



**HAL**  
open science

**Solubilité des éléments du groupe du platine (PT ET PD) dans les liquides silicatés en fonction de FO 2, FS 2, T, P et composition : expérimentation, modélisation , implications métallogéniques et Géochimiques**

Ettibari Azif

► **To cite this version:**

Ettibari Azif. Solubilité des éléments du groupe du platine (PT ET PD) dans les liquides silicatés en fonction de FO 2, FS 2, T, P et composition : expérimentation, modélisation , implications métallogéniques et Géochimiques. Géologie appliquée. Université d'Orléans, 1998. Français. NNT : . tel-00585305

**HAL Id: tel-00585305**

**<https://theses.hal.science/tel-00585305>**

Submitted on 12 Apr 2011

**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.



CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE D'ORLEANS



LE  
CŒUR DE FRANCE

## THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE D'ORLEANS

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS**

Discipline : Sciences de l'Univers (Matériaux-Minéraux)

**Solubilité des éléments du groupe du platine (Pt et Pd)  
dans les liquides silicatés  
en fonction de  $fO_2$ ,  $fS_2$ , T, P et Composition :  
Expérimentation, Modélisation,  
Implications métallogéniques et géochimiques**

PAR

AZIF Ettibari

Soutenue le vendredi 16 Octobre 1998

devant le jury composé de MM :

J.C. Touray

F. Guyot

J. Amossé

N. Arndt

Z. Johan

M. Pichavant

T. Augé

Président

Rapporteur

Rapporteur

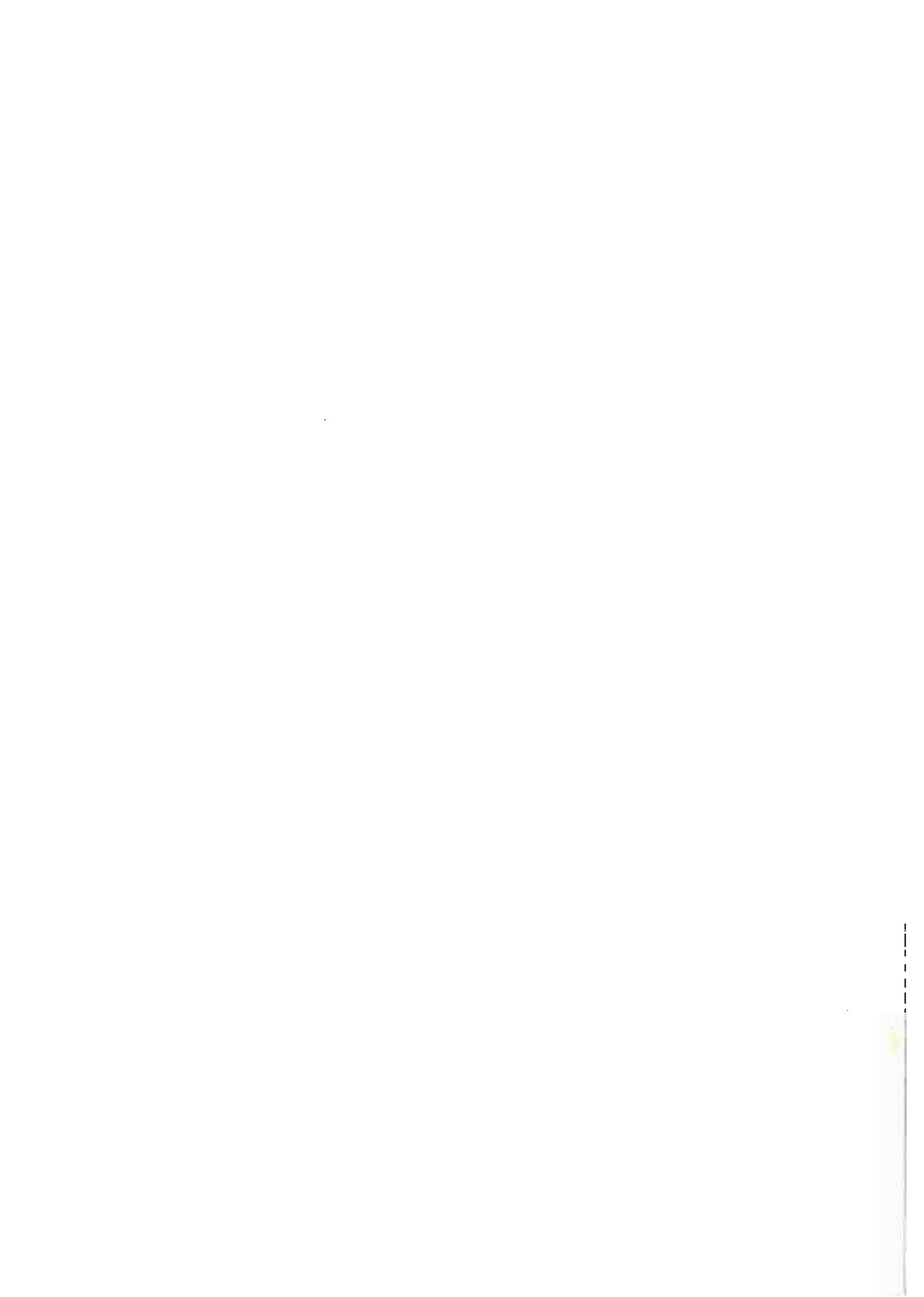
Examineur

Examineur

Directeur de Thèse

Directeur de Thèse

*Cette thèse a été réalisée avec le concours du Conseil Régional du Centre*



## Avant-propos

Enfin c'est terminé !

J'ai tellement pensé à ce moment que je ne sais pas quoi penser maintenant. Mais tout d'abord un grand MERCI à Michel Pichavant qui a su tirer le meilleur de moi même, je le remercie également pour la confiance qu'il m'a accordée et la liberté qu'il m'a donnée pour gérer mes travaux, tout en me bousculant à chaque fois que c'était nécessaire. J'espère que j'étais à la hauteur de ses espérances. Un grand MERCI à Thierry Augé pour avoir toujours été disponible pour des discussions scientifiques à chaque fois que c'était nécessaire et qui a su me faire partager sa passion pour la géochimie des platinoïdes.

Je remercie aussi tout particulièrement Mrs J. Amossé, N. Arndt, F. Guyot, Z. Johan et J.C. Touray qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail.

Un GRAND MERCI à Mr Giovanioli Alain du Centre Ernest Babelon qui m'a beaucoup appris sur l'ICP-MS et les techniques d'attaque chimique, pour sa disponibilité et sa rigueur pour effectuer de bonnes analyses. Je remercie aussi Mr Gratuze pour les analyses par ablation laser, Mr Barrandon et tout le personnel du centre pour leur chaleureux accueil.

Un GRAND MERCI aussi au fleuron de la microsonderie franco-tiermondiste Rouer Olivier, pour tous les services qu'il a pu me rendre au courant de ma thèse.

Je remercie aussi François Holtz pour son aide capitale pour les expériences en autoclave à chauffage interne, pour sa gentillesse et surtout pour sa générosité.

Je remercie aussi tout le personnel technique et administratif du CRSCM, spécialement Jean Michel, Patricia, André, Laurent, Didier et Chantal. Je n'oublierai pas non plus mes amis Béatrice, Ingrid et Memed pour leur soutien moral et au nom de la galère commune qu'on a connue chacun dans son domaine !!!

Un GRAND MERCI pour les sponsors , car c'est grâce à eux que ce travail a pu être réalisé dans de bonnes conditions : (1) la Région Centre pour m'avoir attribué une allocation de recherche pour mes travaux de thèse, (2) le gouvernement marocain pour la bourse dont j'ai bénéficié durant toutes mes années d'étude de 3ème cycle, (3) mes parents qui m'ont soutenu financièrement depuis mon arrivée en France malgré leurs moyens limités.

Enfin, ce travail doit beaucoup à ma femme Sophie. Je lui demande pardon pour tous les weeks-end et les nuits passées au laboratoire, loin d'elle.

C'est à ma famille et à ma femme Sophie que je dédie ce travail.



# Table des matières

## Chapitre I : Introduction aux Eléments du Groupe du Platine : Considérations minéralogiques, gitologiques et métallogéniques

I. Introduction aux Eléments du Groupe du Platine (EGP)	1
I.1 Les Eléments du Groupe du Platine	1
I.2 Occurrences et répartition des EGP dans les roches	2
I.3 Facteurs contrôlant la répartition des EGP	3
II. Les EGP dans les roches basiques/ultrabasiqes	4
II.1 Concentrations des EGP dans les roches basiques/ultrabasiqes	4
II.1.1 Roches ultrabasiqes	5
II.1.2 Roches basiques	5
II.1.3 Complexes basiques et ultrabasiqes stratifiés	8
II.2 Distribution des EGP entre les différentes phases minérales	9
II.2.1.Silicates	9
II.2.2.Oxydes	10
II.2.3.Sulfures	11
II.2.4.Les minéraux du groupe du platine (MGP)	12
III. Conclusions	13

## Chapitre II : Introduction aux Eléments du Groupe du Platine Considérations géochimiques, Problématique du travail

I. les EGP dans les chondrites	15
I.1 Chondrites	15
I.2 Normalisation aux Chondrites	16
II. les abondances des EGP dans les principaux réservoirs terrestres	16
II.1 Coeur	17
II.2 Manteau	18
II.3 Croûte	23
III. Evolution de la Terre primitive et géochimie des EGP	24
III.1.Partage des EGP entre coeur et manteau	24
IV. Modèles d'accrétion de la Terre et implications pour les EGP	25
IV.1 Introduction	25
IV.2 Accrétion homogène	27
Formation continue du coeur à très hautes températures	27
Formation inefficace du noyau terrestre	27
IV.3 Accrétion hétérogène	27
V. Problématique du travail, Etudes antérieures	29
V.1 Démarche d'ensemble	29
V.2 Etudes antérieures	29
V.3 Plan de travail	31

## Chapitre III : Méthodologies expérimentales et analytiques

A. Introduction	33
I. EGP étudiés	33
II. Composition des bains silicatés étudiés et préparation	33
B Méthodologie expérimentale	38
I. Appareillage expérimental	38
I.1 Fours à atmosphère contrôlée	38
a° Fours Adamel	38
b° Four JME	38
I.1.1 Contrôle du régime thermique	40
I.1.2 Contrôle des fugacités des espèces gazeuses	41
a° Calcul de la fugacité d'oxygène dans le cas des mélanges CO-CO <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	41
b° Calcul de la fugacité de soufre dans le cas du mélange CO-CO <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub>	42
I.1.3 La sonde zircon	42
a° Mélange de gaz CO-CO <sub>2</sub>	44
b° Mélange de gaz CO-CO <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub>	44
I.2 Appareillage pour moyenne et haute pression	49
I.2.1 Autoclaves à chauffage interne	49
I.2.2 Piston cylindre	50
II Procédure expérimentale	51
II.1 Expériences à pression atmosphérique	51
II.1.1 Dispositif de suspension des charges expérimentales	51
II.1.2 Mise en route des expériences	51
II.1.3 Trempe	52
II.2 Expériences à haute pression (3, 8 et 20kbar)	54
II.2.1 Préparation des charges expérimentales	54
II.2.2 Détermination de fO <sub>2</sub> à haute pression	54
C Méthodologie analytique	56
I. Appareillage analytique	56
I.1 Le plasma à couplage inductif (ICP)	56
I.2 L'interface ICP-MS et l'optique ionique	58
I.3 Le spectromètre de masse	58
II Modalités de dosage et traitement des données	60
II.1 Choix du standard interne	60
II. 2 Contaminations et blancs	60
II.3 Choix des isotopes	61
II.4 Calibration	61
II.5 Interférences	61
III. Attaque et mise en solution des échantillons	63
IV. Fiabilité des résultats et comparaison avec d'autres techniques analytiques	63

## Chapitre IV : Résultats expérimentaux

I Solubilité de Pt et Pd dans les liquides diopside-anorthite à 1 atm	66
I.1 Approche cinétique	66
I.1.1 Expériences de durées variables	66
I.1.2 Expériences "directes" et "reversals"	67
a- Pour 1350°C	68
b-Pour 1300°C	68
c-Pour 1430°C	68
I.1.3 Test d'homogénéité chimique	71
I.1.4 Conclusion de l'approche cinétique	71
I.2 Effets de la fugacité d'oxygène	71
I.2.1 Résultats expérimentaux	71
I.2.2 Influence du mélange de gaz	73
I.3 Effet de la température	78

I.3.1 Résultats expérimentaux	78
I.3.2 Conclusion : effets combinés de la fugacité d'oxygène et la température	80
II.Solubilité de Pt et Pd dans les liquides diopside-anorthite-FeO <sub>l</sub> à 1350°C, 1 atm	81
II.1. Problèmes expérimentaux spécifiques liés à la présence de fer	81
II.1.1 Protocole de présaturation en fer du fil métallique	81
II.1.2 Résultats et exemples de présaturation en fer du fil métal "source"	83
a-Cas du platine	84
b-Cas du palladium	86
II.2 Approche cinétique	93
II.2.1 Expériences de durées variables	93
II.2.2 Test d'homogénéité chimique	93
II.2.3 Conclusion de l'approche cinétique	93
II.3 Effet de la fugacité d'oxygène	96
a-Cas du platine	96
b-Cas du palladium	96
III.Effet de la fugacité de soufre sur la solubilité de Pt et Pd	105
III.1 Problèmes spécifiques liés à la présence de soufre	105
III.2 Etude cinétique	107
III.3 Analyses du soufre par microsonde électronique dans les verres silicatés	115
III.3.1 Procédure analytique	115
III.3.2 Résultats analytiques	115
III.4 Résultats expérimentaux	117
III.4.1 Solubilité de Pt et Pd dans les liquides diopside-anorthite à 1350°C, 1 atm	117
III.4.1.1 Résultats expérimentaux	117
a-Cas du platine	117
b-Cas du palladium	117
III.4.2 Solubilité de Pt et Pd dans les liquides diopside-anorthite-FeO à 1350°C et 1 atm	122
III.4.2.1 Résultats expérimentaux	122
a-Cas du platine	122
b-Cas du palladium	122
IV.Solubilité de Pt et Pd dans les liquides diopside-anorthite à 1350°C et 3-8 Kbar	127
IV.1 Difficultés expérimentales liées aux hautes pressions	127
IV.2 Résultats expérimentaux	128

## Chapitre V : Traitement théorique de la solubilité des métaux dans les liquides silicatés : Discussion des résultats expérimentaux

I. Traitement théorique : cas général	132
II. Discussion des résultats expérimentaux	134
II.1 Système DAF0 à 1 atm	134
II.1.1 Analyses des données expérimentales	134
* Relation $X_{MO_{x/2}}^{silicate}$ et $fO_2$	134
a-Cas du palladium	135
b-Cas du platine	135
* Relation $X_{MO_{x/2}}^{silicate}$ et T	139
a-Cas du palladium	141
b-Cas du platine	141
II. 1. 2 Calcul de la spéciation à 1350°C	143
a-Cas du palladium	143
b-Cas du platine	146
II.1.3 Arguments expérimentaux sur la spéciation des EGP (Pt et Pd)	147
II.1.4 Discussion sur la spéciation des EGP	151
II.1.5 Comparaison avec les autres travaux	152
a-Cas du palladium	152
b-Cas du platine	153

II.2. Systèmes DAF5 et DAF10 à 1 atm	156
II.2.1 Signification des concentrations en EGP mesurées dans les systèmes DAF5 et DAF10 et calcul des solubilités	156
a-Cas du palladium	157
b-Cas du platine	158
II.2.2 Calcul des solubilités dans les systèmes DAF5 et DAF10	159
a-Cas du palladium	159
b-Cas du platine	162
II.2.3 Influence de la concentration en fer sur la solubilité de Pt et Pd	164
II.2.4 Comparaison avec les autres travaux	167
a-Cas du palladium	167
b-Cas du platine	167
II.3 Systèmes DAF0 et DAF5 : effet de fS2	169
II.3.1 Traitement théorique	169
II.3.2 Système DAF0 à 1 atm	171
II.3.2.1 Analyses des données expérimentales	171
a-Cas du platine	171
b-Cas du palladium	175
II.3.3. Systèmes DAF5 à 1 atm	176
II.3.3.1 Calcul des solubilités dans le système DAF5	176
a-Cas du platine	176
b-Cas du palladium	178
II.3.3.2 Influence de la concentration en fer sur la solubilité de Pt et Pd en présence de soufre	180
II.3.3.3 Comparaison avec les autres travaux	183
a-Cas du platine	183
b-Cas du palladium	184
III. Conclusions	184
<b>Chapitre VI : Implications géologiques de la solubilité des métaux dans les liquides silicatés</b>	
I. Influence de la fO2 sur la solubilité des EGP	188
II. Influence de la composition de l'alliage	190
III. Influence du soufre sur la solubilité des EGP	193
IV. Conclusion	194
<b>Chapitre VII : Calcul des coefficients de partage métal/silicate : Implications pour la formation du coeur métallique</b>	
I. Traitement théorique	195
II. Calcul des coefficients de partage métal/silicate	197
II.1 Significations des $D_{EGP}^{m\acute{e}tal/silicate}$ calculés	197
II.1.1 Influence de fO2	197
II.1.2 Influence de T	199
II.1.3 Influence de fS2	199
II.2 Discussion	199
Hypothèse I : Ségrégation métal/silicate à 1350°C	202
Hypothèse II : Ségrégation métal/silicate à T > 1350°C	205
III. Application à la formation du coeur	208
IV. Conclusions	211
<b>Chapitre VIII : Conclusions</b>	
Conclusions	212
Références bibliographiques	215

## **Chapitre I**

**Introduction aux Eléments du Groupe du Platine  
Considérations minéralogiques, géologiques et métallogéniques**

## I. Introduction aux Eléments du Groupe du Platine (EGP)

### I.1 Les Eléments du Groupe du Platine

Découvert en Colombie par les Espagnols en 1601, le platine tire son nom de sa ressemblance avec l'argent (**Platina** signifie "petit argent" en espagnol). Grâce aux progrès scientifiques et industriels, l'intérêt pour "Platina" n'a cessé de croître durant les siècles. Ses applications sont nombreuses, aussi bien dans l'industrie électronique, pétrochimique que dans le secteur médical. Son utilisation dans ces différents domaines a donné à "Platina" une valeur économique sûre.

"Platina" est un ensemble de métaux, au nombre de six, regroupant le rhodium (Rh), l'iridium (Ir), l'osmium (Os), le ruthénium (Ru), le palladium (Pd) et le platine (Pt), appelé habituellement **Platinoïdes** ou **Eléments du Groupe du Platine (EGP)**. On leur donne aussi le nom de **métaux nobles**, **métaux précieux** ou les **métaux de la mine de platine**. Avec le fer, le cobalt et le nickel, ils forment le groupe VIII du tableau périodique de Mendeleïv.

Les éléments du groupe du platine sont séparés en deux sous-groupes : les **EGP légers** comprenant Ru, Rh et Pd (numéro atomique respectif 44, 45 et 46) et les **EGP lourds** comprenant Os, Ir et Pt (numéro atomique respectif 76, 77 et 78).

D'un point de vue géochimique, ils sont classiquement décrits comme des **Eléments Hautement Sidérophiles**, du fait de leur association avec d'autres métaux de transition (Fe, Ni, Co). Cette *affinité sidérophile* se manifeste par les fortes concentrations observées dans les météorites ferreuses et certainement aussi dans le noyau terrestre composé essentiellement de Fe et Ni.

En plus de ce comportement sidérophile, les EGP montrent une *affinité chalcophile* très importante. Les fortes teneurs en EGP se rencontrent dans les gisements sulfurés à Ni-Cu des roches mantelliques.

Il figurent parmi les quelques rares métaux faisant l'objet d'une activité de recherche minière et de prospection intense. Ils ont longtemps été considérés comme des éléments inertes, associés aux roches ultrabasiqes mises en place à hautes températures. Des études récentes ont montré que les EGP sont fractionnés au cours de la différenciation des magmas silicatés et peuvent exister dans des environnements géologiques divers, d'origine magmatique, hydrothermale, voire supergène.

Pendant longtemps, on a présenté les EGP comme un groupe d'éléments géochimiquement cohérents dont les concentrations ne seraient que le résultat d'un même processus affectant les roches basiques/ultrabasiqes. Il apparaît néanmoins, d'après les études menées sur des échantillons naturels, qu'au cours de la différenciation des magmas silicatés, **les EGP sont fractionnés** et se comportent différemment, selon le milieu où ils se trouvent et en fonction des processus pétrogénétiques.

Sur la base de leur comportement géochimique, les EGP peuvent être scindés en deux sous-groupes :

1°/ le premier sous-groupe comporte l'Ir, Ru et Os, nommé **IEGP**, (I par référence à Ir), qui se concentrent préférentiellement dans les phases minérales oxydées, d'où une forte tendance **réfractaire**.

2°/ le deuxième sous-groupe comporte Pd, Pt et Rh, nommé **PEGP**, (P par référence au Pd), les fortes teneurs sont surtout liées aux phases sulfurées.

Le choix de Ir et Pd comme référence pour ces deux sous-groupes a été imposé d'une part grâce aux nombreuses données géochimiques sur leurs teneurs dans les roches magmatiques, et d'autre part l'utilisation de l'activation neutronique pour leur analyse (Pd et Ir sont les éléments les plus facilement analysables par cette méthode analytique).

Nous reviendrons plus tard sur cette classification, qui a été critiquée par Capobianco et Drake (1990). Néanmoins, elle permet de bien introduire la discussion sur la géochimie des EGP, leurs modalités de fractionnement, les paramètres contrôlant leur distribution et leur comportement au cours des processus magmatiques.

## **I.2 Occurrences et répartition des EGP dans les roches**

Les éléments du groupe du platine forment un groupe de minéraux propres disséminés dans les **roches basiques et ultrabasiqes**. Ils n'entrent que très peu en substitution dans les phases silicatées, mais forment des solutions solides (ex. Pd) dans les **sulfures** tels que la pentlandite.

L'association des anomalies en EGP avec les minerais sulfurés, communément liés aux magmas basiques et ultrabasiqes, est un fait reconnu (Campbell et al. 1984 ; Naldrett et Barnes. 1986 ; Naldrett 1989). Cette distribution est actuellement expliquée par l'hypothèse d'un partage

préférentiel des EGP en faveur d'un liquide sulfuré immiscible, lequel peut effectivement s'individualiser à partir d'un liquide silicaté dans la plupart des magmas basiques/ultrabasiques. A côté de ce premier type majeur de minéralisation, les EGP se rencontrent dans des environnements non associés à des sulfures de métaux de base. Ils peuvent être concentrés dans des associations riches en chromites, comme par exemple dans les ophiolites, et se caractérisent dans ce cas, par des paragéneses où les alliages dominent. Un troisième type de minéralisation constitué d'arséniures, de tellurures et d'antimoniures se distingue des précédents car il n'est associé ni à des paragéneses sulfurées, ni à des concentrations de chromites, probablement d'origine hydrothermale.

Dans le détail, des différences existent entre les types d'occurrences des EGP. Les éléments du groupe IEGP sont souvent associés aux chromites sous forme d'alliages ou aux sulfures dans des niveaux de chromitites, alors que les éléments composant le groupe PEGP sont quant à eux communément associés à des sulfures de Fe, Ni et Cu (Barnes et al. 1985). L'accumulation de phases oxydées (chromites) ou sulfurées (association pentlandite-chalcopyrite-pyrrhotite) concentrant les EGP fournit des gisements parmi les plus intéressants sur le plan économique.

A côté des occurrences d'EGP liées aux roches basiques et ultrabasiques, des études récentes montrent que certaines concentrations en EGP peuvent être associées à des latérites résultant de l'altération supergène (Augé 199, Augé et Maurizot 1995). Toutefois, il s'agit là d'épisodes de remobilisation de concentrations primaires dont l'origine magmatique est indiscutable (Legendre et Augé 1993).

### **I.3 Facteurs contrôlant la répartition des EGP**

Les études sur la distribution des EGP dans différents types de phases porteuses (silicates, chromites et sulfures) permettent d'estimer les principaux facteurs de contrôle des EGP dans les systèmes magmatiques. La fusion partielle, la cristallisation des silicates et le fractionnement de liquide sulfuré sont des processus pétrogénétiques importants de ce point de vue (Mitchell et Keays, 1981 ; Barnes et al. 1985 ; Naldrett 1989 ; Mathez et Peach, 1989). Les teneurs en EGP dépendent entre autres facteurs de leurs coefficients de partage entre liquide sulfuré et liquide silicaté (Stone et al. 1990 ; Peach et al. 1990 ; Bezmen et al. 1994 ; Fleet et al. 1994 1996), de la fugacité d'oxygène et de soufre (Amossé et al., 1991), de la composition chimique du bain et des phases minérales impliquées (Brüggmann et al. 1987). En effet, le comportement des EGP change selon les conditions régnant lors de l'évolution magmatique. En absence de phases sulfurées, les PEGP se comportent dans un bain silicaté comme des **éléments incompatibles**, et les IEGP montrent plutôt un **comportement compatible**. Leur fractionnement est contrôlé surtout par la cristallisation de phases minérales telles que l'olivine et/ou la chromite. Par contre, en présence de soufre, les EGP sont concentrés dans les sulfures à Ni-Cu. Entre ces deux cas majeurs, d'autres cas intermédiaires existent. Des magmas présentant des taux de concentration différents en EGP peuvent être produits par différents taux de fusion partielle (voir ci-dessous). L'addition de fluides riches en EGP ou des

processus de mélanges magmatiques sont également à envisager et peuvent affecter la distribution des EGP au sein des roches hôtes.

## II. Les EGP dans les roches basiques/ultrabasiqes

### II.1 Concentrations des EGP dans les roches basiques/ultrabasiqes

L'étude des éléments du groupe du platine dans les **roches ultrabasiqes** (laves ultrabasiqes, dunites en plutons de type Oural et de type Alaska et kimberlites) et **roches basiques** (basaltes de rides océaniques, des plateaux et des autres basaltes et diabases continentaux) pauvres en soufre, montre que les plus fortes teneurs en EGP se trouvent dans les roches ultrabasiqes (Fig.I-1 ; Crocket et al. 1979). Les teneurs en EGP dans ces roches sont très faibles (de l'ordre de quelques ppb) et donc d'un point de vue minier inexploitable. Cependant, la connaissance de ces teneurs est utile pour comprendre les processus pétrogénétiques et les facteurs géochimiques intervenant dans la mise en place de certains gisements.

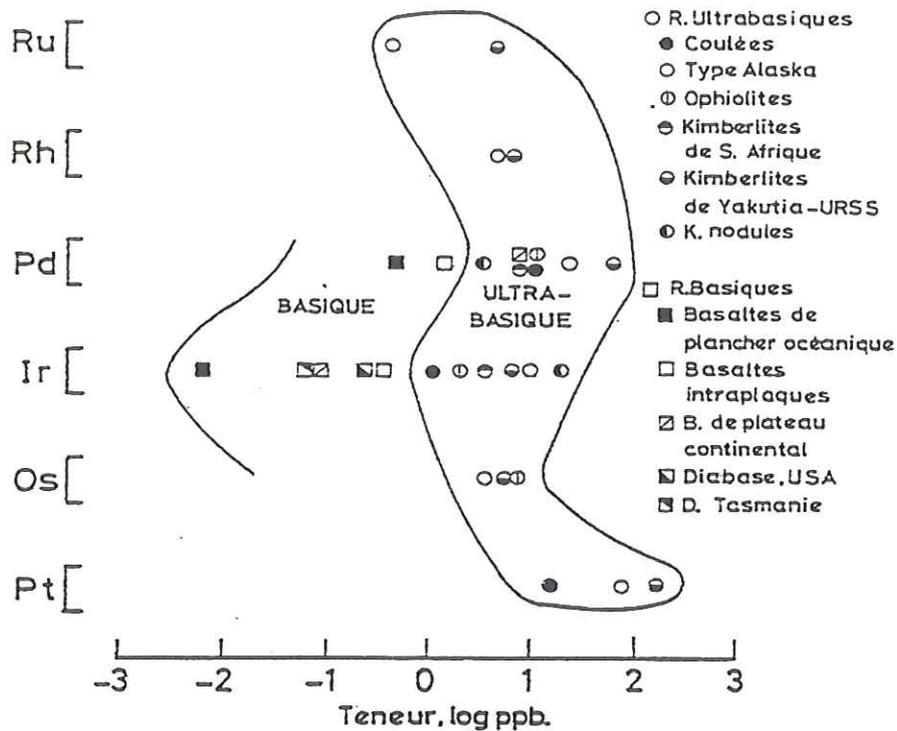


Fig.I-1 : Comparaison des teneurs des Platinoïdes dans les roches ultrabasiqes et basiques (Crocket 1979)

### II.1.1 Roches ultrabasiques

Dans les roches ultrabasiques, les concentrations en EGP diffèrent selon les types considérés : enclaves de péridotite, péridotites alpines, péridotites des complexes ophiolitiques.

Pour les xénolites de **lherzolites à spinelle** et de **lherzolites à grenat**, les spectres des teneurs normalisées aux chondrites sont plats (Fig.I-2a), les EGP n'ont pas été fractionnés. Les teneurs en EGP dans ces roches sont considérées comme celles représentant le manteau, vu la nature et l'origine de ces roches (Jagoutz et al. 1979 ; Morgan et al. 1981 ; Sun 1982 ; Barnes et al. 1985 ; McDonough et Sun 1995). Nous y reviendrons au chapitre II.

Pour les **roches ultrabasiques orogéniques de type Alpin**, telles que celles de Ronda, de Béni Bousera et des Pyrénées (Stockman 1982 ; Gueddari et al. 1995 ; Gueddari 1996 ; Bégou 1989 ; Lorand 1989), si les lherzolites fertiles montrent des spectres plats (interprétées comme représentant le manteau primitif : spectres plats avec les mêmes rapports chondritiques que les nodules mantelliques (Fig.I-2b)), ceux des péridotites déprimées (harzburgites et dunites) présentent des pentes négatives avec un appauvrissement en Pd par rapport à Ir, qui peut être attribué soit à une origine cumulative en supposant que les olivines et/ou les chromites concentrent l'Ir, soit à une origine résiduelle en supposant que les IEGP se concentrent vis à vis des PEGP dans les assemblages réfractaires.

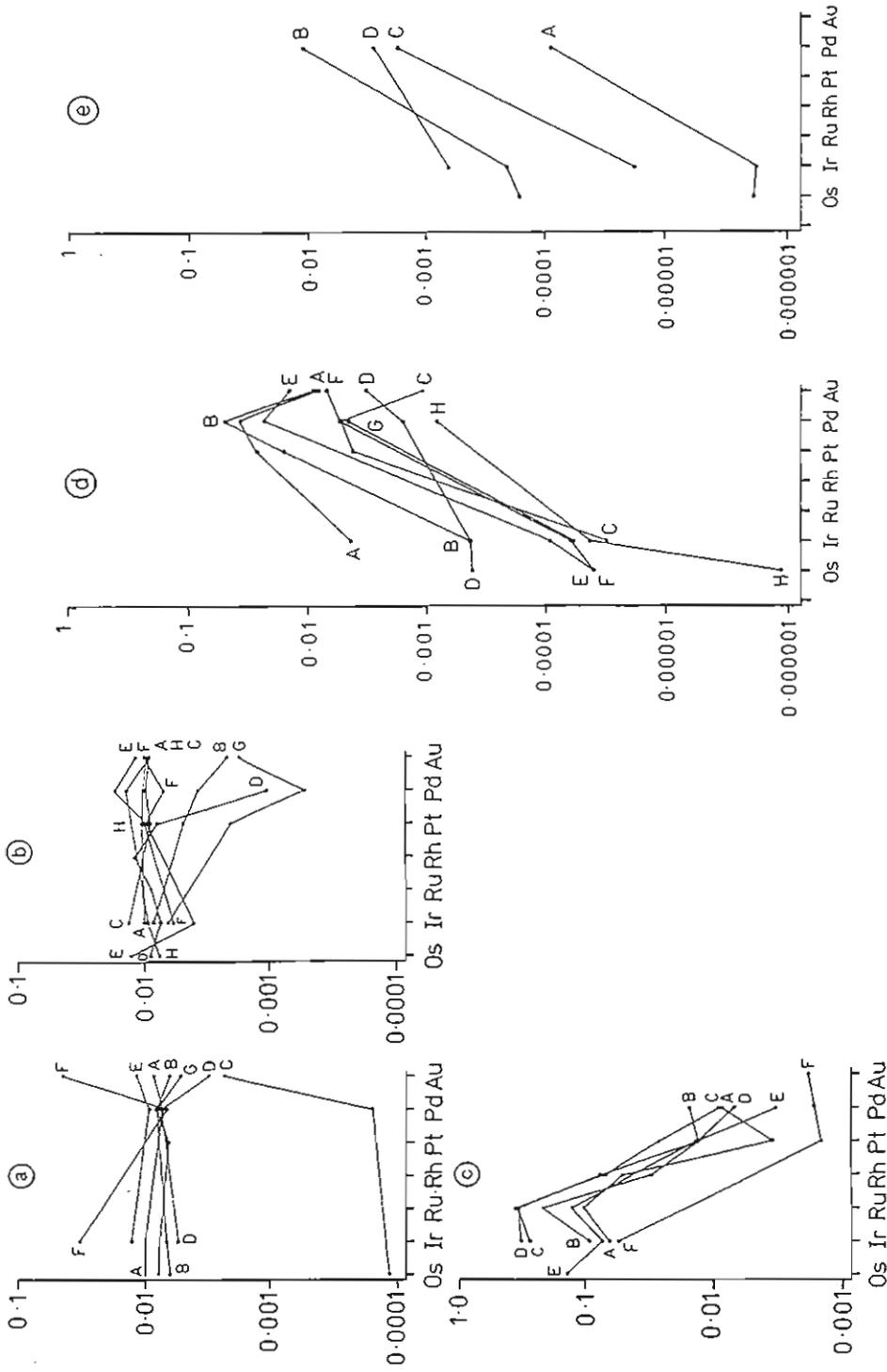
Les spectres relatifs aux **chromites ophiolitiques** se caractérisent par une forte pente négative partant du Ru jusqu'au Pd (Fig.I-2c). Pour ces roches, le fractionnement est bien visible avec un très fort enrichissement en IEGP (Ir, Os et Ru) lors de la cristallisation des chromites.

Pour les **roches différenciées de la série ophiolitique**, les spectres de teneurs montrent un enrichissement en Pd par rapport à Ir des dunites aux pyroxénites et aux laves, même si les teneurs absolues en EGP diminuent. Cette distribution des EGP est le résultat de l'association des IEGP avec les chromites lors de la cristallisation fractionnée. Le bain magmatique résiduel est alors enrichi en PEGP ce qui confère à ces roches leur signature caractéristique.

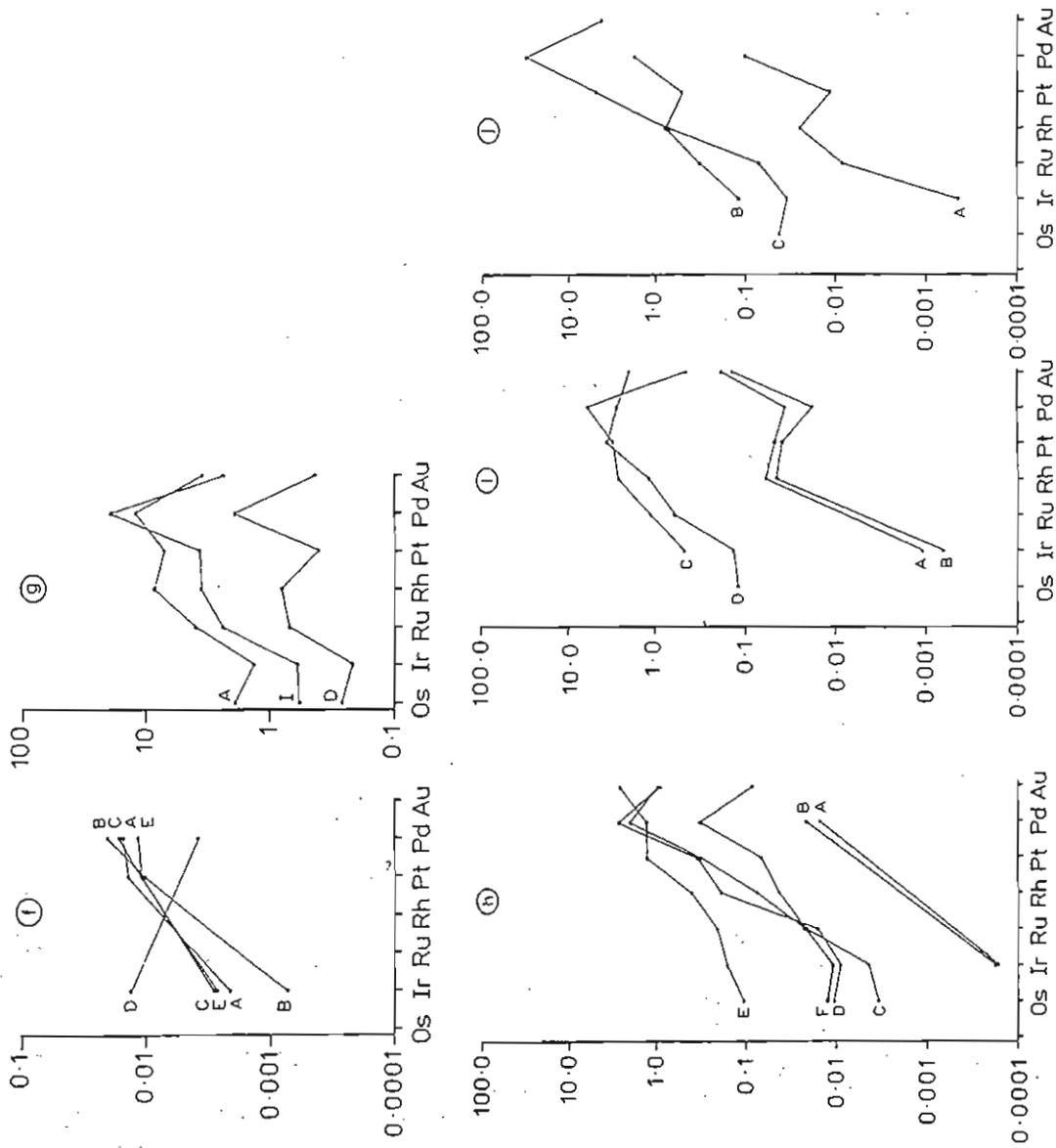
Enfin dans les **coulées ultrabasiques (komatiites)**, on note un enrichissement notable en IEGP (essentiellement en Ir) par rapport aux PEGP (Ross et Keays 1979). Les fortes teneurs en Ir de ces roches (5.6ppb dans les olivines) seraient le résultat d'un piégeage préférentiel de Ir dans l'olivine lors de la cristallisation fractionnée (Brügmann et al. 1987).

### II.1.2 Roches basiques

Les teneurs en EGP dans les roches basiques sont encore plus faibles que dans les roches ultrabasiques. En effet, exception faite des minéralisations sulfurées associées aux tholeites continentales, les basaltes des planchers océaniques et les basaltes alcalins sont excessivement pauvres en EGP.



(a) nodules du manteau : A, E et F = ilherzolites à grenat ; B et D = ilherzolites à spinelle ; C = harzburgites.  
 (b) les complexes orogéniques de type alpin : A = ilherzolites ; B, C, E, F et H = harzburgites ; D et G = dunites  
 (c) chromites ophiolitiques  
 (d) ophiolites : A et D = dunites ; B et E = pyroxénites ; C et F = gabbros ; G et H = basaltes  
 (e) basaltes du plancher océanique : A = MORB limite inférieure ; B = MORB limite supérieure ; C = MORB estimé



(f) komatiites : A, C, D et E = komatiites à olivine ; B = komatiites à pyroxènes  
 (g) sulfures associés aux komatiites : A = limite supérieure et D = limite inférieure  
 (h) tholéites continentales  
 (i) complexe intrusif de Bushveld  
 (j) complexe de Stillwater

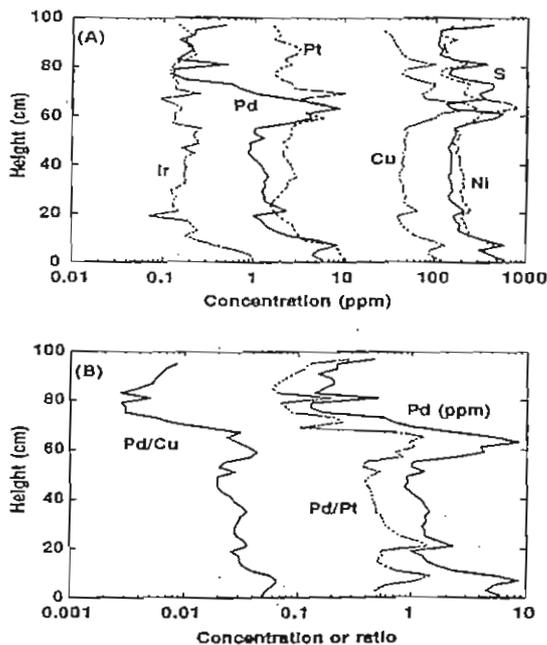
Fig.I-2 : Compilation de plusieurs spectres de teneurs des EGP normalisées aux chondrites d'après Barnes et al. 1985.

Les **basaltes des rides médio-océaniques (MORB)** montrent des teneurs en EGP très inférieures à celles du manteau (Barnes et al. 1988). Les spectres présentent des pentes positives (Fig.I-2e). Ce genre de spectres peut être interprété soit par une ségrégation des sulfures immiscibles concentrant les EGP soit par une rétention de ceux-ci et les EGP dans la source mantellaire (Hertogen et al. 1980). Une autre hypothèse serait que la source de ces basaltes était appauvrie en EGP (Barnes et al. 1985, 1988).

Dans les **tholeites continentales**, les teneurs en EGP sont très faibles sauf pour les minéralisations sulfurées qui leur sont souvent associées. Les spectres se caractérisent par des pentes positives (Fig.I-2h). Les teneurs en EGP (Ir et Pd) sont faibles, en particulier pour Ir dont les teneurs ne dépassent pas 0.2ppb (Mitchell et Keays 1981 ; Barnes et al. 1985 ; Hartmann 1995). Ces faibles teneurs reflètent le caractère réfractaire des IEGP lors de la fusion partielle du manteau.

### II.1.3 Complexes basiques et ultrabasiques stratifiés

La concentration des EGP dans les **complexes basiques et ultrabasiques stratifiés** tels que **Bushveld, Stillwater et Fiskenaesset** présente un intérêt économique majeur. Les plus fortes concentrations des EGP se trouvent dans les niveaux minéralisés en chromite (UG2, Merensky Reef dans le Bushveld par exemple).



**Fig. I-3 :** Profils de teneurs des EGP (Ir, Pt, Pd) et des éléments chalcophiles (Cu, Ni) en fonction de la hauteur dans une chromitite de UG-2 du complexe de Bushveld. (Hiemstra, 1986 ; Peach et Mathez 1996).

Les niveaux minéralisés sont le plus souvent associés à des chromites avec des quantités variables de sulfures. Ils montrent un spectre de normalisation à pente positive qui contraste avec celui de la plupart des chromitites des ophiolites (Fig.I-2). La différence de comportement des EGP entre les divers types de chromitites peut s'expliquer par l'influence du soufre. Pour un profil réalisé au travers d'un horizon minéralisé UG-2 du complexe de Bushveld (Fig.I-3), les variations de concentrations des EGP et des éléments chalcophiles montrent une corrélation avec la teneur en soufre, ce qui suggère que le soufre joue un rôle important dans le transport et/ou l'individualisation des minéraux du groupe du platine (MGP). Toutefois le rôle de concentrateur de la chromite a été souligné par plusieurs auteurs (Gruenewaldt, 1979 ; Irvine et al. 1983 ; Campbell et Barnes 1984 ; Kruger et Marsh 1985 ; Naldrett 1989).

## II.2 Distribution des EGP entre les différentes phases minérales

Les EGP présentent des affinités différentes avec les minéraux des roches basiques et ultrabasiqes. De ce point de vue, on peut ainsi distinguer quatre groupes de minéraux : les silicates, les oxydes, les sulfures et les minéraux du groupe du platine. Dans cette séquence, les EGP se concentrent en ordre croissant, de quelques fractions de ppb dans certains silicates jusqu'à des teneurs de plusieurs dizaines de % poids dans les minéraux du groupe du platine.

### II.2.1.Silicates

La distribution des EGP dans les roches magmatiques permet de discuter l'importance des silicates en tant que porteurs potentiels des EGP. Les données analytiques montrent que les olivines des roches ultrabasiqes sont susceptibles de concentrer préférentiellement l'Ir, et d'une façon plus générale les IEGP. Dans les roches cumulatives, on note un enrichissement en Ir par rapport au Pd comme dans les olivines des komatiites de Kambalda (Ross et Keays 1979).

Barnes et Picard (1993) ont mis en évidence une corrélation positive entre Ir et Mg, Cr et Ni. Les analyses roche totale de trois basaltes à phénocritaux différenciés de Chukotat, Quebec (basaltes à olivine, basaltes à pyroxènes et basaltes à plagioclases) montrent que la teneur en Ir dans les faciès à olivine est plus forte que dans les faciès à pyroxène ou à plagioclase (Fig. I-4). Cette distribution met en évidence le caractère compatible des IEGP durant la cristallisation des silicates. Ross et Keays (1979) ont trouvé des teneurs en Ir et Pd respectivement de l'ordre de 5.7ppb et 0.12ppb dans les olivines du dôme de Kambalda. La faible teneur en Pd dans ces olivines est attribuée à l'absence d'inclusions de sulfures et à une "affinité" de Ir pour l'olivine supérieure à celle de Pd. Les IEGP peuvent être ainsi préférentiellement fractionnés pendant la cristallisation des phases silicatées précoces. Le comportement respectif des IEGP et PEGP peut changer rapidement avec la différenciation magmatique.

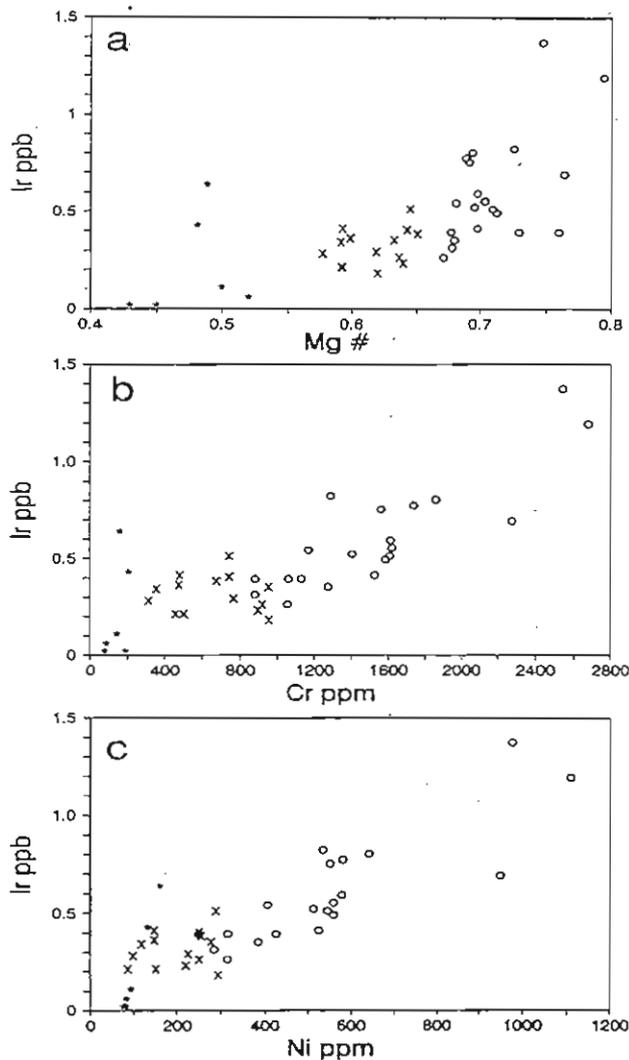


Fig. I-4 : Teneurs en Ir en fonction des teneurs en Mg, Cr et Ni (données roche totale, basaltes de Chukotat, Quebec). Mise en évidence de la corrélation positive entre les IEGP (Ir dans ce cas) et Mg, Cr et Ni (Barnes et Picard 1993).

Pour les symboles de la figure :

- o = Basalte à olivine,
- x = Basalte à pyroxène,
- \* = Basalte à plagioclase

## II.2.2. Oxydes

La chromite est certainement le principal oxyde hôte des EGP. Cependant la cristallisation de chromites riches en EGP nécessite des magmas pauvres en soufre (Crocket et al 1976). Les chromites des complexes basiques et ultrabasiques, dont le Bushveld et les complexes annulaires de type alaskéens sont une parfaite illustration, sont systématiquement associées à des concentrations en EGP très élevées (Hiemstra 1979 ; Gruenewaldt 1979). Toutefois, il existe également d'autres cas de concentrations de platinoïdes liées aux chromites. En particulier, l'étude géochimique des EGP des complexes ophiolitiques (de type Troodos ou les complexes albanais) montrent une précipitation préférentielle des IEGP sous forme de phases minéralogiques automorphes au sein des chromites (Ohnenstetter et al. 1991 ; Amossé et al. 1992).

Si l'on se place dans le cas des magmas sous-saturés en soufre (dont la teneur en soufre est inférieure à celle permettant l'individualisation d'un liquide sulfuré dans les conditions considérées),

l'enrichissement des chromites en certains EGP (Ir, Ru et Os) peut s'expliquer par leur incorporation dans le réseau de la chromite. La corrélation positive entre Ir et Cr (Fig. I-5) est expliquée par une substitution de Cr par Ir (Morgan et al., 1976 ; Oshin et Crocket 1982), avec comme argument la similitude des rayons ioniques entre Cr<sup>3+</sup> (0.70Å) et Ir<sup>4+</sup> (0.71Å). Par conséquent, la cristallisation de chromite appauvrira le bain silicaté en IEGP et aura donc un effet similaire, quoique beaucoup plus marqué, que celui de l'olivine.

