépendance à  $fS_2$  et  $fH_2S$ . Cependant il faut considérer, d'une part, que si la pente de la corrélation avec  $aH_2O$  est similaire pour les expériences moyennement et très oxydantes, elle l'est également, et de façon encore plus nette, dans les expériences réduites appartenant à la même gamme de teneurs en soufre que les charges moyennement oxydantes ; d'autre part, les fortes teneurs en soufre des charges très oxydantes, à  $aH_2O$  comparables à celles des verres moins oxydants,

suggèrent que l'activité d'eau n'est pas le seul paramètre dont dépend la solubilité du soufre de ces charges ; donc la similarité observée de dépendance à  $a_{H_2O}$  n'implique pas une identité absolue des processus d'incorporation du soufre entre les deux groupes d'expériences.

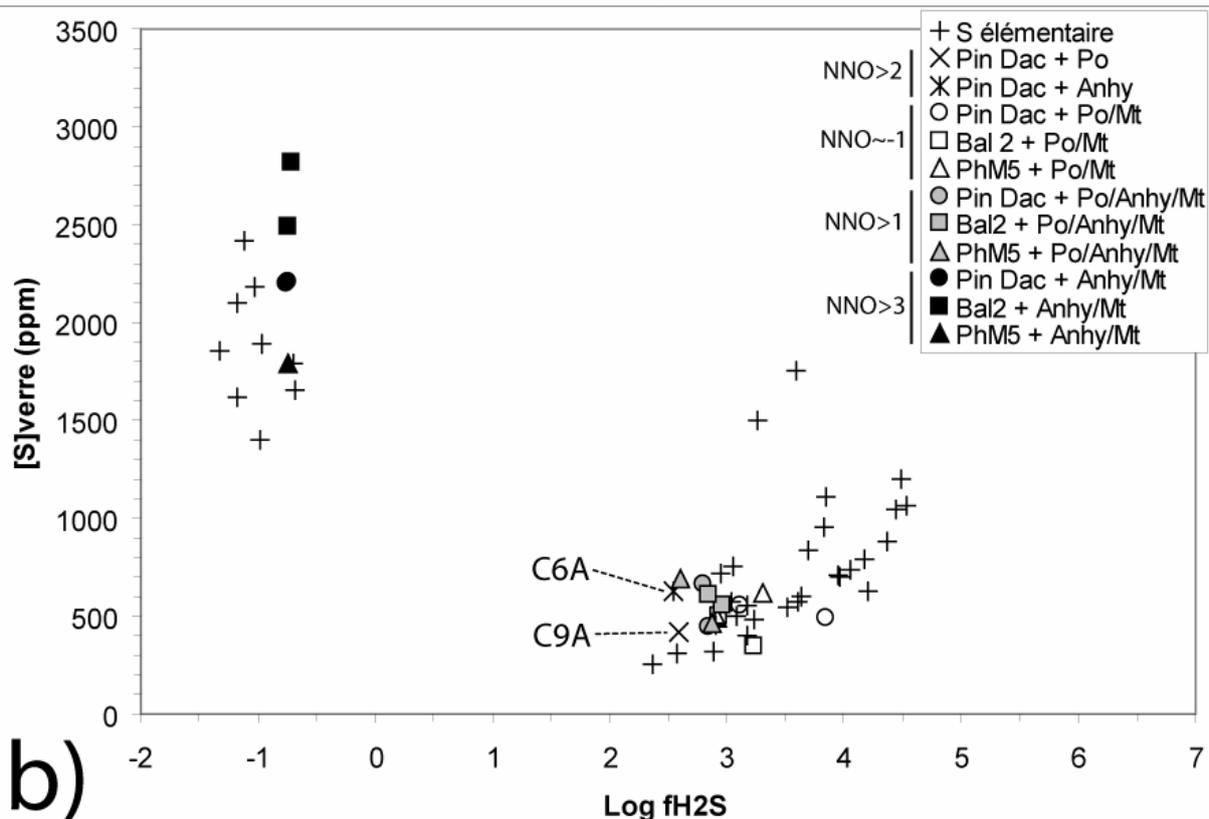
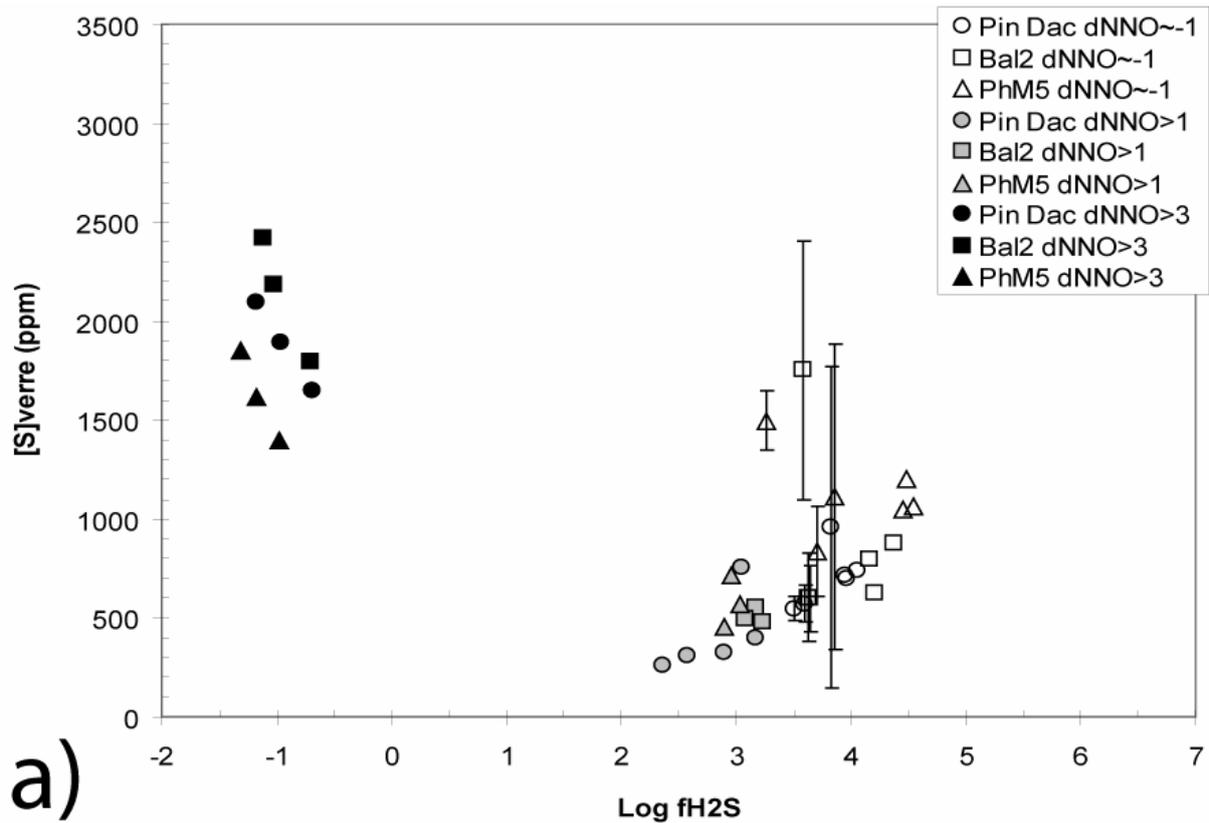


Figure 15 : Teneurs en soufre (en ppm) des verres expérimentaux en fonction de leur fH<sub>2</sub>S. a) soufre élémentaire ajouté. Les quelques charges avec barres d'erreur ( $\pm 1\sigma$ ) pour le soufre sont celles de l'expérience 5 dont la trempe est défectueuse ; b) soufre non-élémentaire ajouté. Les charges avec soufre élémentaire (croix droites) sont ajoutées à titre de comparaison.

#### IV-4-e-5) Interaction Fer / Soufre.

La Figure 16 montre la répartition des teneurs en soufre des verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté en fonction de leurs teneurs résiduelles en fer. Puisque l'on compare entre eux des liquides silicatés dont la composition chimique initiale a été sensiblement perturbée par l'ajout de quantités variables de sulfures, de sulfates et d'oxydes de fer, mais que l'on souhaite cependant étudier l'influence de l'ajout d'une fraction massique donnée (1 pds%) de soufre, on a jugé opportun d'exprimer ces concentrations sous la forme de logarithmes des fractions molaires de soufre ( $X_S$ ) et de FeO ( $X_{FeO}$ ) dans le liquide silicaté (à noter que H<sub>2</sub>O dissoute et Au dissous sont inclus dans le calcul des fractions molaires).

Sur cette figure, en conditions moyennement et très oxydantes, les teneurs en soufre ne paraissent pas corrélées, pour une composition donnée, aux teneurs en fer du verre résiduel. Même si les charges Pin Dac, et dans une moindre mesure Bal2, montrent une certaine tendance à s'enrichir légèrement en fer vers la gamme la plus oxydante, les teneurs restent en effet globalement sub-constantes quelle que soit l'état d'oxydation. Les faibles quantités de magnétite ou de pyrrhotite cristallisées, voire les éventuelles pertes de fer vers la capsule, n'abaissent pas significativement les fractions molaires de fer dans le liquide. Les fortes variations de solubilité de soufre ne sont donc pas liées principalement à celles du fer, alors que la différenciation selon la gamme de  $fO_2$  paraît indiscutable.

En conditions réductrices, il convient de distinguer les expériences 5 et 6. Dans la seconde, les pertes de fer sont drastiques puisque tous les liquides perdent au minimum une unité log de fraction molaire de FeO, jusqu'à atteindre des concentrations comparables à celles du soufre. La quasi-totalité du fer disponible au départ a dû être consommée par la cristallisation de quantités plus importantes de sulfures, et surtout par un départ massif de cet élément du liquide silicaté vers la capsule d'or du fait des conditions réductrices. Là encore, toute corrélation potentielle entre les deux paramètres est difficilement appréciable puisque l'ensemble des charges Pin Dac et Bal2 sont rassemblées. Seules les charges PhM5 présentent une variation significative de leurs teneurs en fer, autorisant à suggérer une très légère hausse de la teneur en soufre quand celle du fer diminue ; le fer devenant insuffisant pour assurer la cristallisation des pyrrhotites, le soufre disponible aurait la possibilité de se dissoudre plus efficacement dans le liquide silicaté, facilité par une augmentation conjointe de la  $fH_2S$ . Cette observation a également été faite par Clément et al. (2004) dans des liquides rhyolitiques à  $fO_2 < NNO+1$ .

Les charges de l'expérience 5 (dans l'ellipse) montrent une toute autre disposition. Elles apparaissent significativement plus riches en fer que leurs homologues dont la trempe a réussi, et presque aussi riches que les charges plus oxydées. Par contre, les fractions molaires de soufre restent comparables entre les deux expériences, même si elles sont plus dispersées dans la 5. Aucune corrélation claire n'est décrite entre les deux paramètres par les charges de cette expérience. Le fait que les fractions molaire de fer sont assez fortes pourrait suggérer que les pertes de fer vers la capsule, liées aux conditions réductrices du milieu, ont été finalement très limitées ; or la  $fO_2$  de ces charges est identique à celle des charges de l'expérience 6. En fait, il est probable que ces fortes teneurs en fer soient, au moins en partie, liées à l'analyse de micro-sulfures de trempe dans le verre, impliquant que ces données ne sont pas exploitables.

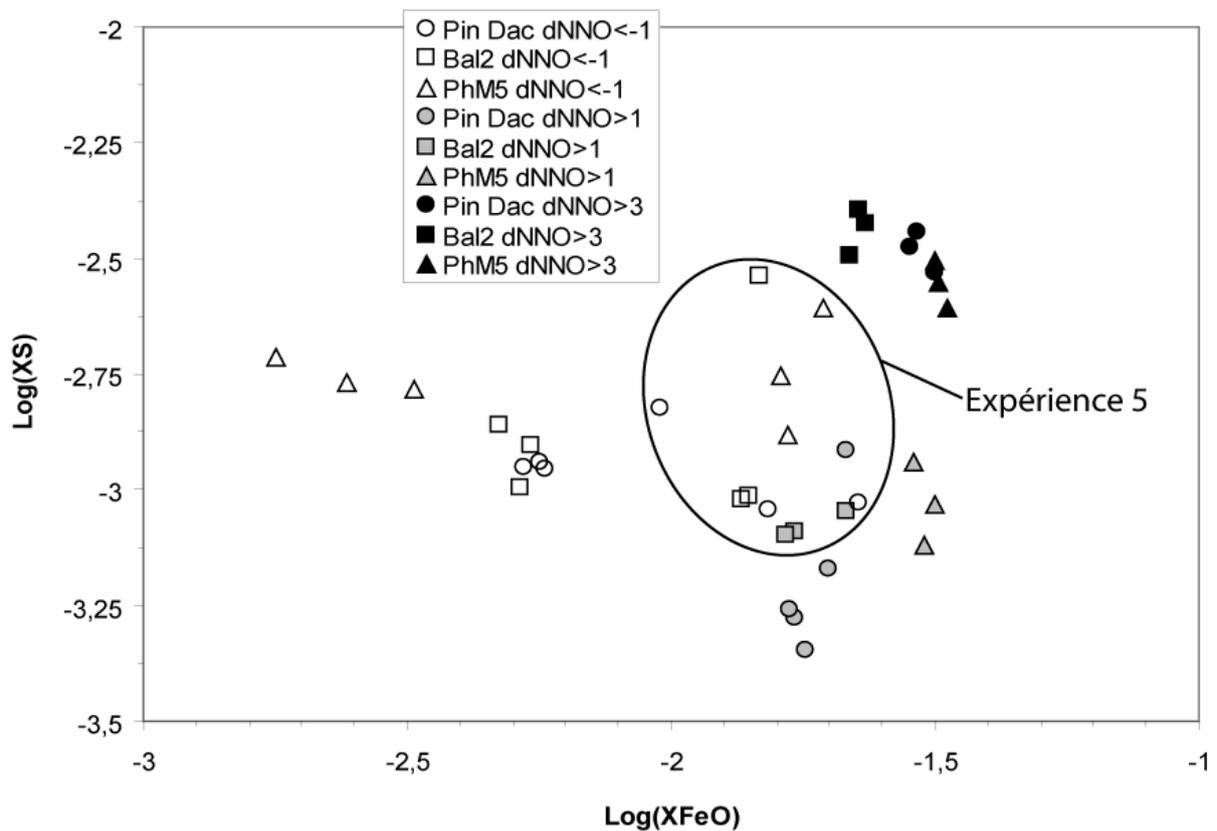


Figure 26 : Teneurs en soufre des verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté en fonction de leur teneur en fer total après expérience. Les concentrations sont exprimées sous la forme du logarithme des fractions molaires. Les charges réduites (en blanc) entourées par l'ellipse sont celles de l'expérience 5 (problème de trempe). Celles de l'expérience 6 ne sont pas entourées.

La Figure 17 présente les fractions molaires de soufre des charges avec soufre non-élémentaire ajouté en fonction des fractions molaires de  $\text{Fe}^{2+}$  (sous forme FeO) dans les verres

résiduels. On constate que les  $\log(X_{\text{FeO}})$  sont tous supérieurs à -2, c'est-à-dire au moins aussi riches en fer que les charges avec soufre élémentaire des expériences oxydantes (d'autant plus qu'en Figure 16 on considère le fer total, et non pas le fer II). Ceci s'explique aisément par le fait qu'on ait ajouté dans toutes ces charges au minimum 1 pds% de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (voire 5 pds%) et dans 2/3 d'entre elles 1 pds% de soufre sous forme FeS. Ce sont logiquement les charges de l'expérience réduite qui apparaissent en moyenne les plus riches en  $\text{Fe}^{2+}$  ; la présence cumulée de pyrrhotite et de magnétite ainsi que l'absence d'anhydrite dans ces charges augmentent d'autant plus la fraction molaire de FeO dans le liquide, et semblent compenser facilement les pertes de fer vers la capsule d'or. En outre, il apparaît que les teneurs en soufre significativement plus élevées des charges les plus oxydées ne peuvent pas être attribuées à l'influence du fer puisque ces verres montrent des fractions molaires de FeO globalement plus basses ; l'inverse est également vrai concernant les charges réduites.

On constate en outre que chaque "couple" de points (i.e., liés par des pointillés) des expériences 7, 8 et 9 présente une corrélation positive dans ce diagramme, conformément à la quantité initiale de fer ajoutée ; en d'autres termes, la teneur en soufre augmente systématiquement avec la teneur en fer pour une composition et une gamme de  $f\text{O}_2$  données.

Donc, indépendamment de la  $f\text{O}_2$  et de son influence évidente, les variations de teneurs en fer dans un verre donné sont ici assez importantes pour pouvoir mettre en évidence un effet également non négligeable de la fraction molaire de fer dans un magma sur sa solubilité en soufre. A ce propos il est admis que, dans les systèmes basaltiques réduits et secs, le soufre se dissout de manière privilégiée par association avec le fer, avec formation d'un complexe sulfuré (O'Neill and Mavrogenes, 2002). Les systèmes abordés dans cette étude étant très différents (compositions dacitiques, hydratées et  $f\text{O}_2$  pouvant être oxydantes), il est intéressant de confirmer la corrélation entre Fe et S dissouts.

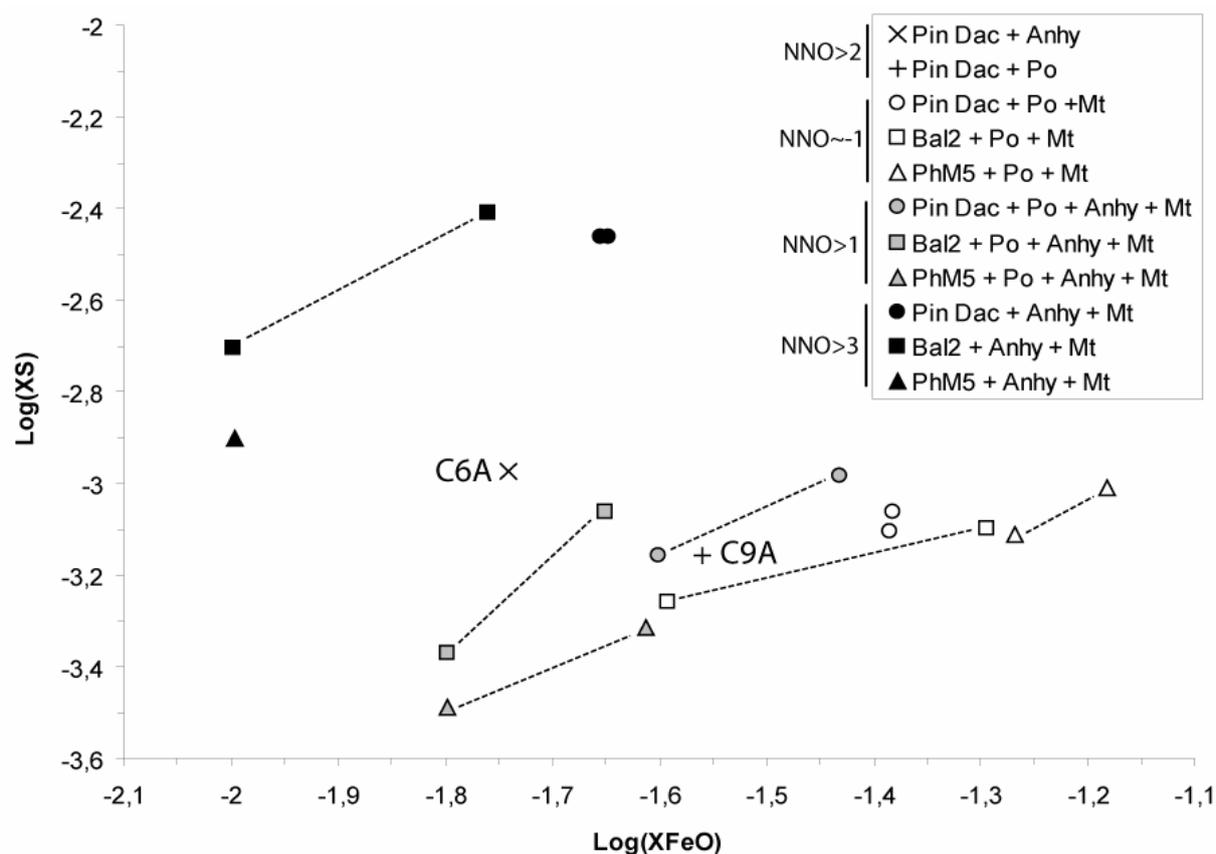


Figure 37 : Teneurs en soufre des verres expérimentaux avec soufre non-élémentaire ajouté, en fonction de la teneur en fer II (i.e., réduit) de ces mêmes verres après expérience. Les concentrations sont exprimées sous la forme du logarithme des fractions molaires. Les traits pointillés lient les couples de charges de même composition et de même  $fO_2$  qui se différencient uniquement par la quantité de Mt initialement ajoutée (1 ou 5 pds%). La spéciation du fer dans les liquides silicatés a été calculée à partir de Kress and Carmichael (1991).

#### IV-4-f) Teneurs en or des verres.

Comme on l'a précisé dans le chapitre précédent, il est important de rappeler que la limite de détection de l'or au LA-ICP-MS (voir § III-5-b-4) est variable et différente pour chaque point d'analyse de chaque échantillon (Tableau 8 et Tableau 9). Ceci dit, même concernant les deux expériences effectuées en environnement très oxydant (4 et 9) et pour lesquelles les concentrations mesurées sont les plus basses, chaque teneur en or considérée dans cette étude peut être tenue pour significative dans la mesure où la limite de détection de chaque point d'analyse est largement inférieure (50% minimum) à la concentration en or moyenne correspondante. D'autre part, le point essentiel est de s'assurer que les différences de teneur en or observées entre les différents verres, aussi faibles soient-elles, sont elles-mêmes significatives. Pour cela, il est utile de considérer l'écart-type ( $\pm\sigma$ ) associé à la teneur

moyenne de chaque verre, et plus spécialement le rapport de l'un sur l'autre (Tableau 8 et Tableau 9). On constate alors que la grande majorité des charges montre un rapport  $\sigma/[Au]_{moy}$  inférieur ou égal à 13%, à l'exception des expériences 4 et 9. Cette remarque implique plusieurs points : 1) l'or est distribué de façon très homogène dans les verres, donc 2) ceci confirme que l'état d'équilibre a été atteint lors des expériences, 3) cela valide une seconde fois la teneur en or mesurée dans chaque verre, et 4) cela permet ainsi de comparer les charges entre elles. Concernant les forts rapports  $\sigma/[Au]_{moy}$  (jusqu'à 44%) des expériences très oxydantes 4 et 9 (charges C1D-C9D dans Tableau 8, et C1I-C5I dans Tableau 9), l'explication réside dans le fait que les spectres d'ablation LA-ICP-MS de ces charges sont extrêmement bruités de par la présence importante – en nombre et non pas en volume – de minuscules "billes" d'or (= Au-nuggets) associées aux cristaux de magnétite ou à l'anhydrite. Dans une moindre mesure, certaines charges des expériences réduites et moyennement oxydées montrent aussi des spectres d'ablation relativement bruités, soit du fait de ces "billes" d'or, soit de part la présence de micro-sulfures également riches en or (voir la dernière colonne du Tableau 8 et du Tableau 9 – les charges non cochées ne contiennent pas, ou peu, de phases perturbatrices). Ces nombreux artefacts créent autant de pics sur les spectres d'ablation, ce qui abaisse fortement la durée de comptage effective entre deux pics, nécessaire au calcul de la concentration en or du verre. Or plus le temps de comptage est court, plus l'imprécision est forte, et une légère modification de la fenêtre de comptage peut conduire à une variation importante de la teneur calculée ; dans ce cas précis, le traitement des données s'avère délicat et – toute proportion gardée – relativement subjectif. Quoiqu'il en soit, même des écarts-type non négligeables de ce type sont tout à fait acceptables compte tenu des limites de détection associées (voir Tableau 8 et Tableau 9), et permettent donc de considérer raisonnablement que toute comparaison inter-charges est autorisée et significative.

On peut penser que la présence particulièrement nombreuse de "billes" d'or dans le verre des expériences très oxydantes est due à une solubilité en or basse dans les liquides silicatés dans ces conditions d'oxydation et à l'absence de sulfures capables d'incorporer de grandes quantités d'or ; le métal en large excès dans le système s'exprime alors sous forme de "billes" dès lors qu'un substrat cristallin lui donne la possibilité de germer.

Charge	X <sub>Au</sub>	[Au]moy	[Au]min - [Au]max	n analyses	écart-type	LODmin - LODmax	écart-type/[Au]moy	Au-nuggets et/ou $\mu$ sulfures
C4A	1,99E-07	714	713 - 715	2	1	4 - 5	0,00	
C5A	7,26E-08	253	240 - 273	3	18	152 - 178	0,07	X
C1C	6,32E-07	2408	2275 - 2496	3	117	4 - 5	0,05	
C2C	2,41E-07	865	841 - 879	5	16	5 - 55	0,02	X
C3C	2,96E-07	1076	849 - 1248	9	139	5 - 17	0,13	X
C4C	3,74E-07	1421	1343 - 1539	3	104	3 - 5	0,07	
C5C	3,20E-07	1197	1045 - 1326	5	121	4 - 15	0,10	X
C6C	3,45E-07	1277	774 - 1754	8	379	4 - 14	0,30	X
C7C	6,51E-07	2507	2479 - 2522	3	24	4 - 5	0,01	
C8C	5,29E-07	2009	1919 - 2089	3	85	4 - 7	0,04	
C9C	3,97E-07	1469	1396 - 1563	3	86	4 - 10	0,06	
C1D	1,43E-07	512	319 - 796	10	130	70 - 118	0,25	X
C2D	1,34E-07	466	284 - 617	8	140	78 - 200	0,30	X
C3D	1,34E-07	463	339 - 585	10	92	90 - 236	0,20	X
C4D	1,45E-07	537	426 - 681	6	107	82 - 173	0,20	X
C5D	1,91E-07	682	557 - 826	7	107	96 - 169	0,16	X
C6D	1,91E-07	657	157 - 921	6	286	87 - 162	0,44	X
C7D	1,43E-07	521	445 - 646	6	80	88 - 167	0,15	X
C8D	2,03E-07	724	556 - 851	5	128	65 - 149	0,18	X
C9D	1,81E-07	633	633	1	-	122	-	X
C4E	5,13E-07	1982	1704 - 2293	4	242	5 - 8	0,12	
C5E	6,12E-07	2342	2203 - 2416	5	81	6 - 16	0,03	X
C6E	3,12E-07	1159	1044 - 1292	7	82	6 - 24	0,07	X
C7E	5,14E-07	1993	1920 - 2061	4	74	5 - 7	0,04	
C8E	5,15E-07	2020	1997 - 2052	4	27	5 - 6	0,01	
C9E	2,82E-07	1054	891 - 1134	8	83	8 - 43	0,08	X
C4F	6,88E-07	2700	2596 - 2803	4	85	7 - 32	0,03	
C5F	8,69E-07	3395	3107 - 3881	3	423	5 - 10	0,12	
C6F	4,39E-07	1673	1472 - 1771	9	116	6 - 102	0,07	X
C7F	1,04E-06	4064	3916 - 4294	8	140	10 - 48	0,03	X
C8F	1,35E-06	5159	5091 - 5249	4	72	6 - 16	0,01	
C9F	1,10E-06	4234	3965 - 4469	8	156	9 - 32	0,04	X

**Tableau 8 : Récapitulatif des données analytiques sur l'or dans les verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté. Toutes les concentrations sont exprimées en ppb. X<sub>Au</sub> : fraction molaire d'or dans le verre ; LOD : limite de détection. Attention : une limite de détection minimale (maximale) ne correspond pas forcément à la teneur en or minimale (maximale) de la charge. La limite de détection est fonction essentiellement du temps de comptage entre deux pics du spectre d'ablation. La dernière colonne indique les charges pour lesquelles les spectres d'ablation étaient bruités par la présence de "billes" d'or et/ou de micro-sulfures.**

Charge	X <sub>Au</sub>	[Au] <sub>moy</sub>	[Au] <sub>min</sub> - [Au] <sub>max</sub>	n analyses	écart-type	LOD <sub>min</sub> - LOD <sub>max</sub>	écart-type/[Au] <sub>moy</sub>	Au-nuggets et/ou μsulfures
C6A	7,90E-07	2849	2517 - 3155	11	211	3 - 11	0,07	X
C9A	4,29E-07	1606	1451 - 1779	6	164	5 - 6	0,10	X
C1G	2,49E-07	960	887 - 1036	8	49	5 - 21	0,05	X
C2G	2,68E-07	1051	1024 - 1091	3	35	5 - 6	0,03	
C3G	2,14E-07	833	793 - 870	8	24	5 - 20	0,03	X
C4G	3,52E-07	1360	1339 - 1375	3	19	4 - 14	0,01	
C5G	3,06E-07	1190	1163 - 1206	3	24	4 - 5	0,02	
C6G	4,05E-07	1584	1561 - 1617	3	29	4 - 7	0,02	
C1H	6,25E-07	2435	2340 - 2480	4	64	5 - 5	0,03	
C2H	1,05E-06	4128	4095 - 4155	3	30	5 - 6	0,01	
C3H	8,16E-07	3252	3215 - 3283	3	34	5 - 10	0,01	
C4H	4,13E-07	3631	3524 - 3747	4	96	3 - 11	0,03	
C5H	2,84E-07	2506	2426 - 2638	4	94	5 - 8	0,04	
C6H	4,25E-07	3726	3661 - 3881	4	104	4 - 5	0,03	
C1I	1,15E-07	451	418 - 473	4	24	9 - 25	0,05	
C2I	7,89E-08	312	296 - 325	4	13	19 - 36	0,04	
C3I	9,17E-08	362	294 - 431	4	64	25 - 59	0,18	
C4I	3,75E-08	330	309 - 369	4	27	20 - 39	0,08	
C5I	3,56E-08	312	298 - 325	4	11	22 - 41	0,04	

**Tableau 9 : Récapitulatif des données analytiques sur l'or dans les verres expérimentaux avec Po et/ou Anhy + Mt ajoutées. Toutes les concentrations sont exprimées en ppb. X<sub>Au</sub> : fraction molaire d'or dans le verre ; LOD : limite de détection. Attention : une limite de détection minimale (maximale) ne correspond pas forcément à la teneur en or minimale (maximale) de la charge. La limite de détection est fonction essentiellement du temps de comptage entre deux pics du spectre d'ablation. La dernière colonne indique les charges pour lesquelles les spectres d'ablation étaient bruités par la présence de "billes" d'or et/ou de micro-sulfures.**

#### IV-4-f-1) Influence de la fugacité d'oxygène.

La Figure 18 présente les teneurs en or des verres expérimentaux en fonction de leur fugacité d'oxygène  $fO_2$  pour les trois compositions. Les six charges de composition Pin Dac avec soufre élémentaire ajouté en conditions réductrices (Expériences 5 et 6), déjà partiellement étudiées dans le chapitre III, sont considérées ici de manière plus approfondie. On peut noter que la reproductibilité et la fiabilité des procédures analytiques pour l'or sont confirmées par le fait que, pour une gamme de  $fO_2$  donnée et d'une composition à une autre, les points ne sont pas disposés aléatoirement mais sont groupés et suivent une logique ; ceci confirme par ailleurs que l'or est distribué de façon homogène dans les verres.

Dans les charges avec soufre élémentaire ajouté, les teneurs en or des verres sont relativement élevées, atteignant des valeurs de plusieurs milliers de ppb (presque 5200 ppb,

pour un minimum de 250 ppb, soit une augmentation supérieure à 20). L'effet de l'ajout de soufre apparaît, à première vue, globalement comparable pour les trois compositions. Si on considère la gamme entière de  $fO_2$  étudiée, les teneurs en or diminuent depuis des environnements réducteurs jusqu'aux milieux très oxydants, pour toutes les compositions (à noter la disposition particulière des deux charges Pin Dac autour de  $NNO+2$  dont on a vu que la faible activité d'eau les distingue à plus d'un titre). Les plus fortes teneurs sont observées en conditions réductrices ( $\sim NNO-1$ ), où la variation de solubilité de l'or est d'ailleurs très importante (de  $\sim 1050$  à  $5200$  ppb, soit un facteur 5) alors que la fugacité d'oxygène reste quasiment constante ; on pourrait donc être tenté de penser a priori que la  $fO_2$  n'a pas un contrôle déterminant sur la teneur en or des verres en conditions réductrices. Il faut préciser ici que les charges de l'expérience 5, en dépit de leurs teneurs en soufre très hétérogènes liées à une trempe défectueuse (possiblement par le fait d'une exsolution quasi-instantanée d'une phase gazeuse soufrée), ont été conservées dans la Figure 4. Les teneurs en or mesurées dans ces verres sont en effet relativement homogènes ; elles sont toutefois globalement plus basses que celles mesurées dans les verres "doublons" de l'expérience 6, pour des protocoles expérimentaux strictement similaires. La lecture des données dans le Tableau 2 suggère que les  $fS_2$  basses de ces charges pourrait en être la cause. Il est difficile ici de constater une quelconque prédominance d'une composition par rapport à une autre en termes de solubilité en or en milieu réducteur sans considérer l'influence de la  $fS_2$  qui semble a priori déterminante.

En conditions moyennement oxydantes, une corrélation positive fortement pentue est constatée entre  $[Au]_{\text{verre}}$  et la  $fO_2$ , avec des teneurs en or s'échelonnant de 865 à 2507 ppb (soit un facteur 3). Cette variabilité importante est ici imputable aux verres Pin Dac, alors que les points Bal2 restent groupés autour d'une teneur moyenne.

En conditions très oxydantes, la solubilité de l'or apparaît relativement stable entre 500 et 700 ppb pour les trois compositions, sans montrer d'évolution particulière avec la  $fO_2$ . Les verres Pin Dac sont ici les plus pauvres en or.

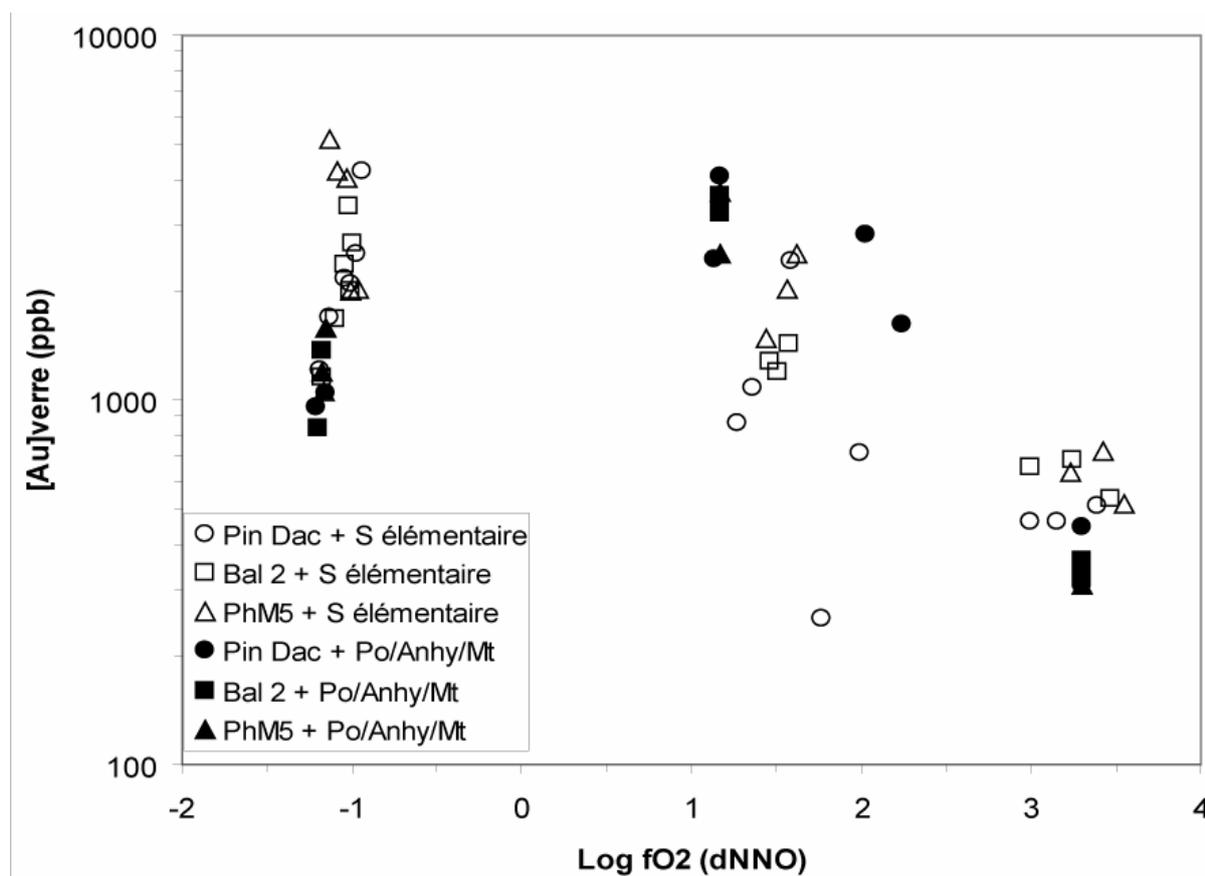


Figure 48 : Teneurs en or (en ppb) des verres expérimentaux en fonction de la fugacité d'oxygène  $fO_2$  (référéncée par rapport au tampon NNO).

Les charges avec pyrrhotite et/ou anhydrite + magnétite ajoutées montrent un comportement général différent quant à leur solubilité en or en fonction de la fugacité d'oxygène. Les teneurs en or mesurées ne présentent pas une décroissance globale avec la  $fO_2$  le long de la gamme étudiée, mais définissent au contraire un maximum de solubilité pour la gamme de  $fO_2$  moyennement oxydante. La teneur maximale ainsi atteinte dépasse les 4100 ppb pour un  $\Delta NNO$  de +1.15. Par ailleurs, l'absence de variabilité de la fugacité d'oxygène à l'intérieur d'une gamme restreinte de  $fO_2$  empêche d'apprécier la façon dont la solubilité d'or est influencée par l'état rédox à une échelle plus réduite. Dans le détail, en conditions réductrices, les teneurs en or de toutes les charges sont inférieures à celles des verres avec soufre élémentaire ; elles s'échelonnent d'environ 800 à 1600 ppb, donc varient d'un facteur 2. Là encore, la composition PhM5 paraît en moyenne plus riche en or que les deux autres compositions. En conditions moyennement oxydantes, toutes les charges montrent une solubilité supérieure à celle des verres avec soufre élémentaire, variant de 2400 à 4100 ppb, soit d'un facteur 1.7 ; aucune différence significative de solubilité n'est à noter entre les trois compositions. En conditions très oxydantes, là aussi, toutes les teneurs en or sont inférieures à

celles des verres avec soufre élémentaire ; elles varient peu, de 300 à 450 ppb (facteur 1.5), sans prédominance d'une composition sur les autres. Les deux charges particulières autour de  $\text{NNO}+2$  (C6A et C9A) paraissent ici beaucoup moins singulières, montrant des teneurs en or cohérentes avec leur  $f\text{O}_2$  si on considère un pic de solubilité en milieu moyennement oxydant.

#### IV-4-f-2) Influence de l'activité d'eau.

La Figure 19 présente les teneurs en or des verres avec soufre élémentaire en fonction de leur activité d'eau. On constate que la disposition des charges réduites et moyennement oxydées est très semblable à celle de ces mêmes charges sur la Figure 10 concernant les teneurs en soufre. Cette remarque tend déjà à suggérer que les teneurs en soufre et les teneurs en or des verres sont étroitement liées dans ces conditions d'oxydation du milieu, comme on le verra plus loin.

Ainsi, la teneur en or des verres moyennement oxydés est strictement corrélée à  $a\text{H}_2\text{O}$ , ce qui implique soit une dépendance directe de l'un à l'autre, soit une dépendance de l'or à un paramètre tiers (comme le soufre) lui-même gouverné par l'activité de l'eau.

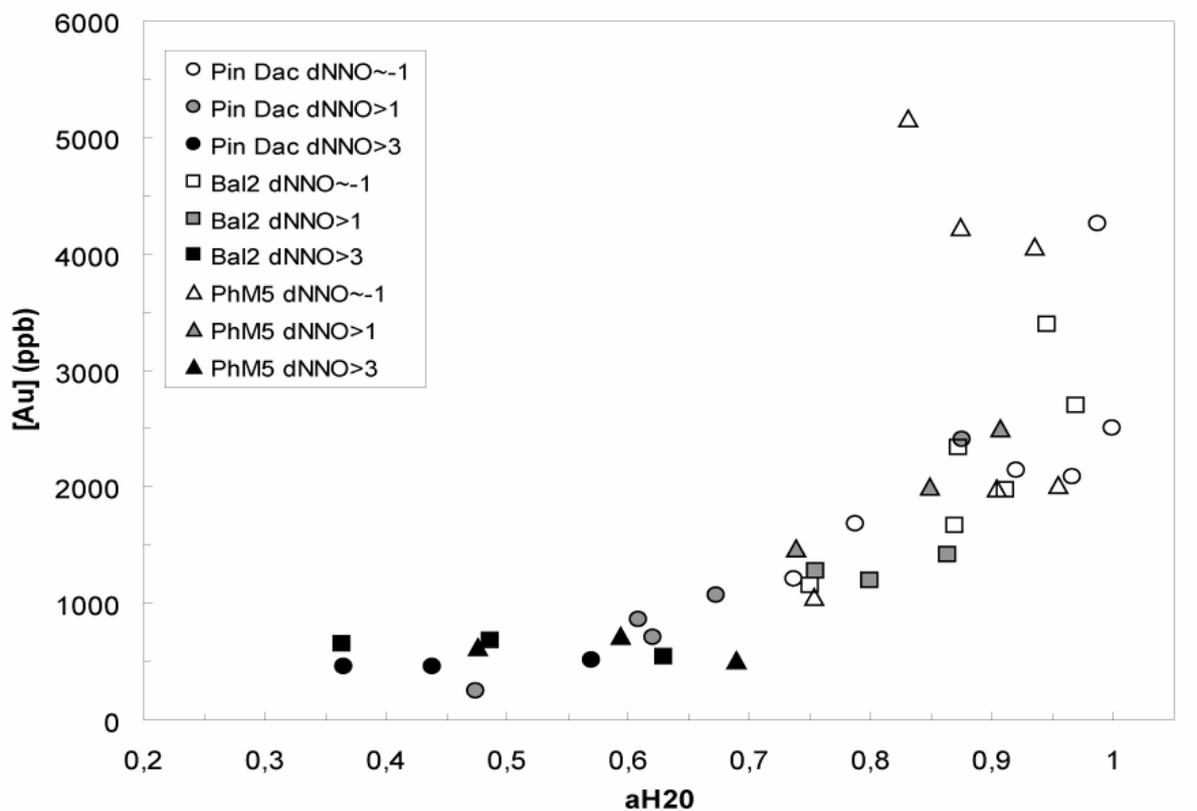


Figure 59 : Teneurs en or (en ppb) des verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté, en fonction de leur activité d'eau.

Les charges réduites, on l'a vu, ont un comportement complexe. Leurs teneurs en or sont d'abord corrélées à  $a_{H_2O}$  jusqu'à atteindre la saturation, avec la même pente que celle des charges moyennement oxydées. Puis les teneurs en or continuent d'augmenter tandis que l'activité de l'eau baisse jusqu'à une valeur minimale de 0.83. Comme on l'a évoqué à propos du soufre dans la Figure 10, ce phénomène s'explique probablement par une augmentation des espèces gazeuses soufrées réduites ( $S_2$  et  $H_2S$ ) au détriment de l'activité d'eau, sans que cela n'affecte la solubilité du soufre, et par conséquent celle de l'or. Ceci démontre certainement une relation entre Au et une (des) espèce(s) soufrée(s) réduite(s).

Les charges très oxydées, on l'a vu également, montrent des teneurs en or quasi-constantes entre 500 et 700 ppb. Il n'y a donc pas d'évolution notable avec  $a_{H_2O}$ . On peut cependant signaler que les activités d'eau de ces verres sont globalement basses, de 0.35 à 0.70, et que l'extrémité inférieure de la corrélation décrite par les charges moins oxydées tombe au milieu de cette gamme. Si on compare les teneurs en or de ces charges très oxydées avec soufre ajouté à celles des charges très oxydées sans soufre ajouté (voir Tableau 2 du chapitre III), on constate tout de même une différence importante puisque celles-ci s'élèvent à 180-240 ppb, c'est-à-dire que les liquides silicatés sont trois fois moins riches en or que quand du soufre est présent dans le système. On peut toutefois préciser que leur  $fO_2$  est aussi un peu plus basse, autour de  $NNO+2.5$ , alors l'expérience 4 admet plutôt des  $fO_2$  autour de  $NNO+3.3$  en moyenne.

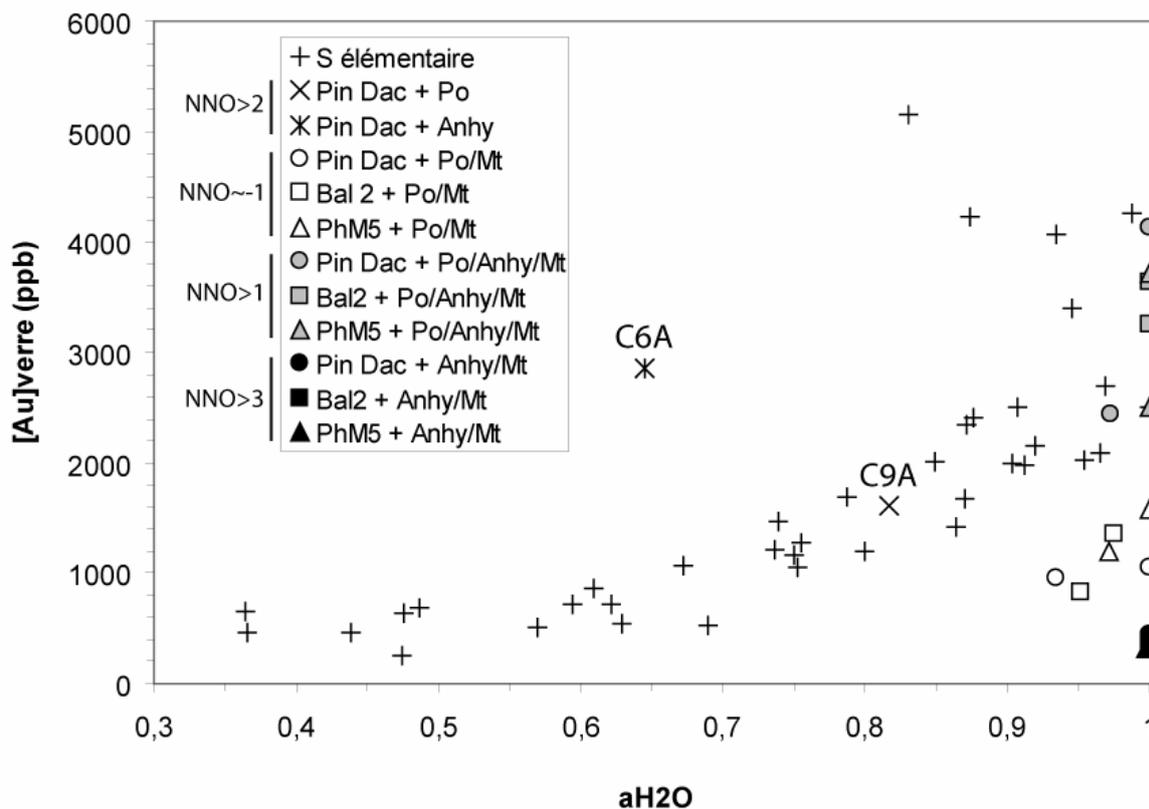


Figure 20 : Teneurs en or (en ppb) des verres expérimentaux avec soufre non-élémentaire ajouté, en fonction de leur activité d'eau. Les charges avec soufre élémentaire (croix droites) sont indiquées à titre de comparaison.

La Figure 20 présente les teneurs en or des verres avec Po/Anhy + Mt ajoutées en fonction de leur activité d'eau. Là encore leur disposition est très proche de celle de la Figure 11 à propos du soufre. On constate cependant clairement une répartition des teneurs en or selon la gamme de  $fO_2$  des charges, mais indépendamment de l'activité d'eau puisque toutes les charges sont quasiment à saturation : les verres moyennement oxydés sont significativement plus riches en or, suivis des verres réduits, les charges très oxydées étant largement plus pauvres. Or, en Figure 19, les verres réduits sont en moyenne plus riches en or que ceux moyennement oxydés. Cette différence peut être a priori liée au fait que dans le cas des charges avec soufre non-élémentaire, les verres moyennement oxydés montrent des  $fS_2$  beaucoup plus élevées que les verres réduits. Par ailleurs, on devine que les quelques charges réduites qui ne sont pas complètement saturées en eau décrivent une corrélation positive dont la pente semble identique à celle définie par les verres avec soufre élémentaire ajouté.

#### IV-4-f-3) Influence de la teneur en soufre.

La Figure 21 présente les teneurs en or des verres expérimentaux avec soufre élémentaire en fonction de leur teneur en soufre. En accord avec les observations précédentes,  $[Au]_{\text{verre}}$  semble varier indépendamment de  $[S]_{\text{verre}}$  en conditions très oxydantes et reste stable entre 500 et 700 ppb. Un point remarquable est que toutes les charges conduites à  $\Delta NNO > 3$  montrent des teneurs en soufre (1400-2450 ppm) plus élevées que celles conduites dans un environnement plus réducteur (250-1200 ppm). Concernant les charges à  $\Delta NNO < 2$ , et en omettant quelques charges de l'expérience 5 dont les incertitudes sur le soufre sont très grandes,  $[Au]_{\text{verre}}$  est directement corrélée à  $[S]_{\text{verre}}$ , avec une pente proche de 1.7 commune aux deux gammes de  $fO_2$ , réduite et moyennement oxydée. La seule différence entre ces deux gammes d'oxydation semble résider dans les teneurs absolues en or, allant de 200 à 2500 ppb pour  $1 < \Delta NNO < 2$ , alors qu'elles varient de 1050 à 5200 ppb pour  $\Delta NNO \sim 1$ . A noter que les deux charges particulières de composition Pin Dac identifiées plus haut, dont la faible activité d'eau explique les teneurs en soufre et en or anormalement basses pour leur  $fO_2$  de  $NNO + 2$ , tombent exactement dans la continuité de cette droite de corrélation sur cette figure, confirmant d'une part qu'elles sont représentatives des conditions d'équilibre régnant lors des expérimentations, et impliquant d'autre part qu'elles perdent leur singularité dès lors qu'on les considère selon les paramètres  $[Au]_{\text{verre}}$  et  $[S]_{\text{verre}}$  ; en d'autres termes, ceci suggère que la solubilité de l'or dans les liquides silicatés en présence de soufre dans des conditions aussi oxydantes que  $NNO + 2$  est principalement gouvernée par la teneur en soufre de ces liquides.

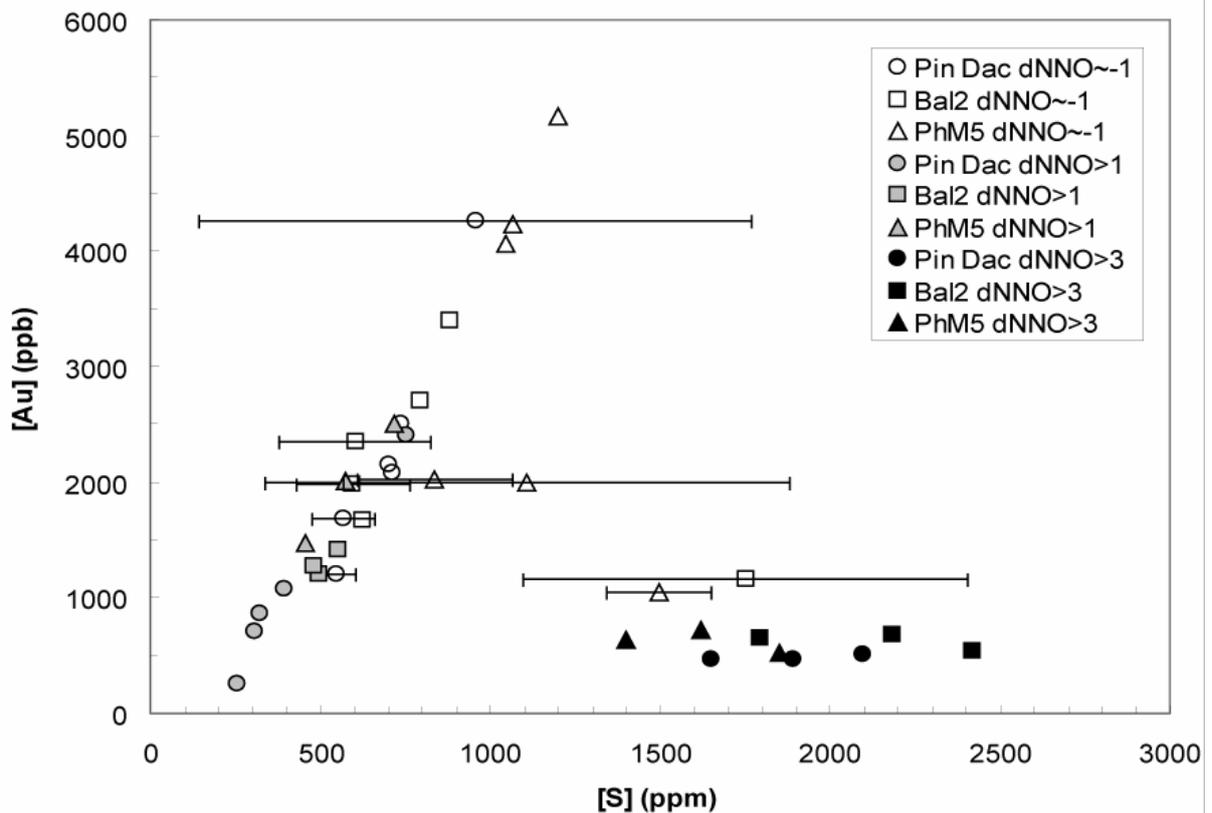


Figure 21 : Teneurs en or (en ppb) des verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté, en fonction de leur teneur en soufre (en ppm). Les quelques charges avec barres d'erreur ( $\pm 1\sigma$ ) sont celles de l'expérience 5 dont la trempe a été défectueuse.

La Figure 22 présente les teneurs en or des verres avec pyrrhotite et/ou anhydrite + magnétite ajoutées en fonction de leur teneur en soufre. Ces teneurs sont exprimées sous forme massique plutôt que par des fractions molaires car on souhaite observer l'effet de l'ajout d'une fraction massique (1 pds%) de soufre sur la solubilité d'or ; or l'ajout de ce soufre sous forme de sulfure ou de sulfate, ainsi que l'ajout combiné d'une quantité non négligeable de fer sous forme de magnétite, modifie sensiblement la composition chimique de nos liquides silicatés de départ. De ce fait, l'utilisation de fractions molaires de soufre et d'or, dont les valeurs sont directement dépendantes de la composition du liquide, conduirait à sous-estimer l'importance de ces deux éléments par rapport aux charges avec soufre élémentaire ajouté.

On constate que les charges réduites (i.e., pour lesquelles on a ajouté uniquement Po + Mt) se placent, de façon groupée, dans la partie basse du nuage de points parfaitement corrélés défini par les charges réduites et moyennement oxydées contenant du soufre élémentaire. Cette observation suggère qu'en conditions réductrices l'influence du soufre sur l'incorporation de l'or conserve une importance équivalente (par rapport aux charges avec

soufre élémentaire) dans un liquide de composition plus ferrifère. D'autre part, on a vu que la solubilité du soufre augmente avec celle du fer pour une même  $fO_2$  (Figure 17) ; cependant les  $fS_2$  des charges de l'expérience 7 (Po + Mt ajoutées) sont plus basses que celles des charges des expériences 5 et 6 (S élémentaire ajouté), ce qui conduit à abaisser les teneurs en soufre (Figure 22) et subséquemment celles en or.

Au contraire, la position des charges moyennement oxydées – au-dessus dudit nuage – conduit à penser qu'une composition à la fois plus ferrifère et plus calcique ne modifie pas la solubilité du soufre (la teneur maximale reste aux alentours de 700 ppm), mais exacerbe la solubilité de l'or pour une teneur en soufre et une  $fO_2$  données (on passe de 2500 à 4100 ppb d'or pour 700 ppm de soufre).

Le cas des charges très oxydées est encore différent, alors que calcium et fer ont également été ajoutés aux liquides de départ. La solubilité maximale en soufre est significativement augmentée comparativement aux charges avec soufre élémentaire (on passe en effet de 2400 à 2800 ppm pour une  $fO_2$  équivalente), alors que les teneurs moyennes en or sont légèrement inférieures, impliquant que dans ces conditions d'oxydation l'influence du soufre paraît secondaire sur l'incorporation de l'or dans le liquide. Dans les deux cas, les teneurs en or sont basses et quasi-constantes tandis que les concentrations en soufre évoluent d'un facteur 2.

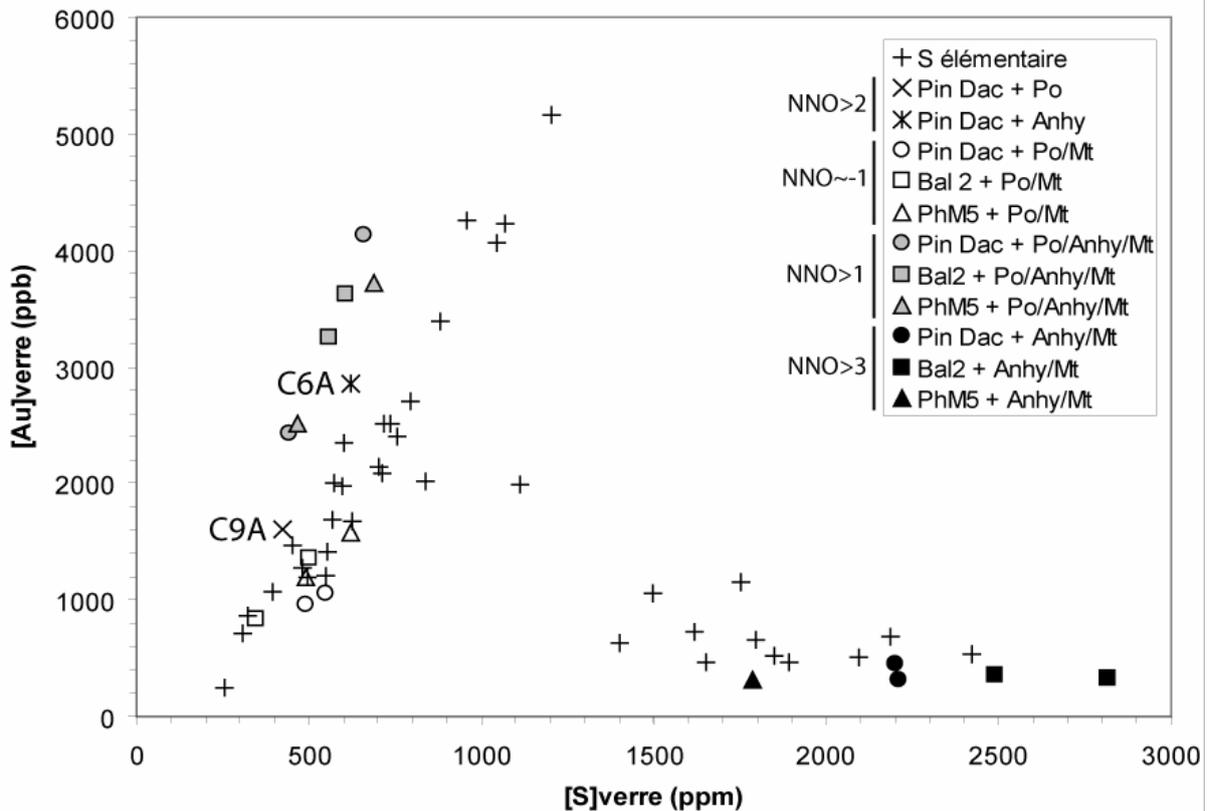


Figure 22 : Teneurs en or (en ppb) des verres expérimentaux avec soufre non-élémentaire ajouté, en fonction de leur teneur en soufre (en ppm). Les charges avec soufre élémentaire (croix droites) ont été indiquées à titre de comparaison.

Cependant, malgré les différences évoquées entre les deux familles de résultats, on constate une scission fondamentale quant au comportement de l'or vis-à-vis du soufre entre les charges dont la  $fO_2$  est inférieure à  $\sim NNO+2.5$  et celles dont la  $fO_2$  est supérieure à  $\sim NNO+3$ , indépendamment des variations de composition des liquides silicatés. Ce constat suppose qu'un changement radical des modalités d'incorporation de l'or dans les magmas s'opère lors d'une variation très limitée de la  $fO_2$  en milieu oxydant.

#### IV-4-f-4) Influence de la fugacité de soufre.

La Figure 23 présente les teneurs en or des verres avec soufre élémentaire ajouté en fonction de leur fugacité d'oxygène  $fO_2$ , leur  $fS_2$  étant indiquée à côté de chaque charge (les chiffres entre parenthèses correspondent aux  $fS_2$  estimées, i.e. non calculées). On constate globalement une hausse conjointe des valeurs de  $fS_2$  (exceptées pour certaines de celles entre parenthèses) et des teneurs en or dans la gamme réductrice, pour une  $fO_2$  constante, très claire

dans les verres Pin Dac, assez claire dans PhM5, moins claire dans Bal2. Au contraire, une baisse de la  $fS_2$  est observée quand  $fO_2$  augmente en conditions très oxydantes, sans conséquence notable sur les teneurs en or, et de façon très claire pour les trois compositions, même avec les valeurs estimées de  $fS_2$ . En conditions moyennement oxydantes, aucune corrélation particulière n'est constatée entre la  $fS_2$  et l'or ou la  $fO_2$ , reflétant possiblement un comportement intermédiaire entre les deux tendances opposées précédemment décrites.

La Figure 24 montre directement l'évolution des teneurs en or des verres avec soufre élémentaire ajouté en fonction de leur  $fS_2$ . Ce qu'on observe apparaît cohérent avec ce qu'on a décrit sur la figure précédente. Les teneurs en or des charges réduites, toutes compositions confondues, sont clairement corrélées à leur  $fS_2$  ; même la plupart des verres de l'expérience 5 (dans l'ellipse) prolongent cette courbe de corrélation. D'autre part, on note que la  $fS_2$  est sans effet sur les charges très oxydées ; malgré une variation de plus d'un ordre de grandeur de la  $fS_2$ , les teneurs en or des verres restent quasi-constantes. En conditions moyennement oxydantes, le constat est moins évident. La gamme de  $fS_2$  de ces charges est similaire à celle des verres réduits de l'expérience 6. Par contre, il n'y a pas de corrélation notable entre les deux paramètres ; les teneurs en or de ces verres semble varier à  $fS_2$  sub-constante, suggérant l'intervention d'un paramètre tiers tel que la  $fO_2$ .