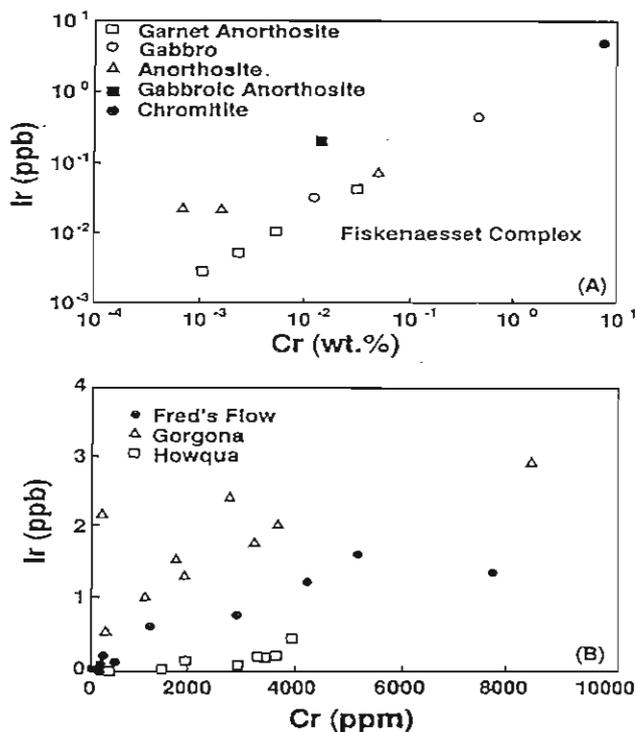


Fig. I-5 : Teneurs en Ir en fonction de Cr. Mise en évidence de la corrélation positive entre les IEGP et Cr, à partir de différentes roches (Peach et Mathez 1996).

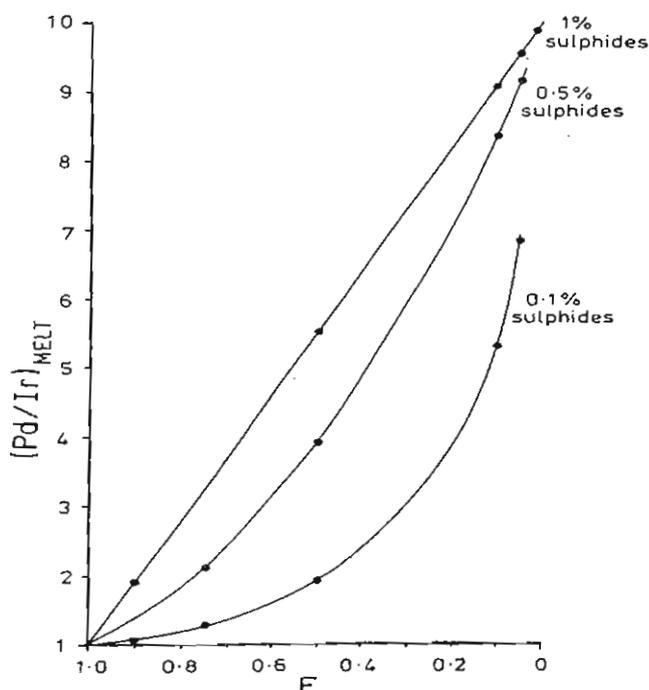
### II.2.3.Sulfures

Le comportement des EGP change radicalement en présence de soufre. En effet, les sulfures représentent le piège le plus efficace pour les EGP (Cabri et Laflamme 1976). Les concentrations en EGP sont de l'ordre du ppm dans les sulfures, et de l'ordre du ppb dans les phases silicatées. L'individualisation d'une phase sulfurée dans un liquide en cours de fractionnement va donc profondément modifier le comportement des EGP.

Dans le cas général, la ségrégation d'un liquide sulfuré se fait à partir du fractionnement d'un magma. Il en résulte des accumulations riches en sulfures à la base des chambres magmatiques (Peach et al. 1990, 1994). Des arguments géochimiques ont été développés pour soutenir l'hypothèse selon laquelle les sulfures jouent le rôle de collecteurs des EGP (Naldrett and Duke, 1980 ; Keays et Campbell, 1981 ; Naldrett et Barnes 1986 ; Peach et Mathez 1996). La présence des

EGP dans les sulfures a été signalée très tôt par plusieurs auteurs (Keays and Crocket 1970 ; Chyi and Crocket 1976 ; Ross and Keays 1979 ; Naldrett 1981). Vu le caractère chalcophile des EGP, leur distribution ainsi que celle d'autres éléments (Ni, Cu,...) dans les roches basiques et ultrabasiques, est contrôlée en majeure partie par les sulfures (Fig.I-6). Certains modèles génétiques pour les minéralisations en EGP reposent sur une séparation, à partir d'un magma, de liquides sulfurés immiscibles concentrant les EGP et qui peuvent s'accumuler dans les chambres magmatiques (Campbell et al. 1983, Naldrett et Barnes 1986).

La figure I-6 met en évidence l'importance du degré de la fusion partielle du manteau sur la dissolution des sulfures mantelliques et son impact sur la distribution des EGP. Plus le taux de fusion du manteau est faible, plus le rapport Pd/Ir est important. Ce résultat montre d'une part, le contrôle par les sulfures du rapport Pd/Ir pour un taux de fusion partielle donné, et d'autre part l'importance des sulfures mantelliques en tant qu'éventuels grands réservoirs de platinoïdes dans le manteau.



**Fig. I-6 :** Evolution du rapport Pd/Ir dans un bain magmatique en fonction du degré de fusion partielle pour différentes quantités de sulfures présents dans le manteau (Barnes et al. 1985).

#### II.2.4. Les minéraux du groupe du platine (MGP)

Les minéraux du groupe du platine décrits dans la littérature se présentent comme des minéraux de type Os-, Ir-, Ru-, et plus rarement Pt-, Pd- et Rh- associés souvent aux chromitites (Stockman et Hlava 1984 ; Talkington et al. 1984 ; Augé 1985). La taille de ces minéraux est de

quelques micromètres. Les MGP les plus connus (Os-Ir-Ru, RuS<sub>2</sub>, Pt<sub>3</sub>Fe...) sont décrits comme de petites inclusions dans les cristaux de chromites. Ils se subdivisent en trois groupes :

1°/les **natifs** : sont des alliages de trois ou quatre métaux précieux (ex. Os-Ir-Ru)

2°/les **sulfures de Ru et Os**, dont le plus connu est la laurite (RuS<sub>2</sub>) et des sulfures de Ir-Cu

3°/les **alliages avec des métaux de transition** autres que les EGP (Pt<sub>3</sub>Fe).

Les minéraux du groupe du platine se rencontrent ainsi fréquemment inclus dans les oxydes, les sulfures (pentlandites, chalcopyrite...), les arseniures et les tellurures etc, ce qui indique qu'ils se forment soit avant soit pendant la cristallisation de ces phases. Il a été proposé par exemple que la chromite intervient comme collecteur des MGP, ces derniers étant piégés mécaniquement par la chromite lors de sa cristallisation. De même, les PEGP étant incompatibles dans les bains magmatiques en absence de soufre, la présence d'alliages Pt-Fe dans les chromites constitue un argument en faveur d'un mécanisme de piégeage des MGP lors de la cristallisation des spinelles.

Certaines chromites peuvent contenir, en association avec des alliages Ir-Os-Ru, des inclusions de sulfures. Des phases de type laurite (RuS<sub>2</sub>), des erlichmanites ((Os, Ir)S<sub>2</sub>) et des sulfures de type Ir-Cu-Ni contenant des alliages Os-Ir et Pt ont été rencontrés (Naldrett 1981). Pour expliquer la genèse de ces sulfures dans les chromites, Legendre et Johan 1981 ; Prichard et al. 1981 ; Talkington et al. 1984 ; Stockman et Hlava 1984, ont proposé un modèle de fractionnement des EGP lors de la cristallisation des chromites. Selon ces modèles, la laurite et les alliages Ir-Os cristallisent de façon précoce dans le magma. Les chromites cristallisent ensuite préférentiellement autour des MGP précoces.

### III. Conclusions

Cette Introduction a mis en évidence l'association étroite entre les EGP et les roches basiques et ultrabasiqes. Les EGP n'entrent que très peu en substitution dans les phases silicatées et forment soit des phases minérales propres (MGP) soit des solutions solides avec les sulfures de métaux de base. Les concentrations des EGP montrent des différences entre les roches basiques/ultrabasiqes étudiées. Les EGP sont relativement concentrés dans les roches ultrabasiqes par rapport à leur produits de fusion. Dans le détail, la distribution des EGP est contrôlée par divers paramètres parmi lesquels les conditions de fusion partielle et de cristallisation fractionnée. Ainsi les PEGP se comportent comme des éléments incompatibles et les IEGP plutôt comme des éléments compatibles. Ces tendances générales peuvent être toutefois remises en cause dans les systèmes riches en soufre.

Sur le plan géologique, les concentrations en EGP se rencontrent dans divers contextes. Elle peuvent être associées à des minéralisations sulfurées. Toutefois, la relation n'est pas systématique, les EGP pouvant se trouver concentrer dans des associations riches en chromite. Enfin un troisième type de minéralisations caractérisé par la présence d'antimoniures, tellurures et arseniures peut être distingué.

L'association des EGP avec les roches ultrabasiques d'une part, leurs abondances mutuelles dans les roches basiques et ultrabasiques d'autre part, suggèrent que les concentrations en EGP ont pour origine ultime le manteau. Si différents paramètres et mécanismes influent sur les processus locaux de concentration des EGP, tels qu'on peut les appréhender dans toute leur complexité dans les gisements de platinoïdes, une compréhension d'ensemble de la géochimie des EGP passe d'abord par la connaissance de leur comportement dans le manteau et les processus mantelliques.

## **Chapitre II**

**Introduction aux Eléments du Groupe du Platine  
Considérations géochimiques  
Problématique du travail**



La concentration et la distribution des EGP dans les différentes roches basiques/ultrabasiques a été discutée dans le chapitre précédent, et est le résultat de la cristallisation et du fractionnement de bains magmatiques dont l'origine est liée à la fusion partielle du manteau. Le manteau étant lui même le résultat de la différenciation précoce de la Terre, il est intéressant, pour la géochimie des EGP de rappeler les processus ayant affecté l'histoire primitive de la planète.

Dans ce chapitre, nous allons d'abord nous intéresser au comportement des EGP dans les chondrites, et à la comparaison de ces teneurs avec celles des grands réservoirs terrestres (cœur-manteau-croûte), avant d'introduire la problématique du travail.

## I. les EGP dans les chondrites

### I.1 Chondrites

Les chondrites offrent un *produit-témoin* inégalable des différentes teneurs des EGP avant la différenciation de la Terre. En effet, la composition chimique des chondrites est supposée refléter celle du système solaire, qui par principe est celle de la Terre avant toute différenciation. L'analyse spectroscopique de la photosphère et de la couronne solaire montre que le soleil est constitué essentiellement d'hydrogène et d'hélium, en plus de l'oxygène, magnésium, fer, soufre, aluminium et calcium. Il se trouve que cette composition est très voisine de celle de certaines météorites pierreuses, les chondrites de type C1 que l'on pense être formées de la matière primitive de la nébuleuse pré-solaire. On s'accorde donc à dire que **la terre primitive avait une composition dite**

<chondritique>. Cependant, la terre a évolué au cours de sa formation, elle s'est différenciée en noyau, manteau et croûte.

Les teneurs en EGP dans les chondrites sont très élevées (de l'ordre du ppm, Tableau II-1). Les teneurs sont voisines pour tous les EGP, sauf pour le rhodium qui s'écarte des autres éléments par des teneurs quatre à cinq fois inférieures. Ir et Os ont des concentrations autour de 700ppb, Ru est un peu plus élevé, environ 1000ppb et Pt et Pd sont l'ordre de 1000ppb (Tableau II-1).

Données de la littérature	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Os
McDonough et Sun (1995)	1010	550	130	455	710	490
Naldrett et Duke (1980)	1020	545	200	540	690	514
Janssens et al. 1977		617		771		757
Nadkarini et Morisson 1974	1020	1660		830	840	970
Wasson 1974	1200	1300	300	800	1900	720
McBryde 1972	1500	1200	200	500	1000	700

Tableau II-1 : Teneurs en EGP des chondrites (ppb) publiées dans la littérature

## I.2 Normalisation aux Chondrites

Il est classique de représenter les teneurs en EGP des roches par rapport à celles des chondrites prises comme référence. Les techniques de normalisation par rapport aux chondrites permettent de comparer les concentrations et distributions des EGP entre différentes roches et phases porteuses et d'apporter ainsi des renseignements sur les mécanismes à l'origine de ces roches et concentrations minérales. On représente les concentrations normalisées par des spectres allant du plus réfractaire (Os) au plus fusible (Pd) (voir Chapitre I, Fig.I-2). Cependant, cette normalisation aux chondrites est confrontée à plusieurs critiques. Les teneurs en EGP dans les chondrites considérées pour la normalisation (Tableau II-1) montrent clairement que selon la valeur prise (exemple pour Pd, la valeur passe du simple au double selon les auteurs). Cette hétérogénéité des valeurs de normalisation constitue un handicap sérieux pour cette méthode. Les conclusions de la normalisation aux chondrites changent ainsi radicalement selon la référence utilisée. Nous y reviendrons dans ce chapitre.

## II. les abondances des EGP dans les principaux réservoirs terrestres

Avant d'aborder la discussion sur la différenciation géochimique des EGP durant l'évolution de la Terre primitive et ses implications sur les abondances de ces éléments et sur leur coefficients de partage entre métal et silicate ( $D_{EGP}^{Métal/Silicate}$ ), il paraît nécessaire de définir la distribution des EGP dans les grands réservoirs terrestres (coeur-manteau-croûte). L'évolution de la Terre primitive, en particulier les relations entre processus de condensation, d'accrétion et de différenciation, est un sujet discuté à l'heure actuelle. Dans ce débat les EGP apportent des

contraintes d'importance majeure. Ce sont en effet des éléments hautement sidérophiles (définis comme des métaux ayant un coefficient de partage  $D_{EGP}^{Métal/Silicate} > 10^4$ ) qui sont donc de bons traceurs des processus de formation du coeur métallique.

## II.1 Coeur

La formation du coeur terrestre représente le processus de différenciation géochimique et géophysique le plus important que la Terre ait connu dans toute son histoire. Ce processus a influencé les premiers stades d'évolution de la Terre. D'importantes conséquences géochimiques en découlent telles que le partage des éléments sidérophiles entre le coeur et le manteau. Pour comprendre les implications géochimiques liées à la formation du coeur, il est nécessaire de disposer :

1°/ des abondances des éléments sidérophiles (notamment les EGP) dans le manteau et la Terre primitive avant toute différenciation.

2°/ des coefficients de partage métal/silicate en fonction des paramètres intensifs et compositionnels.

Le coeur représente 32% de la masse terrestre. Ses propriétés physiques sont compatibles avec une composition métallique Fe-Ni à 90% de fer (Birch 1964). Le fer est certainement donc le constituant essentiel du coeur terrestre. Si l'on considère la densité du fer, ses propriétés physiques et sa forte concentration dans la nébuleuse solaire et les météorites, on peut par analogie avec la composition chimique des météorites, considérer le Ni comme le deuxième constituant du coeur (environ 5%). D'autres éléments sidérophiles, communément associés au fer dans les météorites (EGP, Au, Cu, Co, Mo, Ga, W,...) sont également présents. Le coeur doit également contenir des éléments légers (tels que O, H, C, Si, S, etc.) dont la nature exacte est discutée.

En ce qui concerne les EGP, on ne dispose pas de contraintes directes sur leurs concentrations dans le coeur. On estime toutefois que la majeure partie des EGP se trouve concentrée dans le coeur, le manteau ne contenant que seulement 1% des EGP initialement présents (Jagoutz et al. 1979 ; Mitchell et Keays 1981 ; Morgan et al. 1981 ; Chou et al. 1983 ; Spettel et al. 1991 ; O'Neill, 1991). On pourrait théoriquement estimer les concentrations des EGP dans le coeur à partir *des coefficients de partages métal/silicate* et les abondances dans le manteau selon la formulation suivante :

$$D_{EGP}^{Métal/Silicate} = \frac{X_{EGP}^{Coeur}}{X_{EGP}^{Manteau}} \quad \text{II-1}$$

Or, l'application de l'équation II-1 n'est possible que si l'on connaît précisément la valeur des coefficients de partage, ce qui, comme on le verra plus loin n'est pas actuellement le cas. Les mécanismes de détail de formation du coeur sont également mal connus (conditions physico-chimiques de la différenciation coeur/manteau, équilibre chimique entre coeur et manteau lors de l'individualisation du coeur, voir ci-dessous). Toutes ces questions montrent que la nature exacte de

la composition du coeur terrestre et les mécanismes ayant contribué à sa formation restent toujours au centre du débat.

## II.2 Manteau

Si le coeur est communément défini comme un alliage métallique composé essentiellement de fer-nickel, le manteau est de composition silicatée (Tableau II-2). Cette composition silicatée varie selon la profondeur. Le matériel silicaté, entourant le coeur, représente 68% de la masse terrestre. Il est différencié en deux ensembles : le manteau supérieur et le manteau inférieur.

	A partir des météorites		Pyrolite Ringwood 1966a	Lherzolite Hutchison 1974
	MASON 1966	Ringwood 1966a		
SiO <sub>2</sub>	48.1	43.2	45.2	45.0
MgO	31.1	38.1	37.5	39.0
FeO	12.7	9.2	8.0	8.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.1	3.9	3.5	3.5
CaO	2.3	3.7	3.1	3.25
Na <sub>2</sub> O	1.1	1.8	0.57	0.28
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.55	---	0.43	0.41
MnO	0.42	---	0.14	0.11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.34	---	0.06	---
K <sub>2</sub> O	0.12	---	0.13	0.04
TiO <sub>2</sub>	0.12	---	0.17	0.09
NiO	---	---	---	0.25

Tableau II-2 : Composition du manteau

La composition chimique du manteau primitif (manteau + croûte) est souvent représentée en utilisant les concentrations des éléments normalisés aux chondrites CI et au Si (Wasson et Kallemyn 1988 ; O'Neill 1991 ). Les éléments lithophiles réfractaires (Ca, Al, Ti, terres rares) ont des concentrations constantes de 1.3 (normalisées par rapport aux chondrites CI et au Si). Un autre groupe, contenant le fer, est composé d'éléments considérés comme moyennement sidérophiles, partant du Ga (0.17CI/Si) jusqu'à Sb et Ge (~0.02CI/Si), en passant par Co, Ni, Cu, Mo... (Fig.II-1). Enfin, un dernier groupe, les éléments hautement sidérophiles (<0.01CI/Si) est composé des EGP, de Au, Re et S.

Les éléments représentés dans la figure II-1 sont rangés de haut en bas dans le sens d'une diminution de leurs concentrations normalisées, qui est corrélée avec l'augmentation de leur caractère sidérophile. Plusieurs auteurs (Newsom et Palme, 1984 ; Newsom et Taylor, 1989 et Drake 1989) ont noté que cette disposition (Fig.II-1) correspond à une augmentation des coefficients de partage des éléments entre métal et silicate ( $D^{M/Silicate}$ ). La disposition de la figure II-1 suggère donc que les concentrations du manteau primitif sont qualitativement contrôlées par les processus de séparation du coeur métallique.

Par rapport au manteau primitif, le manteau supérieur actuel a sa composition chimique modifiée par le processus de formation de la croûte. Les roches basiques/ultrabasiques non minéralisées représentatives du manteau supérieur ont des teneurs en EGP environ 100 fois inférieures à celles observées dans les chondrites (Tableau II-3). Ces teneurs sont voisines de celles du manteau primitif, ce qui s'explique à la fois par les faibles concentrations en EGP dans la croûte et par les rapports de masse respectifs entre manteau et croûte (Tableau II-3).

EGP	Chondrite ppb	Manteau ppb	Croûte ppb	Manteau/ Chondrite	Croûte/ Chondrite	Manteau/ Croûte
Os	486±24	3.5±1	0.03±0.02	7.2*10 <sup>-3</sup>	6.2*10 <sup>-5</sup>	117
Ir	456±14	3.3±1	0.03±0.02	7.2*10 <sup>-3</sup>	6.5*10 <sup>-5</sup>	110
Ru	714±71	6.7±1	1.06±0.4	9.4*10 <sup>-3</sup>	1.5*10 <sup>-3</sup>	6.3
Rh	140±4	1.1±0.2	0.34±0.1	7.9*10 <sup>-3</sup>	2.7*10 <sup>-3</sup>	2.9
Pt	994±99	9±3	1.5±0.5	9.0*10 <sup>-3</sup>	1.5*10 <sup>-3</sup>	6.0
Pd	556±56	6±2	2.0±0.5	1.1*10 <sup>-2</sup>	3.6*10 <sup>-3</sup>	3.0

Tableau II-3 : Compilation des données existantes sur les abondances des EGP dans les roches terrestres (D'après Schmidt et al. 1997)

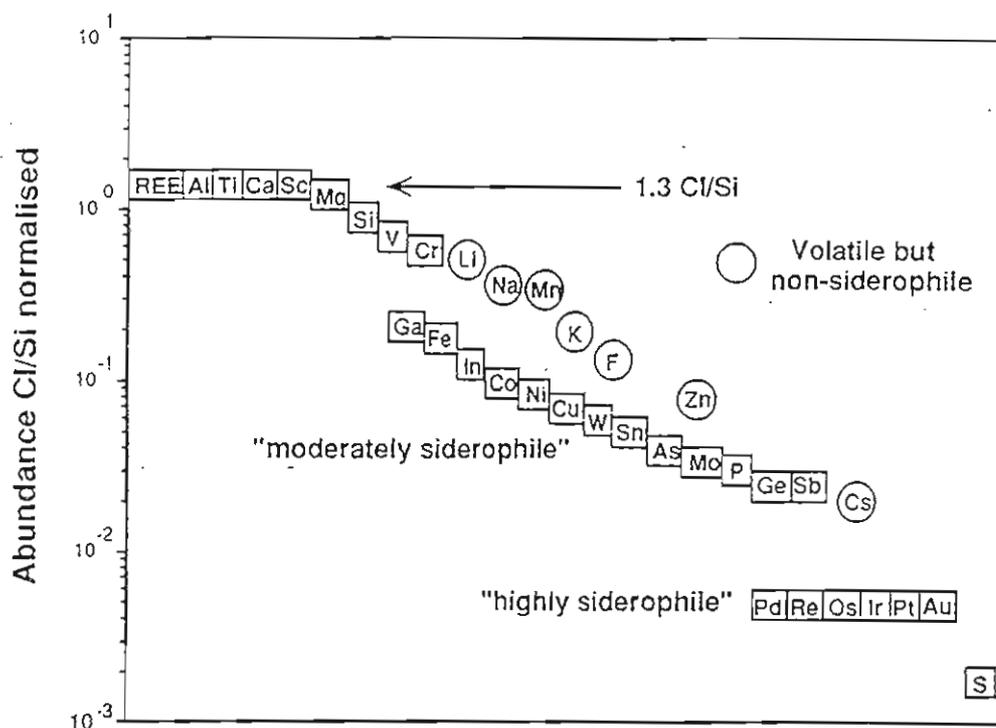


Fig.II-1 : Abondances relatives des éléments dans le manteau primitif(O'Neill 1991)

Dans la figure II-2-a, la normalisation des teneurs en EGP dans le manteau à celles des chondrites ne montre pas de fractionnement important des EGP. Un autre type de représentation utilisant des données sur les deux éléments les plus analysés, palladium et iridium, dans les roches mantelliques montrent que le rapport Pd/Ir est chondritique (Fig.II-2-b). Même si les teneurs en

EGP dans le manteau sont variables, un rapport moyen a pu être mis en évidence pour la plupart des EGP entre les concentrations du manteau et celles des chondrites : il est de  $\sim 0.00815$  (Barnes et al. 1988).

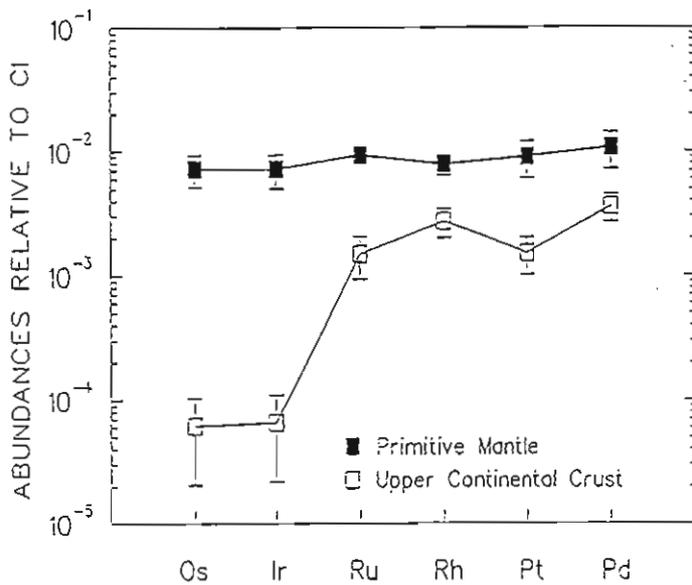


Fig. II-2 (a) Comparaison des abondances des EGP dans le manteau et la croûte normalisées à celles des chondrites.

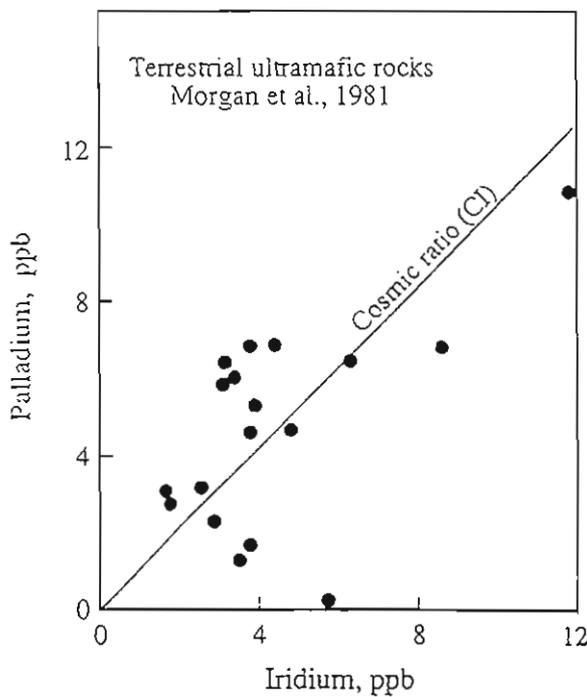


Fig. II-2 (b) Abondances de Pd et Ir dans les roches du manteau supérieur (lherzolites à spinelle, lherzolites à grenat et enclaves du manteau, Morgan et al. 1981).

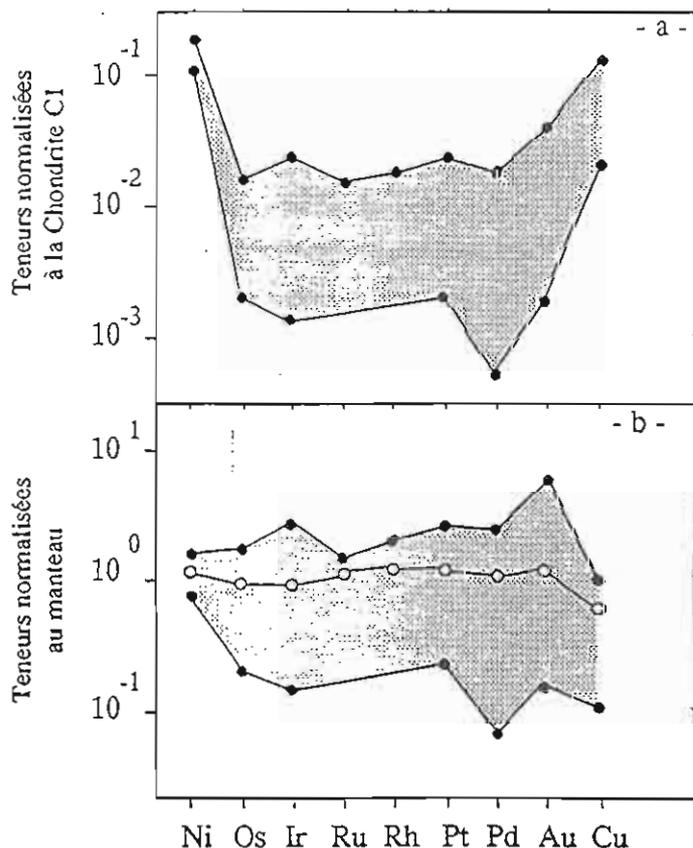
A la suite de ces constatations, Barnes et al. 1988 ont proposé une autre normalisation où les chondrites sont affectés d'un coefficient de 0.00815 (Fig. II-3). Toutefois, les valeurs de Chondrites  $CI \cdot 0.00815$  ne représentent que la composition moyenne d'un manteau primitif. Les valeurs de référence recommandées pour cette nouvelle normalisation sont les suivantes (en ppm pour Ni et Cu et en ppb pour les EGP):

*Ni : 2000 ; Os : 4.2 ; Ir : 4.4 ; Ru : 5.6 ;*

*Rh : 1.6 ; Pt : 8.3 ; Pd : 4.4 ; Cu : 28*

Dans cette représentation (Fig.II-3), Ni et Cu ont été rajoutés aux EGP (Barnes et al. 1988). La prise en considération de Ni et Cu (dont les coefficients de partage entre liquide silicatés, phases minérales et sulfures sont différents de ceux des EGP) apporte de nouvelles informations sur les mécanismes de fractionnement impliquant le liquide magmatique, les phases silicatées (olivine), les spinelles (chromites) et les sulfures. Lors de la fusion partielle, Ni possédant un caractère réfractaire est considéré avec les IEGP (Os). Cu étant concentré dans le liquide dès les faibles degrés de fusion partielle, est considéré avec les EGP les plus fusibles (Pd). Du fait des fortes teneurs en Ni et Cu par rapport à celles des EGP dans les chondrites, la normalisation par rapport aux chondrites entraîne une certaine distorsion des spectres, qui disparaît dans le cas d'une normalisation par rapport à [Chondrites CI\*0.00815] (Fig.II-3)

Le comportement des EGP dans les magmas basiques peut être discuté sur la base des variations des rapports des EGP soit entre eux soit avec Ni et Cu (méthode développée par Barnes et al.1988). Si le rapport Pd/Ir permet d'appréhender le comportement différentiel IEGP/PEGP au cours des processus de fractionnement et d'extraction magmatique, Ni/Cu peut informer sur l'effet des différentes phases porteuses sur la distribution des EGP et l'évolution magmatique.



**Fig.II-3 :** Gamme de teneurs en EGP, Au, Ni et Cu du manteau (a) normalisées à celles des chondrites et (b) au manteau primitif moyen [0.00815\*Chondrite] (Barnes et al. 1988). Les différentes courbes correspondent à différentes roches du manteau.

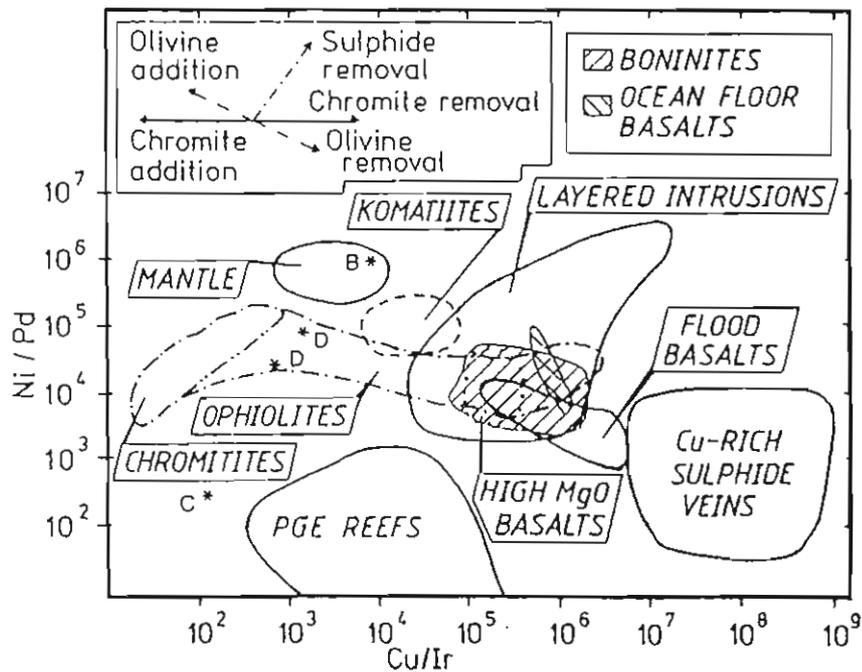
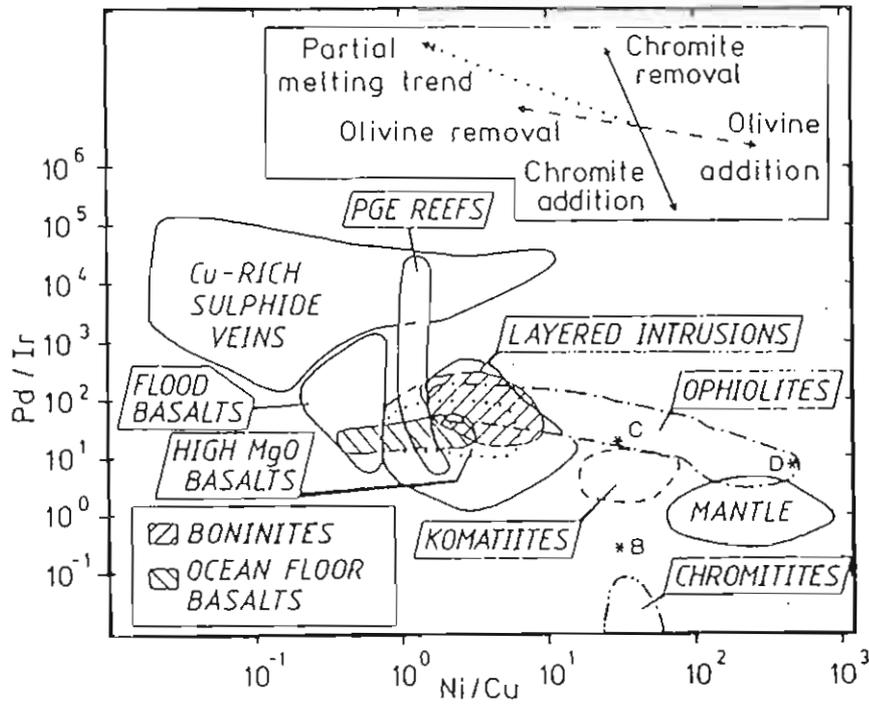


Fig.II-4 : Rapports Pd/Ir et Ni/Pd en fonction des rapports respectifs Ni/Cu et Cu/Ir dans différentes roches basiques/ultrabasiqes. B, C, D : échantillons particuliers d'ophiolites et de komatiites (Barnes et al. 1988). Les flèches montrent les effets de la fusion partielle, de l'addition ou de la ségrégation des olivines, chromites et sulfures.

La figure (II-4) montre une compilation de données sur les EGP dans différents types de contextes. En utilisant les différents rapports métal/métal, on peut identifier les différents processus pétrogénétiques intervenant au cours de l'évolution magmatique. Dans ces diagrammes, la disposition des diverses roches est interprétée en terme de (1) fusion partielle, (2) cristallisation de minéraux silicatés et d'oxydes, et (3) fractionnement de sulfures. (1) Les effets des variations des conditions de fusion partielle sur les rapports Ni/Pd et Cu/Ir sont illustrés par le groupe des komatiites et des basaltes. En allant des komatiites, basaltes magnésiens aux basaltes des fonds océaniques (diminution du degré de fusion partielle), les rapports Pd/Ir et Ni/Pd augmentent et diminuent respectivement avec Ni/Cu et Cu/Ir (cf. Naldrett et Barnes 1986). (2) L'effet de la cristallisation de l'olivine se manifeste surtout au niveau de la position des roches cumulatives (Fig.II-4). Elle entraîne la diminution de Pd/Ir et l'augmentation de Ni/Pd respectivement à Ni/Cu croissant et Cu/Ir décroissant dans les roches cumulatives. Le comportement inverse est observé dans les liquides résiduels individualisés après cristallisation de l'olivine (Barnes et al. 1988 ; Seitz et Keays 1997). La cristallisation de la chromite ne change pas fondamentalement le rapport Ni/Pd du magma, mais elle contribue à l'augmentation de Cu/Ir du fait de la corrélation positive entre Ir et Cr et/ou la formation des MGP (Fig.II-4). (3) L'effet de la cristallisation des sulfures se marque par des échantillons de veines (Fig.II-4), qui sont fortement enrichis en Cu et Pd et très appauvris en Ir et Ni.

### II.3 Croûte

Contrairement au manteau, dans la croûte, les EGP sont fortement fractionnés : Ir, Os avec un rapport manteau/croûte de l'ordre de 110 et Ru, Rh, Pt et Pd avec un rapport manteau/croûte compris entre 3 et 6 (Tableau II-2, Fig. II-2). Cependant les teneurs estimées pour la croûte sont très faibles, de l'ordre de 1000 fois inférieures, en particulier pour Os, Ir, Ru et Rh. Pt et Pd montrent des teneurs de l'ordre de 1.5 à 2ppb. De façon générale, l'appauvrissement de la croûte en EGP est très marqué.

### III. Evolution de la Terre primitive et géochimie des EGP

#### III.1. Partage des EGP entre coeur et manteau

D'après les discussions sur les abondances des EGP dans les grands réservoirs terrestres, sur leur distribution et sur leur comportement dans les roches basiques/ultrabasiqes et phases associées (sulfures et chromites), il apparaît clairement que dans des roches magmatiques non minéralisées dérivant d'un manteau non ou peu différencié, les teneurs en EGP sont très faibles par rapport à celles des chondrites. La concentration des EGP dans les roches basiques/ultrabasiqes est le résultat de la cristallisation et du fractionnement de bains silicatés dont l'origine est liée à la fusion partielle du manteau. Ce dernier représente la source principale des métaux nobles. Les abondances des EGP dans le manteau sont la conséquence directe de la formation du coeur terrestre, avec une concentration préférentielle des éléments du groupe du platine dans le coeur et seulement moins de 1% seulement dans le manteau.

L'étude des abondances des EGP dans les grands réservoirs terrestres pose le problème géochimique fondamental de l'abondance relative des métaux nobles dans le manteau. En effet, différents auteurs (Kimura et al. 1974 ; Chou 1978 ; Jagoutz et al. 1979 ; Morgan et al. 1981 ; Drake 1987 ; O'Neill 1991 ; Borisov et al. 1994 ; O'Neill et al. 1995) ont montré qu'en terme de teneurs, les éléments du groupe du platine sont parmi les plus appauvris dans le manteau par rapport aux compositions chondritiques. Cependant, leurs concentrations dans le manteau sont supérieures à celles attendues à partir des quelques coefficients de partage métal/silicate (Fig. II-5) actuellement disponibles (Ringwood 1966 ; Murthy 1992 ; Jones et al 1992 ; Borisov et al 1994 ; O'Neill et al. 1995).

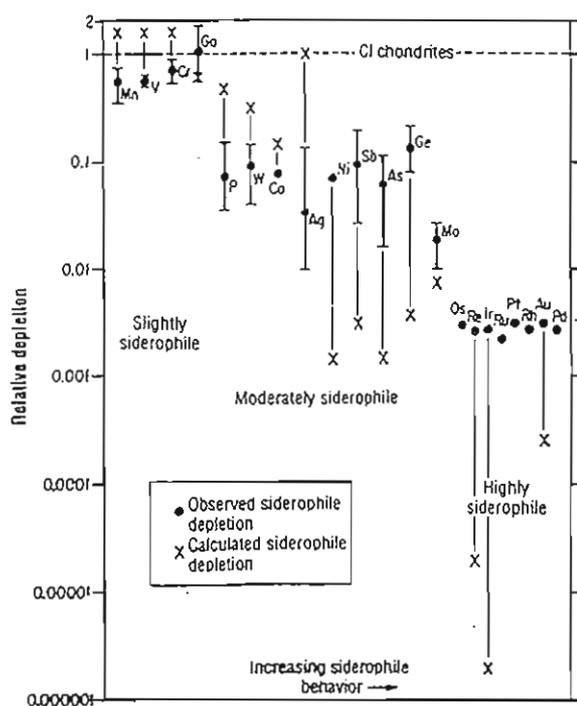


Fig. II-5 : Teneurs des éléments sidérophiles dans le manteau observées (\*) et calculées (X) à partir d'un équilibre métal/silicate en utilisant les coefficients de partage obtenus expérimentalement à 1 bar et entre 1260 et 1600°C (Hillgren et al. 1994).

Toutes les études convergent vers la même conclusion, à savoir que ce "surplus" des EGP dans le manteau est liée à l'accrétion de la terre et à sa différenciation. Autrement dit, la formation du coeur a laissé son empreinte sur la composition du manteau et en particulier au niveau des EGP. Si la majeure partie des EGP, Au, Cu, Co, Mo, Ga, W et autres éléments métalliques a été concentrée dans le coeur, la partie restante dans le manteau peut nous renseigner sur le mode de formation du coeur terrestre et donc l'accrétion de la Terre par la connaissance des abondances et coefficients de partage des EGP entre coeur et manteau.

## **IV. Modèles d'accrétion de la Terre et implications pour les EGP.**

### **IV.1 Introduction**

Plusieurs modèles d'accrétion de la Terre primitive ont tenté d'expliquer la relation temporelle entre phénomènes de condensation et d'accrétion d'une part, et leur conséquence c'est à dire la différenciation de la Terre en coeur-manteau-croûte. Deux grands modèles sont actuellement discutés :

1°/ Selon le **modèle I** (accrétion homogène) les teneurs en éléments sidérophiles du manteau sont le **résultat d'un équilibre entre métal et silicate (coeur/manteau)** qui a pu intervenir à différentes pressions et températures.

2°/ le **modèle II** (accrétion hétérogène) envisage que le **manteau n'a pas et n'a jamais été en équilibre avec le coeur métallique**, mais qu'il est le résultat de la somme de plusieurs épisodes d'accrétion. Ce modèle admet néanmoins que pendant les premiers stades d'accrétion, un équilibre a pu exister entre le coeur et le manteau.

### **IV.2 Accrétion homogène**

Dans cette hypothèse, un processus unique d'accrétion est considéré, suivi par un processus de différenciation en coeur-manteau-croûte (Ringwood et al. 1977). Il y a formation tout d'abord d'un agrégat de poussières de composition homogène, qui se condense et subit ensuite la différenciation. Ainsi, le fer, élément lourd, migre vers l'intérieur pour donner le noyau, les silicates restant à la périphérie pour former le manteau et les éléments légers fournissant l'atmosphère (Fig.II-6). Pour expliquer le surplus des EGP dans le manteau, plusieurs hypothèses sont avancées à l'heure actuelle :

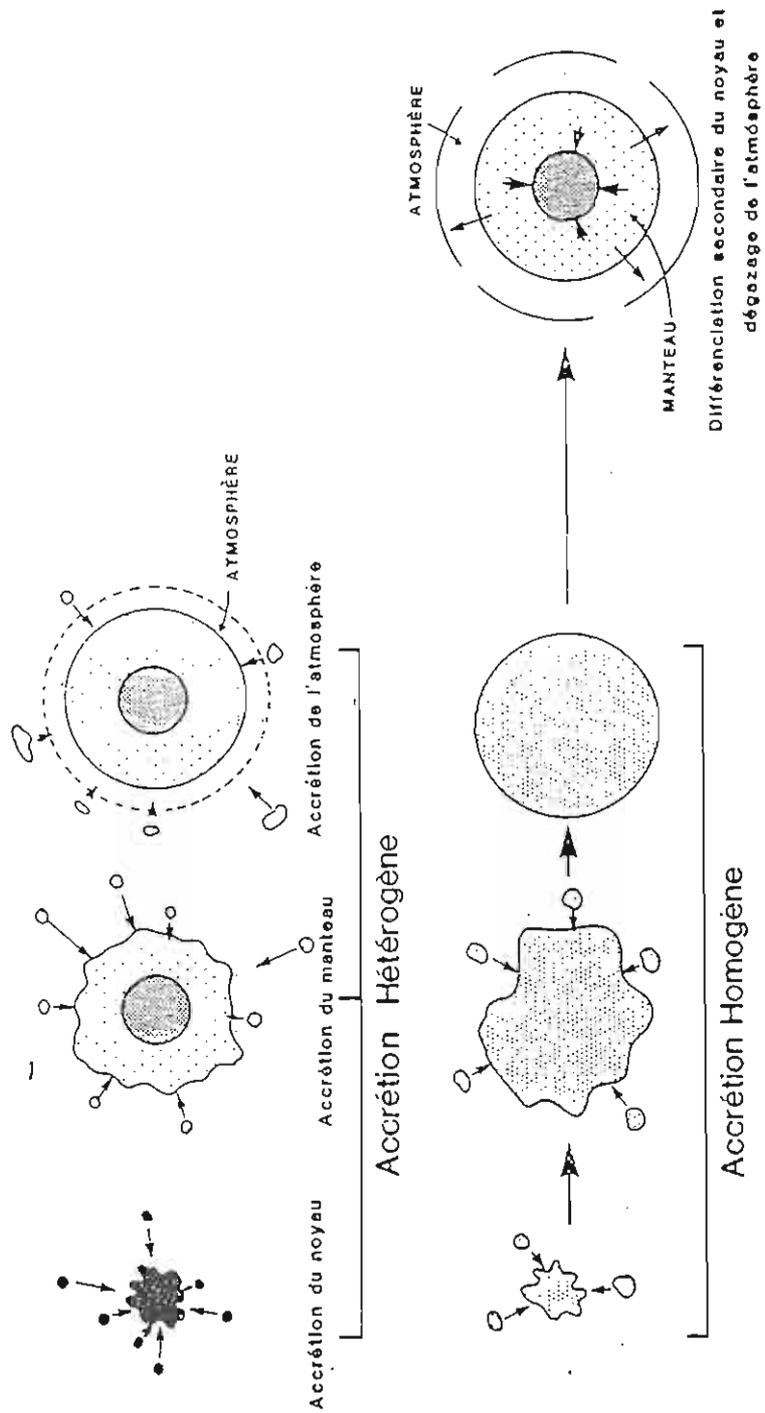


Fig. II-6 : Schéma des processus d'accrétion homogène et hétérogène (d'après Allègre, 1985)

### Formation continue du coeur à très hautes températures

Selon ce modèle, le coeur terrestre est en équilibre avec le manteau, mais l'équilibre coeur/manteau intervient à des températures très élevées (3000-3500K). A ces températures, les coefficients de partage métal/silicate pourraient être faibles (Murthy, 1991) expliquant ainsi les gammes de teneurs en éléments sidérophiles dans le manteau supérieur. Toutefois ce modèle repose sur des extrapolations à hautes températures des quelques coefficients de partage mesurés à des températures bien plus basses (1500K).

### Formation inefficace du noyau terrestre

Ce modèle (Jones et Drake 1986) explique l'abondance de tous les éléments sidérophiles, en particulier ceux hautement (EGP) et moyennement sidérophiles (Ni, Co, Ga ...) par la rétention d'une faible fraction métallique dans le manteau. Cette fraction "métal" reste présente de façon discrète dans le manteau, conférant à ce dernier les caractéristiques observées. Le "surplus" des EGP dans le manteau est donc essentiellement le résultat de la préservation d'une fraction du coeur métallique au sein du manteau. Cette fraction métallique peut ensuite réagir et par exemple s'oxyder entraînant une redistribution des éléments sidérophiles dans le manteau.

Un autre type de modèle de formation inefficace du noyau attribue aux sulfures un rôle de collecteur privilégié pour les EGP (Mitchel et Keays, 1981 ; Arculus et Delano, 1981 ; Jones et Drake, 1986). Ces auteurs considèrent que le rôle des sulfures dans le fractionnement des EGP entre manteau et noyau n'a pas été correctement pris en compte. Lors de la formation du coeur, les sulfures auraient pu retenir au niveau du manteau une quantité importante de métaux nobles (du fait de leur affinité chalcophile). Ils pourraient ensuite se déstabiliser et libérer leurs EGP ce qui pourrait rendre compte des concentrations en EGP du manteau supérieur. La validité de ce modèle est très dépendante d'une connaissance précise des teneurs en soufre dans le manteau, question toujours d'actualité.

### **IV.3 Accrétion hétérogène**

Selon cette hypothèse, la Terre résulte de plusieurs périodes d'accrétion (Turekian et al. 1969 ; Kimura et al. 1974 ; Wänke 1981). Les matériaux composant la Terre se sont accrétés dans l'ordre de leur densité. Les éléments les plus lourds, comme le fer, se sont condensés et rassemblés les premiers, en formant le noyau. D'autres éléments plus légers, comme les silicates sont venus s'accoler à leur tour pour donner le manteau et la croûte. Enfin les matériaux gazeux ont été attirés pour donner l'atmosphère (Fig. II-6). Le modèle d'accrétion hétérogène prévoit un changement de composition du matériel accrété avec le temps. Il envisage que le manteau n'est pas en équilibre chimique avec le coeur métallique. Selon certains auteurs (Morgan et al. 1980 ; Wänke et al. 1984),

les matériaux provenant de la nébuleuse solaire ne formeraient que 90% de la masse de la terre. Les 10% restants seraient le résultat d'un "impact géant" de matière de composition chondritique avec la masse terrestre déjà formée, pour aboutir finalement à la composition de la Terre telle que nous la connaissons actuellement. Pour d'autres (Chou 1978 ; O'Neill 1991), un stade de bombardement tardif de matériel chondritique serait intervenu avec un apport de matière équivalent à 0.5-1% de la masse du manteau.

Dans ce modèle d'accrétion hétérogène, les éléments hautement sidérophiles seraient ajoutés au manteau supérieur. Le manteau, pauvre en éléments hautement sidérophiles et en déséquilibre avec le coeur métallique, subit une addition de constituants chondritiques contenant des éléments hautement sidérophiles. Le détail du mécanisme d'addition est discuté. Kimura et al. 1974 ; Chou 1978 ; Jagoutz et al. 1979 ; Morgan et al. 1981 ; Chou et al. 1983 ; O'Neill 1991 proposent un ajout de 0.74 à 1% poids d'un matériau de type chondrite CI au manteau, apporté lors d'un stade tardif de bombardement météoritique qui suivrait l'individualisation du noyau.

Eléments	Manteau	Sulfures mantelliques (calculé)	Sulfures mantelliques (mesuré)
Ir	3.5	6	5
Pd	4.6	8	---
Au	1.0	2	1
Cu	28	5	3
Fe	5.9	---	38
Ni	2100	---	23
S	200	35	36

**Tableau II-4 :** Teneurs de quelques éléments chalcophiles et composition des sulfures du manteau. Pour le manteau, teneurs en ppb sauf pour Ni, Cu et S (ppm). Pour les sulfures, teneurs en ppm sauf pour Cu, Fe, Ni, et S (wt%) (Mathez et al. 1996).

Les estimations des teneurs en soufre dans le manteau présentent des incertitudes considérables. Certains auteurs notent que les abondances en soufre dans le manteau primitif, sont variables et ne dépassent pas 350 ppm (Morgan et al. 1981 ; Sun 1982). Quant à la teneur en soufre des sulfures du manteau, elle est de l'ordre de 35wt% (Tableau II-4).