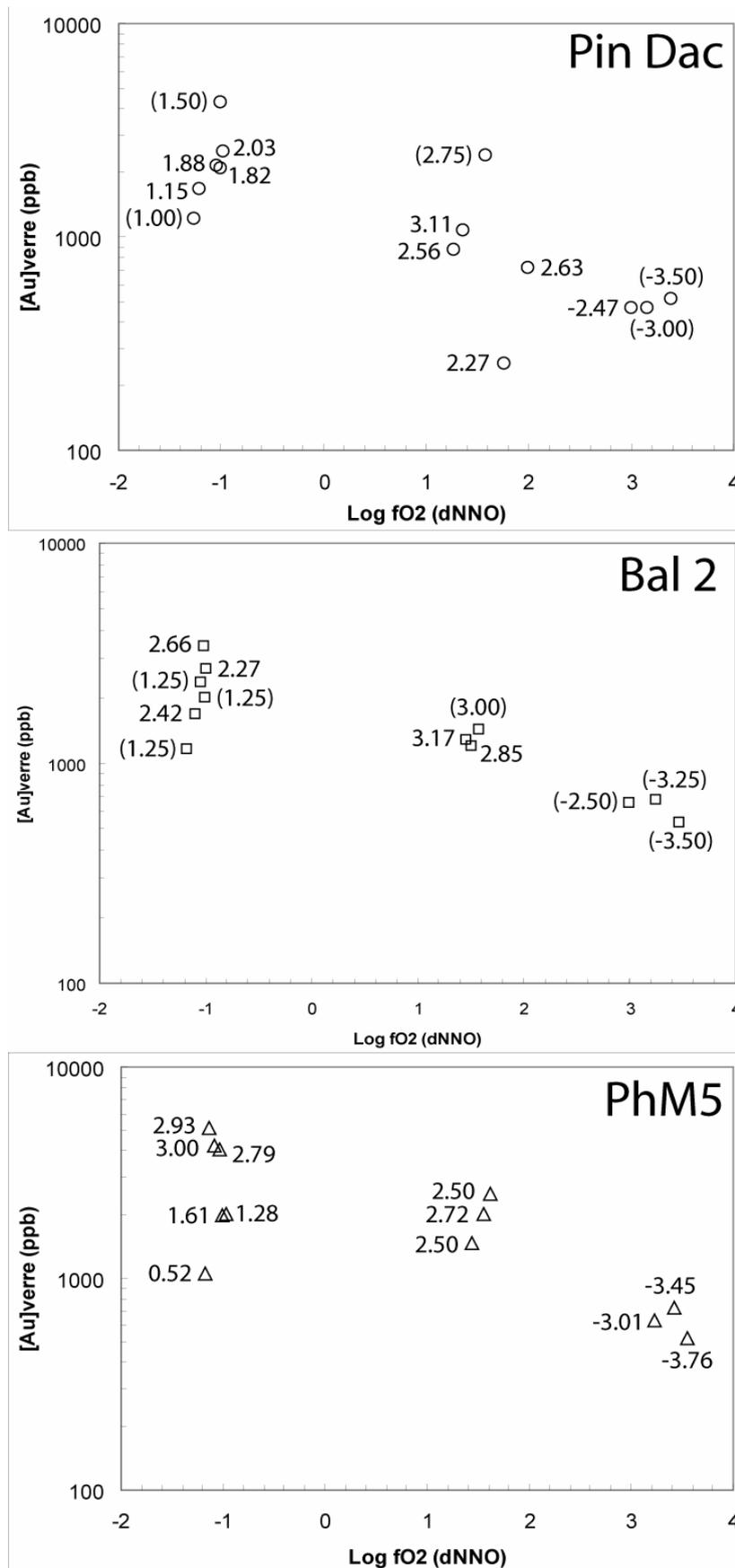


Figure 23 : Teneurs en or (en ppb) des verres avec soufre élémentaire ajouté en fonction de la fugacité d'oxygène  $fO_2$  (référéncée par rapport au tampon NNO). Les chiffres entre parenthèses renvoient à la valeur du  $\log(fS_2)$  de la charge correspondante.

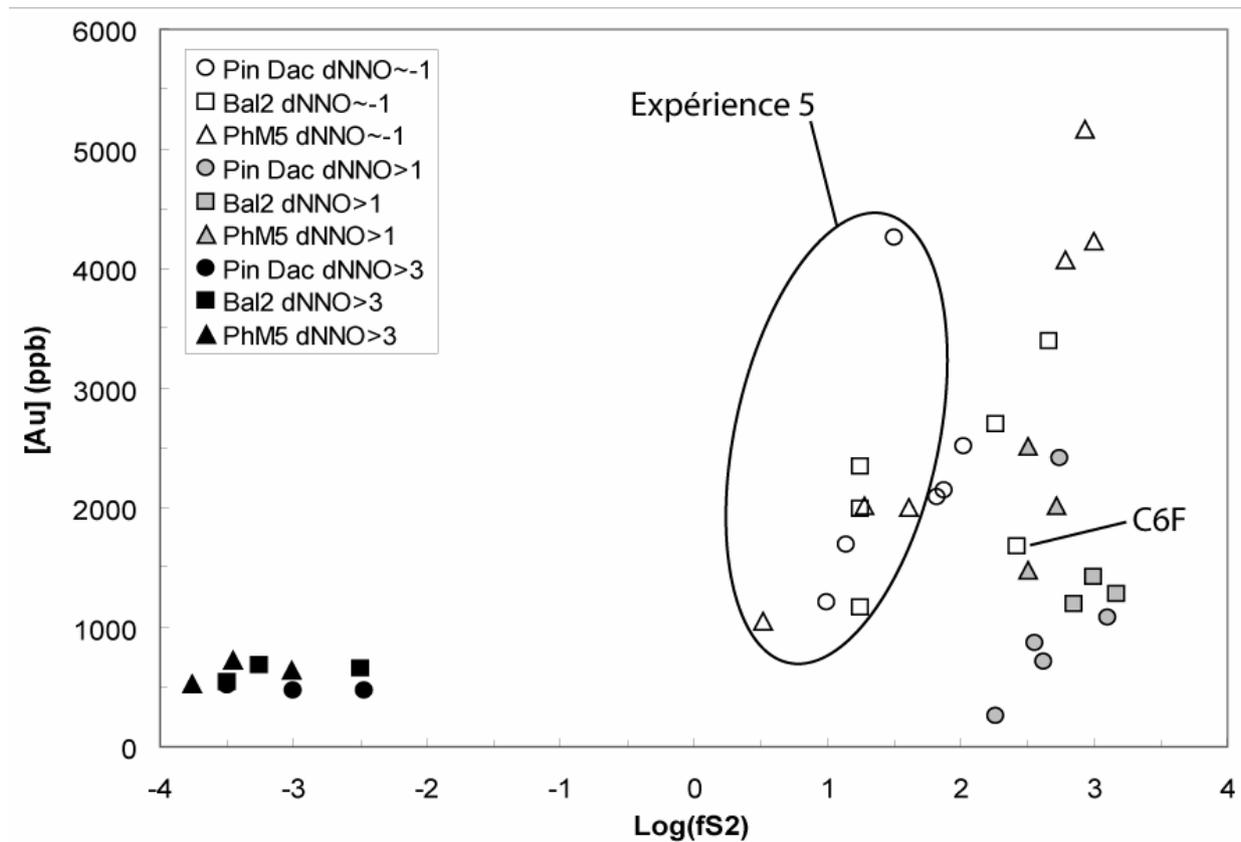


Figure 24 : Teneurs en or (en ppb) des verres avec soufre élémentaire ajouté en fonction de leur fugacité de soufre  $fS_2$ . Les charges réduites (en blanc) entourées par l'ellipse sont celles de l'expérience 5 (problème de trempe). Celles de l'expérience 6 ne sont pas entourées.

La Figure 25 présente les teneurs en or des verres avec Po/Anhy + Mt ajoutées en fonction de leur  $fS_2$ . Les charges très oxydées tombent dans le nuage de points décrit par leurs homologues avec soufre élémentaire ; elles ont toutes quasiment la même teneur en or pour une  $fS_2$  unique. Les verres réduits ne montrent pas de corrélation particulière, leurs teneurs en or varient peu, par contre ils prolongent clairement la corrélation décrite dans la figure précédente vers des valeurs plus basses de  $fS_2$ . Comme leurs équivalents avec soufre élémentaire, les charges moyennement oxydantes ont des teneurs en or qui varient à  $fS_2$  sub-constante ; toutefois, alors que la  $fS_2$  est d'environ un ordre de grandeur plus basse, ces concentrations en or sont beaucoup plus élevées puisqu'elles varient de 2400 à 4100 ppb (elles s'échelonnent de 900 à 2500 ppb en Figure 24). Ceci suggère là encore l'intervention d'un autre paramètre (tel que la  $fO_2$ ) pour induire de telles variations de solubilité indépendamment de la  $fS_2$ . Cependant la  $fO_2$  ne peut pas expliquer la différence de solubilité entre les expériences 3 et 8 puisqu'elle est quasi-identique. Peut-être ces différences

importantes de solubilité en or sont-elles induites par une activité d'eau significativement plus forte (à saturation) dans les verres de l'expérience 8 et/ou, comme on l'a évoqué à propos de la Figure 22, par un effet du changement de composition en fer et calcium du liquide silicaté suite à l'ajout de quantités non-négligeables de sulfures, de sulfates et d'oxydes.

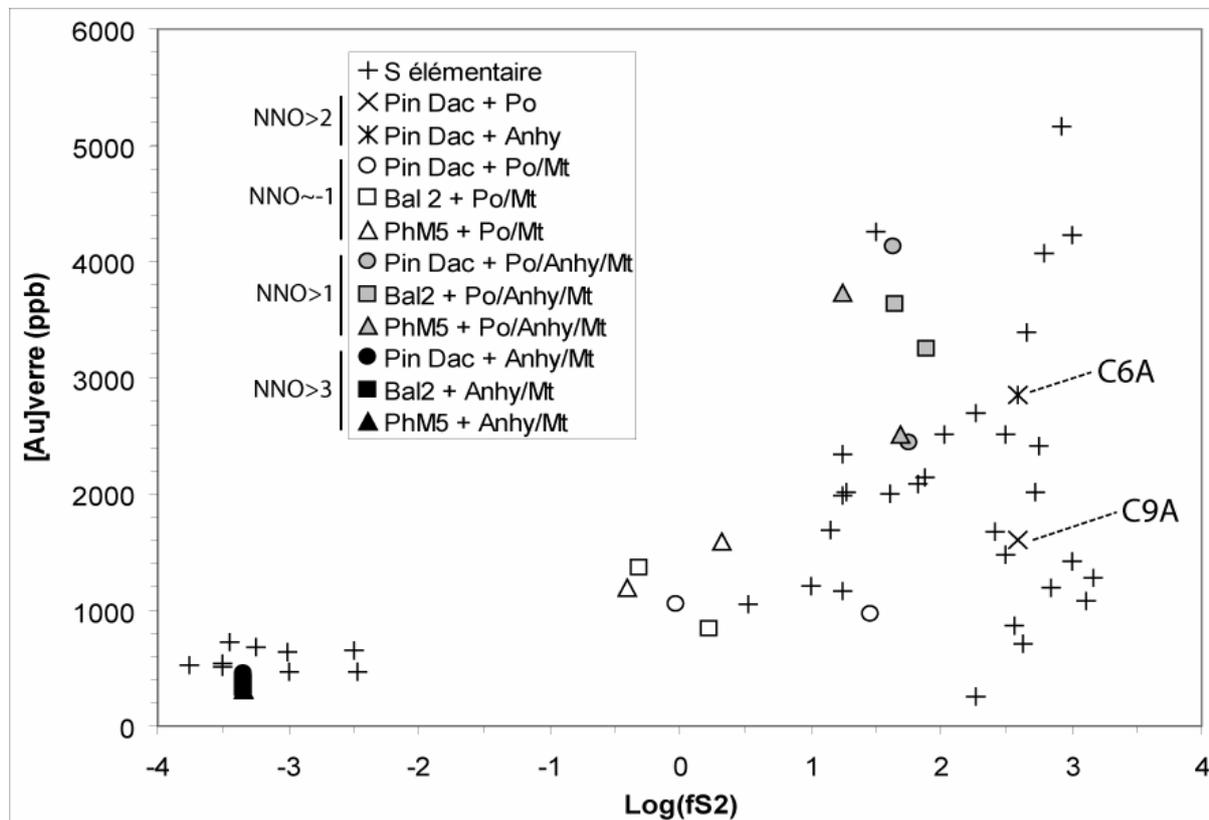


Figure 25 : Teneurs en or (en ppb) des verres avec soufre non-élémentaire ajouté en fonction de leur fugacité de soufre  $fS_2$ . Les charges avec soufre élémentaire (croix droites) ont été indiquées à titre de comparaison.

Ainsi, on a pu constater que la  $fS_2$  semble avoir un rôle important dans la solubilité de l'or dans les magmas en conditions réductrices, alors qu'elle est sans effet en milieu très oxydant (au même titre que la  $fO_2$ ). En conditions moyennement oxydantes, la solubilité de l'or apparaît beaucoup moins gouvernée par la  $fS_2$  que par la  $fO_2$  ou même  $aH_2O$ .

#### IV-4-g) Teneur en or des sulfures.

Le Tableau 10 présente une synthèse des données sur l'or dans les pyrrhotites. Toutes les charges dans lesquelles des sulfures sont présents ne sont pas indiquées car il était nécessaire que ceux-ci aient un diamètre suffisamment grand pour être analysés, c'est-à-dire

supérieur à 19  $\mu\text{m}$  (taille qui correspond au diamètre minimum du faisceau laser du LA-ICP-MS). On constate que les teneurs moyennes en or des pyrrhotites sont extrêmement variables (allant de 47 à 5993 ppm, soit plus d'un facteur 100), pour une gamme de teneurs en or des liquides silicatés beaucoup moins étendue (de 833 à 5159 ppb, soit un facteur d'environ 6), et que les écart-types de ces teneurs moyennes par charge sont très élevés, souvent supérieurs à la teneur elle-même, allant jusqu'à atteindre un rapport écart-type/teneur moyenne égal à 2 (charge C4G). Ce problème d'hétérogénéité est lié principalement au traitement des données brutes qui doit obtenir la teneur réelle en or du sulfure en évitant de considérer dans le calcul des pics présents sur le spectre d'ablation correspondants à des billes d'or quasi-pur présentes dans des fissures du sulfure ou sur la paroi d'une bulle de liquide silicaté piégée à l'intérieur du sulfure. Ces billes d'or sont généralement inférieures au demi-micron mais sont présentes en nombre important dans les pyrrhotites les plus grandes, et leur forte concentration en or bruite énormément les spectres d'ablation. Ceci a pour conséquence de rendre très difficile l'interprétation de ces spectres, c'est-à-dire de choisir objectivement quelle partie du spectre appartient effectivement au sulfure lui-même, ou à une bille d'or, ou même à une bulle de liquide silicaté piégée, tant il est rare d'observer un plateau de quelques secondes correspondant avec certitude à la teneur vraie en or de la pyrrhotite.

D'autre part, il ne peut pas être exclu que l'hétérogénéité observée des teneurs en or dans ces sulfures soit en partie réelle et non pas liée uniquement à un défaut du traitement. Il est en effet possible que toutes les pyrrhotites n'aient pas cristallisé en même temps et que les dernières d'entre elles, a priori de plus petite taille, ne soient pas à l'équilibre avec le liquide silicaté. Dans ce cas, on peut se demander s'il ne serait pas plus pertinent de considérer pour chaque charge la teneur maximale mesurée dans un sulfure plutôt que la teneur moyenne des différents sulfures analysés dans la charge.

Les coefficients de partage moyens de l'or entre les pyrrhotites et le liquide silicaté calculés à partir de ces données varient évidemment beaucoup aussi, de 16 à 1475, soit près d'un facteur 100. Très peu de données existent quant au partage de l'or entre des sulfures et un liquide silicaté sous des conditions de pression, de température et de  $f\text{O}_2$  comparables aux nôtres. Jugo et al. (1999), cependant, ont déterminé un coefficient de partage pour l'or entre pyrrhotite et liquide haplogranitique hydraté à 850°C et 1 Kbar de  $140 \pm 40 (1\sigma)$ ; ils ont également calculé un coefficient de partage entre une solution solide intermédiaire (Iss), contenant 20 at% Cu, 30 at% Fe et 50 at% S, et le liquide haplogranitique s'élevant à  $5700 \pm$

2200 ( $1\sigma$ ). Il apparaît qu'un tiers de nos Kd tombent dans la gamme  $140 \pm 40$ , un tiers sont en-deçà, et un tiers sont au-delà.

La Figure 26a présente la distribution de nos Kd en fonction de la teneur en or moyenne des pyrrhotites correspondantes. On constate que la grande majorité des Kd est inférieure à 200 et que la plupart des sulfures montrent une teneur en or moyenne inférieure à 300 ppm. Par ailleurs, à l'intérieur de cette gamme, on remarque que les valeurs de Kd augmentent beaucoup moins vite que les teneurs en or des sulfures, impliquant une hausse conjointe des teneurs en or du liquide silicaté quasiment aussi importante. Ce n'est qu'au-delà d'une certaine teneur en or des sulfures (environ 700 ppm) que l'augmentation des Kd s'accroît fortement, suggérant que les teneurs en or du liquide silicaté ne s'accroissent plus aussi rapidement. Toutefois, si nos données de teneurs en or moyennes dans les sulfures étaient correctes, les Kd devraient être indépendants de cette variable et montrer une valeur unique.

La Figure 26b, qui présente les teneurs en or des liquides silicatés en fonction des teneurs en or moyennes des pyrrhotites associées, montre simplement qu'aucune corrélation n'est observée entre ces deux variables dans notre jeu de données expérimentales, même si une majorité de points se placent le long de la droite définissant un coefficient de partage d'environ 125, c'est-à-dire proche du Kd proposé par Jugo et al. (1999). Ces différents constats suggèrent que nos résultats de teneurs en or dans les sulfures ne répondent pas exactement à la logique d'équilibre thermodynamique. Il importe donc de les considérer avec prudence et recul.

Charge	Au <sub>sulf</sub> ( $\pm\sigma$ )	n analyses	Au <sub>sulf</sub> mini	Au <sub>sulf</sub> maxi	Au <sub>melt</sub>	Kd <sub>sulf/melt</sub> moyen
<b>C4A</b>	108	1	-	-	714	151
<b>C6A</b>	153	1	-	-	2849	54
<b>C9A</b>	293 (75)	5	210	401	1606	182
<b>C2C</b>	1211 (1249)	9	42	3734	864	1402
<b>C5C</b>	1073 (364)	3	748	1466	1442	744
<b>C7C</b>	1645 (896)	4	669	2701	2507	656
<b>C9C</b>	1849	1	-	-	1469	1259
<b>C1E</b>	536 (984)	4	24	2011	4249	126
<b>C2E</b>	113 (151)	9	14	509	1685	67
<b>C7E</b>	201 (268)	4	38	600	1991	101
<b>C1F</b>	47 (28)	5	19	91	2506	19
<b>C2F</b>	246 (298)	12	9	780	2147	115
<b>C3F</b>	226 (40)	2	197	254	2086	108
<b>C4F</b>	419 (527)	9	9	1509	2700	155
<b>C5F</b>	130 (73)	4	63	203	3395	38
<b>C6F</b>	235 (193)	9	57	544	1673	140
<b>C7F</b>	5993	1	-	-	4064	1475
<b>C8F</b>	83	2	29	136	5159	16
<b>C1G</b>	77	1	-	-	960	80
<b>C2G</b>	79	1	-	-	1051	75
<b>C3G</b>	123 (204)	20	12	962	833	148
<b>C4G</b>	102 (201)	11	5	701	1360	75
<b>C5G</b>	89 (73)	11	16	228	1190	75
<b>C6G</b>	92 (50)	26	30	206	1584	58
<b>C1H</b>	881 (1292)	18	64	5545	2435	362
<b>C2H</b>	153 (177)	10	4	549	4128	37
<b>C3H</b>	753 (1002)	23	52	4318	3252	232
<b>C4H</b>	654 (516)	8	87	1486	3631	180
<b>C5H</b>	508 (321)	14	79	1143	2506	203
<b>C6H</b>	464 (332)	6	204	1032	3726	125

Tableau 10 : Détails des teneurs en or moyennes (en ppm) des pyrrhotites de taille suffisante pour être analysées au LA-ICP-MS (i.e., > 19  $\mu$ m). Les chiffres entre parenthèses correspondent à une fois l'écart-type des n mesures effectuées par charge. La teneur minimale et la teneur maximale mesurées lors de ces n analyses sont mentionnées. La teneur en or du verre correspondant (en ppb) est indiquée à titre informatif. Le coefficient de partage (Kd) moyen de l'or entre pyrrhotite et liquide silicaté de chaque charge est calculé en divisant la concentration moyenne en or des sulfures par la teneur en or du verre.

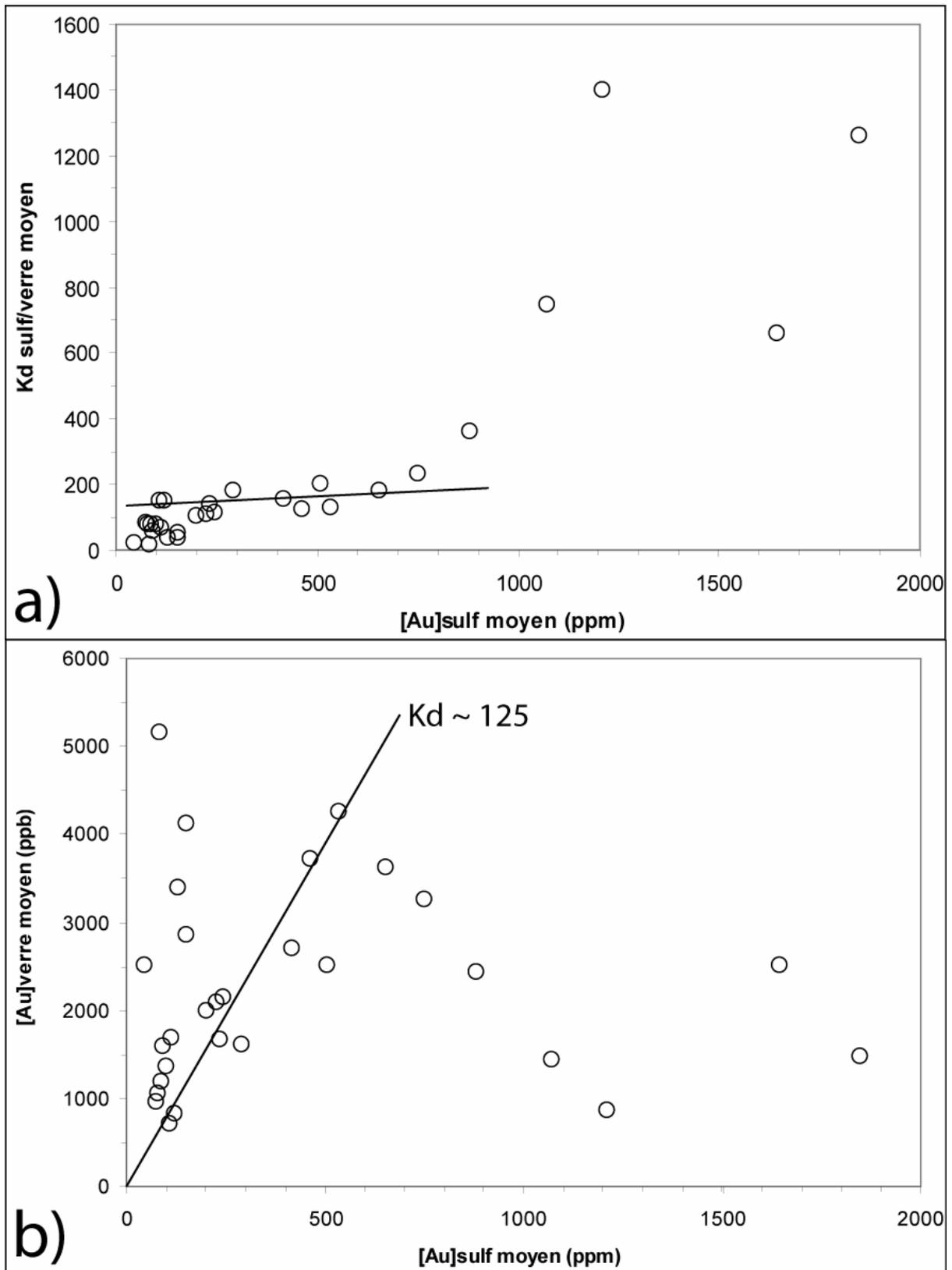


Figure 26 : Coefficient de partage  $K_d$  moyen de l'or entre pyrrhotite et liquide silicaté (a) et teneur en or moyenne du liquide silicaté (b) en fonction de la teneur en or moyenne des pyrrhotites. Seule la charge C7F (à 5993 ppm d'or dans un sulfure) n'a pas été portée sur la figure afin de ne pas écraser l'échelle.

## IV-5) Discussion.

### IV-5-a) Rappels.

Suite aux observations et aux tendances qui ont été décrites à partir de l'étude de nos données expérimentales, un certain nombre de constats peuvent être faits quant à la solubilité de l'or dans un liquide silicaté en présence de soufre. En premier lieu, il apparaît important de souligner que le comportement de l'or vis-à-vis du liquide silicaté semble totalement différent selon la gamme de fugacité d'oxygène considérée, ce qui suggère un processus de dissolution variable selon l'état redox du milieu. Cette remarque s'oppose ainsi directement aux conclusions du chapitre précédent à propos de la dissolution de l'or dans un liquide silicaté en absence de soufre, lesquelles prévoient une dépendance unique de la solubilité de l'or à la  $fO_2$ .

Pour résumer, et considérant pour le moment uniquement les expériences avec soufre élémentaire, on a vu qu'en conditions réductrices ( $\Delta NNO \sim -1$ ) les teneurs en or sont à la fois les plus élevées et les plus variables, et qu'elles semblent indépendantes de la fugacité d'oxygène puisqu'elles montrent une forte variation à  $fO_2$  constante. A l'inverse, elles décrivent une nette corrélation positive avec la  $fS_2$ , ainsi qu'avec la teneur en soufre du verre ; en outre leur évolution en fonction de l'activité d'eau n'est pas monotone. Ces différents éléments permettent de suggérer que, dans ces conditions, la dissolution de l'or est principalement gouvernée par la fugacité du soufre, par opposition à celle de l'oxygène.

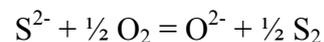
En conditions moyennement oxydantes ( $\Delta NNO \sim +1.5$ ), les teneurs en or sont moins fortes et moins dispersées, mais elles montrent une corrélation positive avec la  $fO_2$ . Par ailleurs, elles sont également directement dépendantes de la teneur en soufre des verres et de leur activité d'eau. Elles ne décrivent aucune tendance particulière vis-à-vis de la  $fS_2$  ; cependant leurs valeurs de  $fS_2$  sont aussi élevées que celles mesurées en conditions réductrices. Ces observations peuvent paraître relativement contradictoires ; elles suggèrent en tout cas que la  $fO_2$  et la  $fS_2$  semblent toutes deux impliquées dans le mécanisme de dissolution de l'or sous ces conditions.

En milieu très oxydant ( $\Delta NNO > +3$ ), les teneurs en or sont les plus basses de toutes celles obtenues en présence de soufre, et sont quasiment invariables ; elles restent donc constantes indépendamment de tous les paramètres étudiés ( $fO_2$ ,  $fS_2$ ,  $[S]$ ,  $aH_2O$ ). Paradoxalement, les teneurs en soufre dans ces charges sont très élevées, alors que les teneurs en or ne sont en moyenne que trois fois plus fortes que celles mesurées dans les charges sans

soufre, sous une  $fO_2$  d'environ NNO+2.5. Ceci peut conduire à penser que la présence de soufre dans le système est rendue complètement secondaire dès que le milieu atteint une certaine fugacité d'oxygène, et que dans ce cas le processus de dissolution de l'or rejoint celui décrit dans les expériences sans soufre ajouté. Il conviendrait donc de considérer ces charges avec celles du chapitre précédent, et de modéliser la solubilisation de l'or en fonction uniquement de la  $fO_2$ .

#### IV-5-b) Spéciation du soufre.

La modélisation de la dissolution de l'or dans un liquide silicaté en fonction de la  $fS_2$  nécessite de connaître l'espèce dominante de soufre présente dans les conditions redox considérées ; on sait en effet que la spéciation du soufre varie selon la  $fO_2$  du milieu environnant. La solubilité du soufre dans les scories silicatées, par exemple, est un point important en métallurgie extractive et, dans ce contexte, elle a été étudiée intensément depuis de nombreuses années. Ainsi, dans un papier désormais classique, Fincham & Richardson (1954) ont proposé qu'à basse  $fO_2$  (i.e., <QFM, équilibre quartz-fayalite-magnétite ; QFM ~ NNO-0.6), le soufre se dissout dans les liquides silicatés anhydres sous forme sulfurée  $S^{2-}$ , remplaçant ainsi  $O^{2-}$  dans le sous-réseau anionique selon la réaction :



Dans un environnement plus oxydant, l'espèce de soufre dominante devient sulfatée  $S^{6+}$  et se dissout dans le liquide silicaté selon cette autre réaction (e.g., Carroll & Webster, 1994) :



Il est admis que ces deux espèces,  $S^{2-}$  et  $SO_4^{2-}$ , sont celles sous lesquelles le soufre se dissout principalement dans les liquides silicatés, qu'ils soient anhydres ou hydratés (Carroll & Webster, 1994). Certains auteurs ont tenté d'estimer les proportions relatives de ces deux espèces dans différents types de magmas en fonction des conditions redox du milieu. Par exemple, Carroll & Rutherford (1988) ont mesuré la spéciation du soufre dans des liquides andésitiques à dacitiques hydratés, alors que Wallace & Carmichael (1994) se sont plutôt penchés sur les verres sous-marins basaltiques à andésitiques. Cependant, la calibration la plus efficace à ce jour, et la plus récente, pour l'estimation de la spéciation du soufre semble

être celle de Matthews et al. (1999) ; elle est applicable sur une large gamme de compositions magmatiques et de  $fO_2$  (de QFM-2 à QFM+6).

L'ensemble des données acquises par Matthews et al. (1999) pour leur calibration à partir de verres naturels et expérimentaux peut être décrit par une équation polynomiale de la forme :

$$\Delta QFM = a.S^5 + b.S^4 + c.S^3 + d.S^2 + e.S + f$$

avec :  $S$  = fraction molaire de soufre sous forme sulfate =  $(V+2)/8$

$V$  = valence du soufre dans l'échantillon

$a = 227.55$  ;  $b = -532.83$  ;  $c = 464.77$  ;  $d = -186.88$  ;  $e = 36.563$  ;  $f = -1.8793$

D'après les auteurs, cette calibration est la plus utile entre QFM-1 et QFM+3 (NNO-1.6 à NNO+2.4), c'est-à-dire dans la gamme de  $fO_2$  à laquelle appartient la majorité de nos charges expérimentales. Ils précisent que la gamme pour laquelle la pente de la courbe polynomiale est faible (QFM+1 à QFM+2) correspond à celle où la précision de la calibration est la meilleure car la  $fO_2$  calculée est relativement insensible à la spéciation mesurée du soufre (Figure 27).

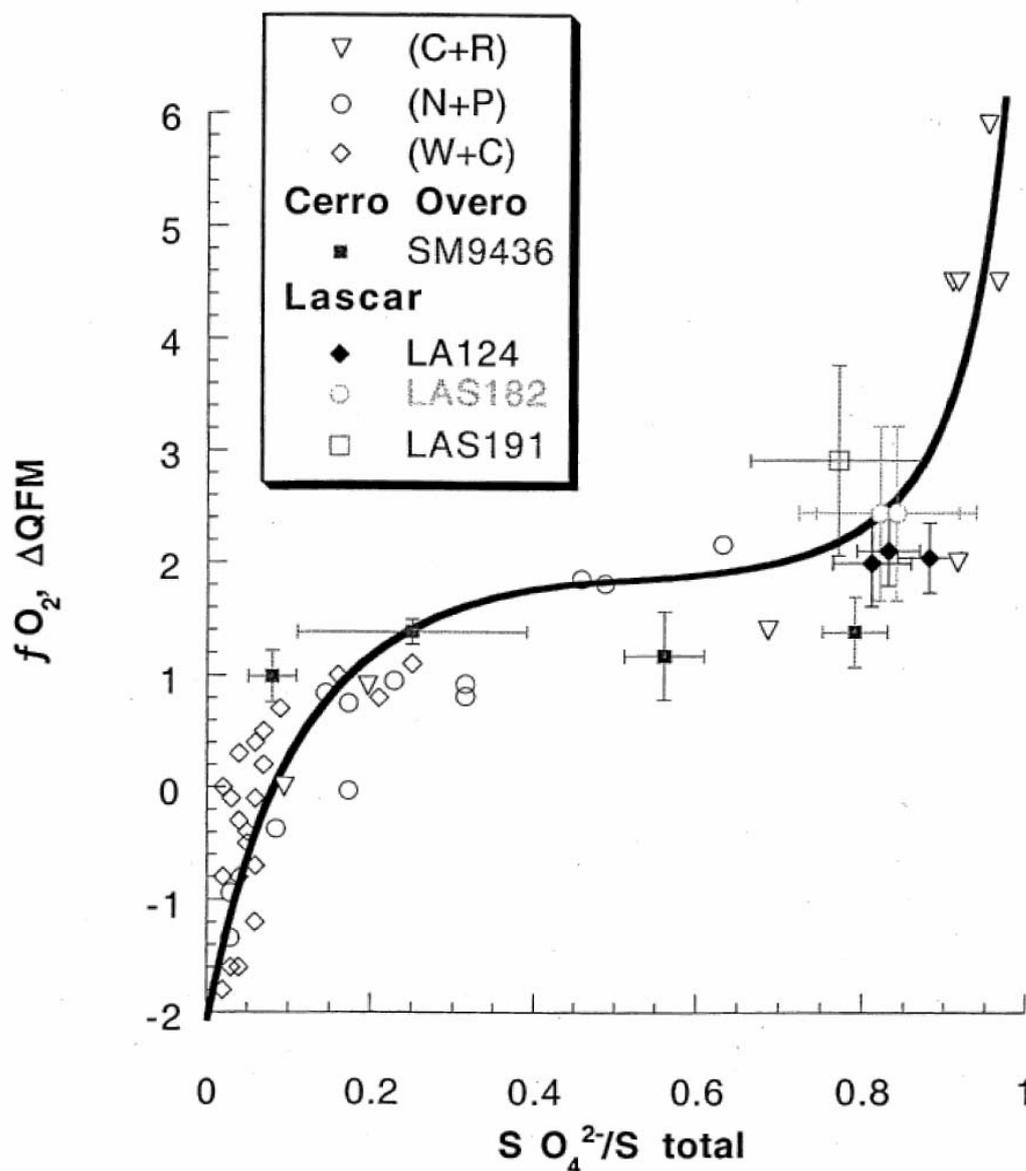


Figure 27 : Régression polynomiale du 5<sup>ème</sup> ordre de la  $fO_2$  ( $\Delta QFM$ ) en fonction de la proportion de soufre sous forme sulfate dans des verres naturels et expérimentaux déterminée à partir du déplacement de la raie  $K\alpha$  du soufre par rapport à la pyrite (d'après Matthews et al., 1999). (C+R) : données de Carroll & Rutherford (1988); (N+P) : données de Nilsson & Peach (1993); (W+C) : données de Wallace & Carmichael (1994).

Nous avons utilisé cette calibration afin d'estimer la spéciation du soufre dans nos charges expérimentales. Le Tableau 11 et la Figure 28 présentent les résultats de ces estimations. On constate que dans les verres des expériences réduites (5, 6 et 7), il y a toujours moins de 1% de soufre  $S^{6+}$ , alors que pour les expériences très oxydantes (4 et 9) la proportion de soufre sous forme sulfate s'élève à plus de 84%. Dans les expériences de la gamme moyennement oxydante (1, 3 et 8), la proportion de  $SO_4^{2-}$  est très variable selon la  $fO_2$ , allant de 12.5% à NNO+1.5 (C1H) jusqu'à 52% pour NNO+2.25 (C9A).

Charge	$XSO_4^{2-}/XStot$	$XSO_4^{2-}/XS^{2-}$	Charge	$XSO_4^{2-}/XStot$	$XSO_4^{2-}/XS^{2-}$	Charge	$XSO_4^{2-}/XStot$	$XSO_4^{2-}/XS^{2-}$
<b>Exp 1</b>			<b>Exp 5</b>			<b>Exp7</b>		
C4A	0,440	0,785	C1E	0,008	0,008	C1G	0,002	0,002
C5A	0,358	0,558	C2E	0,002	0,002	C2G	0,004	0,004
C6A	0,449	0,815	C3E	0,001	0,001	C3G	0,002	0,002
C9A	0,518	1,076	C4E	0,006	0,006	C4G	0,003	0,003
<b>Exp 3</b>			<b>Exp 6</b>			<b>Exp 8</b>		
C1C	0,234	0,305	C5E	0,005	0,005	C5G	0,003	0,003
C2C	0,137	0,158	C6E	0,001	0,001	C6G	0,004	0,004
C3C	0,153	0,180	C7E	0,006	0,006	<b>Exp 9</b>		
C4C	0,227	0,294	C8E	0,007	0,007	C1I	0,871	6,730
C5C	0,193	0,240	C9E	0,001	0,001	C2I	0,871	6,730
C6C	0,176	0,214	C1F	0,009	0,009	C3I	0,871	6,730
C7C	0,254	0,340	C2F	0,007	0,007	C4I	0,871	6,730
C8C	0,216	0,275	C3F	0,008	0,008	C5I	0,871	6,730
C9C	0,171	0,206	C4F	0,008	0,008			
<b>Exp 4</b>			C5F	0,007	0,007			
C1D	0,872	6,808	C6F	0,005	0,005			
C2D	0,855	5,902	C7F	0,007	0,007			
C3D	0,841	5,272	C8F	0,004	0,004			
C4D	0,877	7,112	C9F	0,005	0,005			
C5D	0,862	6,252						
C6D	0,841	5,272						
C7D	0,882	7,447						
C8D	0,874	6,918						
C9D	0,861	6,180						

Tableau 11 : Spéciation du soufre dans les verres expérimentaux estimée d'après la calibration de Matthews et al. (1999), en fonction de la  $fO_2$ .  $XSO_4^{2-}/XStot$  : fraction molaire de soufre  $S^{6+}$  ;  $XSO_4^{2-}/XS^{2-}$  : rapport des fractions molaires de soufre  $S^{6+}$  et  $S^{2-}$ .

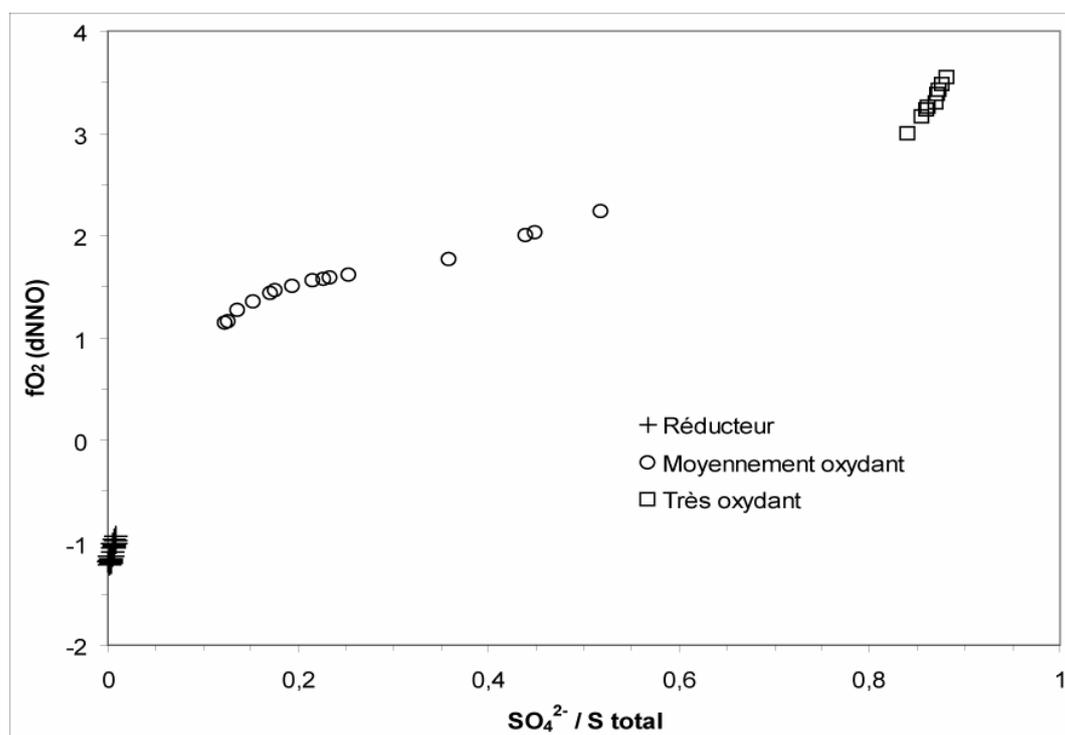


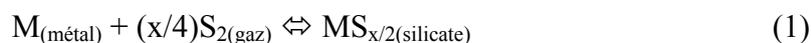
Figure 28 : Proportion de soufre sous forme sulfate dans nos verres expérimentaux (toutes expériences confondues) en fonction de la  $fO_2$  (exprimée par rapport au tampon NNO).

#### IV-5-c) Solubilité de l'or en présence de soufre élémentaire ajouté.

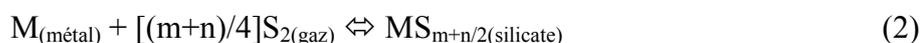
##### IV-5-c-1) Solubilité de Au en conditions réductrices.

##### IV-5-c-1-a) Théorie générale du traitement.

La mise en solution d'un métal M (dans notre cas, Au) dans un liquide silicaté, en présence de soufre et en conditions réductrices, peut être représentée par l'équation suivante :



dans laquelle  $MS_{x/2}$  représente l'espèce métallique dissoute dans le liquide silicaté soufré. Dans l'équation (1), la valence de l'espèce métallique dissoute est x. La valeur de x n'est pas nécessairement un nombre entier car le mécanisme de dissolution du métal peut mettre en jeu plusieurs espèces dissoutes de valences différentes. Pour chaque espèce, il est possible d'écrire une réaction de dissolution. Par exemple, dans le cas de trois espèces dissoutes :



dans lesquelles  $M^0$ ,  $MS_{m/2}$  et  $MS_{m+n/2}$  correspondent aux espèces métalliques dissoutes respectivement de valence 0, m et m+n. L'équation (4) se réfère au cas possible d'une dissolution du métal sous la forme d'une espèce métallique dans le liquide silicaté.

A partir de l'équation générale (1), on a :

$$\mu_{MS_{x/2}}^{\text{silicate}} = \mu_M^{\text{métal}} + (x/4)\mu_{S_2} \quad (5)$$

et en développant les potentiels chimiques :

$$\mu_{MS_{x/2}}^{\circ \text{silicate}} + RT \log(a_{MS_{x/2}}^{\text{silicate}}) = \mu_M^{\circ \text{métal}} + RT \log(a_M^{\text{métal}}) + (x/4)\mu_{S_2}^{\circ} + (x/4)RT \log(f_{S_2}) \quad (6)$$

puis en réarrangeant, il vient :

$$[\mu_{\text{MSx/2}}^{\circ \text{ silicate}} - \mu_{\text{M}}^{\circ \text{ métal}} - (x/4)\mu_{\text{S}_2}^{\circ}]/RT = \text{Log}(a_{\text{M}}^{\text{métal}}) - \text{Log}(a_{\text{MSx/2}}^{\text{silicate}}) + (x/4)\text{Log}(f\text{S}_2) \quad (7)$$

dans l'équation (7), les termes en  $\mu^{\circ}$  correspondent aux potentiels chimiques standards,  $a_{\text{MSx/2}}^{\text{silicate}}$  et  $a_{\text{M}}^{\text{métal}}$  représentent respectivement les activités de l'espèce métallique dissoute dans le liquide silicaté soufré et de M dans le métal. Le membre de gauche de l'équation (7) est égal au  $[-\Delta G^{\circ}/RT (= \text{Log}(K))]$  de la réaction (1). A température constante, on peut donc écrire :

$$\text{Log}(K_{\text{M}}) = \text{Log}(a_{\text{M}}^{\text{métal}}) - \text{Log}(a_{\text{MSx/2}}^{\text{silicate}}) + (x/4)\text{Log}(f\text{S}_2) \quad (8)$$

$K_{\text{M}}$  représentant la constante de réaction de l'équation (1).

En faisant apparaître les fractions molaires respectivement de l'espèce métallique dissoute ( $X_{\text{MSx/2}}^{\text{silicate}}$ ) et de M dans le métal ( $X_{\text{M}}^{\text{métal}}$ ), ainsi que les coefficients d'activité (respectivement  $\gamma_{\text{MSx/2}}^{\text{silicate}}$  et  $\gamma_{\text{M}}^{\text{métal}}$ ), on obtient :

$$\text{Log}(K_{\text{M}}) = \text{Log}(X_{\text{M}}^{\text{métal}} \cdot \gamma_{\text{M}}^{\text{métal}}) - \text{Log}(X_{\text{MSx/2}}^{\text{silicate}} \cdot \gamma_{\text{MSx/2}}^{\text{silicate}}) + (x/4)\text{Log}(f\text{S}_2) \quad (9)$$

L'équation (9) montre que la concentration de l'espèce métallique dissoute ( $X_{\text{MSx/2}}^{\text{silicate}}$ ), ou solubilité, est fonction de la fugacité de soufre, du  $\Delta G^{\circ}$  de la réaction (1), de la composition du métal et du coefficient d'activité de M dans le métal ainsi que du coefficient d'activité de l'espèce métallique dissoute dans le liquide silicaté soufré. L'équation (9) est l'équation de base qui va servir à l'interprétation des résultats expérimentaux en conditions réduites.

#### IV-5-c-1-b) Discussion des résultats expérimentaux.

##### IV-5-c-1-b-1) Mécanisme à une seule espèce.

On suppose en premier lieu l'existence d'une seule espèce d'Au dissoute dans le liquide silicaté soufré. L'analyse des données sera donc d'abord basée sur cette hypothèse. Nous disposons de données de solubilité de Au obtenues pour les trois compositions pour différentes  $f\text{S}_2$ , à  $f\text{O}_2$  sub-constante. Ce dernier paramètre n'est pas ici considéré comme un

facteur déterminant ; il est donc négligé en tant que variable. Ces données ont été acquises pour des compositions de métal en or pur, donc l'activité de l'or ainsi que la fraction molaire d'or dans la source métallique sont égales à l'unité. Ainsi, à partir de l'équation (9), on obtient :

$$\text{Log}(X_{\text{MSx}/2}^{\text{silicate}}) = (x/4)\text{Log}(fS_2) - \text{Log}(K_M) - \text{Log}(\gamma_{\text{MSx}/2}^{\text{silicate}}) \quad (10)$$

Pour une température donnée, la valeur de  $\text{Log}(K_M)$  est constante. Si l'on suppose que  $\text{Log}(\gamma_{\text{MSx}/2}^{\text{silicate}})$  est indépendant de la concentration en métal dissous, de la  $fS_2$ , de la  $fO_2$  et de  $T$  (mais peut cependant varier en fonction de la composition du liquide silicaté), on peut écrire :

$$\text{Log}(X_{\text{MSx}/2}^{\text{silicate}}) = B*\text{Log}(fS_2) + C \quad (11)$$

dans laquelle :  $B = x/4$  et  $C = - \text{Log}(K_M) - \text{Log}(\gamma_{\text{MSx}/2}^{\text{silicate}})$  (12)

On peut remarquer que l'hypothèse selon laquelle  $\text{Log}(\gamma_{\text{MSx}/2}^{\text{silicate}})$  est constant avec la concentration en métal dissous revient à supposer que la dissolution du métal suit la loi de Henry dans la gamme de concentration du métal, de  $T$ , de la  $fS_2$  et de la  $fO_2$  considérée, pour peu qu'on soit effectivement à saturation en ce métal. Il n'existe pas de démonstration directe de cette proposition. Plusieurs études ont fourni des justifications de cette hypothèse dans le cas d'autres métaux : le tungstène W (Ertel et al., 1996), le nickel Ni (Ertel et al., 1997) et l'étain Sn (Linnen et al., 1996). Le bien-fondé de cette hypothèse de travail, somme toute nécessaire, peut cependant être évalué par la façon dont les solubilités mesurées sont reproduites par ce modèle (voir ci-dessous).

L'équation (11) indique que, pour une température donnée, la solubilité du métal suit une relation linéaire avec la  $fS_2$  de pente  $x/4$ . Ainsi, la valence du métal dans le bain silicaté ( $x$ ) peut-elle être déterminée à partir de la pente de la droite :  $\text{Log}(X_{\text{MSx}/2}^{\text{silicate}}) = f[\text{Log}(fS_2)]$ . C'est ce que nous nous proposons de tester d'après nos données expérimentales.

#### IV-5-c-1-b-2) Régression linéaire des données.

Les données expérimentales utilisées pour cette régression concernent les charges des expériences 5 et 6, c'est-à-dire celles menées en conditions réductrices avec soufre

élémentaire ajouté. Cependant, pour une modélisation plus fiable, nous n'avons pas cru judicieux de considérer les charges dont la  $fS_2$  a été estimée, mais seulement celles pour lesquelles elle a été calculée. En outre, la charge C6F, clairement en-dehors de la corrélation décrite par les autres charges (Figure 24), a été arbitrairement écartée. Ainsi, les charges C1E, C3E, C4E, C5E, C6E et C6F n'ont pas été considérées dans la modélisation. En raison du relatif faible nombre de points alors disponibles pour la régression, les trois compositions ont été compilées ensemble.

Ces données de solubilité d'or ont été lissées automatiquement à l'aide d'une régression linéaire selon le modèle de l'équation (11). La Figure 29a présente une comparaison entre le lissage automatique des données expérimentales et la régression du modèle le plus satisfaisant obtenu par inversion de ces données, par calcul matriciel (Albarède, 1995). On constate que les données expérimentales décrivent une droite dont la pente est proche de 0.24 (avec un très bon coefficient de détermination  $R^2 = 0.94$ ). Comme on l'a évoqué plus haut, et comme la pente positive de la droite de régression des données le confirme, la teneur en or des verres augmente avec la fugacité de soufre ; cette corrélation entre  $X_{Au}$  et  $fS_2$  implique un mécanisme général de dissolution en conditions réductrices basé sur une espèce d'or soufrée. Le modèle a été calculé, après plusieurs essais, en supposant arbitrairement une valence de 1+ pour Au ; il fournit alors une droite de pente précisément égale à  $\frac{1}{4}$ , avec un coefficient de détermination maximal. Les deux droites, du lissage et du modèle, apparaissent quasiment confondues. La Figure 29b témoigne d'ailleurs de l'excellente correspondance entre les données mesurées de solubilité d'or et ce modèle, et nous convainc que la valence de 1+ utilisée pour la régression des données est la plus satisfaisante.

Une telle pente B voisine de 0.25 pour la droite de régression des données correspond donc, d'après l'équation (11), à une valence de 1+ pour Au (avec  $B = x/4$ ). Ceci suppose que l'or se dissout sous la forme du complexe sulfuré  $Au_2S$  (ou  $AuS_{0.5}$ ) dans un liquide silicaté soufré en conditions réductrices, si on admet que sous une  $fO_2$  d'environ NNO-1, la valence du soufre est de 2- (voir § IV-6-a-1 et Carroll & Rutherford, 1988). L'espèce  $Au^{1+}$  avait déjà été désignée, dans le cas précis d'une dissolution dans un liquide silicaté dépourvu de soufre, comme étant l'espèce stable dans les liquides basaltiques pour un  $\log(fO_2)$  allant de -3 à -7 (c'est-à-dire  $\Delta NNO > 3$ ) entre 1300 et 1480°C (Borisov et Palme, 1996), ce qui est bien éloigné des conditions expérimentales que l'on considère ici. Cependant, cette valence reste classiquement utilisée dans les modélisations thermodynamiques de solubilité de l'or (Jugo et al., 1999).

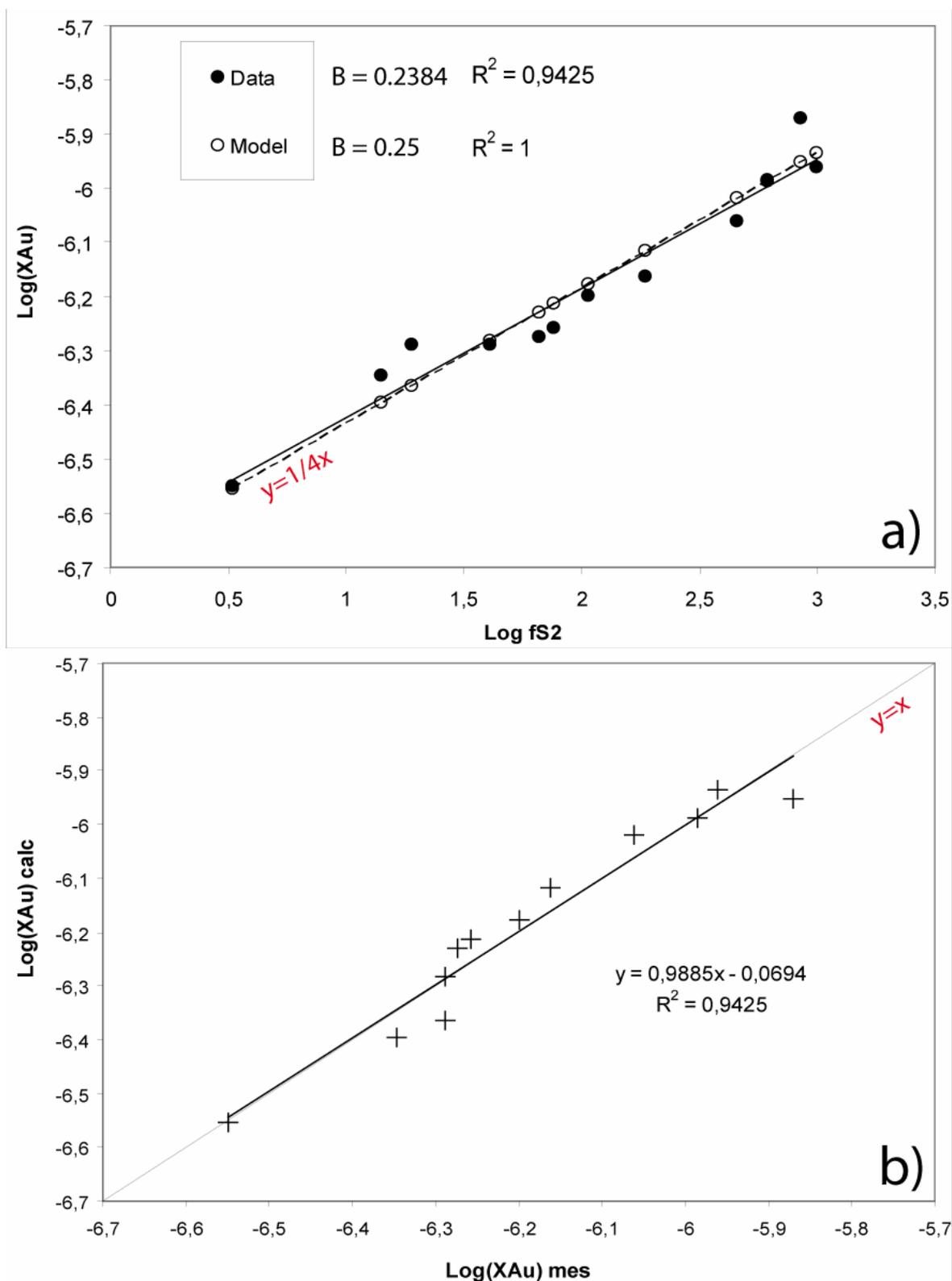


Figure 29 : Modélisation de la solubilité de l'or en fonction de la fugacité de soufre, en conditions réductrices, avec soufre élémentaire ajouté (expériences 5 et 6). Les trois compositions sont considérées ensemble. Les teneurs en or sont exprimées sous forme de fractions molaires. a) ajustement du modèle avec l'espèce  $Au^{1+}$  ; b) comparaison entre les solubilités mesurées et les teneurs calculées.

#### IV-5-c-1-b-3) Mécanisme à plusieurs espèces.

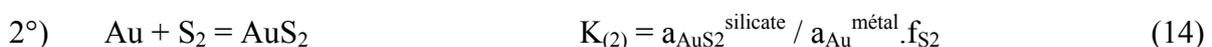
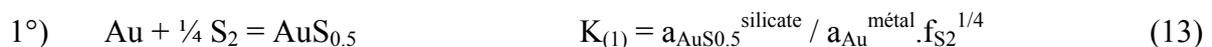
Même si, comme on vient de le voir, une dissolution de l'or sous la forme d'une seule espèce de valence 1+ semble tout à fait acceptable, il peut être intéressant de tester la solubilisation de ce métal sous la forme de plusieurs espèces. Or, dans ce cas de figure, il n'est pas possible d'ajuster les données de façon linéaire, selon la simple équation (11). Il s'avère donc nécessaire d'effectuer une analyse plus sophistiquée des données de solubilité que nous avons à notre disposition.

#### IV-5-c-1-b-3-a) Calcul de la spéciation.

Nous avons effectué une analyse plus sophistiquée des données sur Au acquises dans les conditions expérimentales à l'aide d'ajustements à plusieurs espèces. Il est important de souligner que les différentes espèces considérées dans ces ajustements n'ont pas de signification réelle. Toutefois, les résultats de ces modélisations peuvent fournir des hypothèses de travail sur les différentes espèces d'or dissoutes susceptibles d'être testées à l'aide de méthodes spectroscopiques adaptées.

Malgré le fait que le coefficient d'activité de l'or dans le liquide silicaté ( $\gamma_{\text{MSx}/2}^{\text{silicate}}$ ) puisse varier avec la composition dudit liquide (§ IV-6-a-1-b-1), étant donné que leurs rapports CNK/A respectifs sont très proches et que le nombre de données est assez restreint, on a calculé la spéciation de l'or dissous en considérant les trois compositions ensemble.

Pour l'ajustement des données de solubilité de Au dans le liquide silicaté, il a été nécessaire de considérer deux espèces métalliques dissoutes de valences différentes :  $\text{Au}^{1+}$  et  $\text{Au}^{4+}$ . En effet, après de nombreux essais, les ajustements avec un nombre d'espèces différents (3 ou 4) ou avec des espèces de valences autres que celles-ci ont donné des résultats de qualité moindre. Les deux équations de dissolution de Au correspondant aux deux espèces considérées sont les suivantes, X,  $\gamma$  et a ayant les mêmes significations que dans le traitement théorique général (§ IV-6-a-1-b-1) :



D'après les équations (11), (13) et (14), on obtient pour chaque espèce dissoute :

$$C_{(1)} = \text{Log}(X_{\text{AuS0.5}}^{\text{silicate}}) - 1/4 \text{Log}(f_{\text{S}_2}) \quad (15)$$

$$C_{(2)} = \text{Log}(X_{\text{AuS}_2}^{\text{silicate}}) - \text{Log}(f_{\text{S}_2}) \quad (16)$$

En reprenant l'hypothèse émise au § IV-6-a-1-b-1 selon laquelle les  $\text{Log}(\gamma_{\text{MSx}/2}^{\text{silicate}})$  sont constants pour une espèce dissoute et une composition de liquide données, et d'après l'équation (12), il vient :

$$C_{(1)} = -\text{Log}(K_{(1)}) - \text{Log}(\gamma_{\text{AuS0.5}}^{\text{silicate}}) \quad (17)$$

$$C_{(2)} = -\text{Log}(K_{(2)}) - \text{Log}(\gamma_{\text{AuS}_2}^{\text{silicate}}) \quad (18)$$

La solubilité de Au mesurée ( $X_{\text{Au}}^{\text{silicate}}$ ) est constituée de la somme des deux espèces dissoutes présentes dans le bain silicaté. Ainsi :

$$X_{\text{Au}}^{\text{silicate}} = X_{\text{AuS0.5}}^{\text{silicate}} + X_{\text{AuS}_2}^{\text{silicate}} \quad (19)$$

En remplaçant les fractions molaires par leur valeur respective dans les équations (15) et (16), on obtient :

$$X_{\text{Au}}^{\text{silicate}} = 10^{[C_{(1)} + 1/4 \text{Log}(f_{\text{S}_2})]} + 10^{[C_{(2)} + \text{Log}(f_{\text{S}_2})]} \quad (20)$$

qui peut aussi s'écrire sous la forme :

$$X_{\text{Au}}^{\text{silicate}} = 10^{C_{(1)}} * 10^{[1/4 \text{Log}(f_{\text{S}_2})]} + 10^{C_{(2)}} * 10^{\text{Log}(f_{\text{S}_2})} \quad (21)$$

L'équation (21) est celle qui nous a servi à ajuster nos données expérimentales de solubilité de Au. Nous l'avons ramenée à une forme linéaire en posant :  $a = 10^{C_{(1)}}$  et  $b = 10^{C_{(2)}}$ , et ces deux constantes ont été déterminées par régression linéaire multiple à partir de nos n mesures de solubilité obtenues sous différentes  $f_{\text{S}_2}$ . L'estimation de ces constantes est obtenue grâce à un calcul matriciel permettant de minimiser l'écart entre les  $X_{\text{Au}}^{\text{silicate}}$  mesurées et calculées (Albarède, 1995). Connaissant les constantes de régression ainsi que les valeurs de solubilité calculées pour chaque  $f_{\text{S}_2}$ , il est possible d'estimer l'abondance de

chacune des espèces considérées (et donc leur proportions respectives) à partir des équations (15) et (16).

La Figure 30 présente les résultats de l'ajustement des données de solubilité d'or des expériences 5 et 6 à partir des espèces  $\text{Au}^{1+}$  et  $\text{Au}^{4+}$ . Le fait de considérer une dissolution à l'aide de plusieurs espèces implique que la régression des données ne soit pas linéaire mais polynomiale (comme l'indique la forme de l'équation (11)). Ainsi, le lissage automatique des données expérimentales à l'aide d'une fonction polynomiale du second degré donne une courbe dont le coefficient de détermination est excellent (voisin de 0.95). Le calcul matriciel d'inversion des données faisant intervenir les espèces  $\text{Au}^{1+}/\text{Au}^{4+}$  fournit un modèle dont la courbe est très proche de celle du lissage automatique, et pour lequel le coefficient  $R^2$  est maximal (Figure 30a). L'excellente reproduction des données expérimentales par ce modèle est confirmée par la Figure 30b.

A partir des équations (15) et (16), les proportions respectives des deux espèces considérées dans cet ajustement ont pu être calculées en fonction de la  $f\text{S}_2$  (Figure 31). On constate clairement que l'espèce  $\text{Au}^{1+}$  domine largement sur toute la gamme de  $f\text{S}_2$  des expériences réduites. L'espèce  $\text{Au}^{4+}$  est inexistante à  $\log(f\text{S}_2) = 0.5$ , et elle atteint un maximum de 9% à  $\log(f\text{S}_2) = 3$ .

Ceci confirme que l'espèce  $\text{Au}^{1+}$  est probablement l'espèce stable sous laquelle l'or se dissout principalement dans un liquide silicaté en conditions réductrices en présence de soufre, que l'on considère un mécanisme de dissolution à une seule espèce ou à plusieurs.