## V. Problématique du travail, Etudes antérieures

### V.1 Démarche d'ensemble

Les différents modèles d'accrétion de la Terre conduisent à des scénarios différents pour les processus de différenciation et de formation du coeur. Selon le modèle, les teneurs en éléments sidérophiles dans le manteau seront soit à l'équilibre soit en déséquilibre avec le coeur métallique. La compréhension de l'inventaire géochimique des EGP, de leurs abondances et distribution dans les différents constituants de la Terre (noyau, manteau et croûte) peut apporter des contraintes sur certains processus majeurs de la dynamique terrestre.

Cependant afin d'utiliser les éléments du groupe du platine comme indicateurs de la dynamique terrestre, nous avons besoin tout d'abord d'informations concernant leur comportement en fonction des différents paramètres physico-chimiques (P, T,  $fO_2$ ,  $fS_2$ , etc.). En particulier, il est primordial de connaître les lois de partage des EGP entre les différentes phases susceptibles d'être impliquées dans les processus de différenciation (phases métalliques, liquides et silicates mantelliques, oxydes, sulfures).

Ces coefficients de partage peuvent être obtenus expérimentalement au moyen de mesures de solubilité. Ces mesures renseignent par ailleurs sur les propriétés de concentration et transport des magmas silicatés pour les EGP et sur la fertilité potentielle des magmas mantelliques vis à vis des EGP. Ainsi, la connaissance précise de la solubilité des EGP dans les liquides de composition mantellique est-elle à la fois nécessaire, dans un but géochimique fondamental pour résoudre le problème posé par le niveau de teneur des EGP dans le manteau, et dans un but métallogénique, pour comprendre les mécanismes de concentration "primaire" de ces éléments dans les magmas.

### V.2 Etudes antérieures

La première étude expérimentale de ce type est celle d'Amossé et al. (1987), qui ont mesuré la solubilité de Pt et Ir dans un basalte synthétique en fonction de  $fO_2$  et  $fS_2$  à 1430°C, 1 atm. Les résultats obtenus montrent une augmentation de la solubilité des deux EGP avec la diminution de la fugacité d'oxygène. La solubilité de Pt augmente avec l'augmentation de  $fS_2$  à  $fO_2$  donnée, tandis que la solubilité de Ir reste constante. Les résultats d'Amossé et al. (1987) ont été interprétés en proposant comme espèces dissoutes  $Pt^0$  et  $Ir^0$ . Ils ont fait l'objet de plusieurs critiques et contestations (voir par exemple Fleet et al. 1991, Amossé et Allibert 1993 ; Drake et Capobianco 1993). Cependant, cette étude, bien que controversée, a contribué à la naissance de plusieurs autres travaux sur la solubilité des EGP ( par exemple Azif 1993, Borisov et al. 1994 ; O'Neill et al. 1995 ; Dablé 1996).

Différents auteurs ont souligné les difficultés propres à la détermination expérimentale des solubilités des EGP dans les silicates fondus (Naldrett 1989 ; O'Neill 1991 ; Borisov et al. 1994 ;

O'Neill et al. 1995). Ces difficultés expliquent en partie les incohérences qui subsistent entre les diverses études et alimentent le débat actuel sur la géochimie expérimentale des EGP. Les problèmes sont à la fois de nature expérimentale et analytique. Ils comprennent :

1°/ des problèmes liés à des méthodologies expérimentales différentes et à l'atteinte de l'équilibre. Différentes techniques expérimentales peuvent être mises en oeuvre pour la mesure des solubilités. Dans certaines études, la source métal (EGP) provient soit d'une nacelle (Amossé et al. 1987) soit du fil de suspension ("wire loop technique", Azif et al. 1994, Borisov et al. 1994), soit d'un creuset agité ("stirred crucible", O'Neill et al. 1993, 1995). Ces différents protocoles fournissent des échantillons expérimentaux allant de la dizaine de mg à la centaine de g, ce qui entraîne des durées expérimentales minimum d'atteinte de l'équilibre très variables d'une étude à l'autre. De plus des interactions peuvent se produire entre la source métal et le bain silicaté, avec à la fois des changements de composition du bain (perte de fer), des réactions rédox parasites et la formation d'alliages métalliques de composition complexe qui vont perturber les mesures de solubilité.

2°/ des problèmes liés à l'analyse des EGP qui sont présents à des concentrations de l'ordre du ppm-ppb dans les matrices silicatées. Les analyses des EGP sont actuellement réalisées à l'aide de différentes techniques (par exemple : par activation neutronique (Borisov et al. 1994) ou par ICP-MS (Azif et al. 1994 ; Dablé 1996 ; Ertel et al. 1996).

Borisov et al (1994) ont mesuré la solubilité de Pd dans un liquide silicaté de composition diopside-anorthite, en fonction de  $fO_2$  pour des températures entre 1350 et 1470°C à 1 atm, en utilisant la méthode du fil. Les analyses de Pd ont été réalisées par activation neutronique. Les résultats montrent une augmentation de la solubilité de Pd avec  $fO_2$ , compatible avec un mécanisme de dissolution de Pd principalement comme Pd<sup>+</sup>, bien que d'autres espèces doivent être considérées (Pd<sup>2+</sup> et Pd<sup>0</sup>). Azif (1993) et Azif et al. (1994) ont confirmé les résultats principaux de Borisov et al. (1994) en ce qui concerne les liquides silicatés de composition diopside-anorthite. Toutefois pour des liquides naturels de composition de boninite, ces auteurs ont mis en évidence un comportement inverse de la solubilité avec la fugacité d'oxygène. Les premières mesures de solubilité de Pt dans des liquides de composition diopside-anorthite ont été réalisées par Azif (1993) et Azif et al. (1994) en utilisant la méthode du fil et des analyses par ICP-MS en solution.

O'Neill et al. (1993, 1995) ont étudié la solubilité de Ir dans un liquide silicaté de composition diopside-anorthite + 10% CaO, en fonction de  $fO_2$  et à 1400°C en utilisant la méthode du creuset agité. Les analyses ont été réalisées par activation neutronique. La solubilité de Ir augmente avec la  $fO_2$ . L'espèce Ir dissoute dans le bain est Ir<sup>2+</sup>. Borisov et al 1995 se sont également intéressés à la solubilité de Ir dans le même domaine de  $fO_2$  mais pour des températures comprises entre 1300 et 1480°C, dans un bain de composition eutectique de diopside-anorthite. La courbe de solubilité obtenue confirme la variation positive de la solubilité avec la  $fO_2$  déjà signalée

par O'Neill et al., en contradiction avec les résultats de Amossé et al. Borisov et al. 1995 interprètent leurs résultats de solubilité de Ir avec deux espèces dissoutes Ir<sup>3+</sup> et Ir<sup>+</sup>.

Amossé et al. (1987) ont aussi étudié la solubilité de Rh et Ru dans le même bain basaltique et pour les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Les résultats montrent que la solubilité des deux EGP augmente avec la fO<sub>2</sub>, les espèces dissoutes étant Rh<sup>3+</sup> et Ru<sup>3+</sup>. Capobianco et al. 1990 ont étudié le partage de Rh et Ru entre spinelle et liquide silicaté pour des températures comprises entre 1300 et 1450°C et pour des fO<sub>2</sub> très oxydantes. Les expériences ont été effectuées dans des capsules de monocristaux de spinelles synthétiques. Les EGP ont été analysés par la microsonde électronique et par PIXE. Les résultats obtenus montrent que les éléments considérés sont solubles sous des valences inhabituelles (Rh<sup>1.5+</sup> et Ru<sup>1.5+</sup>), et les auteurs avancent l'hypothèse selon laquelle l'obtention de telles espèces ne peut s'expliquer que par la formation de clusters de type Rh<sub>2</sub><sup>3+</sup>, Ru<sub>2</sub><sup>3+</sup>

Les constatations que l'on peut tirer de ce premier aperçu sur les études antérieures comprennent trois points essentiels :

1°/ si des données expérimentales ont commencé à être obtenues dans les dix dernières années, elles gardent toujours un caractère fragmentaire. En particulier le besoin persiste d'études systématiques sur l'influence des paramètres principaux (ex. T, pour des valeurs supérieures à 1500°C (Murthy 1991). D'autre part, l'influence de plusieurs paramètres demande à être déterminée. Citons l'effet de la composition du bain, de la pression, de la teneur en eau et de la fS<sub>2</sub>.

2°/ Malgré l'obtention récente de données de solubilité concernant plusieurs EGP, leur interprétation n'est actuellement pas assistée par des déterminations directes au moyen d'études spectroscopiques de la nature des espèces impliquées dans le mécanisme de dissolution. La raison essentielle pour cet état de fait tient aux faibles concentrations/solubilités des EGP dans les liquides silicatés, ce qui constitue un obstacle pour l'identification des espèces dissoutes.

3°/ Les difficultés expérimentales et analytiques décrites plus haut rendent difficile la comparaison et l'harmonisation des résultats obtenus par les différentes équipes.

### V.3 Plan de travail

Dans ce travail, nous nous sommes consacré à la détermination expérimentale de la solubilité de deux EGP (Pt et Pd) dans des bains silicatés de diverses compositions. Plusieurs paramètres expérimentaux seront considérés :

- fO<sub>2</sub> et T
- composition du bain silicaté (présence du fer)
- P
- fS<sub>2</sub>,

Plusieurs considérations ont guidé le choix de ces paramètres expérimentaux :

- 1°/ l'absence de données de solubilité concernant le platine lorsque cette étude a été initiée (1994).
- 2°/ la nécessité de prendre en compte l'effet de la composition du bain silicaté, une des différences notables entre l'étude d'Amossé et al. (1987) et toutes les autres postérieures étant la présence de fer (et une faible teneur en CaO) dans la composition de basalte synthétique étudiée par Amossé et al. (1987).
- 3°/ l'absence de données expérimentales sur l'effet de la pression en condition de  $fO_2$  contrôlée.
- 4°/ l'absence de données expérimentales sur l'effet du soufre sachant que cet élément est considéré comme important dans la différenciation planétaire et le partage des EGP.

Les données obtenues seront interprétées de façon thermodynamique et les coefficients de partage métal/silicate calculés. Une dernière partie sera consacrée aux implications métallogéniques et géochimiques de nos résultats.

## **Chapitre III**

### **Méthodologies expérimentales et analytiques**



## **A. Introduction**

Grâce aux développements durant ces dernières années, d'une part de techniques expérimentales performantes et d'autre part de méthodes d'analyses fiables, des mesures de solubilité d'éléments traces (EGP) dans les liquides silicatés ont pu être réalisées. En effet il est nécessaire pour ce type d'expériences de disposer d'un bon contrôle de l'appareillage expérimental et analytique. Avant de développer la méthodologie expérimentale et analytique que nous avons adoptée pour notre étude, nous allons préciser d'abord les éléments du groupe du platine et les liquides silicatés retenus ainsi que les raisons de ce choix.

### **I. EGP étudiés**

Notre choix s'est porté sur deux éléments parmi les EGP : le platine et le palladium. En plus de leur importance économique, d'autres raisons nous ont paru majeures : la rareté des données de mesures de solubilité par voie expérimentale d'une part et la relative facilité de leurs dosage d'autre part.

La source "métal" pour les études de solubilité de Pt et de Pd est sous forme de fils métalliques purs de platine ou de palladium (0.2mm de diamètre) pour les expériences à pression atmosphérique, et de capsules de Pt ou de Pd pour celles réalisées à hautes pressions.

### **II. Composition des bains silicatés étudiés et préparation**

La matrice silicatée de prédilection pour les mesures de solubilité des EGP est sans aucun doute le système diopside-anorthite. La plupart des études de ce type ont utilisé cette composition (ex. Borisov et al. 1994, O'Neill et al. 1995). Ce système silicaté simplifié constitue un bon analogue synthétique des liquides basaltiques (système haplobasaltique). A 1 atm, les relations de phases dans ce système sont de type eutectique, la température du point eutectique étant 1274°C (Fig.III-1). Cette température relativement basse permet, pour des compositions appropriées proches de l'eutectique, d'éviter toute cristallisation partielle du bain silicaté au cours des mesures de solubilité.

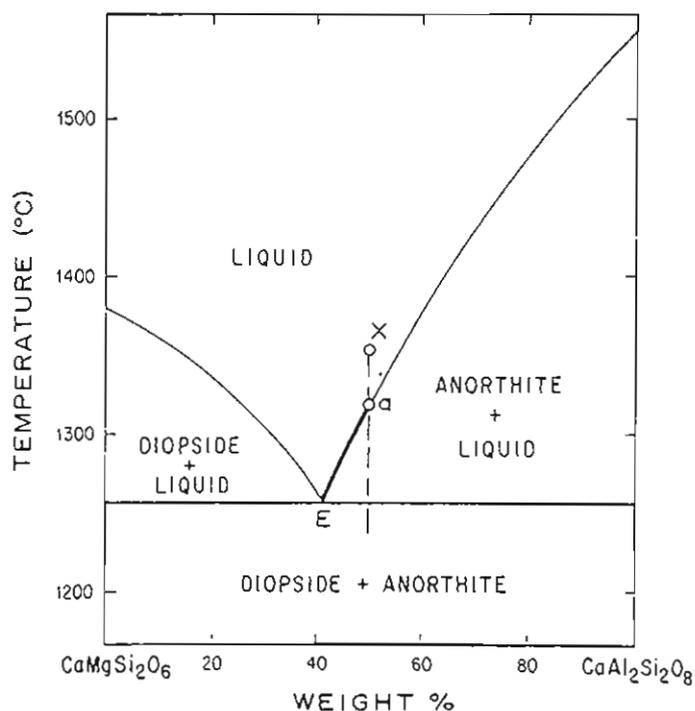


Fig. III-1 : Diagramme binaire d'équilibre de phases du système diopside-anorthite, d'après Bowen (1915)

Dans cette étude, nous avons utilisé comme composition de base une composition de liquide silicaté voisine de la composition de l'eutectique du système diopside-anorthite à 1 atm. Cependant ce système est dépourvu de fer. Compte tenu de l'importance du fer dans les processus de fractionnement des EGP et l'expression des minéralisations (Chapitres I, II), il était nécessaire que cet élément soit intégré dans notre étude, malgré les problèmes expérimentaux posés par sa présence. Nous avons donc réalisé des mesures de solubilité pour des compositions comprenant du fer. Différentes compositions eutectiques diopside-anorthite + FeO (fer total sous forme FeO) ont été préparées. Ceci permet de prendre comme variable expérimentale la concentration en FeO du liquide silicaté. On pourra ainsi mettre en évidence l'influence de la teneur en fer sur la solubilité des EGP.

Les compositions diopside -anorthite (Dio-An, surnommé DAF0 : Tableau III-1) et Dio-An- + FeO (DAF5 et DAF10) sont obtenues par synthèse en utilisant la méthode des gels (Azif 1993). Les gels obtenus sont d'abord séchés à 700°C pendant 3 heures. Après le séchage, une petite fraction de chaque gel est portée à 1400°C, 1 atm pendant 3 heures dans des capsules de Pt scellées et les verres obtenus sont analysés de façon à s'assurer de leur composition (Tableau III-1).

La préparation des produits de départ diverge ensuite pour les compositions dépourvues et contenant du fer. Le gel Dio-An subit deux fusions successives à 1400°C et 1 atm pendant 3 à 4 heures. Pour éviter toute contamination, les fusions sont effectuées dans un creuset en alumine et non dans un creuset en platine. Environ 5 grs de verre sont préparés au cours de chaque fournée. Au cours de cette étude, 3 fournées différentes ont été utilisées pour les mesures de solubilité. Après trempe, le verre est broyé dans un mortier en agathe. La poudre de verre silicaté obtenue constitue le produit de départ utilisé pour les expériences de mesures de solubilité. Pour les compositions Dio-An + FeO, on effectue un recuit en conditions réductrices de manière (1) à réduire l'essentiel du Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> du gel en FeO et (2) à homogénéiser les rapports Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO des produits de départ. Le recuit est réalisé dans un four horizontal sous hydrogène à 800°C, 1atm et pendant 3 heures (conditions déterminées par analyse systématique des pertes de poids). La poudre obtenue après réduction est utilisée directement pour les expériences de mesures de solubilité.

Pour l'analyse des verres de départ, deux microsondes électroniques (Cameca Camebax et Cameca SX50, services communs BRGM-CNRS-Université d'Orléans) ont été utilisées sous une tension d'accélération de 15kv, un courant échantillon de 5 à 6 nA, un temps de comptage sur le pic de 10 s. La taille du spot est d'environ 10µm. Le tableau III-1 résume les données analytiques obtenues sur les bains silicatés étudiés, recalculées à 100%. Dans l'ensemble les compositions étudiées sont voisines des compositions théoriques souhaitées. On note néanmoins des différences significatives du rapport diopside/anorthite d'un verre à l'autre pour une concentration donnée en FeO. Toutefois, ces différences ne sont pas susceptibles d'affecter de façon significative les solubilités mesurées comme le montre la comparaison de résultats expérimentaux obtenus dans le système diopside-anorthite et diopside-anorthite + CaO (Borisov et al. 1995 ; O'Neill et al. 1993).

## Diopside-Anorthite

Diopside-Anorthite sans fer  
(DAF0)

Composition théorique	Verre											
	I				II				III			
	1	2	3	m (13)	1	2	3	m (12)	1	2	3	m (16)
SiO2	49.22	49.53	49.55	49.50	46.97	47.07	47.16	47.08	50.51	50.59	50.41	51.23
FeO†	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
MgO	10.86	10.78	10.69	10.67	12.44	12.46	12.44	12.40	10.78	10.83	10.78	10.79
CaO	24.71	24.46	24.56	24.62	21.09	21.16	21.05	21.10	23.10	23.15	23.20	22.34
Al2O3	15.21	15.22	15.19	15.22	19.51	19.31	19.35	19.42	15.61	15.42	15.62	15.64
Total	98.99	100.05	100.28	99.61	101.20	100.67	101.09	100.66	100.73	100.75	100.69	100.59
Dio	---	---	---	56.86	---	---	---	40.26	---	---	---	53.05
An	---	---	---	41.18	---	---	---	52.93	---	---	---	42.63
SiO2	---	---	---	0	---	---	---	1.87	---	---	---	3.36
MgO	---	---	---	0.14	---	---	---	4.94	---	---	---	0.97
CaO	---	---	---	1.52	---	---	---	0.00	---	---	---	0.00
FeO	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Dio	---	---	---	57.82	---	---	---	43.20	---	---	---	55.45
An	---	---	---	42.18	---	---	---	56.80	---	---	---	44.55
FeO	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Diopside-Anorthite + FeO																
Diopside-Anorthite + FeO 5% en poids (DAF5)										Diopside-Anorthite + FeO 10% en poids (DAF10)						
Composition théorique	Verre I					Verre II					Composition théorique	Verre I				
	1	2	3	m (6)	δ	1	2	3	m (14)	δ		1	2	3	m (6)	δ
SiO2	47.24	47.67	47.31	47.10	0.41	48.87	49.11	48.63	48.76	0.17	44.62	44.93	44.42	44.95	0.38	
FeO	5.16	4.89	4.93	5.02	0.12	6.02	5.99	6.22	6.24	0.12	10.00	9.54	9.72	9.74	0.19	
MgO	9.56	9.67	9.61	9.57	0.20	9.08	9.01	9.07	9.16	0.07	8.68	9.25	9.34	9.21	0.22	
CaO	20.56	20.62	20.78	20.89	0.46	22.98	22.67	22.96	22.85	0.16	20.8	19.36	19.46	19.90	0.21	
Al2O3	17.42	17.10	17.29	17.39	0.19	13.04	13.21	13.12	13.00	0.12	15.90	16.34	16.41	16.13	0.22	
Total	98.60	98.27	98.35	98.50		99.36	98.64	98.57	99.12		100.00	99.01	98.60	98.909	98.52	
Dio	---	---	---	46.08	---	---	---	---	52.75	---	---	---	---	46.29	---	
An	---	---	---	49.92	---	---	---	---	37.79	---	---	---	---	48.88	---	
SiO2	---	---	---	2.46	---	---	---	---	6.38	---	---	---	---	3.16	---	
MgO	---	---	---	1.55	---	---	---	---	0	---	---	---	---	1.67	---	
CaO	---	---	---	0.00	---	---	---	---	3.08	---	---	---	---	0.00	---	
FeO	---	---	---	5.29	---	---	---	---	6.65	---	---	---	---	10.83	---	
Dio	58.00	---	---	48.00	---	---	---	---	58.26	---	58.00	---	---	48.64	---	
An	42.00	---	---	52.00	---	---	---	---	41.74	---	42.00	---	---	51.36	---	
FeO	5.00	---	---	5.29	---	---	---	---	6.65	---	10.00	---	---	---	---	

FeO : fer total exprimé sous forme de FeO

I, II, III : verres de différentes fournées

1, 2, 3 : analyses représentatives de chaque fournée

m (x) : moyenne de x analyses du même verre

δ : Ecart type

Tableau III-1 : Composition des bains silicatés étudiés

## B Méthodologie expérimentale

### I. Appareillage expérimental

#### I.1 Fours à atmosphère contrôlée

Les expériences à pression atmosphérique représentent la partie la plus importante et la plus complète du travail expérimental. Ces expériences ont été menées dans trois fours à atmosphère contrôlée, qui ont une température maximale de travail de 1500°C. Deux fours sont de type Adamel Lhomarghy (Fig.III-2) équipés respectivement l'un avec deux débitmètres de gaz CO et CO<sub>2</sub> (pour le contrôle uniquement de fO<sub>2</sub>) et l'autre de CO, CO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> (pour le contrôle de fO<sub>2</sub> et fS<sub>2</sub>). Et enfin un troisième four de type JME V26B avec des débitmètres de type CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> a aussi été utilisé pour déterminer l'influence des mélanges de gaz sur les mesures de solubilité.

##### a°/ Fours Adamel

C'est un four qui fonctionne en position verticale, ce qui présente l'avantage de pouvoir tremper rapidement les échantillons en fin d'expérience. L'élément chauffant est constitué de carbure de silicium, sous forme d'une bobine qui entoure le tube laboratoire d'alumine dont les dimensions sont 840 mm de long, 54 mm de diamètre externe et 45 mm de diamètre interne. A l'extrémité de l'élément chauffant, une ceinture métallique assure l'amenée du courant, dont l'intensité est contrôlée par le régulateur. Le four Adamel est muni d'un circuit de refroidissement continu localisé dans la carcasse du four. A ses deux extrémités supérieure et inférieure, on a respectivement une entrée et une sortie de gaz, ce qui permet une circulation renouvelée et continue durant les expériences. A la base du four se trouve un récipient destiné à accueillir les échantillons trempés (Fig.III-2).

La tête du four comporte deux parties, dont une fixe, restant en permanence dans le four, fixant la sonde zircone permettant un contrôle permanent de la fugacité d'oxygène. L'autre partie, mobile, sert de support pour le thermocouple et les cannes porte-échantillon. La température de l'expérience est lue en permanence grâce à un thermocouple de type S (Pt/Pt90Rh10). La régulation est assurée par un régulateur-programmateur Eurotherm, série 900. Il permet, lors de la montée en température, d'imposer une vitesse de chauffe constante de façon à prévenir les surtensions et chocs thermiques. Une fois la consigne atteinte, le régulateur gère l'alimentation électrique de la résistance du four. La température est maintenue constante à  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

##### b°/ Four JME

C'est un four qui fonctionne aussi en position verticale, de taille plus petite et équipé de débitmètres de gaz H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>. L'élément chauffant est une résistance bobinée de fil de platine rhodié à 20% et de 0.8 mm de diamètre. L'enroulement spiralé est noyé dans un ciment réfractaire constitué d'alumine pure à 99%. Le tube laboratoire est de 600 mm de long, 35 mm de diamètre

externe et 29 mm de diamètre interne. Deux boîtes à circulation d'eau pour le refroidissement sont disposées aux extrémités du tube. Celui-ci est fermé par un bouchon en haut et par le récipient de trempe en bas. Le bouchon supérieur est perforé de façon à laisser passer le porte échantillon et le thermocouple de type S. Du fait de la petite taille du tube laboratoire, les mesures de solubilité ont été effectuées sans sonde zircone disposée de façon permanente dans le four. Toutefois, les études antérieures utilisant une sonde zircone ont montré que la fugacité d'oxygène régnant dans le four est identique à celle calculée à partir des débits gazeux. Le four JME est équipé aussi d'un régulateur programmeur, modèle 821.

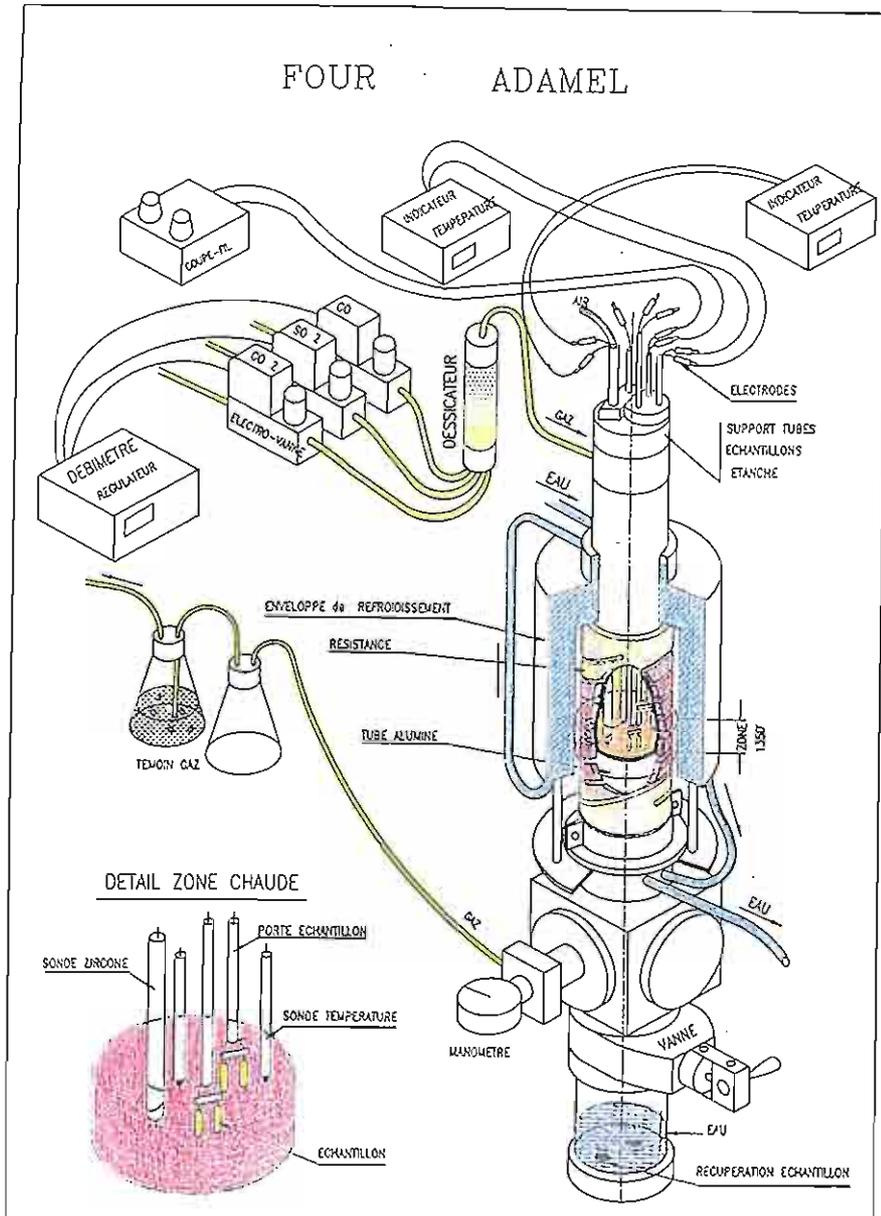


Fig. III-2 : Four Adamel à atmosphère contrôlée.

### I.1.1 Contrôle du régime thermique

Les fours verticaux utilisés imposent des régimes thermiques se caractérisant par des variations de température importantes en fonction de la hauteur. La connaissance précise de la position de la zone laboratoire isotherme est primordiale pour ce travail. Les cannes porte échantillons, la sonde zircon et le thermocouple doivent en effet être positionnés au même niveau dans le four. Il est donc indispensable de déterminer au préalable la position de la zone laboratoire.

Le principe de cette détermination consiste à fixer une température de consigne (ex. 1200°C), à faire varier la position du thermocouple dans le tube laboratoire et à mesurer la température obtenue. Cette opération est répétée plusieurs fois et à différentes températures, avec et sans circulation de gaz afin de vérifier si la zone chaude se déplace avec les conditions expérimentales. Des exemples de profils thermiques obtenus dans les fours Adamel sont reportés dans la figure III-3. Pour les fours qui ont été utilisés dans ce travail, la zone isotherme est de 2cm environ, ce qui représente une distance suffisante pour le type d'expériences que nous allons mettre en oeuvre.

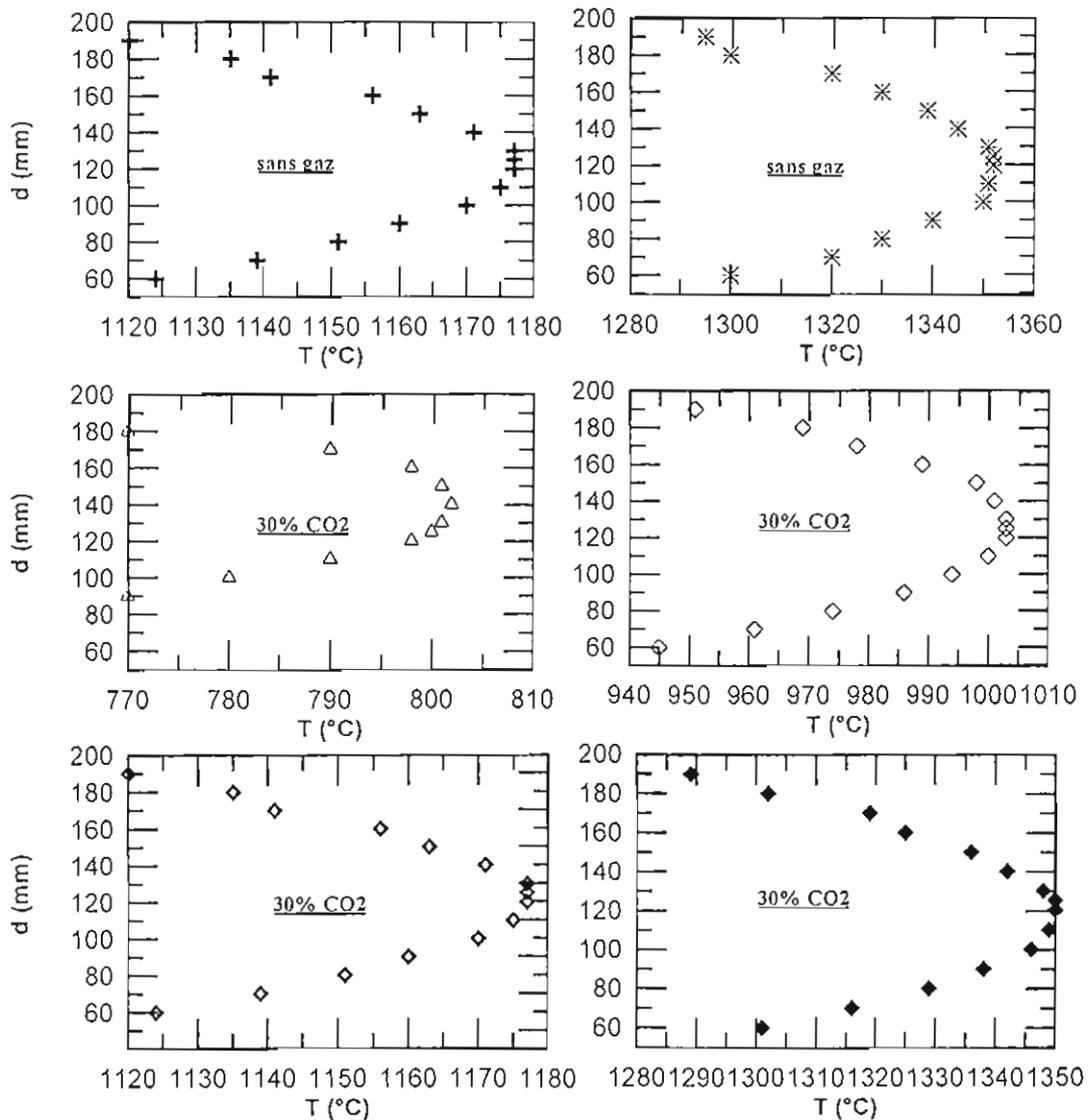


Fig.III-3 : Profils thermiques obtenus dans un four Adamel en fonction de différentes conditions expérimentales.

### I.1.2 Contrôle des fugacités des espèces gazeuses

Les trois fours à mélange de gaz utilisés sont équipés de débitmètres-régulateurs massiques Brooks 5850E qui permettent de réguler le débit des différents gaz à l'entrée des fours. Le débitmètre-régulateur massique Brooks 5850E est constitué de trois unités principales : un capteur de débit (ou débitmètre), une vanne de réglage et un système électronique de commande intégré. Une telle combinaison assure un débit de gaz stable, reproductible et précis.

Pour un four de caractéristiques données (en particulier diamètre du tube laboratoire), on peut estimer de façon empirique le débit de gaz total théorique circulant dans le four d'après Nafziger et al. (1971) en utilisant la formule III-1 :

$$\text{Débit} = \pi r^2 * (0.9) \text{ (cm}^3\text{/sec)} \quad \text{III-1}$$

avec :

r = rayon du tube laboratoire

Pour un four Adamel de diamètre de tube 2.3cm, le débit théorique obtenu est 14.95 cm<sup>3</sup>/sec, soit 897.4 cm<sup>3</sup>/mn. Il s'agit d'un débit relativement important compte tenu des durées de nos expériences et nous avons systématiquement adopté des débits très inférieurs à la valeur théorique. Pour les mélanges CO-CO<sub>2</sub>, des débits variant de 50% de la valeur du débit théorique (soit 448.7 cm<sup>3</sup>/mn) à 200 cm<sup>3</sup>/mn ont été utilisés. Nous avons vérifié systématiquement à l'aide d'une sonde zircone que pour des débits allant jusqu'à 150 cm<sup>3</sup>/mn, la fO<sub>2</sub> ne dépend pas du débit pour une proportion CO/CO<sub>2</sub> donnée. Le cas des mélanges CO-CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> a nécessité des mises au point particulières qui seront détaillées plus loin.

#### a°/ Calcul de la fugacité d'oxygène dans le cas des mélanges CO-CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>

Les mélanges gazeux CO-CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> réagissent dans le four à haute température selon les principales réactions chimiques suivantes :



Pour une température donnée, le mélange gazeux impose une fO<sub>2</sub> fixée dans le four si le rapport CO/CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> est connu. En pratique, les tables de Deines et al. (1974), fournissent les proportions de mélange gazeux (soit CO-CO<sub>2</sub> soit H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>) pour une fugacité d'oxygène et une température données.

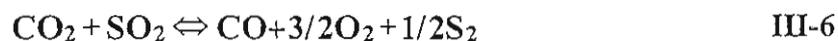
Par exemple, si l'on souhaite obtenir une fugacité d'oxygène de 10<sup>-6.50</sup> bar soit logfO<sub>2</sub> = -6.50 bar, à 1350°C, en utilisant un mélange de gaz CO-CO<sub>2</sub>, les tables de Deines et al. (1974) nous

fournissent une valeur de Vol% CO<sub>2</sub>, soit CO<sub>2</sub>/(CO + CO<sub>2</sub>) de 0.9549. En adoptant un débit total de 50% de la valeur théorique, le débit de CO<sub>2</sub> sera donc égal à 448.7 \* 0.9549 = 428.46 cm<sup>3</sup>/mn. Le régulateur massique CO<sub>2</sub> étant étalonné pour un débit maximum de 500 cm<sup>3</sup>/mn, le débit à afficher sur le régulateur est donc 85.6927. Le débit de CO est calculé par différence, soit 448.7 - 433.3 = 20.23 cm<sup>3</sup>/mn. Le régulateur massique de CO étant étalonné pour un débit maximum de 100 cm<sup>3</sup>/mn, le débit % de CO à afficher est 20.23.

Pour le mélange de gaz H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, le même protocole utilisant également les tables de Deines et al (1974) a été mis en oeuvre. Nous avons vérifié que dans les deux cas (mélanges CO-CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>), les débitmètres-régulateurs massiques assurent une bonne stabilité des flux gazeux pendant toute la durée des expériences. De plus nous disposons avec la sonde zirconie d'une technique de lecture directe de la fugacité d'oxygène qui permet de tester la fiabilité du fonctionnement des débitmètres (voir I.1.3).

#### b°/ Calcul de la fugacité de soufre dans le cas du mélange CO-CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> :

Un des deux fours Adamel utilisés a été réservé exclusivement pour les expériences sous flux gazeux CO-CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>. Pour une température donnée le mélange de ces trois gaz permet de contrôler à la fois la fO<sub>2</sub> et la fS<sub>2</sub> si la composition du mélange est connue. Les équilibres chimiques suivant interviennent dans le four :



Le calcul des fugacités des espèces gazeuses dont en particulier fO<sub>2</sub> et fS<sub>2</sub> a été effectué à l'aide du programme CET89 (McBride, 1989). Il s'agit d'un programme très général de calcul des équilibres chimiques à température et pression constantes. En pratique le programme a été adapté au calcul des fugacités des espèces gazeuses à 1 atm en spécifiant la température et la composition initiale du gaz dans le système C-O-S. Le tableau III-2 illustre les résultats de calculs de fO<sub>2</sub> et fS<sub>2</sub> à 1350°C pour des mélanges gazeux de différentes compositions CO-CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>. Nous avons vérifié dans le cas de mélanges CO-CO<sub>2</sub> que le programme CET89 fournit des fO<sub>2</sub> identiques à celles tabulées par Deines et al. (1974).

#### I.1.3 La sonde zirconie

La sonde zirconie permet par lecture directe de mesurer la fugacité d'oxygène dans un four fonctionnant sous circulation de gaz. C'est un tube céramique creux fermé à une extrémité, réalisé

en zircone stabilisée avec Y2O3, matériau qui se comporte comme un électrolyte solide. L'intérieur du tube constitue un milieu de référence qui est dans notre cas de l'air industriel constamment renouvelé (Fig.III-5).

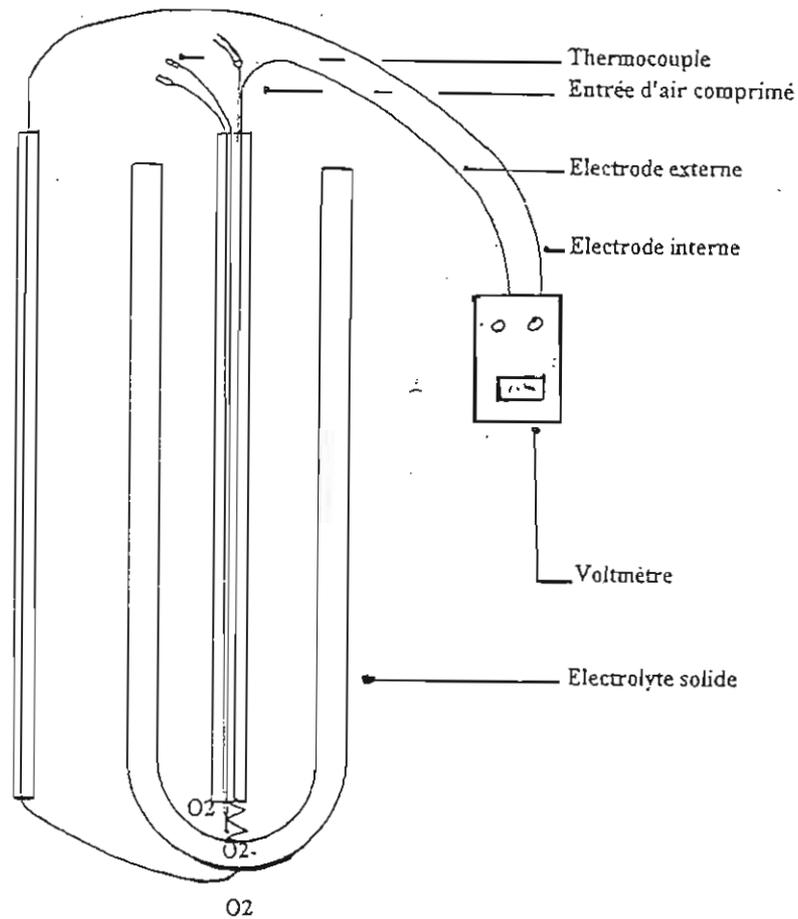


Fig.III-4 : Schéma du principe de fonctionnement de la sonde zircone

Pour chaque mélange gazeux contenant O<sub>2</sub>, la 1/2 réaction rédox suivante se produit de part et d'autre de l'électrolyte solide :



D'un côté de la zircone, O<sub>2</sub> se transforme en O<sup>2-</sup> en captant 4 électrons, traverse l'électrolyte, puis redevient O<sub>2</sub> en libérant les 4 électrons sur l'autre face. L'apport ou le prélèvement des électrons crée un circuit électrique dont on mesure la tension par deux électrodes en platine situées sur les faces interne et externe de l'électrolyte solide. La formule de Nernst permet de relier la tension mesurée et les fO<sub>2</sub> respectives du milieu et de la référence pour une température donnée :

$$E = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{fO_{2\text{mélange}}}{fO_{2\text{réf}}}\right) \quad \text{III-8}$$

où

$$R = 8.314 \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}.$$

$$F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ (C.mol}^{-1}\text{)} \text{ (constante de Faraday).}$$

$$T = \text{température (K)}$$

$$fO_2(\text{réf.}) = \text{fugacité d'oxygène du milieu de référence } 0.209 \text{ atm.}$$

Dans notre cas, la  $fO_2$  du milieu de référence est de 0.209 atm (air industriel contenant 20.9% de  $O_2$ ). La mesure de E permet le calcul direct de la  $fO_2$  du milieu.

#### a°/ Mélanges de gaz CO-CO<sub>2</sub> :

Toutes les expériences de ce travail utilisant des mélanges de gaz CO-CO<sub>2</sub> ont été réalisées avec une sonde zircone pour la mesure directe de la  $fO_2$ . La gamme T- $fO_2$  couverte par ces expériences va de 1300 à 1430°C et  $\log fO_2 = -0.68$  à  $-9$ . Dans cette gamme de travail, les valeurs de  $fO_2$  mesurées à l'aide de la sonde zircone sont identiques à celles obtenues à partir des débits gazeux en utilisant les tables de Deines et al. (1974). La figure III-5 illustre l'accord entre les valeurs de  $fO_2$  obtenues respectivement à partir de la sonde zircone et du mélange de gaz. L'écart entre la tension théorique (calculée à partir de la composition du mélange gazeux) et celle mesurée par la sonde zircone est de l'ordre de  $\pm 2$ mv (Fig. III-5) ce qui correspond pour la  $fO_2$  à un écart de 0.001 unité log.

#### b°/ Mélange de gaz CO-CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> :

Les expériences nécessitant l'utilisation de mélange de gaz CO-CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> ont également été réalisées avec la sonde zircone installée dans le four. Il est rappelé que dans ces expériences nous ne disposons pas de méthodes de lecture directe de la  $fS_2$ . A la différence des résultats obtenus dans le cas des mélanges CO-CO<sub>2</sub>, les valeurs de  $fO_2$  mesurées à l'aide de la sonde zircone montrent des écarts significatifs avec celles calculées à partir des proportions CO-CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> du mélange gazeux (Fig. III-6). Ces déviations, comprises entre 9 et 50 mv (soit au maximum 0.5 unité log de  $fO_2$ ), sont systématiquement associées à la présence du soufre dans le gaz de circulation. La fermeture de l'arrivée de SO<sub>2</sub> se traduit rapidement par le rétablissement de mesures de  $fO_2$  par la zircone identiques à celles calculées d'après le mélange de gaz. D'autre part, il existe une influence du débit gazeux total sur la mesure de  $fO_2$  par la sonde zircone. L'utilisation de mélange gazeux avec SO<sub>2</sub> entraîne un dépôt de soufre natif dans le four à la fois au niveau de l'entrée et de la sortie des gaz. Ceci nous a poussé à travailler systématiquement avec des débits gazeux totaux très inférieurs aux valeurs empiriques recommandées (équation III-1), dans la gamme des débits totaux adoptés pour les mélanges CO-CO<sub>2</sub>. De plus le débit total a été ajusté de façon à minimiser les écarts de mesures de  $fO_2$  constatées entre la sonde zircone et le calcul après les mélanges de gaz. Un débit total CO-CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> de 200 cm<sup>3</sup>/mn a été retenu (Fig. III-7).

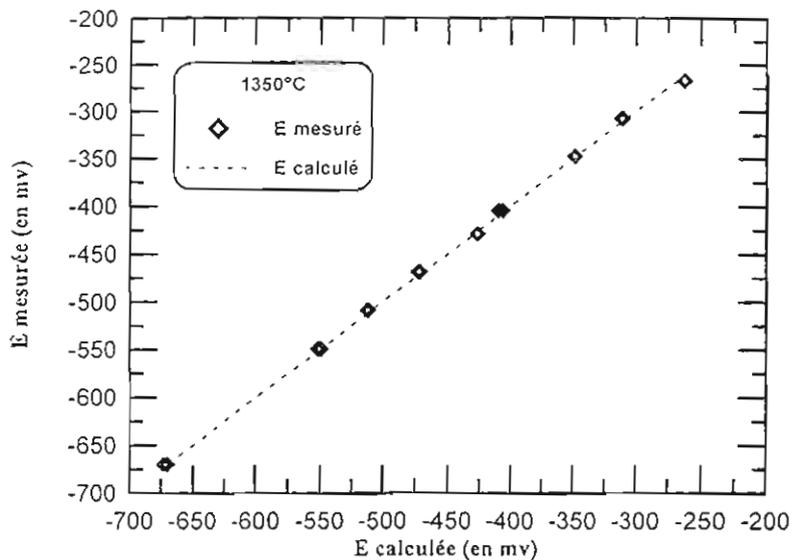


Fig.III-5 : Comparaison des valeurs de  $fO_2$  mesurées par la sonde zircone et calculées à partir du mélange de gaz dans le cas d'un mélange CO-CO<sub>2</sub> à 1350°C, 1 atm.

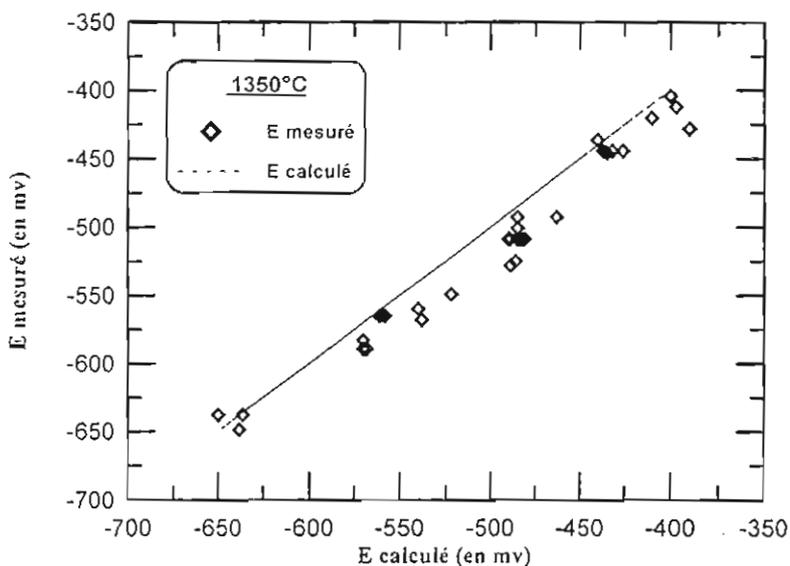


Fig.III-6 : Comparaison des valeurs de  $fO_2$  mesurées par la sonde zircone et calculées à partir du mélange de gaz dans le cas d'un mélange CO-CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> à 1350°C, 1 atm et pour différentes  $fS_2$ .

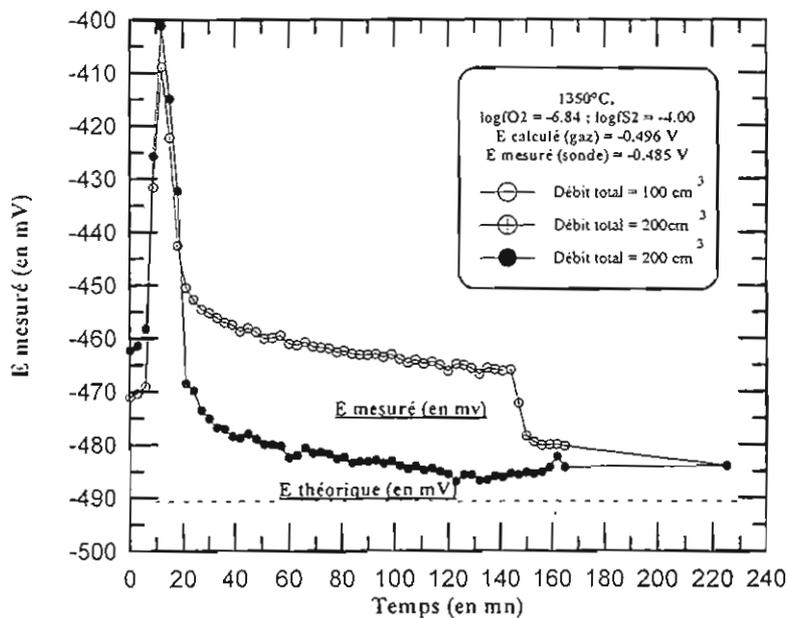
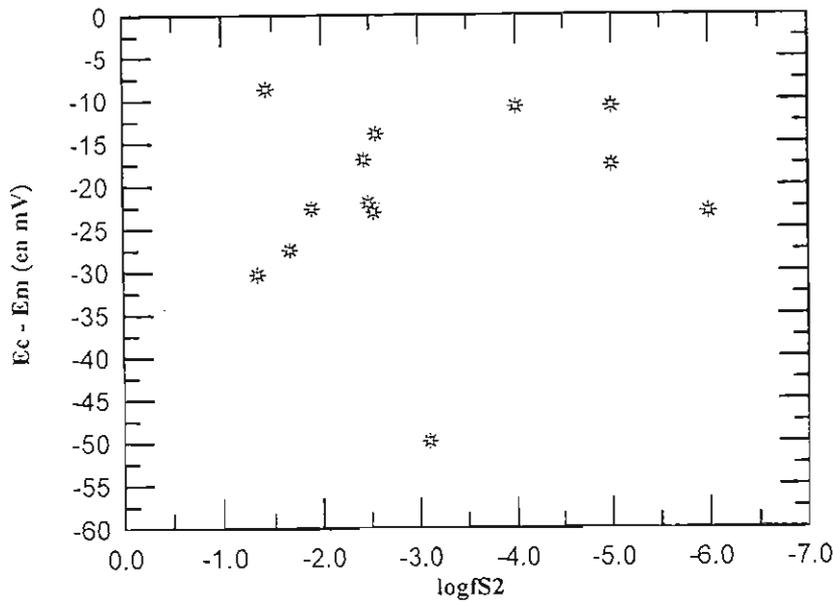


Fig. III-7 : Influence du débit de gaz total sur la  $fO_2$  mesurée dans le cas des mélanges de gaz CO-CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>



**Fig. III-8 :** Différence entre les  $fO_2$  calculées à partir des mélanges de gaz et mesurées à partir de la sonde zircone.