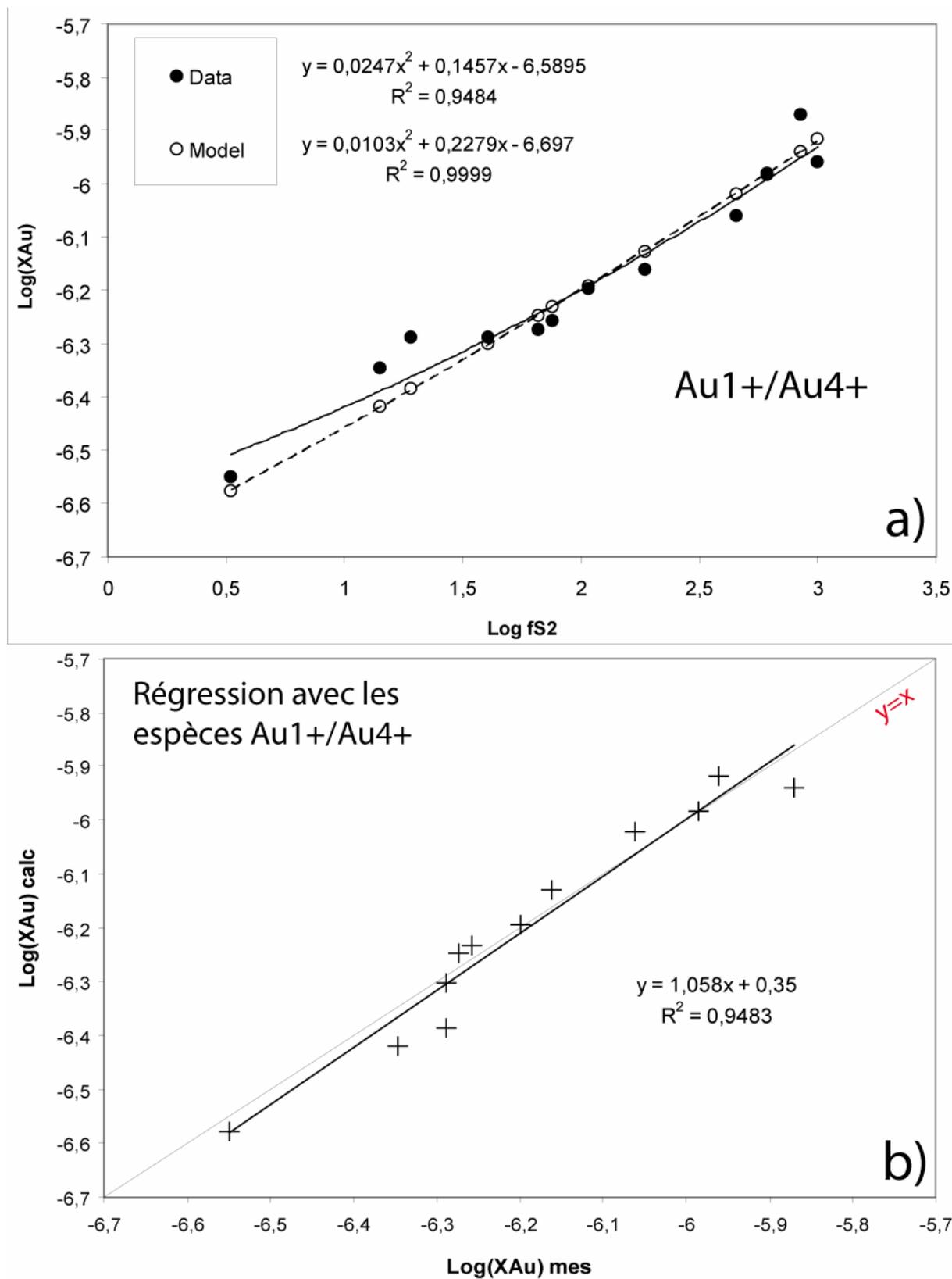


Figure 30 : Modélisation de la solubilité de l'or en fonction de la fugacité de soufre, en conditions réductrices, avec soufre élémentaire ajouté (expériences 5 et 6). Les trois compositions sont considérées ensemble. Les teneurs en or sont exprimées sous forme de fractions molaires. a) ajustement du modèle avec les espèces Au<sup>1+</sup> et Au<sup>4+</sup> ; b) comparaison entre les solubilités mesurées et les teneurs calculées.

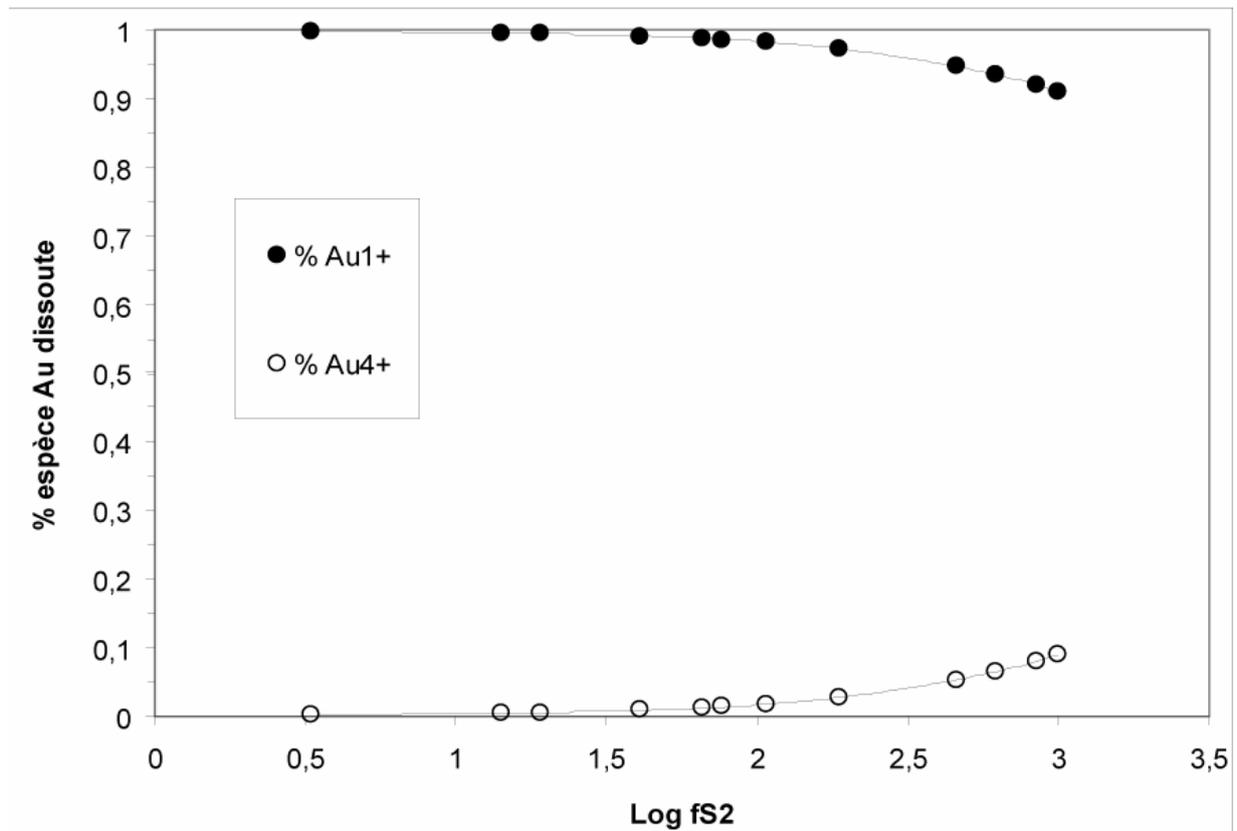


Figure 31 : Evolution des proportions relatives des deux espèces d'or dissoutes Au1+ et Au4+ en fonction de la  $fS_2$ , en conditions réductrices, avec soufre élémentaire ajouté (expériences 5 et 6).

#### IV-5-c-2) Solubilité de Au en conditions moyennement oxydantes.

En introduction de discussion, on a évoqué le caractère complexe du comportement de l'or en fonction des différents paramètres considérés, dans la gamme moyennement oxydante (autour de  $NNO+1.5$ ). On a vu en effet que les teneurs en or de ces charges augmentent drastiquement avec la  $fO_2$  et la teneur en soufre des verres ; une corrélation positive existe également avec l'activité d'eau. En revanche, elles ne montrent aucune évolution notable avec la  $fS_2$ , même si les valeurs de  $fS_2$  de ces charges sont aussi élevées que celles des expériences conduites en milieu réducteur. Par ailleurs, il est important de noter - particulièrement dans l'optique de la discussion du paragraphe suivant (§IV-5-c-3) à propos de la solubilité de l'or en conditions très oxydantes - que les teneurs en or des verres de ces charges avec soufre élémentaire ajouté à  $NNO+1.5$  sont sans comparaison avec celles mesurées dans les verres sans soufre de la même gamme de  $fO_2$  ; l'écart minimum de concentration en or entre les deux types d'expériences est en effet d'un facteur 10, et atteint au maximum un facteur 50 (voir les données de l'expérience 2 en Tableau 2 du chapitre III et celles de l'expérience 3 en

Tableau 1 du présent chapitre). Les différences sont encore plus significatives si on considère les charges avec Po + Anhy + Mt ajoutées.

Ces constats nous ont suggéré que la solubilité de l'or en conditions moyennement oxydantes en présence de soufre est fonction à la fois de la  $fO_2$ , de la  $fS_2$  et/ou de la teneur en soufre des verres. Ceci suppose un mécanisme de dissolution du métal différent de celui qui s'opère en conditions réductrices et qu'on a développé dans le paragraphe précédent. Pour tenter de reproduire par un modèle les données mesurées de solubilité en or de la gamme moyennement oxydante, on a considéré uniquement celles pour lesquelles les évolutions sont clairement définies et cohérentes entre elles, c'est à dire les 9 charges de l'expérience 3, toutes compositions confondues. On a déjà maintes fois abordé le cas particulier des deux charges Pin Dac de l'expérience 1 (C4A et C5A) ; leur éviction de cette modélisation semble donc légitime.

#### IV-5-c-2-a) Cas d'une seule espèce $AuO_xS_y$ .

De nombreux essais de modélisation de la dissolution de l'or sous la forme d'une seule espèce à la fois oxydée et soufrée ont ainsi été effectués en intégrant soit la  $fS_2$ , soit les teneurs en soufre, soit encore en considérant la spéciation du soufre (par les fractions molaires des espèces  $S^{2-}$  et  $S^{6+}$ ) à la  $fO_2$ . Nous présentons ici la méthode de calcul théorique de la dissolution de l'or la plus simple, celle faisant intervenir uniquement la  $fO_2$  et la  $fS_2$ . L'équation générale de dissolution est la suivante :



dans laquelle  $O_2$  représente la fugacité d'oxygène,  $S_2$  la fugacité de soufre, et  $AuO_xS_y$  l'espèce métallique dissoute. Nous ne disposons pas a priori d'indications sur la nature de cette espèce aurifère dissoute. Toutefois, les données expérimentales suggèrent l'existence de complexes métalliques soit sulfurés, soit partiellement sulfurés. L'écriture de l'espèce dissoute sous la forme  $AuO_xS_y$  permet de traiter le cas de complexes mixtes oxydés et sulfurés. Enfin, l'écriture adoptée aboutit à un formalisme qui reproduit de façon satisfaisante nos données expérimentales.

A partir de cette équation, on obtient la relation suivante, reliant les concentrations en or mesurées aux paramètres expérimentaux  $fO_2$  et  $fS_2$  :

$$\text{Log } X_{\text{AuO}_x\text{S}_y}^{\text{silicate}} = x/2 * \log f\text{O}_2 + y/2 * \log f\text{S}_2 + \log K - \log \gamma_{\text{AuO}_x\text{S}_y}^{\text{silicate}} + \log a_{\text{Au}}^{\text{m\u00e9tal}} \quad (23)$$

Pour une temp\u00e9rature donn\u00e9e, la valeur de log K est constante. Par ailleurs, les capsules utilis\u00e9es lors des exp\u00e9riences en tant que containers et source d'or \u00e9taient constitu\u00e9es d'or pur ; l'activit\u00e9 de l'or dans le m\u00e9tal pur est alors \u00e9gale \u00e0 l'unit\u00e9. Si l'on suppose que log  $\gamma_{\text{AuO}_x\text{S}_y}^{\text{silicate}}$  est ind\u00e9pendant de la concentration en or dissout, de la  $f\text{O}_2$ , de la  $f\text{S}_2$  et de T (mais peut toutefois varier en fonction de la composition du liquide silicat\u00e9, ce qui dans notre cas est un facteur limitant puisque nous consid\u00e9rons les trois compositions ensemble), on peut \u00e9crire :

$$\text{Log } X_{\text{AuO}_x\text{S}_y}^{\text{silicate}} = A * \log f\text{O}_2 + B * \log f\text{S}_2 + C \quad (24)$$

$$\text{avec : } A = x/2 ; B = y/2 ; C = \log K - \log \gamma_{\text{AuO}_x\text{S}_y}^{\text{silicate}} \quad (25)$$

Remarque :

L'\u00e9quation (22) peut \u00e9galement s'\u00e9crire :



ce qui repr\u00e9sente la somme des \u00e9quations suivantes:



ceci montre que la solubilit\u00e9 de Au est dans ce cas reli\u00e9e \u00e0 la sp\u00e9ciation du soufre.

(fin de la remarque)

Nous avons ainsi tent\u00e9 de r\u00e9gresser de fa\u00e7on lin\u00e9aire nos donn\u00e9es de solubilit\u00e9 des neuf charges de l'exp\u00e9rience 3, en partant de l'\u00e9quation th\u00e9orique (24). Il s'est av\u00e9r\u00e9 que cette r\u00e9gression n'a pas abouti car la valeur obtenue pour le coefficient B de l'\u00e9quation (25) appara\u00eet n\u00e9gative (= -0.167), correspondant \u00e0 une valeur de -0.33 pour "y", ce qui n'a pas de sens au niveau stoechiom\u00e9trie de l'esp\u00e8ce  $\text{AuO}_x\text{S}_y$ .

Les ajustements faisant intervenir d'autres variables comme  $XS_{tot}$ ,  $XS^{2-}$  et  $XS^{6+}$  dans la dissolution de l'or, motivés par la remarque qui vient d'être faite, aboutissent à des aberrations mathématiques similaires, signifiant certainement que l'approche théorique utilisée ici ne permet pas de rendre compte de la réalité du comportement de l'or dans ces conditions d'oxydation du milieu. Ceci ne constitue en aucun cas un échec, et permet au contraire d'éliminer certaines hypothèses.

#### IV-5-c-2-b) Cas de deux espèces $AuO_x$ et $AuS_y$ .

Nous avons donc souhaité, dans un second temps, tester la possibilité que l'or se dissolve sous la forme de deux espèces indépendantes, l'une oxydée et l'autre soufrée. Les essais nombreux de modélisation menés dans cette voie ont permis de montrer que seule une régression non-linéaire des données de  $fO_2$  et des fractions molaires de soufre, considéré sous ses deux espèces  $S^{2-}$  et  $S^{6+}$ , conduit à un résultat appréciable, et pourtant pas complètement satisfaisant mathématiquement parlant. Cette régression complexe fait appel aux deux équations suivantes pour la dissolution de l'or dans un liquide silicaté soufré en conditions moyennement oxydantes :



avec les constantes de réaction exprimées comme suit :

$$K_O = a_{AuO_x}^{silicate} / a_{Au}^{métal} \cdot fO_2^{x/2} \quad (29)$$

$$K_S = a_{AuS_y}^{silicate} / a_{Au}^{métal} \cdot (aS^{2-})^{3y/4} \cdot (aS^{6+})^{y/4} \quad (30)$$

Celles-ci conduisent aux deux équations de dissolution de Au suivantes, X,  $\gamma$  et a ayant les mêmes significations que dans le traitement théorique général développé plus haut (§ III-6-a-1-b-1) :

$$\text{Log} (X_{AuO_x}^{silicate}) = x/2 * \text{log} (fO_2) + C_O \quad (31)$$

$$\text{Log} (X_{AuS_y}^{silicate}) = 3y/4 * \text{log} (XS^{2-}) + y/4 * \text{log} (XS^{6+}) + C_S \quad (32)$$

$$C_O = \text{log} (X_{AuO_x}^{silicate}) - x/2 * \text{log} (fO_2) \quad (33)$$

$$C_S = \log (X_{AuSy}^{silicate}) - 3y/4 * \log (XS^{2-}) - y/4 * \log (XS^{6+}) \quad (34)$$

En reprenant l'hypothèse selon laquelle les  $\log(\gamma_{AuOx}^{silicate})$  et les  $\log(\gamma_{AuSy}^{silicate})$  sont constants pour une espèce dissoute et une composition de liquide données, il vient :

$$C_O = \log K_O - \log (\gamma_{AuOx}^{silicate}) \quad (35)$$

$$C_S = \log K_S - \log (\gamma_{AuSy}^{silicate}) \quad (36)$$

La solubilité de Au mesurée ( $X_{Au}^{silicate}$ ) est constituée de la somme des deux espèces dissoutes présentes dans le bain silicaté. Ainsi :

$$X_{Au}^{silicate} = X_{AuOx}^{silicate} + X_{AuSy}^{silicate} \quad (37)$$

En remplaçant les fractions molaires par leur valeur respective dans les équations (31) et (32), on obtient :

$$X_{Au}^{silicate} = 10^{[CO + x/2 \log(fO_2)]} + 10^{[CS + 3y/4 * \log(XS^{2-}) + y/4 * \log(XS^{6+})]} \quad (38)$$

qui peut aussi s'écrire sous la forme :

$$X_{Au}^{silicate} = 10^{CO} * 10^{[x/2 \log(fO_2)]} + 10^{CS} * 10^{[3y/4 * \log(XS^{2-})]} * 10^{[y/4 * \log(XS^{6+})]} \quad (39)$$

L'équation (39) est celle qui nous a servi à ajuster nos données expérimentales de solubilité de Au. Nous l'avons ramenée à une forme plus simple en posant :  $a = 10^{CO}$  et  $b = 10^{CS}$ , et ces deux constantes ont été déterminées selon une régression non linéaire à partir de nos n mesures de solubilité obtenues sous différentes  $fO_2$ ,  $XS^{2-}$  et  $XS^{6+}$ . L'estimation de ces constantes est obtenue grâce à un solveur couplé à un calcul matriciel permettant de minimiser l'écart entre les  $X_{Au}^{silicate}$  mesurées et calculées (Albarède, 1995). Connaissant les constantes de régression ainsi que les valeurs de solubilité calculées pour chaque jeu de données, il est théoriquement possible d'estimer les proportions respectives de chacune des espèces dissoutes à partir des équations (31) et (32), en considérant le meilleur ajustement possible entre modèle et mesures.

Ce faisant, il s'est avéré que les constantes de régression ainsi calculées n'offrent pas un résultat satisfaisant, mathématiquement parlant, même si l'ajustement correspondant est de

bonne qualité ( $R^2 = 0.88$ ). En effet, les coefficients relatifs aux variables  $XS^{2-}$  et  $XS^{6+}$  (équation (39)) ne conduisent pas à une valeur cohérente pour le paramètre "y" qui est censé représenter la proportion stoechiométrique de soufre dans l'espèce  $AuS_y$  (i.e., le calcul du coefficient relatif à  $XS^{2-}$  donne une valeur de 2 pour y, alors que celui relatif à  $XS^{6+}$  lui donne une valeur de 0.25).

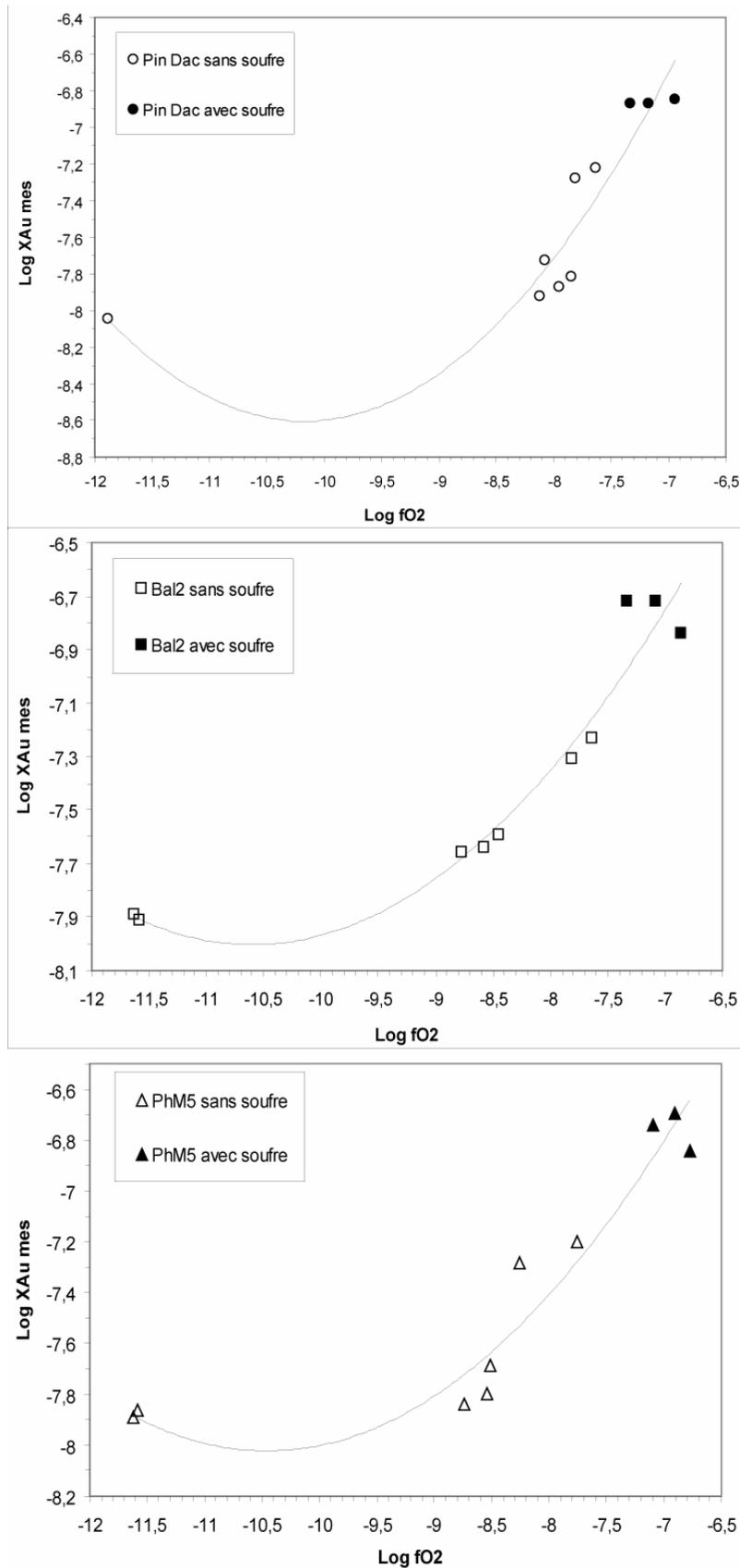
Les autres ajustements réalisés en impliquant  $XS_{tot}$  ou la  $fS_2$  aboutissent à des problèmes similaires. Ces incohérences manifestes signifient là encore certainement que le traitement théorique développé au-dessus ne permet pas de reproduire le comportement réel de l'or.

Pour autant, le fait que tous nos essais de modélisation dans cette gamme d'oxydation aient été infructueux ne constitue pas un échec. Ils ne font que fermer certaines portes pour mieux en ouvrir d'autres, quels que soient le nombre et la complexité des espèces impliquées. Peut-être conviendrait-il de chercher la clé de la dissolution de l'or par le biais d'espèces contenant par exemple une part d'hydrogène (thiosulfates d'or), comme on en trouve communément dans les saumures hydrothermales (e.g., Tagirov et al., 2006). Ceci nécessiterait de considérer un traitement théorique plus complexe, pour une modélisation plus fine mais sans doute plus proche de la réalité du comportement de l'or sous ces conditions moyennement oxydantes.

#### IV-5-c-3) Solubilité de Au en conditions très oxydantes.

On a évoqué en début de discussion le fait que les charges très oxydées avec soufre élémentaire ajouté possèdent des teneurs en or qui ne varient avec aucun des paramètres expérimentaux considérés, du fait même de leur grande homogénéité aussi bien intra-qu'inter-compositionnelle. En outre, ces valeurs de solubilité d'or sont très basses par rapport à celles des charges moins oxydées ou réduites avec soufre, mais ne sont en moyenne que trois fois plus fortes que celles des charges sans soufre les plus oxydées. Pour ces raisons, on a suggéré que la dissolution de l'or dans ces liquides silicatés soit indépendante de la présence de soufre au-delà d'un certain niveau d'oxydation du milieu. Selon ce principe, les charges très oxydées avec soufre doivent s'inscrire dans la continuité des charges sans soufre concernant l'évolution de leurs teneurs en or en fonction de la  $fO_2$ . La Figure 32 illustre la validité potentielle de cette hypothèse, en montrant clairement que les charges très oxydées

avec soufre semblent effectivement prolonger vers de plus fortes  $fO_2$  les tendances décrites au chapitre précédent par les charges sans soufre.



**Figure 32 : Solubilité de l'or en fonction de la  $f\text{O}_2$  dans les trois compositions de liquides silicatés étudiées. On a distingué les charges sans soufre des charges très oxydées avec soufre élémentaire, afin de suggérer la continuité de la relation qui semble lier les deux paramètres vers les fortes  $f\text{O}_2$  indépendamment de la présence de soufre.**

De ce fait, on a choisi de traiter ces nouvelles données avec soufre en les incorporant aux données sans soufre du chapitre III, et de modéliser de la même manière la solubilité de l'or en fonction de la  $fO_2$  par des régressions polynomiales faisant intervenir plusieurs espèces d'Au de valences différentes. Ainsi, la même méthode de calcul que celle décrite au paragraphe III-7-a-2-a a été utilisée afin d'estimer quelles sont les espèces d'or les plus probables impliquées dans la dissolution de ce métal dans nos liquides silicatés en conditions très oxydantes.

#### IV-5-c-3-a) Cas de Pin Dac.

La Figure 33 présente les résultats du meilleur ajustement qu'il a été possible de réaliser pour reproduire la solubilisation de l'or dans le liquide silicaté de composition Pin Dac, avec la fugacité d'oxygène comme unique variable. On constate que les valences des deux espèces d'or impliquées sont 0 et 4+ (conduisant à Au et  $AuO_2$ ), pour un coefficient de détermination  $R^2$  relativement bon, de 0.84, entre les données mesurées et le modèle (Figure 33b). De nombreux essais ont montré que l'utilisation de valences différentes conduisait à un résultat moins satisfaisant. Quant à l'implication d'un plus grand nombre d'espèces (3 ou 4), il s'est avéré que, d'un point de vue mathématique, les solutions matricielles conduisaient à des résultats aberrants puisque certaines proportions d'espèces métalliques dissoutes apparaissaient négatives ; ces modèles n'ont donc pas été considérés comme viables.

Quand seules les charges sans soufre étaient considérées, le meilleur ajustement faisait intervenir les valences 0 et 5+ (Figure 52 du chapitre III) ; le plus grand écart entre le modèle et les données concernait alors les charges les plus réduites. Ici, la Figure 33a montre que le modèle est moins efficace quand on se situe autour du tampon NNO (là où les deux courbes de lissage sont les plus éloignées l'une de l'autre). C'est aussi pour ces  $fO_2$  que l'on manque précisément de données de solubilité ; il existe donc un défaut de contraintes pour le calcul de la régression dans la gamme de  $fO_2$  autour de NNO. Dans les deux cas, cependant, on note un minimum de solubilité de l'or pour une  $fO_2$  très voisine de NNO.

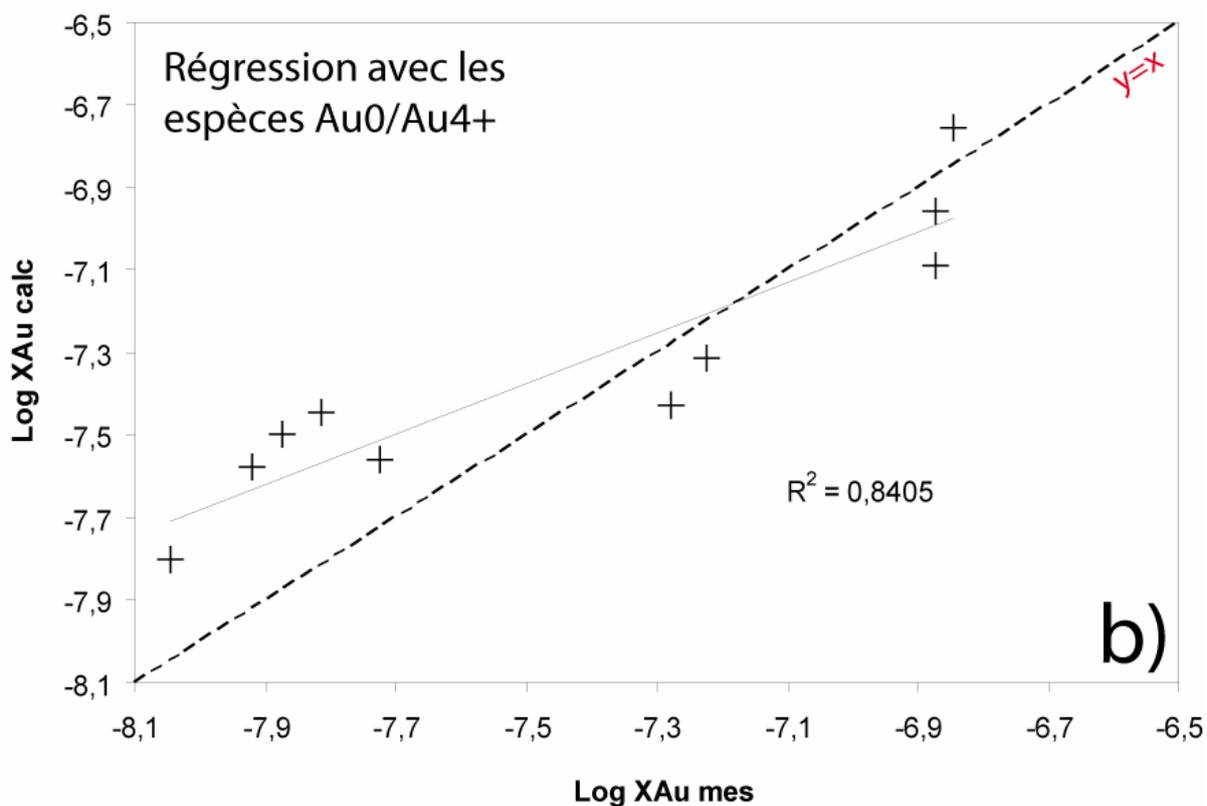
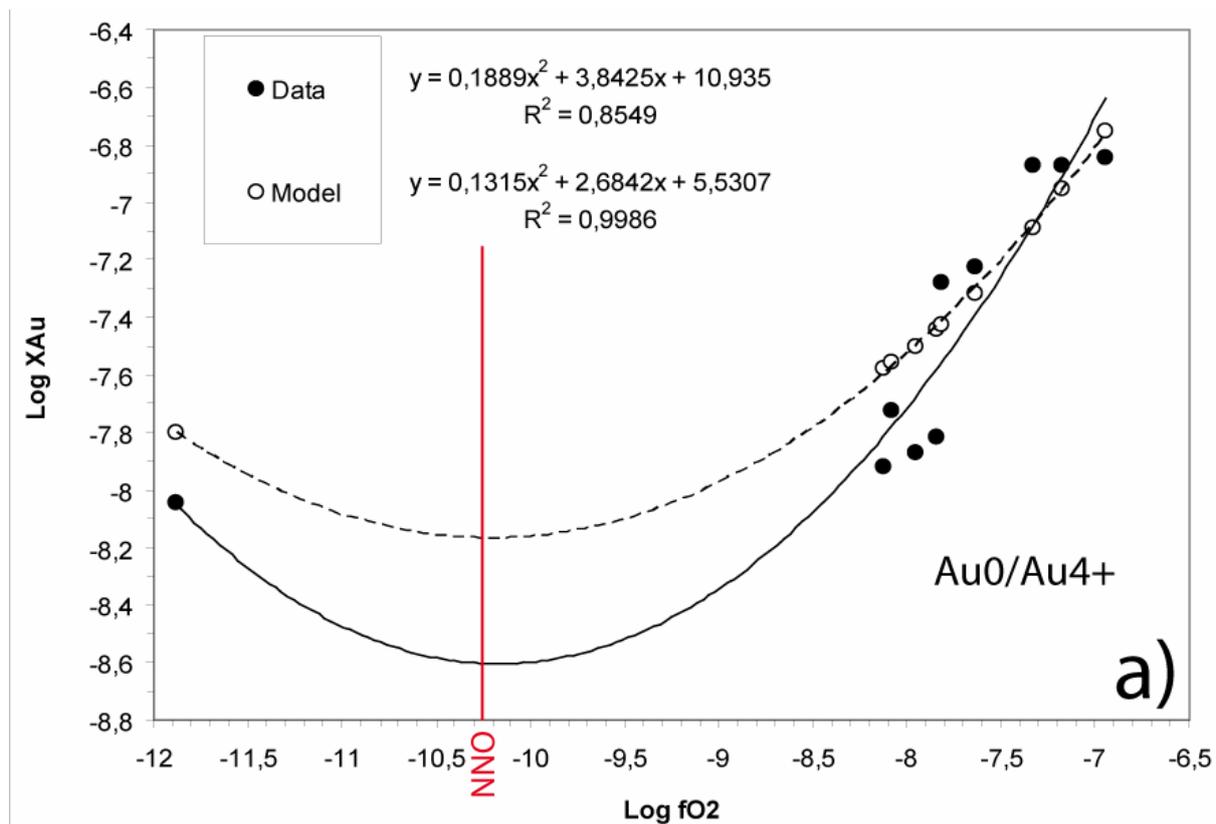


Figure 33 : Modélisation de la solubilité de l'or en fonction de la fugacité d'oxygène dans les verres de composition Pin Dac. On a considéré ensemble les charges sans soufre et les charges très oxydées avec soufre élémentaire. Les teneurs en or sont exprimées sous forme de fractions molaires. a) ajustement du modèle avec les espèces Au<sup>0</sup> et Au<sup>4+</sup> ; b) comparaison entre les solubilités mesurées et les teneurs calculées d'après ce modèle.

La Figure 33b montre que l'écart entre fraction molaire d'or mesurée et calculée est toujours inférieur à 0.4 unité log, ce qui représente une erreur tout à fait acceptable. On constate que ces écarts maximum correspondent aux teneurs en or les plus basses, suggérant que le modèle est mieux adapté aux fortes teneurs, donc aux  $fO_2$  les plus oxydantes.

Les proportions relatives des deux espèces  $Au^0$  et  $Au^{4+}$  sont représentées en Figure 34 en fonction de la  $fO_2$ . On remarque que l'espèce de valence neutre Au n'est présente, à hauteur de 90%, que dans la charge la plus réduite. Dans toutes les autres charges, l'or semble se dissoudre de façon quasi-exclusive sous forme  $AuO_2$ .

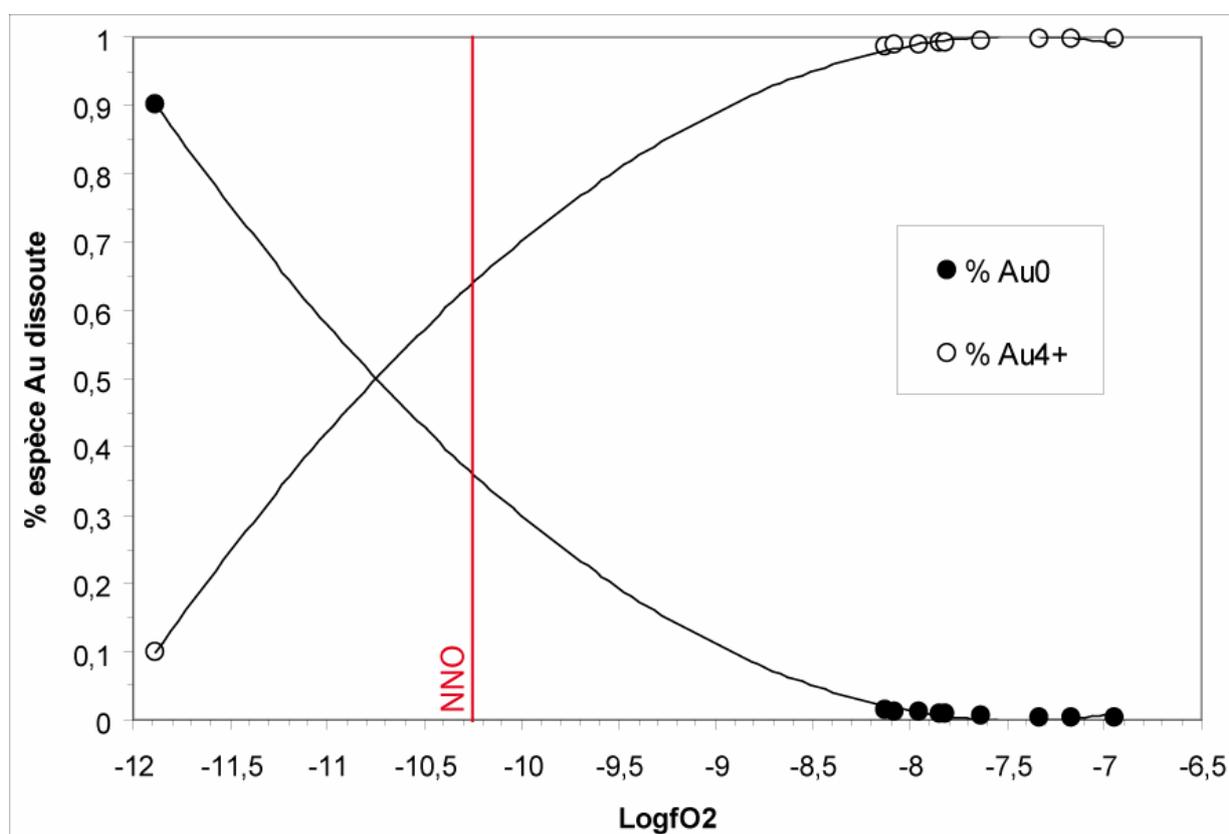


Figure 34 : Evolution des proportions relatives des deux espèces d'or dissoutes  $Au^0$  et  $Au^{4+}$  en fonction de la  $fO_2$  dans les verres de composition Pin Dac. On a considéré ensemble les charges sans soufre et les charges très oxydées avec soufre élémentaire.

Comme on l'a déjà évoqué dans le chapitre précédent, les espèces  $Au^{4+}$  et  $Au^{5+}$ , l'une comme l'autre, n'ont jamais été décrites dans la littérature comme étant particulièrement stables. La modélisation ici réalisée, en plus de souffrir du manque de données expérimentales dans la gamme de  $fO_2$  située autour du tampon NNO, ne constitue en aucun cas une démonstration mais permet avant tout de mieux cerner le problème, et également de fournir des indications à une éventuelle recherche spectroscopique des espèces effectivement

impliquées dans la dissolution de l'or. Ainsi, les conclusions de l'étude des données fournies par la composition Pin Dac suggèrent, d'une part, que l'hypothèse de départ semble pouvoir être validée, à savoir qu'en milieu très oxydant ( $\Delta\text{NNO} > +3$ ) la dissolution de l'or paraît être gouvernée uniquement par la  $f\text{O}_2$ , indépendamment de la présence de soufre dans le système, et d'autre part que des espèces très oxydées sont impliquées dans la solubilisation de l'or.

#### IV-5-c-3-b) Cas de Bal2.

La Figure 35 présente le meilleur ajustement des données expérimentales de solubilité d'or dans le liquide silicaté de composition Bal2 en fonction de la  $f\text{O}_2$ , considérant les charges sans soufre et les charges très oxydées avec soufre élémentaire. Cet ajustement fait intervenir les deux espèces  $\text{Au}^0$  et  $\text{Au}^{3+}$  (i.e., Au et  $\text{Au}_2\text{O}_3$ ). Les essais de modélisation à trois espèces donnaient des résultats beaucoup moins satisfaisants, et ceux à quatre espèces n'étaient pas viables mathématiquement parlant. Dans le chapitre III, on a vu qu'en considérant uniquement les charges Bal2 sans soufre, on obtenait un ajustement parfait avec les trois espèces  $\text{Au}^0$ ,  $\text{Au}^{1+}$  et  $\text{Au}^{3+}$ . La proportion calculée de l'espèce  $\text{Au}^{1+}$  était cependant toujours inférieure à 20%, suggérant une prédominance certaine des deux autres espèces ; ce point intéressant va dans le sens du nouvel ajustement avec charges soufrées.

La Figure 35a montre que l'ajustement du modèle aux données est bon, au moins pour toutes les charges oxydées (i.e.,  $\Delta\text{NNO} > +1$ ). Le plus grand écart entre modèle et données n'est pas cette fois observé autour de NNO, mais concerne les charges les plus réduites. Cependant l'erreur maximale reste inférieure à 0.3 unités log. En outre, le minimum de solubilité autour de NNO est ici aussi observé. La qualité de l'ajustement est confirmée par la Figure 35b sur laquelle on peut voir que le coefficient de détermination entre teneurs en or mesurées et calculées est très bon ( $R^2 = 0.93$ ), même si la tendance est légèrement oblique sur la droite  $y=x$ .

Le fait que l'espèce  $\text{Au}_2\text{O}_3$  semble impliquée dans la dissolution de l'or est satisfaisant puisqu'on a vu (§ III-7-a-2-a-1) que cette espèce est reconnue pour être stable dans les liquides silicatés dans les conditions magmatiques (Gmelin, 1992 ; Borisov et Palme, 1996).

Là aussi l'hypothèse selon laquelle la dissolution de l'or dans un liquide silicaté en milieu très oxydant est gouvernée par la  $f\text{O}_2$ , indépendamment de la présence de soufre dans le système, semble validée.

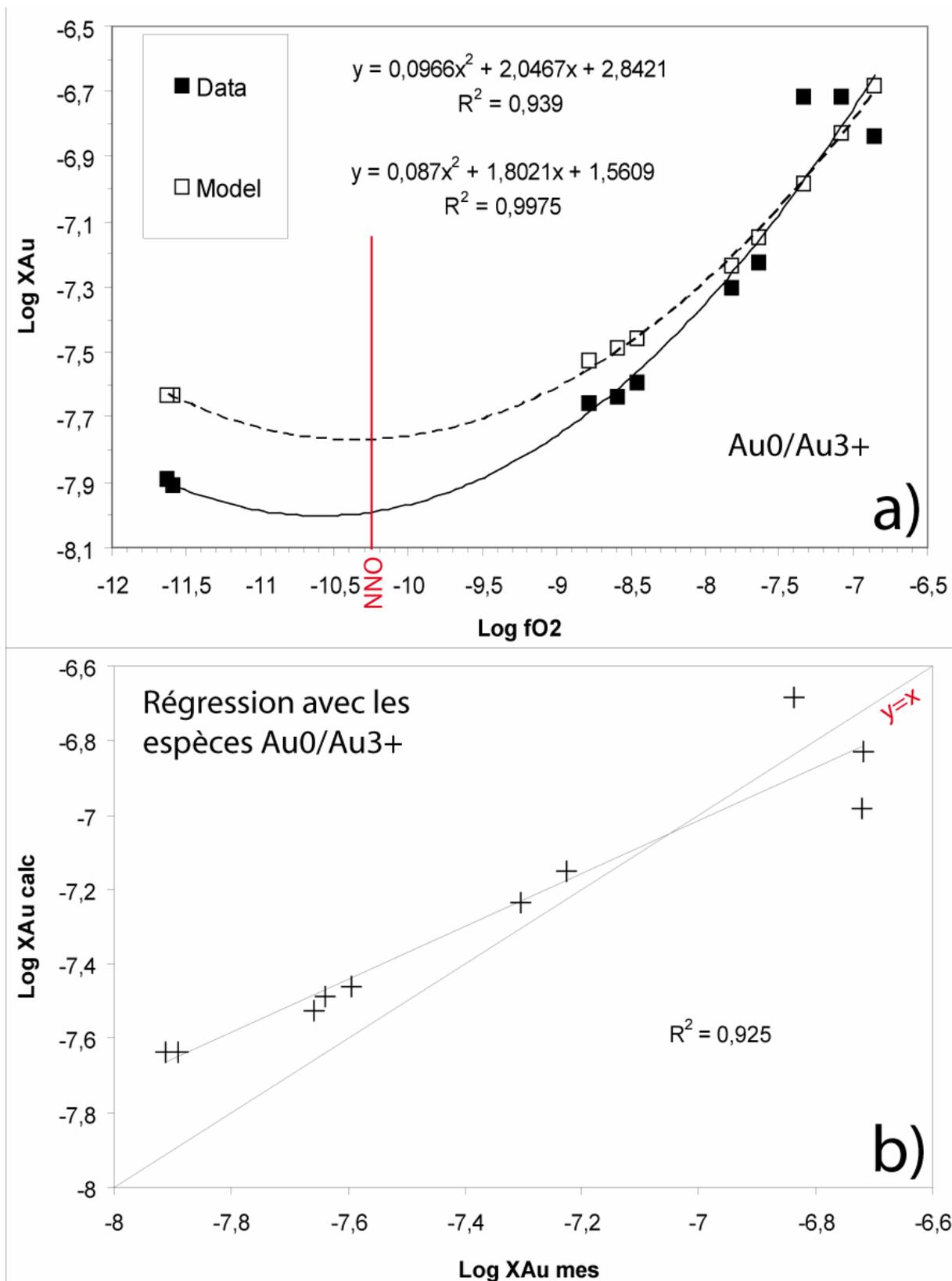


Figure 35 : Modélisation de la solubilité de l'or en fonction de la fugacité d'oxygène dans les verres de composition Bal2. On a considéré ensemble les charges sans soufre et les charges très oxydées avec soufre élémentaire. Les teneurs en or sont exprimées sous forme de fractions molaires. a) ajustement du modèle avec les espèces Au<sup>0</sup> et Au<sup>3+</sup> ; b) comparaison entre les solubilités mesurées et les teneurs calculées d'après ce modèle.

L'évolution des proportions respectives des deux espèces Au et Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le liquide de composition Bal2 en fonction de la fO<sub>2</sub> est représentée en Figure 36. Sans surprise, on note qu'à partir d'environ NNO+1 la proportion de l'espèce de valence neutre diminue progressivement au profit de l'espèce oxydée. A NNO+3.5, Au<sup>3+</sup> est présente à hauteur de 90% minimum.

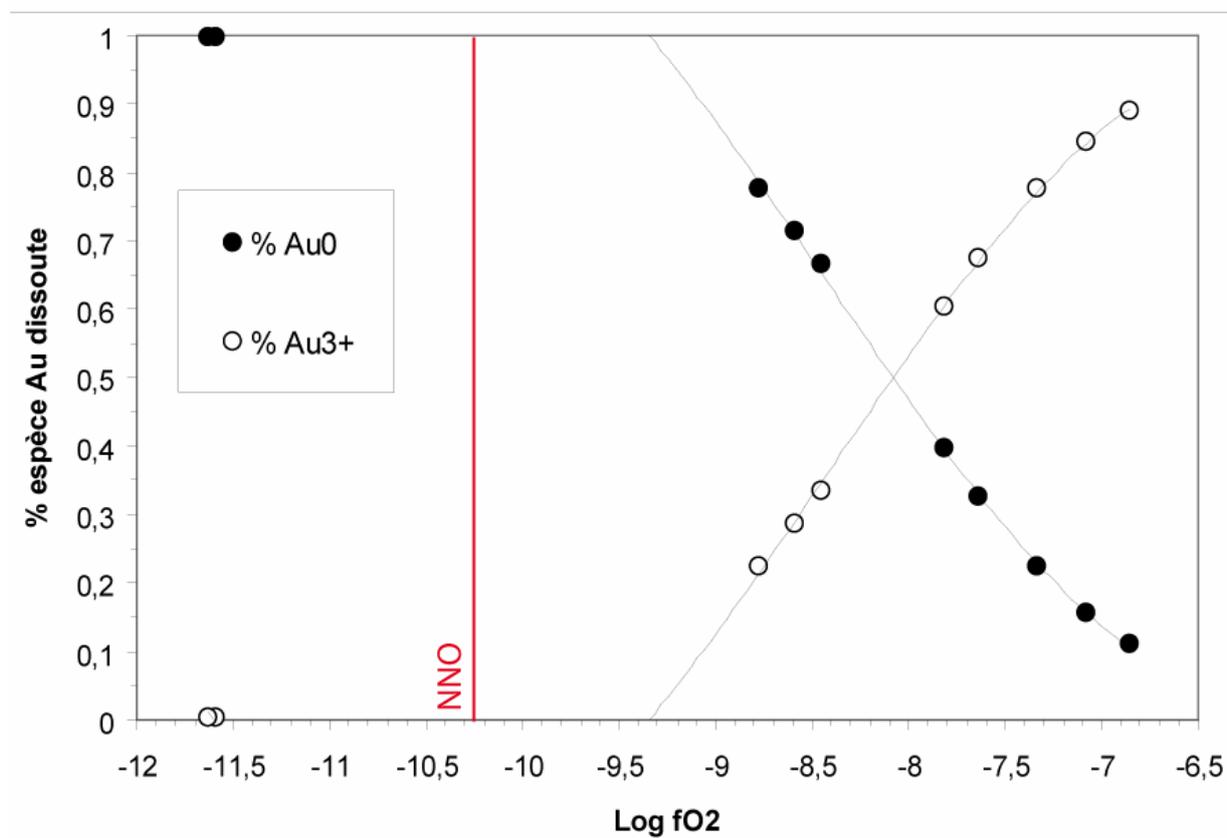


Figure 36 : Evolution des proportions relatives des deux espèces d'or dissoutes Au<sup>0</sup> et Au<sup>3+</sup> en fonction de la fO<sub>2</sub> dans les verres de composition Bal2. On a considéré ensemble les charges sans soufre et les charges très oxydées avec soufre élémentaire.

#### IV-5-c-3-c) Cas de PhM5.

La Figure 37, présentant le meilleur ajustement des données expérimentales de solubilité d'or dans le liquide silicaté de composition PhM5, en fonction de la fO<sub>2</sub>, et considérant à la fois les charges sans soufre et les charges très oxydées avec soufre, fournit les mêmes résultats que ceux de la composition Bal2, à savoir une implication des espèces Au<sup>0</sup> et

$\text{Au}^{3+}$ , et avec une qualité similaire d'ajustement. Les plus grands écarts modèle/données sont également observés pour les charges les plus réduites, mais restent inférieurs à trois unités log. Le minimum de solubilité d'or est toujours atteint autour du tampon NNO.

On avait vu dans le chapitre III que la modélisation des données expérimentales sans soufre uniquement faisait intervenir les espèces  $\text{Au}^0$  et  $\text{Au}^{4+}$ , avec une bonne qualité d'ajustement.

La Figure 38 montre que l'évolution avec la  $f\text{O}_2$  des proportions relatives des espèces Au et  $\text{Au}_2\text{O}_3$  dissoutes dans le liquide silicaté de composition PhM5 est identique à celle décrite à propos des charges Bal2. On constate que c'est à partir de NNO+1 que l'or commence à se dissoudre sous la forme d'une espèce oxydée. En conditions plus réduites, et comme dans le cas des autres compositions, c'est sous sa forme métallique qu'il semble se solubiliser dans le liquide silicaté. On peut penser que ce processus de dissolution sous forme métal n'est pas très efficace, et que c'est la raison pour laquelle les teneurs en or mesurées sous des  $f\text{O}_2 < \text{NNO}+1$  en absence de soufre sont très basses. Par contre, dès que du soufre est présent dans le système, l'or sous forme  $\text{Au}^{1+}$  semble pouvoir se complexer avec  $\text{S}^{2-}$  pour atteindre des niveaux de solubilité décuplés. Bien entendu, cette espèce  $\text{Au}^{1+}$  a toutes les chances d'être aussi présente dans le liquide silicaté en absence de soufre (comme on l'a d'ailleurs suggéré pour Bal2 dans le chapitre précédent) ce qui permettrait à l'or de se solubiliser un peu plus efficacement en conditions réductrices ou peu oxydantes ; mais pour des raisons mathématiques (inversion des données par calcul matriciel) il s'est avéré qu'il n'a pas été possible d'associer cette espèce aux charges sans soufre dans le présent chapitre. Cela ne constitue en aucun cas une preuve de l'inexistence de  $\text{Au}^{1+}$  dans le système sans soufre en milieu réducteur.

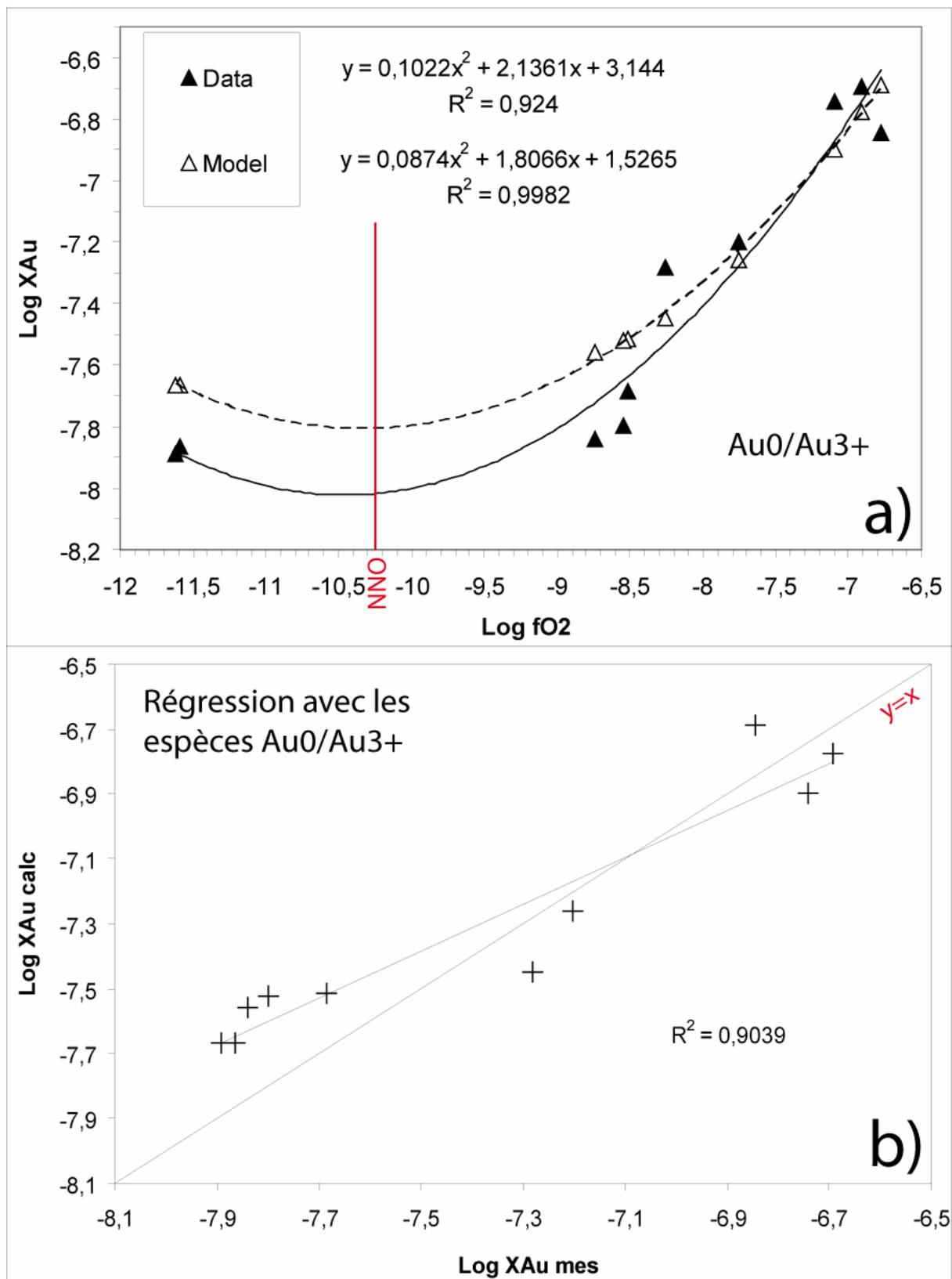


Figure 37 : Modélisation de la solubilité de l'or en fonction de la fugacité d'oxygène dans les verres de composition PhM5. On a considéré ensemble les charges sans soufre et les charges très oxydées avec soufre élémentaire. Les teneurs en or sont exprimées sous forme de fractions molaires. a) ajustement du modèle avec les espèces Au<sup>0</sup> et Au<sup>3+</sup> ; b) comparaison entre les solubilités mesurées et les teneurs calculées d'après ce modèle.

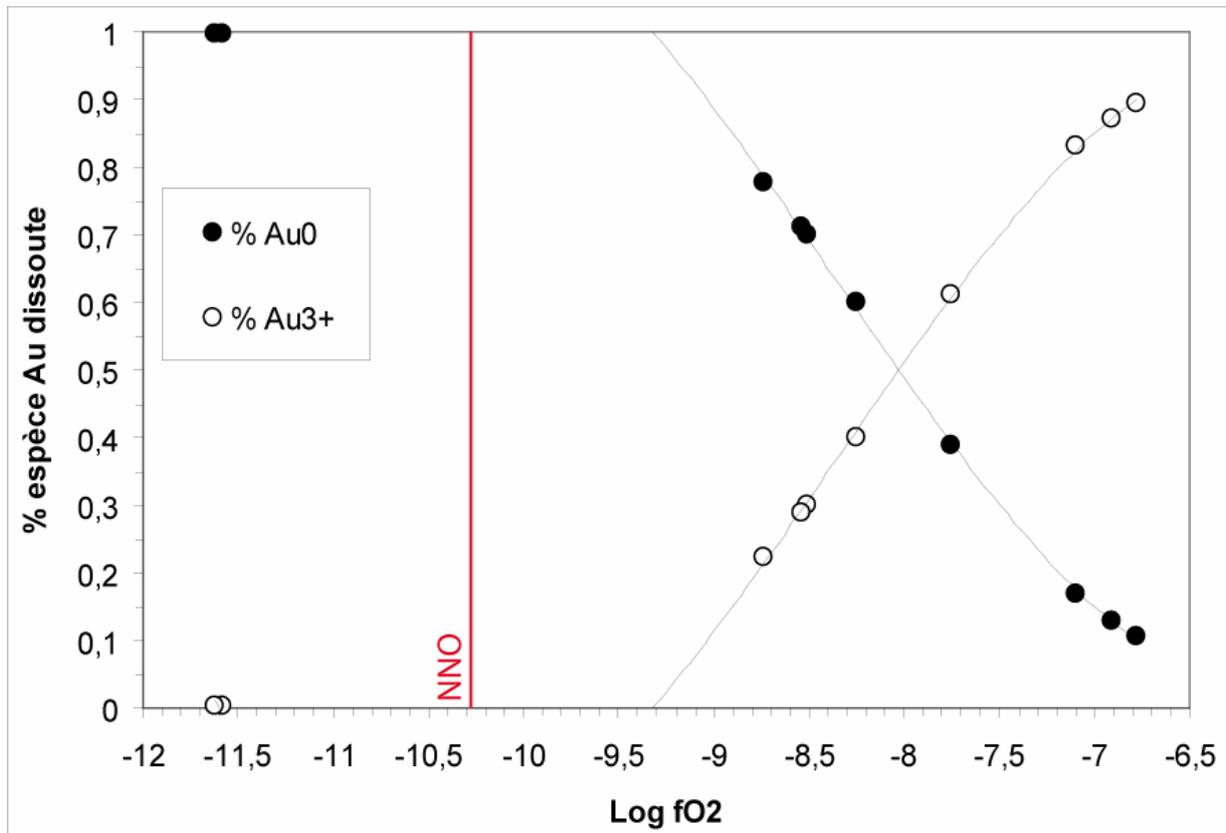


Figure 38 : Evolution des proportions relatives des deux espèces d'or dissoutes Au<sup>0</sup> et Au<sup>3+</sup> en fonction de la fO<sub>2</sub> dans les verres de composition PhM5. On a considéré ensemble les charges sans soufre et les charges très oxydées avec soufre élémentaire.

#### IV-5-c-3-d) Toutes compositions confondues.

On a jugé intéressant, à titre de comparaison avec ce qu'on vient de voir, de tester cette méthode d'ajustement des données expérimentales à l'ensemble des charges sans soufre et des charges très oxydées avec soufre, toutes compositions confondues. La Figure 39 présente les résultats du meilleur ajustement global. On constate que les deux espèces impliquées dans la dissolution de l'or sont encore une fois Au<sup>0</sup> et Au<sup>3+</sup>, comme c'est le cas pour Bal2 et PhM5. Ce résultat apparaît donc cohérent avec les conclusions précédentes, et valide en quelque sorte la méthode de modélisation utilisée.

L'ajustement obtenu se révèle de bonne qualité, les deux courbes de lissage en Figure 39a sont très proches l'une de l'autre ; le plus grand écart modèle/données n'est plus observé

pour les charges les plus réduites, mais autour de NNO comme c'était le cas de la composition Pin Dac.

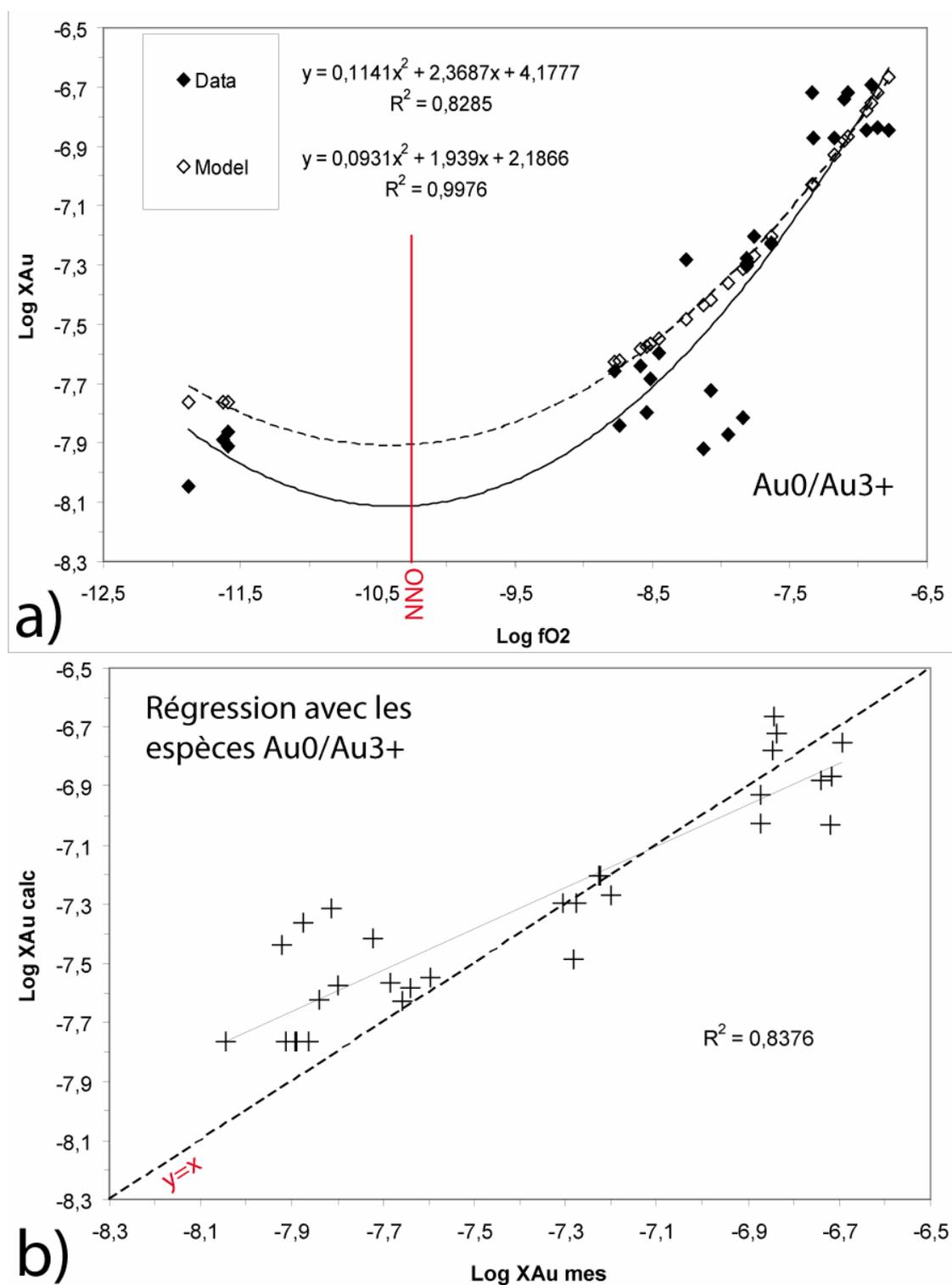
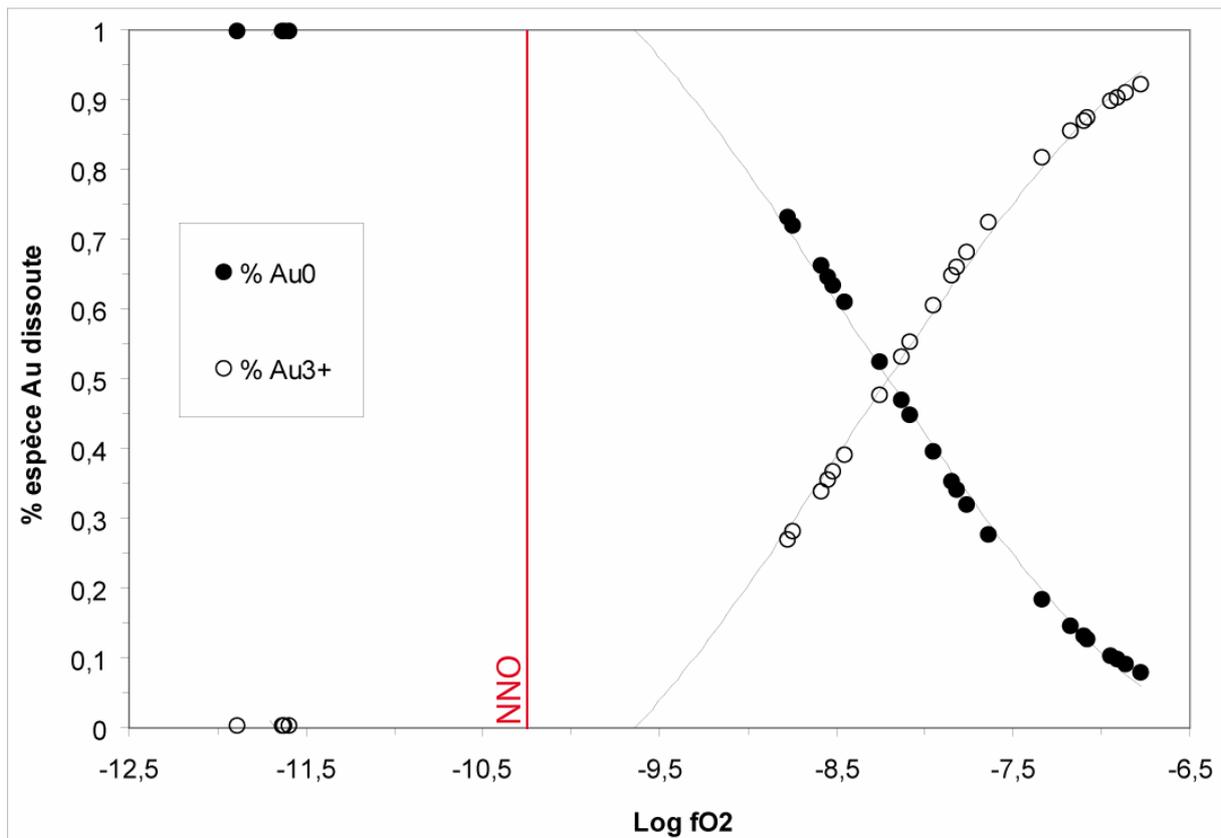


Figure 39 : Modélisation de la solubilité de l'or en fonction de la fugacité d'oxygène dans les verres des trois compositions confondues. On a considéré ensemble les charges sans soufre et les charges très oxydées avec soufre élémentaire. Les teneurs en or sont exprimées sous forme de fractions molaires. a) ajustement du modèle avec les espèces Au<sup>0</sup> et Au<sup>3+</sup> ; b) comparaison entre les solubilités mesurées et les teneurs calculées d'après ce modèle.