Dans les deux cas, les  $fO_2$  sont exprimées en V en utilisant la formule de Nemst. Données extraites du tableau III-2. On note que la différence de  $fO_2$  ne dépend pas de la  $fS_2$ .

Il convient de remarquer que, même pour des débits de gaz totaux optimisés, des écarts persistent entre les valeurs de  $fO_2$  lues à l'aide de la sonde zircone et celles calculées d'après le mélange de gaz (Fig. III-7). L'origine de ces écarts est attribuée au dépôt de soufre natif dans le four. Ce problème de dépôt de soufre, qui se manifeste par une différence de  $fO_2$  entre la valeur théorique calculée à partir de la composition du mélange gazeux arrivant dans le four et la valeur mesurée directement par la sonde zircone, ne dépend pas de la  $fS_2$  (Fig. III-8). Il a été rencontré aussi bien pour des  $\log fS_2$  de -5, -6 que pour des valeurs plus élevées autour de -2. On peut considérer que le processus de dépôt de soufre se traduit, pour une valeur de  $X_{SO_2}$  donnée (Tableau III-2), par la soustraction d'une partie du soufre du mélange réactionnel. Le rapport  $S/O_2$  du constituant  $SO_2$  va tendre à diminuer en dessous de 1 suite au dépôt de soufre. Nous avons utilisé cette hypothèse de travail pour essayer d'expliquer de façon quantitative l'évolution de la  $fO_2$  lue par la zircone dans le cas des mélanges CO-CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>. Pour une composition de gaz (CO-CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>) fixée à l'entrée dans le four, nous avons fait décroître le rapport  $S/O_2$  du constituant  $SO_2$  et calculé la  $fO_2$  du nouveau système gazeux, ainsi que la  $fS_2$ . Les résultats montrent que lorsque  $S/O_2$  décroît à partir de 1, la  $fO_2$  croît progressivement tandis que la  $fS_2$  décroît (Fig. III-9). Le dépôt de soufre conduit ainsi à une oxydation, ce qui permet d'expliquer de façon satisfaisante les valeurs mesurées par la sonde zircone. Nous avons donc considéré dans toutes les expériences effectuées avec le mélange CO-CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> que (1) la  $fO_2$  est celle mesurée par la sonde zircone et (2) la  $fS_2$  est celle recalculée en tenant compte du processus de dépôt de soufre. Le tableau III-2 fournit les valeurs de  $fS_2$  corrigées.

N°	Proportions CO-CO <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> dans le mélange de gaz				Valeurs calculées à partir du mélange de gaz			Valeurs mesurées par la sonde zircon			fS <sub>2</sub> corrigées		
	CO/CO <sub>2</sub>	XCO <sub>2</sub>	XCO	XSO <sub>2</sub>	logfO <sub>2</sub>	logfS <sub>2</sub>	E <sub>t</sub> (V)	E <sub>m</sub> (V)	logfO <sub>2</sub>	ΔfO <sub>2</sub>	S/O <sub>2</sub>	logfS <sub>2</sub>	ΔfS <sub>2</sub>
1	0.027	0.740	0.020	0.240	-5.991	-5.000	-0.428	-0.410	-5.772	-0.219	0.990	-6.000	1.000
2	0.029	0.870	0.025	0.105	-6.059	-6.000	-0.433	-0.410	-5.772	-0.287	0.970	-6.059	0.059
3	0.034	0.870	0.030	0.100	-6.217	-5.000	-0.446	-0.435	-6.083	-0.134	0.980	-6.000	1.000
4	0.071	0.840	0.060	0.100	-6.838	-4.000	-0.496	-0.485	-6.704	-0.134	0.960	-4.301	0.301
5	0.111	0.540	0.060	0.400	-6.979	-2.533	-0.507	-0.484	-6.692	-0.287	0.974	-3.120	0.587
6	0.125	0.800	0.100	0.100	-7.299	-3.102	-0.533	-0.483	-6.679	-0.620	0.750	-4.523	1.421
7	1.000	0.250	0.250	0.500	-7.54	-1.340	-0.552	-0.522	-7.164	-0.376	0.830	-2.078	0.738
8	0.200	0.750	0.150	0.100	-7.636	-2.479	-0.560	-0.538	-7.362	-0.274	0.780	-3.174	0.695
9	0.393	0.560	0.220	0.220	-7.753	-1.671	-0.569	-0.542	-7.412	-0.341	0.750	-2.417	0.746
10	0.270	0.740	0.200	0.060	-7.909	-2.435	-0.582	-0.565	-7.698	-0.211	0.610	-3.174	0.739
11	0.267	0.750	0.200	0.050	-7.921	-2.559	-0.583	-0.569	-7.747	-0.174	0.620	-3.229	0.670
12	0.385	0.650	0.250	0.100	-8.029	-1.896	-0.592	-0.569	-7.747	-0.282	0.550	-2.721	0.825
13	1.250	0.400	0.500	0.100	-8.737	-1.434	-0.649	-0.640	-8.629	-0.108	0.250	-2.210	0.776

X : fraction molaire des constituants gazeux à l'entrée du four

E<sub>t</sub> : tension calculée à partir du mélange gazeux

E<sub>m</sub> : tension mesurée par la sonde zircon

ΔfO<sub>2</sub> : logfO<sub>2</sub> calculée - logfO<sub>2</sub> mesurée

S/O<sub>2</sub> : rapport S/O<sub>2</sub> du constituant SO<sub>2</sub> modifié par le processus de dépôt de soufre

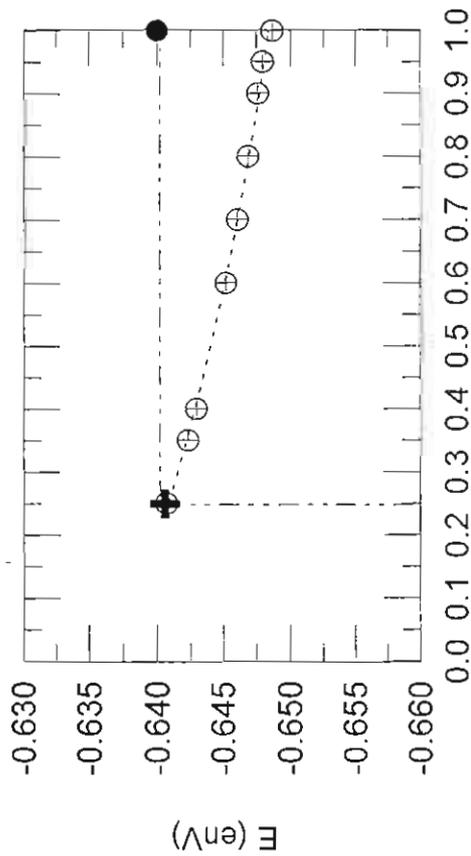
et fournissant une valeur de logfO<sub>2</sub> calculée égale à celle mesurée.

ΔfS<sub>2</sub> : logfS<sub>2</sub> calculée - logfS<sub>2</sub> corrigée

**Tableau III-2 :** Composition des mélanges de gaz CO-CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> utilisés, valeurs de fO<sub>2</sub> et fS<sub>2</sub> calculées à partir de ces compositions, valeurs de fO<sub>2</sub> mesurées par la sonde zircon et valeurs de fS<sub>2</sub> corrigées en tenant compte du processus de dépôt de soufre dans le four.

**A**

1350°C,  
CO : 0.50 / CO2 : 0.40 / SO2 : 0.10

**B**

1350°C,  
CO : 0.15 / CO2 : 0.75 / SO2 : 0.10

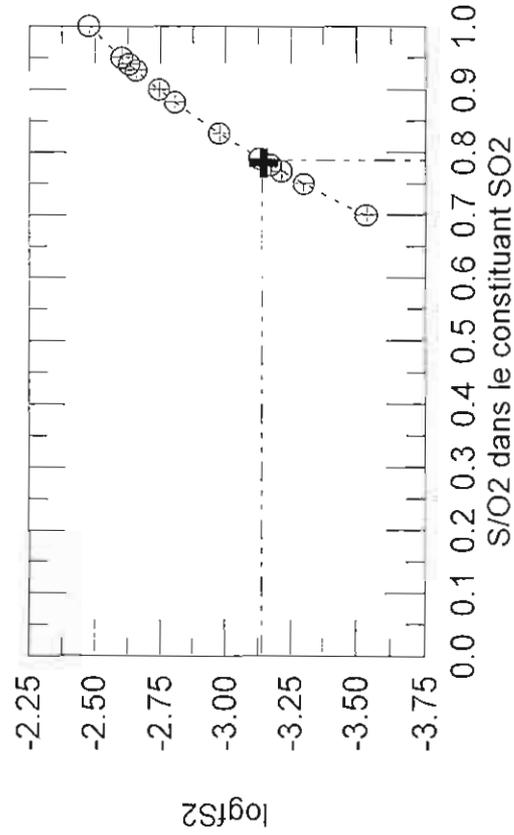
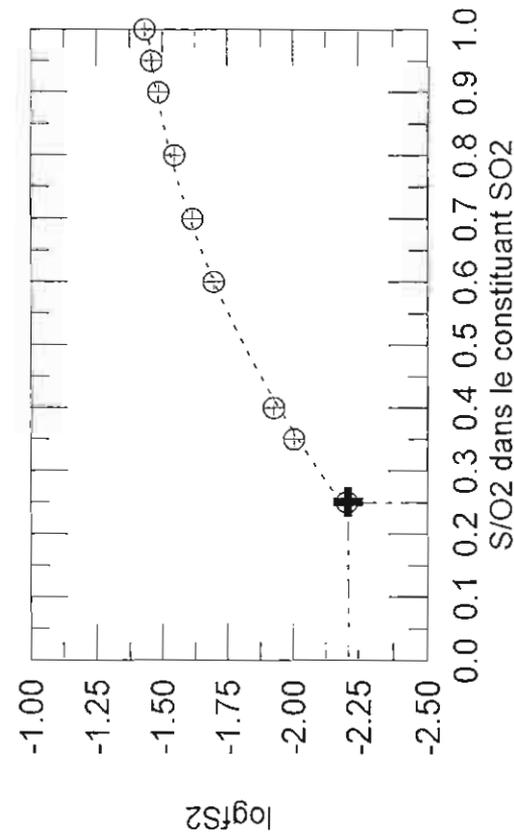
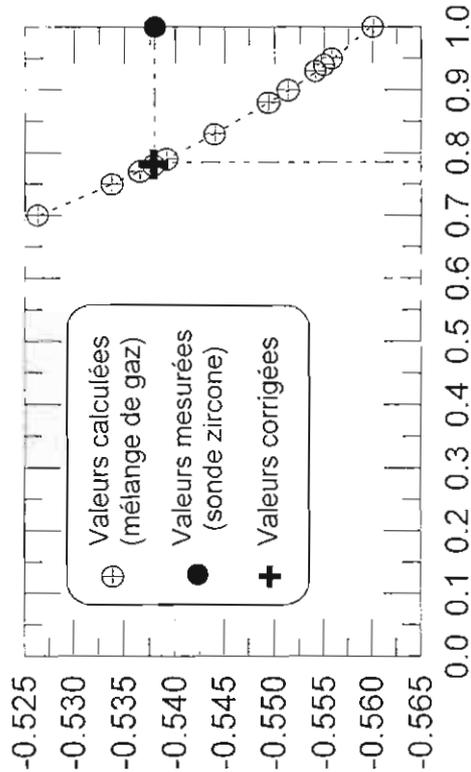


Fig. III-9 : Exemples de recalcul de la fO<sub>2</sub> et la fS<sub>2</sub> prenant en compte le processus de dépôt de soufre dans le four (Données extraites du tableau III-2)

## I.2 Appareillage pour moyenne et haute pression

En plus des travaux expérimentaux à 1 atm, nous avons abordé l'effet de la pression sur la solubilité des EGP. Pour ce faire, deux types d'appareils ont été utilisés.

### I.2.1 Autoclaves à chauffage interne

Pour les expériences réalisées à 3 et 8 kbar, deux autoclaves à chauffage interne ont été utilisés. Le premier autoclave (Basset), pressurisé uniquement à l'argon, a été utilisé pour les expériences oxydantes et le deuxième autoclave (Gros Bleu), pressurisé quant à lui par un mélange argon-hydrogène, a servi pour les expériences les plus réductrices.

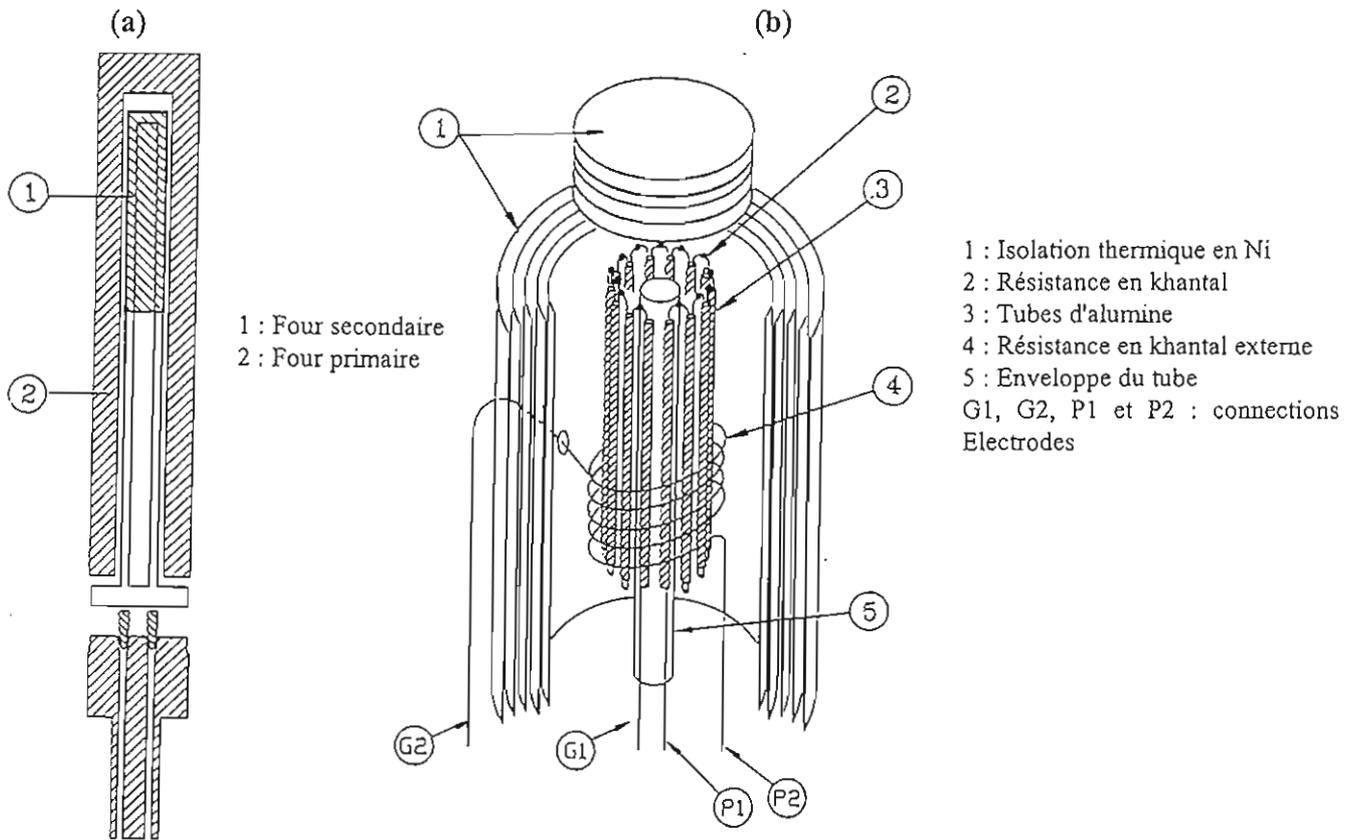


Fig. III-10 : Schéma de l'autoclave à chauffage interne.

(a) Section de l'autoclave, (b) Détails du four

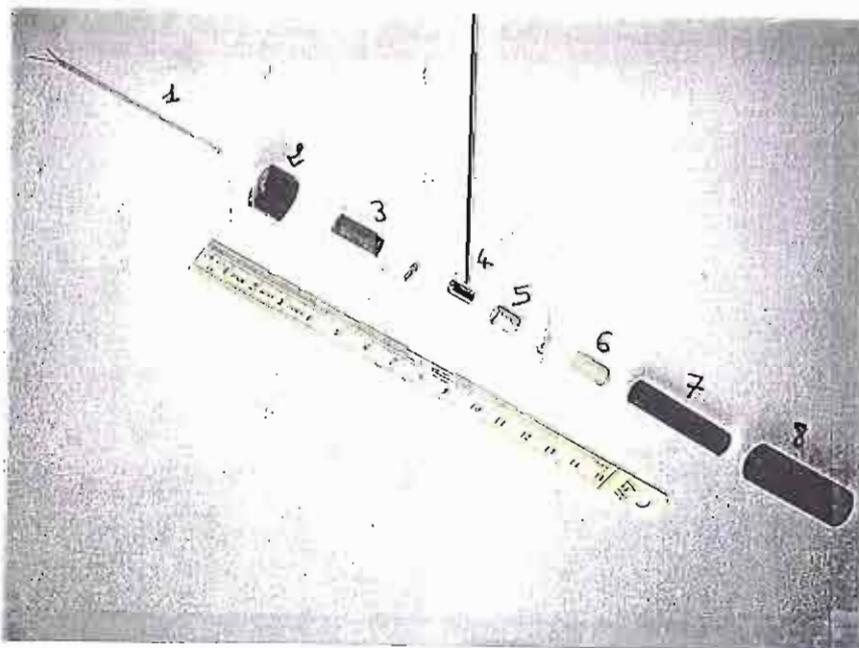
Les capsules contenant les charges expérimentales sont placées dans un four "interne" constitué d'une résistance en platine rhodié 10%, lui-même inséré dans un autre four "externe" dont la résistance est en khantal (Fig. III-10, Roux et al. 1994). L'ensemble de ce dispositif est placé à l'intérieur de l'autoclave qui fonctionne en position verticale. Dans ces expériences, les capsules sont en moyenne au nombre de 4 (3 + 1 sensor, voir ci-dessous). Elles sont encadrées par trois thermocouples. La mise en chauffe de l'appareil est effectuée en deux temps : le four externe en khantal, permet de chauffer jusqu'à environ 800°C, et le four interne en platine rhodié 10%, prend

le relais pour travailler à des températures supérieures ( $1350^{\circ}\text{C}$ ). Cette technique de mise en chauffe en deux temps permet de mieux répartir la puissance entre les différents enroulements (khantal et platine rhodié 10%) et de mieux préserver l'élément chauffant à long terme. La température et la pression sont lues à tout moment, respectivement par les trois thermocouples Pt/Pt90Rh10 et par un capteur de pression.

L'arrêt de l'expérience se fait par coupure de l'alimentation électrique du four. La vitesse de trempe des échantillons est d'environ  $120^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ .

### I.2.2 Piston cylindre

Pour les expériences à 20 kbar, un piston cylindre a été utilisé. Contrairement aux autoclaves à chauffage interne, la pression dans cet appareil est transmise à l'échantillon par l'intermédiaire de fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) et l'élément chauffant est un four en graphite. La température est lue par un thermocouple Pt/Pt90Rh10 (Fig. III-11). La pression d'huile du vérin est lue sur un manomètre Heise, et la valeur de la pression est déduite par l'intermédiaire d'une droite de calibration. Le vérin est commandé par un moteur qui assure la régulation de la pression. La mise en route de l'expérience se fait en deux temps, comme pour les expériences réalisées en autoclave à chauffage interne. Les capsules sont d'abord mises sous pression jusqu'à la valeur souhaitée et la montée en température ensuite effectuée. La coupure de l'alimentation électrique permet une trempe rapide de l'échantillon ( $\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ).



- 1: Thermocouple
- 2: Piston
- 3: Pyrophyllite
- 4: Capsule
- 5: Fluorine
- 6: Céramique
- 7: Four Graphite
- 8: Isolant

Fig. III-11 : Assemblage piston cylindre utilisé.

## II Procédure expérimentale

### II.1 Expériences à pression atmosphérique

#### II.1.1 Dispositif de suspension des charges expérimentales

Pour nos expériences de mesures de solubilité, nous avons adopté la technique dite "du fil" de son nom anglais "wire loop". Elle consiste à mettre en équilibre le métal dont on souhaite mesurer la solubilité et le liquide silicaté en suspendant ce dernier dans le four à l'aide d'un fil du même métal (voir Chapitre II). Cette technique, de faible encombrement, permet de réaliser des mesures expérimentales en parallèle dans les mêmes conditions T-fO<sub>2</sub>-fS<sub>2</sub> sur plusieurs compositions. Au cours de ce travail, nous avons mis au point un procédé permettant de travailler simultanément avec plusieurs charges expérimentales disposées cote à cote dans le four (Fig. III-12).

Les échantillons de verres silicatés sont d'abord accrochés au fil métallique (Pt ou Pd) de dimension 0.2 mm à l'aide d'une colle (alcool polyvinylique 72000) de composition (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub> (Fig. III-12a). De façon pratique, une certaine quantité de poudre de verre est mélangé avec la colle. Le mélange une fois réalisé est ensuite placé sur le fil métallique préparé au préalable sous la forme d'un anneau (Fig. III-12a). L'anneau est ensuite accroché à une perle d'alumine qui peut en recevoir 2 à 4. Cette technique de suspension a été préférée à celle d'accrochage par décharge électrique car elle présente des inconvénients (risques de contamination du verre par le métal du fil).

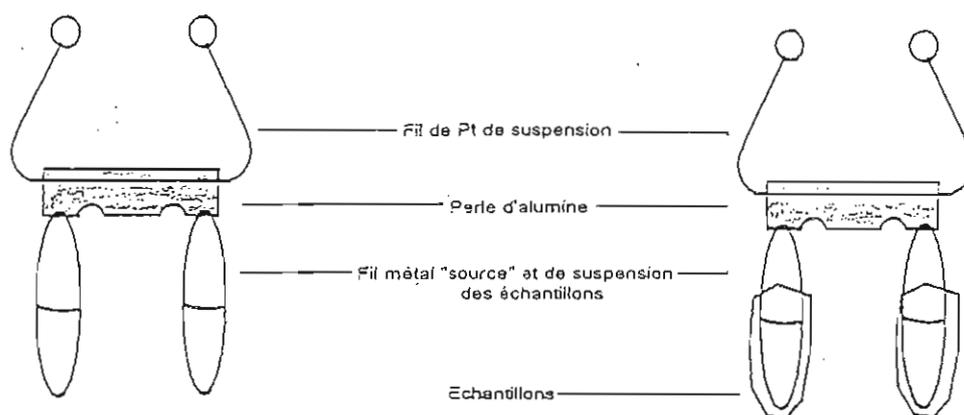


Fig.III-12a : Schéma du dispositif de suspension des échantillons.

#### II.1.2 Mise en route des expériences

Pour la mise en route des expériences, le dispositif de suspension des échantillons est accroché à la canne porte-échantillon et l'ensemble est porté à l'intérieur du four, lequel est

maintenu en permanence à haute température ( $>1300^{\circ}\text{C}$ ). Dans un premier temps, les échantillons sont suspendus dans la zone froide de la partie supérieure du four. Une fois la circulation du mélange gazeux établie, permettant de fixer les conditions expérimentales souhaitées ( $f\text{O}_2$  et/ou  $f\text{S}_2$ ), la deuxième étape consiste à faire glisser rapidement la canne porte-échantillon dans le four jusqu'à ce que les charges expérimentales soient au niveau de la zone chaude (Fig.III-12b). A haute température, la colle utilisée s'évapore complètement et le verre silicaté reste accroché au fil métallique par effet de capillarité pendant toute la durée de l'expérience.

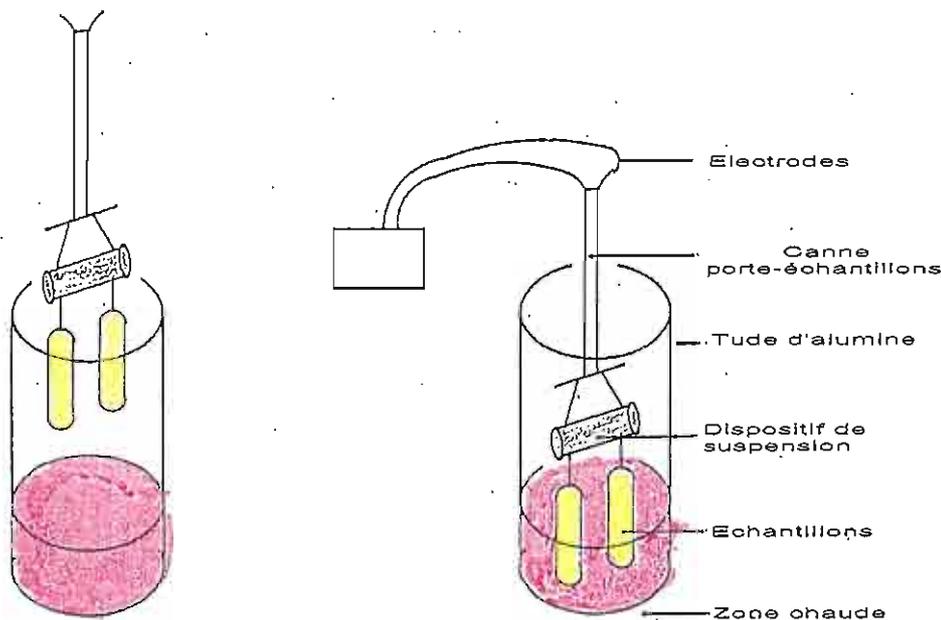


Fig.III-12b : Schéma de la mise en route des expériences.

### II.1.3 Trempe

A la fin de chaque expérience, l'échantillon doit être refroidi aussi vite que possible afin de figer l'équilibre chimique atteint à haute température. La trempe est réalisée par fusion électrique des fils de suspension (Fig. III-12c), ce qui entraîne la chute de l'échantillon dans un récipient contenant soit de l'eau (expérience sous flux gazeux  $\text{CO}-\text{CO}_2$ ) soit de la laine de silice (expériences sous flux gazeux  $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{SO}_2$ ). L'échantillon passe ainsi de la température de l'expérience à la température ambiante (d'environ  $25^{\circ}\text{C}$ ) en environ une seconde.

Les échantillons trempés sont récupérés après l'arrêt de la circulation des gaz. L'analyse des échantillons au microscope électronique ne montre pas de phases de trempe présentes.

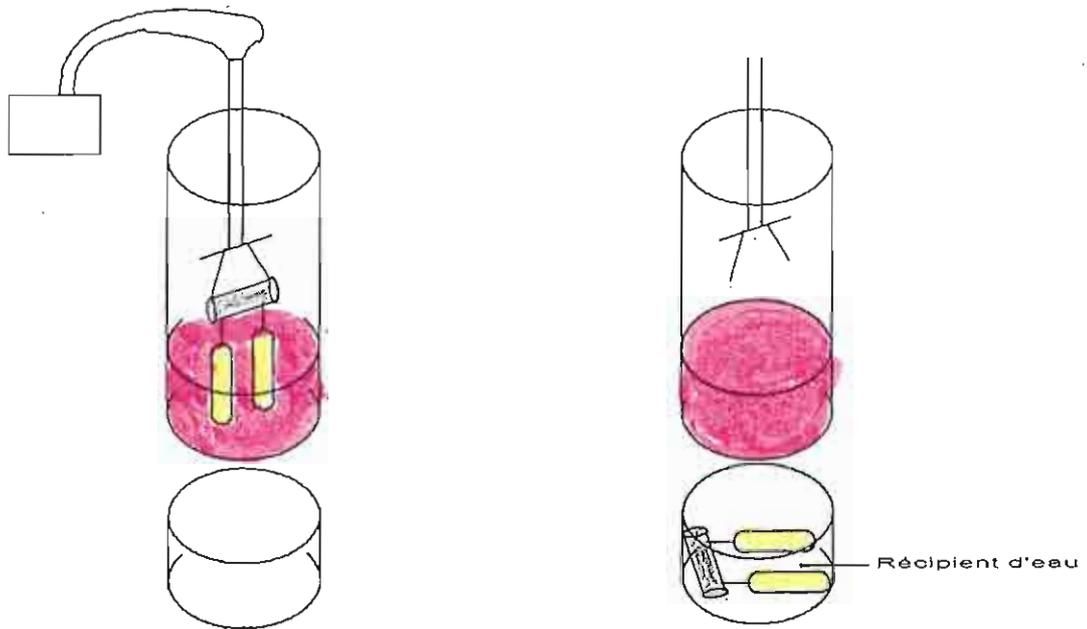


Fig.III-12c : Schéma du dispositif de trempe des échantillons.



Photo III-1 : Photographie des charges expérimentales après trempe dans le four à 1 atm.

## II.2 Expériences à haute pression (3, 8 et 20kbar)

### II.2.1 Préparation des charges expérimentales

A la différence des expériences à 1 atm, la source "métal" utilisée dans les expériences à hautes pressions est la capsule (Pt et Pd) qui sert de container (diamètre intérieur 0.4 cm, longueur 1.5 cm, épaisseur 0.2 mm). Les compositions DAF0 et DAF10 ont fait l'objet d'études à haute pression. Toutefois, des problèmes expérimentaux importants ont été rencontrés dans le cas de la composition ferrifère (DAF10) et les données n'ont pu être obtenues que pour la composition DAF0 (voir chapitre IV).

La poudre de verre est introduite dans la capsule, qui est ensuite soudée hermétiquement à l'arc électrique. Si les capsules de Pt n'ont posé aucun problème particulier lors de la soudure, celles de Pd, en raison de la très forte oxydation de ce métal, n'ont pu être soudées convenablement qu'en présence d'eau disposée autour de la capsule.

### II.2.2 Détermination de $fO_2$ à haute pression

Une des difficultés des expériences à hautes pressions est la détermination de la fugacité d'oxygène, paramètre essentiel dans ce travail. En théorie, il est possible de déterminer la  $fO_2$  après la réaction suivante :



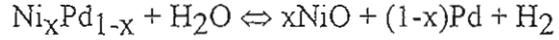
dont la constante d'équilibre est

$$K_w = \frac{f_{H_2} \cdot f_{O_2}^{1/2}}{f_{H_2O}} \quad \text{III-11}$$

Par conséquent, à P et T données la connaissance de  $f_{H_2}$  et  $f_{H_2O}$  permet de calculer  $f_{O_2}$  puisque  $K_w$  est constant. Pour une valeur de  $f_{H_2O}$  donnée,  $\log f_{O_2}$  varie de façon linéaire (pente -2) avec  $\log f_{H_2}$ . En pratique, il est possible de réaliser les expériences à haute pression sous des  $f_{H_2}$  différentes ce qui va entraîner des variations expérimentales de  $f_{O_2}$ . Une des difficultés consiste néanmoins à mesurer  $f_{H_2}$  et  $f_{H_2O}$ .

Pour la mesure de  $f_{H_2}$ , la technique des sensors solides a été utilisée (Taylor et al., 1992). Pour chaque expérience, l'assemblage sensor est constitué d'un mélange NiPd ou CoPd (en fonction des conditions de  $f_{O_2}$  souhaitées) et NiO ou CoO + H<sub>2</sub>O. Ces mélanges sont placés dans une capsule en Pt scellée. Au cours de l'expérience, les équilibres qui s'établissent dans la capsule sensor sont (par exemple dans le cas du sensor Ni<sub>x</sub>Pd<sub>1-x</sub> :





III-13

A l'équilibre, la  $f_{\text{H}_2}$  à l'intérieur de la capsule sensor est identique à celle imposée par l'autoclave. Il existe donc une relation entre la  $f_{\text{H}_2}$  imposée (que l'on cherche à mesurer) et la composition (rapport Ni/Pd) de l'alliage métallique dans la capsule sensor. Dans ce travail, nous avons utilisé cette technique pour la mesure des  $f_{\text{H}_2}$  expérimentales dans les expériences réalisées en autoclaves à chauffage interne à 3 et 8 kbar. Toutefois, la température des essais (1350°C) était nettement supérieure à la limite d'utilisation de la technique qui est imposée par le début de fusion des solutions solides métalliques NiPd et CoPd (respectivement 1237 et 1217°C à 1atm Taylor et al. 1992 ; Pownceby et O'Neill 1994). De plus, les compositions des alliages de la capsule sensor ont montré des hétérogénéités des rapports Ni/Pd et Co/Pd importantes ainsi que des contaminations en Pt et S. En conséquence, nous n'avons pas pu exploiter la composition des sensors pour obtenir  $f_{\text{H}_2}$  dans ces expériences. Les valeurs de  $f_{\text{H}_2}$  ont été d'une part, pour les expériences réalisées sous pression d'argon, estimées d'après les déterminations de  $f_{\text{H}_2}$  intrinsèques réalisées au laboratoire sur les autoclaves utilisés et d'autre part, pour les expériences pressurisées à l'aide de mélanges argon-hydrogène à partir des relations établies entre la pression d'hydrogène à froid et  $f_{\text{H}_2}$  à P-T.

Pour la mesure de  $f_{\text{H}_2\text{O}}$ , nous avons analysé par spectrométrie infra-rouge l'eau dissoute dans les verres expérimentaux. L'utilisation d'un modèle thermodynamique (Burnham 1979) permet de relier la concentration en eau mesurée avec  $f_{\text{H}_2\text{O}}$  pour une composition de liquide silicaté donnée.

## C Méthodologie analytique

L'ICP-MS est une technique d'analyse de traces et d'ultra-traces, multi-élémentaire. Elle permet de doser des teneurs très faibles (ppb) aussi bien dans des échantillons liquides (solution) que dans des matériaux solides. Cette technique combine un spectromètre de masse à un plasma à couplage inductif.

La solution à analyser est aspirée puis dispersée sous forme d'un aérosol vers la torche à plasma. Cette torche produit des ions à l'entrée du spectromètre de masse par volatilisation, atomisation et ionisation de la solution à analyser. Les ions formés convergent vers le spectromètre de masse qui les sépare en fonction de leur énergie et de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ). Chaque élément de rapport  $m/z$  donné est défini par un spectre dont l'aire est proportionnelle à sa concentration.

Cette technique d'analyse est relativement récente (1983). Son utilisation au cours de ce travail nous a permis d'avoir un outil d'analyse performant, rapide et sensible. Parmi les caractéristiques majeures de l'ICP-MS, nous pouvons retenir :

1°/ Dosage de très faibles concentrations : en effet, si l'activation neutronique a longtemps monopolisé les analyses des EGP dans les roches, l'ICP-MS offre maintenant une solution alternative prometteuse, avec un seuil de détection comparable (ppb).

2°/ Dosage rapide des solutions : l'ICP-MS est un outil d'analyse rapide permettant d'analyser un grand nombre d'échantillons en peu de temps (environ 3mn/échantillon).

3°/ Dosage multi-élémentaire : le dosage simultané de plusieurs éléments dans la même solution-échantillon peut être réalisé.

### I. Appareillage analytique

L'appareil utilisé durant cette étude est un spectromètre VG de la série Plasmaquad (modèle MS VG Plasmaquad 2+). Les analyses ont été effectuées au laboratoire Ernest Babelon du CNRS d'Orléans (en collaboration avec A. Giovanioli).

#### I.1 Le plasma à couplage inductif (ICP)

Le plasma à couplage inductif est créé par le couplage de l'énergie d'un générateur de radiofréquence avec un gaz (l'argon dans notre cas). Le plasma représente par définition des gaz fortement ionisés ayant approximativement un nombre égal d'électrons et d'ions positifs confinés dans un petit volume par des champs magnétiques. La fonction principale du plasma pour l'ICP-MS est d'être une source d'ionisation efficace pour les échantillons introduits (Fig.III-13a).

L'ICP se subdivise en trois ensembles :

Spectromètre de masse      Torche ICP      Système d'introduction d'échantillons

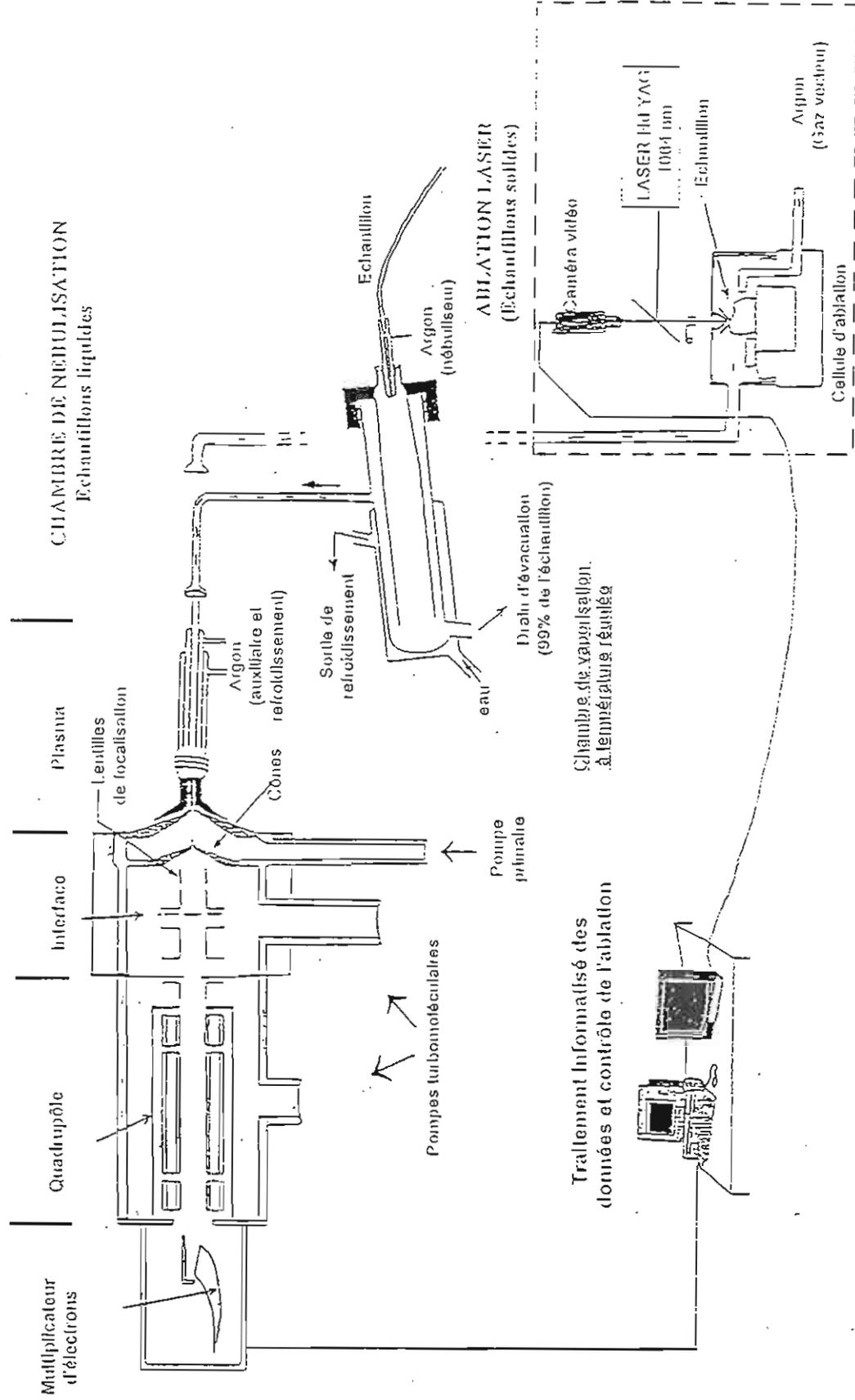


Fig. III-13 : Schéma des différents composants de l'ICP-MS.

### **1°/ la torche à plasma :**

c'est le lieu de production des ions juste à l'entrée du spectromètre de masse par volatilisation, atomisation et ionisation de la solution. La torche est constituée de trois tubes concentriques incorporés dans le plasma dont deux en quartz entourent un injecteur central qui permet l'introduction de la solution.

### **2°/ le nébuliseur :**

c'est l'instrument qui génère le gaz donnant l'aérosol. Il permet d'aspirer la solution en gouttelettes microscopiques.

### **3°/ la chambre de nébulisation :**

c'est une enceinte qui héberge l'aérosol avant son arrivée à la torche à plasma et assure l'uniformité et la stabilité de la solution nébulisée ainsi que l'expulsion des gouttelettes non utilisées.

L'introduction de l'échantillon en solution vers le plasma s'effectue grâce un pipetage par un tube capillaire sous l'effet d'une pompe péristaltique. Arrivée au niveau du nébuliseur, la solution est dispersée sous forme de fines gouttelettes (aérosol). La sélection de celles-ci sera ensuite effectuée dans la chambre de nébulisation. Seulement 1 à 2% de la solution nébulisée atteint le plasma où se fera l'ionisation. La torche est positionnée horizontalement entre trois enroulements de cuivre, sous forme de bobine, refroidis par de l'eau. Ceux-ci sont reliés au générateur haute fréquence induisant un champ électromagnétique. Dans ce niveau de la torche, la température est très élevée d'environ 8000°K, ce qui produit une ionisation complète de l'aérosol.

## **I.2 L'interface ICP-MS et l'optique ionique**

Cet interface entre l'ICP et spectromètre de masse est situé dans le tube du spectromètre. Il est constitué de deux cônes en nickel successifs servant à réduire le diamètre du faisceau d'ions (Fig.III-13b), suivit d'une optique ionique pour la focalisation des ions.

Les ions sont prélevés dans le plasma grâce un jet supersonique et ils traversent l'orifice du premier cône échantillonneur (de 1 mm de diamètre). Le flux de gaz ionisé parvient à l'orifice du deuxième cône (de 0.7 mm de diamètre) en quelques millisecondes. A l'arrière de ce dernier , une série de six lentilles électrostatiques permet de focaliser le faisceau d'ions dans l'axe d'entrée du quadripôle.

## **I.3 Le spectromètre de masse**

## 1°/ Le quadripôle :

Le quadripôle est le dispositif principal qui analyse le faisceau d'ions. Il fractionne les ions selon le rapport masse/charge permettant ainsi leur sélection. Le quadripôle occupe la partie axiale du tube du spectromètre, dans lequel règne un vide partiel. Il est constitué de quatre barreaux de molybdène d'un diamètre de 12mm et de 230mm de long, avec un pré-filtre de 16mm du même diamètre (Fig. III-13c).

Les ions entrent dans le quadripôle à des vitesses déterminées par leurs masses et énergies, seuls les ions fortement déviés heurtent les barres et sont neutralisés. Le dispositif de sélection des ions ignore la nature des ions à analyser. Ainsi des ions polyatomiques peuvent créer des problèmes d'interférences avec des ions de même masse.

## 2°/ Le dispositif de collection :

Il sert à collecter les ions à analyser. Cependant, en raison de leur faible abondance, la détection s'effectue à l'aide d'un multiplicateur d'électrons de type channeltron et d'un dispositif d'enregistrement des signaux (Fig.III-13d).

Un ion arrivant à l'entrée du cône du multiplicateur crée l'émission d'un électron. Celui-ci sera ensuite accéléré par un gradient de potentiel continu. On aura ensuite l'émission en cascade d'autres électrons secondaires de la surface interne du multiplicateur. Ainsi pour un ion détecté à l'entrée du multiplicateur, on aura l'émission d'environ  $10^8$  électrons à la fin du processus correspondant. Ce sont ces électrons qui seront ensuite amplifiés et traités par le système d'acquisition.

L'acquisition est effectuée à l'aide d'un analyseur multi-canaux (MCA). Il existe deux façons d'utiliser le système d'acquisition :

### Le balayage uniforme en masse (MODE I) :

Ce type d'acquisition correspond à une variation continue des tensions du quadripôle de manière à obtenir un spectre de masse continu sans préjuger des éléments à analyser avec une intégration en surface de pic. Ce mode est surtout utilisé pour faire des analyses sur échantillons inconnus où les interférences ne sont pas prévues à l'avance.

### Le saut de pic ou "peak jumping" (MODE II) :

Ce type nécessite la connaissance préalable des éléments à doser car dans ce cas, seuls les isotopes des éléments choisis dans le programme d'acquisition seront pris en compte et l'acquisition sera effectuée en hauteur de pic. Le quadripôle sera donc piloté de manière discontinue avec saut de

tension pour des valeurs ne correspondant pas aux éléments prédéterminés. On devra donc inclure dans le programme les éléments nécessaires aux corrections d'interférence.

## **II Modalités de dosage et traitement des données**

L'analyse des éléments traces par ICP-MS exige une parfaite maîtrise de l'utilisation de l'appareil et une bonne connaissance de son fonctionnement. En effet, la préparation des solutions, l'étalonnage, la calibration, la recherche des interférences et le choix des standards utilisés sont des facteurs à prendre en considération pour l'obtention de résultats fiables.

Dans ce travail, tous les résultats quantitatifs concernant Pt et Pd ont été obtenus sur des solutions. Des analyses qualitatives ont été réalisées sur des verres par ablation laser couplée à l'ICP-MS de façon à tester la répartition de Pd dans les échantillons expérimentaux.

### **II.1 Choix du standard interne**

En ce qui concerne l'analyse des solutions, la standardisation interne consiste à ajouter dans la solution à doser une quantité d'un ou de plusieurs éléments de concentration connue. Le choix de la solution standard est fondamental et conditionne la qualité des mesures. Pour nos analyses de Pt et de Pd, l'indium a été choisi comme standard interne. En effet, de par sa masse atomique proche de celle de Pt et de Pd, son facteur d'ionisation voisin de 100% (98.5% pour In115) et l'abondance élevée de In115 (93.7%), l'indium offre une standardisation interne fiable et permet de contrôler la sensibilité et la fluctuation du signal lors du dosage. Ainsi une correction est automatiquement faite sur les éléments dosés en ramenant les standards à leur teneur initiale.

Pour les analyses par ablation laser, le calcium a été choisi comme standard interne.

### **II. 2 Contaminations et blancs :**

Les platinoïdes sont utilisés comme catalyseurs pour la fabrication des produits chimiques (exemple les acides). Du fait du traitement chimique que subissent les échantillons pour leur mise en solution, les contaminations sont possibles. La préparation de blancs à partir des mêmes produits chimiques est nécessaire, en utilisant le même protocole d'attaque que pour la préparation des échantillons (les réactifs sont considérés comme des échantillons). Les blancs ainsi préparés permettent de corriger d'éventuelles contaminations.

D'autres contaminations peuvent intervenir lors de l'utilisation de vaisselle et récipients imparfaitement lavés. La propreté de la verrerie de l'ICP-MS (système d'introduction des solutions Fig.III-13) est également indispensable. Un lavage à l'eau régale a été pratiqué systématiquement sur les récipients et la verrerie en contact avec la solution à analyser. De plus, certaines précautions particulières ont été prises. Des cônes ont été réservés exclusivement pour l'analyse de nos échantillons. Ils sont lavés au début et à la fin de chaque séance à l'acide et à l'aide d'une poudre

abrasive pour éliminer tout colmatage des orifices des cônes. Afin d'éliminer l'effet de mémoire de l'appareil et la contamination des solutions entre elles, un rinçage systématique à l'eau distillée est effectué pendant quelques minutes entre chaque passage de solution.

### II. 3 Choix des isotopes :

Ce choix est essentiellement imposé par leur abondance naturelle mais aussi par l'absence d'interférence de masse. Bien que des isotopes à grande abondance naturelle interfèrent rarement avec des éléments étrangers, nous avons rencontré des interférences pour le  $^{106}\text{Pd}$  et  $^{108}\text{Pd}$  dues surtout à la présence anormale de zirconium dans les solutions, avec formation de  $\text{ZrO}$  ( $\text{Zr}$  (91.22) +  $\text{O}$  (16) = 107.2, Tableau III-3). Dans ce cas, certains isotopes peuvent fournir des concentrations apparentes anormalement élevées. Il est alors nécessaire d'utiliser les autres isotopes de l'élément pour l'analyse quantitative. Pour Pt, aucune interférence n'a été rencontrée (Tableau III-3). L'analyse est effectuée sur les isotopes de fortes abondances (194, 195, 196). Pour Pd, les isotopes choisis sont 104, 105, 106, 108, 110 (Tableau III-3). Le dosage des isotopes d'un élément se fait en trois "run" successifs. Le calcul de la teneur correspond à la moyenne de ces trois essais si les teneurs sont identiques.

Elément	N° atom.	m atom.	Isotopes	Abondance %	Interférence	Choix des isotopes
Pt	78	195.09	190	0.013	<i>Absentes</i>	$(^{194}\text{Pt} + ^{196}\text{Pt})/2$ $^{195}\text{Pt}$ $(^{194}\text{Pt} + ^{195}\text{Pt} + ^{196}\text{Pt})/3$
			192	0.78		
			194	32.9		
			195	33.8		
			196	25.3		
			198	7.21		
Pd	46	106.4	102	0.96	<i>Rencontrées</i>	$^{106}\text{Pd}$ $(^{105}\text{Pd} + ^{106}\text{Pd} + ^{108}\text{Pd})/3$ $^{105}\text{Pd}$
			104	10.97		
			105	22.23		
			106	27.33		
			108	26.71		
			110	11.81		

Tableau III-3 : Abondances, interférences et choix des isotopes de Pt et de Pd

### II.4 Calibration :

Des solutions étalon de concentrations connues ont été préparées à partir de solutions mères de type Spex "ICP" pour Pt et Pd. Analysées par ICP-MS, les solutions étalon définissent une relation linéaire entre signal et concentration (Fig. III-14). Les teneurs obtenues permettent de tracer une droite de calibration passant par l'origine, dont la concentration est fonction du nombre de coups par seconde (Fig. III-14). Cette droite est prise comme référence pour le calcul des concentrations des solutions analysées. L'étalonnage n'est accepté que si le coefficient de régression est supérieur à 0.99. Pour chaque séance d'analyses, 5 solutions étalon de teneurs 1, 5, 10, 15 et 20

ppb pour Pt et 1, 5, 10, 20 et 50 ppb pour Pd sont ainsi préparées. Les étalons sont analysés au début de chaque séance et lors du passage des échantillons, ainsi qu'en fin de séance. Les erreurs analytiques estimées sur Pt et Pd sont de 10-15%.