La Figure 39b fournit un coefficient de détermination  $R^2$  de 0.84, c'est-à-dire moins bon que ceux des compositions étudiées séparément, ce qui semble logique puisque la dispersion des données expérimentales est beaucoup plus importante quand on en considère la totalité. Cependant, la légère obliquité de la tendance de lissage de cette comparaison modèle/données par rapport à la droite  $y=x$  est complètement similaire à celles décrites dans les paragraphes précédents.



**Figure 40 : Evolution des proportions relatives des deux espèces d'or dissoutes Au<sup>0</sup> et Au<sup>3+</sup> en fonction de la fO<sub>2</sub> dans les verres des trois compositions confondues. On a considéré ensemble les charges sans soufre et les charges très oxydées avec soufre élémentaire.**

De la même façon, l'évolution des proportions relatives des deux espèces d'or dissoutes Au<sup>0</sup> et Au<sup>3+</sup> en fonction de la fO<sub>2</sub> pour les trois compositions considérées ensemble (Figure 40) apparaît identique à celles décrites pour Bal2 et PhM5.

Ainsi, d'après les résultats des modélisations que l'on vient de décrire, on peut effectivement penser que le mécanisme de dissolution de l'or en présence de soufre est très dépendant de la gamme de fugacité d'oxygène dans laquelle on se place. En conditions très

oxydantes ( $\Delta\text{NNO} > +3$ ), il semble que le soufre n'ait pas d'influence particulière sur la solubilité de l'or et que celle-ci soit gouvernée principalement par la  $f\text{O}_2$ . Dans cette optique, il paraît cohérent que les charges soufrées très oxydées s'inscrivent dans la continuité des charges sans soufre quant à l'évolution de leurs teneurs en or avec la  $f\text{O}_2$ . Le processus de dissolution semble alors faire intervenir plusieurs espèces d'or ; l'espèce métallique (valence nulle) semble nécessaire en conditions réductrices (en absence de soufre dans le système), alors qu'une espèce très oxydée (probablement  $\text{Au}_2\text{O}_3$ ) prendrait la relève à partir de  $\text{NNO}+1$ . Il paraît d'ailleurs important d'insister sur le caractère très oxydé (valence 3+ ou 4+) de l'espèce d'or dissoute sous des  $f\text{O}_2 > \text{NNO}+3$  ; ce type de valence n'est en effet pas communément utilisé dans les modélisations thermodynamiques de solubilité des métaux précieux, au contraire de l'espèce  $\text{Au}^{1+}$  (e.g., Jugo et al., 1999).

#### IV-5-d) Solubilité de l'or en présence de soufre non-élémentaire ajouté.

##### IV-5-d-1) En milieu réducteur.

Les six charges de l'expérience 7 se comportent, vis-à-vis de la  $f\text{O}_2$ , de la même façon que les 18 charges des expériences 5 et 6, c'est-à-dire qu'elles montrent une variation des teneurs en or à  $f\text{O}_2$  constante (Figure 18). Leurs concentrations en or sont en moyenne plus basses, comme le sont leurs  $f\text{S}_2$  et leurs teneurs en soufre dissous. Dans les deux cas ( $[\text{Au}]$  vs  $[\text{S}]$  en Figure 22 ;  $[\text{Au}]$  vs  $f\text{S}_2$  en Figure 25), ces charges sont dans la continuité des tendances décrites par les charges contenant du soufre élémentaire ; elles les prolongent vers des plus basses teneurs. Ainsi, la solubilité de l'or dans ces verres semblent dictée principalement par la présence de soufre ( $f\text{S}_2$  et/ou  $[\text{S}]$ ), et non par la  $f\text{O}_2$ . On peut donc considérer que le mécanisme de dissolution de l'or dans ces charges avec Po +/- Anhy + Mt ajoutées est similaire à celui décrit pour les charges des expériences 5 et 6. C'est pourquoi on a choisi de les intégrer aux données avec soufre élémentaire pour la modélisation de la solubilité de l'or ; la méthode de calcul de la spéciation est identique à celle explicitée au § IV-6-c-1-b-3-a (mécanisme à plusieurs espèces, régression polynomiale). On peut noter toutefois que la dispersion de ces quelques données nouvelles est bien plus importante (voir Figure 25 par exemple), ce qui a pour conséquence d'abaisser significativement la qualité de l'ajustement par rapport à celui présenté en Figure 30. Les résultats du meilleur ajustement sont exposés en Figure 41 ; il a nécessité l'intervention de deux espèces d'or,  $\text{Au}^{1+}$  et  $\text{Au}^{2+}$ .

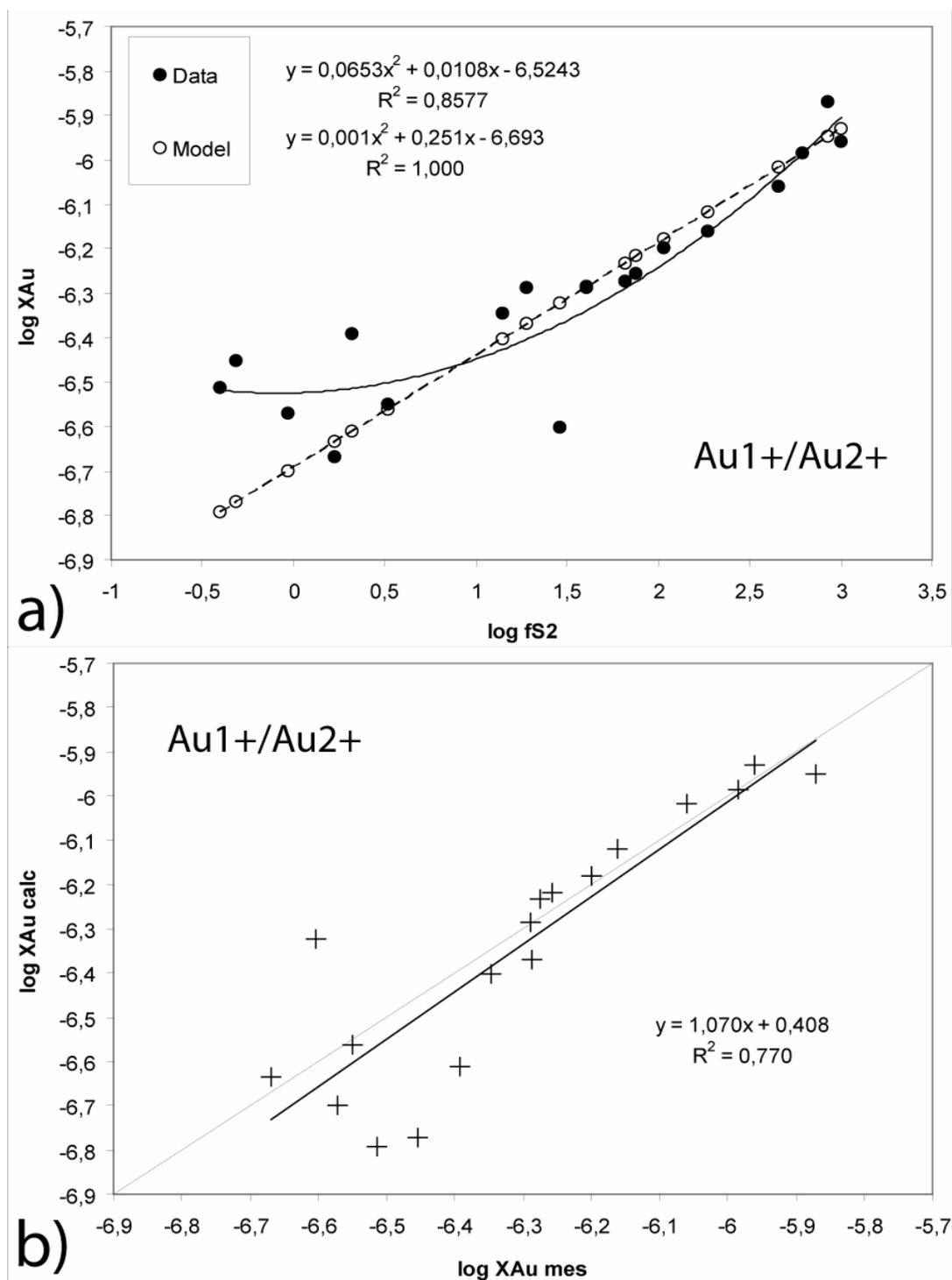


Figure 41 : Modélisation de la solubilité de l'or en fonction de la fugacité de soufre, en conditions réductrices, avec soufre élémentaire ou non ajouté (expériences 5, 6 et 7). Les trois compositions sont considérées ensemble. Les teneurs en or sont exprimées sous forme de fractions molaires. a) ajustement du modèle avec les espèces  $Au^{1+}$  et  $Au^{2+}$  ; b) comparaison entre les solubilités mesurées et les teneurs calculées.

On constate que cet ajustement est bon pour les charges les plus riches en or, c'est-à-dire celles des expériences 5 et 6. Il est beaucoup moins performant pour les charges avec

soufre non-élémentaire, certainement du fait de la dispersion de ces données. Il est également possible que ces charges avec Po +/- Anhy + Mt ne se positionnent finalement pas tout à fait dans la continuité de la tendance décrite par les charges avec soufre élémentaire ; leurs teneurs en or sont peut-être en effet légèrement trop fortes par rapport à leur  $fS_2$  pour reproduire la courbure imprimée par les données des expériences 5 et 6, et des effets compositionnels (notamment l'alcalinité) sont certainement à prendre en compte, comme on le verra plus bas en milieu très oxydant. Quoiqu'il en soit, la Figure 42 nous montre sans équivoque que l'espèce  $Au^{1+}$  est quasiment exclusive sur toute la gamme de  $fS_2$ , ce qui est cohérent avec les résultats précédents (voir Figure 31), même si la valence de l'espèce alternative se trouve être  $2+$  et non  $4+$ .

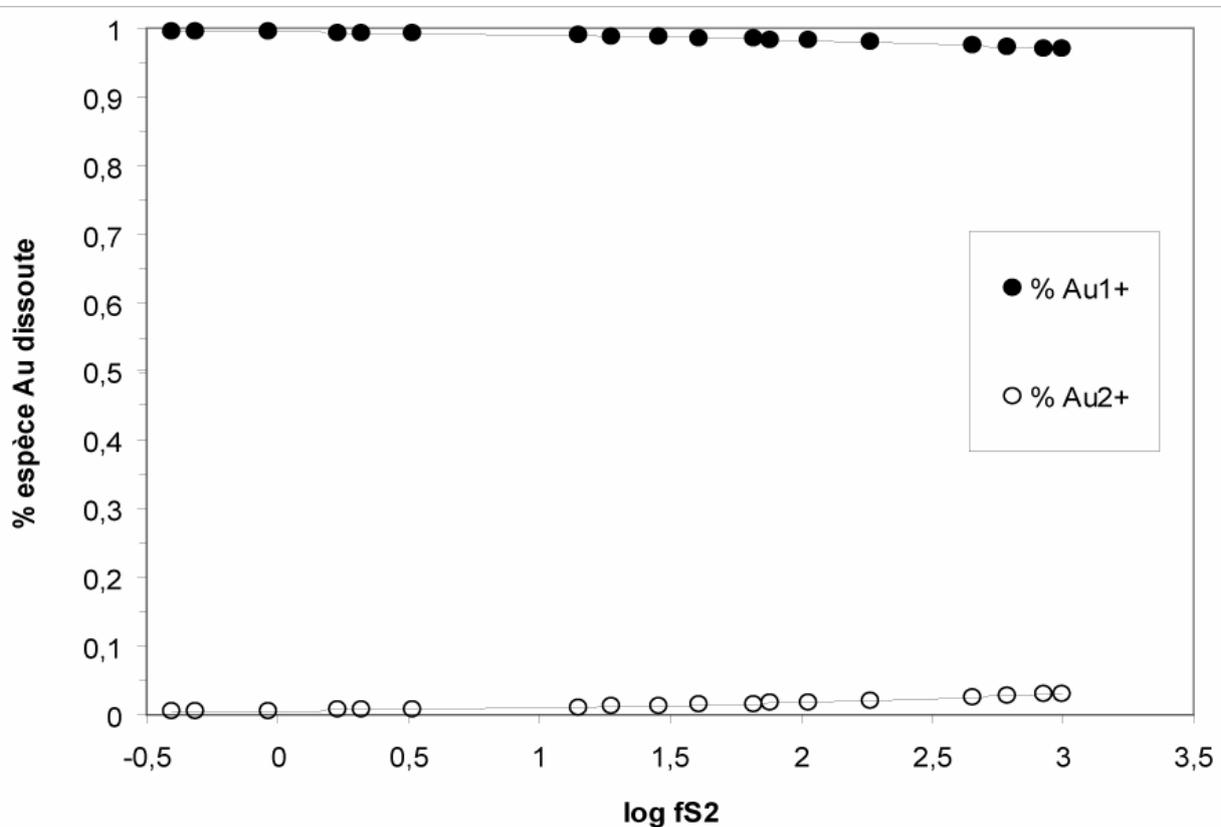


Figure 42 : Evolution des proportions relatives des deux espèces d'or dissoutes  $Au^{1+}$  et  $Au^{2+}$  en fonction de la  $fS_2$ , en conditions réductrices, avec soufre élémentaire ou non ajouté (expériences 5, 6 et 7).

D'autre part, à titre de comparaison avec les résultats obtenus pour la modélisation de la solubilité de l'or dans les charges avec soufre élémentaire selon un mécanisme de dissolution à une seule espèce (régression linéaire, § IV-6-c-1-b-1, Figure 29), un test a été effectué en y intégrant les données de l'expérience 7. Il se trouve que le meilleur ajustement est également réalisé avec une valence de  $1+$  pour l'or, ce qui conforte cette solution. La

qualité de cette régression est moins bonne du fait de la dispersion des données de départ ( $a = 1.055$  ;  $R^2 = 0.768$ ).

#### IV-5-d-2) En milieu moyennement oxydant.

Les six charges de l'expérience 8 montrent une variation de leurs teneurs en or à  $fO_2$  constante (Figure 18). Ceci empêche d'estimer l'influence de la  $fO_2$  sur la solubilité de l'or, comme on a pu le faire pour les charges de l'expérience 3. De même, toutes les charges de l'expérience 8 sont à saturation en eau ( $a_{H_2O} = 1$ ). Les concentrations en or dans ces verres sont en moyenne plus élevées que celles des verres avec soufre élémentaire, pour des  $fO_2$  globalement plus basses d'une demi-unité log ; ces charges ne se disposent donc pas dans la continuité de celles de l'expérience 3. Par ailleurs, aussi bien en fonction de la  $fS_2$  (Figure 25) - où il n'y a aucune tendance particulière - qu'en fonction des teneurs en soufre dissous (Figure 22) - où une corrélation positive est clairement observée, les charges de l'expérience 8 sont complètement déconnectées de celles de l'expérience 3. Ces constats suggèrent des différences dans le mécanisme de dissolution de l'or entre les deux expériences ; il n'aurait donc pas été judicieux de les considérer ensemble dans la modélisation de la solubilité, comme on a pu le faire dans le paragraphe précédent. Cependant, l'utilisation des mêmes paramètres ( $fO_2$  et  $fS_2$ ) nous a parue normale et justifiée : même si la  $fO_2$  ne varie pas dans le jeu de données de l'expérience 8, son influence sur la solubilité de l'or doit être a priori considérée dans un tel contexte oxydant ( $NNO > 1$ ).

La méthode de calcul théorique de modélisation de la dissolution de l'or a été prise identique à celle développée au § IV-5-c-2-a, en ne considérant qu'une seule espèce d'or de la forme  $AuO_xS_y$ . De la même façon que dans le cas du soufre élémentaire, la régression obtenue n'est pas satisfaisante mathématiquement car elle aboutit à une valeur négative pour le coefficient A de l'équation (24), ce qui d'un point de vue stoechiométrique n'est pas viable. Les résultats de tous les essais d'ajustement s'avèrent similaires quand on considère d'autres variables.

Le cas de l'or dissous sous la forme de deux espèces indépendantes  $AuO_x$  et  $AuS_y$ , selon le traitement décrit au § IV-5-c-2-b, ne fonctionne pas non plus.

Ces hypothèses de modélisation de la dissolution de l'or en conditions moyennement oxydantes ne sont donc pas satisfaisantes puisqu'elles ne permettent pas de reproduire la

réalité du comportement de ce métal. Ces résultats intéressants nous invitent à poursuivre nos investigations dans d'autres voies.

#### IV-5-d-3) En milieu très oxydant.

On a vu que les charges de l'expérience 9, menée en conditions très oxydantes ( $fO_2 > 3$ ), possèdent toutes la même  $fO_2$ , la même activité d'eau (à saturation), et la même  $fS_2$ . Elles montrent pourtant des teneurs en soufre et en or relativement différentes (en fractions molaires), variables d'une composition à l'autre, et même variables au sein d'une composition donnée. On peut alors se demander quelle est la cause de ces variations si elles ne sont pas liées aux paramètres habituels de  $fO_2$  et  $fS_2$ . En outre, le fait que leurs teneurs en soufre soient en moyenne les plus fortes du présent chapitre, alors que leurs teneurs en or en sont les plus basses, suggère que ces deux variables ne sont en aucun cas interdépendantes. L'examen des données (Tableau 2) confirme d'ailleurs que les teneurs en or ne sont pas du tout corrélées aux teneurs en soufre.

Etant donné que les équivalents avec soufre élémentaire des ces charges (expérience 4) se sont révélés être insensibles à la présence de soufre et n'être gouvernés que par la  $fO_2$  (voir § IV-6-c-3), on a reporté en Figure 43 ( $\log X_{Au} = f(\log fO_2)$ ) les charges de l'expérience 9 avec celles de l'expérience 4 et celles sans soufre ajouté, afin d'observer la position des premières par rapport à la tendance " $fO_2$ -dépendante" décrite par les autres. On constate que ces charges, avec Anhy + Mt ajoutées, se placent clairement en-dehors de la tendance hyperbolique et ce quelle que soit la composition, même si les charges Pin Dac en sont significativement moins éloignées. Les teneurs en or de cette expérience 9 apparaissent nettement plus basses (de 0.1 à environ 0.7 unité log) que celles de l'expérience 4 pour une  $fO_2$  équivalente.

Puisqu'aucun des paramètres déjà considérés ( $fO_2$ ,  $fS_2$ ,  $aH_2O$ , [S]) ne semble pouvoir expliquer ces concentrations en or et ces variations inter- et intra-compositionnelles de  $X_{Au}$  et de  $X_S$ , la seule variable influente potentielle reste justement la composition. En effet, ce qui différencie les charges de l'expérience 9 de celles de l'expérience 4 c'est l'ajout de quantités significatives d'anhydrite  $CaSO_4$ , et dans une moindre mesure de magnétite  $Fe_3O_4$ . Si on compare alors les indices NKC/A de peralcalinité (rapports molaires  $Na+K+Ca/Al$ ) des charges de ces deux expériences, on constate des différences importantes susceptibles d'expliquer les observations.

Ainsi, les charges Pin Dac de l'expérience 4 montrent un indice NKC/A de 0.70 en moyenne, alors que celles de l'expérience 9 donnent un indice moyen de 0.91 ; les charges Bal2 montrent respectivement des indices moyens de 0.80 et 0.96 ; quant aux charges PhM5, elles donnent respectivement des indices moyens de 0.66 et 0.81. On constate donc, logiquement d'ailleurs, que les verres avec anhydrite ajoutée offrent un indice de peralcalinité bien supérieur à ceux avec soufre élémentaire ajouté. Ces différences de peralcalinité, même si tous les verres expérimentaux restent peralumineux ( $NKC/A < 1$ ) - voire presque métalumineux pour certains Bal2 – permettent d'expliquer les fortes teneurs en soufre des charges de l'expérience 9, d'après les conclusions des travaux expérimentaux de Scaillet et MacDonald (2006) selon lesquelles la solubilité en soufre est corrélée, pour toute  $fO_2$ , au caractère peralcalin des liquides silicatés.

Cependant, ces conclusions n'expliquent pas les très basses teneurs en or mesurées dans ces charges. On a vu à propos des expériences avec soufre élémentaire que sous ces conditions très oxydantes la présence de soufre dans le système ne semble en rien influencer sur la solubilité de l'or, et que seule la  $fO_2$  est responsable des variations particulières de concentrations en or observées. On peut donc supposer qu'il en est de même pour les charges de l'expérience 9. La différence de solubilité en or serait donc uniquement due une variation compositionnelle, de par l'ajout de calcium.



Ainsi, sous des  $fO_2$  plus basses, la solubilité en or est grandement dépendante de la solubilité en soufre et les éventuelles variations minimales de composition engendrées par l'ajout d'anhydrite se trouvent tamponnées par cette influence du soufre. Dans un milieu très oxydant, en revanche, la présence de soufre dans le système est sans conséquence, ce qui permet aux variations de composition du liquide silicaté d'influer sur la solubilité de l'or. Il apparaît donc, si on se fie aux quelques données dont on dispose, que dans un environnement très oxydant ( $NNO > 3$ ), la solubilité de l'or est d'autant plus basse, pour une  $fO_2$  donnée, que le liquide silicaté est alcalin, au contraire de la solubilité du soufre.

Puisqu'on ne possède pas de données expérimentales de teneurs en or dans des liquides silicatés sans soufre ajouté et dont l'indice NKC/A est équivalent à ceux des charges de l'expérience 9, on n'est pas en mesure de modéliser l'influence de la  $fO_2$  sur la solubilité de l'or dans ces verres comme on a pu le faire pour l'expérience 4. Il n'en reste pas moins, a priori, que le mécanisme de dissolution et les valences des espèces d'or impliquées doivent être similaires dans les deux cas.

#### **IV-6) Bilan.**

Le but de ce chapitre était de tester l'influence du soufre sur la solubilité de l'or dans les magmas calco-alcalins intermédiaires hydratés, notamment adakitiques, dans l'optique d'une comparaison avec les résultats présentés dans le chapitre précédent sur la solubilité de l'or en absence de soufre. Les expériences ont été menées sous trois environnements redox et sur trois compositions de liquides silicatés. Le second intérêt de cette étude était d'observer les différences éventuelles de comportement de l'or en fonction de la forme sous laquelle le soufre a été ajouté dans le système (élémentaire, sulfure ou sulfate). Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- L'évolution de la solubilité du soufre en fonction de la  $fO_2$  dans nos charges expérimentales confirme et étend ce qui est généralement admis dans la littérature au sujet des liquides silicatés felsiques hydratés (e.g., Clemente et al., 2004 ; Scaillet and McDonald, 2006), à savoir une distribution hyperbolique sur un diagramme du type  $\log X_S = f(\log fO_2)$ , avec un minimum de solubilité du soufre entre NNO et NNO+1. En-deçà de ce point, les teneurs en soufre augmentent drastiquement quand la  $fO_2$

diminue, suggérant une dissolution du soufre dans le liquide silicaté sous la forme sulfure  $S^{2-}$  ; au-delà de ce minimum, les concentrations en soufre augmentent rapidement avec la  $fO_2$ , impliquant une dissolution principalement sous la forme sulfate  $SO_4^{2-}$  (e.g., Behrens et Gaillard, 2006).

- Les différences de solubilité du soufre liées à la composition du liquide silicaté sont principalement observées en conditions très oxydantes ( $\Delta NNO > +3$ ), où les liquides adakitiques apparaissent plus enrichis. En revanche, en milieu réducteur ( $\Delta NNO < -1$ ) ils semblent en moyenne légèrement plus appauvris que le liquide calco-alcalin typique. Pour un  $\Delta NNO$  autour de +1, aucune différence appréciable de solubilité n'est notée. Ces variations pourraient être dues au caractère plus ou moins alcalin des magmas (Scaillet et McDonald, 2006) ; cette influence de l'alcalinité semble cependant ici s'exprimer particulièrement sous des  $fO_2$  assez oxydantes ( $\Delta NNO > +1$ ).
- En conditions très oxydantes, la solubilité du soufre dans les charges avec soufre non-élémentaire ajouté apparaît en moyenne plus élevée que celle des charges avec soufre élémentaire ajouté. Il semble que ce soit l'inverse en milieu réducteur, à  $fO_2$  équivalente. Ces observations seraient également liées au caractère plus ou moins alcalin des liquides silicatés dont la composition a été modifiée par l'ajout d'anhydrite.
- La solubilité du soufre est positivement corrélée à l'activité d'eau des verres en conditions oxydantes. En conditions réductrices, elle augmente avec  $aH_2O$  jusqu'à la saturation, puis continue d'augmenter alors que  $aH_2O$  diminue au profit d'une expansion des espèces gazeuses soufrées réduites ( $H_2S$  et  $S_2$ ).
- En conditions très oxydantes, les teneurs en soufre baissent significativement quand la  $fS_2$  augmente ; les valeurs de  $fS_2$  sont d'ailleurs très faibles dans cette gamme de  $fO_2$ . En conditions moyennement oxydantes, aucune évolution des teneurs en soufre avec la  $fS_2$  n'est notée, alors qu'en conditions réductrices les deux variables sont corrélées positivement.
- Comme on a pu l'évoquer à la fin du précédent chapitre, la solubilité de l'or dans un liquide silicaté est fortement augmentée par la présence de soufre dans le système. Cependant, le présent chapitre permet de préciser que ceci n'est vrai qu'en conditions réduites ou moyennement oxydantes. Dès que la  $fO_2$  devient trop oxydante (la frontière se situant dans notre cas entre  $NNO+1.6$  et  $NNO+3$ ), le soufre semble ne plus avoir aucune influence et la solubilité de l'or n'être plus contrôlée que par la  $fO_2$ .

- Les solubilités en or les plus fortes (>5000ppb) sont obtenues à NNO-1 ; à  $\Delta\text{NNO} > +3$ , elles sont dix fois moindres.
- Le comportement de l'or s'est avéré complexe et différent selon la gamme de  $f\text{O}_2$  considérée, ce qui suggère un processus de dissolution variable selon l'état redox du milieu :
- Ainsi, en conditions réductrices ( $\Delta\text{NNO} \sim -1$ ) les teneurs en or sont à la fois les plus élevées et les plus variables, et elles semblent indépendantes de la fugacité d'oxygène puisqu'elles montrent une forte variation à  $f\text{O}_2$  constante. A l'inverse, elles décrivent une nette corrélation positive avec la  $f\text{S}_2$ , ainsi qu'avec la teneur en soufre du verre ; en outre leur évolution en fonction de l'activité d'eau n'est pas monotone et suit celle décrite au sujet des teneurs en soufre. Ces différents éléments ont permis de suggérer que, dans ces conditions réductrices, la dissolution de l'or est principalement gouvernée par la teneur en soufre et/ou la fugacité du soufre, par opposition à celle de l'oxygène. La modélisation des données expérimentales par inversion matricielle a confirmé que la solubilité de l'or est essentiellement dépendante de la  $f\text{S}_2$ , et a conduit à la conclusion que l'espèce dominante sous laquelle l'or se dissout dans le liquide silicaté est  $\text{Au}^{1+}$ . Cette espèce est communément reconnue dans la littérature pour être une espèce stable, et est couramment employée dans les modélisations thermodynamiques.
- En conditions moyennement oxydantes ( $\Delta\text{NNO} \sim +1.5$ ), les teneurs en or sont moins fortes et moins dispersées, mais elles montrent une corrélation positive avec la  $f\text{O}_2$ . Par ailleurs, elles sont également directement dépendantes de la teneur en soufre des verres et de leur activité d'eau. Elles ne décrivent aucune tendance particulière vis-à-vis de la  $f\text{S}_2$  ; cependant leurs valeurs de  $f\text{S}_2$  sont aussi élevées que celles mesurées en conditions réductrices. Ces observations, relativement contradictoires, ont suggéré en tout cas que la  $f\text{O}_2$  et la teneur en soufre des verres – voire la  $f\text{S}_2$  - semblaient toutes deux impliquées dans le mécanisme de dissolution de l'or sous ces conditions moyennement oxydantes. Après de multiples essais, la modélisation des données expérimentales par inversion matricielle n'a pas abouti à des résultats permettant de reproduire la réalité du comportement de l'or dans ces conditions, que l'on considère une espèce d'or composée ( $\text{AuO}_x\text{S}_y$ ) ou deux espèces simples indépendantes ( $\text{AuO}_x$  et  $\text{AuS}_y$ ). Ceci nous invite donc à poursuivre nos investigations dans le sens de

traitements théoriques plus poussés visant à rendre compte de la complexité de la dissolution de l'or à  $\text{NNO}+1.5$ .

- En milieu très oxydant ( $\Delta\text{NNO} > +3$ ), les teneurs en or sont les plus basses de toutes celles obtenues en présence de soufre, et sont quasiment invariables ; elles restent constantes indépendamment de tous les paramètres étudiés ( $f\text{O}_2$ ,  $f\text{S}_2$ ,  $[\text{S}]$ ,  $a\text{H}_2\text{O}$ ). Paradoxalement, les teneurs en soufre dans ces charges sont très élevées, alors que les teneurs en or ne sont en moyenne que trois fois plus fortes que celles mesurées dans les charges sans soufre, sous une  $f\text{O}_2$  d'environ  $\text{NNO}+2.5$ . Ceci a conduit à penser que la présence de soufre dans le système est rendue complètement secondaire dès que le milieu atteint une certaine  $f\text{O}_2$ , et que dans ce cas le processus de dissolution de l'or rejoint celui décrit dans les expériences sans soufre ajouté. Nous avons donc considéré ces charges avec celles du chapitre précédent afin de modéliser la solubilisation de l'or en fonction de la  $f\text{O}_2$  uniquement. Les résultats de cette modélisation sont différents selon la composition du liquide silicaté considéré, comme c'était d'ailleurs le cas dans le chapitre précédent. Pour les charges Pin Dac, les espèces impliquées dans la dissolution de l'or seraient  $\text{Au}^0$  et  $\text{Au}^{4+}$ , avec des proportions relatives variables selon la  $f\text{O}_2$  (on rappelle que l'ajustement des données sans soufre seules avait conduit aux espèces  $\text{Au}^0$  et  $\text{Au}^{5+}$ ). Pour les charges Bal2 et PhM5, les espèces impliquées seraient  $\text{Au}^0$  et  $\text{Au}^{3+}$  (contre  $\text{Au}^0/\text{Au}^{1+}/\text{Au}^{3+}$  et  $\text{Au}^0/\text{Au}^{5+}$ , respectivement, dans le chapitre III); un résultat identique est obtenu quand on considère ensemble toutes les charges des trois compositions confondues. Finalement, quelle que soit la justesse de ces modélisations, il apparaît que dans un milieu très oxydant, l'or se dissout principalement sous la forme d'une espèce très oxydée, probablement  $\text{Au}^{3+}$  dans la plupart des cas (l'espèce  $\text{Au}_2\text{O}_3$  est d'ailleurs également considérée comme particulièrement stable dans la littérature) ; en outre il est nécessaire de considérer dans tous les cas une proportion non négligeable d'or métal (valence nulle), variable selon la  $f\text{O}_2$ .
- Les charges avec soufre non-élémentaire ajouté montrent les mêmes caractéristiques générales de comportement de l'or, selon la gamme de  $f\text{O}_2$  considérée, que les charges avec soufre élémentaire ajouté, ce qui suggère des mécanismes similaires de dissolution de l'or. Elles sont cependant différentes d'un point de vue quantitatif ; c'est pour cette raison que des ajustements mathématiques ont aussi été réalisés pour ces charges. Il s'est avéré qu'en milieu réducteur l'espèce  $\text{Au}^{1+}$  est également l'espèce

dissoute dominante, ce qui conforte les résultats précédents. En conditions moyennement oxydantes, les conclusions sont identiques à celles développées dans le cas d'un ajout de soufre élémentaire. Quant aux charges conduites en milieu très oxydant, leur caractère plus alcalin induit par l'ajout d'anhydrite semble avoir abaissé leur solubilité en or par rapport aux charges avec soufre élémentaire à  $fO_2$  équivalente. Le manque de données sans soufre à alcalinité similaire a été un obstacle à la modélisation ; cependant, il apparaît évident que la solubilité de l'or dans ces charges est également gouvernée par la  $fO_2$  uniquement.

- Parmi les charges contenant des pyrrhotites à l'équilibre avec le liquide silicaté dans les conditions expérimentales, une majorité d'entre elles définissent pour l'or un coefficient de partage sulfure/liquide d'environ 125, c'est-à-dire proche du  $K_d$  proposé par Jugo et al. (1999) qui était de 140.
- Le constat intéressant à faire est que dans ces charges où des sulfures ont cristallisé, alors que le partage de l'or se révèle environ 100 fois plus favorable à la phase minérale qu'au liquide silicaté, celui-ci n'en reste pas moins très enrichi en or puisque les solubilités les plus fortes sont justement observées en conditions réductrices. Ceci suggère qu'il n'est pas nécessaire que le magma se forme dans un environnement oxydant pour être enrichi en or ; la condition sine qua non est que de l'or soit effectivement présent en quantité dans la zone source du magma.



## **V – Solubilité en or dans des magmas calco-alcalins hydratés de composition rhyolitique. Effet de la présence de soufre.**

### **V-1) Introduction.**

Les deux chapitres précédents nous ont enseigné que la solubilité de l'or est similaire, aussi bien qualitativement que quantitativement, dans un magma dacitique à signature adakitique et dans un magma dacitique typique, que du soufre soit présent dans le système ou non. Seules les valences des espèces impliquées dans la dissolution du métal peuvent varier relativement d'une composition à l'autre, mais les processus d'incorporation de l'or dans le liquide silicaté pour une gamme de  $fO_2$  donnée ne sont pas fondamentalement modifiés. Ces résultats ne sont pas pour nous surprendre puisque seules les teneurs de certains éléments traces (ici, principalement strontium Sr, yttrium Y et ytterbium Yb) différencient – en termes de classification - ces deux types de magmas. Or, ce n'est jamais la composition en éléments traces d'une roche qui gouverne la solubilité d'un autre élément, sauf affinités particulières (telle que l'or avec le soufre). Sr, Y et Yb ne sont réputés ni pour favoriser ni pour limiter l'incorporation des éléments traces dans les magmas. La présente étude confirme ce dernier point pour Au. L'objectif initial du travail est donc atteint.

Le second objectif concernant l'influence du soufre sur la solubilité de l'or dans les magmas calco-alcalins a aussi pu être mené à bien. Des résultats très intéressants sont apparus, notamment le fait que cette influence varie fortement selon l'état d'oxydation du milieu.

Dans une volonté d'acquérir de nouvelles données de solubilité en or, et afin d'élargir le propos au-delà de la simple dualité adakite/non-adakite, on a choisi de compléter cette étude par quelques expériences de dissolution de l'or dans des magmas rhyolitiques. En effet, même si la grande majorité des roches à affinité adakitique est de composition intermédiaire – andésitique ou dacitique, il en existe néanmoins de plus acides, du fait même de la pétrogenèse particulière de ces magmas (Rapp et al., 1991 ; Sen and Dunn, 1994) ; surtout, la matrice vitreuse de la plupart de ces roches volcaniques de composition globale intermédiaire, qui est justement l'endroit où se concentre l'or, est rhyolitique. C'est notamment le cas de la matrice de la ponce dacitique émise du Mont Pinatubo en 1991, étudiée aux chapitres précédents. Borisova et al. (2006) ont analysé la composition de cette matrice vitreuse afin

d'observer le comportement de Au lors de l'évolution du magma, la composition de la dacite étant prise comme celle du magma avant son évolution suite à sa cristallisation. Nous souhaitons ici reprendre à l'aide d'une approche expérimentale systématique cette question du comportement de l'or lors de la différenciation magmatique.

Les roches plus basiques, en revanche, telles que des andésites basaltiques, montrant une signature adakitique sont très rares et leur caractère adakitique, souvent très discret, est généralement dû à un phénomène marginal autre que la fusion partielle de la croûte océanique plongeante ou de la base de la croûte inférieure de l'arc volcanique.

D'autre part, les quelques études consacrées à la solubilité de l'or dans des liquides silicatés en conditions magmatiques se sont focalisées, notamment pour des raisons techniques, sur des magmas basiques en conditions anhydres (e.g., Jugo et al., 2005), tandis que les travaux expérimentaux effectués sur des matériaux acides ont été réalisés en conditions hydrothermales (e.g., Simon et al., 2005). Or la plupart des études de systèmes hydrothermaux fossiles ou géothermaux actuels indiquent que des magmas intermédiaires à felsiques sont associés aux dépôts des minerais.

Pour répondre à cette apparente contradiction entre observations de terrain et domaines d'expérimentations, on a décidé de tester la solubilité de l'or dans des liquides de composition rhyolitique, en conditions magmatiques. Ceci devrait permettre de comparer pour la première fois la façon dont l'or est incorporé dans des magmas calco-alcalins intermédiaires et acides, dans les mêmes conditions de pression, de température et de  $fO_2$ . En outre, cette approche est encouragée par le fait que des travaux récents ont été menés sur la solubilité du soufre dans des liquides rhyolitiques (e.g., Clemente et al., 2004). Le pendant naturel et légitime est donc de poursuivre les recherches dans cette voie, sur des matériaux similaires et pour des éléments chalcophiles tels que l'or ; la présence de soufre dans le système doit donc également être testée, de la même façon qu'au chapitre IV, pour évaluer son influence sur l'incorporation de Au dans un liquide rhyolitique.

## **V-2) Stratégie expérimentale.**

### V-2-a) Choix du matériel de départ.

Le but de ce chapitre étant d'établir une comparaison de la solubilité de l'or entre magmas calco-alcalins de composition intermédiaire (andésites, dacites) et magmas calco-alcalins rhyolitiques, nous avons choisi un échantillon très étudié dans la littérature,

notamment au sujet de la solubilité du soufre et des volatils, qui se trouve être la matrice vitreuse de la ponce andésitique émise lors d'une éruption plinienne de la Montagne Pelée, Martinique (Martel et al., 1998). Westercamp et Traineau (1983) ont proposé un âge de  $650 \pm 20$  ans B.P. pour cette roche, notée P1 dans la littérature. Les travaux menés sur la matrice de cette ponce (e.g., Clemente et al., 2004) devraient nous permettre en particulier de calibrer la  $fS_2$  de nos expériences, et de comparer nos données de solubilité de soufre avec celles déjà publiées. La composition chimique globale de la roche totale est andésitique, mais après avoir retiré les phénocristaux (principalement plagioclases, orthopyroxènes et titanomagnétite, clinopyroxènes mineurs), la matrice (notée PM dans ce chapitre) est de composition rhyolitique (Tableau 1). En outre, cette roche est d'affinité calco-alkaline typique, et ne montre en aucun cas un quelconque caractère adakitique, comme il semble que ce soit d'ailleurs la règle dans toutes les Antilles. On précise que cet échantillon n'a été utilisé qu'à titre de témoin dans nos expérimentations.

Le second matériel d'étude sélectionné est une adakite des Philippines (PH03-04), de façon à rester cohérent avec les roches des chapitres précédents. Il s'agit d'une lave rhyolitique à texture aphanéritique porphyrique ; moins de 5 % de micro-phénocristaux (plagioclase, quartz, clinopyroxènes, magnétite) sont présents dans la matrice vitreuse. Cette roche a été échantillonnée sur le "plug" (= dôme) Manggahan, dans la zone de Subic (au sud du Mont Pinatubo), qui fait partie de la Western Volcanic Chain (WVC) ; celle-ci constitue l'arc principal du magmatisme Cénozoïque de Luzon Central (voir Chapitre II), par opposition à l'Eastern Volcanic Chain (EVC) correspondant à l'arrière-arc, relativement à la fosse de Manille. L'âge de PH03-04 n'a cependant pas été déterminé. Le rapport Sr/Y de cette lave ( $\sim 280$ ) est parmi les plus forts mesurés dans les roches magmatiques de tout l'archipel des Philippines ; elle possède donc une très forte affinité adakitique, et peut-être considérée comme une adakite "vraie" selon la définition de Jégo et al. (2005), au même titre que l'échantillon Bal2 des chapitres précédents. Cette roche a été choisie d'une part pour sa composition rhyolitique (Tableau 1), et d'autre part pour son caractère fortement adakitique, ce qui permet de la comparer directement à Bal 2 selon ce critère. En outre il était préférable, en terme de cohérence régionale vis-à-vis des trois échantillons précédents, de considérer une roche provenant du centre ou du nord de l'île de Luzon. Le choix final s'est donc révélé très restreint car les rhyolites à affinité adakitique sont d'une manière générale très peu communes, aussi bien aux Philippines que dans tous les arcs circum-Pacifique.

On peut noter la différence importante de teneur naturelle en or entre les deux échantillons (Tableau 1). Le verre matriciel de la ponce plinienne de la montagne Pelée

contient moins d'or que la limite de détection de l'ICP-MS à ablation laser, pourtant très basse (environ 13 ppb) ; en revanche, la lave des Philippines montre une forte teneur en or (287 ppb), plus élevée de 50 ppb que celles des verres sans soufre les plus riches en or de l'expérience la plus oxydante (n° 10) du chapitre III, et presque aussi forte que celles des verres avec soufre ajouté de l'expérience très oxydante (n° 9) du chapitre IV. Aucun gisement aurifère n'est pourtant connu à proximité immédiate de ce dôme.

Echantillon	PH03-04	PM
<b>Ile</b>	Central Luzon (Phil.)	Martinique (Ant.)
<b>Lieu</b>	Plug Manggahan	Mont Pelée
<b>Type</b>	Rhyolite	Matrice rhyolitique
<b>Majeurs (pds%)</b>		
SiO <sub>2</sub>	71,62	75,65
FeO	1,42	2,33
Na <sub>2</sub> O	4,21	3,03
K <sub>2</sub> O	1,33	2,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,69	13,60
MnO	0,03	0,14
MgO	0,65	0,47
CaO	2,98	2,44
TiO <sub>2</sub>	0,07	0,30
Total	100,00	100,00
<b>Au ppb (<math>\pm\sigma</math>)</b>	287 (30)	< LOD (~ 13 ppb)

**Tableau 1 : Composition chimique en éléments majeurs et en or des deux roches de départ. Les mesures des éléments majeurs ont été effectuées à la microsonde électronique sur des verres standards anhydres obtenus par double fusion des poudres des échantillons naturels (pour une analyse directe du verre naturel de PM, se référer à la matrice de P1 dans Martel et al., 1998). Les teneurs en or ont été obtenues par ablation laser sur les mêmes verres standards et analyse par ICP-MS. LOD : limite de détection de la teneur en or du verre.**

#### V-2-b) Conditions de pression et température.

Dans une optique de cohérence par rapport aux chapitres antérieurs, et de façon à faciliter les comparaisons, il est important de ne pas multiplier les paramètres expérimentaux en jeu, et ce d'autant plus qu'ils sont susceptibles d'affecter la solubilité des métaux. C'est pourquoi les mêmes valeurs de pression et de température que celles des 11 expériences précédentes, à savoir 1000°C et 4000bar, ont été conservées.

Les raisons pour lesquelles ces valeurs ont été initialement choisies sont développées dans le § III-3-c du chapitre III.

### V-2-c) Paramètres chimiques.

Pour les mêmes raisons que celles développées dans le § III-3-d du chapitre III, l'état d'oxydation et l'état d'hydratation des verres expérimentaux sont deux paramètres-clé à considérer dans l'étude de la solubilité de l'or, en plus de l'effet du soufre. Les variations de fugacité d'oxygène, comme on a pu le vérifier dans les deux chapitres antérieurs, ont une influence directe sur la solubilité des métaux dans les liquides silicatés (Borisov et Palme, 1996 ; Gaillard et al., 2001). D'autre part il est nécessaire d'effectuer des expériences dans des conditions aussi géologiquement réalistes que possible, c'est-à-dire en conditions hydratées.

Selon ces considérations, une série de trois expériences a été menée dans ce chapitre, chaque expérience correspondant à un domaine de fugacité d'oxygène particulier de façon à reproduire des conditions réductrices ( $\sim$  NNO-1), moyennement oxydantes ( $\sim$  NNO+1), et fortement oxydantes ( $\sim$  NNO+3). Chaque expérience a consisté à porter la rhyolite PH03-04 à la pression et à la température souhaitées, en ajoutant ou non 1 pds% de soufre élémentaire à la poudre silicatée. En outre, dans chaque cas (i.e., avec et sans soufre), on a varié la quantité d'eau ajoutée de manière à obtenir deux taux d'hydratation différents, dont un à saturation. Les données avec ou sans soufre présentées dans ce chapitre sont ainsi directement comparables à celles sans soufre du chapitre III et à celles avec soufre du chapitre IV, pour une gamme de  $fO_2$  donnée ou une activité d'eau  $aH_2O$  similaire ; le seul paramètre déterminant devient alors la composition chimique.

Dans une perspective de comparaison de nos données de  $fS_2$  et de solubilité en soufre avec celles de la littérature, l'échantillon PM a, de la même façon, été porté en pression et en température dans chacun des trois domaines de  $fO_2$  décrits ci-dessus ; un seul taux d'hydratation (à saturation) a été reproduit à chaque fois, avec 1 pds% de soufre élémentaire ajouté.

### **V-3) Méthodologie expérimentale et analytique. Traitement des données.**

Les méthodologies expérimentales et analytiques, ainsi que le traitement analytique des données, sont rigoureusement identiques à ceux décrits dans le chapitre III.

## V-4) Résultats.

Les teneurs des espèces X dans les verres expérimentaux (en pds% pour l'eau, en ppm pour le soufre, en ppb pour l'or) seront notées [X] ci-dessous. Les principales données expérimentales des charges avec ou sans soufre élémentaire ajouté ( $[H_2O]$ , [S], [Au],  $aH_2O$ ,  $fH_2O$ ,  $fO_2$ ,  $fS_2$ ,  $fSO_2$ ,  $fH_2S$ ,  $\Delta FeO$ , nature des phases à l'équilibre et cristallinité) sont résumées dans le Tableau 2.

Expérience 12 : $P = 4060\text{bar}$ , $T = 1000^\circ\text{C}$ , $fH_2 = 1,11\text{bar}$ , $XNi = 0,117$ , $t = 145\text{h}$													
Charge	$H_2O$ pds % ( $\pm 2\sigma$ )	S ppm ( $\pm 2\sigma$ )	Au ppb ( $\pm 2\sigma$ )	$aH_2O$	$fH_2O$	$logfO_2$	$\Delta NNO$	$logfS_2$	$\Delta FFS$	$logfSO_2$	$logfH_2S$	$\Delta FeO$ %	Phases pds%
<b>Composition Pelée Matrix</b>													
C1L	8,94 (0,26)	1461 (138)	194 (130)	1	3,63	-7,34	2,91	1,09	7,56	4,31	1,69	+4,9	Gl (97); Anhd (3); Au-nuggets; Vap
<b>Composition PH03-04</b>													
C4L	9,43 (0,14)	-	189 (66)	1	3,66	-7,34	2,91	-	-	-	-	-10,0	Gl (100); Vap
C5L	7,71 (0,20)	-	234 (66)	0,92	3,54	-7,42	2,84	-	-	-	-	-4,5	Gl (100); Au-nuggets; Vap
C6L	8,13 (0,28)	2759 (234)	183 (56)	0,99	3,57	-7,35	2,90	3,72	10,19	5,62	2,95	-14,2	Gl (95); Anhd (5); Au-nuggets; Vap
C7L	6,20 (0,18)	2520 (178)	234 (48)	0,76	3,40	-7,58	2,67	4,59	11,06	5,82	3,33	-6,6	Gl (95); Anhd (5); Au-nuggets; Vap
Expérience 14 : $P = 4080\text{bar}$ , $T = 1000^\circ\text{C}$ , $fH_2 = 9,45\text{bar}$ , $XNi = 0,395$ , $t = 161\text{h}$													
Charge	$H_2O$ pds % ( $\pm 2\sigma$ )	S ppm ( $\pm 2\sigma$ )	Au ppb ( $\pm 2\sigma$ )	$aH_2O$	$fH_2O$	$logfO_2$	$\Delta NNO$	$logfS_2$	$\Delta FFS$	$logfSO_2$	$logfH_2S$	$\Delta FeO$ %	Phases pds%
<b>Composition Pelée Matrix</b>													
C1M	9,03 (0,28)	332 (166)	936 (58)	1	3,63	-9,20	1,05	0,43	6,90	2,12	2,29	+0,4	Gl (100); Vap
<b>Composition PH03-04</b>													
C4M	9,43 (0,32)	-	64 (24)	1	3,66	-9,20	1,05	-	-	-	-	-5,7	Gl (100); Vap
C5M	7,90 (0,70)	-	68 (16)	0,95	3,55	-9,25	1,01	-	-	-	-	-6,5	Gl (100); Au-nuggets; Vap
C6M	8,99 (0,56)	144 (256)	179 (36)	1	3,63	-9,20	1,05	-1,15	5,32	1,33	1,50	-13,5	Gl (100); Vap
C7M	7,36 (0,36)	150 (192)	58 (34)	0,88	3,51	-9,31	0,94	-0,51	5,95	1,54	1,75	-14,5	Gl (100); Au-nuggets; Vap
Expérience 13 : $P = 4050\text{bar}$ , $T = 1000^\circ\text{C}$ , $fH_2 = 149,57\text{bar}$ , $XCo = 0,657$ , $t = 144\text{h}$													
Charge	$H_2O$ pds % ( $\pm 2\sigma$ )	S ppm ( $\pm 2\sigma$ )	Au ppb ( $\pm 2\sigma$ )	$aH_2O$	$fH_2O$	$logfO_2$	$\Delta NNO$	$logfS_2$	$\Delta FFS$	$logfSO_2$	$logfH_2S$	$\Delta FeO$ %	Phases pds%
<b>Composition Pelée Matrix</b>													
C1N	8,60 (0,30)	620 (144)	1312 (620)	1	3,60	-11,61	-1,35	2,02	8,49	0,52	4,25	0,0	Gl (98); Pyrrh (2); Vap
<b>Composition PH03-04</b>													
C4N	9,12 (0,10)	-	42 (8)	1	3,64	-11,61	-1,35	-	-	-	-	-37,4	Gl (100); Vap
C5N	7,86 (0,12)	-	26 (12)	0,95	3,55	-11,65	-1,40	-	-	-	-	-41,0	Gl (100); Vap
C6N	8,28 (0,26)	768 (142)	1283 (626)	1	3,58	-11,61	-1,35	2,34	8,81	0,68	4,39	0,0	Gl (99); Pyrrh (1); Vap
C7N	7,65 (0,40)	768 (106)	1361 (366)	0,92	3,53	-11,68	-1,43	2,32	8,79	0,67	4,33	0,0	Gl (99); Pyrrh (1); Vap

**Tableau 2 : Données expérimentales pour les expérimentations sur les compositions rhyolitiques PM et PH03-04, avec et sans soufre élémentaire ajouté (expériences 12, 13 et 14).  $XNi$  et  $XCo$  représentent les proportions moyennes respectives de nickel et de cobalt de l'alliage dans les sensors de chaque expérience.  $t$  correspond à la durée de chaque expérience en heures. Les teneurs en eau, en soufre et en or, ainsi que  $fS_2$ ,  $fH_2S$  et  $fSO_2$ , sont celles du verre expérimental correspondant à la charge considérée, mais les valeurs de  $aH_2O$ ,  $fH_2O$  et  $fO_2$  concernent l'ensemble de la charge. Les  $log(fS_2)$  de l'expérience 13 ont été calculés d'après Froese et Gunter (1976) ; ceux des expériences 12 et 14 ont été estimés d'après une régression polynomiale empirique (Clemente et al., 2004 ; Scaillet et Pichavant, 2005). La valeur de  $fH_2$  se rapporte à l'expérience dans son ensemble ;  $fH_2$  a été calculée selon les calibrations développées par Taylor et al. (1992). Les incertitudes sont présentées comme le double de l'écart-type ( $\pm 2\sigma$ ) des mesures répétées dans chaque verre.  $\Delta NNO$  : écart du  $logfO_2$  par rapport au tampon Nickel-Nickel Oxyde à la même température et pour la même pression.  $\Delta FFS$  : écart du  $logfS_2$  par rapport au tampon Fer métal-Pyrrhotite à la même température et pour la même pression.  $\Delta FeO$  : bilan massique de la teneur en fer après expérience ( $= 100 * ([FeO]_{\text{verre} + \text{cristaux}} - [FeO]_{\text{verre de départ}}) / [FeO]_{\text{verre de départ}}$ ). *Gl* : verre ; *Pyrrh* : pyrrhotite ; *Anhd* : anhydrite ; *Au-nuggets* : "billes" d'or ; *Vap* : phase vapeur à l'équilibre. Pour certaines charges de l'expérience 14, les concentrations en soufre, donc aussi les  $fS_2$ ,  $\Delta FFS$ ,  $fH_2S$  et  $fSO_2$ , sont entachées d'une incertitude plus forte que les teneurs elles-mêmes du fait qu'elles sont très proches de la limite de détection du soufre à la microsonde électronique.**

Trois groupes d'expérimentations sont ici présentés. Le premier d'entre eux (nommé "Expérience 12" dans le tableau) correspond à des expériences menées sur les deux

compositions de départ PM et PH03-04, sous une atmosphère très oxydante ( $\Delta\text{NNO} = +2.9$  ; pas d'ajout de  $\text{H}_2$  à froid). Elle comprend une seule charge PM, avec 1 pds% de soufre élémentaire ajouté au départ et à saturation en eau ( $a\text{H}_2\text{O} = 1$ ), et quatre charges PH03-04 dont deux sans soufre et deux avec 1 pds% de soufre élémentaire ajouté au départ. Dans chacun de ces couples de charges, une quantité d'eau variable a été ajoutée afin d'obtenir deux états d'hydratation différents ; cette volonté de départ a été globalement atteinte même si, comme on le verra plus loin, aucune charge n'est très loin de la saturation. Les deux groupes suivants (Expériences 14 et 13) reproduisent exactement l'organisation du premier groupe mais en conditions moyennement oxydante ( $\Delta\text{NNO} = +1$  ; 2 bars de  $\text{H}_2$  ajoutés à froid) et réductrice ( $\Delta\text{NNO} = -1.35$  ; 16 bars de  $\text{H}_2$  ajoutés à froid), respectivement.

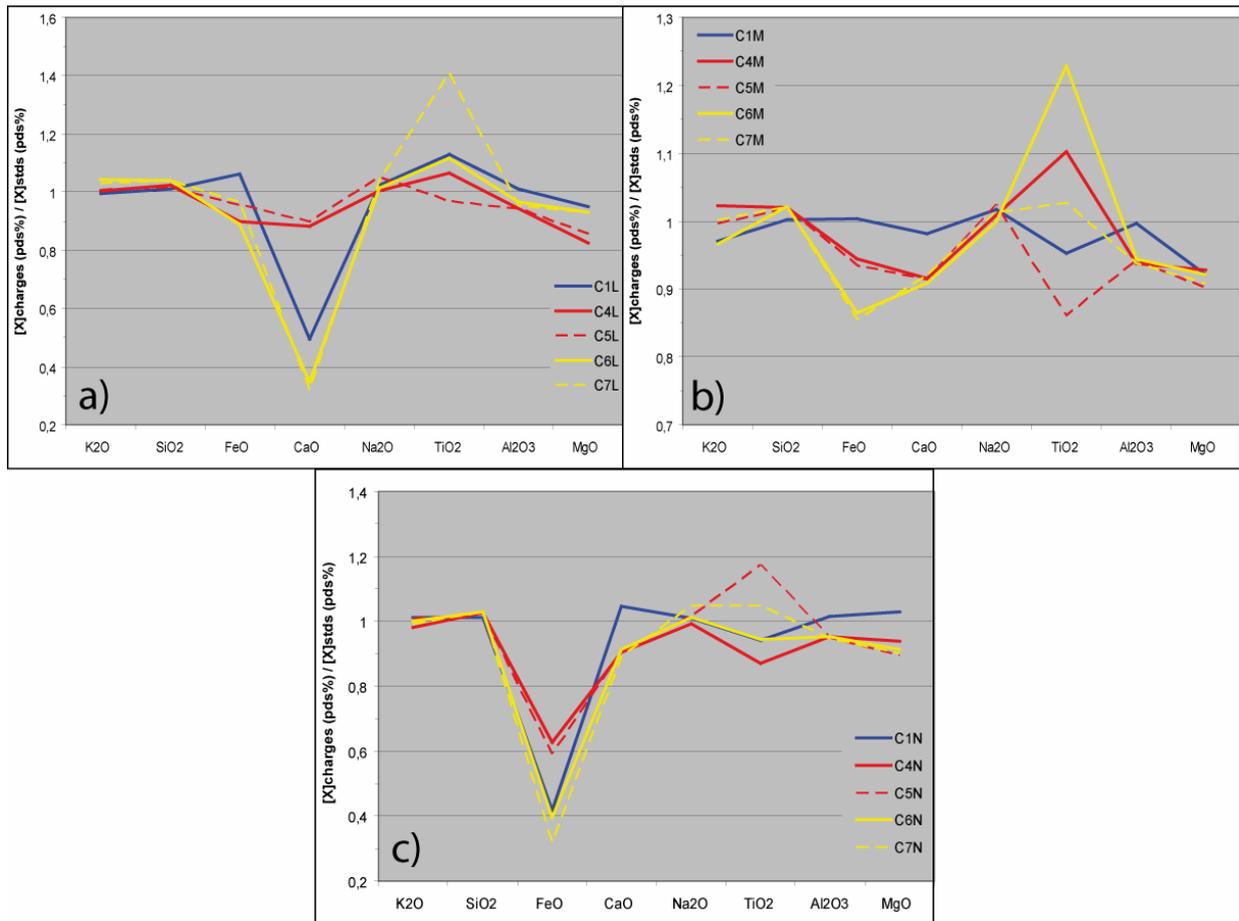
#### V-4-a) Produits expérimentaux.

Les produits de ces trois expériences, avec soufre ajouté ou non, sont constitués très majoritairement de verre silicaté trempé, associé dans certains cas à une très faible proportion (moins de 5 pds%) de phases cristallisées sulfurées (pyrrhotite) ou sulfatées (anhydrite), et métalliques immiscibles (billes d'or) ; on note qu'aucune phase silicatée n'est présente à l'équilibre. Cette cristallinité très réduite est l'expression de conditions proches du liquidus pour les compositions étudiées. Les analyses des verres résiduels, normalisées à 100 pds% (i.e., sans eau ni soufre) et corrigées de la perte du sodium, sont reportées en Tableau 3. Elles apparaissent très comparables aux compositions de départ (voir Figure 1).