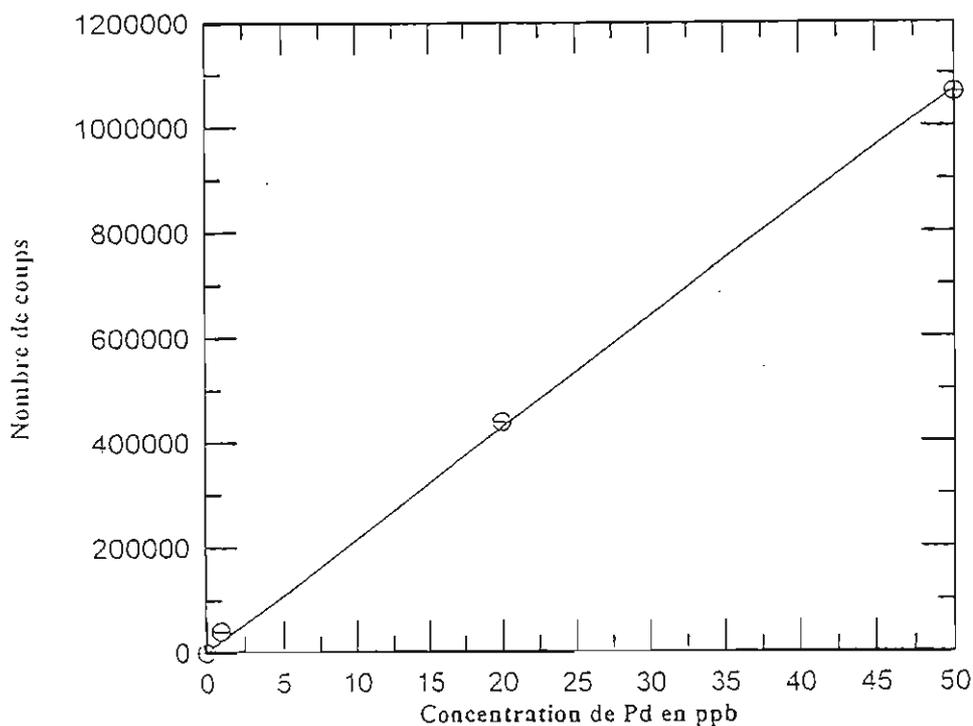


Fig.III-14 : Droite d'étalonnage pour les solutions étalon de Pd

## II.5 Interférences

Un des problèmes de l'analyse par ICP-MS est l'existence d'interférences. On peut en distinguer deux types :

### 1°/ Les interférences spectroscopiques :

Ce type d'interférences est lié à l'appareillage (étape de séparation des ions). Des interférences isobariques (ions avec  $m/z$  voisins), polyatomiques et dues à des espèces doublement chargées peuvent se rencontrer.

### 2°/ Les interférences non spectroscopiques :

Ce type d'interférence comprend des effets de transport (liés à la technique d'introduction de l'échantillon dans le plasma) et des effets de matrice (liées à la présence en forte concentration d'éléments constituant la matrice de l'échantillon à analyser). Ces derniers peuvent être regroupés en deux catégories :

- Effet d'ionisation : la forte concentration d'un élément peut provoquer des modifications de l'équilibre thermodynamique au sein du plasma.
- Effet d'échantillonnage : la présence en concentrations importantes de constituants de la matrice peut se révéler défavorable pour l'identification des ions recherchés en privilégiant les ions polyatomiques de même masse (Tableau III-3). Les ions recherchés peuvent ainsi partiellement masqués par les ions provenant des constituants de la matrice, ce qui conduit à des concentrations sous-estimées.

Afin de minimiser ces interférences, il est possible d'augmenter l'énergie du plasma ce qui entraîne la destruction des liaisons M-O et réduit le nombre d'oxydes MO<sup>+</sup> présents dans le plasma. Toutefois, la manière la plus radicale de minimiser les effets de matrice, est d'optimiser l'attaque et la mise en solution des échantillons.

### **III. Attaque et mise en solution des échantillons.**

La préparation des échantillons est une étape très importante dans le dosage des EGP. Le protocole d'attaque et de mise en solution des verres a été testé au cours de ce travail (voir ci-dessous) et il a évolué principalement par addition d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à la solution d'attaque. Le protocole détaillé ci-dessous est le protocole définitif. Il débute par une séparation mécanique du fil métal "source" et du verre silicaté. Le verre récupéré est ensuite lavé à l'acide (mélange d'acide fluorhydrique (HF) et d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>)) dans une coupelle de téflon. Le verre subit ensuite un polissage de façon à faire disparaître la trace du fil métallique et à éliminer la pellicule de verre en contact direct avec le fil et susceptible d'être contaminée par des fragment métalliques. Le verre est ensuite lavé une seconde fois avec le mélange d'acides. Afin d'augmenter le rendement de l'attaque acide, le verre est d'abord concassé en petits morceaux, puis pesé (les échantillons varient entre 15 et 20 mg) et placé dans un bêcher en téflon. La première attaque chimique se fait à chaud par un mélange d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique. Ce traitement chimique permet de dissoudre le verre et d'éliminer une part importante de la silice par évaporation. Le résidu est ensuite repris à chaud par le mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique afin d'évaporer le maximum de silice et de mettre les EGP en solution. Le résidu final est repris dans 100 ml d'une solution HNO<sub>3</sub> à 2%, et mis dans des fioles de verre pour être analysé par ICP-MS.

### **IV. Fiabilité des résultats et comparaison avec d'autres techniques analytiques**

Lors de la phase préliminaire de ce travail, les résultats de solubilité de Pt et de Pd provenant de l'analyse ICP-MS ont été comparés à ceux obtenus par activation neutronique. Deux verres DAF0 ont été équilibrés respectivement avec Pt et Pd à 1350°C et logfO<sub>2</sub> = -5 pendant 24h. Après la trempe, chaque verre a été divisé en trois échantillons. Deux des trois échantillons ont été analysés par ICP-MS de façon à tester les différents protocoles d'attaque et de mise en solution des

verres. Le troisième a été analysé par activation neutronique à l'institut Max-Planck für Chemie, Mainz-Allemagne, en collaboration avec A. Holzheid et H. Palme.

EGP	ICP-MS		INAA
	attaque sans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	attaque avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Pt	1.64	2.87	4.41
Pd	21.20	22.69	22.94

**Tableau III-4 :** Tableau comparatif des teneurs de Pt et de Pd obtenues par ICP-MS (attaque sans et avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et INAA.

Le tableau III-4 montre les résultats obtenus. Pour Pd, la mesure par activation neutronique est légèrement supérieure (1-2 ppm) à celles de l'ICP-MS. On note que les deux protocoles d'attaque testés fournissent des résultats peu différents (21.20 et 22.69 ppm, Tableau III-4). Au contraire pour Pt, le résultat par activation neutronique est assez nettement supérieur à ceux donnés par ICP-MS (Tableau III-4). L'écart entre les deux analyses peut être dû soit à des problèmes propres aux méthodes analytiques utilisées. On sait par exemple que la présence du calcium (24% poids de CaO dans DAF0) gêne considérablement un meilleur dosage de Pt par l'activation neutronique (Borisov 1996, communication personnelle), du fait de la superposition des pics de Pt et Ca.

On remarque aussi en particulier la disparité importante des valeurs ICP-MS selon le protocole d'attaque, qui peut atteindre de 50 à 100%. Le protocole d'attaque chimique initialement sans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entraîne une sous-estimation de la teneur en platine dans les verres. Il ne permet pas d'éliminer les éléments majeurs du verre et est donc susceptible de produire des effets de matrice importants lors de l'analyse des solutions par ICP-MS. En comparaison, le protocole d'attaque adopté (avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ajouté) optimise l'élimination des éléments majeurs du verre (en particulier SiO<sub>2</sub>). Il fournit un résultat sensiblement supérieur à celui obtenu avec le protocole initial, s'approchant de la valeur analysée par activation neutronique. La même tendance est observée pour Pd mais toutefois la concentration plus importante de Pd tend à minimiser l'effet du protocole d'attaque sur l'analyse.

	ICP-MS						INAA
	Mars 95	Mars 95	Octobre 95	Fevrier 96	Avril 96	Juillet 96	
Pt	2.87	3.11	2.10	2.22	2.50	2.54	4.41

**Tableau III-5 :** Reproductibilité des analyses de Pt par ICP-MS.

La reproductibilité des analyses de Pt par ICP-MS a été testée tout au long de ce travail en analysant systématiquement au cours de chaque session des verres DAF0 différents mais produits dans les mêmes conditions (1350°C et  $\log f_{O_2} = -5$ ). Les résultats de ce test sont présentés dans le tableau III-5. Ils montrent une valeur moyenne de 2.56 ppm pour une dispersion statistique de 0.38 ppm qui cumule l'ensemble des erreurs sur toute la durée du travail.



## **Chapitre IV**

### **Résultats expérimentaux**



Les résultats expérimentaux vont être présentés séparément en fonction des différents paramètres étudiés. Dans un premier temps, nous allons présenter les résultats de solubilité de Pt et Pd obtenus à 1 atm. Les données obtenues pour le système diopside-anorthite (DAF0) seront d'abord détaillées en fonction de la fugacité d'oxygène et de la température. Ensuite, les résultats obtenus pour les systèmes diopside-anorthite-FeO (DAF5 et DAF10) seront présentés de façon à évaluer l'effet de la composition du liquide. L'effet de la présence de soufre sur les solubilités sera abordé en dernier. Dans un deuxième temps, quelques résultats préliminaires portant sur l'influence de la pression seront discutés.

## **I Solubilité de Pt et Pd dans les liquides diopside-anorthite à 1 atm.**

### **I.1 Approche cinétique**

#### **I.1.1 Expériences de durées variables**

De façon à étudier la cinétique d'atteinte de l'équilibre dans nos expériences de solubilité, deux séries d'expériences de différentes durées (1h, 24h, 99h et 168h) ont été réalisées à 1350°C, 1 atm. Les résultats sont indiqués dans le tableau IV-1 et IV-2 et représentés sur la figure IV-1. Deux  $f_{O_2}$ , représentant respectivement des conditions oxydantes ( $\log f_{O_2} = -5$ ) et réductrices ( $\log f_{O_2} = -7.5$ ) ont été étudiées. Ces expériences ont permis de mettre en évidence le comportement de Pt et de Pd et l'évolution de leurs concentrations dans les verres en fonction du temps.

Pour l'expérience d'1h, les teneurs de Pt et/ou de Pd sont voisines quelle que soit la  $fO_2$  imposée ce qui suggère que la durée de l'expérience est insuffisante pour que l'équilibre chimique soit atteint. Cependant, l'existence de concentrations en EGP voisines pour les deux  $fO_2$  étudiées indique qu'un processus de contrôle de la concentration en EGP a opéré, quelle que soit la  $fO_2$  imposée.

Pour l'expérience de 24h, on observe une nette divergence des concentrations mesurées pour chaque  $fO_2$ , à la fois pour Pt et Pd. Pour  $\log fO_2 = -5$ , les solubilités augmentent par rapport à celles mesurées au bout d'une heure (Fig. IV-1). Pour  $\log fO_2 = -7.5$ , par contre, les solubilités deviennent nettement inférieures à la fois par rapport aux expériences d'une heure et à celles de 24h en conditions plus oxydantes.(Fig. IV-1). Ce comportement indique une évolution du système vers un équilibre chimique entre le liquide silicaté et le fil métallique.

Pour les expériences de durée plus importante (99h et 168h), on note un comportement contrasté selon la  $fO_2$ . Pour  $\log fO_2 = -7.5$ , les concentrations mesurées après 168h sont très voisines de celles obtenues après 24h (Fig. IV-1), ce qui indique que l'équilibre chimique est atteint. En revanche, pour  $\log fO_2 = -5$ , les concentrations baissent de façon significative après 99 et 168h (Pd : 15.87 ppm, 168h et 22.69-20.65 ppm, 24h, Tableau IV-2). Pour Pt, la diminution des concentrations est encore plus nette (1.66 ppm, 168h et 3.11-2.87 ppm, 24h, Tableau IV-1). Il est probable que la diminution constatée des concentrations est due, pour ces conditions relativement oxydantes, à la volatilisation de Pt et Pd du verre silicaté lors des expériences de durées importantes. Les EGP (et en particulier Pt) possèdent en effet un caractère volatil marqué à haute température. Les compositions des verres après expérience ne montrent pas de déviations significatives par rapport aux compositions de départ (Tableau IV-3), ce qui indiquerait que la diminution des concentrations pour  $\log fO_2 = -5$  ne peut être imputée à des changements de compositions du bain silicaté.

### I.1.2 Expériences "directes" et "reversals"

La très grande majorité des expériences réalisées à 1 atm dans ce travail utilise comme produit de départ des verres préparés à l'équilibre avec l'air, c'est à dire en conditions très oxydantes. Ce protocole de préparation des verres est probablement le facteur responsable du contrôle intrinsèque par l'échantillon des concentrations en EGP constaté dans les expériences effectuées pendant 1h (Fig. IV-1). Quelle que soit l'explication, les expériences d'1h à 1350°C ont des concentrations respectivement inférieures et supérieures aux valeurs d'équilibre pour les  $\log fO_2 = -5$  et  $-7.5$ . Ceci indique que dans nos expériences "directes", l'atteinte de l'état d'équilibre peut se faire soit par valeurs inférieures ( $\log fO_2 = -5$ ) soit par valeurs supérieures ( $\log fO_2 = -7.5$ ). Bien que des expériences d'1h n'aient pas été réalisées pour 1300 et 1430°C on peut penser que les mécanismes d'atteinte d'équilibre à ces températures seront du même type que ceux identifiés à 1350°C. De façon à s'assurer dans certains essais du sens d'atteinte de l'équilibre nous avons réalisé un certain nombre d'expériences isothermes (1300, 1350 et 1430°C) au cours desquelles plusieurs

stades de  $fO_2$  ont été imposées. Ces expériences "reversals" (signalées par des flèches sur la figure IV-1) ne sont pas à proprement parler des vrais reversals (dans la mesure où un doute subsiste sur le sens d'atteinte d'équilibre dans les expériences directes). Elles renseignent toutefois sur la cinétique d'atteinte de l'équilibre dans nos mesures de solubilité.

De façon pratique, les expériences "reversals" ont été réalisées en deux étapes :

#### **a- Pour 1350°C :**

Des conditions de  $fO_2$  relativement réductrices ( $\log fO_2 = -7.5$ ) sont tout d'abord imposées à l'échantillon pendant une durée de 24h. Ensuite et tout en maintenant la température constante, des conditions plus oxydantes ( $\log fO_2 = -5$ ) sont imposées en modifiant les proportions CO/CO<sub>2</sub> du mélange gazeux. L'échantillon est trempé après une durée de 24h sous ces dernières conditions et le verre analysé. Les teneurs de Pd et Pt dans les expériences "reversal" (respectivement 19.84 et 19.18 ppm, et 2.57 ppm, Tableaux IV-1, -2) sont très proches de celles obtenues dans les expériences "directes" réalisées dans les mêmes conditions (respectivement 21.2 ppm et 2.86 ppm, Tableaux IV-1, -2).

#### **b-Pour 1300°C :**

Pour cette température, l'équilibre est approché par valeur supérieure, des conditions de  $fO_2$  initialement très oxydantes ( $\log fO_2 = -0.75$ ) étant imposées pendant 72h, suivies de conditions de  $fO_2$  moins oxydantes ( $\log fO_2 = -5$ ) pendant la même durée. Les teneurs de Pt et de Pd obtenues à partir de ces expériences (respectivement 2.1 et 14.20 ppm, Tableau IV-4) sont voisines de celles obtenues dans les expériences "directes" réalisées dans les mêmes conditions (respectivement 1.46 et 17.60 ppm, Tableau IV-4).

#### **c-Pour 1430°C :**

Le protocole des expériences "reversals" réalisé à 1300°C a été adopté pour 1430°C, mais pour une durée de 24h seulement. Les résultats des analyses montrent que les teneurs de Pt et de Pd (respectivement 2.85 et 34.14 ppm, Tableau IV-4) sont proches de celles des expériences directes (respectivement 3.31 et 26.81 ppm, Tableau IV-4).

#### **Conclusion sur les expériences "reversals" :**

Les expériences "reversals" réalisées à 1300, 1350 et 1430°C sont toutes en bon accord avec les expériences "directes". De plus elles indiquent que l'équilibre chimique métal/silicate est atteint relativement rapidement après une modification des conditions de  $fO_2$ . Ceci est vrai aussi bien pour Pt que pour Pd et quelle que soit l'évolution de la  $fO_2$  (soit réductrice soit oxydante). En particulier, une durée de 72h est suffisante pour faire varier la concentration en Pd dans les liquides DAF0 de 159.35 à 14.20 ppm.

1300°C

1350°C

1430°C

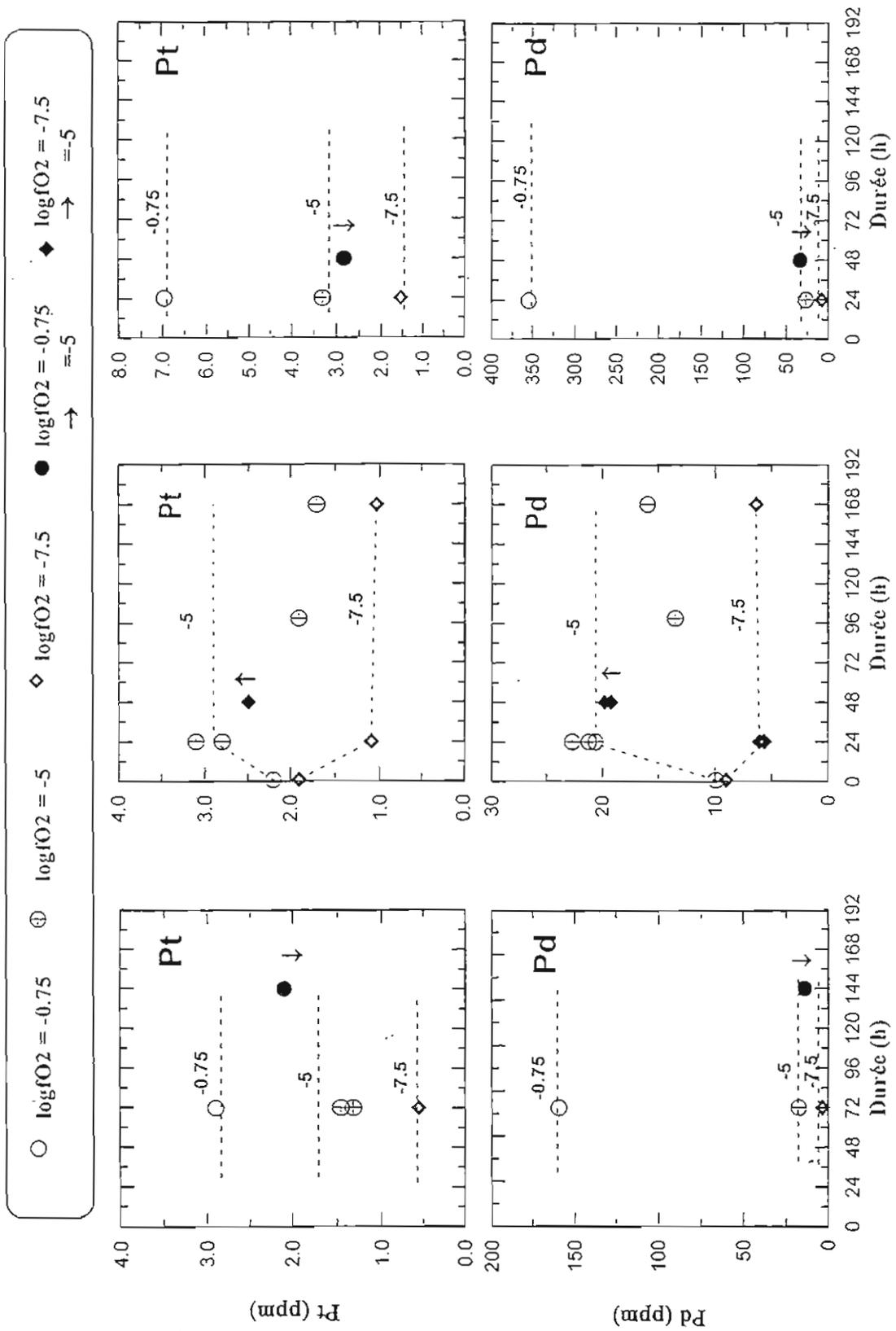


Fig. IV-1 : Cinétique d'atteinte de l'équilibre dans les expériences de solubilité de Pt et Pd dans les liquides silicatés DAFO pour différentes températures.

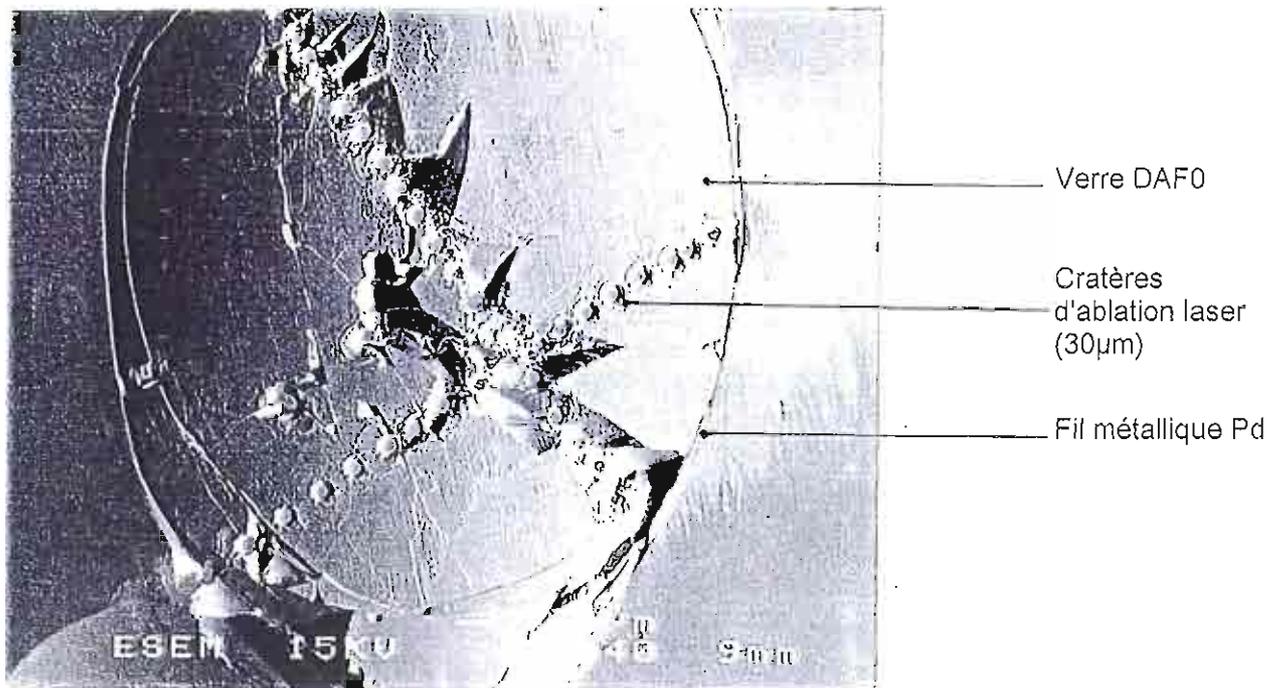


Photo IV-1 : Photo MEB d'un verre DAF0 après trempe, analysé par Ablation Laser /ICP-MS.

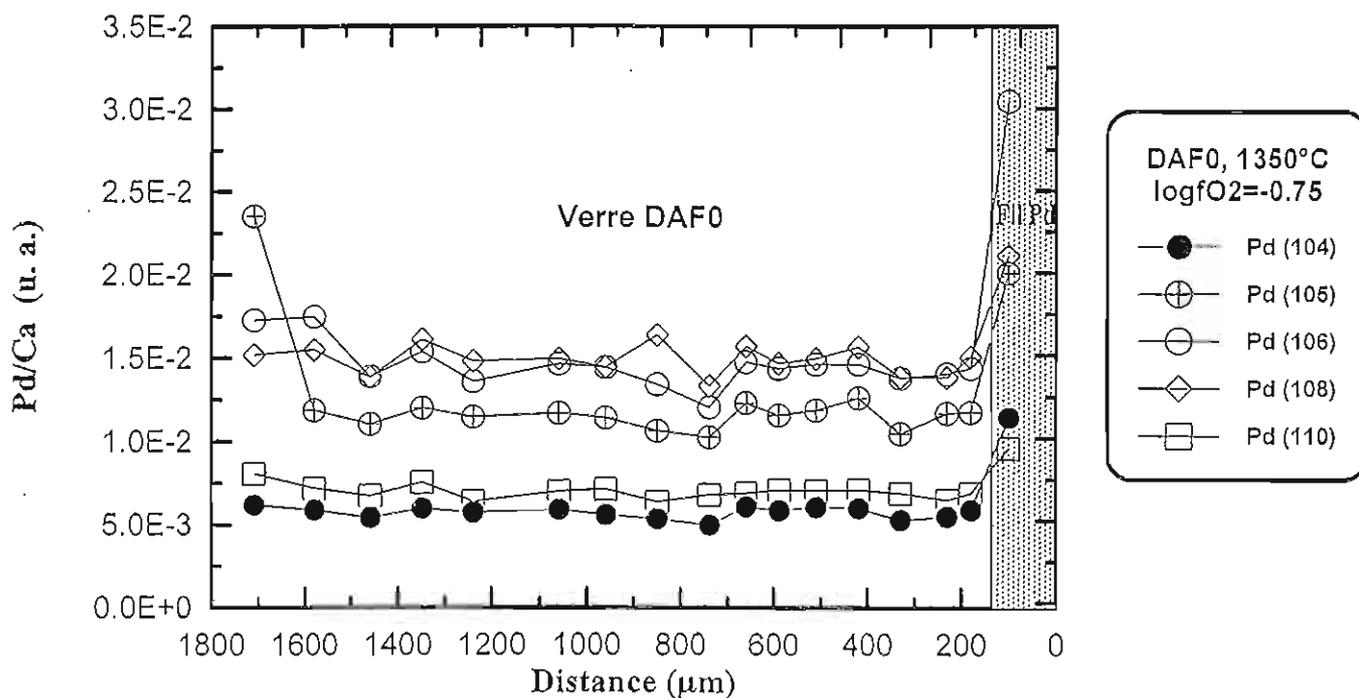


Fig. IV-2 : Profils de répartition des différents isotopes de Pd dans DAF0 par Ablation Laser.

### I.1.3 Test d'homogénéité chimique

Deux types de tests ont été réalisés pour évaluer la distribution des EGP dans les verres expérimentaux. D'une part, des analyses sur différents fragments du même verre ont été effectuées. Les résultats (Tableau IV-1 et IV-2) sont en bon accord ce qui montre que la répartition des EGP est homogène dans les échantillons analysés. D'autre part, un test d'homogénéité a été effectué par ablation laser/ICP-MS sur un échantillon DAF0 équilibré avec Pd pendant 24h à  $\log f_{O_2} = -0.75$  et  $1350^\circ\text{C}$ . Des traversées analytiques ont été réalisées dans le verre obtenu après trempe (Fig. IV-2). Le diamètre des cratères d'ablation laser est environ  $30\mu\text{m}$  et la distance entre deux points d'analyses est en moyenne de  $100\mu\text{m}$ . Ces analyses sont seulement qualitatives faute d'avoir pu disposer d'un standard approprié (Ca est pris comme standard interne). Toutefois, elles ne révèlent pas d'hétérogénéités chimiques systématiques en Pd qui pourraient indiquer que la réaction de dissolution n'a pas atteint l'équilibre. Ce test montre que des durées d'expériences de l'ordre de 24h sont suffisantes pour obtenir une répartition homogène des EGP dans les liquides silicatés étudiés.

### I.1.4 Conclusion de l'approche cinétique

Les expériences de durées variables, les "reversals" et les différents tests d'homogénéité réalisés nous conduisent à considérer que l'équilibre chimique est atteint au bout d'une durée de 24h entre le verre silicaté et le métal. Au vu des résultats des expériences de longue durée, il ne paraît pas nécessaire (ni même avantageux) d'augmenter la durée des expériences de solubilité au delà de 24h. En conséquence, une durée de 24 heures a été choisie pour toutes les expériences réalisées dans le système DAF0 à  $1350^\circ\text{C}$ .

## I.2 Effets de la fugacité d'oxygène

Les résultats des analyses de mesures de solubilité de Pt et de Pd dans DAF0 sont présentés respectivement dans les tableaux IV-1 et IV-2. Toutes les expériences ont été réalisées à  $1350^\circ\text{C}$  et 1 atm. Les paramètres étudiés sont d'une part l'effet de la durée des expériences et d'autre part l'effet du mélange de gaz.

### I.2.1 Résultats expérimentaux

La solubilité de Pt et de Pd dans le système DAF0 a été étudiée sur un large intervalle de  $f_{O_2}$  (de  $\log f_{O_2} = -0.75$  à  $-9$ ) et à  $1350^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus pour Pt et Pd (Tableau IV-1, 2) sont représentés respectivement dans les figures IV-2 et IV-3. Les courbes de solubilité des deux éléments montrent la même tendance en fonction de la fugacité d'oxygène, soit une diminution des concentrations de Pt et Pd avec la diminution de  $f_{O_2}$ . Cependant, du fait de la très forte solubilité

de Pd, la comparaison n'est pas aussi parfaite. En effet, si les concentrations en Pd peuvent atteindre des valeurs de l'ordre de 300ppm, celles de Pt n'excèdent pas la dizaine de ppm. Par contre, en terme de baisse relative de la solubilité en fonction de  $fO_2$ , la solubilité de Pt montre une baisse moins importante que celle enregistrée pour Pd pour l'intervalle de  $fO_2$  allant de  $\log fO_2 = -0.75$  à  $\log fO_2 = -5$ .

N°	Mélange de gaz	Durée (h)	$-\log fO_2$ (gaz)	$-\log fO_2$ (zircone)	Pt (ppm)	XPt (fraction molaire)
1	air	24	0.68	0.75	6.61	2.02E-06
2	air	24	0.68	0.75	5.98	1.83E-06
3	60%CO <sub>2</sub>	24	3.00	3.00	4.40	1.34E-06
4	60%CO <sub>2</sub>	24	3.00	3.00	4.18 **	1.28E-06
5	60%CO <sub>2</sub>	24	3.00	3.00	4.57 **	1.40E-06
6	CO-CO <sub>2</sub>	24	4.00	3.94	3.83	1.17E-06
7	CO-CO <sub>2</sub>	1	5.00	5.00	2.24	6.92E-07
8	CO-CO <sub>2</sub>	24	5.00	5.00	2.87	8.77E-07
9	CO-CO <sub>2</sub>	24	5.00	5.00	3.11	9.50E-07
10	CO-CO <sub>2</sub>	48	5.00	5.00	2.5 *	7.72E-07
11	CO-CO <sub>2</sub>	99	5.00	5.00	1.9	5.87E-07
12	CO-CO <sub>2</sub>	168	5.00	5.00	1.66	5.13E-07
13	CO-CO <sub>2</sub>	24	5.70	5.82	2.05	6.25E-07
14	CO-CO <sub>2</sub>	24	6.50	6.56	1.72	5.25E-07
15	CO-CO <sub>2</sub>	24	7.00	7.04	1.27	3.87E-07
16	CO-CO <sub>2</sub>	1	7.50	7.51	1.89	5.84E-07
17	CO-CO <sub>2</sub>	24	7.50	7.51	1.12	3.43E-07
18	CO-CO <sub>2</sub>	168	7.50	7.51	1.04	3.21E-07
19	CO-CO <sub>2</sub>	24	9.00	9.00	0.49	1.50E-07
20	H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	24	5.00	---	3.70 **	1.13E-06
21	H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	24	5.00	---	3.68 **	1.12E-06
22	H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	24	6.00	---	2.17	6.62E-07
23	H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	24	7.00	---	1.2	3.67E-07
24	H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	24	8.00	---	0.78	2.38E-07
25	H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	24	9.00	---	0.5	1.53E-07

\* : expérience de type "reversal", toutes les autres étant de type "direct" (voir texte)

\*\* : analyses portant sur deux fragments du même verre.

XPt = fraction molaire de Pt dans le verre calculée à partir de la concentration en Pt et de la composition du verre.

**Tableau IV-1** : Résultats expérimentaux de Pt pour le système DAF0 à 1350°C, 1 atm.

N°	Mélange de gaz	Durée (h)	-logfO2 (gaz)	-logfO2 (zircone)	Pd (ppm)	XPd (fraction molaire)
1	air	24	0.68	0.75	289 Ψ	1.62E-04
2	air	24	0.68	0.75	247	1.38E-04
3	60%CO2	24	3.00	3.00	47.90	2.68E-05
4	CO-CO2	24	4.00	3.94	35.28	1.97E-05
5	CO-CO2	1	5.00	5.00	9.97	5.64E-06
6	CO-CO2	24	5.00	5.00	21.2	1.18E-05
7	CO-CO2	24	5.00	5.00	20.65 **	1.15E-05
8	CO-CO2	24	5.00	5.00	22.69 **	1.27E-05
9	CO-CO2	48	5.00	5.00	19.84 *	1.12E-05
10	CO-CO2	48	5.00	5.00	19.18 *	1.08E-05
11	CO-CO2	99	5.00	5.00	13.53	7.65E-06
12	CO-CO2	168	5.00	5.00	15.87	8.97E-06
13	CO-CO2	24	5.70	5.82	15.15	8.47E-06
14	CO-CO2	24	6.50	6.56	11.33	6.33E-06
15	CO-CO2	24	7.00	7.04	8.03	4.49E-06
16	CO-CO2	1	7.50	7.51	9.0	5.14E-06
17	CO-CO2	24	7.50	7.51	5.66 **	3.16E-06
18	CO-CO2	24	7.50	7.51	6.05 **	3.39E-06
19	CO-CO2	24	7.50	7.51	6.19	3.46E-06
20	CO-CO2	168	7.50	7.51	6.38	3.61E-06
21	CO-CO2	24	9.00	9.00	1.90	1.06E-06
22	H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	24	5.00	---	26.15 **	1.46E-05
23	H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	24	5.00	---	28.70 **	1.60E-05
24	H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	24	6.00	---	14.92	8.34E-06
25	H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	24	7.00	---	8.27	4.62E-06
26	H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	24	8.00	---	4.23	2.38E-06
27	H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	24	9.00	---	2.35	2.21E-08

Ψ : analyse par Ablation Laser/ICP-MS

\* : expérience de type "reversal", toutes les autres étant de type "direct" (voir texte)

\*\* : analyses portant sur deux fragments du même verre.

XPd = fraction molaire de Pd dans le verre calculée à partir de la concentration en Pd et de la composition du verre.

**Tableau IV-2 : Résultats expérimentaux de Pd dans le système DAF0 à 1350°C, 1 atm.**

### I.2.2 Influence du mélange de gaz

D'autres expériences ont été réalisées avec des mélanges de gaz H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> pour tester une possible influence du mélange de gaz sur la solubilité des EGP (Holzheid et al. 1994). Les résultats obtenus avec les mélanges H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> (Tableau IV-1, -2) sont comparés avec ceux obtenus avec les

mélanges CO-CO<sub>2</sub> sur les figures IV-3 et IV-4. On note la même tendance de diminution de la solubilité des deux éléments avec la diminution de la fugacité d'oxygène. Dans le détail, en ce qui concerne Pt, les différences de concentrations mesurées dans les deux types d'expériences ne sont pas significatives (< 1 ppm, Fig. IV-3). Pour Pd, des différences plus importantes sont constatées surtout en conditions oxydantes (Fig. IV-4) alors que pour les fO<sub>2</sub> plus réductrices les deux ensembles de données sont en bon accord. Il est possible que la valeur de fO<sub>2</sub> calculée après le mélange de gaz H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> soit entachée d'une erreur significative en conditions oxydantes (correspondant à des débits H<sub>2</sub> très faibles). Quel que soit l'explication, nos données ne démontrent pas d'influence du mélange de gaz sur la solubilité des EGP dans l'intervalle de fO<sub>2</sub> étudié.

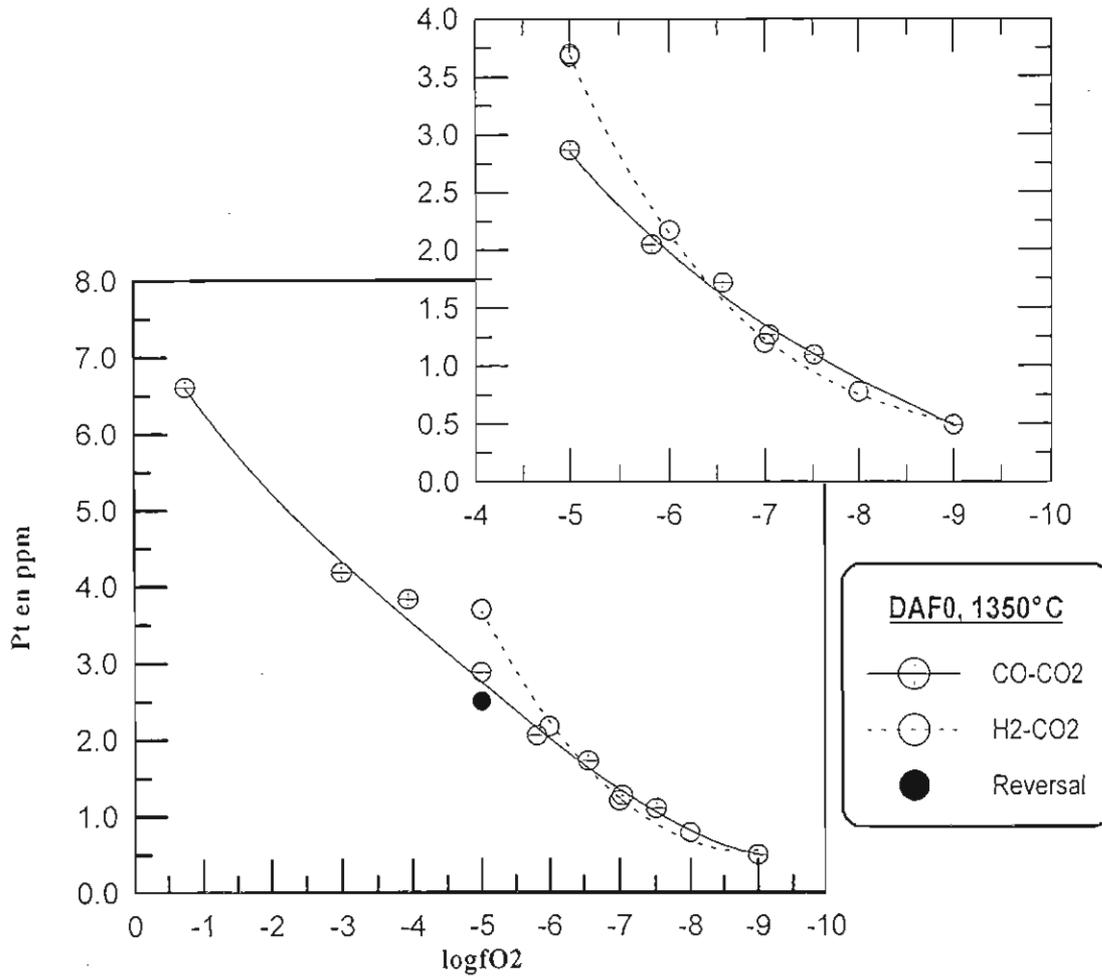
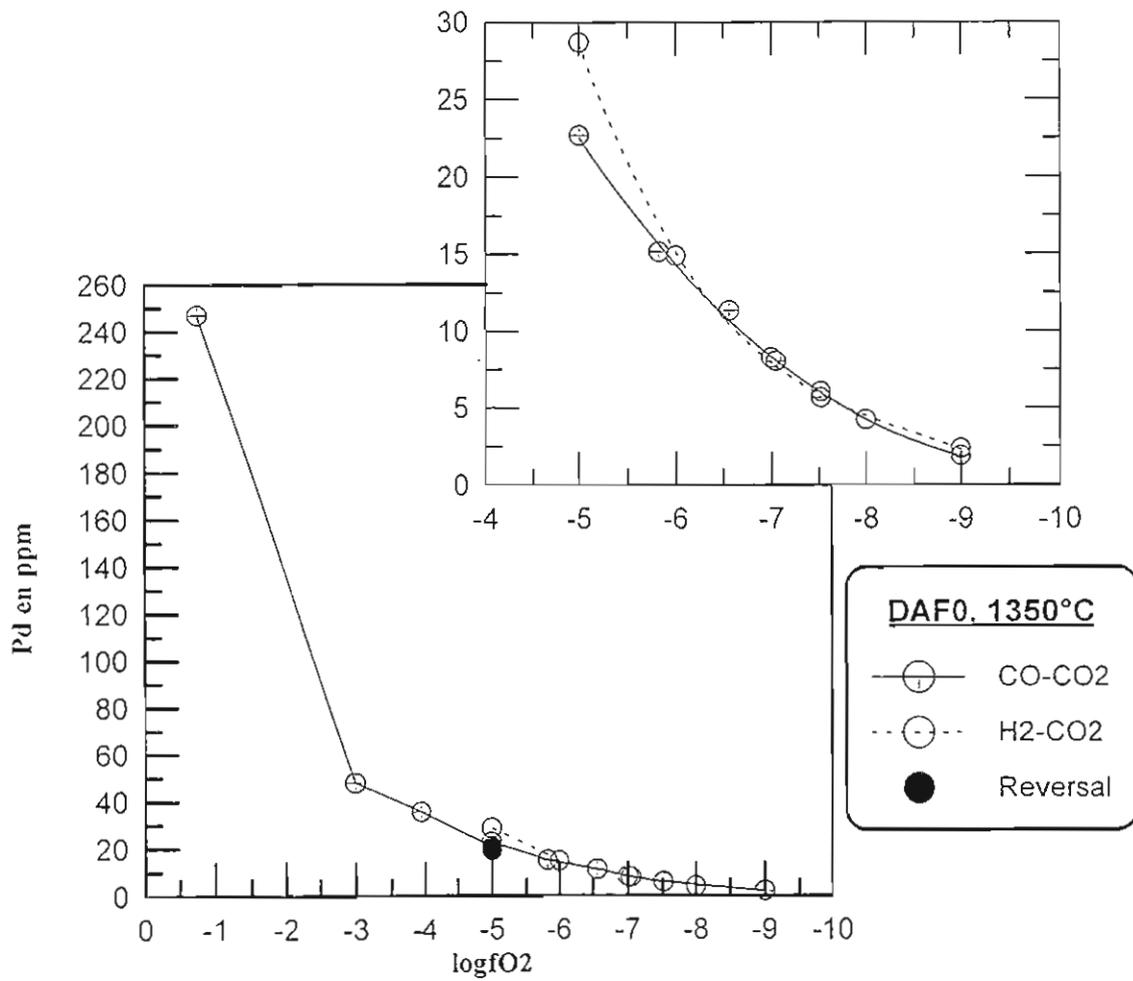


Fig.IV-3. : Solubilité de Pt dans les liquides de composition DAF0 à 1350°C, 1 atm.

a : résultats pour la totalité de la gamme de fO<sub>2</sub>.

b : agrandissement pour les valeurs de logfO<sub>2</sub> allant de -5 à -9.



**Fig.IV-4.** : Solubilité de Pd dans les liquides de composition DAF0 à 1350°C, 1 atm.

a : résultats pour la totalité de la gamme de  $f_{O_2}$ .

b : agrandissement pour les valeurs de  $\log f_{O_2}$  allant de -5 à -9.

N°	Composition de départ		8		12		Composition de départ		14		17		21		25		1		19	
	m (12)	δ	m (4)	δ	m (5)	δ	m (13)	δ	m (1)	δ	m (4)	δ	m (2)	δ	m (5)	δ	m (3)	δ	m (3)	δ
			24h		168h			24h		24h			24h		24h			24h		24h
SiO2	47.08	0.14	47.04	0.09	47.11	0.20	49.50	0.39	51.10	0.18	50.87	0.18	50.88	0.053	51.00	0.34	50.56	0.17	50.34	0.15
MgO	12.40	0.08	12.35	0.07	12.42	0.09	10.67	0.48	10.92	0.04	10.74	0.04	10.53	0.016	10.83	0.19	10.81	0.13	10.71	0.06
CaO	21.10	0.14	21.17	0.16	21.07	0.18	24.62	0.15	22.85	0.15	23.31	0.15	23.25	0.004	23.09	0.29	23.43	0.07	22.9	0.22
Al2O3	19.42	0.13	19.44	0.19	19.40	0.12	15.22	0.16	15.13	0.15	15.08	0.15	15.34	0.042	15.04	0.10	15.17	0.15	15.96	0.12
Total	100.66	0.64	100.47		100.63		99.61	0.41	99.96		99.85		100.4		98.62		100.77		100.70	

N° : numéro de l'expérience ( voir Tableau IV-1)

m (x) : moyenne de x analyses du même verre

δ : Ecart type

N°	Composition de départ		9		11		12		Composition de départ		4		14		21		27		3		1	
	m (12)	δ	m (5)	δ	m (4)	δ	m (4)	δ	m (13)	δ	m (7)	δ	m (3)	δ	m (5)	δ	m (2)	δ	m (2)	δ	m (3)	δ
			48h		99h		168h			24h		24h		24h		24h		24h		24h		24h
SiO2	47.08	0.14	47.46	0.21	45.98	0.17	46.97	0.20	49.50	0.39	50.69	0.18	51.51	0.34	50.30	0.71	50.79	0.04	50.28	0.19	50.89	0.13
MgO	12.40	0.08	12.23	0.15	12.77	0.08	12.52	0.14	10.67	0.48	10.82	0.12	10.84	0.09	10.79	0.09	10.89	0.01	10.80	0.01	10.76	0.10
CaO	21.10	0.14	21.10	0.07	21.81	0.26	21.16	0.13	24.62	0.15	23.41	0.06	22.86	0.09	23.04	0.08	23.36	0.01	22.84	0.09	23.37	0.24
Al2O3	19.42	0.13	19.21	0.09	19.44	0.17	19.35	0.11	15.22	0.16	15.08	0.16	14.79	0.23	15.87	0.74	14.95	0.02	15.97	0.24	14.98	0.11
Total	100.66	0.64	100.47		100.65		100.71		99.61	0.41	99.71		100.68		99.56		101.12		100.83		100.55	

N° : numéro de l'expérience (voir Tableau IV-2)

m (x) : moyenne de x analyses du même verre

δ : Ecart type

**Tableau IV-3 : Composition des verres silicatés après trempe-Expériences de solubilité de Pt et Pd dans les liquides DAF0 à 1350°C, 1 atm.**

## I.3 Effet de la température

### I.3.1 Résultats expérimentaux

En complément des données obtenues à 1350°C, la solubilité de Pt et de Pd dans les liquides du système DAF0 a été étudiée en fonction de la fugacité d'oxygène à 1300 et 1430°C. Les résultats obtenus à ces températures concernent seulement trois domaines de  $fO_2$  choisis de façon à permettre la comparaison avec les données obtenues à 1350°C (voir Tableau IV-4). Les résultats de solubilité de Pt et de Pd dans le verre DAF0 sont représentés dans les figures IV-5 et IV-6. Les analyses des verres silicatés à la microsonde ne montrent pas de changements de la composition en éléments majeurs sous l'effet de la température (Tableau IV-5).

N°	EGP	T (°C)	Durée (h)	-log/O <sub>2</sub> (gaz)	-logfO <sub>2</sub> (zircone)	EGP (ppm)	X EGP (fraction molaire)
1	Pt	1300	72	0.68	0.75	2.90	8.96E-07
2	Pt	1300	72	5.00	5.03	1.46	4.51E-07
3	Pt	1300	72	5.00	5.03	1.32	4.08E-07
4	Pt	1300	144	5.00	5.03	2.1*	6.49E-07
5	Pt	1300	72	7.50	7.56	0.56	1.73E-07
6	Pt	1430	24	0.68	0.75	6.97	2.15E-06
7	Pt	1430	24	5.00	5.03	3.31	1.02E-06
8	Pt	1430	48	5.00	5.03	2.85*	8.81E-07
9	Pt	1430	24	7.50	7.56	1.54	4.76E-07
10	Pd	1300	72	0.68	0.75	159.35	9.01E-05
11	Pd	1300	72	5.00	5.03	17.60	9.95E-06
12	Pd	1300	144	5.00	5.03	14.20*	8.03E-06
13	Pd	1300	72	7.50	7.56	3.41	1.93E-06
14	Pd	1430	24	0.68	0.75	354.61	2.00E-04
15	Pd	1430	24	5.00	5.03	26.81	1.52E-05
16	Pd	1430	48	5.00	5.03	34.14*	1.93E-05
17	Pd	1430	24	7.50	7.56	7.68	4.34E-06

\* : Analyse du verre "reversal".

XEGP = fraction molaire de EGP dans le verre calculée à partir de la concentration en EGP et de la composition du verre.

**Tableau IV-4 : Résultats expérimentaux de Pt et de Pd dans DAF0**

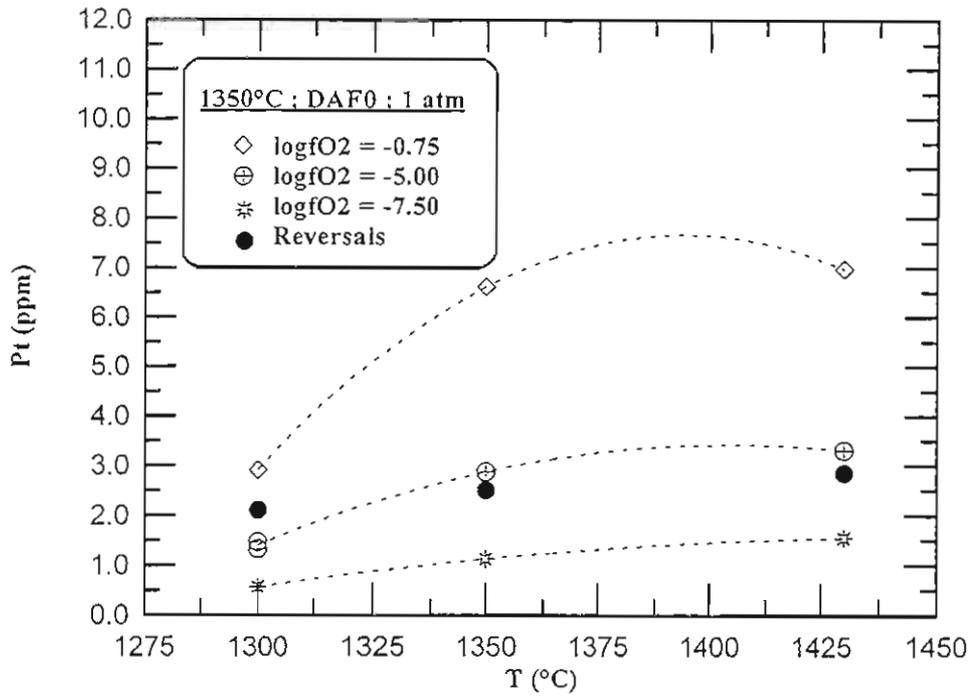


Fig.IV-5. : Solubilité de Pt dans le verre DAF0 en fonction de la température et à différentes fugacités d'oxygène

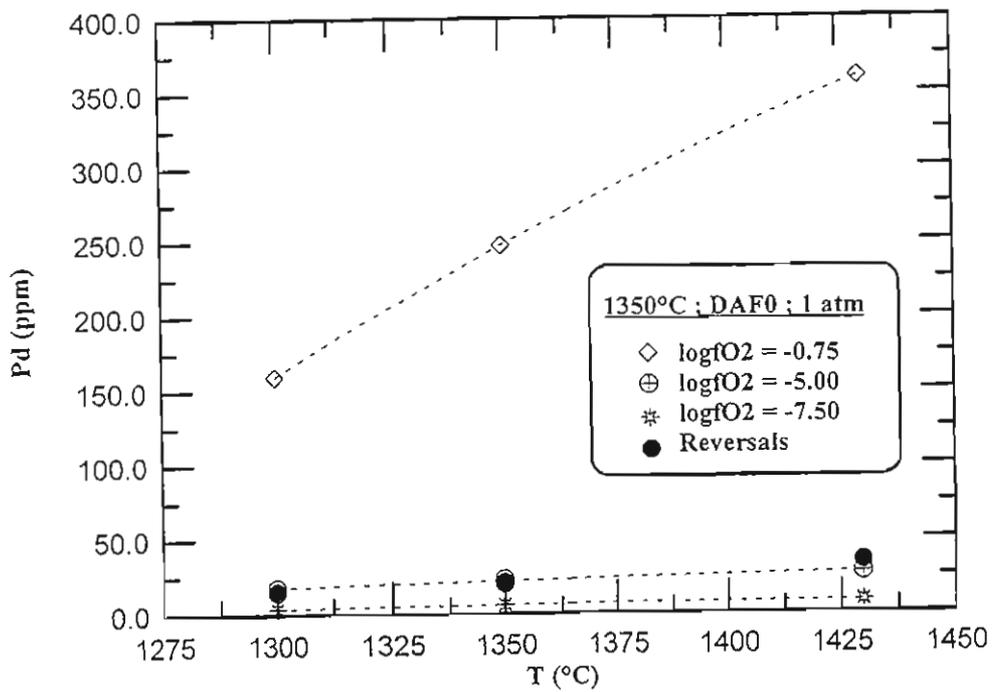


Fig.IV-6. : Solubilité de Pd dans le verre DAF0 en fonction de la température et à différentes fugacités d'oxygène

En ce qui concerne l'évolution de la solubilité de Pt et de Pd avec la température, une augmentation notable des teneurs est observée pour les deux éléments. Cependant, dans le détail le comportement des deux éléments considérés est loin d'être identique (Fig. IV-5 et Fig. IV-6). En effet, si la solubilité de Pd augmente d'une façon linéaire avec la température, celle de Pt fait apparaître une évolution en deux temps : une augmentation linéaire des teneurs avec la température jusqu'à 1350°C, puis une stabilisation jusqu'à 1430°C.

N°	Composition de départ		1		8		6		10		14	
			72h		48h		24h		72h		24h	
	m (13)	δ	m (3)	δ	m (3)	δ	m (2)	δ	m (3)	δ	m (2)	δ
SiO <sub>2</sub>	49.50	0.39	50.68	0.13	50.34	0.07	49.91	0.27	50.63	0.10	50.65	0.14
MgO	10.67	0.48	10.43	0.05	10.62	0.07	10.43	0.03	10.53	0.12	10.53	0.18
CaO	24.62	0.15	23.26	0.04	23.11	0.03	23.08	0.17	23.12	0.23	23.15	0.33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.22	0.16	15.56	0.01	15.89	0.07	16.55	0.03	15.61	0.05	15.60	0.07
Total	99.61	0.41	99.50		98.76		98.65		99.35		98.71	

N° : numéro de l'expérience (voir Tableau IV-4)

m (x) : moyenne de x analyses du même verre

δ : Ecart type

**Tableau IV-5** : Composition des verres silicatés après trempe-Expériences de solubilité de Pt et Pd dans les liquides DAF0 à 1300 et 1430°C, 1 atm.

### I.3.2 Conclusion : effets combinés de la fugacité d'oxygène et la température

Les trois domaines de  $f_{O_2}$  exploités durant cette étude nous apportent des renseignements supplémentaires notamment sur les effets combinés de  $f_{O_2}$  et T. Pour le palladium, quelque soit la fugacité d'oxygène considérée, l'augmentation de la solubilité avec la température est indiscutable (Fig. IV-6). Cette augmentation de solubilité de Pd en fonction de T et  $f_{O_2}$  se manifeste par une ligne droite pour les trois T considérées.

Cependant ce comportement n'est pas adopté par le platine. En effet, les résultats représentés dans la figure IV-5 montre une différence notable. Si la solubilité de Pt évolue, comme pour le Pd de façon positive avec la température, elle se stabilise entre 1350 et 1430°C, ce qui n'est pas observé pour Pd. Ce comportement se manifeste sur l'ensemble de la gamme de  $f_{O_2}$  étudiée, même s'il est surtout marqué pour les  $f_{O_2}$  oxydantes.

## **II. Solubilité de Pt et Pd dans les liquides diopside-anorthite-FeO<sub>t</sub> à 1350°C, 1 atm**

L'effet de la composition du liquide silicaté sur la solubilité de Pt et Pd a été évalué à partir des résultats expérimentaux obtenus pour les bains silicatés DAF5 et DAF10. La comparaison des résultats obtenus en présence et en absence de Fe permet de déterminer l'influence de ce paramètre compositionnel essentiel.

Cependant, la réalisation expérimentale de mesures de solubilité en présence de Fe est délicate car plusieurs problèmes se posent. En particulier, compte tenu des conditions d'oxydoréduction imposées, de l'affinité chimique entre le fer et les métaux étudiés (Pt et Pd) et des hautes températures expérimentales considérées (1350°C), les expériences en présence de fer se caractérisent par des mécanismes d'interaction complexes entre le silicate et fil métallique, lesquels se marquent entre autres par la perte en fer du bain silicaté au dépend du métal "source".

### **II.1. Problèmes expérimentaux spécifiques liés à la présence de fer**

Lors d'une étude antérieure sur la solubilité des EGP dans un bain silicaté naturel de composition boninitique (Azif et al. 1994), les résultats préliminaires ont montré que le fer est fortement impliqué dans les processus d'équilibre entre le métal "source" et le verre silicaté. Cette intervention se manifeste par une migration spontanée de cet élément de la matrice silicatée vers le fil métallique Pt et/ou Pd et par la formation d'un alliage métallique (FePt et/ou FePd). Cette interaction est fonction des conditions d'oxydoréduction imposées lors de l'expérience et conduit (1) à l'appauvrissement en fer du bain silicaté et (2) à l'enrichissement en fer du fil métallique.

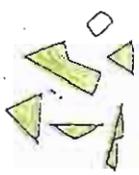
Ces observations initiales nous ont conduit à essayer de résoudre ce problème expérimental lié à la présence du fer. Les solutions classiquement utilisées pour résoudre ce problème telles qu'un dopage préalable en fer du bain silicaté ou l'utilisation comme fil métallique "source" d'un alliage contenant du fer (exemple fil Pt-Fe) n'ont pas été adoptées. En effet, ce type de procédures expérimentales (1) ne garantit pas l'homogénéité des concentrations en fer dans nos expériences de solubilité et (2) demande de disposer d'un nombre important de compositions dopées selon les conditions de  $fO_2$  souhaitées. Un protocole expérimental particulier a donc été mis au point au cours de cette étude.

#### **II.1.1 Protocole de présaturation en fer du fil métallique**

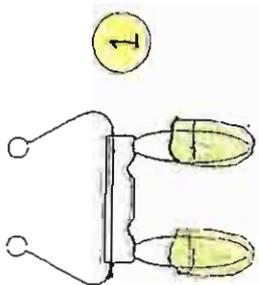
La procédure expérimentale suivie pour minimiser les interactions entre silicate et fil métallique repose sur la présaturation en fer du fil métallique "source" des EGP. Une fois la saturation en fer du fil métallique atteinte, les fils ainsi préparés sont utilisés dans les expériences de solubilité réalisées dans les mêmes températures et  $fO_2$  que les expériences de présaturation.

### Etape (I)

24h



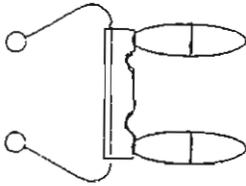
Séparation du verre appauvri en fer



1

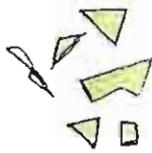
Après la trempe, le verre est appauvri en fer par rapport à sa teneur initiale et le fil est enrichi en fer.

Réutilisation du fil métallique avec un échantillon de verre "frais" (Etape II)

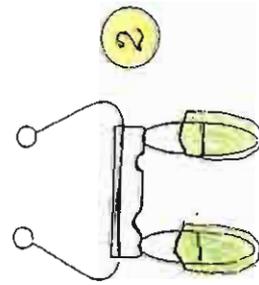


### Etape (II)

24h

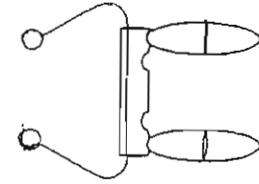


Séparation du verre appauvri en fer



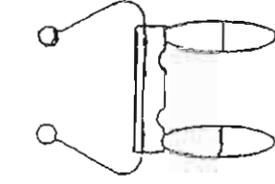
2

Réutilisation du fil métallique saturé en fer dans des expériences de solubilité



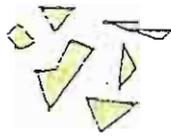
3

Réutilisation du fil métallique saturé en fer dans les expériences de solubilité

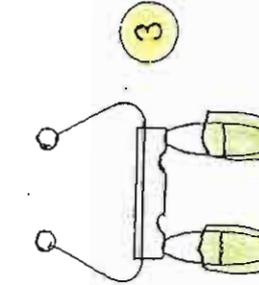


### Etape (III)

24h



Séparation du verre appauvri en fer



3

Une nouvelle charge de poudre silicatée, de même composition que pour l'étape (I) est accrochée au fil métallique. Le même dispositif de suspension (donc le même fil métallique) est alors réutilisé pour une autre expérience de dans les mêmes conditions (T, IO<sub>2</sub>) que celles de l'étape (I).

Pour des IO<sub>2</sub> oxydantes, entre -4 et -6, deux étapes de présaturation sont nécessaires pour présaturer le fil métallique (Pt et/ou Pd) en fer.

Pour des IO<sub>2</sub> réductrices (entre -6 et -9), trois étapes de présaturation sont indispensables pour atteindre la saturation du fil métallique en fer.

L'équilibre chimique EGP/silicate peut ainsi être approché de la même façon que dans le système dépourvu de fer.

En pratique, l'expérience se déroule en plusieurs stades et comprend plusieurs étapes de présaturation (Fig. IV-7). La présaturation est atteinte par des expériences successives de durée 24h au cours desquelles on fait réagir le liquide silicaté (soit DAF5 ou DAF10) et le fil métallique. Après la trempe (Fig. IV-7), le fil métallique est séparé du verre "usagé" (appauvri en fer) et est soumis à une deuxième expérience réalisée avec du verre "frais". Le même procédé est répété jusqu'à saturation complète en fer du fil métal "source" (voir Fig. IV-7). Les expériences sont systématiquement réalisées en double l'une servant à l'obtention d'un fil saturé en fer pour les expériences de solubilité et l'autre de témoin, le fil étant analysé à la microsonde électronique de façon à évaluer l'atteinte de l'équilibre.

### II.1.2 Résultats et exemples de présaturation en fer du fil métal "source".

Plusieurs tests ont été réalisés pour définir les conditions d'équilibration des liquides silicatés DAF5 / DAF10 et des fils de Pt et Pd (Tableau IV-11). Le choix de la durée de 24h pour chaque étape de présaturation résulte de l'un de ces tests. Deux expériences d'équilibration entre un fil métallique Pt et un verre DAF5 ont été réalisées à la même  $fO_2$  ( $\log fO_2 = -5.7$ ) à  $1350^\circ C$  et pour la même durée (48h). Toutefois l'une a été réalisée en deux étapes de 24h (séparée par une trempe) et, dans l'autre, la réalisation a été faite en continu durant 48h (Tableau IV-11, n°2 et 3).

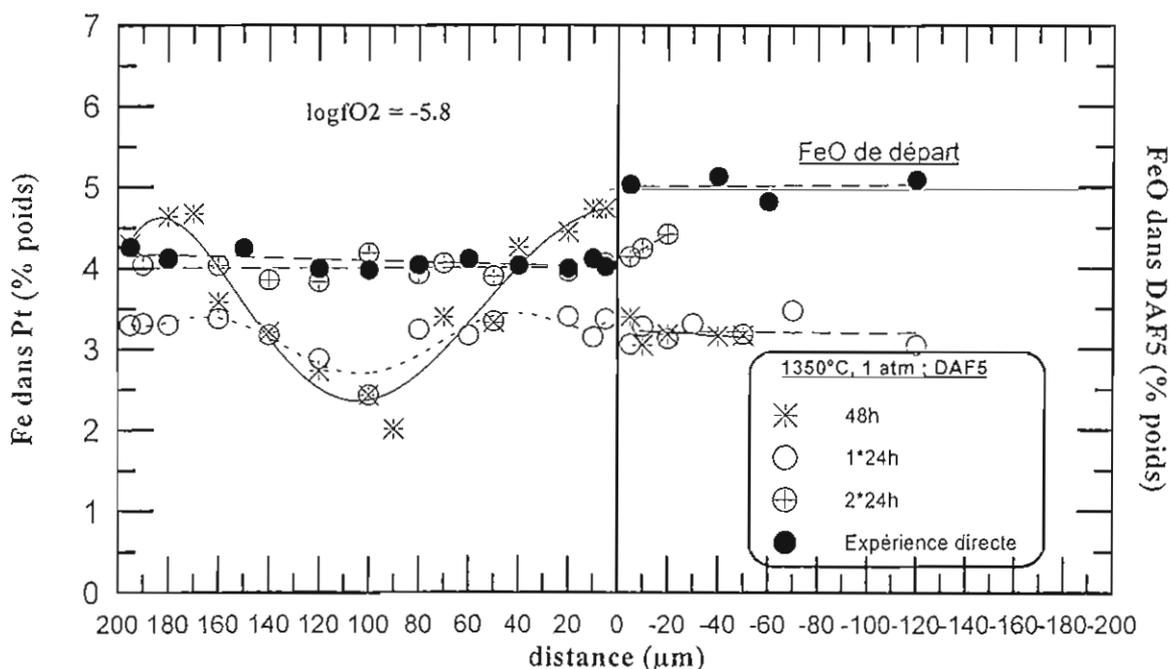


Fig. IV-8 : Profils de répartition du fer dans fils Pt et verres expérimentaux à différentes durées.

Les résultats des analyses microsonde montrent (Tableau IV-10 ; Fig. IV-8) que pour le cas de l'expérience réalisée en continu, la présaturation complète du fil en fer n'a pu être atteinte après 48h, alors que pour le cas de l'expérience réalisée en deux étapes, le fil montre une teneur en fer constante qui indique que l'équilibre a été atteint (voir ci-dessous). Le fait que la présaturation soit atteinte dans l'expérience réalisée en deux étapes provient de l'utilisation d'un verre silicaté "frais" (de teneur en fer non appauvrie) qui permet de maintenir un flux de fer élevé au contact du fil métallique, ce que ne peut effectuer un verre dont la composition s'appauvrit progressivement en fer.

#### **a-Cas du platine :**

Des analyses à la microsonde électronique ont été réalisées systématiquement sur les produits expérimentaux (fils et verres) obtenus après la trempe pour chaque étape (Tableau IV-6, -7). Les résultats de ces analyses permettent d'illustrer deux cas importants de la présaturation en fer, en fonction des conditions de  $fO_2$ .

Pour  $\log fO_2 = -4.5$ , le profil de répartition du fer dans le fil Pt est plat aussi bien pour l'étape (1) que (2) (Fig. IV-9). Toutefois, les concentrations en fer dans le verre après l'étape (1) (Tableau IV-7) sont sensiblement inférieures à celle de départ, ce qui suggère que l'équilibre n'est pas atteint et que par conséquent une deuxième étape de présaturation est nécessaire dans ces conditions. Les concentrations en fer dans le fil Pt après la deuxième étape sont légèrement supérieures aux précédentes (ce qui confirme que l'équilibre n'était pas atteint après l'étape (1)), mais les teneurs en fer dans le verre ne montrent pas de différences significatives avec celle de départ (Tableau IV-7). Ceci indique une approche satisfaisante de l'équilibre de distribution du fer entre l'alliage et le liquide silicaté. Par la suite nous avons considéré que deux étapes de présaturation étaient suffisantes en conditions oxydantes. Les fils ainsi préparés ont été utilisés dans les expériences de solubilité réalisées dans les mêmes température et  $fO_2$  et pour des durées de 48h (voir paragraphe III.2). L'analyse d'un fil provenant de l'une de ces expériences ne montre pas de différence significative avec la composition et la répartition du fer obtenues après l'étape (2) (Fig. IV-9), ce qui constitue une vérification a posteriori de l'atteinte de l'équilibre après l'étape (2) du protocole de présaturation.

Pour les conditions réductrices (exemple  $\log fO_2 = -7.5$ ), le fil Pt analysé après 24h montre un profil de répartition en fer en forme de V, indicatif d'un déséquilibre marqué qui peut être rapproché d'un appauvrissement important de la teneur en fer du verre silicaté (Tableau IV-7 ; Fig. IV-9). Après l'étape (2), les données de concentration en fer dans le fil et le verre suggèrent la persistance d'un état de déséquilibre, ce qui montre, qu'à la différence des conditions oxydantes, deux étapes de présaturation ne sont pas suffisantes en conditions réductrices. La réalisation d'une troisième étape de présaturation aboutit à un profil de répartition homogène à travers le fil Pt et à des teneurs en fer dans le verre peu différentes de celles de départ (Fig. IV-9), ce qui suggère que

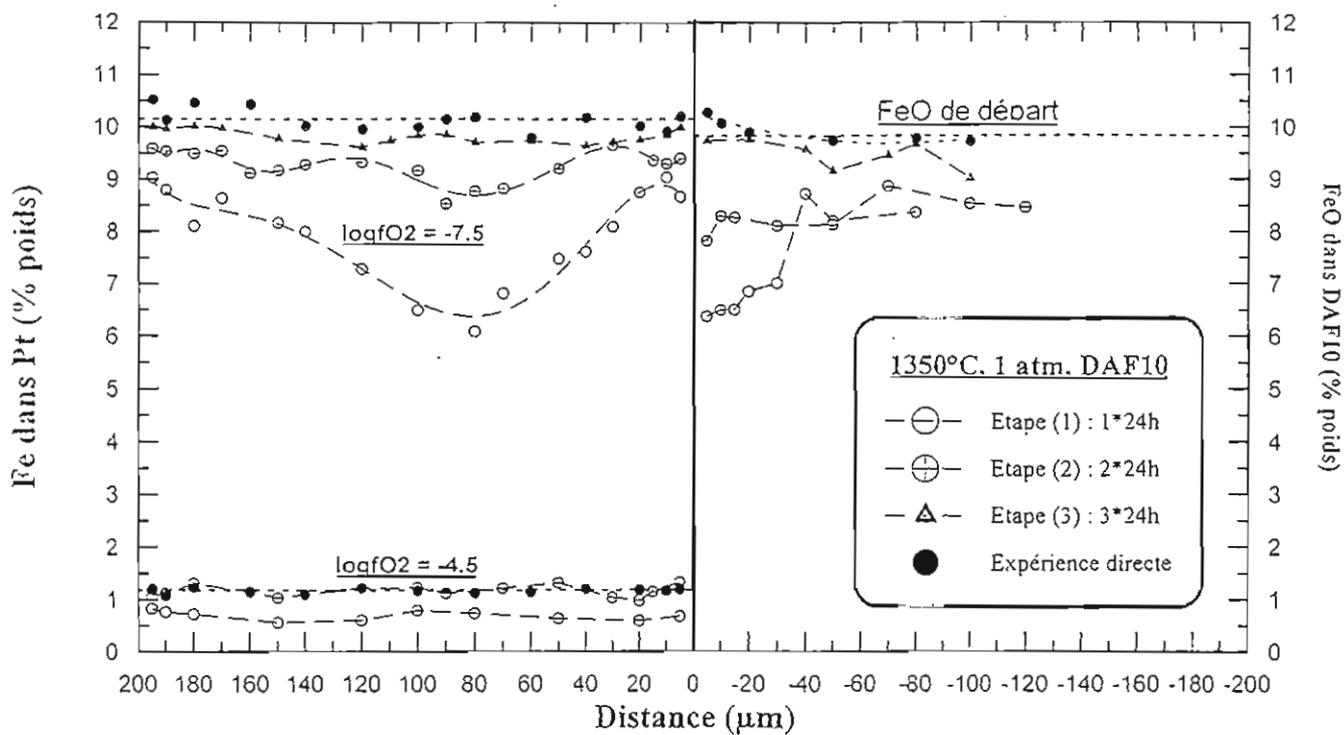


Fig. IV-9 : Profils de répartition du fer dans les liquides silicatés DAF10 et fils de Pt pour les différentes étapes de présaturation et pour les expériences directes

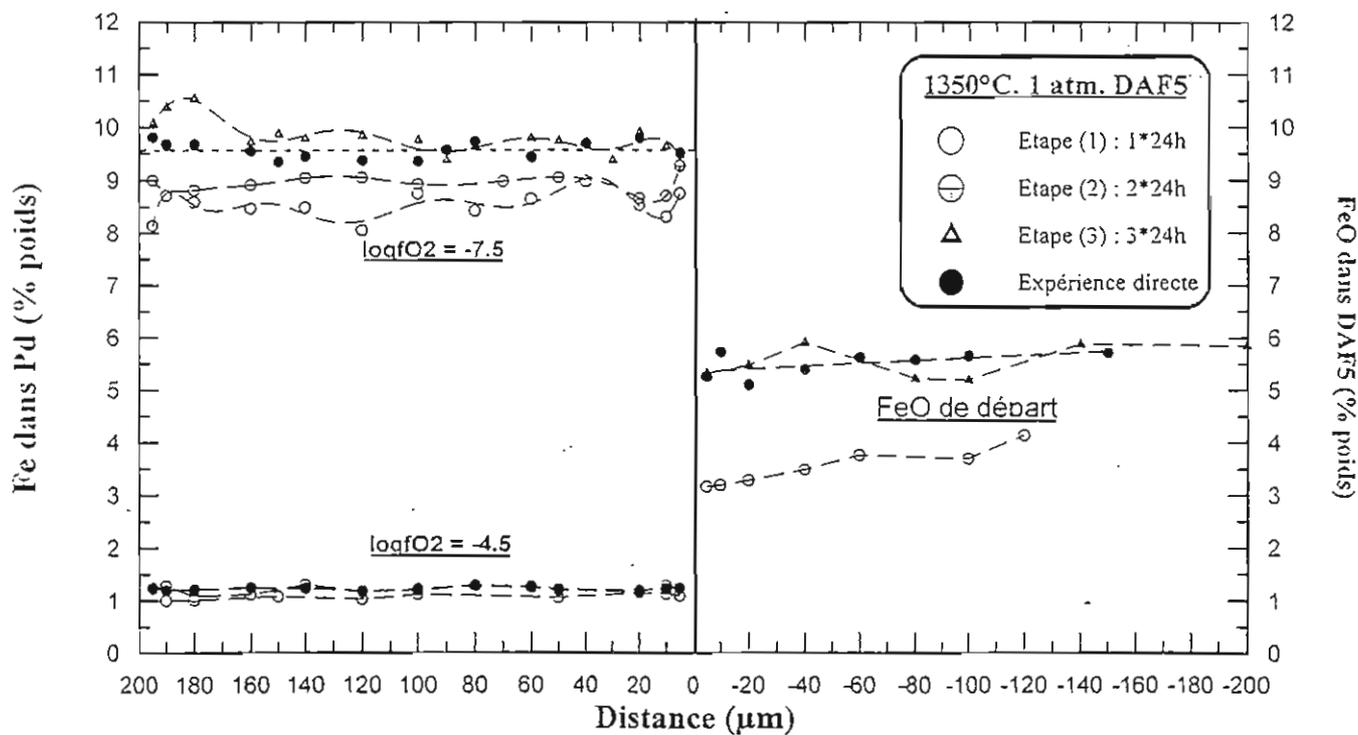


Fig. IV-10 : Profils de répartition du fer dans les liquides silicatés DAF5 et fils de Pd pour différentes étapes de la présaturation et pour les expériences directes

les fils préparés par ce protocole en trois étapes peuvent être utilisés dans les expériences de solubilité. Comme en conditions oxydantes, l'analyse d'un fil provenant de l'une de ces expériences ne montre pas de différence significative avec les données obtenues après l'étape (3) (Fig. IV-9).

Les données analytiques obtenues montrent, comme cela est bien connu (Grove 1981 ; Gudmundsson et Holloway 1993), que la concentration en fer d'un alliage Pt à l'équilibre avec un liquide silicaté de composition constante dépend de la fugacité d'oxygène à une température donnée. Pour des  $f_{O_2}$  oxydantes ( $\log f_{O_2}$  compris entre -4 et -6), la concentration en fer de l'alliage varie entre 0.79 et 6 % poids Fe. Pour des  $f_{O_2}$  réductrices ( $\log f_{O_2}$  compris entre -6.5 et -9), elle va de 6 à 14% poids Fe (Fig. IV-9).

#### **b-Cas du palladium :**

La mise en oeuvre des expériences de présaturation dans le cas du fil de palladium est plus délicate, spécialement pour les  $f_{O_2}$  réductrices, car celui-ci devient fragile et la séparation mécanique du verre après la trempe est difficilement réalisable sans le casser. Si les expériences de présaturation ont pu être réalisées avec succès à  $\log f_{O_2} = -7.5$  (Tableau IV-11), ce ne fut malheureusement pas le cas pour  $\log f_{O_2} = -9$  où tous les essais n'ont pu être menés à bien jusqu'à une présaturation complète. Comme pour Pt, deux étapes de présaturation sont nécessaires en conditions oxydantes et trois étapes en conditions réductrices (Tableau IV-8, -9). Cependant si la présaturation du fil Pd nécessite le même nombre d'étapes que le fil Pt, les mécanismes de diffusion du fer dans le fil Pd sont différents. Ainsi des profils de répartition du fer en V n'ont pas été rencontrés dans les fils Pd (Fig. IV-10). Remarquons la présence de concentration en Si significatives dans les fils Pd équilibrés avec les liquides DAF5 et DAF10 (Tableau IV-8, -9).

**Etape (1) : Expérience de présaturation réalisée en 1\*24h à logfO2 = -7.5**

N°	Composition de départ						Verre										Fil Pt											
	m (6)	δ	80	50	40	30	20	15	10	5	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	195	
SiO2	44.95	0.38	43.51	44.42	43.68	45.00	44.31	44.90	45.24	45.35																		
FeOt	9.74	0.19	8.36	8.20	8.73	7.01	6.85	6.50	6.49	6.37																		
MgO	9.21	0.22	9.31	9.13	9.55	9.44	9.38	9.38	9.37	9.22																		
CaO	19.65	0.21	21.77	21.54	21.49	21.39	21.31	21.38	21.33	21.37																		
Al2O3	16.13	0.22	16.40	16.15	16.56	17.15	17.16	17.53	17.31	17.27																		

**Etape (2) : Expérience de présaturation réalisée en 2\*24h à logfO2 = -7.5**

N°	Composition de départ					Verre										Fil Pt													
	m (6)	δ	120	100	80	70	50	30	15	10	5	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	195	
SiO2	44.95	0.38	44.33	44.46	44.63	44.53	44.55	44.40	44.22	44.06																			
FeOt	9.74	0.19	7.82	8.29	8.27	8.11	8.13	8.86	8.53	8.46																			
MgO	9.21	0.22	9.27	9.28	9.23	9.26	9.34	8.97	9.30	9.20																			
CaO	19.65	0.21	21.36	21.15	21.32	21.54	21.32	21.22	21.20	21.17																			
Al2O3	16.13	0.22	16.72	16.72	16.55	16.57	16.65	16.40	16.49	16.44																			

**Etape (3) : Expérience de présaturation réalisée en 3\*24h à logfO2 = -7.5**

N°	Composition de départ					Verre										Fil Pt													
	m (6)	δ	100	80	70	50	30	15	10	5	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	195		
SiO2	44.95	0.38	44.44	44.77	44.35	44.37	44.39	44.15	44.30																				
FeOt	9.74	0.19	9.15	9.57	9.40	9.57	9.62	9.64	10.06																				
MgO	9.21	0.22	9.41	8.92	8.89	8.95	9.06	9.13	9.01																				
CaO	19.65	0.21	20.45	20.39	20.45	20.62	20.46	20.65	20.44																				
Al2O3	16.13	0.22	16.55	16.34	16.92	16.46	16.41	16.38	16.17																				

**Tableau IV-6 : Composition des verres silicatés et fils "métal" après trempe-Expériences de présaturation du fil Pt en fer dans les liquides DAF10 pour logfO2 = -7.5, 1350°C, à 1 atm.**

**Etape (1) : Expérience réalisée en 1\*24h à logfO2 = -4.5**

N°	Composition de départ		Verre					Fil Pt											
	m (g)	δ	40	20	15	10	5	d(μm)	20	40	60	80	100	120	140	160	180	190	195
SiO2	44.95	0.38	44.54	44.60	44.39	44.47	44.59												
FeO	9.74	0.19	8.85	8.97	8.45	8.56	8.88	Fe	1.26	1.07	0.78	0.75	0.97	1.03	0.71	0.62	0.84	0.88	0.88
MgO	9.21	0.22	9.35	9.24	9.17	9.21	9.19	Pt	98.74	98.93	99.22	99.25	99.03	98.97	99.29	99.38	99.16	99.12	99.12
CaO	19.65	0.21	20.92	21.00	21.33	21.15	21.03												
Al2O3	16.13	0.22	16.35	16.18	16.66	16.62	16.32												

**Etape (2) : Expérience réalisée en 2\*24h à logfO2 = -4.5**

N°	Composition de départ		Verre					Fil Pt											
	m (g)	δ	50	20	10	5	d(μm)	10	30	50	70	80	100	120	140	160	180	195	
SiO2	44.95	0.38	44.25	43.94	43.71	44.28													
FeO	9.74	0.19	9.54	9.72	9.93	9.04	Fe	1.11	0.94	0.99	1.27	1.18	1.09	1.19	1.19	1.00	1.26	1.03	
MgO	9.21	0.22	9.29	9.18	9.05	9.11	Pt	98.89	99.06	99.01	98.73	98.82	98.91	98.81	98.81	99.00	98.74	98.97	
CaO	19.65	0.21	20.60	20.57	20.97	21.01													
Al2O3	16.13	0.22	16.32	16.59	16.34	16.56													

**Tableau IV-7 : Composition des verres silicatés et fils "métal" après trempe-Expériences de présaturation du fil Pt en fer dans les liquides DAF10 pour logfO2 = -4.5, 1350°C, à 1 atm.**

**Etape (1) : Expérience réalisée en 1\*24h à logfO2 = -7.5**

N°	Composition de départ		Verre					Fil Pd												
	m (6)	δ	100	60	40	20	10	5	d(μm)	20	40	50	70	80	100	120	140	160	180	195
SiO2	47.10	0.41	48.87	48.38	47.98	48.18	48.15	48.41	Si	0.17	0.10	0.13	0.18	0.07	0.09	0.12	0.10	0.07	0.30	0.15
FeOt	5.02	0.12	3.82	2.72	2.77	2.78	2.65	2.48	Fe	8.41	8.91	8.58	8.36	8.70	8.00	8.43	8.36	8.53	8.63	8.07
MgO	9.57	0.20	9.68	9.52	9.44	9.50	9.52	9.28	Mg	0.03	0.07	0.01	0.03	0.00	0.02	0.05	0.04	0.02	0.04	0.06
CaO	20.89	0.46	21.35	21.14	21.38	21.34	21.45	21.23	Ca	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00	0.12
Al2O3	17.39	0.19	17.28	18.23	18.43	18.19	18.23	18.59	Al	0.08	0.07	0.05	0.08	0.08	0.05	0.04	0.09	0.07	0.10	0.05

**Etape (2) : Expérience réalisée en 2\*24h à logfO2 = -7.5**

N°	Composition de départ		Verre					Fil Pd												
	m (6)	δ	120	70	50	30	20	10	5	d(μm)	10	20	40	60	100	120	140	160	180	195
SiO2	47.10	0.41	47.35	47.27	48.06	47.96	47.74	47.56	49.64	Si	0.44	0.57	0.75	0.31	0.51	0.38	0.45	0.56	0.57	0.83
FeOt	5.02	0.12	3.13	3.58	3.25	3.45	3.72	3.66	4.11	Fe	8.62	8.56	8.93	8.90	8.83	8.96	8.96	8.79	8.59	8.88
MgO	9.57	0.20	9.53	9.40	9.17	9.22	9.12	9.29	8.14	Mg	0.03	0.07	0.03	0.05	0.06	0.08	0.08	0.06	0.05	0.06
CaO	20.89	0.46	22.15	21.92	21.64	21.63	21.77	21.82	19.51	Ca	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.03	0.01
Al2O3	17.39	0.19	17.83	17.83	17.88	17.74	17.66	17.67	18.60	Al	0.08	0.03	0.04	0.06	0.08	0.08	0.03	0.02	0.06	0.05

**Etape (3) : Expérience réalisée en 3\*24h à logfO2 = -7.5**

N°	Composition de départ		Verre					Fil Pd														
	m (6)	δ	140	100	80	70	50	40	20	5	d(μm)	20	30	60	80	90	100	120	140	160	180	195
SiO2	47.10	0.41	47.14	46.38	47.30	47.69	46.77	46.86	47.42	47.22	Si	0.00	0.00	0.03	0.11	0.37	0.21	0.20	0.20	0.42	0.37	0.22
FeOt	5.02	0.12	5.22	5.69	5.06	5.35	5.58	5.53	5.61	5.68	Fe	9.31	9.40	9.31	9.38	9.26	9.49	9.50	9.60	9.72	9.70	9.07
MgO	9.57	0.20	9.05	9.58	8.64	8.51	9.21	9.40	9.36	9.12	Mg	0.06	0.06	0.07	0.06	0.05	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.01
CaO	20.89	0.46	20.78	20.90	20.89	20.31	20.86	20.62	20.18	20.54	Ca	0.00	0.01	0.01	0.00	0.06	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.01
Al2O3	17.39	0.19	17.80	17.44	18.11	18.13	17.58	17.58	17.42	17.44	Al	0.06	0.09	0.08	0.09	0.04	0.01	0.04	0.06	0.08	0.09	0.07

**Tableau IV-8 :** Composition des verres silicatés et fils "métal" après trempe-Expériences de présaturation du fil Pd en fer dans les liquides DAF5 pour logfO2 = -7.5, 1350°C, à 1 atm.

**Etape (1) : Expérience réalisée en 1\*24h à logfO2 = -4.5**

N°	Composition de départ	Verre					Fil Pd								
		m (g)	δ	20	15	10	5	d(μm)	20	40	60	100	120	150	180
SiO2	47.10	0.41	46.74	46.54	47.05	46.27	Si	0.29	0.26	0.20	0.13	0.22	0.19	0.24	0.12
FeOt	5.02	0.12	4.77	4.79	4.61	4.85	Fe	1.08	1.11	1.02	0.98	1.07	0.71	1.03	0.97
MgO	9.57	0.20	9.05	9.29	9.20	9.56	Mg	0.05	0.08	0.02	0.01	0.03	0.05	0.04	0.02
CaO	20.89	0.46	21.65	21.66	21.32	21.93	Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.02
Al2O3	17.39	0.19	17.79	17.72	17.82	17.39	Al	0.07	0.04	0.07	0.05	0.03	0.08	0.06	0.03

**Etape (2) : Expérience réalisée en 2\*24h à logfO2 = -4.5**

N°	Composition de départ	Verre					Fil Pd					
		m (g)	δ	40	20	5	d(μm)	20	40	80	100	150
SiO2	47.10	0.41	46.48	46.88	46.53	Si	0.14	0.12	0.20	0.21	0.19	0.30
FeOt	5.02	0.12	5.32	4.92	4.93	Fe	1.25	1.13	1.15	1.20	1.22	1.17
MgO	9.57	0.20	9.21	9.26	9.17	Mg	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.08
CaO	20.89	0.46	21.46	21.54	21.61	Ca	0.04	0.07	0.06	0.06	0.04	0.06
Al2O3	17.39	0.19	17.52	17.41	17.76	Al	0.04	0.05	0.07	0.07	0.09	0.09

**Tableau IV-9 : Composition des verres silicatés et fils "métal" après trempe-Expériences de présaturation du fil Pd en fer dans les liquides DAF5 pour logfO2 = -4.5, 1350°C, à 1 atm.**

**Etape (1) : Expérience réalisée en 48h à logfO2 = -5.8**

N°	Composition de départ	Verre					Fil Pt												
		m (6)	$\delta$	50	40	20	10	5	d( $\mu$ m)	20	40	50	70	90	100	120	140	160	170
SiO2	47.10	0.41	46.99	46.84	47.69	47.54	47.30		4.45	4.26	3.33	3.40	2.01	2.43	2.73	3.21	3.58	4.67	4.64
FeO	5.02	0.12	3.17	3.16	3.18	3.05	3.40	Fe	95.55	95.74	96.67	96.60	97.99	97.57	97.27	96.79	96.42	95.33	95.36
MgO	9.57	0.20	9.81	9.80	9.44	9.41	9.40												
CaO	20.89	0.46	22.40	22.43	21.98	22.28	22.06	Pt											
Al2O3	17.39	0.19	17.63	17.78	17.73	17.72	17.84												

**Etape (1) : Expérience réalisée en 1\*24h à logfO2 = -5.8**

N°	Composition de départ	Verre					Fil Pt													
		m (6)	$\delta$	120	70	50	30	20	10	5	d( $\mu$ m)	10	20	50	60	80	100	120	140	160
SiO2	47.10	0.41	46.90	46.85	46.86	46.80	46.93	47.15	46.86		3.15	3.40	3.34	3.17	3.24	2.43	3.38	3.30	3.32	
FeO	5.02	0.12	3.05	3.48	3.18	3.31	3.13	3.28	3.06	Fe	96.85	96.60	96.66	96.83	96.76	97.57	96.62	96.70	96.68	
MgO	9.57	0.20	9.26	8.99	9.10	9.18	9.25	9.38	9.29											
CaO	20.89	0.46	21.69	21.58	21.71	21.53	21.62	21.92	21.81	Pt										
Al2O3	17.39	0.19	19.12	19.09	19.16	19.16	19.07	18.29	18.99											

**Etape (2) : Expérience réalisée en 2\*24h à logfO2 = -5.8**

N°	Composition de départ	Verre					Fil Pt														
		m (6)	$\delta$	20	10	5	d( $\mu$ m)	10	20	50	70	80	100	120	140	160	180	190			
SiO2	47.10	0.41	46.84	46.93	46.91						4.12	3.96	3.90	4.06	3.93	4.19	3.84	3.86	4.03	4.11	4.04
FeO	5.02	0.12	4.42	4.24	4.14	Fe	95.88	96.04	96.10	95.94	96.07	95.81	96.16	96.14	95.97	95.89	95.96				
MgO	9.57	0.20	9.29	9.46	9.47																
CaO	20.89	0.46	21.82	21.92	21.63	Pt															
Al2O3	17.39	0.19	17.63	17.44	17.85																

**Tableau IV-10** : Composition des verres silicatés et fils "métal" après trempe-Expériences "test" de présaturation du fil Pt en fer dans les liquides DAF5 selon deux protocoles de présaturation du fil, pour logfO2 = -5.8, 1350°C, à 1 atm.

Expériences d'équilibration entre liquides silicatés DAF5/DAF10 et fils de Pt et Pd  
Tests à 1350°C et 1 atm

N°	FeO <sub>t</sub> initial dans verre	Fil EGP	logfO <sub>2</sub>	durée	saturation	N° expérience de solubilité
1	5.02	Pt	-4.5	1*24h		
	---	---	-4.5	2*24h	réalisée	2 et 3
2	---	---	-5.8	1*24h		
	---	---	-5.8	2*24h	réalisée	5
3	---	---	-5.8	48h	non réalisée	
4	---	---	-7.5	1*24h		
	---	---	-7.5	2*24h		
	---	---	-7.5	3*24h	réalisée	8 et 9
5	9.74	Pt	-4.5	1*24h		
	---	---	-4.5	2*24h	réalisée	14 et 15
6	---	---	-7.5	1*24h		
	---	---	-7.5	2*24h		
	---	---	-7.5	3*24h	réalisée	20 et 21
7	---	---	-9.0	1*24h		
	---	---	-9.0	2*24h		
	---	---	-9.0	3*24h	réalisée	23
8	5.02	Pd	-5.8	1*24h		
	---	---	-5.8	2*24h	réalisée	28
9	---	---	-5.8	48h	non réalisée	
10	---	---	-9.00	1*24h		
	---	---	-9.00	2*24h	non réalisée ?	
11	9.74	Pd	-4.5	1*24h		
	---	---	-4.5	2*24h	réalisée	35 et 36
12	---	---	-7.5	1*24h		
	---	---	-7.5	2*24h		
	---	---	-7.5	3*24h	réalisée	41 et 42
13	---	---	-9.00	1*24h		
	---	---	-9.00	2*24h	non réalisée ?	

non réalisée ? : saturation du fil Pd très probablement non réalisée après l'étape (2) mais ce point n'a pu être confirmé car la réalisation de l'étape (3) est impossible ( problème de fragilité de l'alliage PdFe).

Tableau IV-11 : Récapitulatif de tous les tests réalisés pour les expériences de présaturation en fer du fil métal "source".

## II.2 Approche cinétique

### II.2.1 Expériences de durées variables

De la même façon que pour les liquides silicatés DAF0, des mesures de solubilité de différentes durées (24h, 48h et 168h) ont été réalisées à 1350°C, 1 atm pour deux  $fO_2$  représentant respectivement des conditions oxydantes ( $\log fO_2 = -4.5$ ) et réductrices ( $\log fO_2 = -7.5$ ). Les résultats sont indiqués dans le tableau IV-12, -13 et représentés dans la figure IV-11.

Pour l'expérience de 24h, on observe une nette divergence des concentrations mesurées pour chaque  $fO_2$ , à la fois pour Pt et Pd. Pour  $\log fO_2 = -4.5$ , les solubilités sont supérieures à celles mesurées pour  $\log fO_2 = -7.5$  pour les différents liquides silicatés (Fig. IV-11). Pour l'expérience de 48h, la même tendance est observée aussi bien pour Pt que Pd et pour les différents systèmes. Toutefois, les concentrations en EGP évoluent dans les expériences de durée 48h par rapport à celles dans les expériences de durée 24h (certaines étant supérieures et d'autres inférieures). Les expériences de durées plus importantes (168h) réalisées seulement pour les  $fO_2$  réductrices ( $\log fO_2 = -7.5$ ) fournissent des concentrations très voisines de celles obtenues après 24h et 48h (Fig. IV-11), ce qui indique que l'équilibre chimique est approché de façon satisfaisante.

### II.2.2 Test d'homogénéité chimique

Des tests d'homogénéité chimique ont été réalisés pour évaluer la distribution des EGP dans les verres expérimentaux DAF5 et DAF10. Ces tests ont été effectués par ablation laser/ICP-MS sur deux échantillons DAF5 et DAF10 équilibrés avec Pd (fils au préalable présaturés) pendant 24h à  $\log fO_2 = -4.5$  et 1350°C. Des traversées analytiques ont été réalisées dans les verres obtenus après trempe (Fig. IV-12). Le diamètre des cratères d'ablation laser est environ 30 $\mu$ m et la distance entre deux points d'analyses est en moyenne de 120  $\mu$ m. Ces analyses (seulement qualitatives) révèlent des concentrations localement élevées en Pd, corrélées dans certains cas avec des concentrations élevées en fer, les concentrations en Mg restant constantes. Une interprétation possible de ces résultats serait la présence de particules d'alliages métalliques dans les verres étudiés. Cependant quelle que soit l'explication, ce test montre que des durées d'expériences de l'ordre de 24h sont apparemment insuffisantes pour obtenir une répartition parfaitement homogène des EGP dans les liquides silicatés étudiés.

### II.2.3 Conclusion de l'approche cinétique :

Au vu des résultats des expériences de durées variables et des tests d'homogénéité chimique, nous avons considéré que l'équilibre de solubilité des EGP dans les verres DAF5 et DAF10 est atteint après une durée pour les expériences de solubilité de 48h. En conséquence, une durée de 48 heures a été choisie pour toutes les expériences de solubilité réalisées dans le système DAF5 et DAF10 à 1350°C et 1 atm et à partir de fils métalliques préalablement saturés en fer.

1350°C : 1 atm



logfO<sub>2</sub> = -4.5 : fil présaturé en fer en 2\*24h



logfO<sub>2</sub> = -7.5 : fil présaturé en fer en 3\*24h

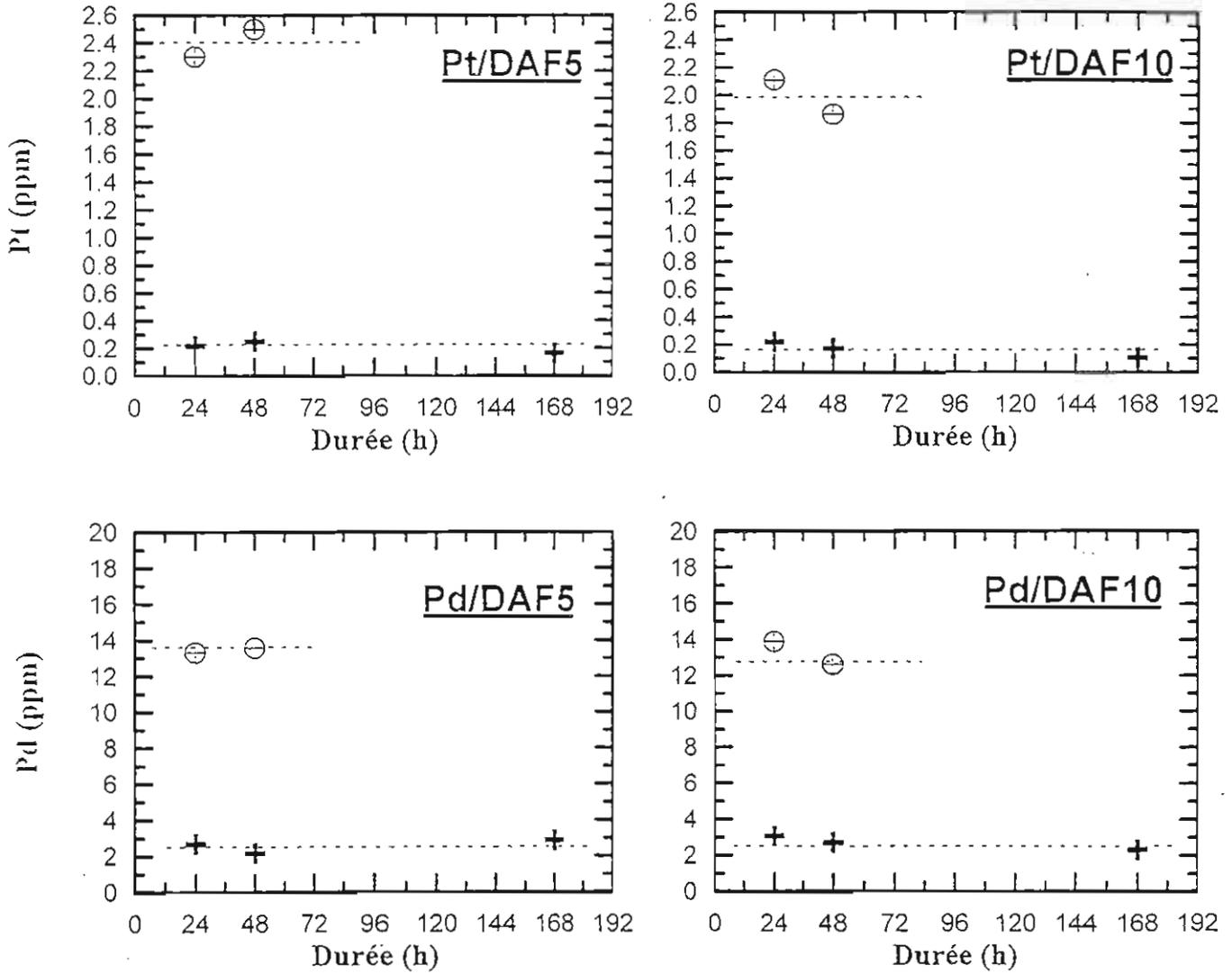


Fig.IV-11 : Cinétique d'atteinte de l'équilibre dans les expériences de solubilité de Pt et Pd dans les liquides diopside-anorthite-FeO à 1350°C et 1 atm

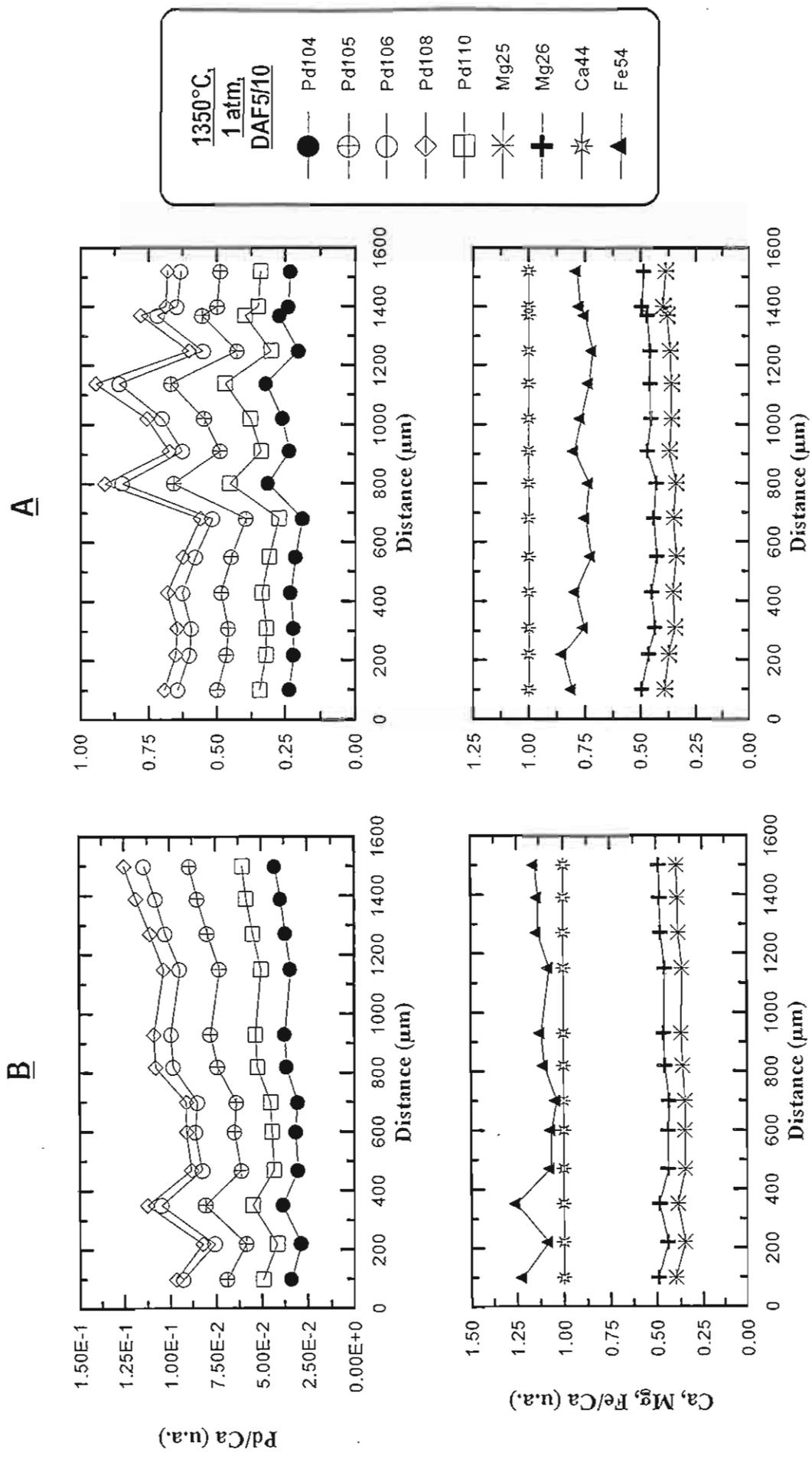


Fig. IV-12 : Profils de répartition par ablation laser des différents isotopes de Pd dans des verres de composition DAF5 (A) et DAF10 (B).