Charge n points analysés	C1L 11	C4L 10	C5L 11	C6L 10	C7L 12
<b>K2O</b> pds% ( $\pm 2\sigma$ )	1,92 (0,11)	1,25 (0,12)	1,25 (0,20)	1,30 (0,16)	1,28 (0,11)
<b>SiO2</b>	76,94 (1,36)	72,61 (1,35)	72,23 (1,21)	73,77 (0,69)	73,80 (1,16)
<b>FeO</b>	2,40 (0,36)	1,39 (0,30)	1,48 (0,29)	1,38 (0,34)	1,50 (0,39)
<b>CaO</b>	1,20 (0,18)	2,74 (0,18)	2,78 (0,23)	1,08 (0,08)	0,99 (0,12)
<b>Na2O</b>	3,53 (0,19)	4,80 (0,17)	5,03 (0,25)	4,84 (0,18)	4,96 (0,18)
<b>TiO2</b>	0,32 (0,11)	0,09 (0,11)	0,09 (0,11)	0,10 (0,10)	0,12 (0,10)
<b>Al2O3</b>	13,09 (0,39)	16,48 (0,37)	16,50 (0,41)	16,87 (0,26)	16,66 (0,52)
<b>MnO</b>	0,16 (0,11)	0,06 (0,13)	0,06 (0,12)	0,02 (0,06)	0,05 (0,09)
<b>Cr2O3</b>	0,02 (0,05)	0,02 (0,05)	0,01 (0,05)	0,02 (0,08)	0,01 (0,05)
<b>MgO</b>	0,44 (0,08)	0,55 (0,35)	0,57 (0,08)	0,62 (0,10)	0,62 (0,09)
<b>Total (hydraté)</b>	88,06 (1,63)	87,76 (1,92)	89,43 (1,65)	88,53 (1,12)	90,85 (0,89)
Charge n points analysés	C1M 13	C4M 11	C5M 11	C6M 11	C7M 11
<b>K2O</b> pds% ( $\pm 2\sigma$ )	1,86 (0,11)	1,25 (0,14)	1,21 (0,11)	1,18 (0,10)	1,22 (0,12)
<b>SiO2</b>	76,01 (0,84)	72,84 (1,36)	72,76 (0,89)	72,95 (1,94)	72,92 (0,62)
<b>FeO</b>	2,40 (0,23)	1,46 (0,30)	1,44 (0,42)	1,33 (0,29)	1,32 (0,28)
<b>CaO</b>	2,49 (0,14)	2,85 (0,21)	2,85 (0,23)	2,83 (0,22)	2,86 (0,23)
<b>Na2O</b>	3,57 (0,18)	4,65 (0,39)	4,72 (0,15)	4,61 (0,27)	4,67 (0,23)
<b>TiO2</b>	0,29 (0,19)	0,10 (0,09)	0,07 (0,13)	0,11 (0,09)	0,09 (0,10)
<b>Al2O3</b>	12,80 (0,31)	16,23 (0,48)	16,30 (0,38)	16,33 (0,39)	16,23 (0,43)
<b>MnO</b>	0,16 (0,13)	0,02 (0,08)	0,05 (0,10)	0,06 (0,12)	0,09 (0,10)
<b>MgO</b>	0,41 (0,09)	0,61 (0,10)	0,59 (0,10)	0,60 (0,10)	0,60 (0,08)
<b>Total (hydraté)</b>	90,02 (1,21)	89,53 (1,81)	91,09 (1,56)	89,90 (2,76)	91,09 (0,66)
Charge n points analysés	C1N 11	C4N 12	C5N 11	C6N 12	C7N 12
<b>K2O</b> pds% ( $\pm 2\sigma$ )	1,96 (0,12)	1,22 (0,15)	1,26 (0,11)	1,24 (0,18)	1,23 (0,13)
<b>SiO2</b>	77,02 (1,27)	72,80 (1,09)	72,76 (0,99)	73,04 (1,22)	73,11 (0,83)
<b>FeO</b>	0,95 (0,25)	0,97 (0,23)	0,91 (0,40)	0,61 (0,21)	0,49 (0,23)
<b>CaO</b>	2,53 (0,28)	2,80 (0,20)	2,81 (0,31)	2,83 (0,16)	2,76 (0,19)
<b>Na2O</b>	3,47 (0,22)	4,74 (0,27)	4,84 (0,12)	4,84 (0,24)	5,02 (0,19)
<b>TiO2</b>	0,26 (0,19)	0,08 (0,10)	0,10 (0,08)	0,08 (0,07)	0,09 (0,09)
<b>Al2O3</b>	13,16 (0,43)	16,65 (0,42)	16,63 (0,38)	16,67 (0,45)	16,59 (0,40)
<b>MnO</b>	0,16 (0,16)	0,07 (0,09)	0,06 (0,10)	0,05 (0,12)	0,06 (0,14)
<b>Cr2O3</b>	0,01 (0,04)	0,04 (0,10)	0,02 (0,09)	0,02 (0,07)	0,04 (0,12)
<b>MgO</b>	0,47 (0,10)	0,63 (0,11)	0,60 (0,09)	0,61 (0,07)	0,60 (0,10)
<b>Total (hydraté)</b>	88,31 (1,58)	88,36 (1,53)	88,88 (1,25)	88,85 (1,66)	89,37 (0,78)

Tableau 3 : Compositions moyennes en éléments majeurs des verres résiduels expérimentaux avec ou sans soufre élémentaire ajouté, normalisées à 100 pds% (i.e., anhydres et sans soufre) et corrigées de la perte en sodium. Les totaux ne sont pas normalisés et se rapportent donc aux verres hydratés. Le double de l'écart-type ( $\pm 2\sigma$ ) est indiqué entre parenthèses.

Sur la Figure 1, qui compare les concentrations en éléments majeurs des verres de départ et des charges expérimentales, on a volontairement omis de représenter le manganèse et le chrome, les évolutions de leurs teneurs respectives ne pouvant être considérées comme significatives du fait des incertitudes de mesures trop importantes sur ces deux éléments. Des anomalies, certaines négatives et d'autres positives, sont caractéristiques du fractionnement de certaines phases minérales. Ainsi, en Figure 1a (expérience 12), on peut observer des appauvrissements marqués en calcium, témoignant du fractionnement important d'anhydrite dans les charges C1L, C6L et C7L (voir Tableau 2). Les  $\Delta\text{FeO}$  des charges de cette expérience sont assez élevés en valeur absolue (Tableau 2), or ils ne semblent pas se refléter sur la Figure 1a du fait de l'échelle ; ceci donne d'autant plus d'importance aux appauvrissements en calcium, qui atteignent environ 65% pour C7L. Les anomalies négatives en fer relevées sur la Figure 1b (expérience 14) et la Figure 1c (expérience 13) sont représentatives, selon les cas, du fractionnement de pyrrhotite (charges C1N, C6N et C7N) et/ou d'un déplacement du fer du liquide silicaté vers la capsule d'or (en conditions plutôt réductrices - charges C4N et C5N) et vers les billes d'or, très sidérophiles (charges C5M et C7M). Il est également possible, pour expliquer par exemple l'anomalie de la charge C6M, que des pyrrhotites aient pu cristalliser sous une  $f\text{O}_2$  de  $\text{NNO}+1$ , mais que leur taille soit trop faible pour être détectées, même au MEB. Les  $\Delta\text{FeO}$  des charges de ces deux expériences (Tableau 2) sont cohérents avec l'amplitude des anomalies ; seules les charges C1N, C6N et C7N montrent un bilan de masse nul du fait de la considération de la pyrrhotite dans les calculs. Les anomalies en titane, aussi bien positives que négatives, présentes sur les trois graphes ne sont pas réellement explicables par un fractionnement minéral ; étant donné les faibles teneurs mesurées pour cet élément, les incertitudes analytiques sont importantes et ces pics "artefacts" ne seraient que la conséquence, par le jeu des normalisations à 100 pds%, des anomalies observées pour d'autres éléments.



**Figure 1 : Comparaison des compositions chimiques des verres expérimentaux avec celles des verres de départ correspondants (PM ou PH03-04). Pour chaque oxyde majeur, la concentration (en pds%) dans le verre expérimental est normalisée à celle dans le verre de départ. Une ordonnée de valeur 1 signifie que la composition est identique avant et après expérience. a) expérience 12 ; b) expérience 14 ; c) expérience 13. Voir le texte pour les explications.**

On constate en Tableau 2 que les charges sans soufre ajouté ne contiennent jamais de phases cristallisées (la température de fusion de l'or étant de 1060°C à pression ambiante, les éventuelles billes d'or, constituées non pas d'or pur mais de mélanges – voir § IV-4-a – pourraient être à l'état liquide immiscible dans le liquide silicaté dans les conditions de l'expérience) ; l'absence de soufre dans le système est la raison du non-fractionnement de sulfures ou de sulfates dans ces charges, et les conditions T-H<sub>2</sub>O au-dessus du liquidus expliquent l'absence de phases silicatées dans les trois groupes d'expériences.

Les pyrrhotites sont logiquement trouvées dans l'expérience réduite (13), et l'anhydrite dans celle très oxydante (12). L'absence de pyrrhotites clairement exprimées dans les charges soufrées de l'expérience moyennement oxydante (14) est certainement liée à la solubilité très basse du soufre dans ces charges et à aux faibles fS<sub>2</sub> associées. En outre, on ne trouve pas de magnétite associée à l'anhydrite, comme c'était le cas dans la majorité des

charges des expériences très oxydantes du chapitre précédent ; ceci est probablement dû à l'activité plus basse du fer dans une composition rhyolitique par rapport à une composition de liquide silicaté plus intermédiaire, ainsi qu'à des fugacités de soufre trop élevées pour atteindre l'équilibre anhydrite-magnétite. La conséquence est qu'on n'a pas été en mesure de calculer la  $fS_2$  des charges de l'expérience 12 selon la méthode décrite au chapitre III, à partir de la composition des magnétites et du verre silicaté dans les charges où sulfates et oxydes sont associés. A titre d'information, et par curiosité, on a tout de même calculé les  $fS_2$  minimum de ces charges en supposant que de la magnétite y était présente à l'équilibre ; pour cela, il a fallu extrapoler une composition fictive pour ces magnétites, ce qui constitue dès le départ un facteur limitant à la validité de ces estimations. On a donc décidé de considérer la même gamme de valeurs d'activité de  $Fe_3O_4$  dans la magnétite - de 0.54 à 0.74 environ - que celle observée dans les expériences très oxydantes 4 et 9. Cela conduit aux valeurs de  $\log fS_2$  minimales suivantes : entre -1.34 et -1.52 pour C1L, entre -1.77 et -1.95 pour C6L, et entre -1.05 et -1.23 pour C7L. L'anhydrite étant présente à l'équilibre dans ces charges, toutes les  $fS_2$  supérieures à ces valeurs sont théoriquement possibles, aux  $fO_2$  correspondantes.

En revanche, les trois charges soufrées de l'expérience 13 contiennent des pyrrhotites de taille suffisante pour être analysées correctement et permettre ainsi d'en déduire la  $fS_2$  selon la méthode de Froese et Gunter (1976), également décrite au chapitre III. Les analyses moyennes des sulfures de fer contenus dans ces trois charges sont compilées dans le Tableau 4, avec les  $fS_2$  correspondantes.

Il n'y a pas eu d'autre choix, par contre, pour déterminer les  $fS_2$  des charges des expériences 12 et 14, que de les estimer à partir de la régression polynomiale empirique développée par Scaillet et Pichavant (2005) à partir d'un jeu conséquent de données expérimentales de solubilité du soufre dans des liquides silicatés de compositions très variables (basaltiques à rhyolitiques), incluant notamment la base de données de Clemente et al. (2004) relative aux expériences effectuées sur l'échantillon PM à 2 Kbar.

	<b>C1N</b>	<b>C6N</b>	<b>C7N</b>
<b>n analyses</b>	4	4	4
<b>Fe pds% (<math>\pm\sigma</math>)</b>	58,55 (0,77)	58,34 (0,28)	58,26 (0,46)
<b>S</b>	39,94 (0,17)	40,36 (0,22)	40,27 (0,68)
<b>O</b>	0,56 (0,32)	0,48 (0,33)	0,39 (0,28)
<b>Total</b>	99,05 (0,65)	99,18 (0,74)	98,92 (0,62)
<b>NFeS</b>	0,914	0,907	0,907
<b>XFeS</b>	0,842	0,830	0,831
<b>Log fS<sub>2</sub></b>	2,02	2,34	2,32
<b>Log fS<sub>2</sub> (Scaillet et Pichavant, 2005)</b>	1,03	1,03	1,08

**Tableau 4 : Compositions moyennes des sulfures de fer expérimentaux (pyrrhotites) des charges avec soufre élémentaire ajouté de l'expérience 13. L'écart-type ( $\pm\sigma$ ) est indiqué entre parenthèses. Les fractions molaires de FeS des pyrrhotites dans les systèmes FeS-S<sub>2</sub> et FeS-S, respectivement N<sub>FeS</sub> et X<sub>FeS</sub> sont précisées., ainsi que la valeur de la fugacité de soufre fS<sub>2</sub> calculée à partir de X<sub>FeS</sub> (d'après Froese et Gunter, 1976). Les valeurs de fS<sub>2</sub> calculées selon la régression de Scaillet et Pichavant (2005) sont mentionnées à titre de comparaison.**

Les log(fS<sub>2</sub>) calculés à partir de la composition des pyrrhotites des charges de l'expérience 13 oscillent donc entre 2 et 2.3, pour une fO<sub>2</sub> de NNO-1.35 et une teneur en soufre comprise entre 620 et 770 ppm, à 1000°C et 4 Kbar. A titre de comparaison, les valeurs de log(fS<sub>2</sub>) estimées par Scaillet et Pichavant (2005) dans les mêmes conditions de température, de pression, de fO<sub>2</sub> et de teneurs en soufre, sont d'environ 1, soit au moins un ordre de grandeur plus faibles (voir Tableau 4).

On peut noter que les charges C6M et C7M présentent des teneurs en soufre très basses, proches de la limite de détection du soufre à la microsonde électronique (~ 100-150 ppm) ; c'est pourquoi les incertitudes sont élevées comparativement à la teneur elle-même.

Dans le Tableau 2, une phase vapeur à l'équilibre est systématiquement mentionnée pour chaque charge. En effet, comme on l'a expliqué au chapitre précédent, on suppose que l'addition d'une espèce volatile telle que le soufre, dont la solubilité dans le liquide silicaté est inférieure à celle de l'eau, favorise et provoque la formation d'une phase vapeur, même si le liquide associé n'est pas saturé en eau (aH<sub>2</sub>O<1). La présence d'une phase vapeur induit un partage de toutes les espèces chimiques présentes entre les phases liquide et gaz, y compris l'or et le soufre (sous forme S<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S et SO<sub>2</sub>).

#### V-4-b) Teneur en eau des verres – Activité d'eau.

Les teneurs en eau des verres expérimentaux de ce chapitre s'échelonnent de 6.20 à 9.43 pds% ; ce sont des teneurs élevées qui témoignent bien de la volonté de départ d'obtenir des verres proches de la saturation en eau, voire saturés. Or, plus de la moitié des charges de ce chapitre (8 sur 15) sont saturées en eau (i.e.,  $a_{H_2O} = 1$ ), et seules deux charges présentent une activité d'eau inférieure à 0.9 (voir Tableau 2). On rappelle que l'activité d'eau est une grandeur thermodynamique calculée, et que le calcul peut conduire à une valeur d'activité supérieure à l'unité, alors qu'elle n'a thermodynamiquement parlant de sens qu'entre 0 et 1. Donc quand les calculs ont donné une activité d'eau supérieure à l'unité, c'est-à-dire en cas de saturation en eau, une  $a_{H_2O}$  de 1 a été notée dans les tableaux de données. En outre, on a précisé dans le paragraphe précédent qu'une phase vapeur est présente à l'équilibre dans chaque charge, indépendamment de la valeur de  $a_{H_2O}$ , de par la présence de soufre dans le système ; on rappelle que cette phase vapeur contient nécessairement de l'or du fait du partage de tous les éléments chimiques présents dans le système entre les phases liquide et vapeur.

Les expériences ont été menées pendant un temps suffisamment long (autour d'une centaine d'heures) pour permettre une homogénéisation de l'eau au sein du liquide silicaté. Selon l'équation de diffusivité de l'eau dans les liquides de composition haplogranitique de Nowak et Behrens (1997), un fragment de verre silicaté d'une épaisseur de 1mm est hydraté à 4 pds% d'eau, dans des conditions expérimentales de 4 Kbar et 1000°C, en un peu plus de 13 heures. Or, nous avons utilisé de la poudre de verre silicaté dont les grains ont un diamètre moyen d'environ 50µm, et comme on l'a vu les teneurs en eau de nos charges sont toutes très supérieures à 4 pds%. Ainsi, puisque la vitesse d'hydratation est inversement proportionnelle à l'épaisseur de verre et directement corrélée à la teneur en eau (Nowak et Behrens, 1997 ; Okumura et Nakashima, 2006), on peut considérer que l'hydratation de nos charges dans les conditions expérimentales a été quasiment instantanée.

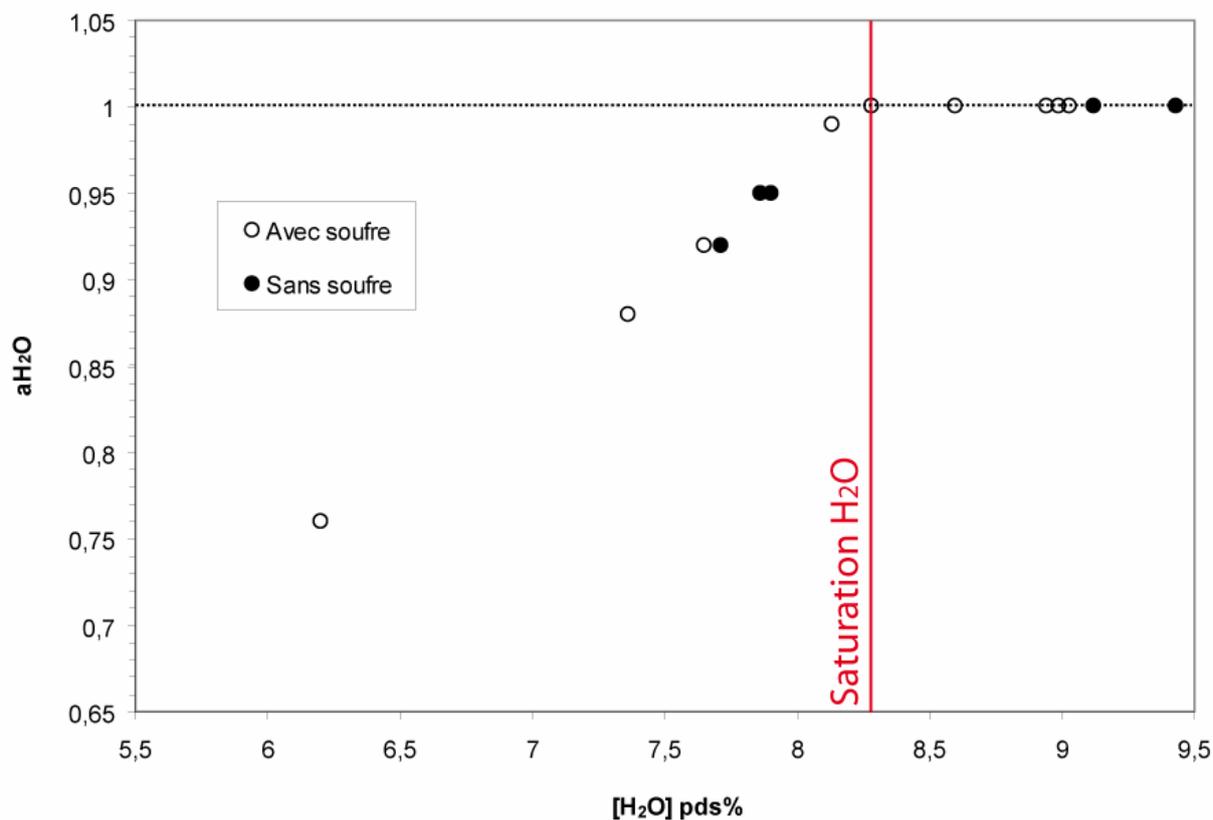


Figure 2 : Activité de l'eau,  $a_{H_2O}$ , en fonction de la teneur en eau des verres  $[H_2O]$ . Le trait noir horizontal matérialise la saturation en eau (i.e.,  $a_{H_2O} = 1$ ); le trait rouge vertical indique que la saturation est atteinte pour une teneur en eau d'environ 8.25 pds% dans nos liquides silicatés rhyolitiques.

La Figure 2 présente la répartition de l'activité d'eau de nos charges expérimentales en fonction de leur teneur en eau. La plus faible teneur en eau parmi les charges sans soufre est de 7.71 pds%, alors qu'elle est de 6.20 pds% parmi les charges soufrées. Ces deux valeurs minimales correspondent aux deux seules charges dont l'activité d'eau est inférieure à 0.9 dans notre jeu de données ; toutes les autres sont soit très proches de la saturation en eau, soit déjà saturées. La Figure 2 montre clairement que la saturation en eau dans nos liquides silicatés rhyolitiques à 4 Kbar et 1000°C est atteinte pour une teneur en eau d'environ 8.30 pds% (la charge C6N, avec 8.28 pds% H<sub>2</sub>O, possède une  $a_{H_2O}$  de 0.997). On a vu au chapitre III que la solubilité de l'eau dans nos compositions dacitiques, adakitiques ou non, était proche de 8.00 pds% dans les conditions expérimentales, et qu'il n'y avait aucune différence notable entre les charges sans soufre et les charges contenant du soufre élémentaire. On constate également ici que les quelques charges non soufrées s'inscrivent exactement dans la même droite de corrélation que les charges soufrées en Figure 2, selon une pente identique, l'ajout d'une quantité mineure de soufre élémentaire ne modifiant nullement la composition chimique globale de nos échantillons de départ.

L'écart observé de 0.30 pds% entre les solubilités en eau à saturation des compositions dacitiques et rhyolitiques correspond principalement à la différence d'acidité existant entre ces deux types de magmas. Il est en effet généralement admis, et les lois de solubilité le démontrent (Burnham, 1979), que la solubilité de l'eau est directement corrélée à l'acidité d'un liquide silicaté. D'autres facteurs tels que l'activité du fer (et notamment celle du  $\text{Fe}^{2+}$ ) et l'alcalinité peuvent théoriquement influencer sur la dissolution de l'eau dans les magmas, mais il ne semble pas dans le cas présent que ces paramètres soient assez différents d'une composition à l'autre pour avoir un effet significatif.

D'autre part, on observe une dispersion assez grande des teneurs en eau à saturation (jusqu'à 9.43 pds%), qui ne semble explicable que par la présence non négligeable dans nos verres de bulles de grande taille (typiquement  $> 50\mu\text{m}$  de diamètre), malgré le fait que les clichés MEB de ces verres n'en témoignent pas forcément.

#### V-4-c) Fugacité d'oxygène – Fugacité des espèces gazeuses soufrées.

La Figure 3 présente l'évolution des fugacités des espèces gazeuses soufrées –  $f\text{S}_2$ ,  $f\text{SO}_2$  et  $f\text{H}_2\text{S}$  – en fonction de la fugacité d'oxygène  $f\text{O}_2$  des verres expérimentaux. On constate d'abord que les charges se disposent distinctement selon trois valeurs de  $f\text{O}_2$  fortement contraintes, NNO-1.4, NNO+1 et NNO+2.8. La volonté de départ de reproduire trois gammes de  $f\text{O}_2$  – réductrice, moyennement oxydante et très oxydante – est donc bien atteinte puisque les variations intra-gamme de  $f\text{O}_2$  sont très limitées. Ceci s'explique par le fait que les valeurs de  $a\text{H}_2\text{O}$  sont peu variables dans notre jeu de données, et que toutes les charges d'une même expérience (donc d'une même gamme de  $f\text{O}_2$ ) ont été soumises à la même pression partielle de dihydrogène  $\text{H}_2$ .

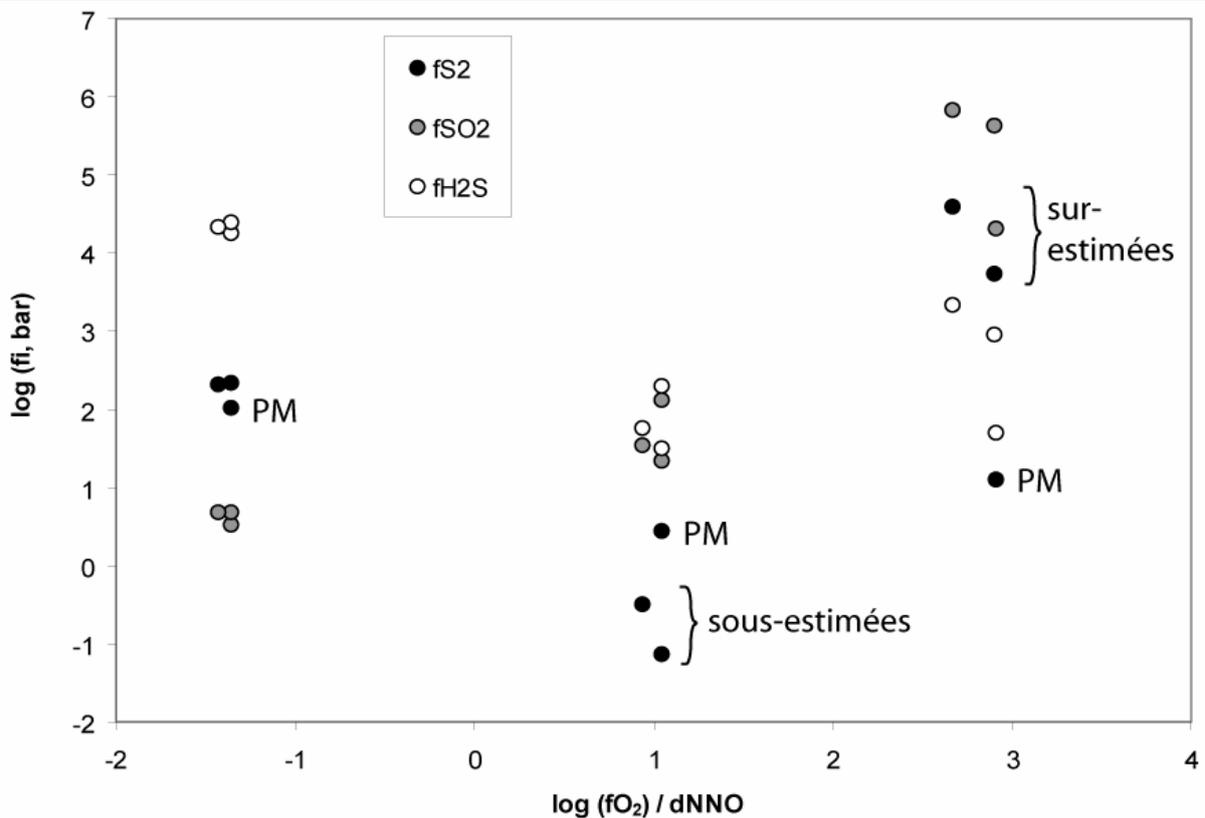


Figure 3 : Fugacités des trois espèces gazeuses sulfurées  $S_2$ ,  $H_2S$  et  $SO_2$  en fonction de la fugacité d'oxygène  $fO_2$  (référéncée par rapport au tampon NNO) dans les charges avec soufre élémentaire ajouté. PM : Pelée Matrix. Voir le texte pour les explications.

On a déjà expliqué au § V-4-a que seules les  $fS_2$  de l'expérience réduite 13 sont contraintes par les compositions des pyrrhotites exprimées dans les charges sulfurées ; leurs valeurs peuvent donc être légitimement considérées comme valides. Il en va de même pour les  $fSO_2$  et  $fH_2S$  de cette expérience, dont les valeurs ont été calculées à partir des  $fS_2$ ,  $fO_2$  et  $fH_2O$  des mêmes charges. En revanche, il existe très peu de contrôle sur l'exactitude des valeurs de  $fS_2$  – et donc de  $fSO_2$  et  $fH_2S$  - des charges des expériences plus oxydantes. On rappelle qu'elles ont été estimées à l'aide d'une régression polynomiale empirique développée à partir d'une compilation de données de solubilité du soufre dans différents types de compositions silicatées (Clemente et al., 2004 ; Scaillet et Pichavant, 2005). Cependant, cette régression a justement été développée, entre autres, à partir de la composition PM ; elle devrait donc en théorie fonctionner de manière satisfaisante pour cette composition, et donc donner des valeurs de  $fS_2$  proches des valeurs réelles ( $\pm 1$  unité log, Tableau 4) pour les charges réalisées avec PM. Or, les valeurs de  $fS_2$  diffèrent de 0.3 unité log entre les charges réduites PM et PH03-04. Donc, par comparaison avec les  $fS_2$  obtenues pour les charges PM, les valeurs de  $fS_2$  des charges PH03-04 sont considérées comme sous-estimées en conditions moyennement oxydantes et surestimées en conditions très oxydantes (Figure 3). Bien

évidemment, ces extrapolations sont aussi valables pour les valeurs de  $f_{\text{SO}_2}$  et  $f_{\text{H}_2\text{S}}$  mais de manière moins prononcée du fait de l'intervention de  $f_{\text{O}_2}$  et  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  dans les calculs qui ont pour effet de minimiser les erreurs.

On peut remarquer que les  $\log f_{\text{S}_2}$  minimaux calculés plus haut (en supposant la magnétite présente à l'équilibre avec l'anhydrite) pour les charges très oxydantes, compris entre -1 et -2, n'apportent aucune contrainte sur les valeurs de  $f_{\text{S}_2}$  estimées par la régression. Simplement, celles-ci apparaissent beaucoup plus élevées, de 3 à 6 ordres de grandeur, ce qui va dans le sens d'une surestimation.

On observe en Figure 3 que les fugacités des deux espèces réduites –  $\text{S}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$  – ont globalement la même évolution par rapport à la  $f_{\text{O}_2}$  : elles décrivent un minimum à  $\text{NNO}+1$ . Là encore, ce constat ne plaide pas pour la validité des estimations de la  $f_{\text{S}_2}$  dans les expériences 12 et 14 car, selon toute logique, la fugacité d'une espèce réduite ne devrait pas augmenter quand la  $f_{\text{O}_2}$  devient très oxydante, comme on l'a d'ailleurs déjà expérimenté au chapitre IV où les valeurs de  $f_{\text{S}_2}$  sont pour la plupart bien contraintes. Cependant, il s'agit là d'un artéfact car ce minimum disparaît si on ajoute effectivement une unité  $\log f_{\text{S}_2}$  aux charges moyennement oxydantes, selon les raisons explicitées juste au-dessus (= différence entre  $f_{\text{S}_2}$  calculée selon les pyrrhotites et  $f_{\text{S}_2}$  calculée selon la régression).

On remarque aussi en Figure 3 que la  $f_{\text{SO}_2}$  augmente continûment avec la  $f_{\text{O}_2}$ , ce qui paraît être un comportement normal pour une espèce oxydée. Cette corrélation est certainement due à la primauté de la  $f_{\text{O}_2}$  sur la  $f_{\text{S}_2}$  dans le calcul de la  $f_{\text{SO}_2}$  qui, comme on vient de le dire, a pour conséquence de minimiser l'influence des valeurs potentiellement erronées de  $f_{\text{S}_2}$ .

On peut noter une nette domination de la  $f_{\text{H}_2\text{S}}$  en conditions réductrices, associée à des basses valeurs de  $f_{\text{SO}_2}$ , ce qui conforte la validité des valeurs de  $f_{\text{S}_2}$  dans cette gamme d'oxydation. On précise également que ces valeurs de  $f_{\text{S}_2}$  sont du même ordre de grandeur que celles calculées pour les charges de l'expérience réduite 6 du chapitre précédent. A l'inverse, et conformément aux remarques faites au-dessus, les valeurs de  $f_{\text{S}_2}$  de l'expérience 12 sont supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles de l'expérience très oxydante 4, et celles de l'expérience 14 sont inférieures de plusieurs ordres de grandeur à celles de l'expérience moyennement oxydante 3.

#### V-4-d) Teneur en soufre des verres.

##### V-4-d-1) Influence de la fugacité d'oxygène.

La Figure 4 présente les teneurs en soufre des verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté en fonction de la  $fO_2$ . Malgré le peu de données, on peut voir que la solubilité du soufre montre là encore un minimum autour de NNO+1, comme c'était le cas des compositions intermédiaires. De part et d'autre de ce point, l'évolution de la solubilité est variable : elle augmente doucement (environ 500 ppm pour 2.5 unités log de  $fO_2$ ) quand l'environnement devient réducteur, alors qu'elle augmente rapidement pour des  $fO_2$  de plus en plus oxydantes. Ces observations suggèrent, comme on l'a déjà évoqué, une modification drastique du processus de solubilisation du soufre dans un liquide silicaté autour de NNO+1, probablement du fait d'un changement de valence du soufre, passant d'un état sulfuré  $S^{2-}$  à sulfaté  $S^{6+}$  quand la  $fO_2$  augmente. D'un point de vue quantitatif, les différences sont faibles (environ 150 ppm) entre les deux compositions PM et PH03-04 en conditions réductrices et moyennement oxydantes ; par contre à NNO+2.9 l'adakite vraie est beaucoup plus riche en soufre, avec une différence supérieure à 1000ppm entre les deux compositions. Pourtant, ces variations importantes ne peuvent pas être dues à un caractère plus alcalin de PH03-04 puisque le rapport NKC/A des charges C6L et C7L est de 0.62, alors qu'il est de 0.69 pour C1L. On pourrait penser aussi que ces différences de solubilité proviennent de teneurs en fer supérieures dans les charges de composition PH03-04, or c'est l'inverse qu'on observe, aussi bien d'un point de vue massique (voir le Tableau 3) que d'un point de vue molaire (voir la Figure 8). Clemente et al. (2004) ont montré qu'en conditions réductrices ( $\sim$ NNO-1) la solubilité du soufre est d'autant plus élevée que la teneur en fer du liquide silicaté est basse ; cependant ceci n'est vrai que dans un milieu où des sulfures de fer peuvent être stables pour appauvrir le liquide en fer, ce qui n'est pas le cas à NNO+2.9. D'autre part, la spéciation du fer n'est pas non plus en cause car les trois charges C1L, C6L et C7L montrent un rapport  $X_{Fe_2O_3}/X_{FeO}$  équivalent, d'environ 0.394 (calculé d'après Kress et Carmichael, 1991). Il est vrai que la quantité de soufre ajoutée au départ lors de la fabrication des capsules est (involontairement) différente : environ 2.30 pds% de soufre élémentaire ont été ajoutés à la poudre silicatée des capsules C6L et C7L, pour 1.15 pds% seulement dans la capsule C1L, soit un rapport du simple au double. Cependant la conséquence de cette erreur de dosage, si elle existe, doit rester négligeable car les trois charges sont saturées en anhydrite ; le soufre en

excès a donc été absorbé par cette phase minérale (la proportion d'anhydrite est d'ailleurs plus importante dans les charges C6L et C7L, ce qui semble cohérent).

Si on considère les fractions molaires de soufre au lieu des teneurs massiques (visibles en Figure 8), on se rend compte que la différence de concentration en soufre entre les deux compositions en milieu très oxydant ( $< 0.3$  unité  $\log X_S$ ) est beaucoup plus limitée que ce que la Figure 4 peut nous laisser croire, et même inférieure à celle existant à  $\text{NNO}+1$ . De ce fait, un tel écart est aisément explicable par des facteurs compositionnels, au premier rang desquels la teneur en silice ; on sait en effet que la solubilité du soufre est inversement proportionnelle à l'acidité d'un liquide silicaté (e.g., Moretti et Ottonello, 2005), du fait notamment de l'augmentation de sa polymérisation avec la teneur en silice, or les charges PM possèdent au minimum 3 pds% de  $\text{SiO}_2$  de plus que les charges PH03-04 (voir Tableau 3).

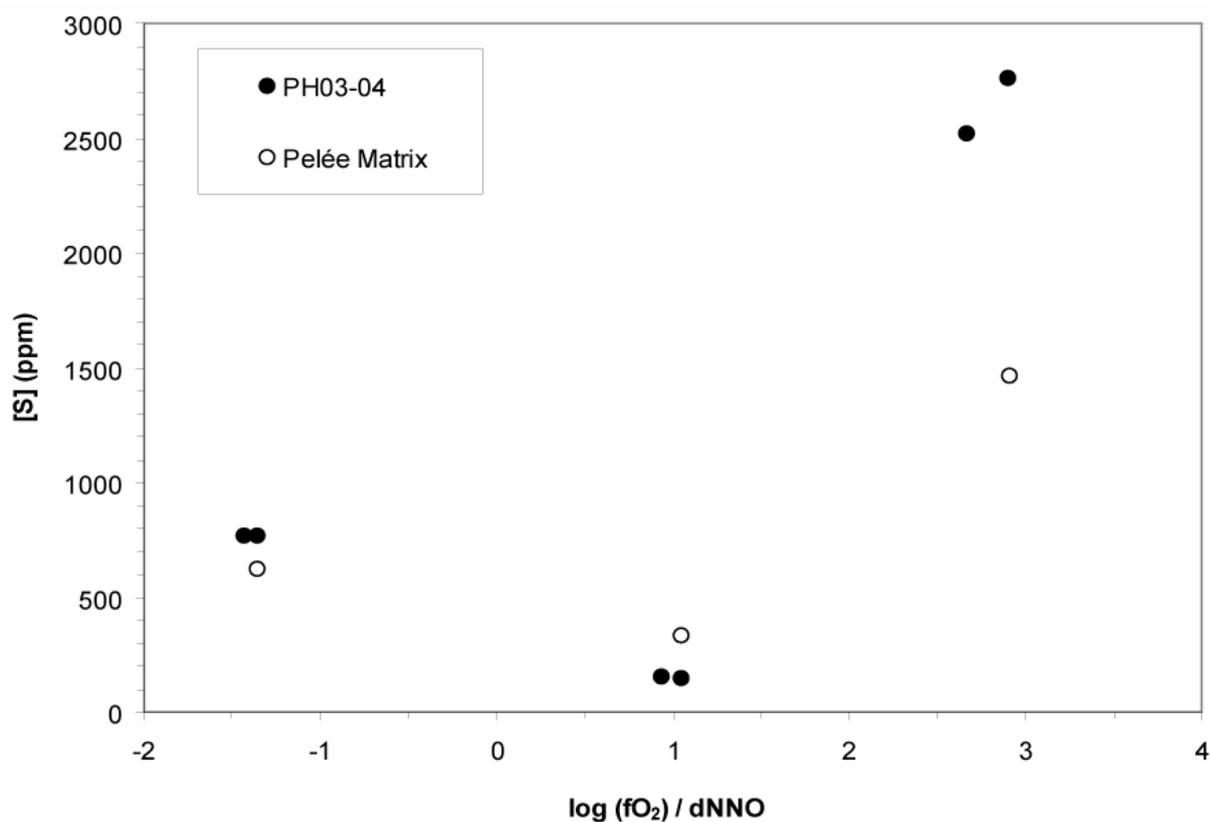


Figure 4 : Teneurs en soufre (en ppm) des verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté, en fonction de la fugacité d'oxygène (référéncée par rapport au tampon NNO).

A titre de comparaison entre compositions intermédiaires et felsiques, on a reporté sur la Figure 5 les données du chapitre précédent concernant les expériences 3, 4 et 6. On constate que les teneurs en soufre de PM et PH03-04 en conditions réductrices sont tout à fait comparables à celles de Pin Dac et Bal2 dans l'expérience 6 ; en revanche, en conditions

moyennement oxydantes, elles sont largement plus basses que les solubilités de soufre mesurées dans quasiment toutes les charges de l'expérience 3. Quant au milieu très oxydant, la teneur en soufre de PM est comparable à celles de PhM5 dans l'expérience 4, mais les solubilités mesurées dans PH03-04 dépassent facilement celles des adakites de cette même expérience.

On peut donc dire que le comportement général du soufre avec la  $fO_2$  est le même quel que soit le type de composition silicatée considéré, mais que des variations quantitatives limitées ont lieu selon les caractéristiques compositionnelles des roches étudiées (alcalinité, activité du fer, spéciation du fer, acidité,...).

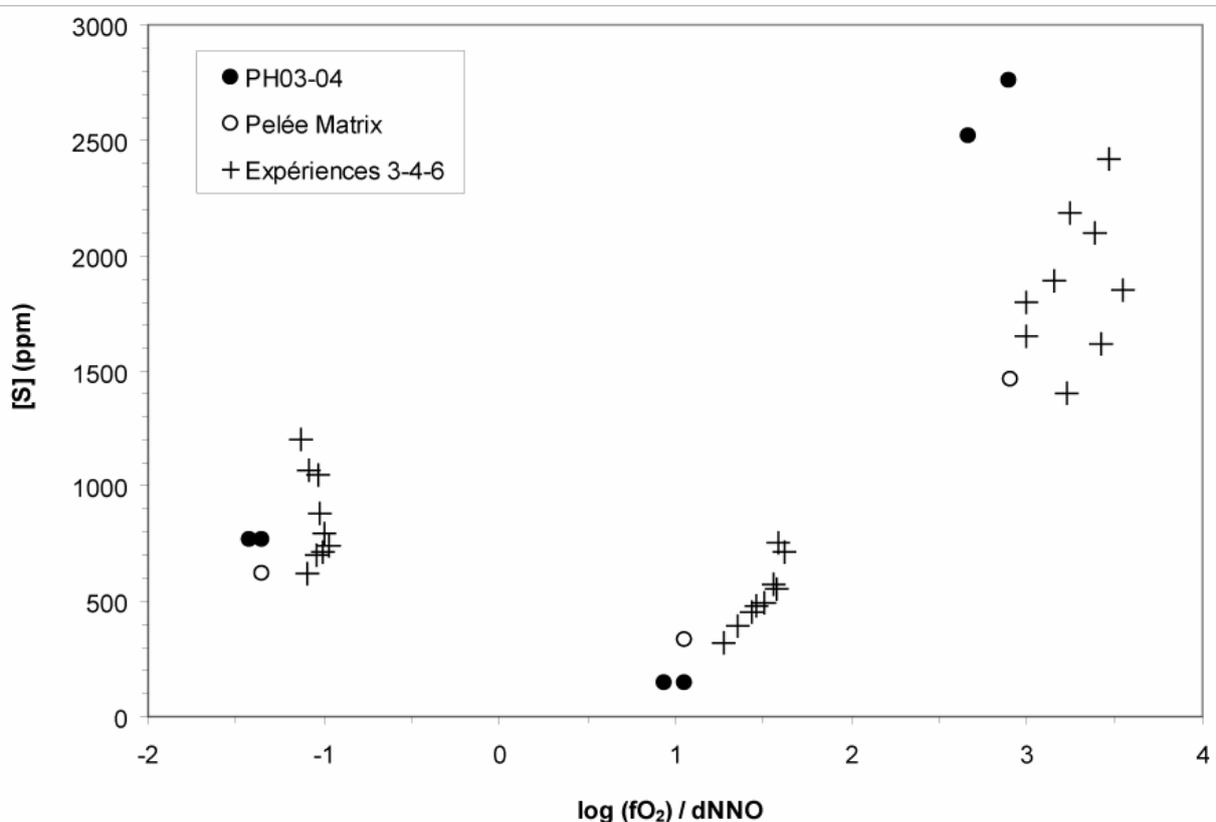


Figure 5 : Teneurs en soufre (en ppm) des verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté, en fonction de la fugacité d'oxygène (référéncée par rapport au tampon NNO). Les données des expériences 3, 4 et 6 sont également portées à titre de comparaison.

#### V-4-d-2) Influence de la fugacité de soufre.

La Figure 6 présente les teneurs en soufre des verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté en fonction de leur fugacité de soufre  $fS_2$ . On rappelle que seules les valeurs de  $fS_2$  de l'expérience réduite et des charges PM de toutes les expériences sont sûres, celles des charges PH03-04 des expériences oxydantes étant sujettes à caution.

On observe globalement une corrélation positive entre les deux paramètres, à la fois quand on considère l'ensemble des données, mais aussi lorsqu'on regarde uniquement les points correspondant à une gamme de  $fO_2$ . Ceci suggère que la solubilité du soufre est contrôlée de façon univoque par la  $fS_2$ , qu'elle que soit la  $fO_2$ . Cette remarque n'était pas vraie dans le chapitre précédent, où seule la gamme réduite montrait une corrélation positive, alors que les points de la gamme très oxydante décrivaient une anti-corrélation, tandis que ceux de la gamme intermédiaire ne définissaient aucune tendance notable.

En outre, on peut constater que les valeurs de  $fS_2$  des charges réduites de la Figure 6 tombent exactement dans la gamme de  $fS_2$  des charges de l'expérience 6 réduite ( $1.8 < \log(fS_2) < 3$ ).

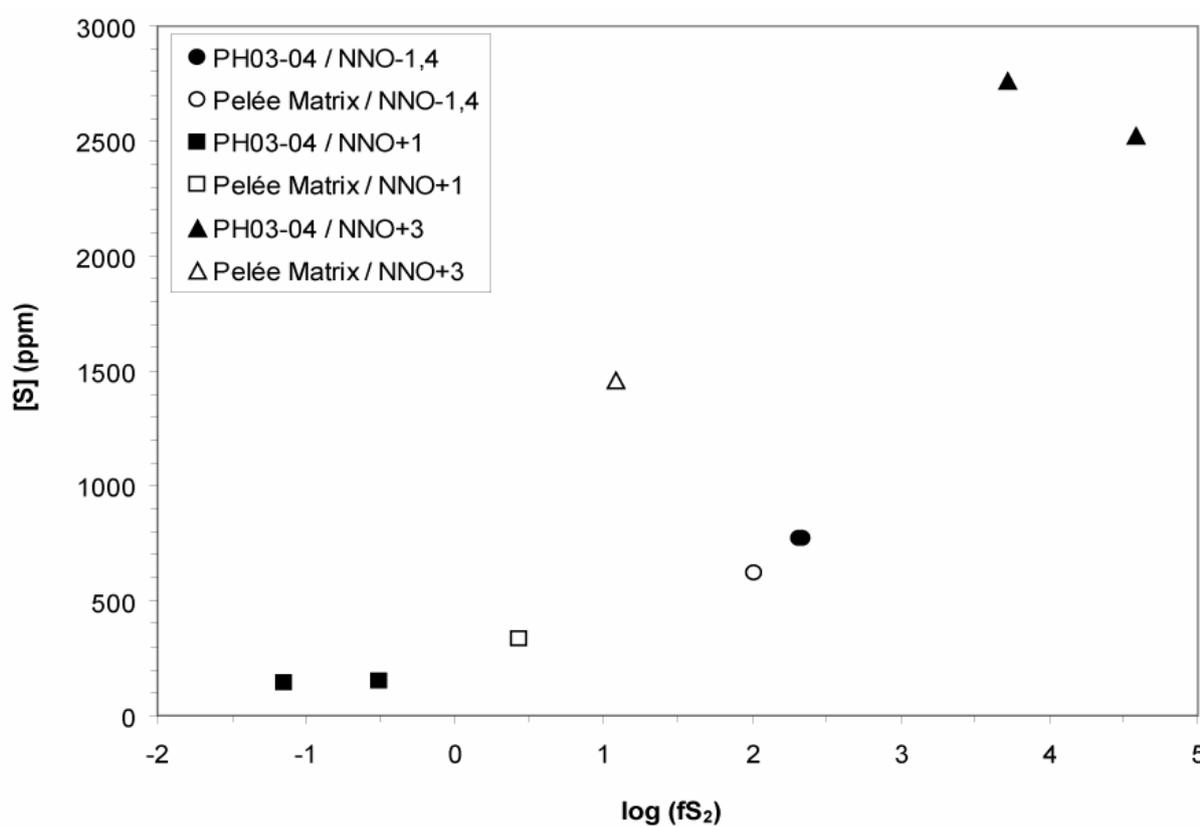


Figure 6 : Teneurs en soufre (en ppm) des verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté, en fonction de la fugacité de soufre  $fS_2$ .

Sur cette Figure 6, la distribution des points de l'expérience très oxydante confirme la remarque faite en Figure 3 à propos de l'écart important de solubilité du soufre entre les deux compositions PM et PH03-04 : celles-ci sont séparées par au minimum 2.5 unités log de  $fS_2$ , du fait de la surestimation des valeurs de  $fS_2$  induite par la régression qui compense ainsi la différence de teneur en soufre observée entre les deux compositions. En outre, il est inhabituel

de constater une augmentation de la teneur en soufre avec la  $fS_2$  en conditions très oxydantes. Ceci ne fait que mettre en relief la surestimation importante faite sur les valeurs de  $fS_2$  des charges de composition PH03-04 en conditions oxydantes par le calcul de la régression de Clemente et al. (2004).

#### V-4-d-3) Influence de la fugacité de $SO_2$ et $H_2S$ .

La Figure 7a montre l'effet de la  $fSO_2$  sur la solubilité du soufre dans nos liquides silicatés rhyolitiques. On observe, concernant les deux expériences oxydantes, que la distribution des points est la même qu'en Figure 6, en d'autres termes les teneurs en soufre sont corrélées à la  $fSO_2$ . Ce n'était pas le cas des compositions dacitiques qui présentaient une variation de  $[S]$  à  $fSO_2$  sub-constante. Comme on l'a déjà évoqué, cet artefact est dû à une surestimation des valeurs calculées de  $fS_2$  des charges de composition PH03-04 en milieu très oxydant, surestimation qui est forcément reproduite dans le calcul des  $fSO_2$ .

En revanche, les charges réduites décrivent également une corrélation positive entre les deux paramètres, comme le faisaient déjà les charges réduites du chapitre précédent ; en outre, leurs valeurs de  $\log(fSO_2)$  sont les plus basses du jeu de données, tombant entre 0.5 et 0.7, de la même façon que les charges de l'expérience 6. On rappelle qu'il semble a priori normal que des expériences conduites sous une atmosphère réduite possèdent une pression partielle d'espèce soufrée oxydée basse.

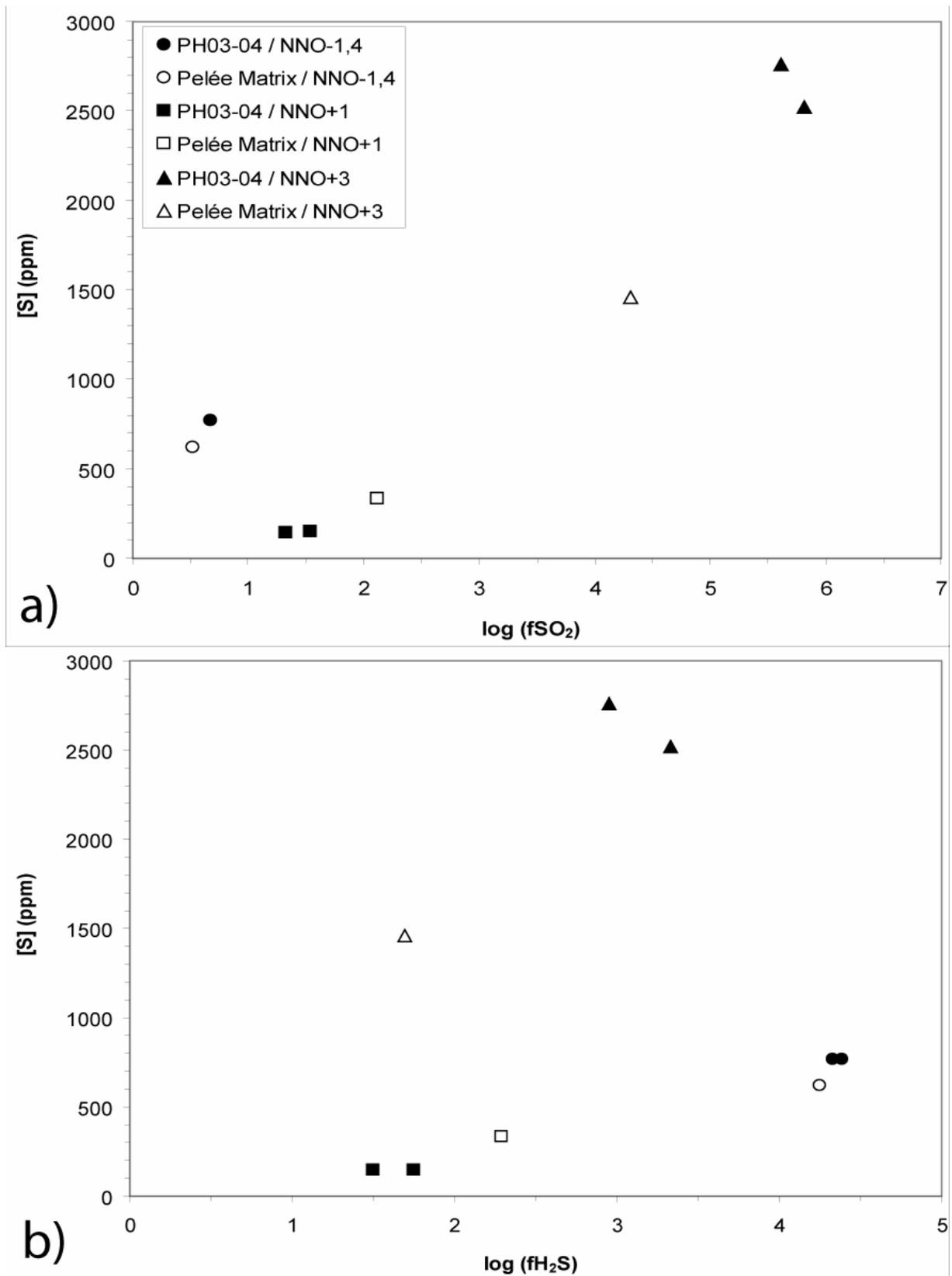


Figure 7 : Teneurs en soufre (en ppm) des verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté, en fonction de la  $fSO_2$  (a) et de la  $fH_2S$  (b).

La Figure 7b présente les mêmes données de teneurs en soufre, mais en fonction de la fugacité de l'espèce soufrée réduite  $H_2S$ . On constate cette fois que la corrélation positive entre les deux paramètres existe bien quand on considère séparément les charges d'une même gamme de  $fO_2$ , mais pas d'une manière globale. Dans le chapitre précédent, les charges de composition dacitique décrivaient la même évolution en fonction de la  $fH_2S$  qu'en fonction de la  $fS_2$ , c'est-à-dire définissaient un minimum de solubilité du soufre pour une valeur de  $\log(fH_2S)$  autour de 1. Ici le minimum de solubilité observé en est très proche, environ 1.5 ; en revanche la distribution des points n'est pas du tout parabolique, de sorte que même les verres les plus oxydés voient leurs teneurs en soufre croître avec  $fH_2S$ , ce qui semble contraire à la logique.

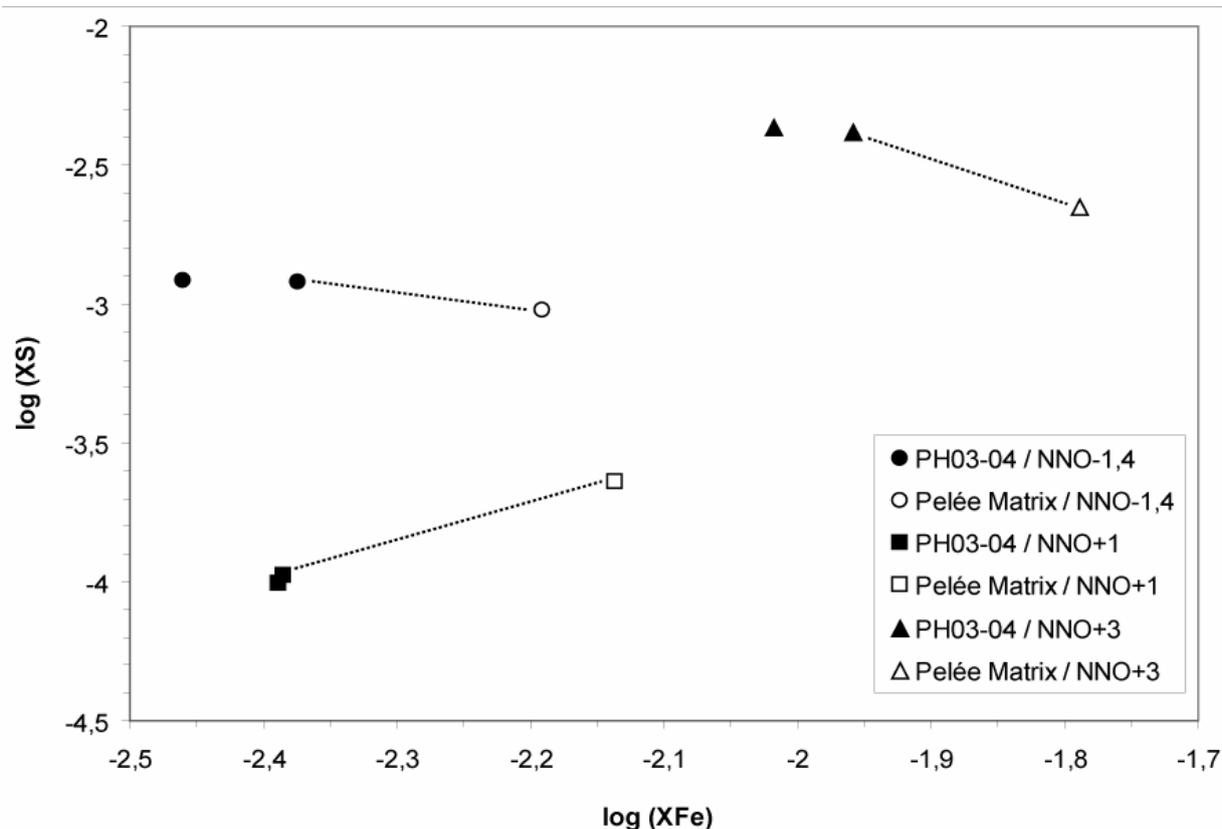
En revanche, ce qui est normal, c'est que les valeurs du  $\log(fH_2S)$  des charges réduites soient les plus fortes du set de données et que, comme c'était le cas de l'expérience 6, elles soient comprises entre 4 et 4.5.

Ainsi, et en évitant de tirer de conclusions hâtives sur les expériences oxydantes, il semble que les teneurs en soufre des charges réduites soient, comme pour les compositions intermédiaires, directement dépendantes de la  $fS_2$  et de la  $fH_2S$ . La  $fSO_2$  de ces charges étant très basse, la corrélation qu'elles décrivent avec ce paramètre est certainement due à l'influence de la  $fS_2$  dans le calcul.

#### V-4-d-4) Interaction Fer / Soufre.

La Figure 8 montre l'effet potentiel du fer sur la solubilité du soufre dans nos liquides silicatés rhyolitiques. Les teneurs de ces deux éléments sont exprimées sous forme de fractions molaires. On observe tout d'abord que la rhyolite PM est plus riche en fer que PH03-04 (d'environ 0.2 unité  $\log(X_{Fe})$ ), quelle que soit la gamme de  $fO_2$ , ce qui n'est pas surprenant (voir Tableau 3). D'autre part, on constate que les teneurs en fer n'évoluent quasiment pas quand on passe d'un environnement réducteur à un environnement moyennement oxydant ; ceci s'explique aisément par le fait que le fractionnement de pyrrhotite à NNO-1.4 dans l'expérience 13 est très limité, et consomme donc très peu de fer à partir du liquide silicaté. En revanche, les fractions molaires de fer sont augmentées d'environ 0.4 unité  $\log$  – dans une composition comme dans l'autre – quand on passe à l'expérience très oxydante 12, certainement du fait du fractionnement non négligeable d'anhydrite,

consommatrice de calcium, qui a pour conséquence indirecte d'augmenter les fractions molaires des autres éléments.



**Figure 8 : Teneurs en soufre des verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté en fonction de leur teneur en fer total après expérience. Les concentrations sont exprimées sous la forme du logarithme des fractions molaires.**

Les variations de teneurs en soufre entre les deux compositions à l'intérieur d'une gamme de  $fO_2$  donnée apparaissent très limitées ; on l'avait déjà constaté en Figure 4 à propos des charges réduites et moyennement oxydées. En revanche, comme on l'a déjà évoqué au § V-4-d-1, on se serait attendu à une différence plus importante concernant les charges très oxydées. Cela prouve l'intérêt de considérer les fractions molaires au lieu des teneurs massiques. En fait, à NNO+3, l'écart de solubilité en soufre entre les deux compositions est certainement dû en grande partie à la différence d'acidité qui les caractérise, quant à l'écart inverse à NNO+1, il doit trouver son origine dans la différence d'alcalinité des liquides silicatés : la charge C1M possède en effet un indice de peralcalinité NKC/A de 0.79, alors qu'il est de 0.71 dans les charges C6M et C7M.

La différence significative de teneurs en soufre entre charges réduites et moyennement oxydées sur cette figure (de 0.7 à 1 unité  $\log(X_S)$ ) est uniquement imputable à la  $fO_2$  et à la

fS<sub>2</sub> puisque les teneurs en fer sont similaires. Par contre, les charges très oxydées sont forcément sujettes en partie à l'influence de fractions molaires en fer plus importantes.

#### V-4-e) Teneurs en or des verres.

Comme on l'a précisé dans les deux chapitres précédents, il est important de rappeler que la limite de détection de l'or au LA-ICP-MS (voir § III-5-b-4) est variable et différente pour chaque point d'analyse de chaque échantillon (Tableau 5). Ceci dit, même concernant les charges sans soufre ajouté, pour lesquelles les concentrations mesurées sont les plus basses, chaque teneur en or considérée dans cette étude peut être tenue pour valide dans la mesure où la limite de détection de chaque point d'analyse est significativement inférieure à la concentration en or moyenne correspondante. D'autre part, le point essentiel est de s'assurer que les différences de teneur en or observées entre les différents verres, aussi faibles soient-elles, sont elles-mêmes significatives. Pour cela, il est utile de considérer l'écart-type ( $\pm\sigma$ ) associé à la teneur moyenne de chaque verre, et plus spécialement le rapport de l'un sur l'autre (Tableau 5). On constate alors que l'ensemble des charges montre un rapport  $\sigma/[Au]_{moy}$  compris entre 3 et 34% maximum. Cette remarque implique plusieurs points : 1) l'or est distribué de façon très homogène dans les verres, donc 2) ceci confirme que l'état d'équilibre a été atteint lors des expériences, 3) cela valide une seconde fois la teneur en or mesurée dans chaque verre, et 4) cela permet ainsi de comparer les charges entre elles. Concernant les plus forts rapports  $\sigma/[Au]_{moy}$ , typiquement supérieurs à 20%, l'explication réside dans le fait que les spectres d'ablation LA-ICP-MS de ces charges sont extrêmement bruités par la présence importante – en nombre et non pas en volume – de minuscules "billes" d'or (= Au-nuggets) et/ou de microcristaux de pyrrhotite également riches en or. En réalité chaque spectre de chaque charge de ce chapitre est bruité, mais de manière plus ou moins intense, ce qui explique la variabilité du rapport  $\sigma/[Au]_{moy}$ . Ces nombreux artéfacts créent autant de pics sur les spectres d'ablation, ce qui abaisse fortement la durée de comptage effective entre deux pics, nécessaire au calcul de la concentration en or du verre. Or plus le temps de comptage est court, plus l'imprécision est forte, et une légère modification de la fenêtre de comptage peut conduire à une variation importante de la teneur calculée ; dans ce cas précis, le traitement des données s'avère délicat et – toute proportion gardée – relativement subjectif. Quoi qu'il en soit, même des écarts-type non négligeables de ce type sont tout à fait acceptables compte

tenu des limites de détection associées (voir Tableau 5), et permettent donc de considérer raisonnablement que toute comparaison inter-charges est autorisée et significative.

On peut penser que la présence particulièrement nombreuse de "billes" d'or dans le verre des expériences très oxydantes est due à une solubilité en or basse dans les liquides silicatés dans ces conditions d'oxydation et à l'absence de sulfures capables d'incorporer de grandes quantités d'or ; le métal en large excès dans le système s'exprime alors sous forme de "billes" dès lors qu'un substrat cristallin lui donne la possibilité de germer.

Charge	XAu	[Au]moy	[Au]min - [Au]max	n analyses	écart-type	LODmin - LODmax	écart-type/[Au]moy
<b>C1L</b>	4,79E-08	194	118 - 275	4	65	71 - 102	0,34
<b>C4L</b>	4,63E-08	189	154 - 229	4	33	41 - 121	0,17
<b>C5L</b>	6,01E-08	234	203 - 280	4	33	16 - 44	0,14
<b>C6L</b>	4,67E-08	183	161 - 226	5	28	23 - 115	0,15
<b>C7L</b>	6,30E-08	234	202 - 259	5	24	25 - 60	0,10
<b>C1M</b>	1,04E-07	936	906 - 975	4	29	10 - 22	0,03
<b>C4M</b>	7,13E-09	64	50 - 79	4	12	19 - 32	0,19
<b>C5M</b>	7,72E-09	68	60 - 75	4	8	11 - 12	0,12
<b>C6M</b>	2,00E-08	179	155 - 197	4	18	10 - 15	0,10
<b>C7M</b>	6,63E-09	58	41 - 83	5	17	19 - 32	0,29
<b>C1N</b>	3,26E-07	1312	942 - 1636	5	310	72 - 106	0,24
<b>C4N</b>	1,04E-08	42	36 - 47	4	4	10 - 16	0,10
<b>C5N</b>	6,65E-09	26	18 - 31	4	6	9 - 21	0,23
<b>C6N</b>	3,24E-07	1283	922 - 1748	6	313	24 - 74	0,24
<b>C7N</b>	3,50E-07	1361	1165 - 1621	6	183	24 - 89	0,13

**Tableau 5 : Récapitulatif des données analytiques sur l'or dans les verres expérimentaux. Toutes les concentrations sont exprimées en ppb. XAu : fraction molaire d'or dans le verre ; LOD : limite de détection. Attention : une limite de détection minimale (maximale) ne correspond pas forcément à la teneur en or minimale (maximale) de la charge. La limite de détection est fonction essentiellement du temps de comptage entre deux pics du spectre d'ablation.**

#### V-4-e-1) Influence de la fugacité d'oxygène.

La Figure 9 présente les données de teneurs en or des verres expérimentaux avec et sans soufre élémentaire ajouté, en fonction de la fugacité d'oxygène  $fO_2$ .

On constate que les charges sans soufre, de composition PH03-04 uniquement, possèdent des teneurs en or très basses mais qui augmentent régulièrement avec la  $fO_2$ , de 26 à 234 ppb – donc d'un facteur 9. Ces valeurs sont exactement du même ordre de grandeur que celles des charges sans soufre de composition intermédiaire du chapitre III (qui allaient de 33

à 240 ppb sur la même largeur de gamme de  $fO_2$ ). La corrélation ainsi observée entre [Au] et  $fO_2$  pour ces charges sans soufre suggère que la solubilité de l'or dans un liquide silicaté rhyolitique dépourvu de soufre est contrôlée par l'état d'oxydation du système.

Concernant les charges soufrées, il convient de distinguer les deux compositions étudiées dont le comportement vis-à-vis de la  $fO_2$  semble différent.

Les verres PM montrent une décroissance marquée, mais régulière, de leurs teneurs en or quand le milieu s'oxyde. On passe en effet de 1300 ppb à NNO-1.4, à 200 ppb à NNO+2.9. Le point frappant est que les verres PH03-04 présentent exactement les mêmes concentrations en or que PM pour ces deux  $fO_2$  extrêmes, mais possèdent en revanche des teneurs comparables à celles des charges sans soufre quand on se situe à NNO+1 (entre 60 et 180 ppb) ; à cette même  $fO_2$ , le verre PM contient 940 ppb d'or, soit dix fois plus. La disposition des points PH03-04 décrit finalement un minimum de solubilité pour l'or autour de NNO+1, ce qu'on n'avait encore jamais observé auparavant. D'un point de vue quantitatif, les concentrations en or mesurées dans les charges soufrées réduites (C1N, C6N et C7N) et dans C1M sont du même ordre de grandeur que les plus faibles de celles mesurées dans les charges avec soufre élémentaire de composition intermédiaire, aux  $fO_2$  correspondantes (voir chapitre IV). Par contre les teneurs en or de C6M et C7M sont trop basses pour être comparables à quelque charge soufrée de cette étude.

Ainsi, globalement, il semble que l'or soit moins compatible dans des rhyolites que dans des compositions dacitiques (voir Figure 10 et Figure 12). Il apparaît aussi que la  $fO_2$  s'avère ne pas être un facteur déterminant de la solubilité de l'or dans des liquides silicatés rhyolitiques saturés en soufre, du moins quand l'environnement n'est pas très oxydant.

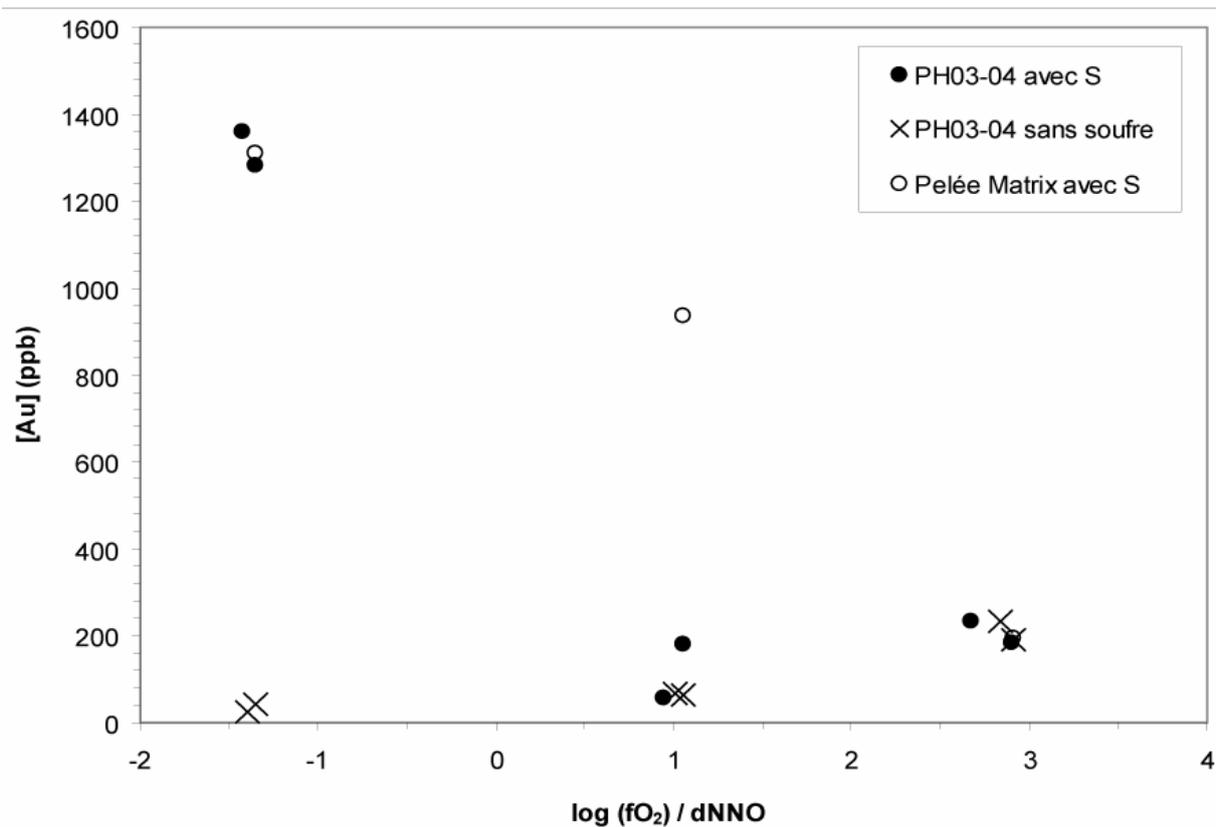


Figure 9 : Teneurs en or (en ppb) des verres expérimentaux en fonction de la fugacité d'oxygène  $fO_2$  (référéncée par rapport au tampon NNO).

Le constat particulièrement intéressant sur cette Figure 9 est qu'à NNO+2.9, les charges soufrées des deux compositions et les charges sans soufre se retrouvent toutes rassemblées au même point, autour de 200 ppb. Ceci suggère fortement, comme on l'a évoqué au chapitre précédent, que sous atmosphère très oxydante la présence de soufre dans le système est sans aucun effet sur la solubilité de l'or, et que celle-ci n'est contrôlée que par la  $fO_2$ . Les très basses teneurs en or des charges soufrées PH03-04 en conditions moyennement oxydantes suggèrent en outre que cette influence nulle du soufre sur la solubilité de l'or soit, pour cette composition précisément, effective dès NNO+1. La composition PM, en revanche, semble encore clairement soumise à l'effet du soufre sous de telles  $fO_2$  intermédiaires.

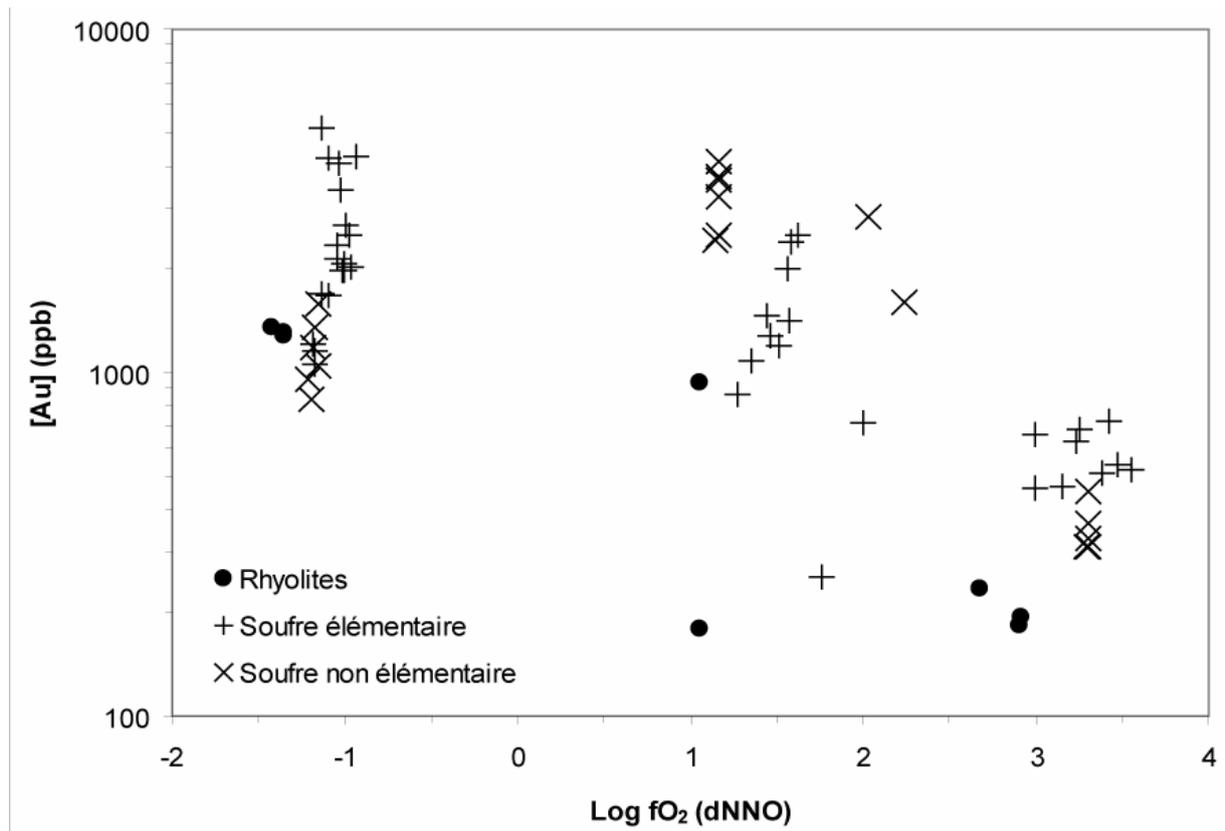


Figure 10 : Teneurs en or (en ppb) des verres expérimentaux rhyolitiques soufrés en fonction de la fugacité d'oxygène  $fO_2$  (référéncée par rapport au tampon NNO). Les données du chapitre précédent concernant les verres dacitiques (croix droites et obliques) sont présentées à titre de comparaison.

#### V-4-e-2) Influence de la teneur en soufre.

La Figure 11 présente les données de solubilité en or des verres expérimentaux en fonction de leurs teneurs en soufre. Les charges sans soufre ajouté sont indiquées à titre de comparaison.

On constate, comme c'était le cas pour les compositions intermédiaires, que les charges réduites et moyennement oxydées décrivent une corrélation positive très marquée entre les deux paramètres, de sorte que les teneurs en or augmentent très rapidement : on atteint 1400 ppb d'or pour une concentration en soufre de 800 ppm. La corrélation ainsi décrite semble linéaire, et passe globalement par l'origine du graphe (si on considère les charges sans soufre ajouté). Toutefois, la pente de cette tendance apparaît plus faible que celle définie par les compositions dacitiques du chapitre précédent ; celles-ci atteignaient en effet 5200 ppb d'or pour 1200 ppm de soufre, ce qui correspondait à une pente de 4.33, alors que la pente moyenne observée en Figure 11 n'est que de 1.75.

Une remarque intéressante, déductible des résultats déjà présentés mais notable, est que les charges réduites semblent prolonger la corrélation linéaire, qui serait entamée par les verres moyennement oxydés, vers des plus fortes teneurs en or et en soufre, comme c'était le cas au chapitre IV. Ces observations pourraient suggérer que sous une atmosphère réductrice ou faiblement oxydante ( $\Delta\text{NNO} \leq \sim 1$ ), la solubilité de l'or dans un liquide silicaté rhyolitique est directement contrôlée par la teneur en soufre dudit liquide. Cependant, on a vu que les teneurs en or de ces verres moyennement oxydés sont aussi basses que celles des verres dépourvus de soufre ; donc le fait d'entrevoir par ces charges un début de corrélation entre [Au] et [S] n'est peut-être qu'une impression. Or le choix de l'hypothèse est primordial car il détermine si la solubilité de l'or dans ces charges est principalement gouvernée par celle du soufre, ou si elle est uniquement sujette à la  $f\text{O}_2$ .

Les charges très oxydées, bien que très différentes du point de vue des teneurs en soufre (au minimum 1000 ppm de différence entre les deux compositions), possèdent, on l'a vu, la même teneur en or voisine de 200 ppb. D'autre part, il est intéressant de noter que malgré de très fortes concentrations en soufre – jusqu'à 2800 ppm (c'est-à-dire, presque 0.3 %) – les concentrations en or restent très basses, aussi basses que les teneurs mesurées dans les verres sans soufre à la même  $f\text{O}_2$ . Ce constat rejoint celui fait au chapitre précédent à propos des verres dacitiques très oxydés. Il suggère que la présence de soufre dans le système n'a aucun effet sur la solubilité de l'or dans un liquide silicaté rhyolitique à  $\text{NNO} > 3$ , et que seule la  $f\text{O}_2$  contrôle la dissolution du métal.

Ceci implique subséquemment qu'en présence de soufre le processus de solubilisation de l'or est drastiquement différent selon la gamme de  $f\text{O}_2$  considérée : à  $\text{NNO} \leq 1$ , [Au] semble directement soumis à [S], alors qu'à  $\text{NNO} \geq 2.9$ , le contrôle est opéré par la  $f\text{O}_2$  uniquement sans intervention du soufre.

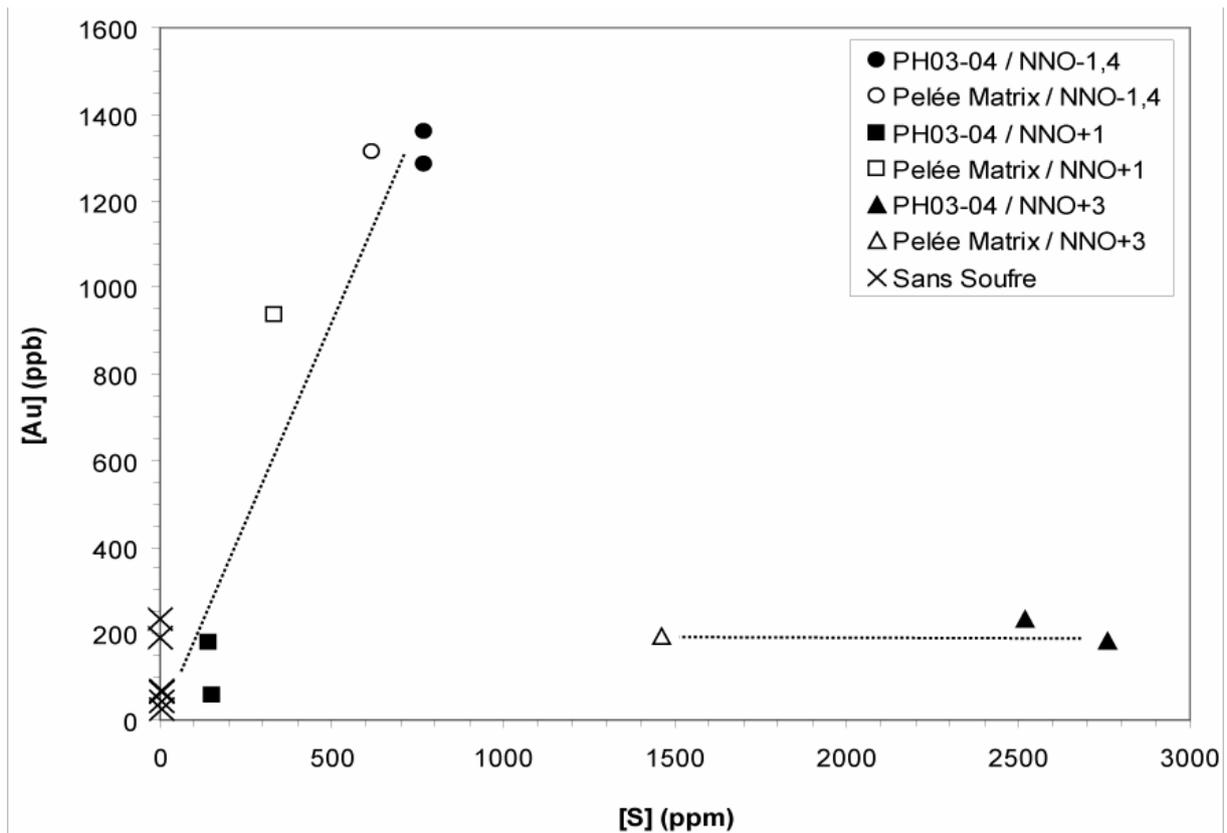


Figure 11 : Teneurs en or (en ppb) des verres expérimentaux en fonction de leur teneur en soufre (en ppm).

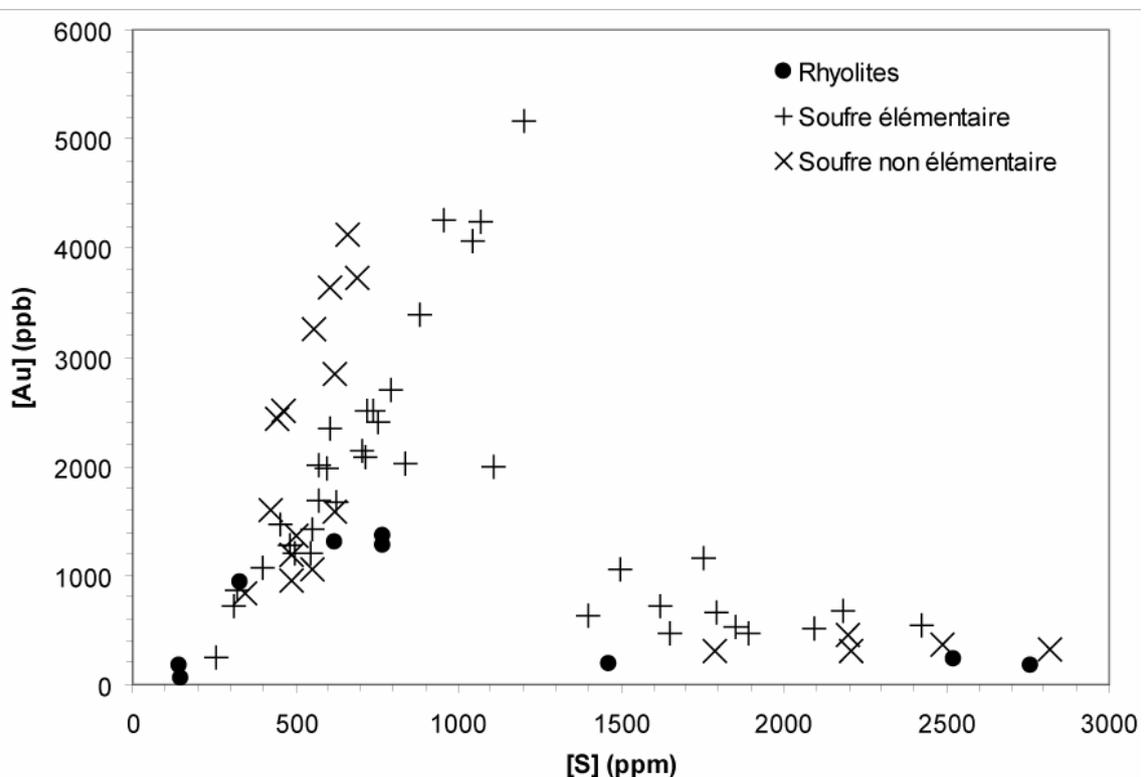


Figure 12 : Teneurs en or (en ppb) des verres expérimentaux rhyolitiques (cercles noirs) en fonction de leur teneur en soufre (en ppm). Les données du chapitre précédent concernant les verres dacitiques (croix droites et obliques) sont présentées à titre de comparaison.

#### V-4-e-3) Influence de la fugacité de soufre.

La Figure 13a reprend la Figure 9 –  $[Au] = f(\log fO_2)$ , sans les charges dépourvues de soufre, mais avec mention de la  $fS_2$  correspondante à côté de chaque point. Seules les valeurs de  $fS_2$  relatives aux charges réduites sont en écriture droite, les autres – dont la validité est sujette à caution – sont en italique. Il s'avère qu'on n'observe globalement aucune logique entre les valeurs de  $fS_2$  calculées et les teneurs en or mesurées, tant au niveau d'une gamme de  $fO_2$ , que sur l'ensemble des données. Au chapitre précédent, on a vu que la solubilité de l'or dans les liquides silicatés dacitiques était corrélée positivement à la  $fS_2$  dans le cas de conditions réductrices ; en revanche, on notait une variation de  $[Au]$  à  $fS_2$  sub-constante à NNO+1, et une variation de  $fS_2$  à  $[Au]$  sub-constante à NNO+3.

Ici, en Figure 13a, la variation de  $fS_2$  à  $[Au]$  sub-constante en conditions très oxydantes est respectée. De même, en conditions réductrices, les trois charges montrent des valeurs de  $fS_2$  très proches les unes des autres, pour des teneurs en or quasi-similaires, ce qui peut être considéré comme cohérent et significatif. Le cas des conditions intermédiaires est moins évident car les  $fS_2$  varient de façon non négligeable, mais pas de manière cohérente vis-à-vis des teneurs en or.

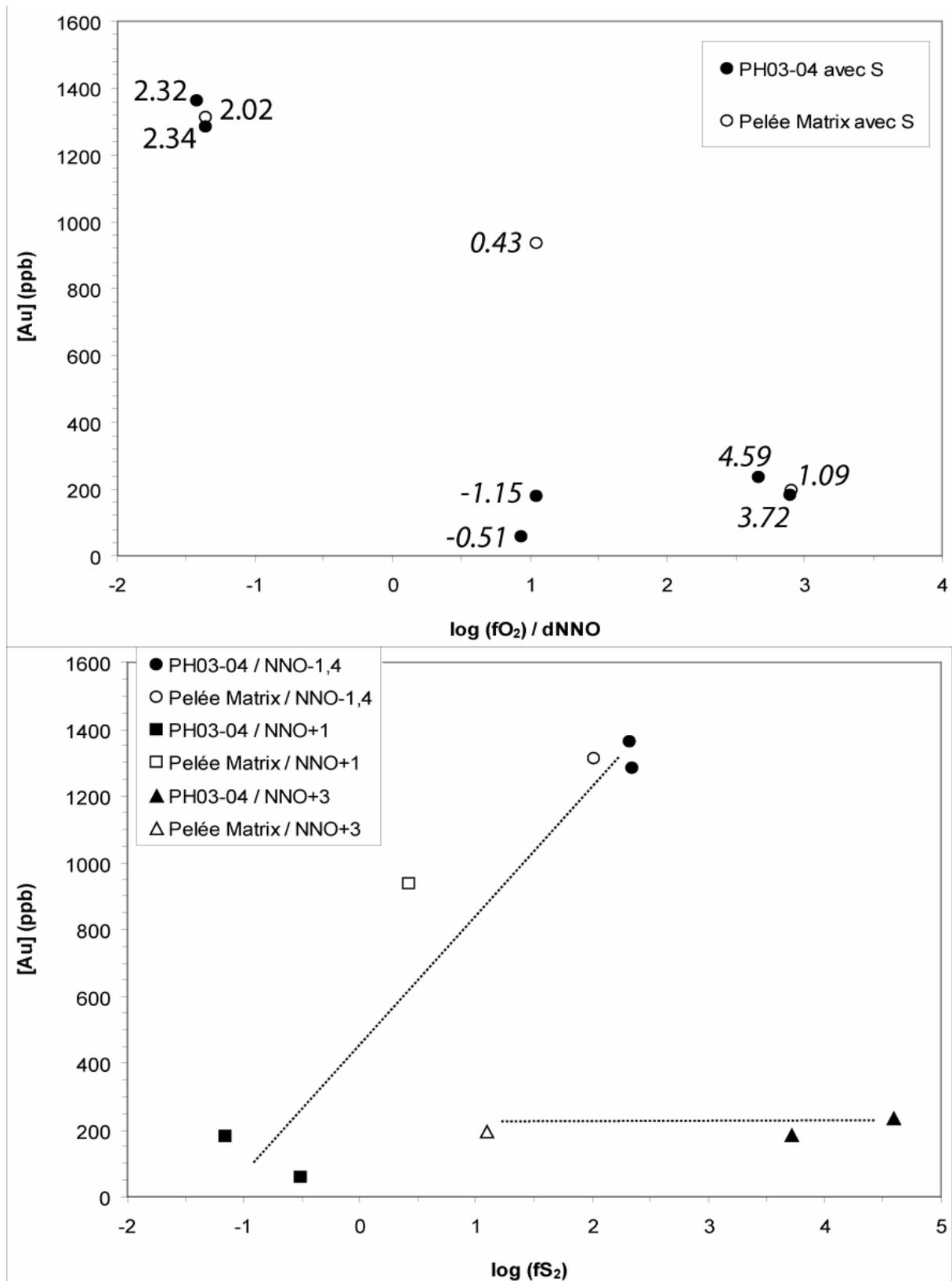


Figure 13 : (a) Teneurs en or (en ppb) des verres avec soufre élémentaire ajouté en fonction de la fugacité d'oxygène  $fO_2$  (référéncée par rapport au tampon NNO). Les chiffres indexés renvoient à la valeur du  $\log(fS_2)$  de la charge correspondante. (b) Teneurs en or (en ppb) des verres avec soufre élémentaire ajouté en fonction de la fugacité de soufre  $fS_2$ .

La Figure 13b, qui présente les données de solubilité en or dans les charges avec soufre ajouté en fonction de la  $fS_2$ , montre une disposition générale des points assez semblable à celle observée en Figure 11 ; cette remarque n'est pas pour nous étonner puisqu'on a vu en Figure 6 que les teneurs en soufre étaient corrélées positivement à la  $fS_2$ . Ainsi, les concentrations en or semblent globalement croître avec la  $fS_2$  en conditions réductrices et moyennement oxydantes, alors qu'elles y sont insensibles à  $NNO+3$ . Ces conclusions ne sont pas fondamentalement en désaccord avec les résultats du chapitre précédent, mais la nette corrélation notée à  $NNO+1$  reste gênante et ne fait que mettre en relief la faiblesse de nos données de  $fS_2$  en conditions oxydantes.

## **V-5) Discussion.**

### V-5-a) Rappels et hypothèses.

Le but de ce chapitre est d'étudier la solubilité de l'or dans des magmas acides de type rhyolitique, en présence ou non de soufre, afin de mener une comparaison, aussi bien qualitative que quantitative, entre ces magmas et les magmas dits intermédiaires (moins acides) de type dacitique étudiés dans les chapitres précédents. Différents résultats sont apparus qu'il convient maintenant, quand c'est possible (i.e., quand le nombre de données est suffisant), de tenter de modéliser afin d'établir une sorte de "systématisation" du processus de solubilisation de ce métal en fonction de divers paramètres. Ces résultats sont résumés ici :

Les teneurs en or des charges sans soufre ajouté montrent une dépendance à la  $fO_2$  uniquement. Elles restent très faibles mais augmentent significativement quand le milieu devient plus oxydant. En outre, elles sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les verres expérimentaux dacitiques.

Le peu de données de solubilité en or dans les verres soufrés de ce chapitre pourraient nous induire en erreur et nous conduire à penser que celle-ci est, entre autres, globalement contrôlée par la  $fO_2$  sur l'ensemble de la gamme étudiée, de manière anti-corrélée (Figure 9). En réalité, si on s'inspire des données du chapitre IV, on comprend que le comportement de l'or dans les charges avec soufre élémentaire ajouté est complexe et surtout différent selon la gamme de  $fO_2$  considérée. Ainsi, en conditions réductrices ( $\Delta NNO \sim -1.4$ ), les teneurs en or sont les plus élevées du jeu de données ; elles montrent une faible variation à  $fO_2$  constante, et

s'inscrivent dans une tendance corrélative positive avec la teneur en soufre du liquide silicaté et sa  $fS_2$ . D'un point de vue quantitatif, elles sont équivalentes aux plus faibles concentrations mesurées dans les liquides soufrés du chapitre précédent à la même  $fO_2$ . Le fait que ces teneurs soient les plus fortes du présent chapitre alors que la  $fO_2$  en est justement la plus basse suggère que ce paramètre a peu d'influence sur la solubilité de l'or dans un magma rhyolitique en milieu réducteur. En revanche, les données montrent qu'elle semble particulièrement sensible à la teneur en soufre et/ou à la  $fS_2$ . On note en outre qu'il n'y a pas de différence notable entre les deux compositions. Ces différents constats s'accordent bien à ceux du chapitre IV.

En conditions moyennement oxydantes ( $\Delta NNO \sim +1$ ), le comportement de l'or apparaît très variable selon la composition, adakitique (PH03-04) ou non (PM). Dans le premier cas, les teneurs en or sont faibles et du même ordre de grandeur que celles des charges sans soufre à  $fO_2$  identique. Elles montrent une faible variation à  $fO_2$  et teneur en soufre constantes. Dans le second cas, la seule donnée témoigne d'une forte concentration en or, moins élevée qu'en conditions réductrices mais du même ordre de grandeur que les plus faibles solubilités mesurées dans les liquides soufrés du chapitre précédent à la même  $fO_2$ . L'ensemble des données des deux compositions semble s'inscrire dans la même corrélation positive, avec la teneur en soufre et la  $fS_2$ , que les données des expériences réductrices. D'après ces observations, il est difficile d'estimer l'effet de la  $fO_2$  sur la solubilité de l'or à  $NNO+1$  ; on peut néanmoins extrapoler à partir des résultats du chapitre précédent, et suggérer a priori que cet effet n'est non seulement pas nul, mais qu'il est positif. Il n'est cependant pas exclusif, tout au moins pour la composition PM qui voit ses teneurs en or drastiquement augmentées par la présence de soufre dans le système. Ce n'est pas le cas pour la composition PH03-04, et le fait qu'elle soit inscrite dans les corrélations définies en fonction de  $[S]$  et de la  $fS_2$  peut n'être qu'un artefact. Selon ces constats, on peut se permettre de proposer que la solubilité de l'or dans le magma rhyolitique de composition PM en conditions moyennement oxydantes est une fonction complexe de la  $fO_2$ , de  $[S]$  et/ou de la  $fS_2$ . Concernant la composition adakitique, l'influence du soufre n'est pas mise clairement en évidence par les données dont nous disposons.

En conditions très oxydantes ( $\Delta NNO \sim +2.9$ ), les teneurs en or sont particulièrement basses, et similaires à celles mesurées dans les charges sans soufre à la même  $fO_2$ . Elles ne montrent pas de variation à  $fO_2$  constante. Elles ne présentent pas non plus de corrélation avec les teneurs en soufre ou la  $fS_2$  ; malgré l'écart significatif de  $[S]$  et  $fS_2$  entre les charges des deux compositions, une valeur quasi-unique de solubilité en or est mesurée dans tous les

verres. Ces observations particulières suggèrent que dans de telles conditions très oxydantes, la présence de soufre dans le système n'a aucune influence sur la solubilité de l'or et que celle-ci est uniquement contrôlée par la  $fO_2$  du milieu environnant, comme c'était le cas au chapitre précédent. Il s'agit alors, pour la modélisation, de considérer ces données avec celles sans soufre ajouté. En outre, on peut se demander s'il ne serait pas judicieux de tester également ce mode de dissolution pour les charges soufrées de composition PH03-04 à NNO+1, étant donné la similitude de leurs valeurs de solubilité en or avec celles des charges sans soufre de même  $fO_2$ .

#### V-5-b) En absence de soufre dans le système.

L'évolution de la solubilité en or des six verres rhyolitiques PH03-04 dépourvus de soufre de ce chapitre est donc a priori uniquement contrôlée par la fugacité d'oxygène. La Figure 14 nous montre, dans un diagramme  $X_{Au} = f(fO_2)$ , la disposition de ces verres par rapport à celle des verres dacitiques – toutes compositions confondues - sans soufre du chapitre III. D'un point de vue qualitatif, on constate que l'or se comporte exactement de manière similaire dans les deux types de compositions, avec un minimum de solubilité centré sur NNO. Quantitativement parlant, on ne note pas de différence fondamentale entre dacites et rhyolites ; les ordres de grandeur de solubilité sont les mêmes dans les deux types de magmas. On peut seulement préciser, et les courbes de lissage en témoignent, que les rhyolites semblent incorporer légèrement moins d'or qu'une dacite moyenne pour une  $fO_2$  donnée, comme c'est d'ailleurs globalement le cas pour d'autres éléments tels que le soufre, à alcalinité comparable. L'or serait donc relativement moins compatible, en absence de soufre dans le système, dans les liquides magmatiques très évolués.

Puisque le nombre de données est suffisant (six charges) et que le coefficient de détermination du lissage de ces points est très bon (0.96, Figure 14), on a pu rechercher le meilleur ajustement possible des données afin de modéliser la solubilité de l'or dans ces verres en fonction de la  $fO_2$ . Cet ajustement a été obtenu de la même manière que pour les charges sans soufre du chapitre III, par des régressions polynomiales faisant intervenir plusieurs espèces d'Au de valences différentes. Ainsi, la même méthode de calcul que celle décrite au paragraphe III-8-a-2-b a été utilisée afin d'estimer quelles sont les espèces d'or les plus probables impliquées dans la dissolution de l'or dans nos liquides silicatés rhyolitiques.

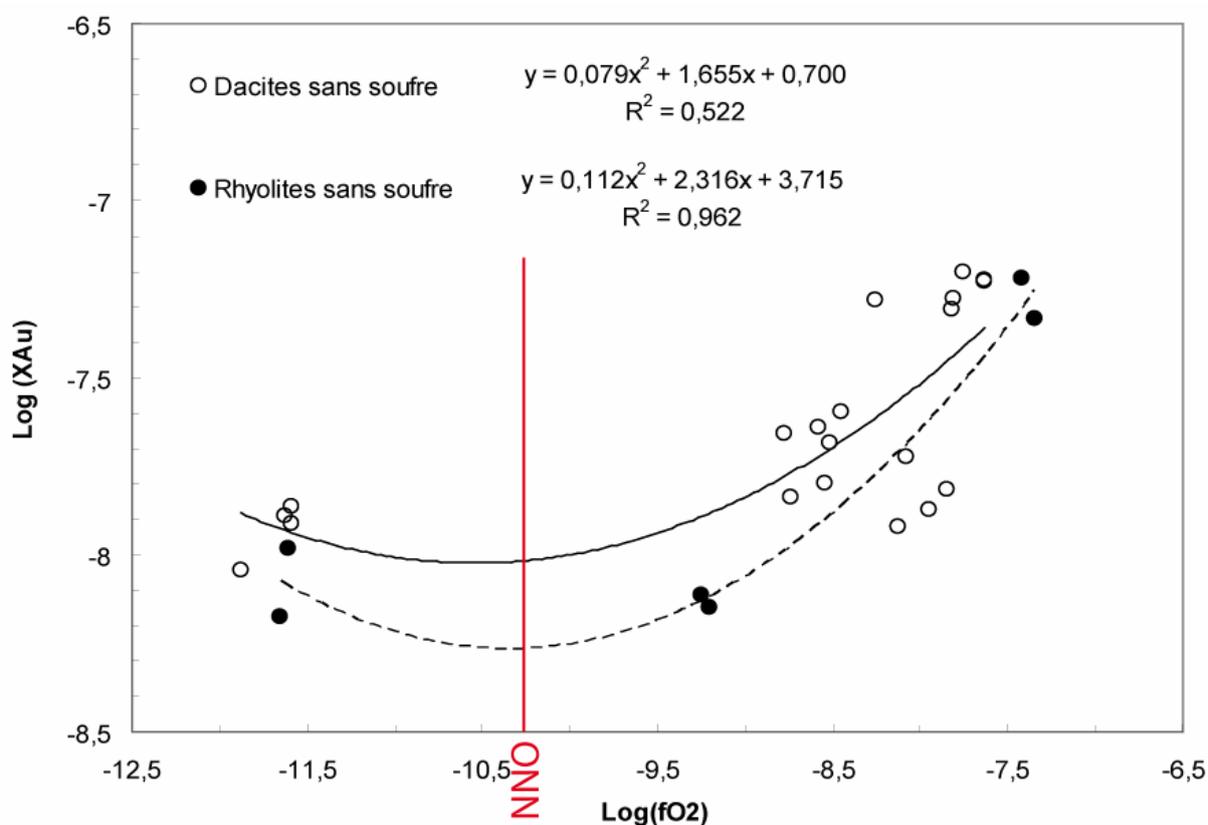


Figure 14 : Solubilité de l'or dans nos verres dacitiques et rhyolitiques sans soufre en fonction de la  $fO_2$ . Le trait rouge vertical matérialise la position du tampon NNO à 4 Kbar et 1000°C.

Les résultats de cette régression sont présentés en Figure 15 et en Figure 16. Les deux meilleurs ajustements des données, équivalents en qualité, ont été obtenus pour des combinaisons de deux ou trois espèces d'or, de valences 0 et 4+, et 0, 1+ et 4+, respectivement. Dans les deux cas, les courbes de lissage automatique des points du modèle et des données sont très proches l'une de l'autre, comme le montrent les coefficients de détermination respectifs (0.96 et 0.93), et la position des minimums de solubilité autour de NNO est respectée.

Le fait que les mêmes espèces  $Au^0$  et  $Au^{4+}$  (conduisant à  $Au$  et  $AuO_2$ ) soient impliquées dans les deux régressions est satisfaisant et valide en quelque sorte la signification des résultats de ces modélisations. On rappelle que ces deux valences étaient également celles des espèces impliquées dans la dissolution de l'or dans les charges sans soufre de composition PhM5 (voir chapitre III).

La Figure 17 présente l'évolution des proportions relatives des trois espèces  $Au^0$ ,  $Au^{1+}$  et  $Au^{4+}$  en fonction de la  $fO_2$ , en rapport avec l'ajustement de la Figure 16. On peut observer logiquement que l'espèce neutre diminue continûment quand le milieu s'oxyde, et que

l'espèce très oxydée apparaît vers NNO+1. L'espèce légèrement oxydée  $\text{Au}^{1+}$ , présente à hauteur de 10% à NNO-1.4, augmente jusqu'à 30% puis est prise en relai par  $\text{Au}^{4+}$ . A noter qu'à NNO+3 l'espèce neutre est encore présente pour 10%.

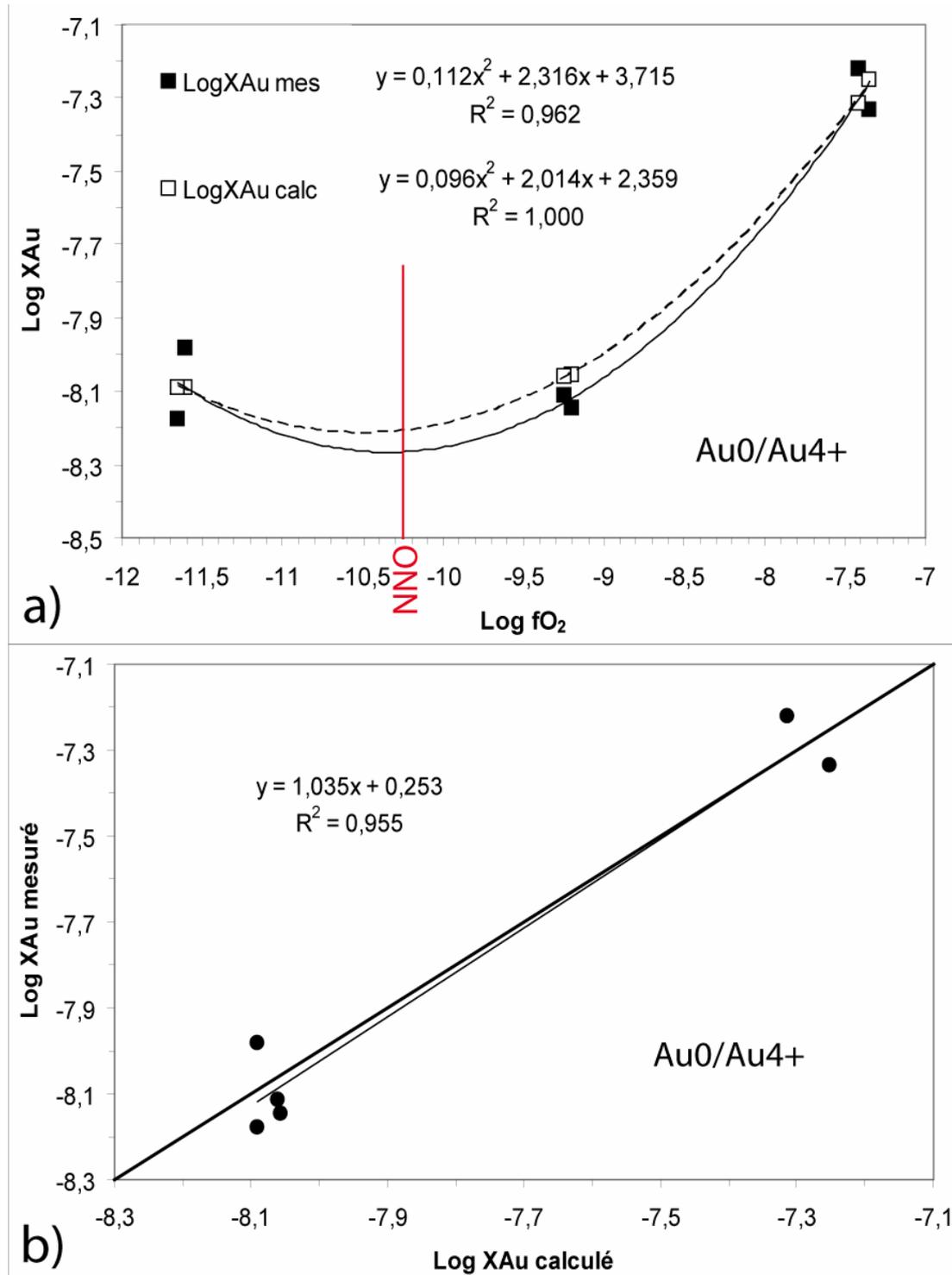


Figure 15 : Modélisation de la solubilité de l'or en fonction de la fugacité d'oxygène dans les verres sans soufre de composition PH03-04. Les teneurs en or sont exprimées sous forme de fractions molaires. a) ajustement du modèle avec les espèces  $\text{Au}^0$  et  $\text{Au}^{4+}$  ; b) comparaison entre les solubilités mesurées et les teneurs calculées d'après ce modèle.

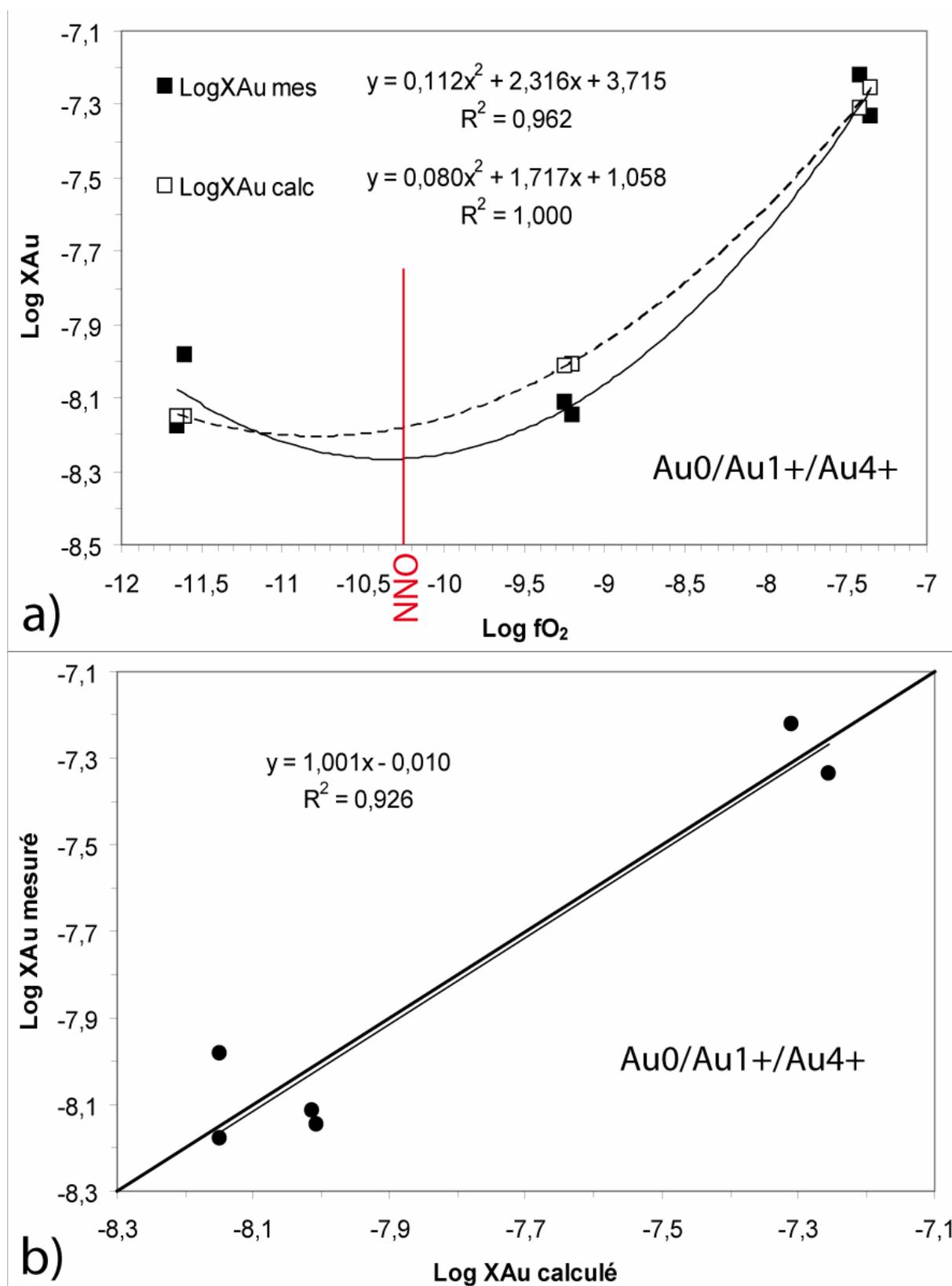


Figure 16 : Modélisation de la solubilité de l'or en fonction de la fugacité d'oxygène dans les verres sans soufre de composition PH03-04. Les teneurs en or sont exprimées sous forme de fractions molaires. a) ajustement du modèle avec les espèces Au<sup>0</sup>, Au<sup>1+</sup> et Au<sup>4+</sup> ; b) comparaison entre les solubilités mesurées et les teneurs calculées d'après ce modèle.

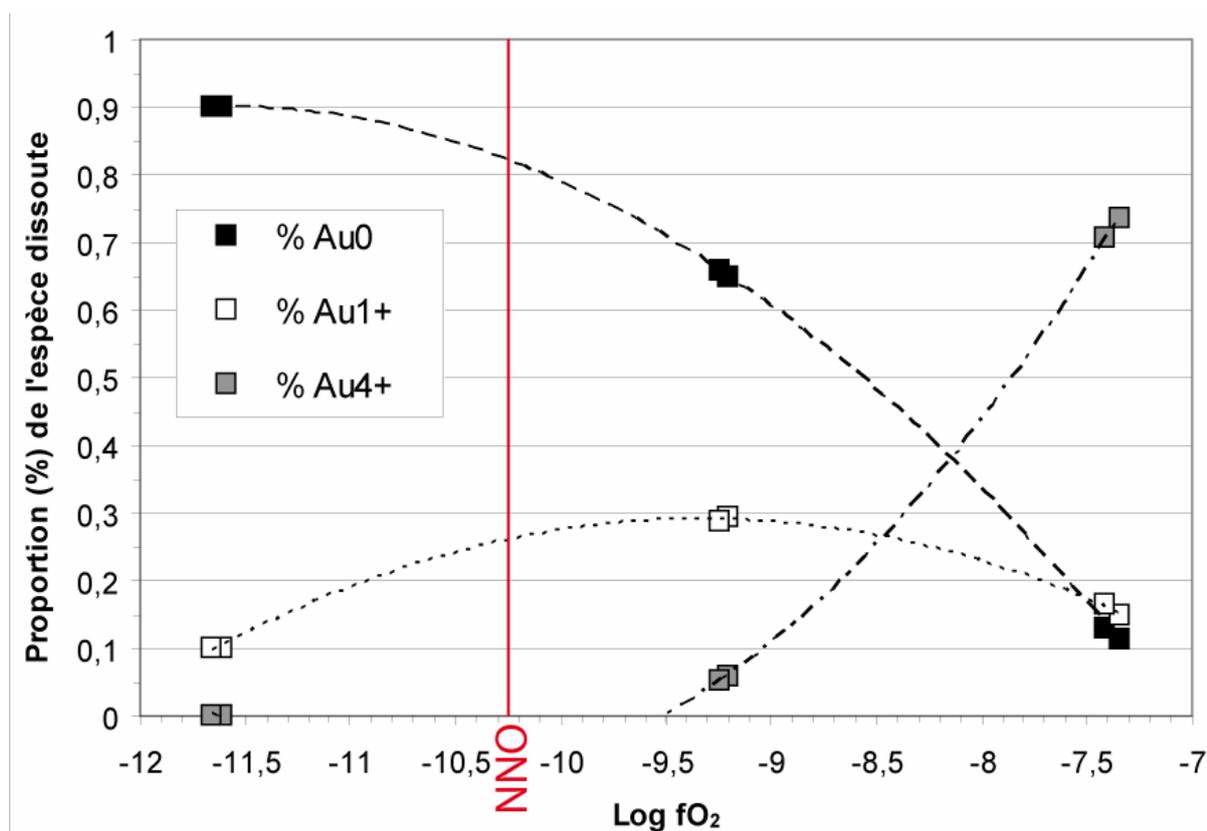


Figure 17 : Evolution des proportions relatives des trois espèces d'or dissoutes  $Au^0$ ,  $Au^{1+}$  et  $Au^{4+}$  en fonction de la  $fO_2$  dans les verres sans soufre de composition PH03-04.

Le fait que l'espèce légèrement oxydée  $Au^{1+}$  reste globalement minoritaire dans la dissolution de l'or selon ce modèle – qui est, on le rappelle, uniquement statistique – est assez cohérent avec les résultats de la modélisation à deux espèces dans laquelle ne sont impliquées que  $Au^0$  et  $Au^{4+}$ .

V-5-c) En présence de soufre dans le système.

V-5-c-1) Conditions réductrices.

Les résultats de solubilité en or dans les liquides rhyolitiques en conditions réductrices ont montré, on l'a vu, que celle-ci est certainement contrôlée exclusivement par la présence de soufre dans le milieu. En cela, les données du présent chapitre rejoignent celles du précédent, dans lequel d'ailleurs une régression des données à partir de la  $fS_2$  des verres avait pu être effectuée du fait du nombre suffisant de points et de leur alignement selon une corrélation

claire ; ceci avait donné lieu à un modèle liant de façon univoque la solubilité de l'or à la fS<sub>2</sub> dans des liquides dacitiques en milieu réducteur.

Ici, néanmoins, le nombre de données à NNO-1.4 est tel (trois charges seulement : C1N, C6N et C7N) que leur régression selon la méthode développée et utilisée au chapitre IV (§ IV-5-c-1), que ce soit selon le mécanisme à une seule espèce ou à plusieurs, n'est pas réalisable. En outre, il n'est pas possible d'associer ces trois charges à celles du chapitre précédent dans le but de réaliser une modélisation globale prenant en compte tous les types de compositions sans distinction ; en effet, la Figure 18 nous montre clairement que les trois points correspondant aux charges soufrées de l'expérience réduite 13 ne s'inscrivent dans aucune tendance corrélative décrite par les compositions dacitiques, que ce soit en fonction de la teneur en soufre ou de la fS<sub>2</sub>, et qu'on considère les charges avec soufre élémentaire ou celles avec anhydrite et/ou pyrrhotite ajoutées.

Ce que la Figure 18 nous confirme, en revanche, c'est que la solubilité de l'or dans les liquides rhyolitiques en présence de soufre est significativement plus basse que celle mesurée dans les compositions dacitiques, et pas uniquement en conditions réductrices. Dans tous les cas, les plus fortes teneurs en or sont observées dans les charges réduites ; or ici celles des verres rhyolitiques sont au minimum plus faibles d'un demi-ordre de grandeur que celles des verres dacitiques les plus riches, à teneur en soufre ou fS<sub>2</sub> équivalente. Des paramètres compositionnels autres que l'alcalinité – activité de la silice plus importante dans les rhyolites, activité du fer moindre,... - en sont certainement responsables.

A noter que ces conclusions sont en accord avec celles émises à propos des expériences sans soufre. Elles semblent cependant, à première vue, aller à l'encontre des résultats de Borisova et al. (2006) suite aux expériences de cristallisation qu'ils ont menées sur l'échantillon Pin Dac naturel ; ils ont en effet mesuré trois fois plus d'or dans le liquide résiduel rhyolitique que dans le liquide parental dacitique, impliquant que l'or a un comportement d'élément incompatible lors de l'évolution d'un magma. Cette suggestion ne paraît pas aberrante a priori, et pourtant nous observons l'inverse dans nos charges expérimentales. Cependant il est important de considérer que les échantillons analysés par Borisova et al. (2006) sont des produits naturels, et donc qu'ils ont toutes les chances de ne pas être saturés en or. Les concentrations mesurées dans ces roches sont très faibles (6.4 ppb dans la dacite roche totale,  $22 \pm 8$  ppb dans le verre interstitiel), certainement en-dessous des valeurs de solubilité pour l'or dans les conditions pré-éruptives. Il n'a d'ailleurs jamais été rapporté, à notre connaissance, que les vapeurs à l'équilibre avec le magma émis étaient saturées en or, ce qui implique que le liquide silicaté résiduel ne l'était pas non plus. Ceci

n'empêche en aucun cas que l'or ait un comportement incompatible lors de la différenciation magmatique. Et nos résultats ne sont pas en désaccord avec ceux de ces auteurs ; simplement, il s'agit de considérer que les teneurs en or de la dacite sont très inférieures aux valeurs de saturation, et que celles du liquide rhyolitique le sont moins.

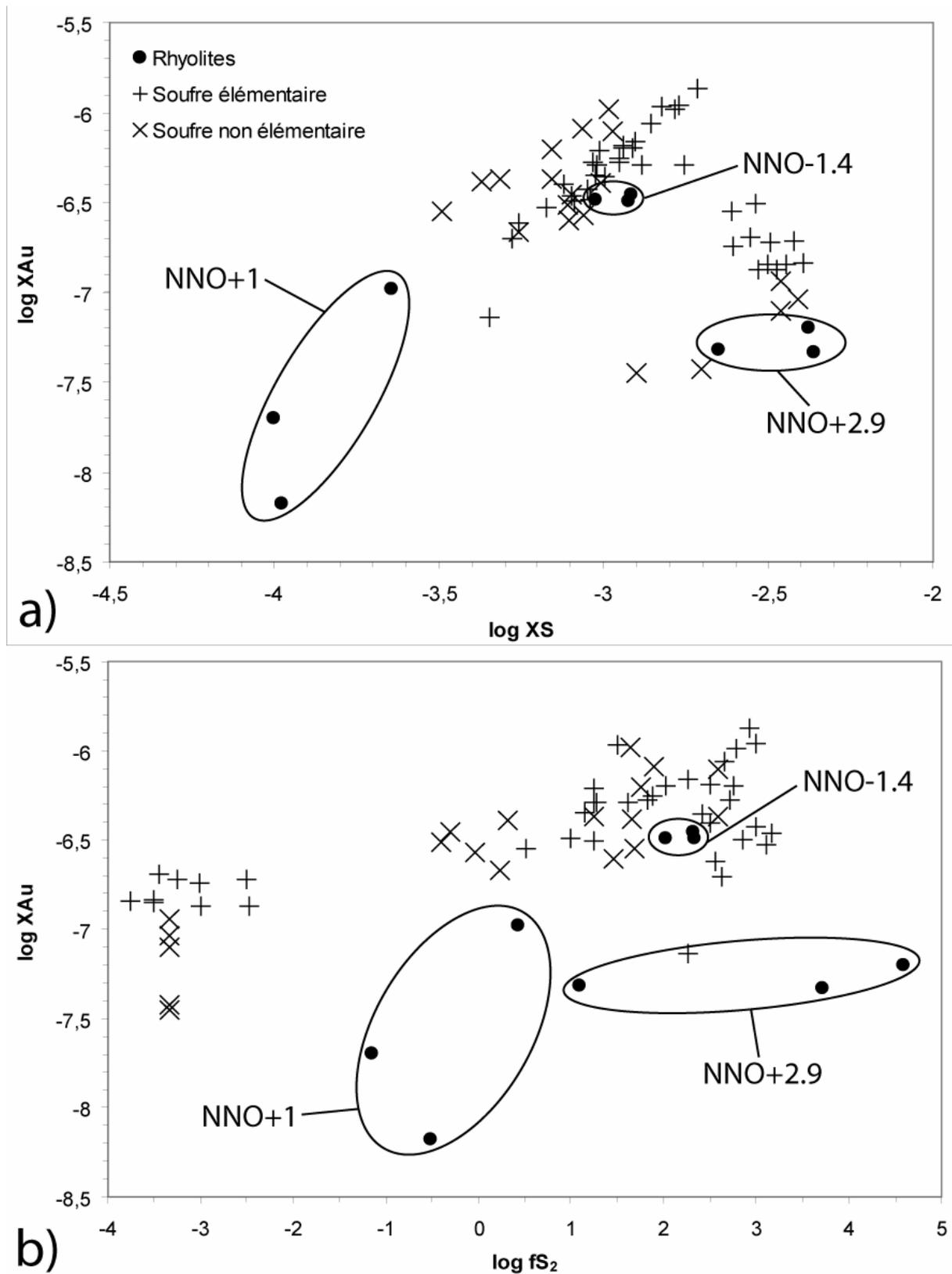


Figure 18 : Solubilité de l'or dans les verres rhyolitiques soufrés en fonction (a) de leur teneur en soufre, et (b) de leur  $fS_2$ . Les concentrations respectives sont exprimées sous forme du logarithme de la fraction molaire de l'élément dans le liquide silicaté. Les données concernant les verres dacitiques soufrés (croix droites et obliques) sont indiquées à titre de comparaison.

#### V-5-c-2) Conditions très oxydantes.

Les conditions moyennement oxydantes seront traitées dans un second temps pour des raisons pratiques exposées ci-après.

Dans le bilan des résultats, en début de discussion, on a émis l'hypothèse que la solubilité de l'or dans nos liquides silicatés rhyolitiques en conditions très oxydantes soit uniquement contrôlée par la  $fO_2$ , et qu'elle ne soit en aucun cas influencée par la présence de soufre dans le milieu. Cette suggestion implique que, dans l'optique d'une modélisation de la dissolution de l'or dans de telles conditions, les données obtenues à NNO+3 avec soufre ajouté puissent être incorporées à la base de données des expériences sans soufre à toute  $fO_2$ , pour une régression globale, comme on l'a fait au chapitre précédent (§ IV-5-c-3). Cette procédure présente le double intérêt de s'affranchir du faible nombre de données - qui constitue un facteur très limitant quand on souhaite établir un modèle qui se veut représentatif de la réalité - et de considérer des données de solubilité sur une large gamme de  $fO_2$ , ce qui a l'avantage de valider le modèle dans un contexte plus général, plus global.

Toutes les données de l'expérience 12, plus celles sans soufre des expériences 13 et 14, ont ainsi été utilisées pour la régression polynomiale. Les résultats du meilleur ajustement obtenu sont présentés en Figure 19. Il s'avère que les espèces impliquées dans la dissolution de l'or selon ce modèle ont pour valence 0 et 3+. L'ajustement est de bonne qualité, avec un coefficient de détermination de 0.93 (Figure 19b) ; les courbes modèle/données sont tout à fait similaires et montrent toutes deux un minimum centré autour de NNO (Figure 19a).

Comme pour les données sans soufre, on retrouve l'intervention de l'espèce neutre  $Au^0$  dans la solubilisation de l'or. L'espèce  $Au^{3+}$  (conduisant à  $Au_2O_3$ , connue pour être stable – voir chapitre IV), en revanche, se substitue à  $Au^{4+}$  ; il s'agit toujours, cependant, d'une espèce très oxydée comme on a pu maintes fois en faire le constat au cours de cette étude. Selon la Figure 20, elle apparaît à partir de NNO pour croître rapidement quand le milieu s'oxyde, au détriment de l'espèce métallique  $Au^0$  qui ne peut être viable que dans un contexte réducteur.  $Au_2O_3$  est finalement présente à hauteur de 80% à NNO+2.9.

De façon cohérente avec les remarques faites plus haut à propos des charges rhyolitiques sans soufre, selon lesquelles la solubilité en or serait moindre dans ces magmas que dans les dacites, la Figure 18a montre clairement que les trois charges soufrées de l'expérience 12 sont significativement plus pauvres en or que leurs homologues dacitiques à teneur en soufre équivalente. Ceci rejoint l'idée que l'or serait moins soluble dans un liquide évolué que dans un magma intermédiaire.

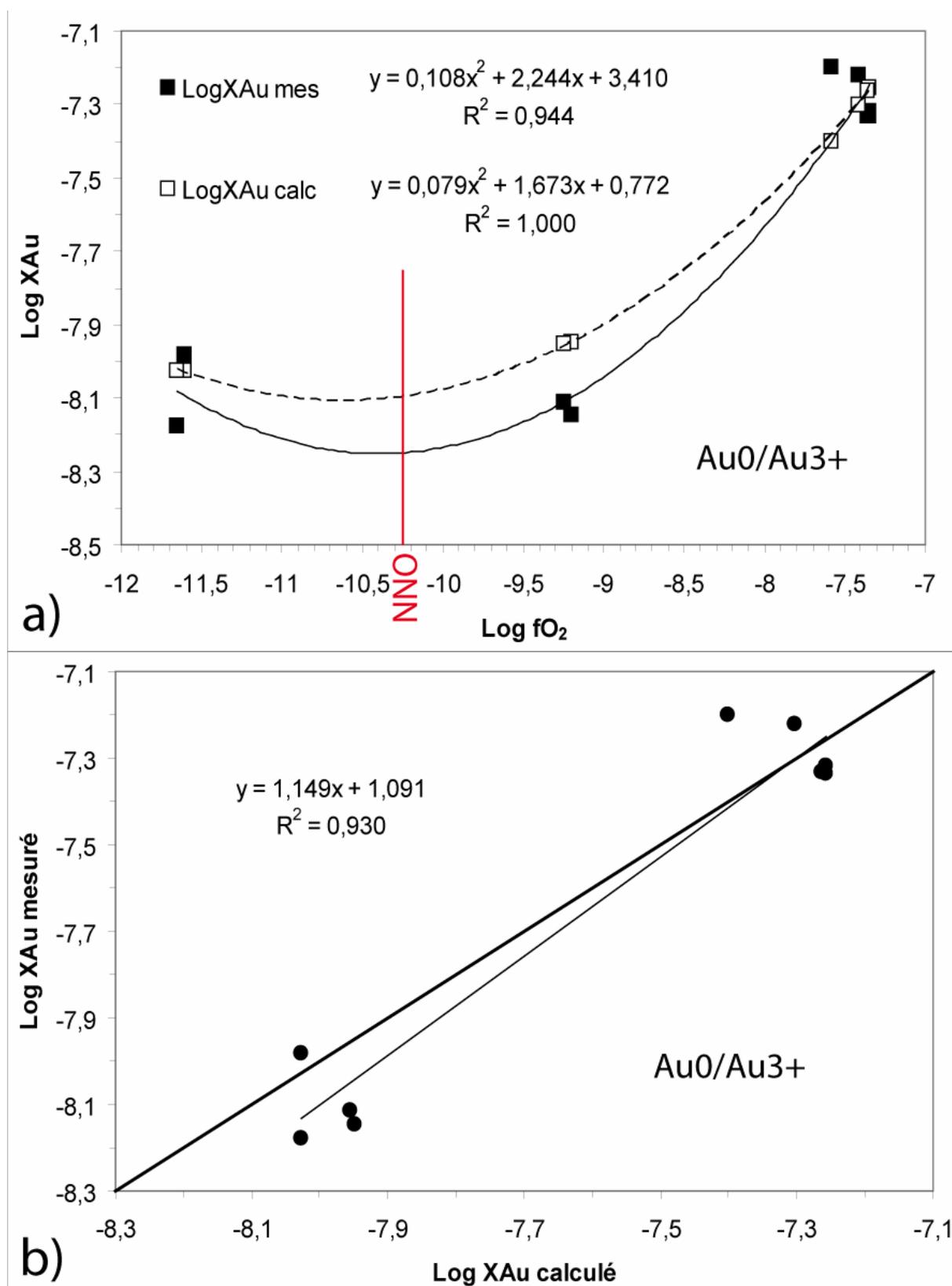


Figure 19 : Modélisation de la solubilité de l'or en fonction de la fugacité d'oxygène dans les verres sans soufre de composition PH03-04 et les verres soufrés très oxydés. Les teneurs en or sont exprimées sous forme de fractions molaires. a) ajustement du modèle avec les espèces Au<sup>0</sup> et Au<sup>3+</sup> ; b) comparaison entre les solubilités mesurées et les teneurs calculées d'après ce modèle.