## II.3 Effet de la fugacité d'oxygène

La solubilité de Pt et de Pd dans le système DAF5 et DAF10 a été étudiée pour un intervalle de  $fO_2$  compris entre  $\log fO_2 = -4$  à  $-9$  (dans le cas de Pt) et entre  $\log fO_2 = -4$  et  $-7.5$  (dans le cas de Pd), à  $1350^\circ\text{C}$  et 1 atm. Les résultats obtenus pour Pt et Pd (Tableau IV-12, 13) sont représentés respectivement dans les figures IV-13 et IV-14. Les analyses de microsonde des verres silicatés et des fils de Pt et de Pd des expériences de solubilité sont présentées dans les tableaux IV-14, -15, -16, -17. Bien que dans la plupart des expériences de solubilité de Pt et de Pd, les teneurs nominales de FeO<sub>t</sub> des verres de départ n'ont pu être exactement reproduites dans les verres expérimentaux, il faut noter cependant que les écarts entre les valeurs nominales et celles mesurées ne sont pas significatives (Tableau IV-12, -13). Par conséquent nous considérerons que aussi bien pour DAF5 que pour DAF10, il n'y pas de changement majeur de la composition du bain silicaté dans les expériences de solubilité. Nous considérons en première analyse que les données de solubilité sont comparables entre elles, bien que réalisées à l'équilibre avec des alliages de compositions différentes. Ce point sera repris dans le chapitre V.

### a-Cas du platine :

Les courbes de solubilité de Pt dans les deux systèmes silicatés montrent la même tendance en fonction de la fugacité d'oxygène, soit une diminution des concentrations de Pt avec la diminution de  $fO_2$  aussi bien pour DAF5 que pour DAF10 (Fig. IV-13). Malgré quelques écarts au niveau des teneurs à  $\log fO_2 = -4$  (DAF5 : 3.40 ppm ; DAF10 : 2.82 ppm), de façon générale, les concentrations en Pt dans les verres DAF5 et DAF10 sont très voisines ce qui indique qu'elles ne dépendent pas de la concentration en fer du liquide silicaté dans la gamme 5-10% FeO<sub>t</sub>.

### b-Cas du palladium

Comme pour Pt, les courbes de solubilité de Pd dans DAF5 et DAF10 montrent aussi une diminution des concentrations avec la diminution de  $fO_2$  (Fig. IV-14). Cependant, l'évolution des solubilités de Pd diffère un peu plus de celle observée pour Pt dans les deux systèmes. En effet, pour  $\log fO_2 = -4$ , le Pd est présent en très fortes teneurs dans DAF5 (27.71 ppm) par rapport à DAF10 où la teneur en Pd ne dépasse pas 17.44 ppm. Ces résultats donnent des courbes de solubilité d'allures assez distinctes pour Pt et Pd, en particulier pour les conditions oxydantes. Pour des  $fO_2$  relativement réductrices ( $\log fO_2$  compris entre  $-6.5$  et  $7.5$ ), les courbes de solubilité sont pratiquement superposables ce qui indique, comme pour Pt, que la concentration en Pd est quasiment indépendante de la concentration en fer du liquide.

N°	EGP	-logfO2 (zircon)	Durée (h)		FeO dans le verre silicaté (% poids)		EGP (ppm)	XEGP (fraction molaire)
			Pré- saturation	Solubilité	Après expérience	Après expérience		
1	Pt	3.94	48	48	4.95	2.72	3.40	1.056E-06
2	Pt	4.50	48	24	5.41	4.07	2.30	7.152E-07
3	Pt	4.50	48	48	5.03	3.89	2.50	7.770E-07
4	Pt	5.00	48	48	4.90	9.10	1.10	3.411E-07
5	Pt	5.82	48	48	5.01	12.69	0.860	2.660E-07
6	Pt	6.00	48	48	5.47	18.15	0.723	2.245E-07
7	Pt	6.50	72	48	5.52	20.85	0.432	1.338E-07
8	Pt	7.51	72	24	4.84	28.12	0.216	6.698E-08
9	Pt	7.51	72	48	4.84	28.12	0.251	7.783E-08
10	Pt	7.51	72	168	4.74	28.40	0.163	5.089E-08
11	Pt	9.00	72	48	5.93	35.90	0.095	2.936E-08
12	Pt	9.00	72	48	5.93	35.90	0.108	3.338E-08
24	Pd	3.94	48	48	5.15	0.93	27.43	1.571E-05
25	Pd	4.50	48	24	5.57	2.2	13.31	7.575E-06
26	Pd	4.50	48	48	5.20	2.04	13.57	7.745E-06
27	Pd	5.00	48	48	4.72	4.83	10.80	6.173E-06
28	Pd	5.82	48	48	4.90	5.80	5.50	3.138E-06
29	Pd	6.00	48	48	5.18	6.92	5.29	3.023E-06
30	Pd	6.50	72	48	5.66	8.07	5.42	3.096E-06
31	Pd	7.51	72	24	5.82	17.2	2.67	1.529E-06
32	Pd	7.51	72	48	4.95	15.65	2.16	1.236E-06
33	Pd	7.51	72	168	5.45	15.01	2.87	1.638E-06

Tableau IV-12 : Résultats expérimentaux de Pt et Pd dans les liquides silicatés DAF5 (FeOt = 5.02 % poids) à 1350°C et 1 atm.

N°	EGP	-logfO2 (zircon)	Durée l'expérience (h)		FeO dans le verre silicaté (% poids)	Fe dans le fil (Cm %)	EGP (ppm)	XEGP (fraction molaire)
			Pré- saturation	Solubilité	en équilibre	Après expérience		
13	Pt	3.94	48	48	9.46	3.82	2.82	8.697E-07
14	Pt	4.50	48	24	9.76	5.80	2.11	6.510E-07
15	Pt	4.50	48	48	9.80	5.20	1.86	5.735E-07
16	Pt	5.00	48	48	9.99	11.94	1.37	4.220E-07
17	Pt	5.82	48	48	9.71	12.69	0.840	2.586E-07
18	Pt	6.00	48	48	10.23	17.91	0.512	1.561E-07
19	Pt	6.50	72	48	10.19	19.85	0.400	1.237E-07
20	Pt	7.51	72	24	9.96	27.42	0.220	6.770E-08
21	Pt	7.51	72	48	10.10	30.21	0.171	5.274E-08
22	Pt	7.51	72	168	9.91	28.51	0.106	3.262E-08
23	Pt	9.00	72	48	11.26	36.40	0.116	3.563E-08
34	Pd	3.94	48	48	9.28	1.09	17.23	9.763E-06
35	Pd	4.50	48	24	9.56	2.5	13.87	7.863E-06
36	Pd	4.50	48	48	9.65	2.9	12.60	7.149E-06
37	Pd	5.00	48	48	9.85	5.1	11.40	6.456E-06
38	Pd	5.82	48	48	10.05	5.66	7.55	4.285E-06
39	Pd	6.00	48	48	10.07	6.92	6.48	3.689E-06
40	Pd	6.50	72	48	9.77	9.90	5.57	3.162E-06
41	Pd	7.51	72	24	9.80	18.50	3.06	1.738E-06
42	Pd	7.51	72	48	9.97	16.63	2.70	1.523E-06
43	Pd	7.51	72	168	9.52	17.16	2.30	1.308E-06

**Tableau IV-13** : Résultats expérimentaux de Pt et Pd dans les liquides silicatés DAF10 (FeOt = 9.74 % poids) à 1350°C et 1 atm.

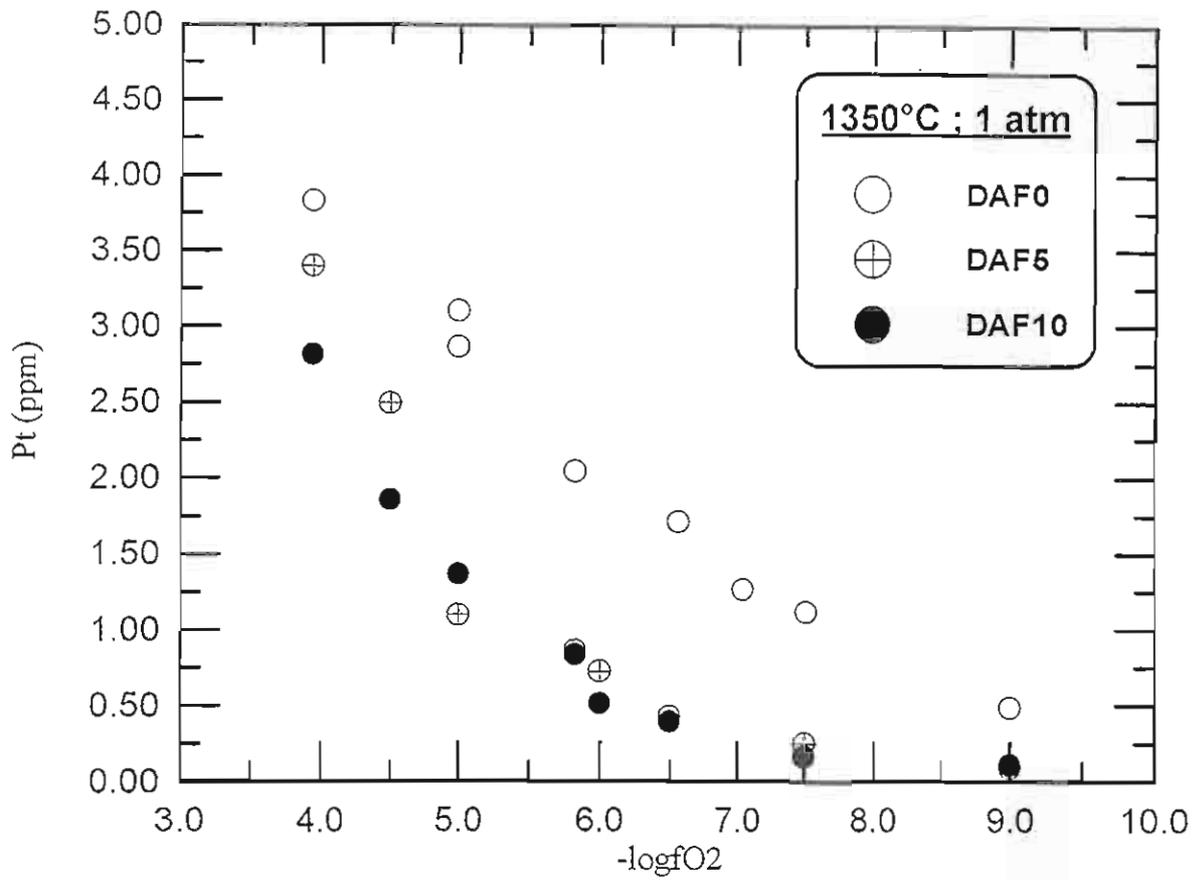


Fig. IV-13 : Solubilités de Pt dans les liquides DAF5 et DAF10 à 1350°C et 1 atm, comparées à celles dans DAF0

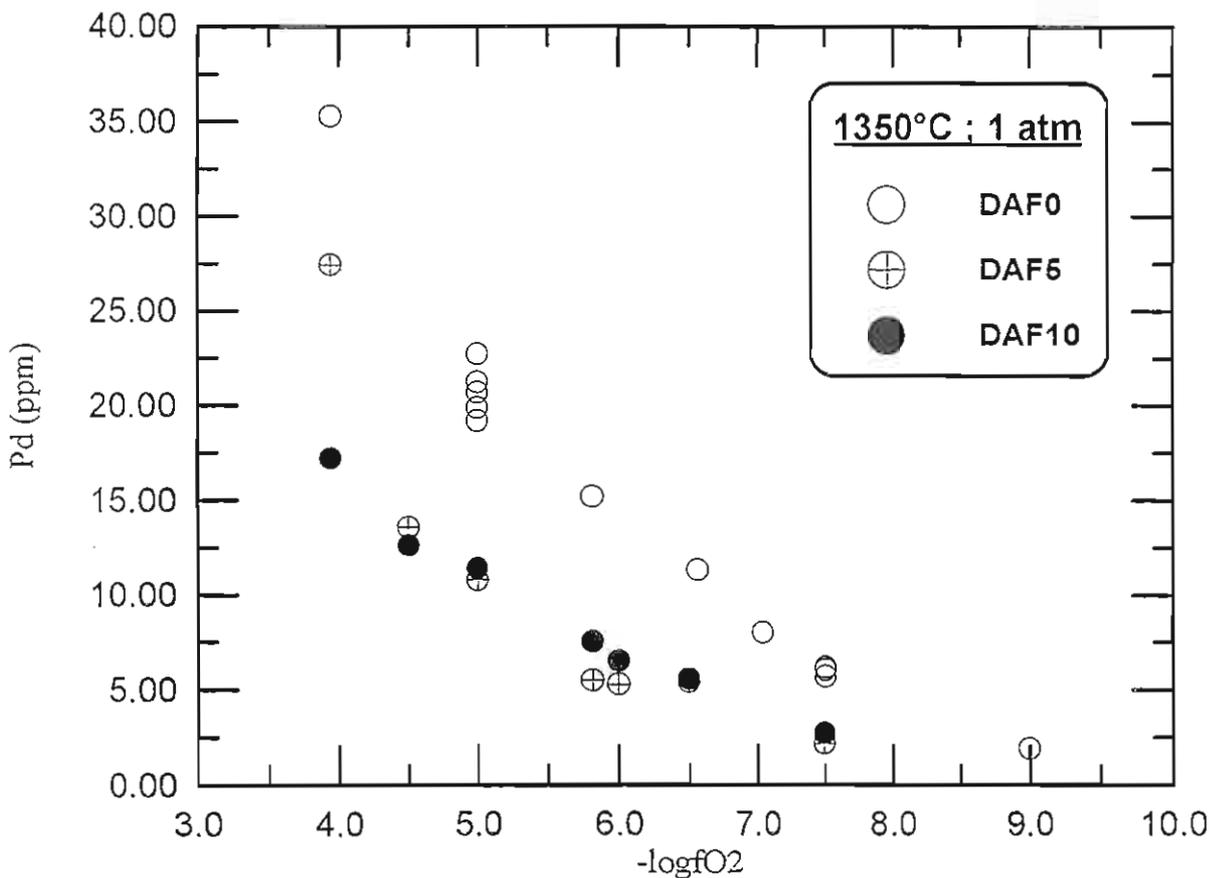


Fig IV-14 : Solubilités de Pd dans les liquides DAF5 et DAF10 à 1350°C et 1 atm, comparées à celles dans DAF0.

Il est primordial de souligner que les problèmes d'équilibration entre alliage métallique et liquide silicaté sont importants en présence de fer et influencent l'évolution de la solubilité des EGP. A titre d'exemple, nous avons reporté (Fig. VI-15) les résultats des analyses obtenus sur les verres de différentes étapes de présaturation (non équilibrés avec le fil Pd) qui montrent une évolution positive de la solubilité de Pd avec la diminution de  $fO_2$  pour les premières étapes, puis une inversion de la solubilité de Pd avec de fortes teneurs vers les  $fO_2$  oxydantes ( $\log fO_2 = -4.5$ ) et de faibles teneurs vers les  $fO_2$  réductrices ( $\log fO_2 = -7.5$ ).

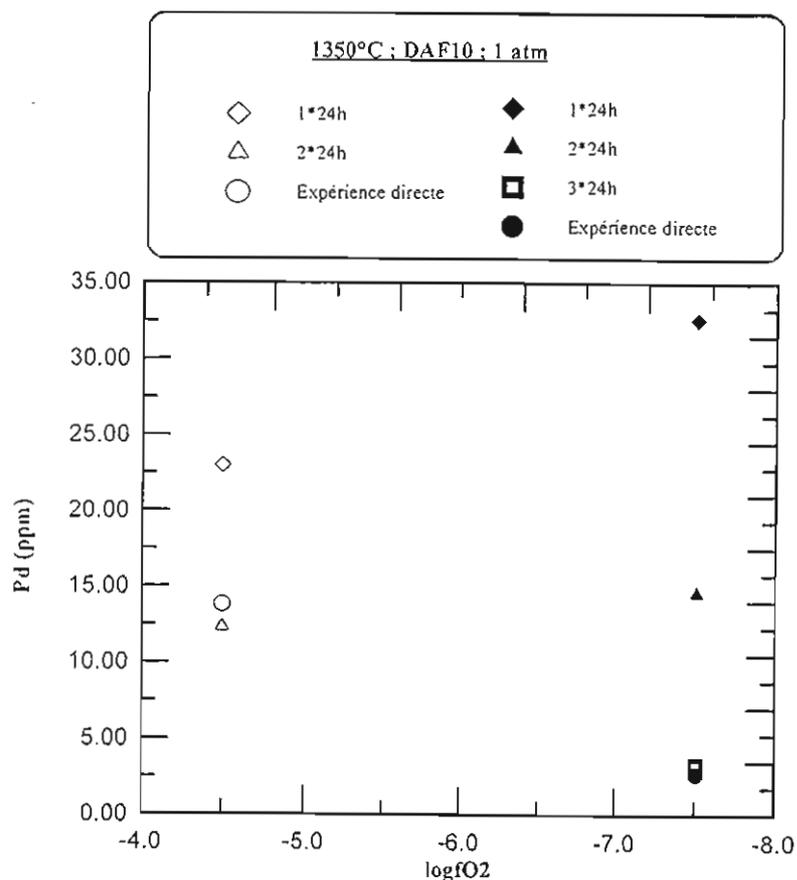


Fig. IV-15 : Solubilités obtenues dans les verres de différentes étapes de présaturation du fil Pd en fer.

N°	Composition de départ		1		2		3		4		5		6		7		9		10		12	
	m (6)	$\delta$	m (3)	$\delta$	m (6)	$\delta$	m (4)	$\delta$	m (3)	$\delta$	m (3)	$\delta$	m (8)	$\delta$	m (5)	$\delta$	m (5)	$\delta$	m (4)	$\delta$	m (5)	$\delta$
SiO <sub>2</sub>	47.10	0.41	46.66	0.18	47.02	0.46	47.46	0.43	46.61	0.20	47.74	0.13	46.88	0.44	46.29	0.17	46.76	0.29	46.22	0.71	46.34	0.24
FeO <sub>t</sub>	5.02	0.12	4.95	0.26	5.41	0.24	5.08	0.23	4.90	0.12	5.01	0.22	5.47	0.71	5.52	0.20	4.84	0.22	4.74	0.28	5.93	0.22
MgO	9.57	0.20	9.21	0.10	9.07	0.42	9.39	0.07	9.30	0.12	9.30	0.11	9.46	0.13	9.28	0.09	9.34	0.07	9.05	0.05	9.42	0.10
CaO	20.89	0.46	21.58	0.10	20.73	0.23	20.23	0.32	21.74	0.12	20.69	0.27	20.41	0.16	21.73	0.19	21.62	0.22	21.30	0.15	21.39	0.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.39	0.19	17.61	0.18	17.77	0.29	17.83	0.33	17.44	0.11	17.66	0.20	17.77	0.37	17.20	0.11	17.44	0.22	18.69	0.16	16.92	0.20
Total	98.50	0.80	99.75		98.31		97.46		99.39		97.74		98.33		99.83		99.07		101.74		100.49	
C <sub>w</sub> , Fe	0.00	---	0.79	0.10	1.20	0.15	1.15	0.09	3.29	0.09	4.00	0.11	5.97	0.23	7.01	0.12	10.07	0.17	10.20	0.41	13.82	0.31
C <sub>m</sub> , Pt	100.00	---	99.21	0.10	98.80	0.15	98.85	0.09	96.71	0.09	96.00	0.11	94.03	0.23	92.99	0.12	89.93	0.17	89.80	0.41	86.18	0.31
C <sub>w</sub> , Fe	0.00	---	2.72	0.34	4.07	0.49	3.89	0.39	10.62	0.28	12.69	0.32	18.15	0.62	20.85	0.32	28.12	0.39	28.40	0.90	35.90	0.61
C <sub>m</sub> , Pt	100.00	---	97.28	0.34	95.93	0.49	96.11	0.39	89.38	0.28	87.31	0.32	81.85	0.62	79.15	0.32	71.88	0.39	71.61	0.90	64.10	0.61

N° : numéro de l'expérience (voir Tableau IV-12)

FeO<sub>t</sub> : fer total

m (x) : moyenne de x analyses du même verre

$\delta$  : Ecart type

C<sub>w</sub> : concentration en % poids

C<sub>m</sub> : concentration en mol. %

**Tableau IV-14** : Composition des verres silicatés et fils "métal" après trempe-Expériences de solubilité de Pt dans les liquides DAF5 à 1350°C, 1 atm.

N°	Composition de départ	13		14		16		17		18		19		20		21		22		23			
		m (3)	$\delta$	m (2)	$\delta$	m (2)	$\delta$	m (2)	$\delta$	m (3)	$\delta$	m (4)	$\delta$	m (5)	$\delta$	m (2)	$\delta$	m (3)	$\delta$	m (3)	$\delta$	m (2)	$\delta$
SiO <sub>2</sub>	44.95	45.31	0.23	45.60	0.05	43.93	0.02	44.05	0.28	42.50	0.20	44.03	0.16	43.67	0.01	43.53	0.28	43.85	0.11	43.02	0.11	43.02	0.11
FeO <sub>t</sub>	9.74	9.46	0.17	9.76	0.24	9.99	0.26	9.71	0.49	10.23	0.28	10.19	0.15	9.96	0.14	10.10	0.21	9.91	0.20	11.26	0.22	11.26	0.22
MgO	9.21	8.93	0.18	9.19	0.01	9.22	0.10	9.03	0.12	11.16	0.13	8.44	0.14	8.94	0.17	9.32	0.05	9.13	0.11	9.23	0.13	9.23	0.13
CaO	19.65	20.07	0.12	18.94	0.18	20.41	0.21	21.07	0.40	19.89	0.13	20.76	0.21	21.07	0.22	20.21	0.03	20.92	0.03	20.49	0.14	20.49	0.14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.13	16.23	0.06	16.51	0.11	16.46	0.11	16.14	0.52	16.22	0.14	16.58	0.21	16.64	0.20	16.84	0.19	16.19	0.12	16.00	0.07	16.00	0.07
Total	98.52	99.49		97.96		98.75		98.93		99.37		100.08		98.87		97.91		100.76		100.76		100.76	
C <sub>w</sub> Fe	0.00	1.13	0.12	2.69	0.21	3.74	0.14	4.00	0.11	5.88	0.15	6.62	0.23	9.76	0.23	11.03	0.39	10.25	0.28	14.08	0.26	14.08	0.26
C <sub>m</sub> Pt	100.00	98.87	0.12	97.31	0.21	96.26	0.14	96.00	0.11	94.12	0.15	93.38	0.23	90.24	0.23	88.97	0.39	89.75	0.28	85.92	0.26	85.92	0.26
C <sub>w</sub> Fe	0.00	3.82	0.39	8.80	0.64	11.94	0.42	12.69	0.32	17.91	0.40	19.85	0.59	27.42	0.52	30.21	0.83	28.51	0.63	36.40	0.50	36.40	0.50
C <sub>m</sub> Pt	100.00	96.18	0.39	91.20	0.64	88.06	0.42	87.31	0.32	82.09	0.40	80.15	0.59	72.58	0.52	69.79	0.83	71.49	0.63	63.60	0.50	63.60	0.50

N° : numéro de l'expérience (voir Tableau IV-13)

FeO<sub>t</sub> : fer total

m (x) : moyenne de x analyses du même verre

$\delta$  : écart type

C<sub>w</sub> : concentration en % poids

C<sub>m</sub> : concentration en mol. %

**Tableau IV-15** : Composition des verres silicatés et fils "métal" après trempe-Expériences de solubilité de Pt dans les liquides DAF10 à 1350°C, 1 atm.

N°	Composition de départ	24		25		26		27		28		29		30		31		32		33		
		m (6)	δ	m (5)	δ	m (4)	δ	m (4)	δ	m (13)	δ	m (7)	δ	m (3)	δ	m (5)	δ	m (2)	δ	m (2)	δ	m (3)
SiO <sub>2</sub>	47.10	0.41	45.84	0.23	46.25	0.14	46.36	0.18	46.53	0.37	46.80	0.36	46.44	0.29	47.21	0.21	47.85	0.15	46.62	0.16	46.95	0.49
FeO <sub>t</sub>	5.02	0.12	5.15	0.67	5.57	0.10	5.20	0.05	4.72	0.26	4.90	0.14	5.18	0.36	5.66	0.04	5.82	0.03	4.95	0.10	5.45	0.69
MgO	9.57	0.20	9.22	0.22	9.41	0.08	9.37	0.08	9.13	0.04	9.41	0.37	9.05	0.14	9.13	0.22	8.91	0.17	8.90	0.06	9.47	0.08
CaO	20.89	0.46	21.50	0.48	21.66	0.14	21.44	0.09	21.92	0.20	21.36	0.10	21.74	0.11	20.53	0.34	19.67	0.03	21.81	0.13	20.47	0.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.39	0.19	18.28	0.93	17.11	0.08	17.63	0.37	17.71	0.36	17.53	0.25	17.58	0.25	17.47	0.06	17.75	0.07	17.71	0.07	17.65	0.48
Total	98.50	0.80	101.73		100.37		100.21		99.58		99.42		100.06		97.66		97.87		100.49		97.09	
C <sub>w</sub> Fe	0.00	---	0.49	0.19	1.10	0.27	1.08	0.13	2.60	0.10	3.13	0.20	3.76	0.08	4.41	0.13	9.56	0.21	8.87	0.14	8.49	0.26
C <sub>m</sub> Pd	100.00	---	99.51	0.19	98.90	0.27	98.92	0.13	97.40	0.10	96.87	0.20	96.24	0.08	95.59	0.13	90.44	0.21	91.13	0.14	91.51	0.26
C <sub>w</sub> Fe	0.00	---	0.93	0.35	2.20	0.46	2.04	0.24	4.83	0.19	5.80	0.35	6.92	0.14	8.07	0.22	17.20	0.34	15.65	0.23	15.01	0.42
C <sub>m</sub> Pd	100.00	---	99.07	0.35	97.80	0.46	97.96	0.24	95.17	0.19	94.20	0.35	93.08	0.14	91.93	0.22	82.80	0.34	84.35	0.23	84.99	0.42

N° : numéro de l'expérience (voir Tableau IV-12)

FeO<sub>t</sub> : fer total

m (x) : moyenne de x analyses du même verre

δ : écart type

C<sub>w</sub> : concentration en % poids

C<sub>m</sub> : concentration en mol. %

'Tableau IV-16 : Composition des verres silicatés et fils "métal" après trempe-Expériences de solubilité de Pd dans les liquides DAF5 à 1350°C, 1 atm.

N°	Composition de départ	34		35		36		37		38		39		40		41		42		43		
		m (6)	$\delta$	m (2)	$\delta$	m (7)	$\delta$	m (6)	$\delta$	m (3)	$\delta$	m (4)	$\delta$	m (4)	$\delta$	m (2)	$\delta$	m (3)	$\delta$	m (4)	$\delta$	m (7)
SiO <sub>2</sub>	44.95	0.38	44.10	0.06	44.05	0.27	44.40	0.20	44.03	0.12	43.25	0.17	44.22	0.26	44.09	0.08	43.74	0.11	43.52	1.23	44.03	0.20
FeO <sub>t</sub>	9.74	0.19	9.28	0.16	9.56	0.38	9.65	0.22	9.85	0.25	10.05	0.09	10.07	0.07	9.77	0.30	9.80	0.21	9.97	0.35	9.52	0.31
MgO	9.21	0.22	9.20	0.13	9.16	0.10	9.00	0.09	9.10	0.05	8.98	0.08	8.31	0.04	8.90	0.09	8.83	0.03	9.97	1.29	8.92	0.06
CaO	19.65	0.21	21.08	0.11	20.79	0.23	20.51	0.11	20.84	0.20	21.09	0.013	20.86	0.07	20.78	0.10	21.09	0.28	20.34	0.51	20.66	0.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.13	0.22	16.33	0.02	16.45	0.14	16.45	0.25	16.18	0.04	16.62	0.12	16.53	0.20	16.46	0.02	16.54	0.08	16.20	0.20	16.88	0.19
Total	98.52	0.90	100.41		99.62		100.21		100.58		99.27		100.05		100.16		99.05		99.89		99.79	
C <sub>w</sub> Fe	0.00	---	0.60	0.05	1.21	0.13	1.09	0.08	2.85	0.04	3.95	0.14	3.76	0.08	5.45	0.17	10.32	0.33	9.48	0.23	9.81	0.30
C <sub>m</sub> Pd	100.00	---	99.40	0.05	98.79	0.13	98.91	0.08	97.15	0.04	96.65	0.14	96.24	0.08	94.55	0.17	89.68	0.33	90.52	0.23	90.19	0.30
C <sub>w</sub> Fe	0.00	---	1.09	0.10	2.50	0.32	2.90	0.22	5.15	0.10	5.66	0.26	6.92	0.14	9.90	0.29	18.50	0.67	16.63	0.37	17.16	0.48
C <sub>m</sub> Pd	100.00	---	98.91	0.10	97.50	0.32	97.10	0.22	94.85	0.10	94.34	0.26	93.08	0.14	90.10	0.29	81.50	0.67	83.37	0.37	82.84	0.48

N° : numéro de l'expérience (voir Tableau IV-13)

FeO<sub>t</sub> : fer total

m (x) : moyenne de x analyses du même verre

$\delta$  : Ecart type

C<sub>w</sub> : concentration en % poids

C<sub>m</sub> : concentration en mol. %

Tableau IV-17 : Composition des verres silicatés et fils "métal" après trempe-Expériences de solubilité de Pd dans les liquides DAF10 à 1350°C, 1 atm.

### III. Effet de la fugacité de soufre sur la solubilité de Pt et Pd

L'effet du soufre sur la solubilité de Pt et de Pd a été déterminé à partir d'expériences réalisées à 1350°C, 1 atm sous fO2 et fS2 variables. Deux compositions de liquides silicatés ont été étudiées : DAF0 et DAF5 ce qui permet d'évaluer l'effet du soufre en fonction de la concentration en fer.

#### III.1 Problèmes spécifiques liés à la présence de soufre.

Un des problèmes rencontrés est celui de la formation de sulfures de Pd par réaction entre le mélange de gaz et le fil métallique. L'utilisation de fils métalliques de palladium pur a dû être abandonnée. En effet, du fait de la réaction de Pd avec S, il devient impossible de suspendre les échantillons et l'expérience devient irréalisable. Même pour des débits de SO2 très faibles, la réaction entre les deux éléments est très rapide, de plus facilitée par les hautes températures de nos expériences (1350°C) et conduit à la formation de liquides sulfurés PdS (Planche IV-1). Le diagramme de phases du système binaire Pd-S montre que le minimum de fusion est de 623°C (Fig. IV-16). La récupération de ces sulfures dans le récipient de trempe a permis leur analyse à la microsonde électronique. Il s'agit de compositions voisines de Pd3S. Ces sulfures montrent aussi des figures de trempe qui se manifestent par des structures dendritiques caractéristiques (Planche IV-1).

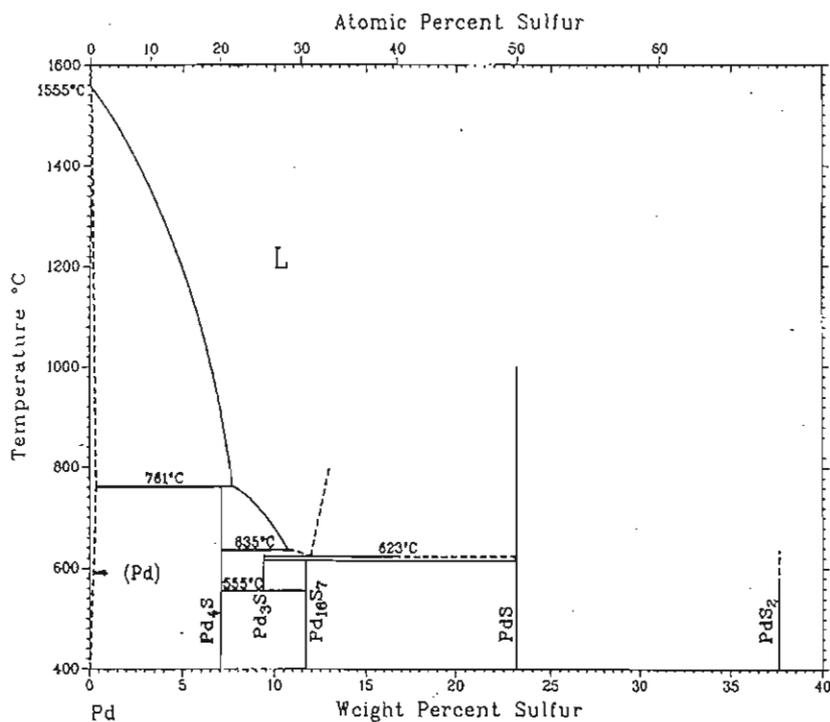


Fig. IV-16 : Diagrammes binaires PdS

Pour contourner cette difficulté expérimentale qui ne s'est pas rencontrée dans le cas des fils de platine, un fil de composition Pt90Pd10 de diamètre identique (0.2 mm) a été choisi comme métal "source" pour les expériences de solubilité de Pd en présence de soufre. Cependant, si des expériences ont pu être réalisées en conditions satisfaisantes avec ce fil pour des fS2 faibles, nous avons aussi constaté la formation de sulfures mixtes de Pt et Pd à fortes fS2 (Planches IV-2, -3, -4).

N°	logfS2	logfO2	Expérience de solubilité métal/liquide silicaté			
			Pt/DAF0	Pt90Pd10/DAF0	Pt/DAF5	Pt90Pd10/DAF5
1	-6.00	-5.77	réalisée	---	---	---
2	-4.52	-6.68	réalisée	---	---	---
3	-3.22	-7.75	réalisée	---	---	---
4	-3.17	-7.36	réalisée	réalisée	réalisée	réalisée
5	-3.14	-7.70	réalisée	réalisée	réalisée	---
6	-3.12	-6.69	réalisée	réalisée	réalisée	réalisée
7	-2.72	-7.75	réalisée	non réalisée	---	---
8	-2.42	-7.41	réalisée	réalisée	réalisée	non réalisée?
9	-2.21	-8.63	réalisée	non réalisée	---	---
10	-2.01	-6.69	réalisée	réalisée	réalisée	réalisée
11	-2.01	-7.16	réalisée	réalisée	réalisée	non réalisée

non réalisée ? : saturation du fil Pt90Pd10 très probablement non réalisée après l'étape (2) mais ce point n'a pu être confirmé car la réalisation de l'étape (3) est impossible ( problème d'interaction entre le soufre et l'alliage PtPdFe).

**Tableau IV-18** : Récapitulatif des expériences réalisées pour les mesures de solubilité de Pt et Pd sous fO2 et fS2 contrôlées.

Pour les expériences de solubilité de Pt et de Pd dans les liquides silicatés DAF5, la procédure de présaturation des fils métalliques "source" décrite au paragraphe II.1.2 a été utilisée. Les différentes étapes de présaturation (de durée de 24h) ont été réalisées pour des fO2 et fS2 données. Une fois la saturation en fer du fil métallique atteinte, les fils ainsi préparés ont été utilisés dans des expériences de solubilité réalisées dans les mêmes conditions de fO2 et fS2.

Pour le fil métallique de composition Pt90Pd10, un problème lié à l'introduction du fer a été rencontré dans certaines conditions de fO2 et fS2 (Tableau IV-18). En effet, l'introduction du fer dans l'alliage PtPd favorise la formation de sulfures aux dépens du métal (Planche IV-5, -6, -7) et entraîne la rupture du fil métallique de suspension. Le nombre d'expérience réalisé pour Pd en présence de soufre dans le système contenant du fer est très limité (Tableau IV-18). En revanche, pour le fil Pt, les différentes étapes de présaturation se sont déroulées sans difficultés particulières, et nous avons pu obtenir des données de solubilité en présence de soufre dans le système contenant du fer (Tableau IV-18).

### III. 2 Etude cinétique

Des expériences ont été réalisées à différentes durées pour tester l'équilibre entre le métal source et le verre silicaté sous l'effet du mélange de gaz CO-CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>. Ces expériences concernent les liquides silicatés DAF0. Les différents tests montrent que l'approche de l'équilibre s'effectue à partir de 24h (Fig. IV-17). Cependant et au vu des difficultés expérimentales rencontrées en présence de soufre (voir Chapitre III), une durée de 48h a été choisie pour la plupart des expériences directes. Pour les expériences à fortes fS<sub>2</sub>, des durées inférieures (24h et 36h) ont été considérées (Tableau IV-19, -20) dans le souci de minimiser au maximum le dépôt de soufre dans le four (voir Chapitre III). Aucune étude cinétique systématique n'a été réalisée en présence de soufre pour les compositions ferrifères (DAF5). Cependant, les études cinétiques réalisées dans le système sans soufre montrent que les vitesses d'atteinte de l'équilibre ne sont pas fondamentalement différentes dans les systèmes DAF0 et DAF5 à 1350°C (Fig. IV-1, -11), ce qui suggère que les données obtenues en présence de soufre sur DAF0 s'appliquent également au cas des compositions DAF5.

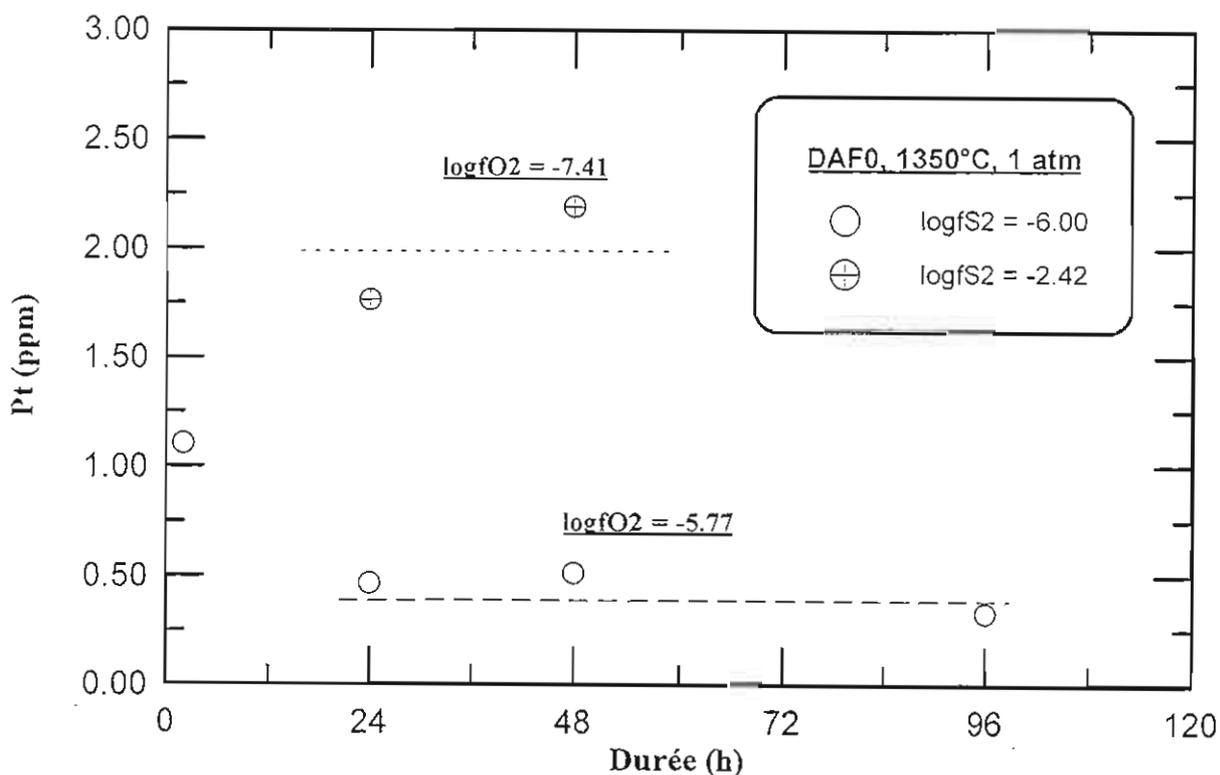
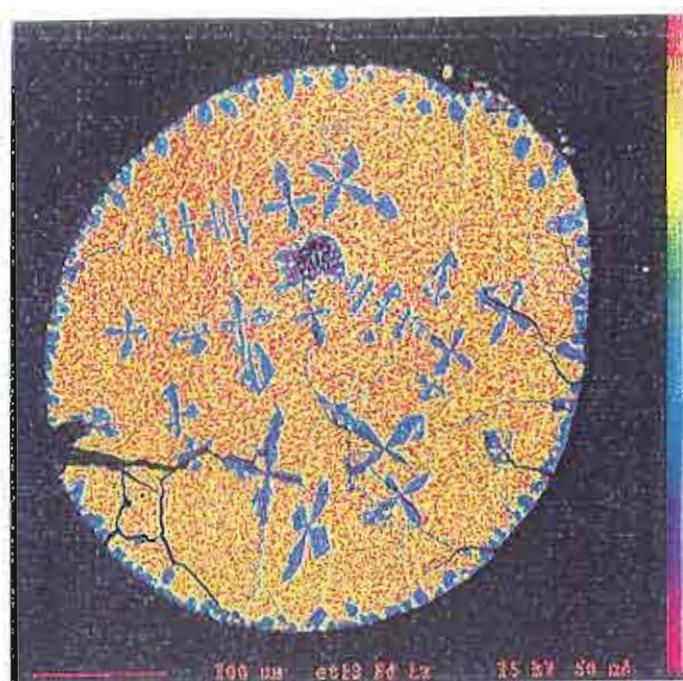


Fig. IV-17 : Cinétique d'atteinte de l'équilibre dans les expériences de solubilité de Pt dans les liquides de composition DAF0 à 1350°C, 1 atm

Pd



S

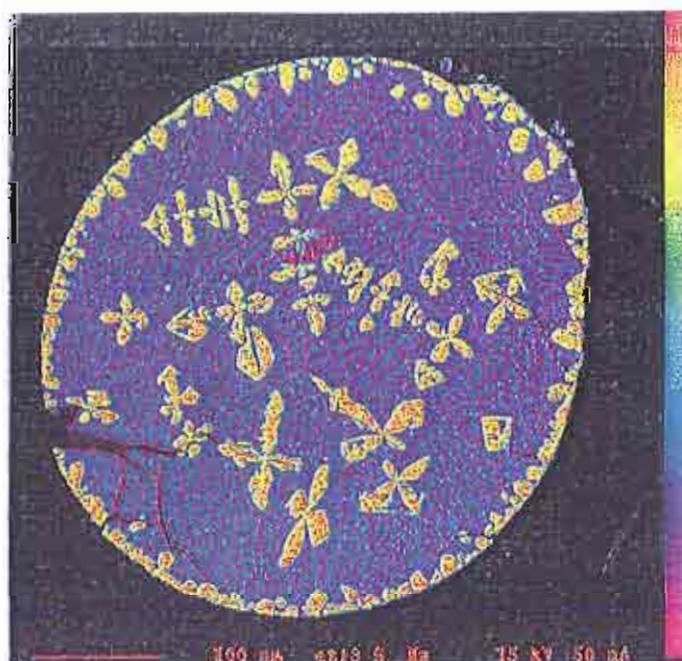
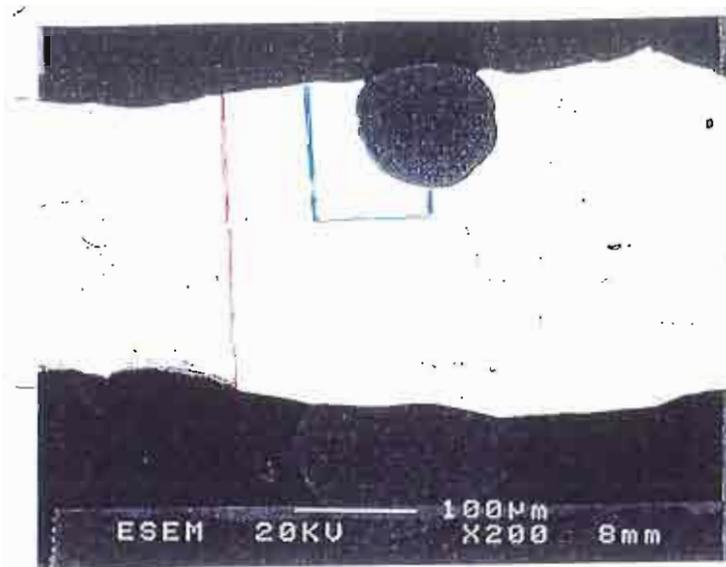
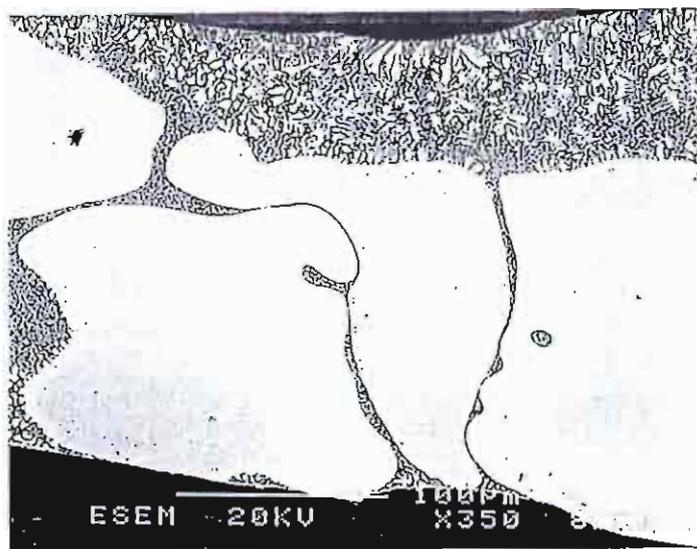


Planche IV-1 : Cartes de répartition de Pd et de S dans les sulfures de Pd ( $Pd_{75}S_{25}$ ) issus de l'interaction entre le fil métallique Pd et le mélange gazeux contenant du soufre.