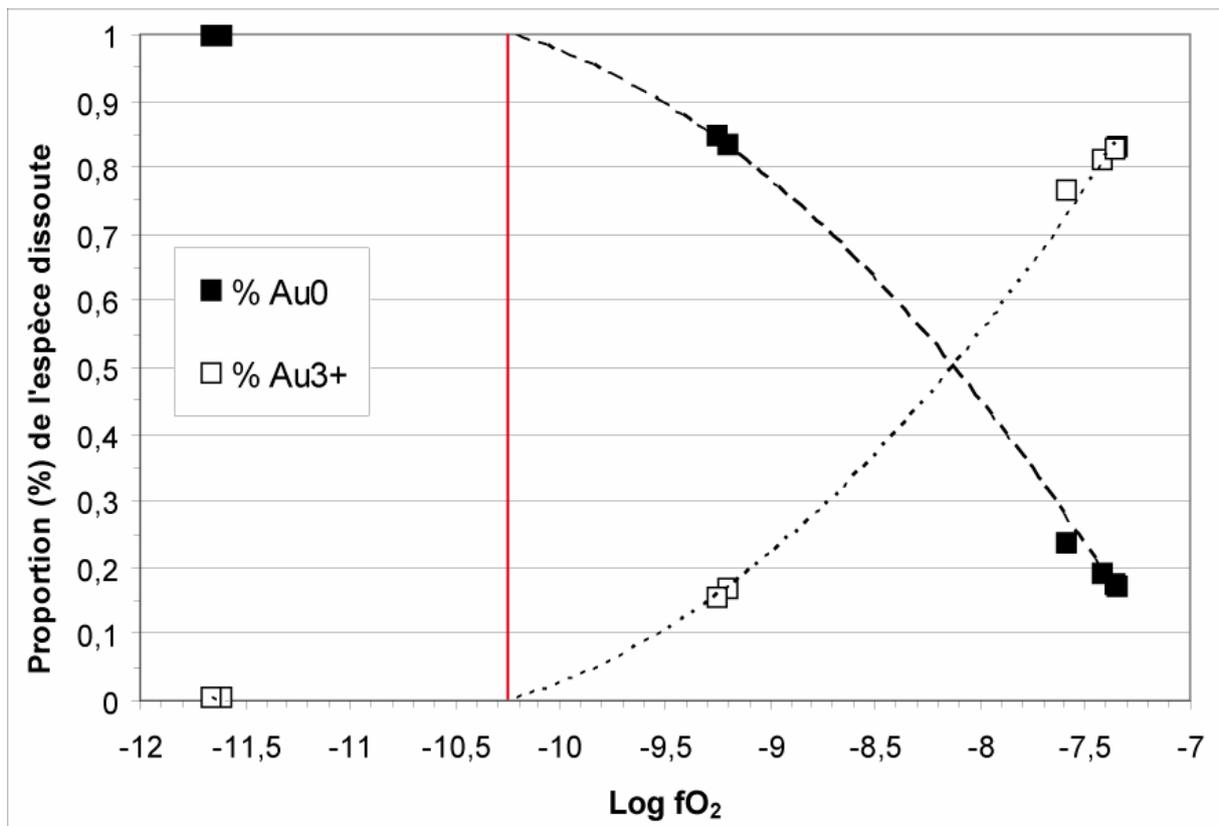


Figure 20 : Evolution des proportions relatives des deux espèces d'or dissoutes  $Au^0$  et  $Au^{3+}$  en fonction de la  $fO_2$  dans les verres sans soufre de composition PH03-04 et les verres soufrés très oxydés.

#### V-5-c-3) Conditions moyennement oxydantes.

Les résultats des expériences menées en conditions moyennement oxydantes dans ce chapitre, vus à travers le prisme des conclusions émises au chapitre précédent, nous ont suggéré que la solubilité de l'or dans cette gamme intermédiaire d'oxydation est soumise à l'influence conjuguée de la  $fO_2$  et de la  $fS_2$  (et/ou de la teneur en soufre  $X_S$ ). Dans le but de modéliser le comportement de l'or dans un magma rhyolitique à NNO+1, il serait intéressant de régresser les données correspondantes, comme on a pu le faire pour les liquides dacitiques selon la méthode employée au § IV-5-c-2. Cependant, on se heurte ici à un double problème : non seulement les valeurs de  $fS_2$  dans cette gamme de  $fO_2$  ne sont pas fiables (voir § V-4-c), donc leur utilisation dans la régression conduirait à un modèle erroné, et surtout, comme ça a été le cas en conditions réductrices, le nombre de données de solubilité est très insuffisant pour effectuer une régression valide ; seules les trois charges C1M, C6M et C7M sont en effet à notre disposition.

En outre, la Figure 18 montre clairement que les trois points relatifs à l'expérience moyennement oxydante 14 ne s'inscrivent dans aucune tendance décrite par les charges dacitiques du chapitre IV, quelle que soit la forme du soufre ajouté. On ne peut donc utiliser ces expériences dans une régression plus globale impliquant indistinctement les deux types de compositions silicatées qui aurait l'avantage de pallier au manque de données.

D'autre part, on avait pu constater en Figure 9 que les concentrations en or dans les charges soufrées de composition PH03-04 (i.e., C6M et C7M) étaient aussi basses que celles des charges sans soufre à la même  $fO_2$ . On avait aussi remarqué que ce n'était pas le cas de la charge C1M de composition PM, dont la teneur en or était comparable à celle des charges soufrées dacitiques du chapitre précédent à NNO+1. Ce que nous apprend la Figure 18, du fait de la considération des fractions molaires au lieu des teneurs massiques, c'est que les trois valeurs de solubilité en or sont très basses, même dans C1M, puisque cette charge moyennement oxydée présente une teneur en or similaire à celle des charges très oxydées du chapitre IV ; elle reste cependant légèrement supérieure à la solubilité mesurée dans les charges très oxydées du présent chapitre, et en cela témoigne d'une – faible mais non négligeable – influence de la présence de soufre sur le comportement de l'or à NNO+1 dans un liquide de composition PM.

En revanche, les concentrations particulièrement faibles décelées dans C6M et C7M suggèrent que la présence de soufre n'influe en rien sur la solubilité de l'or dans la composition PH03-04 à NNO+1, et nous incitent donc, dans l'optique d'une modélisation, à considérer ces charges avec les charges sans soufre ainsi qu'avec les charges soufrées très oxydées ; c'est la raison pour laquelle cette gamme d'oxydation se trouve traitée en aval de celle à NNO+2.9.

La Figure 21 présente ainsi les résultats du meilleur ajustement obtenu après régression des données relatives à l'ensemble des charges des expériences 12 et 14 (sauf C1M), plus C4N et C5N. On constate que les espèces impliquées dans la dissolution de l'or selon ce modèle ont pour valences 0 et 3+, comme c'est le cas quand on ne considère pas les charges soufrées moyennement oxydées, ce qui crédibilise la justesse de cette régression et valide le fait que la solubilité de l'or dans les charges C6M et C7M soit uniquement gouvernée par la  $fO_2$ . La qualité de l'ajustement est correcte puisque le coefficient de détermination est de 0.87 (Figure 21b) ; les deux courbes modèle/données sont particulièrement proches l'une de l'autre (Figure 21a) et présentent un minimum entre NNO et NNO-0.5.

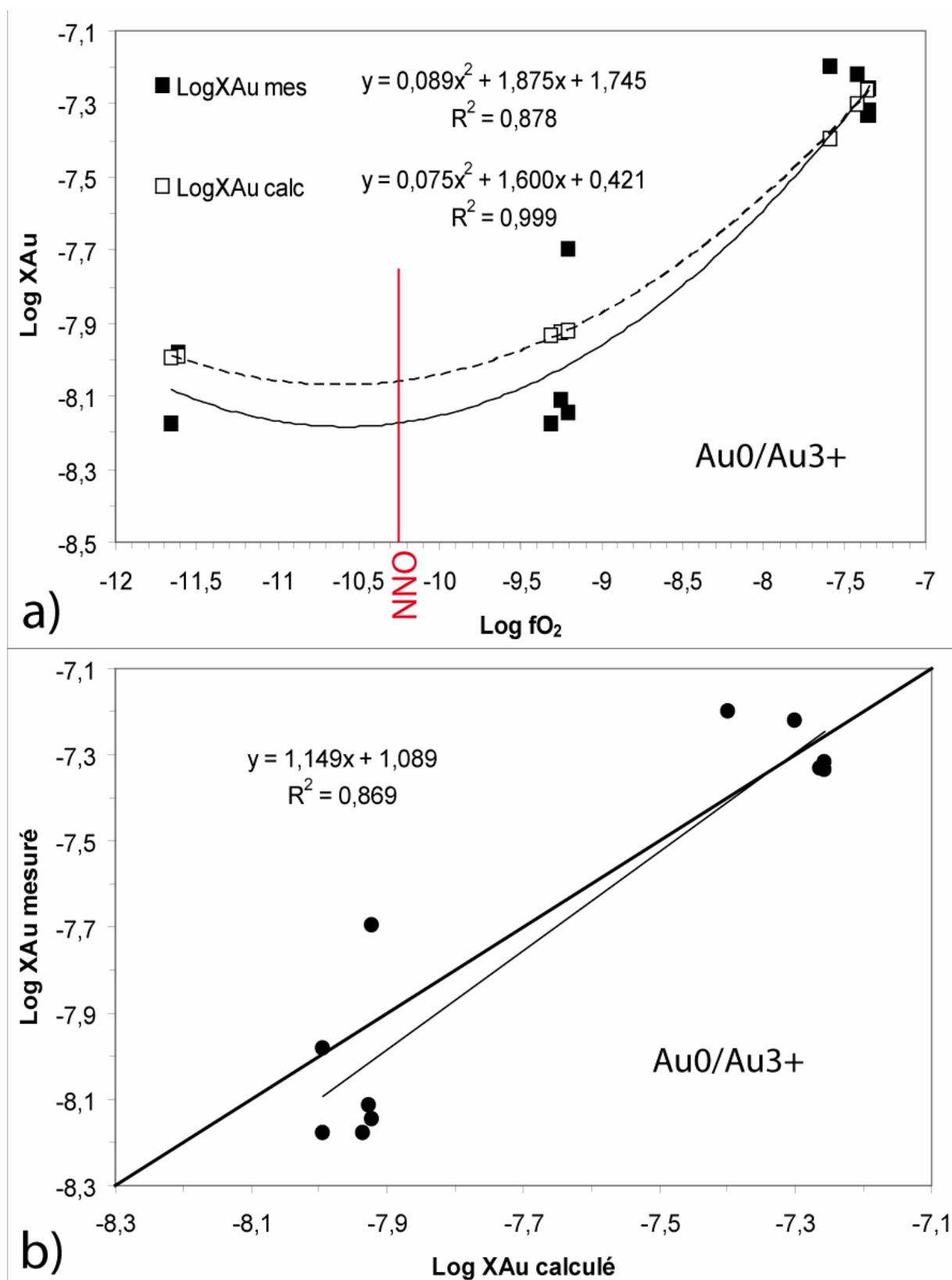


Figure 21 : Modélisation de la solubilité de l'or en fonction de la fugacité d'oxygène dans les verres sans soufre de composition PH03-04. Les teneurs en or sont exprimées sous forme de fractions molaires. a) ajustement du modèle avec les espèces Au<sup>0</sup> et Au<sup>3+</sup> ; b) comparaison entre les solubilités mesurées et les teneurs calculées d'après ce modèle.

En outre, l'évolution des proportions des deux espèces  $\text{Au}^0$  et  $\text{Au}^{3+}$  en fonction de la  $f\text{O}_2$  selon ce modèle est exactement similaire, aussi bien d'un point de vue qualitatif que quantitatif, à celle décrite plus haut en Figure 20.

#### **V-6) Bilan.**

Le but de ce chapitre a été d'étudier la solubilité de l'or dans des magmas acides de type rhyolitique, en présence ou non de soufre, afin de mener une comparaison, aussi bien qualitative que quantitative, entre ces magmas et ceux de type dacitique étudiés dans les chapitres précédents. On a ainsi pu mettre en évidence un certain nombre de points notables, que voici résumés :

- L'évolution de la solubilité du soufre en fonction de la  $f\text{O}_2$  dans des liquides silicatés rhyolitiques est très comparable à celle observée dans les magmas dacitiques du chapitre IV ; elle rejoint ainsi ce qui est généralement admis dans la littérature au sujet des liquides silicatés felsiques hydratés (e.g., Clemente et al., 2004 ; Scaillet and McDonald, 2006). Elle décrit de la même façon une distribution hyperbolique avec un minimum de solubilité situé entre NNO et NNO+1. En-deçà de ce point, les teneurs en soufre augmentent drastiquement quand la  $f\text{O}_2$  diminue, suggérant une dissolution du soufre dans le liquide silicaté sous la forme sulfure  $\text{S}^{2-}$  ; au-delà de ce minimum, les concentrations en soufre augmentent rapidement avec la  $f\text{O}_2$ , impliquant une dissolution principalement sous la forme sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  (e.g., Behrens et Gaillard, 2006).
- D'un point de vue quantitatif (voir Figure 5), les teneurs en soufre dans les rhyolites en milieu réducteur sont comparables à celles de la majorité des charges dacitiques à la même  $f\text{O}_2$  ; de plus, on ne note pas de différence significative de solubilité en soufre entre les deux compositions rhyolitiques testées. A NNO+1, les teneurs mesurées dans les charges de composition PH03-04 sont à la limite de la détection analytique du soufre à la microsonde électronique (~ 150 ppm) ; la composition PM montre une concentration similaire à la plus basse de celles mesurées dans les dacites à  $f\text{O}_2$  équivalente. Le faible écart de solubilité entre les deux liquides rhyolitiques serait lié à une différence d'alcalinité. En milieu très oxydant, on observe une importante disparité entre les deux types de rhyolites : la solubilité du soufre (exprimée en teneur

massique) dans l'adakite est supérieure à toutes celles mesurées dans les dacites (pour une  $fO_2$  pourtant inférieure), alors que la charge PM montre une teneur égale aux plus basses des concentrations mesurées dans les dacites à  $fO_2$  comparable. Précisons quand même que la différence de solubilité entre les deux rhyolites, lorsqu'elle est exprimée en fraction molaire, est beaucoup moins importante et peut s'expliquer aisément par un simple écart d'acidité entre les deux types de liquides. A noter, d'autre part, que les teneurs en soufre mesurées dans les verres PM aux différentes  $fO_2$  sont tout à fait comparables à celles rapportées par Clemente et al. (2004) dans la même composition, et dans des conditions expérimentales proches.

- Globalement, les données de solubilité en soufre ici obtenues ne cautionnent pas vraiment les lois théoriques de dissolution de cet élément (e.g., Moretti and Ottonello, 2005) qui prévoient qu'à alcalinité égale le soufre soit d'autant plus facilement incorporé dans un liquide silicaté que celui-ci est basique. On ne peut pas en effet déclarer, d'après les observations faites dans ce chapitre, que la solubilité du soufre dans nos rhyolites est significativement plus basse que celle mesurée dans nos dacites. Or la différence d'acidité entre les deux types de compositions n'est pas négligeable.
- En milieu réducteur, les teneurs en soufre sont corrélées à la  $fS_2$  calculée des charges, ce qui semble logique et rejoint les observations faites au chapitre précédent. Les valeurs de  $fS_2$  de nos charges rhyolitiques moyennement oxydées ont été sous-estimées, et celles des charges très oxydées ont été largement surestimées ; la corrélation entre [S] et  $fS_2$  observée sur la gamme entière de  $fO_2$  ne peut donc pas être validée. Une telle corrélation en milieu très oxydant représente d'ailleurs un comportement pour le moins surprenant.
- En absence de soufre dans le système, la solubilité de l'or dans un magma rhyolitique ne semble contrôlée que par l'état d'oxydation du milieu, comme c'était le cas au chapitre précédent dans les magmas dacitiques. Ainsi, les teneurs en or augmentent doucement avec la  $fO_2$  (voir Figure 9) ; elles restent cependant très basses, même à NNO+3. Comparativement aux dacites, les teneurs en or des rhyolites en absence de soufre sont du même ordre de grandeur ; elles semblent toutefois légèrement plus basses que celles d'une dacite "moyenne". Cette dernière remarque, si elle correspond effectivement à la réalité, impliquerait que la solubilité de l'or soit, comme celle du soufre, inversement proportionnelle à l'acidité d'un magma (en négligeant l'influence de tout autre paramètre compositionnel) ; or certaines études ont montré que l'or avait

un comportement d'élément incompatible lors de l'évolution d'un magma (e.g., Borisova et al., 2006). La régression des données de teneurs en or et de  $fO_2$  dans ces charges sans soufre a aboutit à un modèle de solubilité dans lequel les espèces impliquées dans la dissolution de l'or sont  $Au^0$  (espèce métallique neutre Au) et  $Au^{4+}$  (correspondant ici à  $AuO_2$ ), comme c'était le cas des charges sans soufre de composition PhM5 au chapitre précédent. Outre l'intervention de ces deux espèces, respectivement majoritaires en conditions réductrices et très oxydantes, l'espèce  $Au^{1+}$  peut également être impliquée, de façon plus minoritaire, notamment en conditions moyennement oxydantes.

- En présence de soufre dans le système, le comportement de l'or s'avère, comme dans les compositions dacitiques, dépendant de la gamme de  $fO_2$  considérée. En conditions réductrices ( $\Delta NNO \sim -1.4$ ), les teneurs en or sont les plus élevées du jeu de données ; elles montrent une faible variation à  $fO_2$  constante et semblent s'inscrire, si on s'inspire des résultats du chapitre précédent, dans une tendance corrélative positive avec la teneur en soufre du liquide silicaté et sa  $fS_2$ . D'un point de vue quantitatif, elles sont équivalentes aux plus faibles concentrations mesurées dans les liquides soufrés du chapitre IV à la même  $fO_2$ . Le fait que ces teneurs soient les plus fortes du présent chapitre alors que la  $fO_2$  en est justement la plus basse nous a conduit à penser que ce paramètre a peu d'influence sur la solubilité de l'or dans un magma rhyolitique en milieu réducteur. En revanche, les données ont montré qu'elle semble particulièrement sensible à la teneur en soufre et/ou à la  $fS_2$ . On note en outre qu'il n'y a pas de différence notable entre les deux compositions. Ces différents constats s'accordent bien à ceux du chapitre IV. Cependant, le trop faible nombre de données disponibles, et surtout le fait que ces quelques points ne s'inscrivent dans aucune tendance décrite par les charges dacitiques de la même gamme d'oxydation en fonction de [S] ou de la  $fS_2$ , ne nous ont pas permis de modéliser le comportement de l'or dans les liquides rhyolitiques soufrés à  $NNO-1.4$ . Ce dernier point suggère que l'influence de la composition du liquide silicaté considéré, dacitique ou rhyolitique, a finalement une certaine importance.
- En conditions très oxydantes ( $\Delta NNO \sim +2.9$ ), les teneurs en or sont particulièrement basses, et similaires à celles mesurées dans les charges sans soufre à la même  $fO_2$ . Elles ne montrent pas de variation à  $fO_2$  constante. Elles ne présentent pas non plus de corrélation avec les teneurs en soufre ou la  $fS_2$  ; malgré l'écart significatif de [S] et  $fS_2$

entre les charges des deux compositions, une valeur quasi-unique de solubilité en or est mesurée dans tous les verres. Ces observations particulières nous ont suggéré que dans de telles conditions très oxydantes, la présence de soufre dans le système n'a aucune influence sur la solubilité de l'or et que celle-ci est uniquement contrôlée par la  $fO_2$  du milieu environnant, comme c'était le cas au chapitre précédent. Il s'agit alors, pour la modélisation du comportement de l'or, de considérer ces données avec celles relatives aux charges sans soufre ajouté. Les résultats de la régression correspondante montrent l'implication des espèces  $Au^0$  et  $Au^{3+}$  (donnant  $Au_2O_3$ ) dans la dissolution du métal dans les liquides rhyolitiques, la première étant l'espèce dissoute exclusive jusqu'à NNO, avant d'être progressivement remplacée par la seconde au fur et à mesure de l'oxydation du milieu.

- En conditions moyennement oxydantes ( $\Delta NNO \sim +1$ ), le comportement de l'or apparaît très variable selon la composition, adakitique (PH03-04) ou non (PM). Dans le premier cas, les teneurs en or sont faibles et du même ordre de grandeur que celles des charges sans soufre à  $fO_2$  identique. Elles montrent une faible variation à  $fO_2$  et teneur en soufre constantes. Dans le second cas, la seule donnée témoigne d'une forte concentration en or, moins élevée qu'en conditions réductrices mais du même ordre de grandeur que les plus faibles solubilités mesurées dans les liquides soufrés du chapitre précédent à la même  $fO_2$ . L'ensemble des données des deux compositions semble s'inscrire dans la même corrélation positive, avec la teneur en soufre et la  $fS_2$ , que les données des expériences réductrices. L'effet de la  $fO_2$  sur la solubilité de l'or à  $NNO+1$  est a priori positif. Il n'est cependant sans doute pas exclusif, tout au moins pour la composition PM qui voit ses teneurs en or drastiquement augmentées par la présence de soufre dans le système, au contraire de la composition PH03-04. Selon ces constats, on a proposé que la solubilité de l'or dans le magma rhyolitique de composition PM en conditions moyennement oxydantes est une fonction complexe de la  $fO_2$ , de  $[S]$  et/ou de la  $fS_2$ , comme c'était le cas au chapitre précédent. Cependant, pour les mêmes raisons qu'en conditions réductrices, la modélisation du comportement de l'or dans ces charges n'a pu être réalisée. Concernant la composition adakitique, l'influence du soufre n'étant pas clairement mise en évidence par les données dont nous disposons, le fait que les teneurs en or soient tout à fait comparables à celles des charges sans soufre nous a conduit à les incorporer dans le même jeu de données pour les régresser ensemble, avec les charges soufrées très oxydées. La modélisation du comportement de l'or en fonction de la  $fO_2$  qui en a découlé fait intervenir les espèces  $Au^0$  et  $Au^{3+}$

pour la dissolution du métal dans les liquides rhyolitiques. Le fait que les valences des espèces dissoutes soient les mêmes que celles déterminées en conditions très oxydantes est satisfaisant et crédibilise ces modélisations. En outre, l'espèce  $\text{Au}_2\text{O}_3$  est généralement considérée comme une espèce stable dans la littérature et est couramment employée dans les modélisations thermodynamiques.

- On peut noter que, à l'issue de toutes les modélisations réalisées ici dans le cas où le soufre est absent ou sans influence, les espèces impliquées dans la dissolution de l'or font intervenir systématiquement l'association d'une valence neutre pour solubiliser le métal en milieu réducteur et d'une valence très oxydée pour le dissoudre à  $\text{NNO}+3$ . La dissolution en conditions intermédiaires est obtenue par un mélange des deux dont les proportions dépendent de la  $f\text{O}_2$ .
- D'autre part, cette étude a permis de mettre en évidence un point intéressant: il est en effet surprenant de constater la différence de comportement de l'or à  $\text{NNO}+1$  dans les deux compositions rhyolitiques considérées. L'une, non-adakitique (PM), subit clairement l'influence de la présence de soufre dans le système, et rejoint en cela les magmas dacitiques étudiés au chapitre IV. L'autre, fortement adakitique (PH03-04), n'est vraisemblablement contrôlée que par l'état d'oxydation du milieu, sans faire cas de la présence de soufre, et rejoint ainsi les charges des expériences sans soufre et les charges soufrées très oxydées des deux compositions. Les seuls paramètres capables d'induire une telle disparité sont évidemment compositionnels. Or ces deux magmas sont très proches chimiquement parlant (en terme d'éléments majeurs); la charge PM à  $\text{NNO}+1$  contient seulement environ 3 pds%  $\text{SiO}_2$  et 1 pds%  $\text{FeO}$  de plus que les charges PH03-04, et 3.5 pds%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de moins. Puisque le comportement de PM est similaire à celui des dacites alors que leurs différences en silice et en fer sont importantes, la disparité entre les deux rhyolites est certainement due à une différence d'alcalinité. Ceci impliquerait que le changement radical de comportement de l'or vis-à-vis d'un magma en présence de soufre a lieu sur une gamme de  $f\text{O}_2$  très restreinte et que la valeur de  $f\text{O}_2$  à laquelle ce changement s'opère est contrôlée par de relativement faibles variations d'alcalinité dudit magma.
- La comparaison entre magmas dacitiques et rhyolitiques quant à leur solubilité en or étant le but initial du présent chapitre, on peut conclure en disant que, d'un point de vue aussi bien qualitatif que quantitatif, le comportement de l'or (et du soufre) est très comparable dans les deux types de compositions. La seule différence, limitée, et qui reste encore à démontrer et à quantifier, serait une solubilité en or (et en soufre)

légèrement plus basse dans les rhyolites, tout en restant du même ordre de grandeur que celle des dacites. Cette différence ne pourrait être liée qu'à des facteurs compositionnels, probablement à la teneur en silice. Le comportement particulier de l'or dans les charges PH03-04 à NNO+1 ne pouvant être considéré comme typique d'un magma rhyolitique, il n'est pas à mettre en opposition à celui des liquides dacitiques.



## VI – Conclusions générales – Perspectives.

### VI-1) Rappels des principaux résultats.

VI-1-a) Comportement de l'or en absence de soufre dans le système.

VI-1-a-1) Dans un liquide silicaté de composition intermédiaire.

Le chapitre III nous a montré que dans un système dépourvu de soufre la solubilité de l'or est similaire dans une dacite calco-alkaline typique et dans un magma adakitique de même acidité ; les teneurs en or apparaissent très comparables dans les trois compositions à toute  $fO_2$ . Les seules différences – légères - qui peuvent être relevées entre les trois échantillons expérimentés en conditions oxydantes ne s'avèrent pas corrélées au caractère adakitique (lequel concerne essentiellement les éléments traces) et semblent plutôt dépendantes de facteurs compositionnels portant sur les éléments majeurs, comme l'alcalinité ou la teneur en fer du liquide silicaté. La solubilité maximale en or atteinte au cours de ces expériences sans soufre ( $\sim 240$  ppb à NNO+2.6) est identique pour les trois magmas, suggérant que les éventuelles variations restreintes de composition perdent toute influence à partir d'un certain état d'oxydation du milieu. La  $fO_2$  constitue ainsi le paramètre-clé du comportement de l'or dans un liquide silicaté dépourvu de soufre, et Au rejoint en cela le cas d'autres métaux nobles (Borisov et al., 1994 ; Borisov and Palme, 1995, 1996, 1997, 2000 ; Borisov and Nachtweyh, 1998). Le fait que les teneurs en or augmentent globalement avec la  $fO_2$  implique un mécanisme de dissolution du métal basé sur des espèces oxydées. La régression mathématique de nos données expérimentales a permis de montrer qu'un modèle de dissolution à plusieurs espèces d'or offre globalement de meilleurs ajustements qu'un modèle à une seule espèce. En outre, l'implication de plusieurs espèces dissoutes permet de définir, pour les trois magmas, un minimum de solubilité de l'or aux environs de NNO, comme cela a été décrit pour d'autres métaux (Scaillet et Pichavant, 2003 ; Clemente et al., 2004 ; Scaillet et MacDonald, 2006), et qui correspond à un changement de valence du fer dans tout liquide silicaté (Gaillard et al., 2001). Le meilleur ajustement mesure/modèle réalisé (à partir des données sur l'adakite "vraie") fait intervenir - outre l'espèce métallique  $Au^0$  (de valence nulle) dont la présence apparaît systématique dans toutes les régressions – les espèces oxydées  $Au^{1+}$  (=  $Au_2O$ ) et  $Au^{3+}$  (=  $Au_2O_3$ ), qui correspondent aux espèces considérées comme

les plus stables dans la littérature (Gmelin, 1992 ; Borisov et Palme, 1996) et qui sont le plus couramment utilisées dans les modélisations thermodynamiques de solubilité de l'or (e.g., Jugo et al., 1999). Les espèces obtenues à partir des ajustements des deux autres échantillons ( $\text{Au}^{4+}$  et  $\text{Au}^{5+}$ ), beaucoup moins communément rencontrées, sont soit représentatives des légères différences de composition en éléments majeurs des magmas, soit dues à la qualité moindre des ajustements des données de ces deux échantillons par rapport à celui de l'adakite "vraie" ; dans ce dernier cas, les espèces  $\text{Au}^{4+}$  ( $\text{AuO}_2$ ) et  $\text{Au}^{5+}$  ( $\text{Au}_2\text{O}_5$ ), particulièrement oxydées, ne peuvent pas être considérées comme valides. D'après nos résultats, dans un environnement magmatique réducteur ( $f\text{O}_2 < \sim \text{NNO}$ ), Au serait principalement dissout dans un liquide silicaté sous sa forme métallique, ce qui ne représente pas un moyen efficace d'incorporation des métaux ; ceci expliquerait d'ailleurs les très faibles teneurs atteintes à NNO-1.35 par les trois compositions ( $\sim 50$  ppb Au).

#### VI-1-a-2) Influence du fractionnement.

Le comportement général de l'or - et sa dépendance directe à la  $f\text{O}_2$  en absence de soufre - qui vient d'être décrit à propos des magmas de composition *intermédiaire* se révèle identique dans le cas de liquides de composition *felsique*. Le chapitre V a permis de montrer que, comparativement aux dacites, les teneurs en or des rhyolites en absence de soufre sont du même ordre de grandeur, même si elles semblent toutefois légèrement plus basses que celles d'une dacite "moyenne". Ceci impliquerait que la solubilité de l'or soit inversement proportionnelle à l'acidité d'un magma, hors influence de tout autre paramètre compositionnel (ce qui d'ailleurs ne s'oppose pas au fait que l'or présente un comportement d'élément incompatible dans un magma en cours de fractionnement, tel que l'ont montré Borisova et al., 2006). La régression des données de teneurs en or et de  $f\text{O}_2$  dans ces charges rhyolitiques a aboutit à un modèle de solubilité dans lequel les espèces impliquées dans la dissolution de l'or sont  $\text{Au}^0 + \text{Au}^{4+} \pm \text{Au}^{1+}$ . Si ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus à partir des liquides dacitiques, à savoir la prévalence de l'espèce métallique et de  $\text{Au}_2\text{O}$ , le faible nombre de données sur les rhyolites ne permet pas de valider avec certitude l'implication de l'espèce  $\text{AuO}_2$ .

## VI-1-b) Comportement de l'or en présence de soufre dans le système.

### VI-1-b-1) Dans un liquide silicaté de composition intermédiaire.

Le résultat nous paraissant le plus important du chapitre IV, relativement au comportement de l'or en présence de soufre, est que celui-ci diffère selon la gamme de  $fO_2$  considérée. Ce constat n'est pas anodin car il suggère un processus de dissolution du métal variable selon l'état redox du milieu, ce qui constitue une différence fondamentale par rapport à ce qu'on observe dans un milieu dépourvu de soufre où l'influence de la  $fO_2$  est continue.

Ainsi, il apparaît que la solubilité de l'or dans un liquide silicaté est fortement augmentée par la présence de soufre en conditions réduites ou moyennement oxydantes. Dès que la  $fO_2$  devient trop oxydante - au-delà d'une limite se situant dans notre cas entre NNO+1.6 et NNO+3 - le soufre semble ne plus avoir aucune influence et la solubilité de l'or n'être plus contrôlée que par la  $fO_2$ . Ceci explique en partie pourquoi les teneurs en or les plus fortes (>5000 ppb) sont obtenues en milieu réducteur, alors qu'au-delà de NNO+3 elles sont dix fois moindres.

En conditions réductrices ( $\sim$ NNO-1), on a vu que les teneurs en or semblent indépendantes de la fugacité d'oxygène puisqu'elles montrent une forte variabilité à  $fO_2$  constante, alors qu'à l'inverse elles apparaissent corrélées à la  $fS_2$  et à la teneur en soufre du verre. Ces constats nous ont conduits à suggérer que dans ces conditions la dissolution de l'or est principalement gouvernée par la teneur en soufre et/ou la fugacité du soufre, par opposition à celle de l'oxygène, ce qui paraît cohérent dans un milieu réducteur. La régression des données expérimentales a confirmé que la solubilité de l'or est essentiellement dépendante de la  $fS_2$ , et nous a permis de conclure que l'espèce dominante sous laquelle l'or se dissout dans le liquide silicaté est là encore  $Au^{1+}$ .

En conditions moyennement oxydantes ( $\sim$ NNO+1.5), les teneurs en or sont moins élevées et montrent une corrélation positive avec la  $fO_2$ . Elles apparaissent aussi directement dépendantes de la teneur en soufre des verres, mais sans décrire de tendance particulière vis-à-vis de la  $fS_2$ . Toutefois leurs valeurs de  $fS_2$  se révèlent aussi élevées que celles mesurées en conditions réductrices, ce qui peut paraître relativement contradictoire. Ces résultats nous ont suggéré que la  $fO_2$  et la teneur en soufre des verres – voire la  $fS_2$  - semblent toutes deux impliquées dans le mécanisme de dissolution de l'or sous ces conditions moyennement oxydantes. Malgré de nombreux essais, la régression des données expérimentales n'a pas

abouti à des solutions permettant de reproduire la réalité du comportement du métal, que l'on considère une espèce d'or composée ( $\text{AuO}_x\text{S}_y$ ) ou deux espèces simples indépendantes ( $\text{AuO}_x$  et  $\text{AuS}_y$ ). Ceci nous invite donc à poursuivre nos investigations vers des traitements théoriques plus poussés visant à rendre compte de la complexité de la dissolution de l'or à  $\text{NNO}+1.5$ .

En milieu très oxydant ( $> \text{NNO}+3$ ), les teneurs en or sont les plus basses de toutes celles obtenues en présence de soufre, et sont quasiment invariables ; elles restent en effet constantes indépendamment de tous les paramètres étudiés ( $f\text{O}_2$ ,  $f\text{S}_2$ ,  $[\text{S}]$ ,  $a\text{H}_2\text{O}$ ). Paradoxalement, les teneurs en soufre dans ces charges sont très élevées, alors que les teneurs en or ne sont en moyenne que trois fois plus fortes que celles mesurées dans les charges sans soufre, sous une  $f\text{O}_2$  d'environ  $\text{NNO}+2.5$ . Ceci nous a suggéré que la présence de soufre dans le système est sans effet sur l'or dès que le milieu atteint une certaine  $f\text{O}_2$  ; dans ce cas le processus de dissolution de l'or rejoint celui décrit à propos des expériences sans soufre, c'est-à-dire qu'il est gouverné essentiellement par l'état d'oxydation du milieu. La régression de ces charges avec celles sans soufre - en fonction de la  $f\text{O}_2$  uniquement - conduit à une implication des espèces  $\text{Au}^0$  et  $\text{Au}^{3+}$  quand on considère les charges Bal2 et PhM5, ainsi que les trois compositions ensemble (les charges Pin Dac régressées seules font intervenir  $\text{Au}^{4+}$ ). Il apparaît donc – logiquement d'ailleurs - que dans un milieu très oxydant l'or se dissout principalement sous la forme d'une espèce très oxydée, probablement  $\text{Au}^{3+}$  dans la plupart des cas (l'espèce  $\text{Au}_2\text{O}_3$  étant, on l'a vu, considérée comme particulièrement stable dans la littérature) ; en outre il est nécessaire de considérer dans tous les cas une proportion non négligeable d'or sous sa forme métallique, variable selon la  $f\text{O}_2$ .

#### VI-1-b-2) Influence du soufre non-élémentaire.

Les expériences effectuées en parallèle avec du soufre non-élémentaire (anhydrite, pyrrhotite) ont permis de montrer qu'en conditions très oxydantes la solubilité en or apparaît légèrement abaissée à  $f\text{O}_2$  équivalente – par rapport aux charges avec soufre élémentaire – du fait d'un caractère plus alcalin du liquide silicaté induit par l'ajout de  $\text{CaSO}_4$ . Mise à part cette différence, le comportement de l'or semble similaire dans les deux types d'expériences.

#### VI-1-b-3) Remarque sur le partage de l'or.

Un autre constat intéressant à faire est que dans les charges où des sulfures ont cristallisé, alors que le partage de l'or se révèle environ 100 fois plus favorable à la phase minérale qu'au liquide silicaté, celui-ci n'en reste pas moins très enrichi en or puisque les solubilités les plus fortes sont justement observées en conditions réductrices. Ceci suggère, contrairement à ce que certains auteurs ont suggéré (e.g., Sun et al., 2004), qu'il n'est pas nécessaire que le magma se forme dans un environnement oxydant pour être enrichi en or ; le fractionnement de sulfures riches en or n'altère en rien le potentiel aurifère d'un magma évoluant en conditions réductrices. La condition sine qua non, néanmoins, est que de l'or soit effectivement présent en quantité dans la zone source dudit magma.

#### VI-1-b-4) Influence du fractionnement.

Le chapitre V nous a permis de montrer qu'en conditions réductrices et très oxydantes et en présence de soufre, le comportement de l'or est très comparable dans les deux types de compositions – dacitiques et rhyolitiques, aussi bien d'un point de vue qualitatif que quantitatif. La seule différence – limitée, et qui reste encore à démontrer et à quantifier - serait une solubilité en or légèrement plus basse dans les rhyolites, tout en restant du même ordre de grandeur que celle des dacites. Cette différence ne pourrait être liée qu'à des facteurs compositionnels, probablement en premier lieu à la teneur en silice.

En conditions moyennement oxydantes ( $\sim\text{NNO}+1$ ), le comportement de l'or apparaît très variable selon la composition du magma rhyolitique considéré, adakitique (PH03-04) ou non (PM). Il se trouve que la solubilité de l'or dans la rhyolite PM est une fonction complexe de la  $f\text{O}_2$ , de [S] et/ou de la  $f\text{S}_2$ , comme c'était le cas au chapitre précédent ; à l'inverse, dans l'adakite, l'influence du soufre n'est pas clairement mise en évidence par les données dont nous disposons. Il est vrai qu'entre PH03-04 et PM, il existe une différence de 4 pds%  $\text{SiO}_2$ , PM étant la plus acide ; or cette faible distinction peut avoir des conséquences significatives sur la solubilité en soufre. Cependant, le fait que les teneurs en or soient tout à fait comparables à celles des charges rhyolitiques sans soufre nous a conduit à les considérer ensemble, et à les incorporer dans le même jeu de données pour la régression ; celle-ci s'est d'ailleurs soldée par des résultats identiques à ceux précédemment obtenus (implication des espèces  $\text{Au}^0$  et  $\text{Au}^{3+}$ ). Cependant, ce comportement particulier de Au dans les charges PH03-

04 à NNO+1 ne pouvant être considéré comme typique d'un magma rhyolitique, il n'est pas à mettre en opposition à celui des liquides dacitiques (et ne peut donc pas être du à une différence de teneur en silice).

#### VI-1-b-5) Implication directe du constat précédent.

Les expériences de solubilité dans des liquides silicatés évolués ont permis de mettre en évidence un point intéressant: il est en effet surprenant de constater la différence de comportement de l'or à NNO+1 dans les deux compositions rhyolitiques considérées. L'une, non-adakitique (PM), subit clairement l'influence de la présence de soufre dans le système, et rejoint en cela les magmas dacitiques étudiés au chapitre IV. L'autre, fortement adakitique (PH03-04), n'est vraisemblablement contrôlée que par l'état d'oxydation du milieu, sans faire cas de la présence de soufre, et rejoint ainsi les charges des expériences sans soufre et les charges soufrées très oxydées des deux compositions rhyolitiques. Les seuls paramètres capables d'induire une telle disparité sont évidemment compositionnels. Or ces deux magmas sont très proches chimiquement parlant (en termes d'éléments majeurs), malgré les 4 pds% SiO<sub>2</sub> qui les séparent. Donc, puisque le comportement de PM est similaire à celui des dacites alors que leurs différences en silice et en fer sont importantes, la disparité entre les deux rhyolites est certainement due à une différence d'alcalinité. Ceci impliquerait que le changement radical de comportement de l'or vis-à-vis d'un magma en présence de soufre a lieu sur une gamme de fO<sub>2</sub> très restreinte, et que la valeur de fO<sub>2</sub> à laquelle ce changement s'opère est contrôlée par de relativement faibles variations d'alcalinité dudit magma.

#### **VI-2) Implications pour l'association adakites-gisements Au.**

En regard de l'introduction qui a ouvert ce manuscrit, la problématique centrale de cette étude était de tenter d'expliquer l'association préférentielle observée entre adakites et minéralisations aurifères à travers le prisme expérimental du comportement de l'or dans un magma d'arc. Suite aux résultats qui viennent d'être rappelés, un angle de vision complémentaire est apporté par l'affirmation de l'influence déterminante du soufre sur la solubilité de l'or quand le milieu n'est pas trop oxydant.

## VI-2-a) Influence des facteurs compositionnels ?

On rappelle que l'hypothèse de départ pour expliquer l'association préférentielle entre adakites et gisements d'or consistait à proposer que le potentiel aurifère d'un liquide de fusion partielle de metabasalte éclogitisé soit différent de celui d'un liquide de fusion partielle de harzburgite mantellique à spinelle, le premier correspondant à un magma adakitique et le second un magma calco-alcalin typique. Il semble en effet a priori légitime de considérer que deux protolithes aussi différents, tant d'un point de vue pétrologique que géochimique, puissent conduire à des liquides de fusion dont les solubilités en or, pour une  $fO_2$  donnée, soient distinctes. Pourtant les résultats obtenus au cours de cette étude invalident clairement cette hypothèse, et ce sur une large gamme de fugacité d'oxygène.

Toutefois, si on considère la composition en éléments majeurs des trois échantillons testés, ce constat n'est pas forcément pour nous étonner. Puisqu'en effet ils ont justement été choisis de façon à être très proches au niveau de leurs teneurs en éléments majeurs, et que ce sont généralement ces éléments qui gouvernent le comportement de ceux présents en traces dans un liquide silicaté, il n'est pas surprenant finalement que les adakites et les magmas d'arc classiques présentent des solubilités en or similaires à  $fO_2$  fixée, en présence ou non de soufre.

Il est donc nécessaire de chercher ailleurs que dans des différences compositionnelles sur les éléments majeurs et traces la (les) cause(s) de l'association spatio-temporelle particulière entre roches adakitiques et gisements aurifères. Car, en supposant que celle-ci ait une origine magmatique, une différence de solubilité ne constitue effectivement pas la seule explication possible à une différence significative et quasi-systématique du budget global en or d'une intrusion magmatique.

On pourrait certes imaginer l'existence de facteurs liés à la caractéristique "adakite" (plus grande richesse en fluides magmatiques ; capacité de transport de métaux accrue ;...) qui seraient capables d'influer au stade hydrothermal sur la formation des gisements porphyriques et des dépôts épithermaux d'or. Mais ceci ne constitue pas le fond de notre étude - qui se veut focalisée sur les pré-concentrations au stade magmatique - et les expériences effectuées ne peuvent en aucun cas répondre à de telles questions. On est par contre en mesure de fournir des éléments de réponse sur les modalités de concentration des métaux dans les magmas avant leur mise en place définitive dans la croûte superficielle et leur transfert vers les fluides hydrothermaux.

## VI-2-b) Importance du mode de genèse des adakites.

Quelles sont alors les particularités d'un magma adakitique pouvant mener à un enrichissement particulier en métaux nobles dès sa formation, voire au cours de son évolution ? On peut en fait considérer que cette question a été partiellement et indirectement résolue au chapitre II, en considérant les modèles de genèse des adakites. En effet, même s'il reste aujourd'hui encore très discuté, le mode de formation de la plupart des magmas adakitiques tel qu'il est suggéré par certains auteurs (Bourdon et al., 2002, 2003 ; Gutscher et al., 2000 ; Jégo et al., 2005 ; Sajona et al., 1993, 1994, 2000a, 2000b) et tel qu'on le perçoit dans la présente étude, fait intervenir - au moins en partie, sinon totalement, selon l'intensité du caractère adakitique - les produits de fusion partielle de la croûte océanique basaltique subduite.

Cette plaque plongeante, avant d'entrer en subduction, a constitué le fond océanique du bassin avant-arc - dans notre cas celui de la Mer de Chine Méridionale - et, à ce titre, a été le lieu d'une intense activité hydrothermale (les "fumeurs noirs" en sont l'expression la plus classique à la surface du plancher océanique, à proximité des dorsales actives). Cet hydrothermalisme est à l'origine d'importants dépôts d'amas sulfurés polymétalliques, présents notamment au sommet de la pile crustale (constitué des pillow-lavas de basaltes MORB) mais aussi à la base du complexe filonien doléritique (Alt, 1995). Il a d'ailleurs été montré, par des analyses d'inclusions vitreuses dans les phénocristaux d'olivine, que les MORBs sont significativement enrichis en soufre et en métaux de base (Hedenquist and Lowenstern, 1994) ; ils restent toutefois moins enrichis en soufre que les basaltes d'arc, ce qui implique un stade supplémentaire de concentration en aval.

Lorsque cette croûte océanique entre en subduction, elle a gardé toute sa richesse en soufre et métaux. Les roches de composition basaltique qui la constituent (MORBs, dolérites, gabbros) se métamorphisent progressivement en amphibolites au fur et à mesure de l'enfouissement de la plaque, cette dernière incorporant les dépôts métalliques hydrothermaux déjà présents. Dans le cas "classique" de la genèse de magmas d'arc typiques, ces amphibolites se déshydratent aux alentours de 80-100 Km de profondeur, par déstabilisation des minéraux hydratés (amphiboles, micas), fournissant les fluides aqueux nécessaires au métasomatisme du coin de manteau harzburgitique sub-arc. Ce manteau métasomatisé est ensuite entraîné en profondeur dans un mouvement convectif par l'avancée du slab, ce qui lui permet de franchir son solidus et de commencer à fondre, donnant ainsi naissance aux

magmas d'arc primaires. Les fluides aqueux de déshydratation de la croûte océanique amphibolitisée bénéficient forcément d'un certain apport de métaux et de soufre à partir de ces roches ; cependant, on peut penser que ce transfert de masse se fait de façon quantitativement limitée car les coefficients de partage entre roche solide et phase fluide ont toutes les chances d'être relativement faibles dans un tel environnement. Malheureusement, il existe très peu de données expérimentales sur de tels coefficients de partage pour l'or et le soufre mesurés dans des conditions mantelliques de pression et de température. Les seules évidences reconnues d'un tel transfert d'éléments du slab vers le coin de manteau sont indirectes car elles proviennent de l'analyse des magmas d'arc eux-mêmes (Giggenbach, 1992). Néanmoins, Borisova et al. (2006) ont pu estimer, à partir des contraintes expérimentales apportées par Loucks et Mavrogenes (1999), la teneur en or du fluide aqueux issu du slab impliqué dans la genèse de l'adakite du Mt Pinatubo ; leurs calculs conduiraient à un facteur d'enrichissement d'environ 50 entre les amphibolites du slab et le fluide. Ces données sont toutefois à prendre avec beaucoup de recul étant donné le manque critique de données analytiques valides sur les métaux nobles dans les roches de la croûte océanique, et de données expérimentales dans ces conditions de très haute pression.

Dans le cas, plus inédit, de la genèse de magmas adakitiques – et si l'on s'attache au modèle développé entre autres par Jégo et al. (2005) au chapitre II pour la majorité d'entre eux et pour ceux présentant les plus fortes signatures adakitiques – il faut considérer la fusion de la croûte océanique elle-même. Sauf en certains points particuliers du globe où le slab est très jeune (< 5 Ma) et donc encore très chaud (comme au sud du Chili, par exemple) - auquel cas la croûte peut fondre dès le début de la subduction quand le degré de métamorphisme des roches basaltiques est encore faible – il faut généralement (et c'est probablement le cas à Luzon, aux Philippines) atteindre une profondeur d'environ 150 Km (~45 Kbar) pour que ces roches franchissent leur solidus hydraté. Or, à une telle profondeur, les roches de composition basaltique se situent dans le faciès éclogitique, donc quasiment anhydre. La déshydratation à un stade tardif des serpentinites du slab (qui peut se produire jusqu'à environ 200 Km, Schmidt and Poli, 1998) peut ainsi fournir l'eau nécessaire à la fusion partielle des éclogites. Mais quels que soient, finalement, la profondeur de fusion ou le degré de métamorphisme du slab, le point essentiel est que le protolithe direct d'un magma adakitique soit la croûte océanique hydrothermalisée porteuse d'amas sulfurés polymétalliques. De cette façon, le soufre et l'or sont disponibles immédiatement et abondamment pour le liquide silicaté adakitique ; puisque ces éléments sont connus pour avoir un comportement incompatible

(Borisova et al., 2006), il est envisageable qu'ils soient concentrés dans le liquide de fusion du basalte éclogitisé (d'autant plus qu'a priori la perte de S et Au par les fluides aqueux à partir des amphibolites de plus faible profondeur aura été mineure). Hedenquist et Lowenstern (1994) considèrent par ailleurs que le soufre est principalement transféré sous forme sulfate lors de la fusion partielle du slab, ce qui implique que les sulfures de départ sont déstabilisés et qu'ils ont pu libérer largement leurs métaux vers le liquide magmatique.

Ainsi, du point de vue génétique uniquement - et non pas compositionnel - les magmas adakitiques sont plus à même d'être des porteurs privilégiés d'importantes quantités de soufre et d'or que les magmas d'arc classiques. Et puisque l'or s'associe de façon privilégiée au soufre sur une large gamme de  $fO_2$ , on peut voir là l'explication principale à l'association préférentielle entre adakites et gisements aurifères.

### **VI-3) Importance de l'état d'oxydation du milieu ?**

#### **VI-3-a) Milieu réducteur.**

Le problème de la stabilité des sulfures, tant au niveau mantellique que crustal, et de ses conséquences sur la potentialité de formation de gisements métalliques est un point critique, largement débattu dans la littérature. Il a souvent été suggéré (e.g., Sillitoe, 1997; Mungall, 2002) que l'occurrence de gisements importants dépende de la disponibilité des éléments chalcophiles dans la région-source mantellique des magmas d'arc ou au sein d'une chambre magmatique crustale. Ceci nécessiterait que ces lieux de formation ou d'évolution des magmas soient dans un état oxydé de façon à minimiser la présence de sulfures de fer (Jugo et al., 2005a). Cette considération sous-entend que, du fait de la forte affinité de l'or pour les sulfures par rapport au liquide silicaté (facteur d'enrichissement supérieur à 125 d'après nos données et celles de Jugo et al. (1999)), la quasi-totalité de l'or disponible initialement dans le magma serait perdue pour la formation de gisements si un fractionnement de sulfures intervient au cours de l'histoire magmatique précoce.

Même si cette hypothèse semble tout à fait recevable, il s'avère au vu de nos résultats que les charges comportant des sulfures – donc conduites dans un environnement réducteur ( $\sim NNO-1$ ) – sont celles présentant les plus fortes solubilités en or, allant jusqu'à dépasser 5000 ppb. Or ces teneurs se trouvent être environ 1000 fois plus élevées que celles rencontrées dans les magmas d'arc naturels (Connors et al., 1993). On peut donc imaginer que

lors de l'évolution d'un magma, le fractionnement éventuel de sulfures dû à des conditions réductrices soit largement compensé par le bénéfice que représente la présence de soufre sous de telles conditions pour l'enrichissement en or dudit magma. Car même si les magmas naturels sont loin d'être saturés en or, il est envisageable qu'ils ne soient pas non plus saturés en soufre ; ce qui est certain, c'est que la proportion de sulfures fractionnés à partir du liquide silicaté est très faible et ne dépasse jamais quelques pds%, comme c'était le cas dans nos expériences.

Il n'apparaît donc pas d'incompatibilité entre conditions réductrices – même si ces conditions sont sans doute peu communes en zone de subduction – et des pré-concentrations magmatiques en Au de quelques ppb ou dizaines de ppb, qui sont favorables à la formation de gisements aurifères de classe mondiale (notre échantillon PhM5 contient 29 ppb Au et est impliqué dans la genèse du méga-gisement Santo-Tomas II).

#### VI-3-b) Milieu très oxydant.

A l'inverse, on sait désormais qu'en milieu très oxydant ( $NNO > 2-3$ ) la solubilité en or n'est plus influencée par la présence de soufre, et que sous une  $fO_2$  d'environ  $NNO+3.5$  les teneurs en or atteignent seulement 700 ppb. Or, même si ces concentrations se révèlent beaucoup plus basses que celles obtenues en conditions réductrices, l'état redox empêche la formation de sulfures au profit de sulfates, permettant à l'or de rester concentré dans le liquide silicaté. En outre, des solubilités de 700 ppb – donc à saturation en or – restent tout à fait compatibles avec des teneurs naturelles de quelques ppb ou dizaines de ppb Au (Borisova et al., 2006 ; Connors et al., 1993 ; Polvé et al., 2004).

Suite à ces considérations, on est en droit de se demander si l'état d'oxydation du milieu d'évolution du magma a une réelle importance dans la formation de gisements aurifères économiques, puisque dans les deux cas extrêmes la concentration de l'or jusqu'à des teneurs naturelles ne semble pas pouvoir être entravée du fait de la  $fO_2$  et de ses conséquences. Ceci paraît d'autant plus vrai que généralement les magmas d'arc se forment et évoluent dans des conditions intermédiaires entre ces deux extrêmes, là où la présence de soufre peut influencer positivement sur la concentration de l'or, tout en limitant un fractionnement intense de sulfures.

#### **VI-4) Perspectives de travaux ultérieurs.**

- Il serait utile d'effectuer des expériences complémentaires sous une fugacité d'oxygène égale à NNO de façon à mieux contraindre la solubilité de l'or, avec et sans soufre, à la  $fO_2$  à laquelle les changements radicaux de spéciation du fer et du soufre ont lieu dans un liquide silicaté. Ceci permettrait notamment d'affiner les calculs de spéciation de l'or ; ceux-ci devraient en outre être systématiquement couplés à la détermination de ces espèces oxydées et/ou soufrées par des analyses spectroscopiques adaptées.

- Vérifier expérimentalement, grâce à des matériaux d'étude synthétiques par exemple, que la solubilité de l'or est inversement proportionnelle à la teneur en silice d'un liquide silicaté, tout en gardant les autres paramètres compositionnels - comme l'alcalinité - constants, et quantifier cette évolution.

- Vérifier de la même façon que la solubilité de l'or est inversement proportionnelle au caractère alcalin d'un liquide silicaté - à teneur en silice constante - et quantifier cette évolution.

- En présence de soufre, répéter systématiquement les expériences effectuées au chapitre IV en se focalisant sur la gamme de  $fO_2$  comprise entre NNO+1.5 et NNO+3, avec un pas aussi étroit que possible, de façon à déterminer la  $fO_2$  exacte à laquelle le changement radical du comportement de l'or s'effectue, pour une composition donnée. Répéter ces expériences pour des compositions variant uniquement par leur caractère plus ou moins alcalin ou leur teneur en silice.

Ainsi, si l'on connaît la composition d'un magma et que l'on peut déterminer la  $fO_2$  qui était la sienne avant qu'il n'exsolve ses fluides minéralisateurs (grâce aux couples d'oxydes Ilm/Mgt par exemple), on serait alors en mesure d'évaluer sa teneur en or globale.

- Il serait également intéressant, si tenté que cela soit possible techniquement, de renouveler globalement la même étude sous des pressions plus importantes, mantelliques, telles que 20-30 Kbar (~70-100 Km de profondeur), de façon à évaluer et quantifier l'effet de la pression sur le comportement de Au tel qu'on a pu le percevoir durant la présente étude.

- Déterminer expérimentalement les coefficients de partage de S, Au et Cu entre amphibolite solide et fluide aqueux de déshydratation autour de 30 Kbar, ainsi que leur facteur d'enrichissement dans le magma lors de la fusion partielle d'une éclogite à 45 Kbar. Ceci permettrait de quantifier le transfert de ces éléments du slab vers le coin de manteau sub-arc.



## Références Bibliographiques

1. Albarède, F. Introduction to geochemical modelling. Cambridge University Press (1995).
2. Alt, J.C. Subseafloor processes in mid-ocean ridge hydrothermal systems. *In* : S. Humphris, J. Lupton, L. Mullineaux et R. Zierenberg (édit.) « *Seafloor Hydrothermal Systems : Physical, chemical, biological and geological interactions* ». Geophys. Monogr. 91, Am. Geophys. Union, Washington DC. pp 85-114 (1995).
3. Ancy, M., Bastenaire, F & Tixier, R. Applications des méthodes statistiques en microanalyse. *In* Microanalyse, microscope électronique à balayage. *Edition de physique, Orsay, France*. pp 323-347 (1978).
4. Arculus, R.J. Aspects of magma genesis in arcs. *Lithos* **33**, 189-208 (1994).
5. Aries, S. Mise en évidence de contaminations métalliques historiques à partir de l'étude d'enregistrements sédimentaires de lacs de haute montagne. *Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier – Toulouse III* (2001).
6. Arnold, R.G. Evidence for liquid immiscibility in the system FeS-S. *Econ. Geol.* **66**, 1121-1130 (1971).
7. Asimow, P.D. & Ghiorso, M.S. Algorithmic Modifications Extending MELTS to Calculate Subsolidus Phase Relations. *Am. Mineral.* **83**, 1127-1131 (1998).
8. Azif, E. Solubilité des éléments du groupe du platine (Pt et Pd) dans les liquides silicates en fonction de  $fO_2$ ,  $fS_2$  T, P et Composition : Expérimentation, Modélisation, Implications métallogéniques et géochimiques. Thèse de Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle de l'Université d'Orléans. 227 pp (1998).
9. Baldwin, J.A. & Pearce, J.A. Discrimination of productive and non-productive porphyritic intrusions in the Chilean Andes. *Econ. Geol.* **77**, 664-674 (1982).
10. Barton, P.B., Jr. & Skinner, B.J. Sulfide mineral stabilities, *In* Barnes, H.L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. New York, Wiley Interscience, 278-403 (1979).
11. Behrens, H. Determination of water solubilities in high viscosity melts: An experimental study on NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> melts. *Eur. J. Mineral.* **7**, 905-920 (1995).
12. Behrens, H. & Gaillard, F. Geochemical aspects of melts: Volatiles and redox behaviour. *Elements* **2**, 275-280 (2006).

13. Behrens, H., Romano, C., Nowak, M., Holtz, F. & Dingwell, D.B. Near-infrared spectroscopic determination of water species in glasses of the system  $\text{MAAlSi}_3\text{O}_8$  (M=Li, Na, K): an inter-laboratory study. *Chem. Geol.* **128**, 41-63 (1996).
14. Bellon, H., & Rangin, C. Geochemistry and isotopic dating of Cenozoic volcanic arc sequences around the Celebes and Sulu seas. In Silver E.A., Rangin C., von Breyman M.T. et al. (eds.) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* **124**, 321-38 (1991).
15. Bellon, H. & Yumul Jr, G.P. Mio-Pliocene magmatism in the Baguio Mining District (Luzon, Philippines) : Age clues to its geodynamic setting. *C. R. Acad. Sci. Paris* **331**, 295-302 (2000).
16. Bellon, H. & Yumul Jr, G.P. Miocene to Quaternary adakites and related rocks in Western Philippine arc sequences. *C. R. Acad. Sci. Paris* **333**, 343-350 (2001).
17. Berger, B.R. & Eimon, P. Conceptual models of epithermal precious metal deposits, In Shanks, W.C., ed., *Cameron volume on unconventional mineral deposits*: Society of Mining Engineers of AIME, 191-205 (1983).
18. Bernard, A., Knittel, U., Weber, B., Weis, D., Albrecht, A., Hattori, K., Klein, J. & Oles, D. Petrology and geochemistry of the 1991 eruption products of Mount Pinatubo. In Newhall C.G. & Punongbayan R.S. (eds) *Fire and Mud : Eruptions and Lahars of Mount Pinatubo, Philippines*, pp. 767-97, Philippine Institute of Volcanology and Seismology and University of Washington Press, Quezon City and Seattle (1996).
19. Blevin, D.L. & Chappell, B.W. The role of magma sources, oxidation states and fractionation in determining the granite metallogeny of eastern Australia. *Trans. R. Soc. Edinb. Earth Sci.* **83**, 305-316 (1992).
20. Borisov, A. & Nachtweyh, K. Ru solubility in silicate melts: experimental results in oxidizing region. *Lunar Planet. Sci. Conference XXIX*, Abstract No 1320 (1998).
21. Borisov, A. & Palme, H. Solubility of iridium in silicate melts: New data from experiments with  $\text{Ir}_{10}\text{Pt}_{90}$  alloys. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 481-485 (1995).
22. Borisov, A. & Palme, H. Experimental determination of the solubility of Au in silicate melts. *Mineral. Petrol.* **56**, 297-312 (1996).
23. Borisov, A. & Palme, H. Experimental determination of the solubility of platinum in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4349-4357 (1997).
24. Borisov, A. & Palme, H. Solubilities of noble metals in Fe-containing silicate melts as derived from experiments in Fe-free systems. *Am. Mineral.* **85**, 1665-1673 (2000).

25. Borisov, A., Palme, H. & Spettel, B. Solubility of Pd in silicate melts: implications for core formation in the Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 705-716 (1994).
26. Borisova, A.Y., Pichavant, M., Polvé, M., Wiedenbeck, M., Freydier, R. & Candaudap, F. Trace element geochemistry of the 1991 MT. Pinatubo silicic melts, Philippines: Implications for ore-forming potential of adakitic magmatism. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**, 3702-3716 (2006).
27. Bourdon, E., Eissen, J.-P., Monzier, M., Robin, C., Martin, H., Cotten, J. & Hall, M.L. Adakite-like lavas from Antisana volcano (Ecuador) : Evidence for slab melt metasomatism beneath the Andean Northern Volcanic Zone. *J. Petrol.* **43**, 199-217 (2002).
28. Bourdon, E., Eissen, J.-P., Gutscher, M.-A., Monzier, M., Hall, M.L. & Cotten, J. Magmatic response to early aseismic ridge subduction : The Ecuadorian margin case (South America). *Earth Planet. Sci. Lett.* **205**, 123-138 (2003).
29. Burnham, C.W. The importance of volatile constituents. *In* The evolution of the igneous rocks: Fiftieth anniversary perspectives - Chapter 16. *Princeton University Press* p.439 (1979).
30. Burnham, C.W. & Davis, N.F. The role of H<sub>2</sub>O in silicate melts. II. Thermodynamic and phase relations in the system NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-H<sub>2</sub>O to 10 kilobars, 700°C to 1100°C. *Am. J. Sci.* **274**, 902-940 (1974).
32. Carroll, M.R. & Rutherford, M.J. Sulfur speciation in hydrous experimental glasses of varying oxidation state: results from measured wavelength shifts of sulfur X-rays. *Am. Mineral.* **73**, 845-849 (1988).
33. Carroll, M.R. & Webster, J.D. Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine, and fluorine in magmas. *In*: Holloway, J.R. & Carroll, M.R. (eds) *Volatiles in Magmas. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy.* **30**, 231-280 (1994).
34. Castillo, P.R. An overview of adakite petrogenesis. *Chinese Sci. Bull.* **51**, 257-268 (2006).
35. Cathles, L.M. Scales and effects of fluid flow in the upper crust. *Science* **248**, 323-329 (1991).
36. Clemente, B. Etude expérimentale et modélisation du soufre dans les liquides magmatiques. Thèse de Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle de l'Université d'Orléans. 227 pp (1998).
37. Clemente, B., Scaillet, B. & Pichavant, M. The solubility of sulphur in hydrous rhyolitic melts. *J. Petrol.* **45**, 2171-2196 (2004).

38. Connors, K.A., Noble, D.C. Bussey, S.D. & Weiss, S.I. Initial gold contents of silicic volcanic rocks: bearing on the behavior of gold in magmatic systems. *Geology* **21**, 937-940 (1993).
39. Cooke, D.R., Hollings, P. & Walshe, J.L. Giant porphyry deposits: Characteristics, distribution, and tectonic controls. *Econ. Geol.* **100**, 801-818 (2005).
40. Cotten, J., Le Dez, A., Bau, M., Caroff, M., Maury, R.C., Dulski, P., Fourcade, S., Bohn, M. & Brousse, R. Origin of anomalous rare-earth elements and yttrium enrichments in subaerially exposed basalts : Evidence from French Polynesia. *Chem. Geol.* **119**, 115-138 (1995).
41. Craig, J.R. & Scott, S.D. Sulfide Phase Equilibria. *In*, Ribbe, P.H. Ed., Sulfide Mineralogy, Vol.1, *Mineralogical Society of America - Short Course Notes*, pp. CS-1 – CS-110 (1974).
42. Drummond, M.S. & Defant, M.J. A model for trondhjemite-tonalite-dacite genesis and crustal growth via slab melting: Archean to modern comparisons. *J. Geophys. Res.* **95**, 503-521 (1990).
43. Fincham, C.J.B. & Richardson, F.D. The behaviour of sulphur in silicate and aluminate melts. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A.* **223**, 40-62 (1954).
44. Fleet, M.E. On the lattice parameters and superstructures of pyrrhotite. *Am. Mineral.* **53**, 1846-1855 (1968).
45. Frank, M.R., Candela, P.A., Piccoli, P.M. & Galscock, M.D. Gold solubility, speciation and partitioning as a function of HCl in the brine-silicate melt-metallic gold system at 800°C and 100 MPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3719-3732 (2002).
46. Froese, E. & Gunter, A.E. A note on the pyrrhotite-sulfur vapor equilibrium. *Econ. Geol.* **71**, 1589-1594 (1976).
47. Gaillard, F., Scaillet, B., Pichavant, M. & Bény, J.M. The effect of water and fO<sub>2</sub> on the ferric-ferrous ratio of silicic melts. *Chem. Geol.* **174** 255-273 (2001).
48. Ghiorso, M.S. & Sack, R.O. Chemical Mass Transfer in Magmatic Processes. IV. A Revised and Internally Consistent Thermodynamic Model for the Interpolation and Extrapolation of Liquid-Solid Equilibria in Magmatic Systems at Elevated Temperatures and Pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.* **119**, 197-212 (1995).
49. Giggenbach, W.F. Magma degassing and mineral deposition in hydrothermal systems along convergent plate boundaries. *Econ. Geol.* **87**, 1927-1944 (1992).

50. Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry (1992) Au. Gold. Supplement B, part 1. [Keim, R., Schnager, B. (eds)] Springer, Berlin Heidelberg New York Tokyo.
51. Gonzalez-Partida, E., Levresse, G., Carrillo-Chavez, A., Cheilletz, A., Gasquet, D. & Solorio-Munguia, J. (Au-Fe) skarn deposits of the Mezcala district, South-Central Mexico: Adakite association of the mineralizing fluids. *Intern. Geol. Rev.* **45**, 79-94 (2003).
52. Gow, P.A. & Walshe, J.L. The role of preexisting geologic architecture in the formation of giant porphyry-related Cu-Au deposits: Examples from New-Guinea and Chile. *Econ. Geol.* **100**, 819-833 (2005).
53. Gutscher, M.-A., Maury, R.C., Eissen, J.-P. & Bourdon, E. Can slab melting be caused by flat subduction ? *Geology* **28**, 535-538 (2000).
54. Halter, W.E., Pettke, T. & Heinrich, C.A. The origin of Cu/Au ratios in porphyry-type ore deposits. *Science* **296**, 1844-1846 (2002).
55. Harris, A.C., Kamenetsky, V.S., White, N.C., van Achterbergh, E. & Ryan, C.G. Melt inclusions in veins: Linking magmas and porphyry Cu deposits. *Science* **302**, 2109-2111 (2003).
56. Hattori, K.H. & Keith, J.D. Contribution of mafic melt to porphyry copper mineralization: evidence from Mount Pinatubo, Philippines, and Bingham Canyon, Utah, USA. *Mineral. Depos.* **36**, 799-806 (2001).
57. Heald, P., Foley, N.K. & Hayba, D.O. Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: Acid sulphate and adularia-sericite types. *Econ. Geol.* **82**, 1-26 (1987).
58. Hedenquist, J.W. The ascent of magmatic fluid: Discharge versus mineralization, *In* Thompson, J.F.H., ed., Magmas, fluids, and ore deposits. *Mineralogical Association of Canada Shortcourse* **23**, 263-289 (1995).
59. Hedenquist, J.W. & Henley, R.W. The importance of CO<sub>2</sub> on freezing point measurements of fluid inclusions; evidence from active geothermal systems and implications for epithermal ore deposition. *Econ. Geol.* **80**, 1379-1406 (1985).
60. Hedenquist, J.W. & Lowenstern, J.B. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature* **370**, 519-527 (1994).
61. Hedenquist, J.W., Matsuhisa, Y., Izawa, E., White, N.C., Giggenbach, W.F. & Aoki, M. Geology, geochemistry, and origin of high sulfidation Cu-Au mineralization in the Nansatsu district, Japan. *Econ. Geol.* **89**, 1-30 (1994).

62. Henley, R.W. & Ellis, A.J. Geothermal systems, ancient and modern. *Earth Sci. Rev.* **19**, 1-50 (1983).
63. Hollings, P., Cooke, D. & Clark, A. Regional geochemistry of tertiary igneous rocks in Central Chile: Implications for the geodynamic environment of giant porphyry copper and epithermal gold mineralization. *Econ. Geol.* **100**, 887-904 (2005).
64. Holtz, F., Behrens, H., Dingwell, D.B. & Taylor, R.P. Water solubility in aluminosilicate melts of haplogranite composition at 2 Kbar. *Chem. Geol.* **96**, 289-302 (1992).
65. Holtz, F., Behrens, H., Dingwell, D.B. & Johannes, W. H<sub>2</sub>O solubility in haplogranitic melts: Compositional, pressure, and temperature dependence. *Am. Mineral.* **80**, 94-108 (1995).
66. Imai, A. Generation and evolution of ore fluids for porphyry Cu-Au mineralization of the Santo Tomas II (Philex) deposit, Philippines. *Res. Geol.* **51**, 71-96 (2001).
67. Imai, A. Metallogenesis of porphyry Cu deposits of the western Luzon arc, Philippines: K-Ar ages, SO<sub>3</sub> contents of microphenocrystic apatite and significance of intrusive rocks. *Res. Geol.* **52**, 147-161 (2002).
68. Imai, A. Variation of Cl and SO<sub>3</sub> contents of microphenocrystic apatite in intermediate to silicic igneous rocks of Cenozoic Japanese island arcs: Implications for porphyry Cu metallogenesis in the Western Pacific island arcs. *Res. Geol.* **54**, 357-372 (2004).
69. Imai, A. Evolution of hydrothermal system at the Dizon porphyry Cu-Au deposit, Zambales, Philippines. *Res. Geol.* **55**, 73-90 (2005).
70. Ishihara, S. Deposits and regional metamorphism. *Econ. Geol. 75th Anniv.* vol. 458-484 (1981).
71. Jégo, S., Maury, R.C., Polvé, M., Yumul, Jr., G.P., Bellon, H., Tamayo, Jr., R.A. & Cotten, J. Geochemistry of adakites from the Philippines: Constraints on their origins. *Res. Geol.* **55**, 163-187 (2005).
72. Jugo, P.J., Candela, P.A. & Piccoli, P.M. Magmatic sulfides and Au:Cu ratios in porphyry deposits: an experimental study of copper and gold partitioning at 850°C, 100 MPa in a haplogranitic melt-pyrrhotite-intermediate solid solution-gold metal assemblage, at gas saturation. *Lithos* **46**, 573-589 (1999).
73. Jugo, P.J., Luth, R.W. & Richards, J.P. An experimental study of the sulfur content in basaltic melts saturated with immiscible sulfide or sulfate liquids at 1300°C and 1.0 GPa. *J. Petrol.* **46**, 783-798 (2005a).
74. Jugo, P.J., Luth, R.W., Richards, J.P., Sylvester, P.J. & Tubrett, M.N. Experimental determination of the solubilities of Ir, Pt, Pd and Au in sulfide- and sulfate-saturated

- basaltic melts at 1300°C and 1 GPa: Implications for HSE fractionation in subduction zones. *Geophys. Res. Abs.* **7**, 04879 (2005b).
75. Juvonen, R. Analysis of gold and the platinum group elements in geological samples. *Academic Dissertation. Faculty of Science of the University of Helsinki* (1999).
  76. Kay, S.M. & Mpodozis, C. Central Andean ore deposits linked to evolving shallow subduction systems and thickening crust. *GSA Today* **11**, 4-9 (2001).
  77. Keays, R.R. & Skinner, B.J. Introduction to: The geology of gold deposits: The perspective in 1988. Economic Geology Monograph 6. [Keays, R.R., Ramsay, W.R.H., Groves, D.I. (eds)] The Economic Geology Publishing Company (1989).
  78. Keith, J.D., Whitney, J.A., Hattori, K., Ballantyne, G.H., Christiansen, E.H., Barr, D.L., Cannan, T.M. & Hook, C.J. The role of magmatic sulfides and mafic alkaline magmas in the Bingham and Tintic mining districts, Utah. *J. Petrol.* **38**, 1679-1690 (1997).
  79. Kesler, S.E., Chryssoulis, S.L. & Simon, G. Gold in porphyry copper deposits: its abundance and fate. *Ore Geol. Rev.* **21**, 103-124 (2002).
  80. Kontas, E. Analytical methods for determining gold in geological samples. *Geological Survey of Finland, Report of Investigation* **114**, 5-11 (1993).
  81. Kress, V.C. & Carmichael, I.S.E. The compressibility of silicate liquids containing Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the effect of composition, temperature, Oxygen fugacity and pressure on their redox states. *Contrib. Mineral. Petrol.* **108**, 82-92 (1991).
  82. Kullerud, G. Sulfide studies. In, Abelson, P.H., Ed., *Researches in Geochemistry, Vol.2. John Wiley and Sons*, pp. 286-321 (1967).
  83. Levresse, G., Gonzalez-Partida, E., Carrillo-Chavez, A., Tritlla, J., Camprubi, A., Cheilletz, A., Gasquet, D. & Deloule, E. Petrology, U/Pb dating and (C-O) stable isotope constraints on the source and evolution of the adakite-related Mezcala Fe-Au skarn district, Guerrero, Mexico. *Mineral. Depos.* **39**, 301-312 (2004).
  84. Lindgren, W. *Mineral deposits*, 4<sup>th</sup> ed.: New York, McGraw-Hill, 930 p. (1933).
  85. Lorand, J. P. Are spinel lherzolites xenoliths representative of abundance of sulfur in the upper mantle? *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1487-1492 (1990).
  86. Loucks, R.R. & Mavrogenes, J.A. Gold solubility in supercritical hydrothermal brines measured in synthetic fluid inclusions. *Science* **284**, 2159-2163 (1999).
  87. Luhr, J.F. Experimental phase relations of water- and sulphur-saturated arc magmas and the 1982 eruptions of El Chichon volcano. *J. Petrol.* **31**, 1071-1114 (1990).

88. Lynton, S.J., Candela, P.A. & Piccoli, P.M. An experimental study of the partitioning of copper between pyrrhotite and a high silica rhyolitic melt. *Econ. Geol.* **88**, 901-915 (1993).
89. Mahlburg Kay, S., Ramos, V.A. & Marquez, M. Evidence in Cerro Pampa volcanic rocks for slab-melting prior to ridge-trench collision in southern South America. *J. Geol.* **101**, 703-714 (1993).
90. Margoum, A. Géochimie et géochronologie du magmatisme de la région de Baguio (Ile de Luzon, Philippines). *Mémoire de DEA de l'Université de Bretagne Occidentale – Brest* (2002).
91. Martel, C., Pichavant, M., Bourdier, J.-L., Traineau, H., Holtz, F. & Scaillet, B. Magma storage conditions and control of eruption regime in silicic volcanoes : experimental evidence from Mt. Pelée. *Earth Planet. Sci. Lett.* **156**, 89-99 (1998).
92. Mason, D.R. & Feiss, P.G. On the relationship between whole rock chemistry and porphyry copper mineralization. *Econ. Geol.* **74**, 1506-1510 (1979).
93. Mathur, R., Ruiz, J., Titley, S., Gibbins, S. & Margotomo, W. Different crustal sources for Au-rich and Au-poor ores of the Grasberg Cu-Au porphyry deposit. *Earth Planet. Sci. Lett.* **183**, 7-14 (2000).
94. Matthews, S.J., Moncrieff, D.H.S. & Carroll, M.R. Empirical calibration of the sulphur valence oxygen barometer from natural and experimental glasses: method and applications. *Mineral. Magazine*, **63**, 421-431 (1999).
95. McInnes, B.I.A. & Cameron, E.M. Carbonated, alkaline hybridizing melts from a sub-arc environment: Mantle wedge samples from the Tabar-Lihir-Tanga-Feni arc, Papua New Guinea. *Earth planet. Sci. Lett.* **122**, 125-141 (1994).
96. Mitchell, A.H.G. & Leach, T.M. Epithermal gold in the Philippines: Island arc metallogenesis, geothermal systems and geology. *Academic Press Geology Series*, 457p. (1991).
97. Monteiro, M.I.C., Lavatori, M.P.A. & de Oliveira, N.M.M. Determination of gold in ores by Isobutyl Methyl Ketone extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry: A stability study of the metal in organic media. *Geostandards Newsletter* **27**, 245-249 (2003).
98. Moretti, R. & Ottonello, G. Solubility and speciation of sulfur in silicate melts: The Conjugated Toop-Samis-Flood-Grjotheim (CTSFG) model. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 801-823 (2005).

99. Müller, D. & Groves, D.I. Direct and indirect associations between potassic igneous rocks, shoshonites and gold-copper deposits. *Ore Geol. Rev.* **8**, 383-406 (1993).
100. Mungall, J.E. Roasting the mantle: Slab melting and the genesis of major Au and Au-rich Cu deposits. *Geology* **30**, 915-918 (2002).
101. Mungall, J.E., Andrews, D.R.A., Cabri, L.J., Sylvester, P.J. & Tubrett, M. Partitioning of Cu, Ni, Au, and platinum-group elements between monosulfide solid solution and sulphide melt under controlled oxygen and sulphur fugacities. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 4349-4360 (2005).
102. Mustard, R., Ulrich, T., Kamenetsky, V.S. & Mernagh, T. Gold and metal enrichment in natural granitic melts during fractional crystallisation. *Geology* **34**, 85-88 (2006).
103. Naldrett, A.J. A portion of the system Fe-S-O between 900 and 1080°C and its application to sulphide ore magmas. *J. Petrol.* **10**, 171-201 (1969).
104. Nilsson, K. & Peach, C.L. S speciation, oxidation state, and S concentration in back-arc magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3807-3813 (1993).
105. Nowak, M. & Behrens, H. An experimental investigation on diffusion of water in haplogranitic melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* **126**, 365-376 (1997).
106. Ohmoto, H. and Kerrick, D.M. Devolatilisation equilibria in graphitic systems. *Am. J. Science* **277**, 1013-1044 (1977).
107. Okumura, S. & Nakashima, S. Water diffusion in basaltic to dacitic glasses. *Chem. Geol.* **227**, 70-82 (2006).
108. O'Neill, H.St.C. & Mavrogenes, J.A. The sulfide capacity and the sulfur content at sulfide saturation of silicate melts at 1400°C and 1 bar. *J. Petrol.* **43**, 1049-1087 (2002).
109. Parat, F., Dungan, M.A. & Streck, M.J. Anhydrite, pyrrhotite, and sulphur-rich apatite: tracing the sulphur evolution of an Oligocene andesite (Eagle Mountain, CO, USA). *Lithos*, **64**, 63-75 (2002).
110. Polvé, M., de Parseval, P., Jégo, S. & Maury, R.C. Where is the gold in adakites : Preliminary results from a EMPA-SIMS study, 57-OSE-A1547, *Joint AOGS 1<sup>st</sup> Annual Meeting and second APHW Conference*, Abstracts vol.1, 166 (2004).
111. Poussineau, S. Dynamique des magmas andésitiques: approche expérimentale et pétrostructurale; application à la Soufrière de Guadeloupe et à la Montagne Pelée. *Thèse 3<sup>ème</sup> cycle*, Université d'Orléans, pp.300 (2005).
112. Pownceby, M.I. & O'Neill, H. Thermodynamic data from redox reactions at high temperature. III. Activity-composition relations in Ni-Pd alloys from EMF

- measurements at 850-1250 K, and calibration of the NiO+Ni-Pd assemblage as a redox sensor. *Contrib. Mineral. and Petrol.* **116**, 327-339 (1994).
113. Prouteau, G. & Scaillet, B. Experimental constraints on the origin of the 1991 Pinatubo dacite. *J. Petrol.* **44**, 2203-2241 (2003).
114. Rae, A.J., Cooke, D.R., Phillips, D. & Zaide-Delfin, M. The nature of magmatism at Palinpinon geothermal field, Negros Island, Philippines: implications for geothermal activity and regional tectonics. *J. Volc. Geotherm. Res.* **129**, 321-342 (2004).
115. Rapp, R.P., Watson, E.B. & Miller, C.F. Partial melting of amphibolite/eclogite and origin of Archean trondhjemites and tonalites. *Precamb. Research* **51**, 1-25 (1991).
116. Richards, J.P. Petrology and geochemistry of alkaline intrusives at the Porgera gold deposit, Papua New Guinea. *J. Geochem. Expl.* **35**, 141-199 (1990).
117. Ricke, W. Ein Beitrag zur Geochemie des Schwefels. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **21**, 35-80.
118. Robie, R.A. & Hemingway, B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  Pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Survey Bull.* **2131** (1995).
119. Roux, J. & Lefèvre, A. A fast-quench device for internally heated pressure vessels. *Europ. J. Mineral.* **1989** **4**, 279-281 (1992)
120. Rye, R.O. The evolution of magmatic fluids in the epithermal environment: the stable isotope perspective. *Econ. Geol.* **88**, 733-752 (1993).
121. Sajona, F.G. & Maury, R.C. Association of adakites with gold and copper mineralization in the Philippines. *C. R. Acad. Sci. Paris, Earth planet. Sci.* **326**, 27-34 (1998).
122. Sajona, F.G., Maury, R.C., Bellon, H., Defant, M.J., Cotten, J., Pubellier, M. & Rangin, C. Initiation of subduction and the generation of slab melts in western and eastern Mindanao, Philippines. *Geology* **21**, 1007-1010 (1993).
123. Sajona, F.G., Bellon, H., Maury, R.C., Pubellier, M., Cotten, J. & Rangin, C. Magmatic response to abrupt changes in tectonic setting : Pliocene-Quaternary calc-alkaline lavas and Nb-enriched basalts of Leyte and Mindanao (Philippines). *Tectonophysics* **237**, 47-72 (1994).
124. Sajona, F.G., Maury, R.C., Prouteau, G., Cotten, J., Schiano, P., Bellon, H. & Fontaine, L. Slab melt as metasomatic agent in island arc magma mantle sources, Negros and Batan (Philippines). *Island Arc* **9**, 472-486 (2000a).

125. Sajona, F.G., Maury, R.C., Pubellier, M., Leterrier, J., Bellon, H. & Cotten, J. Magmatic source enrichment by slab-derived melts in a young post-collision setting, central Mindanao (Philippines). *Lithos* **54**, 173-206 (2000b).
126. Sawkins, F.J. Metal deposits in relation to plate tectonics. 2<sup>nd</sup> edn Springer-Verlag, Berlin. (1990).
127. Scaillet, B. & MacDonald, R. Experimental and thermodynamic constraints on the sulphur yield of peralkaline and metaluminous silicic flood eruptions. *J. Petrol.* **47**, 1413-1437 (2006).
128. Scaillet, B. & Pichavant, M. Experimental constraints on volatile abundances in arc magmas and their implications for degassing processes. In Oppenheimer, C., Pyle, D.M. & Barclay, J. (eds) Volcanic Degassing. *Geological Society, London, Special Publications* **213**, 23-52 (2003).
129. Scaillet, B. & Pichavant, M. A model of sulphur solubility for hydrous mafic melts: application to the determination of magmatic fluid compositions of Italian volcanoes. *Annals of Geophysics* **48**, 671-698 (2005).
130. Schneider, A. The sulphur isotopic composition of basaltic rocks. *Contrib. Mineral. and Petrol.* **25**, 95-124 (1970).
131. Sen, C. & Dunn, T. Dehydration melting of a basaltic composition amphibolite at 1.5 and 2.0 GPa: Implications for the origin of adakites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **117**, 394-409 (1994).
132. Shaw, H.R. Hydrogen-water vapor mixture: control of hydrothermal atmospheres by hydrogen osmosis. *Science* **139**, 1220-1222 (1963).
133. Sillitoe, R.H. Gold deposits in western Pacific island arcs: The magmatic connection. In The geology of gold deposits: The perspective in 1988. *Economic Geology Monograph* **6**, Keays, R.R., Ramsay, W.R.H. & Groves, D.I. (eds), 274-291 (1989).
134. Sillitoe, R.H. Characteristics and controls of the largest porphyry copper-gold and epithermal gold deposits in the circum-Pacific region. *Aust. J. Earth Sci.* **44**, 373-388 (1997).
135. Sillitoe, R.H. & Bonham, Jr., H.F. Sediment-hosted gold deposits: Distal products of magmatic-hydrothermal systems. *Geology* **18**, 157-161 (1990).
136. Simmons, S.F., Gemmell, J.B. & Sawkins, F.J. The Santo Nino silver-lead-zinc vein, Fresnillo District, Zacatecas; Part II, Physical and chemical nature of ore-forming solutions. *Econ. Geol.* **83**, 1619-1641 (1988).

137. Simon, A.C., Pettke, T., Candela, P.A., Piccoli, P.M. & Heinrich, C.A. Experimental determination of Au solubility in rhyolite melt and magnetite: Constraints on magmatic Au budgets. *Am. Miner.* **88**, 1644-1651 (2003).
138. Simon, A.C., Frank, M.R., Pettke, T., Candela, P.A., Piccoli, P.M. & Heinrich, C.A. Gold partitioning in melt-vapor-brine systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3321-3335 (2005).
139. Solomon, M. Subduction, arc reversal, and the origin of porphyry copper-gold deposits in island arcs. *Geology* **18**, 630-633 (1990).
140. Sun, W., Arculus, R.J., Kamenetsky, V.S. & Binns, R.A. Release of gold-bearing fluids in convergent margin magmas prompted by magnetite crystallization. *Nature* **431**, 975-978 (2004).
141. Symonds, R.B., Rose, W.I., Bluth, G.J.S. & Gerlach, T.M. Volcanic-gas studies : methods, results, and applications. In Carroll, M.R. & Holloway, J.R. (eds), Volatiles in magmas, *Rev. Mineral.* **30**, 1-60 (1994).
142. Tagirov, B.R., Baranova, N.N., Zotov, A.V., Schott, J & Bannykh, L.N. Experimental determination of the stabilities of  $\text{Au}_2\text{S}_{(\text{cr})}$  at 25°C and  $\text{Au}(\text{HS})^{2-}$  at 25-250°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 3689-3701 (2006).
143. Tatsumi, Y. & Kogiso, T. Trace element transport during dehydration processes in the subducted oceanic crust: 2. Origin of chemical and physical characteristics in arc magmatism. *Earth Planet. Sci. Lett.* **148**, 207-221 (1997).
144. Taylor, J.R., Wall, V.J. & Pownceby, M.I. The calibration and application of accurate redox sensors. *Am. Mineral.* **77**, 284-295 (1992).
145. Thiéblemont, D., Stein, G. & Lescuyer, J.-L. Epithermal and porphyry deposits: the adakite connection. *C. R. Acad. Sci. Paris, Earth planet. Sci.* **325**, 103-109 (1997).
146. Toulmin, P.III & Barton, P.B.Jr. A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **28**, 641-671 (1964).
147. Ulrich, T., Günther, D. & Heinrich, C.A. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits. *Nature* **399**, 676-679 (1999).
148. Westrich, H.R. Determination of water in volcanic glasses by Karl-Fischer titration. *Chem. Geol.* **63**, 335-340 (1987).
149. Wallace, P.J. & Carmichael, I.S.E. S speciation in submarine basaltic glasses as determined by measurements of  $\text{SK}\alpha$  X-ray wavelength shifts. *Am. Mineral.* **79**, 161-167 (1994).

150. Westercamp, D. & Traineau, H. The past 5000 years of volcanic activity at Mont Pelée, Martinique (FWI): implications for assessment of volcanic hazards. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **17**, 159-185 (1983).
151. White, N.C. & Hedenquist, J.W. Epithermal environments and styles of mineralization: variations and their causes, and guidelines for exploration. *J. Geochem. Expl.* **36**, 445-474 (1990).
152. White, N.C. & Hedenquist, J.W. Epithermal gold deposits: Styles, characteristics and exploration. *Soc. Econ. Geol.* **23**, 8-13 (1995).
153. Yumul Jr, G.P., Dimalanta, C.B., Bellon, H., Faustino, D.V., De Jesus, J.V., Tamayo Jr, R.A. & Jumawan, F.T. Adakitic lavas in the Central Luzon back-arc region, Philippines: Lower crust partial melting products ? *The Island Arc* **9**, 499-512 (2000).

## Liste des figures

### I – Introduction générale – Problématique.

- Figure 1 :** Coupe schématique montrant des intrusions sub-volcaniques superficielles, un stratovolcan associé, et les environnements de formation des gisements porphyriques à Cu et épithermaux LS et HS (d'après Hedenquist and Lowenstern, 1994)..... 14
- Figure 2 :** Coupes schématiques montrant l'organisation globale des deux styles de gisements épithermaux aurifères "Low Sulfidation" et "High Sulfidation" (d'après White and Hedenquist, 1995)..... 16
- Figure 3 :** Teneurs en cuivre et en or des inclusions fluides précoces présentes dans les sulfures des gisements porphyriques de Grasberg (Irian Jaya) et Bajo de la Alumbrera (Argentine), et comparaison avec celles du minerai global associé (d'après Ulrich et al., 1999)..... 19
- Figure 4 :** Coupe schématique montrant les composantes principales de la genèse magmatique, des circulations de fluides et de la métallogénèse en contexte de marges divergentes et convergentes (d'après Hedenquist and Lowenstern, 1994)..... 20
- Figure 5 :** Coupe schématique montrant la relation étroite unissant l'intrusion magmatique à différents styles de minéralisation aurifère dans un système porphyrique Cu-Au typique de l'ouest-Pacifique (d'après Sillitoe, 1989)..... 21
- Figure 6 :** Tonnages d'or des 25 plus importants gisements porphyriques mondiaux, identifiés selon la série magmatique de l'intrusion associée (d'après Cooke et al., 2005)..... 22
- Figure 7 :** Diagramme Y-Sr/Y pour des roches magmatiques associées à des districts et gisements porphyriques et épithermaux (d'après Thiéblemont et al., 1997)..... 23
- Figure 8 :** Diagramme Y-Sr/Y, comparaison entre les roches minéralisées et "stériles" associées à des districts à gisements porphyriques (d'après Thiéblemont et al., 1997)..... 24
- Figure 9 :** Schéma tectonique des Philippines montrant l'association spatiale entre les principaux gisements porphyriques Cu et épithermaux Au et les occurrences d'adakitites et de roches associées (d'après Sajona and Maury, 1998)..... 26

### III – Solubilité en or de magmas calco-alcalins intermédiaires hydratés en conditions crustales. Comparaison entre magmas adakitiques et non-adakitiques.

- Figure 1 :** Schéma montrant un modèle génétique pour les districts miniers miocènes des Andes centrales (d'après Kay et Mpodozis, 2001)..... 91
- Figure 2 :** Evolution en trois étapes montrant la transition d'une subduction pentue à une subduction plate due à l'enfouissement d'une croûte océanique épaissie et moins dense, avec l'impact sur le magmatisme d'arc (d'après Gutscher et al., 2000)..... 93
- Figure 3 :** Carte schématique de Nord-Luzon (Philippines) montrant les lieux d'échantillonnage des trois roches utilisées pour les expériences de solubilité..... 98
- Figure 4 :** Carte géologique des environs du gisement Santo Tomas II, auquel est associée la roche PhM5 (d'après Imai, 2001)..... 99
- Figure 5 :** Spidergramme étendu des éléments traces des trois échantillons de départ..... 100
- Figure 6 :** Diagramme Sr/Y en fonction des teneurs en Y (en ppm) pour les trois échantillons de départ, Bal2 et Pin Dac étant adakitiques mais pas PhM5..... 101

<b>Figure 7 :</b> Photo de fragments de verre de double fusion de l'échantillon Pin Dac après trempe rapide du creuset de platine (le plus gros fragment en haut à gauche mesure 1.5 cm de long).....	<b>105</b>
<b>Figure 8 :</b> Photo d'une capsule en or soudée prête à être placée dans le porte-échantillon..	<b>107</b>
<b>Figure 9 :</b> Diagramme $fO_2$ -Température pour les principaux assemblages minéralogiques "tampons" à 1500 bars (d'après Poussineau, 2005).....	<b>108</b>
<b>Figure 10 :</b> Principe de la technique des sensors solides.....	<b>109</b>
<b>Figure 11 :</b> Exemple de la courbe de calibration de la composition d'un sensor Ni-Pd à 850°C en fonction de la $fO_2$ (d'après Taylor et al., 1992).....	<b>109</b>
<b>Figure 12 :</b> Photo de l'autoclave à chauffage interne utilisé pour nos expérimentations. Pendant l'expérience, il doit être maintenu en position verticale (comme ici) pour que le système de trempe rapide puisse fonctionner.....	<b>110</b>
<b>Figure 13 :</b> Schéma à l'échelle du dispositif d'autoclave à chauffage interne (modifié d'après Roux et Lefèvre, 1992).....	<b>112</b>
<b>Figure 14 :</b> Schéma du dispositif de trempe rapide employé (modifié d'après Roux et Lefèvre, 1992).....	<b>113</b>
<b>Figure 15 :</b> Exemple de photo MEB d'une charge expérimentale très peu cristallisée (C1B). Les quelques clinopyroxènes apparaissent plus clairs que le verre silicaté.....	<b>124</b>
<b>Figure 16 :</b> Photo de l'appareillage KFT.....	<b>129</b>
<b>Figure 17 :</b> Schéma simplifié du dispositif analytique de titration Karl-Fischer adapté à la mesure des teneurs en eau dans les verres silicatés.....	<b>130</b>
<b>Figure 18 :</b> Photo du montage analytique du LA-ICP-MS montrant le tube-laser coudé à l'aplomb de la cellule en plexiglas contenant les pastilles-échantillons (encart).....	<b>133</b>
<b>Figure 19 :</b> Exemple de droite de correction pour le sodium dans un verre silicaté hydraté, à partir des mesures par microsonde électronique des teneurs en $Na_2O$ de produits expérimentaux.....	<b>136</b>
<b>Figure 20 :</b> Exemple de droites de calibration à partir de verres standards pour le calcul des teneurs en soufre des verres expérimentaux.....	<b>141</b>
<b>Figure 21 :</b> Fugacités de soufre calculées à partir des compositions des pyrrhotites en fonction des teneurs en soufre des verres.....	<b>148</b>
<b>Figure 22 :</b> Diagramme de phases $\text{Log } fS_2 = f(\text{Log } fO_2)$ du système O-H-S-Si-Ca-Fe-Ti à 800°C et 2 Kbar, calculé pour la trachyandésite émise en 1982 du volcan El Chichon (d'après Luhr, 1990).....	<b>151</b>
<b>Figure 23 :</b> Fugacités de soufre calculées à partir des compositions des magnétites et du liquide silicaté, en fonction des teneurs en soufre des verres.....	<b>153</b>
<b>Figure 24 :</b> Comparaison entre les spectres d'ablation de deux verres silicatés, pour une seule masse, 137.....	<b>156</b>
<b>Figure 25 :</b> Exemple de spectre d'ablation de verre silicaté.....	<b>159</b>
<b>Figure 26 :</b> Exemple de spectre d'ablation de verre silicaté présentant des pics relatifs à des sulfures.....	<b>160</b>
<b>Figure 27 :</b> Exemple de spectre d'ablation d'un verre silicaté encombré de sulfures.....	<b>160</b>
<b>Figure 28 :</b> Exemple de photo MEB présentant un sulfure contenant des inclusions de verre silicaté.....	<b>162</b>
<b>Figure 29 :</b> Exemple de spectre d'ablation de sulfure illustrant le problème de l'interprétation du profil.....	<b>163</b>
<b>Figure 30 :</b> Exemples de photos MEB de sulfures présentant une hétérogénéité texturale importante.....	<b>164</b>
<b>Figure 31 :</b> Exemple de spectre d'ablation de sulfure montrant 1 pic relatif à un "nugget".	<b>165</b>
<b>Figure 32 :</b> Photos MEB de microbilles d'or associées à des sulfures, en périphérie d'un sulfure de petit diamètre (a), et au sein d'un sulfure de grande taille (b).....	<b>167</b>

<b>Figure 33</b> : Détail de la texture de la charge expérimentale C1E en microscopie électronique à balayage.....	<b>170</b>
<b>Figure 34</b> : Comparaison des compositions chimiques des verres expérimentaux avec celles des verres de départ.....	<b>172</b>
<b>Figure 35</b> : Cliché d'un détail de la charge expérimentale C2K en microscopie électronique à balayage, montrant l'habitus géométrique des clinopyroxènes (Cpx) dans le liquide silicaté (Gl).....	<b>174</b>
<b>Figure 36</b> : Clichés des charges expérimentales C2J et C6J en microscopie électronique à balayage montrant l'habitus géométrique des magnétites (Mgt) dans le liquide silicaté (Gl).....	<b>176</b>
<b>Figure 37</b> : Cliché d'un détail de la charge expérimentale C3F en microscopie électronique à balayage montrant la variabilité d'habitus des sulfures de fer (Sulf) selon leur taille : globules sphériques quand le diamètre est inférieur à 10 $\mu\text{m}$ environ, amas très irréguliers au-delà.....	<b>179</b>
<b>Figure 38</b> : Diagramme de phases du système Fe-S au-dessus de 400°C.....	<b>180</b>
<b>Figure 39</b> : Diagramme ternaire dans le système Fe-S-O à 1050°C montrant les variations de composition des liquides sulfurés à l'équilibre avec la pyrrhotite s.s. en fonction de la $f\text{O}_2$ et de la $f\text{S}_2$ (Naldrett, 1969).....	<b>181</b>
<b>Figure 40</b> : Activité de l'eau, $a\text{H}_2\text{O}$ , en fonction de la teneur en eau des verres $[\text{H}_2\text{O}]$ .....	<b>184</b>
<b>Figure 41</b> : Solubilité de l'or dans les verres expérimentaux en fonction de l'activité de l'eau, $a\text{H}_2\text{O}$ .....	<b>186</b>
<b>Figure 42</b> : Solubilité de l'or dans les verres expérimentaux en fonction de la fugacité d'oxygène $f\text{O}_2$ .....	<b>188</b>
<b>Figure 43</b> : Solubilité de l'or en fonction de la fugacité d'oxygène dans les verres des expériences sans soufre sur l'ensemble de la gamme de $f\text{O}_2$ étudiée.....	<b>191</b>
<b>Figure 44</b> : Solubilité de l'or en fonction de la $f\text{O}_2$ dans les verres des expériences sans soufre de la gamme oxydante.....	<b>196</b>
<b>Figure 45</b> : Résultats expérimentaux des solubilités de Au et Pd en fonction de la fugacité d'oxygène, à trois températures différentes, dans des liquides silicatés de composition eutectique anorthite-diopside (Borisov et Palme, 1996).....	<b>198</b>
<b>Figure 46</b> : Solubilité de l'or en fonction de la fugacité d'oxygène dans les verres des expériences sans soufre sur l'ensemble de la gamme de $f\text{O}_2$ étudiée.....	<b>199</b>
<b>Figure 47</b> : Solubilité de l'or dans le liquide silicaté de composition Pin Dac en présence de soufre en fonction de la fugacité d'oxygène.....	<b>200</b>
<b>Figure 48</b> : Modélisation de la solubilité de Au dans le liquide de composition Bal2 dans les conditions expérimentales en fonction de la fugacité d'oxygène. a) Ajustement du modèle avec les espèces $\text{Au}^0$ , $\text{Au}^{1+}$ et $\text{Au}^{3+}$ ; b) Evolution des proportions des différentes espèces d'or dissoutes selon la $f\text{O}_2$ .....	<b>205</b>
<b>Figure 49</b> : Comparaisons entre les valeurs de solubilité de Au mesurées et celles calculées avec le modèle à trois espèces dissoutes.....	<b>206</b>
<b>Figure 50</b> : Modélisation de la solubilité de Au dans le liquide de composition PhM5 dans les conditions expérimentales en fonction de la fugacité d'oxygène. a) Ajustement du modèle avec les données expérimentales de solubilité avec les espèces $\text{Au}^0$ et $\text{Au}^{4+}$ ; b) Evolution des proportions des deux espèces d'or dissoutes selon la $f\text{O}_2$ .....	<b>207</b>
<b>Figure 51</b> : Comparaisons entre les valeurs de solubilité de Au mesurées dans le liquide silicaté PhM5 et celles calculées selon les trois systèmes de solutions envisagés.....	<b>209</b>
<b>Figure 52</b> : Modélisation de la solubilité de Au dans le liquide de composition Pin Dac dans les conditions expérimentales en fonction de la fugacité d'oxygène. a) Ajustement du modèle avec les données expérimentales de solubilité avec les espèces $\text{Au}^0$ et $\text{Au}^{5+}$ ; b) Evolution des proportions des deux espèces d'or dissoutes selon la $f\text{O}_2$ .....	<b>211</b>

**Figure 53** : Comparaisons entre les valeurs de solubilité de Au mesurées et celles calculées à partir de deux espèces dissoutes..... 212

#### **IV – Solubilité en or dans des magmas calco-alcalins hydratés de composition intermédiaire. Effet de la présence de soufre.**

**Figure 1** : Diagramme de phases  $\text{Log } f\text{S}_2 = f(\text{Log } f\text{O}_2)$  du système O-H-S-Si-Ca-Fe-Ti à 800°C et 2 Kbar, calculé pour la trachyandésite émise en 1982 du volcan El Chichon (d'après Luhr, 1990)..... 221

**Figure 2** : Comparaison des compositions chimiques de certains verres expérimentaux avec celles des verres de départ correspondants..... 231

**Figure 3** : Comparaison des compositions chimiques des verres expérimentaux des expériences 7, 8 et 9 (i.e., soufre non-élémentaire ajouté) avec celles des verres de départ correspondants..... 235

**Figure 4** : Activité de l'eau,  $a\text{H}_2\text{O}$ , en fonction de la teneur en eau des verres  $[\text{H}_2\text{O}]$ ..... 240

**Figure 5** : Fugacité de soufre  $f\text{S}_2$  des charges avec soufre élémentaire ajouté en fonction de leur fugacité d'oxygène  $f\text{O}_2$ ..... 242

**Figure 6** : Fugacités des trois espèces gazeuses sulfurées  $\text{S}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{SO}_2$  en fonction de la fugacité d'oxygène  $f\text{O}_2$  dans les charges avec soufre élémentaire ajouté..... 243

**Figure 7** : Fugacité de soufre  $f\text{S}_2$  des charges avec soufre non-élémentaire ajouté en fonction de leur fugacité d'oxygène  $f\text{O}_2$ ..... 244

**Figure 8** : Fugacités des trois espèces gazeuses sulfurées  $\text{S}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{SO}_2$  en fonction de la fugacité d'oxygène  $f\text{O}_2$  dans les charges avec Po et/ou Anhy + Mt ajoutées..... 245

**Figure 9** : Teneurs en soufre (en ppm) des verres expérimentaux en fonction de la fugacité d'oxygène..... 248

**Figure 10** : Teneurs en soufre (en ppm) des verres résiduels expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté en fonction de l'activité d'eau..... 251

**Figure 11** : Teneurs en soufre (en ppm) des verres résiduels expérimentaux avec soufre non-élémentaire ajouté, en fonction de l'activité d'eau..... 253

**Figure 12** : Teneurs en soufre (en ppm) des verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté, en fonction de leur fugacité de soufre  $f\text{S}_2$ ..... 254

**Figure 13** : Teneurs en soufre (en ppm) des verres expérimentaux avec soufre non-élémentaire ajouté, en fonction de leur fugacité de soufre  $f\text{S}_2$ ..... 256

**Figure 14** : Teneurs en soufre (en ppm) des verres expérimentaux en fonction de leur  $f\text{SO}_2$ ..... 257

**Figure 15** : Teneurs en soufre (en ppm) des verres expérimentaux en fonction de leur  $f\text{H}_2\text{S}$ ..... 261

**Figure 16** : Teneurs en soufre des verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté en fonction de leur teneur en fer total après expérience..... 263

**Figure 17** : Teneurs en soufre des verres expérimentaux avec soufre non-élémentaire ajouté, en fonction de la teneur en fer II (i.e., réduit) de ces mêmes verres après expérience. 265

**Figure 18** : Teneurs en or (en ppb) des verres expérimentaux en fonction de la fugacité d'oxygène  $f\text{O}_2$ ..... 270

**Figure 19** : Teneurs en or (en ppb) des verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté, en fonction de leur activité d'eau..... 271

**Figure 20** : Teneurs en or (en ppb) des verres expérimentaux avec soufre non-élémentaire ajouté, en fonction de leur activité d'eau. Les charges avec soufre élémentaire sont indiquées à titre de comparaison..... 273

<b>Figure 21</b> : Teneurs en or (en ppb) des verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté, en fonction de leur teneur en soufre (en ppm).....	<b>275</b>
<b>Figure 22</b> : Teneurs en or (en ppb) des verres expérimentaux avec soufre non-élémentaire ajouté, en fonction de leur teneur en soufre (en ppm). Les charges avec soufre élémentaire ont été indiquées à titre de comparaison.....	<b>277</b>
<b>Figure 23</b> : Teneurs en or (en ppb) des verres avec soufre élémentaire ajouté en fonction de la fugacité d'oxygène $fO_2$ .....	<b>279</b>
<b>Figure 24</b> : Teneurs en or (en ppb) des verres avec soufre élémentaire ajouté en fonction de leur fugacité de soufre $fS_2$ .....	<b>280</b>
<b>Figure 25</b> : Teneurs en or (en ppb) des verres avec soufre non-élémentaire ajouté en fonction de leur fugacité de soufre $fS_2$ . Les charges avec soufre élémentaire ont été indiquées à titre de comparaison.....	<b>281</b>
<b>Figure 26</b> : Coefficient de partage $K_d$ moyen de l'or entre pyrrhotite et liquide silicaté, et teneur en or moyenne du liquide silicaté en fonction de la teneur en or moyenne des pyrrhotites.....	<b>285</b>
<b>Figure 27</b> : Régression polynomiale du 5 <sup>ème</sup> ordre de la $fO_2$ ( $\Delta QFM$ ) en fonction de la proportion de soufre sous forme sulfate dans des verres naturels et expérimentaux déterminée à partir du déplacement de la raie $K\alpha$ du soufre par rapport à la pyrite (d'après Matthews et al., 1999).....	<b>289</b>
<b>Figure 28</b> : Proportion de soufre sous forme sulfate dans nos verres expérimentaux (toutes expériences confondues) en fonction de la $fO_2$ .....	<b>290</b>
<b>Figure 29</b> : Modélisation de la solubilité de l'or en fonction de la fugacité de soufre, en conditions réductrices, avec soufre élémentaire ajouté (expériences 5 et 6). Les trois compositions sont considérées ensemble. a) ajustement du modèle avec l'espèce $Au^{1+}$ ; b) comparaison entre les solubilités mesurées et les teneurs calculées.....	<b>295</b>
<b>Figure 30</b> : Modélisation de la solubilité de l'or en fonction de la fugacité de soufre, en conditions réductrices, avec soufre élémentaire ajouté (expériences 5 et 6). Les trois compositions sont considérées ensemble. a) ajustement du modèle avec les espèces $Au^{1+}$ et $Au^{4+}$ ; b) comparaison entre les solubilités mesurées et les teneurs calculées.....	<b>299</b>
<b>Figure 31</b> : Evolution des proportions relatives des deux espèces d'or dissoutes $Au^{1+}$ et $Au^{4+}$ en fonction de la $fS_2$ , en conditions réductrices, avec soufre élémentaire ajouté (expériences 5 et 6).....	<b>300</b>
<b>Figure 32</b> : Solubilité de l'or en fonction de la $fO_2$ dans les trois compositions de liquides silicatés étudiées.....	<b>307</b>
<b>Figure 33</b> : Modélisation de la solubilité de l'or en fonction de la fugacité d'oxygène dans les verres de composition Pin Dac. On a considéré ensemble les charges sans soufre et les charges très oxydées avec soufre élémentaire. a) ajustement du modèle avec les espèces $Au^0$ et $Au^{4+}$ ; b) comparaison entre les solubilités mesurées et les teneurs calculées d'après ce modèle.....	<b>309</b>
<b>Figure 34</b> : Evolution des proportions relatives des deux espèces d'or dissoutes $Au^0$ et $Au^{4+}$ en fonction de la $fO_2$ dans les verres de composition Pin Dac. On a considéré ensemble les charges sans soufre et les charges très oxydées avec soufre élémentaire.....	<b>310</b>
<b>Figure 35</b> : Modélisation de la solubilité de l'or en fonction de la fugacité d'oxygène dans les verres de composition Bal2. On a considéré ensemble les charges sans soufre et les charges très oxydées avec soufre élémentaire. a) ajustement du modèle avec les espèces $Au^0$ et $Au^{3+}$ ; b) comparaison entre les solubilités mesurées et les teneurs calculées d'après ce modèle.....	<b>312</b>
<b>Figure 36</b> : Evolution des proportions relatives des deux espèces d'or dissoutes $Au^0$ et $Au^{3+}$ en fonction de la $fO_2$ dans les verres de composition Bal2. On a considéré ensemble les charges sans soufre et les charges très oxydées avec soufre élémentaire.....	<b>313</b>

- Figure 37 :** Modélisation de la solubilité de l'or en fonction de la fugacité d'oxygène dans les verres de composition PhM5. On a considéré ensemble les charges sans soufre et les charges très oxydées avec soufre élémentaire. a) ajustement du modèle avec les espèces  $Au^0$  et  $Au^{3+}$  ; b) comparaison entre les solubilités mesurées et les teneurs calculées d'après ce modèle..... **315**
- Figure 38 :** Evolution des proportions relatives des deux espèces d'or dissoutes  $Au^0$  et  $Au^{3+}$  en fonction de la  $fO_2$  dans les verres de composition PhM5. On a considéré ensemble les charges sans soufre et les charges très oxydées avec soufre élémentaire..... **316**
- Figure 39 :** Modélisation de la solubilité de l'or en fonction de la fugacité d'oxygène dans les verres des trois compositions confondues. On a considéré ensemble les charges sans soufre et les charges très oxydées avec soufre élémentaire. a) ajustement du modèle avec les espèces  $Au^0$  et  $Au^{3+}$  ; b) comparaison entre les solubilités mesurées et les teneurs calculées d'après ce modèle..... **317**
- Figure 40 :** Evolution des proportions relatives des deux espèces d'or dissoutes  $Au^0$  et  $Au^{3+}$  en fonction de la  $fO_2$  dans les verres des trois compositions confondues. On a considéré ensemble les charges sans soufre et les charges très oxydées avec soufre élémentaire **318**
- Figure 41 :** Modélisation de la solubilité de l'or en fonction de la fugacité de soufre, en conditions réductrices, avec soufre élémentaire ou non ajouté (expériences 5, 6 et 7). Les trois compositions sont considérées ensemble. a) ajustement du modèle avec les espèces  $Au^{1+}$  et  $Au^{2+}$  ; b) comparaison entre les solubilités mesurées et les teneurs calculées. **320**
- Figure 42 :** Evolution des proportions relatives des deux espèces d'or dissoutes  $Au^{1+}$  et  $Au^{2+}$  en fonction de la  $fS_2$ , en conditions réductrices, avec soufre élémentaire ou non ajouté (expériences 5, 6 et 7)..... **321**
- Figure 43 :** Evolution des teneurs en or (exprimées sous forme de fractions molaires) des charges de l'expérience 9 très oxydante en fonction de la  $fO_2$ . Les charges de l'expérience 4 et celles sans soufre sont également portées à titre de comparaison..... **325**

## V – Solubilité en or dans des magmas calco-alcalins hydratés de composition rhyolitique. Effet de la présence de soufre.

- Figure 1 :** Comparaison des compositions chimiques des verres expérimentaux avec celles des verres de départ correspondants (PM ou PH03-04)..... **341**
- Figure 2 :** Activité de l'eau,  $a_{H_2O}$ , en fonction de la teneur en eau des verres  $[H_2O]$ ..... **345**
- Figure 3 :** Fugacités des trois espèces gazeuses sulfurées  $S_2$ ,  $H_2S$  et  $SO_2$  en fonction de la fugacité d'oxygène  $fO_2$  dans les charges avec soufre élémentaire ajouté..... **347**
- Figure 4 :** Teneurs en soufre (en ppm) des verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté, en fonction de la fugacité d'oxygène..... **350**
- Figure 5 :** Teneurs en soufre (en ppm) des verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté, en fonction de la fugacité d'oxygène. Les données des expériences 3, 4 et 6 sont également portées à titre de comparaison..... **351**
- Figure 6 :** Teneurs en soufre (en ppm) des verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté, en fonction de la fugacité de soufre  $fS_2$ ..... **352**
- Figure 7 :** Teneurs en soufre (en ppm) des verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté, en fonction de la  $fSO_2$  et de la  $fH_2S$ ..... **354**
- Figure 8 :** Teneurs en soufre des verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté en fonction de leur teneur en fer total après expérience..... **356**
- Figure 9 :** Teneurs en or (en ppb) des verres expérimentaux en fonction de la fugacité d'oxygène  $fO_2$ ..... **360**

- Figure 10 :** Teneurs en or (en ppb) des verres expérimentaux rhyolitiques soufrés en fonction de la fugacité d'oxygène  $fO_2$ . Les données du chapitre précédent concernant les verres dacitiques sont présentées à titre de comparaison.....**361**
- Figure 11 :** Teneurs en or (en ppb) des verres expérimentaux en fonction de leur teneur en soufre (en ppm).....**363**
- Figure 12 :** Teneurs en or (en ppb) des verres expérimentaux rhyolitiques en fonction de leur teneur en soufre (en ppm). Les données du chapitre précédent concernant les verres dacitiques sont présentées à titre de comparaison.....**363**
- Figure 13 :** (a) Teneurs en or (en ppb) des verres avec soufre élémentaire ajouté en fonction de la fugacité d'oxygène  $fO_2$ . (b) Teneurs en or (en ppb) des verres avec soufre élémentaire ajouté en fonction de la fugacité de soufre  $fS_2$ .....**365**
- Figure 14 :** Solubilité de l'or dans nos verres dacitiques et rhyolitiques sans soufre en fonction de la  $fO_2$ .....**369**
- Figure 15 :** Modélisation de la solubilité de l'or en fonction de la fugacité d'oxygène dans les verres sans soufre de composition PH03-04. a) ajustement du modèle avec les espèces  $Au^0$  et  $Au^{4+}$  ; b) comparaison entre les solubilités mesurées et les teneurs calculées d'après ce modèle..... **370**
- Figure 16 :** Modélisation de la solubilité de l'or en fonction de la fugacité d'oxygène dans les verres sans soufre de composition PH03-04. a) ajustement du modèle avec les espèces  $Au^0$ ,  $Au^{1+}$  et  $Au^{4+}$  ; b) comparaison entre les solubilités mesurées et les teneurs calculées d'après ce modèle..... **371**
- Figure 17 :** Evolution des proportions relatives des trois espèces d'or dissoutes  $Au^0$ ,  $Au^{1+}$  et  $Au^{4+}$  en fonction de la  $fO_2$  dans les verres sans soufre de composition PH03-04..... **372**
- Figure 18 :** Solubilité de l'or dans les verres rhyolitiques soufrés en fonction de leur teneur en soufre, et de leur  $fS_2$ . Les données concernant les verres dacitiques soufrés sont indiquées à titre de comparaison.....**375**
- Figure 19 :** Modélisation de la solubilité de l'or en fonction de la fugacité d'oxygène dans les verres sans soufre de composition PH03-04 et les verres soufrés très oxydés. a) ajustement du modèle avec les espèces  $Au^0$  et  $Au^{3+}$  ; b) comparaison entre les solubilités mesurées et les teneurs calculées d'après ce modèle.....**377**
- Figure 20 :** Evolution des proportions relatives des deux espèces d'or dissoutes  $Au^0$  et  $Au^{3+}$  en fonction de la  $fO_2$  dans les verres sans soufre de composition PH03-04 et les verres soufrés très oxydés.....**378**
- Figure 21 :** Modélisation de la solubilité de l'or en fonction de la fugacité d'oxygène dans les verres sans soufre de composition PH03-04. a) ajustement du modèle avec les espèces  $Au^0$  et  $Au^{3+}$  ; b) comparaison entre les solubilités mesurées et les teneurs calculées d'après ce modèle..... **380**

## Liste des tableaux

### I – Introduction générale – Problématique.

- Tableau 1 :** Tableau récapitulatif des caractéristiques générales des deux styles de gisements épithermaux aurifères "Low Sulfidation" (adulaire-séricite) et "High Sulfidation" (sulfate acide) (d'après Mitchell and Leach, 1991)..... **15**
- Tableau 2 :** Tableau montrant l'association temporelle particulière entre gisements Cu-Au et roches d'affinité adakitique aux Philippines (d'après Sajona and Maury, 1998)..... **25**

### III – Solubilité en or de magmas calco-alcalins intermédiaires hydratés en conditions crustales. Comparaison entre magmas adakitiques et non-adakitiques.

- Tableau 1 :** Caractéristiques géochimiques et pétrologiques principales des trois roches de départ..... **96**
- Tableau 2 :** Données expérimentales pour les expérimentations sans soufre ajouté (expériences 1, 2, 10 et 11)..... **169**
- Tableau 3 :** Données expérimentales pour les expérimentations avec soufre ajouté (expériences 5 et 6) pour la composition Pin Dac..... **170**
- Tableau 4 :** Compositions moyennes en éléments majeurs des verres résiduels expérimentaux sans soufre, normalisées à 100 pds% (i.e., anhydres) et corrigées de la perte en sodium..... **172**
- Tableau 5 :** Compositions moyennes en éléments majeurs des clinopyroxènes observés... **173**
- Tableau 6 :** Composition moyenne des magnétites observées dans la charge C6J..... **175**
- Tableau 7 :** Compositions moyennes en éléments majeurs des verres résiduels expérimentaux avec soufre ajouté, normalisées à 100 pds% (i.e., anhydres) et corrigées de la perte en sodium..... **179**
- Tableau 8 :** Compositions moyennes des sulfures de fer (pyrrhotites) observés dans les charges des expériences avec soufre élémentaire ajouté..... **180**
- Tableau 9 :** Récapitulatif des données analytiques sur l'or dans les verres expérimentaux. **189**

### IV – Solubilité en or dans des magmas calco-alcalins hydratés de composition intermédiaire. Effet de la présence de soufre.

- Tableau 1 :** Données expérimentales pour les expérimentations avec soufre élémentaire ajouté (expériences 1, 3, 4, 5 et 6)..... **223**
- Tableau 2 :** Données expérimentales pour les expérimentations avec soufre ajouté sous forme FeS et/ou CaSO<sub>4</sub> + ajout de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (expériences 1, 7, 8 et 9)..... **225**
- Tableau 3 :** Compositions moyennes en éléments majeurs des verres résiduels expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté, normalisées à 100 pds% (i.e., anhydres et sans soufre) et corrigées de la perte en sodium..... **229**
- Tableau 4 :** Compositions moyennes en éléments majeurs des verres résiduels expérimentaux avec pyrrhotite et/ou anhydrite + magnétite ajoutées, normalisées à 100 pds% (i.e., anhydres et sans soufre) et corrigées de la perte en sodium..... **230**

<b>Tableau 5 :</b> Compositions moyennes en éléments majeurs des pyroxènes expérimentaux des charges avec soufre ajouté, élémentaire ou non.....	<b>232</b>
<b>Tableau 6 :</b> Compositions moyennes des sulfures de fer expérimentaux (pyrrhotites) des charges avec soufre ajouté, élémentaire ou non.....	<b>236</b>
<b>Tableau 7 :</b> Compositions moyennes des oxydes de fer expérimentaux (magnétites, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) des charges avec soufre ajouté, élémentaire ou non.....	<b>237</b>
<b>Tableau 8 :</b> Récapitulatif des données analytiques sur l'or dans les verres expérimentaux avec soufre élémentaire ajouté.....	<b>267</b>
<b>Tableau 9 :</b> Récapitulatif des données analytiques sur l'or dans les verres expérimentaux avec Po et/ou Anhy + Mt ajoutées.....	<b>268</b>
<b>Tableau 10 :</b> Détails des teneurs en or moyennes (en ppm) des pyrrhotites de taille suffisante pour être analysées au LA-ICP-MS (i.e., > 19 µm).....	<b>284</b>
<b>Tableau 11 :</b> Spéciation du soufre dans les verres expérimentaux estimée d'après la calibration de Matthews et al. (1999), en fonction de la fO <sub>2</sub> .....	<b>290</b>

## **V – Solubilité en or dans des magmas calco-alcalins hydratés de composition rhyolitique. Effet de la présence de soufre.**

<b>Tableau 1 :</b> Composition chimique en éléments majeurs et en or des deux roches de départ.....	<b>335</b>
<b>Tableau 2 :</b> Données expérimentales pour les expérimentations sur les compositions rhyolitiques PM et PH03-04, avec et sans soufre élémentaire ajouté (expériences 12, 13 et 14).....	<b>337</b>
<b>Tableau 3 :</b> Compositions moyennes en éléments majeurs des verres résiduels expérimentaux avec ou sans soufre élémentaire ajouté, normalisées à 100 pds% (i.e., anhydres et sans soufre) et corrigées de la perte en sodium.....	<b>339</b>
<b>Tableau 4 :</b> Compositions moyennes des sulfures de fer expérimentaux (pyrrhotites) des charges avec soufre élémentaire ajouté de l'expérience 13.....	<b>343</b>
<b>Tableau 5 :</b> Récapitulatif des données analytiques sur l'or dans les verres expérimentaux.....	<b>358</b>

---

## **Comportement de l'or dans les magmas calco-alcalins – Approche expérimentale et géochimique sur le magmatisme adakitique de Nord-Luzon (Philippines)**

### **Résumé :**

Les gisements minéraux à Au-Cu-Mo constituent des ressources métalliques majeures connues pour être associées spatio-temporellement au magmatisme intrusif d'arc, et en particulier au magmatisme adakitique dont la pétrogenèse est singulière. Bien que la plus grande partie des métaux semble trouver son origine dans les magmas, il n'y a pas encore de consensus quant aux processus responsables de leur concentration. Le fait que les minéraux primaires contenant le minerai soient de façon prépondérante des sulfures a conduit à la suggestion que le soufre joue un rôle important dans l'enrichissement métallique au stade magmatique. Les études expérimentales précédentes ont montré que les sulfures peuvent largement fractionner Au à partir du liquide magmatique, concluant que les magmas oxydés sont potentiellement plus riches en or. Ici, nous avons effectué des expériences haute température-haute pression sur cinq roches naturelles des Philippines, sur une gamme de  $fO_2$  allant de conditions réductrices à très oxydantes. Les expériences ont été menées dans des capsules d'or pur en présence de quantités variables d'eau, et avec ou sans ajout de soufre. Nos données montrent que la solubilité d'or des charges sans soufre est basse mais augmente globalement avec la  $fO_2$ . Dans les charges soufrées, elle apparaît beaucoup plus forte quand l'environnement est réducteur ou moyennement oxydant. Cette étude montre que le transport et la concentration de Au dans les liquides silicatés peut être augmentée de façon spectaculaire par la présence de soufre. L'enrichissement en or dans les gisements minéraux peut ainsi être directement lié à l'incorporation et à l'abondance de soufre dans les magmas.

### **Mots-cles :**

Solubilité de l'or ; adakites ; magmatisme d'arc ; soufre ; fugacité d'oxygène ; pétrologie expérimentale ; Philippines

## **Behaviour of gold in calc-alkaline magmas – Experimental and geochemical approach on adakitic magmatism in North Luzon (Philippines)**

### **Abstract**

Au-Cu-Mo deposits represent major metal resources known to be spatio-temporally associated with intrusive arc magmatism, and especially adakitic magmatism whose petrogenesis is particular. Although the bulk of the ore metals seem to originate from the magmas, there is as yet no consensus on processes responsible for their concentration. The fact that primary ore minerals are predominantly sulfides has led to the suggestion that sulfur may play an important role in metal enrichment processes at the magmatic stage. Previous experimental studies have shown that sulfides can largely fractionate gold from the melt, and therefore concluded that oxidized magmas are more likely to be Au-enriched. Here, we conducted high-pressure temperature experiments on five natural magmas from the Philippines, over a range of  $fO_2$  going from reducing to strongly oxidizing conditions. The experiments were carried out in gold capsules, in the presence of variable amounts of  $H_2O$ , and with or without addition of sulphur. Our data show that gold solubility in S-free charges is low but globally increases with  $fO_2$ . Gold solubility in S-bearing charges appears much higher in reduced and moderately oxidizing conditions. In very oxidizing conditions, Au solubility is low, nearly constant, and does not seem affected by the presence of sulphur ; it only shows a dependence on  $fO_2$  by following the same trend than S-free charges. This study shows conclusively that Au transport and concentration in silicic melts can be dramatically enhanced by the presence of sulphur. Gold enrichment in porphyry- and epithermal-type deposits can be directly linked with sulphur incorporation and abundances in magmas.

### **Keywords :**

Gold solubility; adakites; arc magmatism; sulphur; oxygen fugacity; experimental petrology; Philippines

**DISCIPLINE : Physique et Chimie de la Terre**

**INSTITUT DES SCIENCES DE LA TERRE D'ORLEANS, 1A rue de la Ferrollerie 45071 Orléans cedex 2**