[A]



[B]



[C]

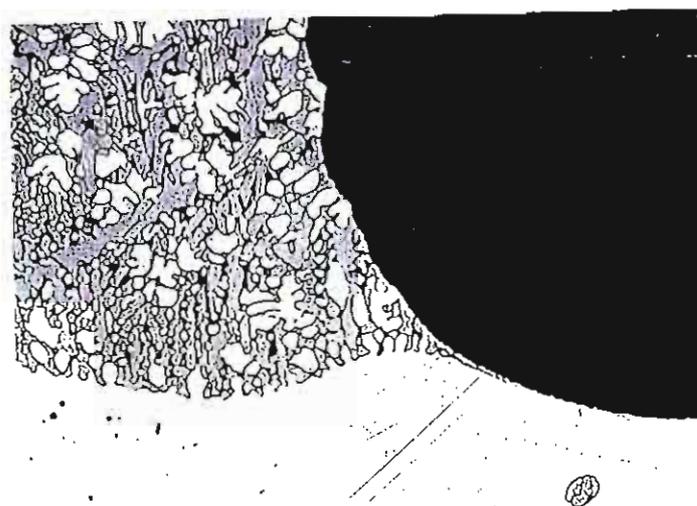
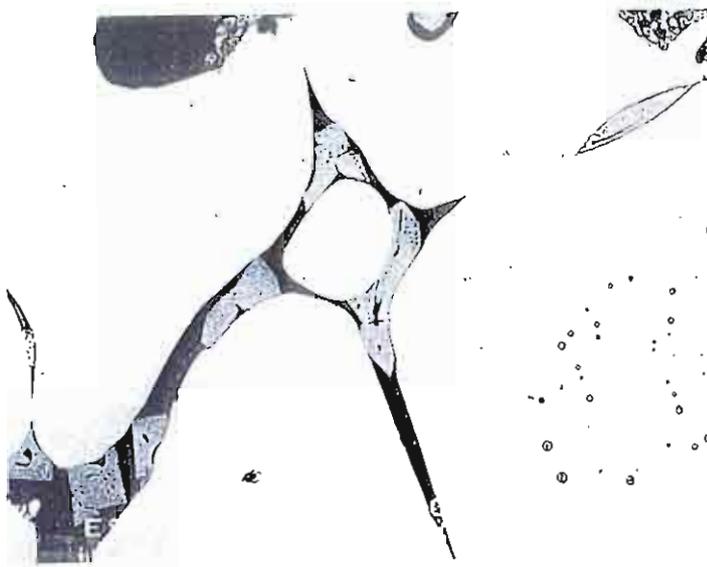
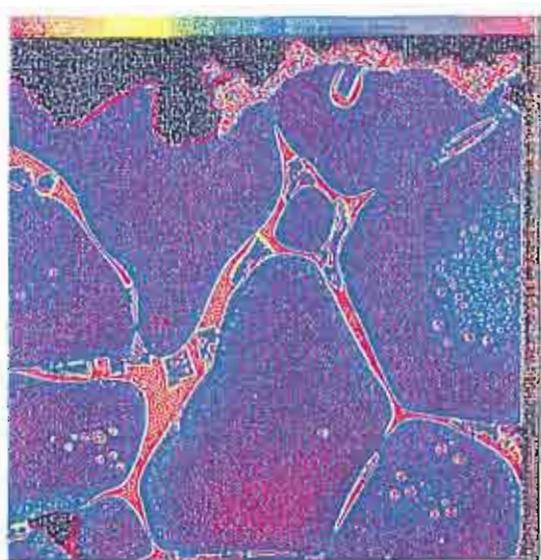


Planche IV-2 : Exemple de réaction entre le fil métallique de composition  $Pt_{90}Pd_{10}$  et le mélange gazeux contenant du soufre. La composition des sulfures est détaillée Planche IV-3.  
[A] Aperçu général de la texture. [B] et [C] Agrandissements

[A]



[B]



[C]

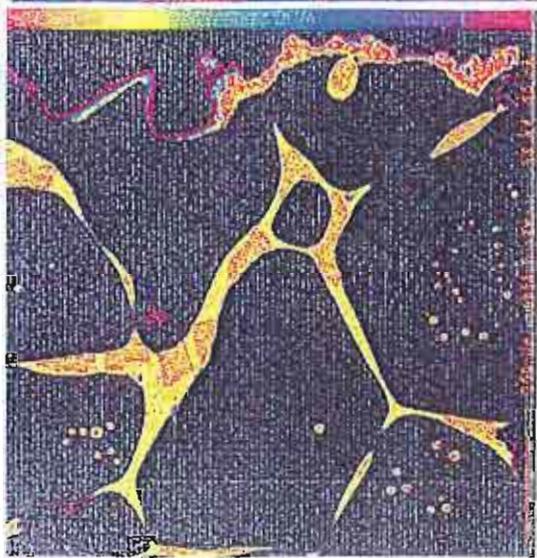
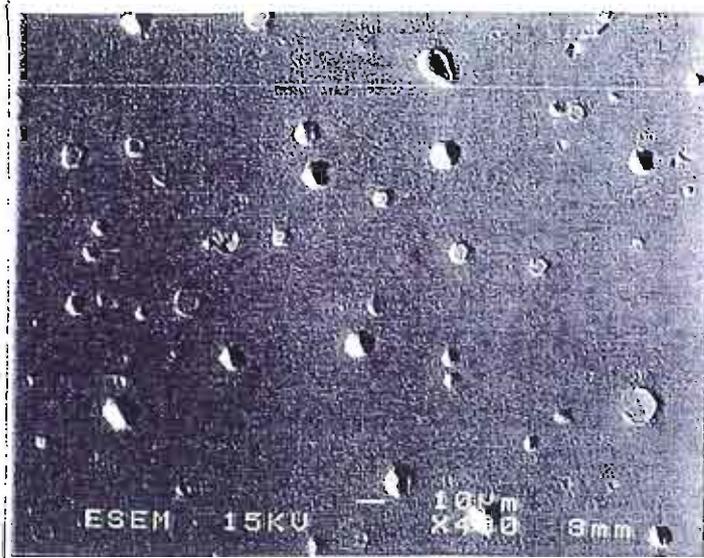
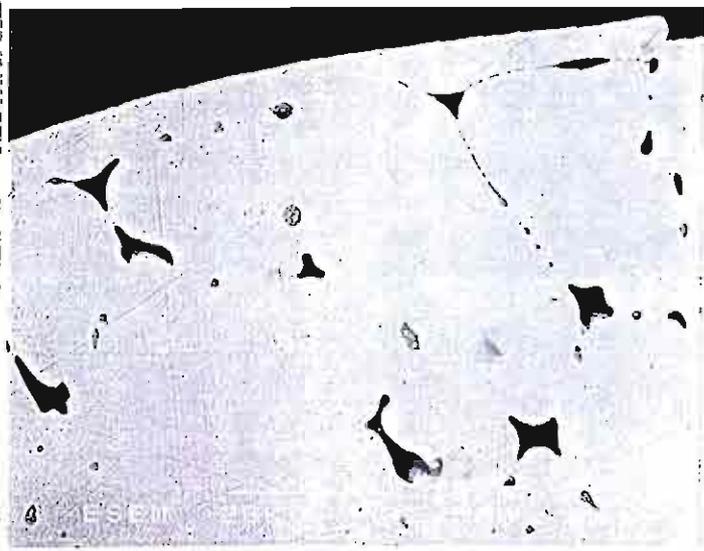


Planche IV-3 : Fil métallique  $Pt_{90}Pd_{10}$  avec des sulfures interstitiels formés par réaction avec le mélange gazeux  $CO-CO_2-SO_2$ .

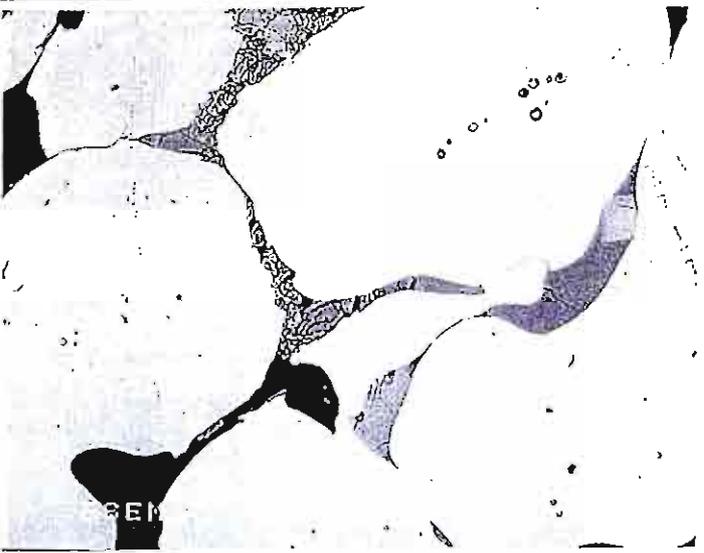
[A] Aperçu de la texture. [B] et [C] Images de répartition de Pd et S



[A]  $\log fS_2 = -3.17$  :  
Apparition de trous  
dans le fil métallique  
après trempe. Les  
analyses ne montrent  
pas la présence de  
soufre.



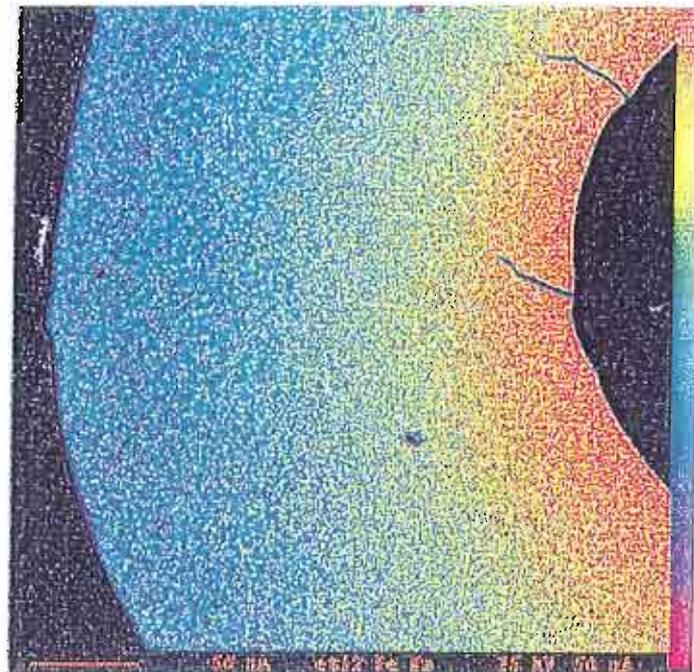
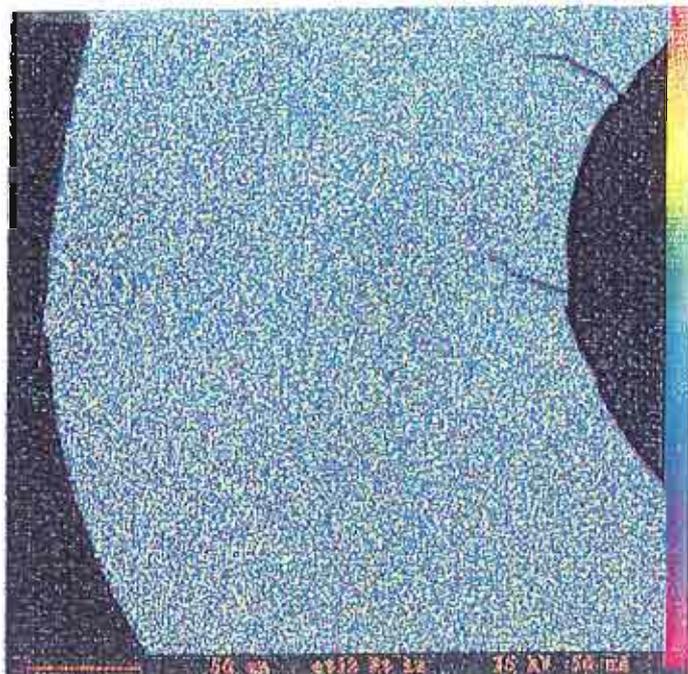
[B]  $\log fS_2 = -2.72$  :  
Apparition de phases  
sulfurées et de bulles  
dans le fil métallique  
(N° 7, Tableau IV-18).  
Les analyses montrent  
la présence de sulfures  
 $Pd_7S_5S_{25}$  (Planche IV-  
3).



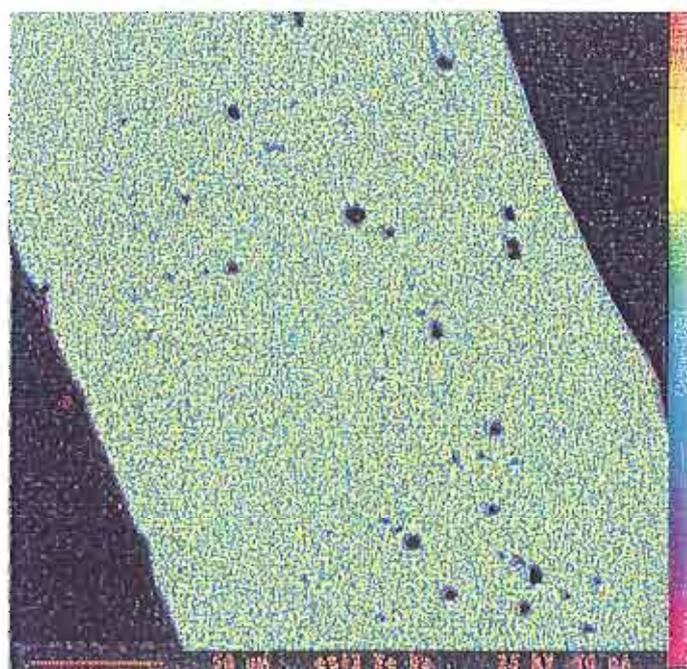
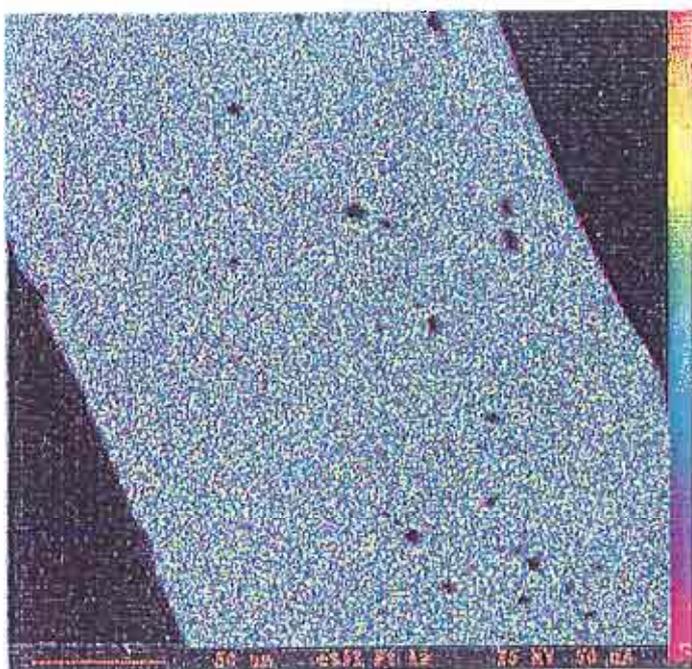
[C]  $\log fS_2 = -2.21$  : Fil  
métallique (N° 9,  
Tableau IV-18), riche  
en sulfures interstitiels  
 $Pd_7S_5S_{25}$  et  $PtPdS$   
(Planche IV-3).

Planche IV-4 : Différents stades d'interaction entre le fil métallique  $Pt_{90}Pd_{10}$  et le mélange gazeux contenant du soufre. [A], [B], [C] différentes textures obtenues à  $\log fS_2$  croissant.

[ A ]



[ B ]



[A] : Fil métallique "source" Pt

[B] : Fil métallique "source" Pt<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub>

Planche IV-5 : Cartes de répartition de Pt et Fe dans les fils métalliques Pt [A] et Pt<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub> [B] après une étape de présaturation en fer. On note l'apparition systématique de "trous" au niveau du fil métallique Pt<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub> (N°4 et 6, Tableau IV-18 ; voir Planche IV-4).

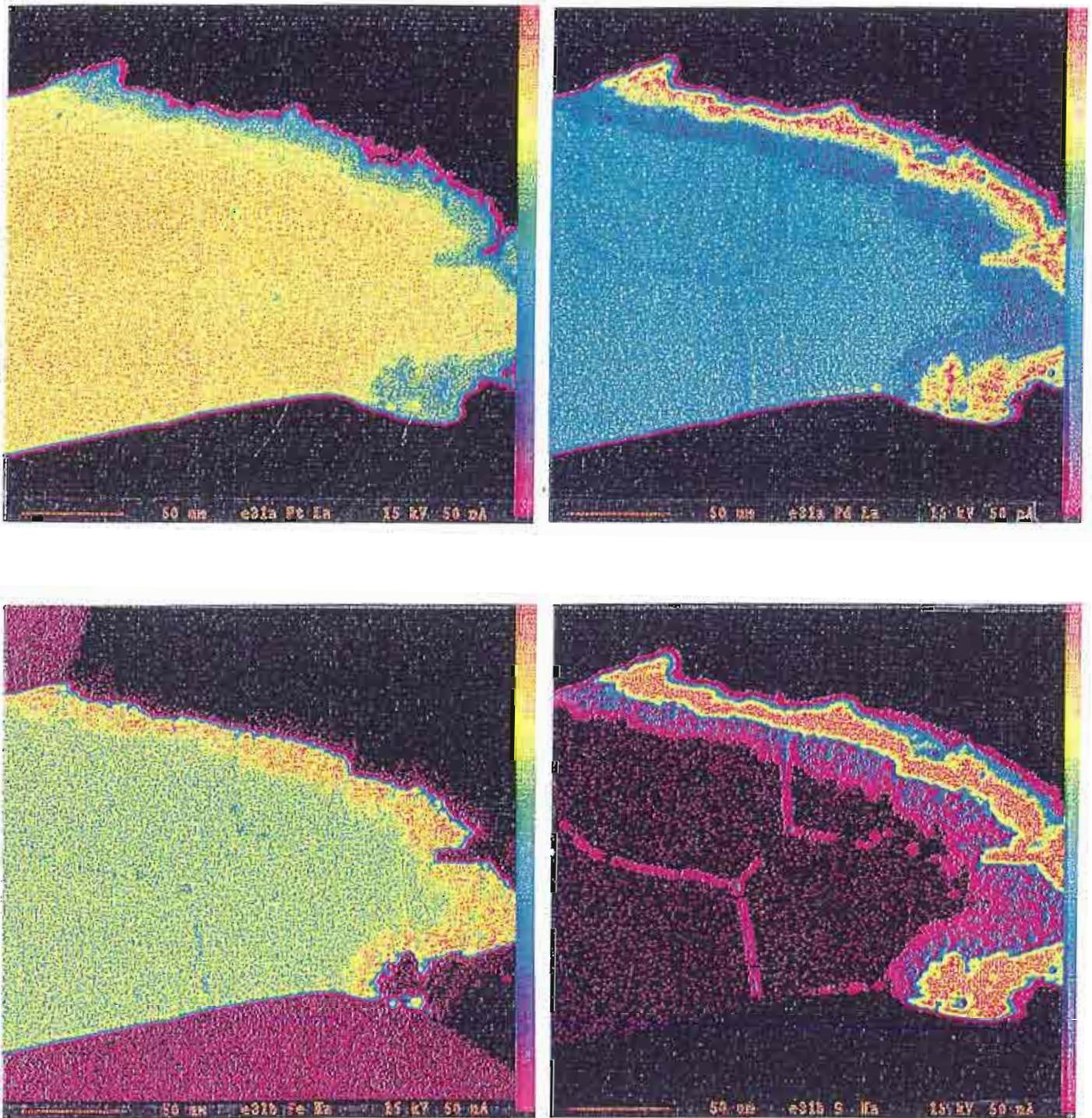
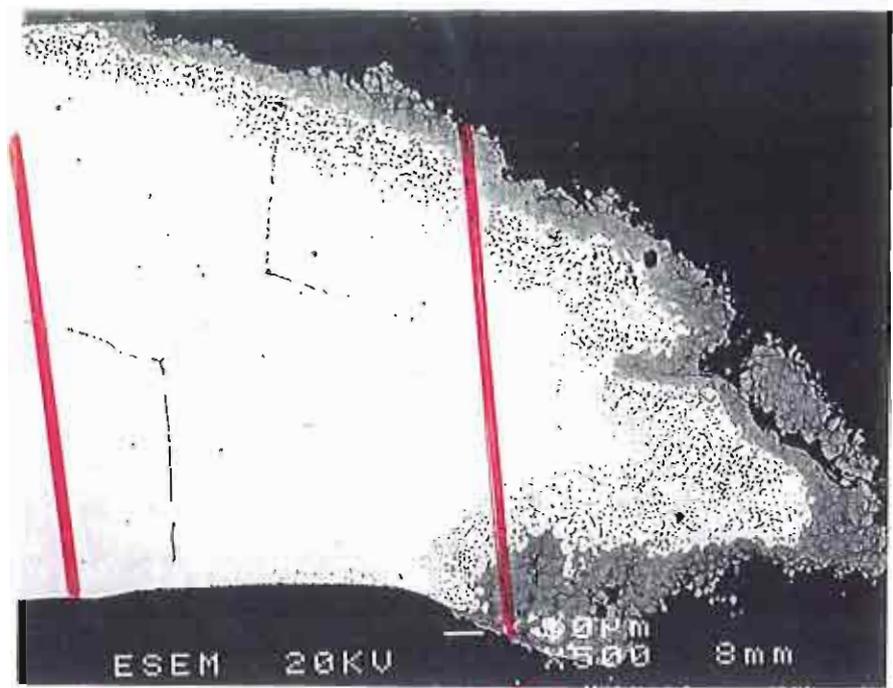
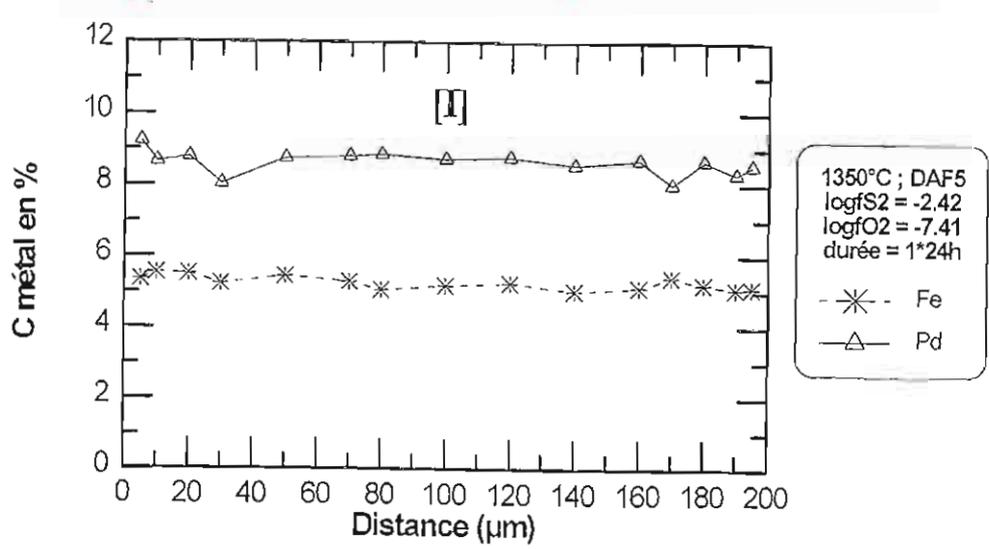


Planche IV-6 : Cartes de répartition de Pt, Pd, Fe et S dans le fil métallique Pt<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub> après deux étapes de présaturation en fer (N°8, Tableau IV-18). La présence du fer accélère l'interaction entre le soufre et le fil métallique Pt<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub>.

[ A ]



[ B ]



[ C ]

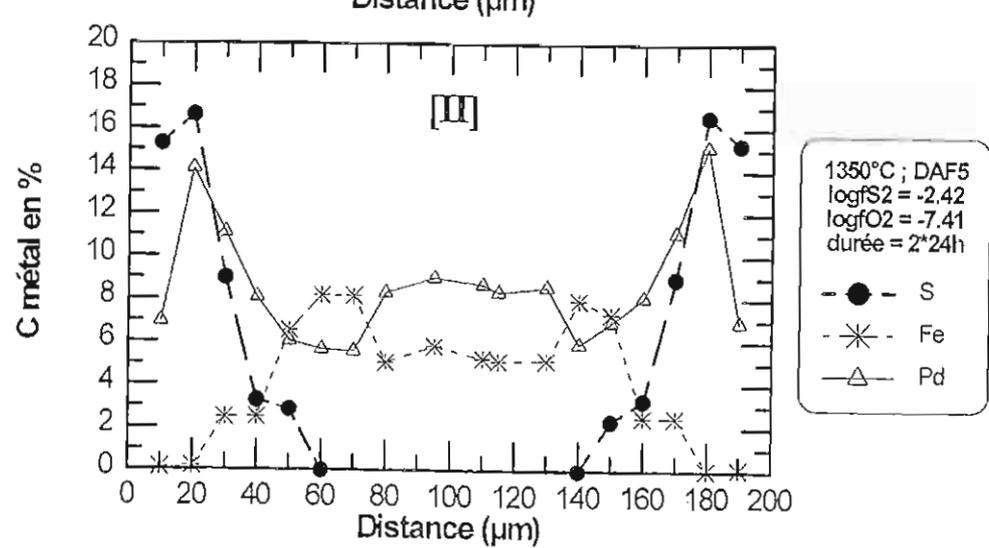


Planche IV-7 : Détail des compositions obtenues par réaction entre le fil métallique Pt<sub>90</sub>Pd<sub>10</sub> présaturé en fer (planche IV-6, N°8, Tableau IV-18) et le soufre du mélange gazeux [A] aperçu général. [B] et [C] résultats analytiques le long des traversées I et II.

### III.3 Analyses du soufre par microsonde électronique dans les verres silicatés.

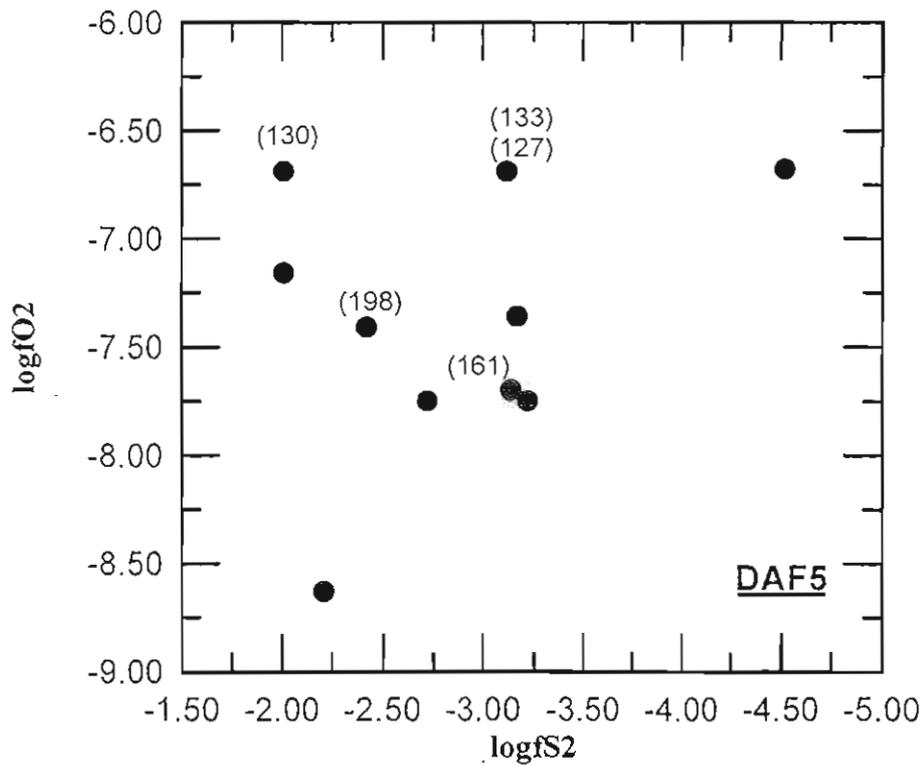
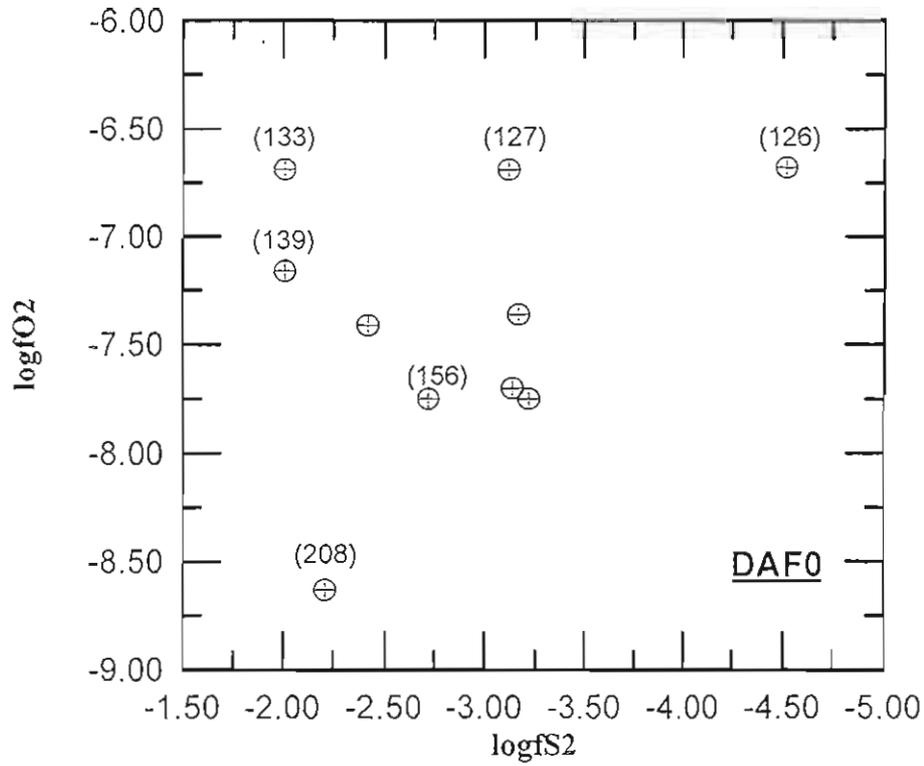
Quelques analyses test ont été effectuées afin de déterminer la concentration en soufre dissout dans les verres expérimentaux préparés à partir des compositions DAF0 et DAF5.

#### III.3.1 Procédure analytique

L'analyse du soufre à la microsonde électronique a été réalisée dans les conditions analytiques suivantes : tension d'accélération 15kv, courant échantillon 50nA, taille du spot 10 $\mu$ m et temps de comptage 60s (Clemente, 1998). Les standards utilisés sont trois verres synthétiques de teneur en soufre : 750, 1400 et 1900 ppm ( $\pm$  100 ppm). Le comptage s'effectue simultanément sur trois spectromètres et les concentrations sont calculées à partir de la courbe de calibration construite pour les standards. Dans nos conditions analytiques, le seuil de détection de S est de l'ordre de 50 ppm. Nous n'avons pas cherché à estimer la proportion des espèces sulfurées et sulfatées dans les verres étudiés.

#### III.3.2 Résultats analytiques

Les analyses sont représentées dans les tableaux IV-21, -24 et -25. Les teneurs en soufre sont homogènes dans les verres étudiés et dépendent à la fois de  $fO_2$ ,  $fS_2$  et de la composition du liquide silicaté (DAF0 et DAF5). Pour une  $fS_2$  donnée, les concentrations en soufre diminuent avec la  $fO_2$  pour les deux compositions étudiées (Fig. IV-18). Par contre, l'effet de la  $fS_2$  est variable selon la  $fO_2$ . Pour les  $fO_2$  oxydantes, l'augmentation de la concentration en soufre est pratiquement indécélable avec l'augmentation de la  $fS_2$ . Elle devient plus marquée pour les  $fO_2$  intermédiaires à réductrices. Dans ces dernières conditions de  $fO_2$ , on peut mettre en évidence une augmentation des concentrations en soufre dans les verres DAF5 par rapport aux verres DAF0 (Fig. IV-17). Pour un ensemble  $fS_2$ - $fO_2$ -composition donné, un bon accord est constaté entre les concentrations en soufre de verres expérimentaux différents, ce qui montre que les analyses sont reproductibles et ce qui suggère une bonne approche des concentrations en soufre d'équilibre dans les verres étudiés. Les teneurs en soufre mesurées dans nos verres expérimentaux sont en accord avec les données à 1 atm de la littérature, bien que la comparaison directe ne soit pas possible : les données disponibles dans la littérature ont en effet été réalisées soit à des températures différentes (1200 °C, Haughton et al. 1974), soit pour des compositions de liquides silicatés plus riches en fer (17 w%FeO<sub>t</sub>, Buchanan et al. 1983) que dans cette étude. Cependant, les concentrations mesurées dans nos verres expérimentaux s'approchent à  $\pm$  100ppm de celles que l'on peut déduire des études expérimentales précédentes. Ceci constitue une indication supplémentaire de l'approche de l'équilibre chimique dans nos expériences réalisées en présence de soufre.



**Fig. IV-18 :** Comparaison des concentrations en soufre dans les verres DAF0 par rapport aux verres DAF5 pour différentes fO<sub>2</sub> et fS<sub>2</sub>. Les valeurs représentent les teneurs en soufre dans les verres (Tableaux IV-21, -22, -25 et -26)

Aucune phase sulfurée n'a été rencontrée dans les verres silicatés analysés à la microsonde électronique ce qui indique que, dans nos conditions expérimentales, la saturation du liquide silicate avec un liquide sulfuré n'est pas atteinte.

La composition en éléments majeurs des verres dans les expériences de mesures de solubilité en présence de soufre (Tableaux IV-21, -24 et -25) se caractérisent par la présence de petites fluctuations par rapport à la composition du verre de départ. Toutefois, l'accord reste raisonnable. Les concentrations en FeO<sub>t</sub> sont constantes d'un verre expérimental à l'autre mais toutefois inférieures d'environ 0.5% à la teneur en fer du verre initial. Il est possible qu'un phénomène de perte de fer intervienne au cours de nos expériences réalisées en présence de soufre. Cependant, ce processus, s'il existe, doit être d'importance limitée.

### III.4 Résultats expérimentaux

Les résultats des analyses de mesures de solubilité de Pt et de Pd dans DAF0 et DAF5 sont présentés dans les tableaux IV-19, -20, -22 et -23.

#### III.4.1 Solubilité de Pt et Pd dans les liquides diopside-anorthite à 1350°C, 1 atm

##### III.4.1.1 Résultats expérimentaux.

###### a-Cas du platine :

Les résultats obtenus pour Pt (Tableau IV-19) sont représentés dans les figures IV-19, -20. Pour une  $f_{O_2}$  donnée, la solubilité de Pt augmente avec la  $f_{S_2}$ . Cette augmentation semble être de nature exponentielle pour  $\log f_{S_2} > -2.5$ , l'augmentation des concentrations en platine atteignant dans cette région plusieurs centaines de %. La variation de la solubilité de Pt avec la  $f_{O_2}$  est fonction de la  $f_{S_2}$  imposée : pour  $\log f_{S_2} < -3$ , les concentrations en platine varient peu voire même décroissent avec la  $f_{O_2}$  (pour  $\log f_{S_2} = -3.14$  et  $\log f_{O_2} = -6.69$ , Pt = 1.79ppm, alors que pour  $\log f_{O_2} = -7.70$ , Pt = 1.76ppm, Fig. IV-19). En revanche, pour  $\log f_{S_2} > -3$ , les concentrations en platine augmentent avec la diminution de la  $f_{O_2}$  (pour  $\log f_{S_2} = -2.01$  et  $\log f_{O_2} = -6.69$ , Pt = 2.1ppm, alors que pour  $\log f_{O_2} = -7.16$ , Pt = 3.01ppm). Rappelons que dans le système DAF0 en absence de soufre, la solubilité de Pt décroît toujours avec la diminution de la  $f_{O_2}$  (Fig. IV-3).

###### b-Cas du palladium :

Il est important de remarquer que les résultats obtenus pour Pd concernent des expériences réalisées avec des alliages Pt-Pd de fraction molaire  $X_{Pd} \ll 1$ . Néanmoins, la composition de l'alliage métallique reste constante pendant les expériences ce qui indique que les concentrations

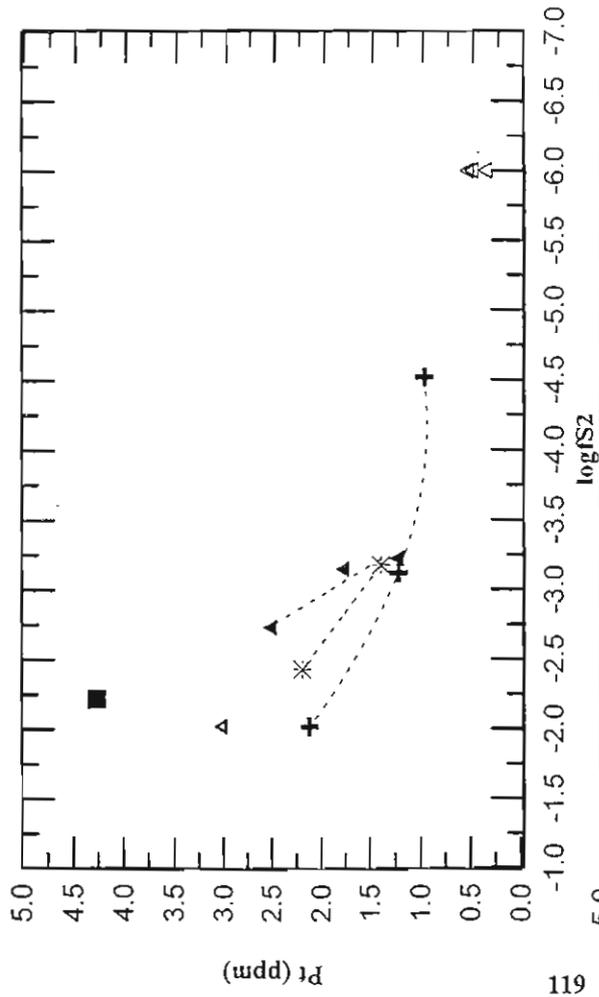
mesurées sont comparables entre elles. Les données montrent la même tendance observée pour le Pt, soit une augmentation des concentrations en Pd avec l'augmentation de fS2 et la diminution de fO2 (fig. IV-21, -22). En effet, pour une fO2 donnée (soit par exemple logfO2 = -7.4), la solubilité de Pd augmente avec la fS2 (pour logfS2 = -3.17, Pd = 1.73ppm alors que pour logfS2 = -2.42, Pd = 2.96ppm). La variation de la solubilité de Pd avec la fO2 est aussi fonction de la fS2 imposée, de même que pour Pt (pour logfS2 = -2.01 et logfO2 = -6.69 Pd = 1.07ppm alors que pour logfO2 = -7.16 Pd = -6.75ppm). Rappelons que dans le système DAF0 en absence de soufre, la solubilité de Pd décroît toujours avec la diminution de la fO2 (Fig. IV-4).

n°	logfS2 (corrigée)	logfO2 (mesurée)	Durée (heures)	Pt (ppm)	XPt (fraction molaire)
1	-6.00	-5.77	2	1.105	3.3916E-07
2	-6.00	-5.77	24	0.467	1.4351E-07
3	-6.00	-5.77	48	0.512	1.578E-07
4	-6.00	-5.77	96	0.329	1.0099E-07
5	-4.52	-6.68	48	0.961	2.9469E-07
6	-3.12	-6.69	48	1.793	5.4914E-07
7	-3.12	-6.69	48	1.221	3.7346E-07
8	-2.01	-6.69	48	2.119	6.5042E-07
9	-3.17	-7.36	48	1.388	4.2654E-07
10	-2.42	-7.41	24	1.763	5.4394E-07
11	-2.42	-7.41	48	2.19	6.7176E-07
12	-2.01	-7.16	48	3.009	9.2019E-07
13	-3.14	-7.70	48	1.762	5.3945E-07
14	-3.22	-7.75	48	1.212	3.7146E-07
15	-2.72	-7.75	36	2.496	7.6689E-07
16	-2.21	-8.63	24	4.27	1.3098E-06

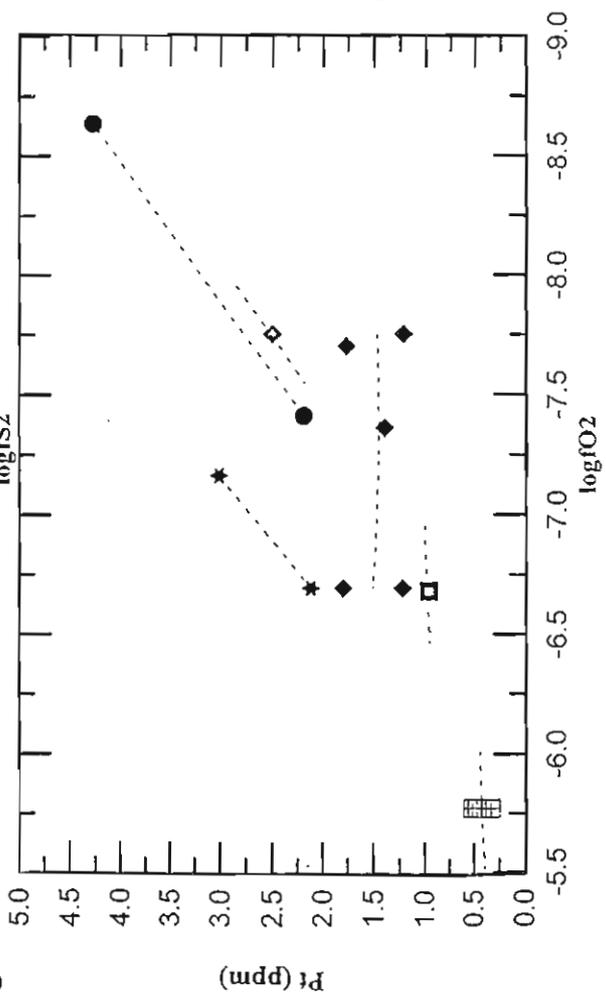
Tableau IV-19 : Résultats expérimentaux de Pt pour le système DAF0 à 1350°C, 1 atm.

n°	logfS2 (corrigée)	logfO2 (mesurée)	Durée (heures)	Solubilité des EGP			
				Pt (ppm)	X Pt	Pd (ppm)	X Pd
1	-3.12	-6.69	48	0.467	1.440E-07	1.075	6.066E-07
2	-3.12	-6.69	48	0.376	1.154E-07	1.034	5.806E-07
3	-2.01	-6.69	48	0.962	2.955E-07	1.577	8.863E-07
4	-3.17	-7.36	48	1.457	4.453E-07	1.729	9.668E-07
5	-2.42	-7.41	48	1.675	5.130E-07	2.955	1.656E-06
6	-2.01	-7.16	48	2.812	8.573E-07	6.755	3.768E-06
7	-3.14	-7.70	48	1.904	5.826E-07	2.572	1.440E-06

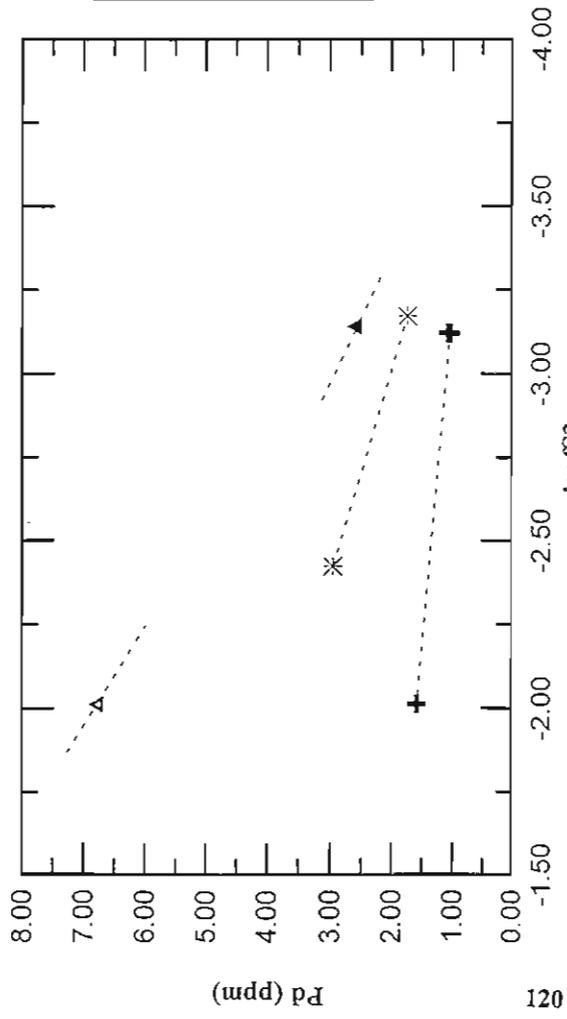
Tableau IV-20 : Résultats expérimentaux de Pt et Pd pour le système DAF0 à 1350°C, 1 atm.



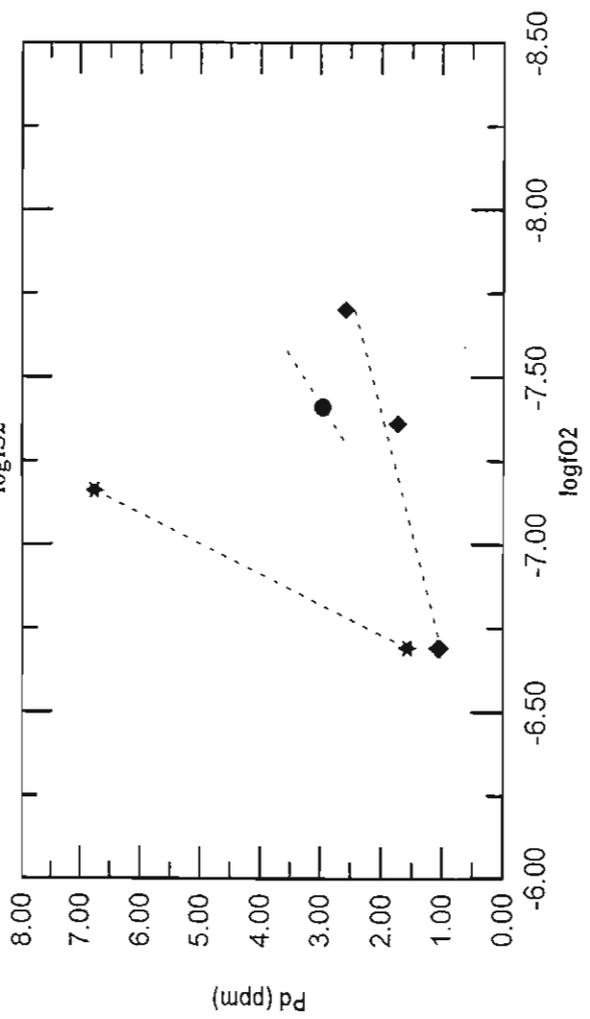
**Fig. IV- 19 :** Solubilité de Pt en fonction de logfS2 dans les liquides de composition DAF0 à 1350°C et 1 atm



**Fig. IV- 20 :** Solubilité de Pt en fonction de logfO2 dans les liquides de composition DAF0 à 1350°C et 1 atm



**Fig. IV- 21 :** Solubilité de Pd en fonction de logfS2 dans les liquides de composition DAF0 à 1350°C et 1 atm



**Fig. IV- 22 :** Solubilité de Pd en fonction de logfO2 dans les liquides de composition DAF0 à 1350°C et 1 atm

N°	Composition de départ		3		4		5		8		9		11		12		13		15		16	
	m (6)	δ	m (3)	δ	m (3)	δ	m (3)	δ	m (5)	δ	m (3)	δ	m (5)	δ								
SiO2	51.23	1.00	51.75	0.17	52.07	0.72	52.46	0.77	52.37	0.91	51.98	0.83	51.18	0.62	50.92	0.69	50.24	0.30	50.31	0.30	50.48	0.15
MgO	10.79	0.57	10.91	0.09	11.05	0.31	11.31	0.45	11.45	0.24	11.36	0.30	11.05	0.24	10.92	0.20	10.86	0.15	10.86	0.15	10.80	0.13
CaO	22.34	1.09	22.63	0.26	21.70	1.61	20.66	1.47	20.85	1.80	21.83	1.79	22.94	0.15	23.01	0.19	23.05	0.20	22.93	0.13	22.85	0.02
Al2O3	15.64	0.44	14.88	0.14	15.09	0.50	15.48	0.56	15.85	0.15	16.02	0.14	15.91	0.29	15.74	0.40	15.84	0.12	15.88	0.05	15.86	0.03
Total	100.59		100.20		99.92		99.92		100.54		101.22		101.36		101.12		101.17		101.18		101.19	
S (ppm)	---	---	---	---	126	---	---	---	---	---	---	---	---	---	139	---	---	---	156	---	208	---

N° : numéro de l'expérience (voir Tableau IV-19)

m (x) : moyenne de x analyses du même verre

δ : Ecart type

S (ppm) : teneur en soufre dans les verres analysés avec une procédure particulière (voir texte).

**Tableau IV-21 : Composition des verres silicatés après trempe-Expériences de solubilité de Pt dans les liquides DAF0 à 1350°C, 1 atm.**

N°	Composition de départ		1		3		4		5		6		7		8	
	m (6)	δ	m (3)	δ	m (4)	δ	m (4)	δ	m (1)	δ	m (3)	δ	m (3)	δ	m (2)	δ
SiO2	51.23	1.00	50.27	0.26	51.66	0.13	52.21	0.81	50.19	0.07	50.37	0.20	50.19	0.21	50.19	0.21
MgO	10.79	0.57	10.87	0.12	10.87	0.07	11.37	0.25	11.06	0.03	10.83	0.05	10.79	0.11	10.89	0.11
CaO	22.34	1.09	23.00	0.19	22.62	0.37	21.34	1.76	23.74	0.05	23.19	0.05	23.14	0.08	23.17	0.08
Al2O3	15.64	0.44	15.84	0.10	14.80	0.07	15.93	0.21	15.01	0.12	15.58	0.15	15.55	0.16	15.75	0.16
Total	100.59		101.12		99.97		100.87		100.25		100.79		100.72		100.92	
S (ppm)	---	---	127	---	133	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
CwPt	89.91		91.30		90.81		90.89		91.65		91.09		90.66		90.78	
CwPd	10.08		8.69		9.18		9.10		8.34		8.90		9.33		9.21	
CmPt	82.93		85.13		84.35		84.48		85.69		84.80		84.12		84.31	
CmPd	17.06		14.86		15.64		15.51		14.30		15.19		15.87		15.68	

N° : numéro de l'expérience (voir Tableau IV-20)

m (x) : moyenne de x analyses du même verre

δ : Ecart type

S (ppm) : teneur en soufre dans les verres analysés avec une procédure particulière (voir texte).

**Tableau IV-22 : Composition des verres silicatés après trempe-Expériences de solubilité de Pd dans les liquides DAF0 à 1350°C, 1 atm.**

### III.4.2 Solubilité de Pt et Pd dans les liquides diopside-anorthite-FeO à 1350°C et 1 atm

#### III.4.2.1 Résultats expérimentaux.

##### a-Cas du platine

Les résultats obtenus pour Pt (Tableau IV-22) dans les liquides silicatés DAF5 sont représentés dans les figures IV-23, -24. Pour une  $fO_2$  donnée, la solubilité de Pt augmente avec la  $fS_2$  (pour  $\log fO_2 = -6.69$  et  $\log fS_2 = -3.12$  Pt = 0.92ppm alors que pour  $\log fS_2 = -2.01$ , Pt = 1.5ppm). La variation de la solubilité de Pt avec la  $fO_2$  est également fonction de la  $fS_2$  imposée (pour  $\log fS_2 = -3.12$  et  $\log fO_2 = -6.69$  Pt = -0.92ppm alors que pour  $\log fO_2 = -7.7$  Pt = -1.9ppm). Rappelons que dans le système DAF5 en absence de soufre, la solubilité de Pt décroît toujours avec la diminution de la  $fO_2$  (Fig. IV-13).

N°	-logfS2 (corrigée)	-logfO2 (zircon)	Durée (h)		FeO dans le verre silicaté (% poids)		EGP (ppm)	XEGP (fraction molaire)
			Pré- saturation	Solubilité	Après expérience	Après expérience		
1	3.12	6.69	72	48	5.15	16.46	0.924	2.81E-07
2	3.12	6.69	72	48	5.15	16.46	0.918	2.80E-07
3	2.01	6.69	72	48	5.31	21.59	1.467	4.46E-07
4	3.17	7.36	72	48	5.30	21.20	1.16	3.53E-07
5	3.17	7.36	72	48	5.30	21.20	1.556	4.70E-07
6	2.42	7.41	72	48	5.50	16.99	1.656	5.02E-07
7	2.01	7.16	72	48	5.20	20.51	2.081	6.29E-07
8	3.14	7.70	72	48	5.40	27.03	1.892	5.74E-07

Tableau IV-22 : Résultats expérimentaux de Pt pour le système DAF5 à 1350°C, 1 atm.

##### b-Cas du palladium :

Il est important de remarquer que les résultats obtenus pour Pd concernent des expériences réalisées avec des alliages Pt-Pd de fraction molaire  $X_{Pd} \ll 1$  (voir paragraphe III.1), de plus saturés en fer (Tableau IV-23).

La composition des alliages métalliques étant variable d'une expérience à l'autre (Tableau IV-25), les données de solubilité obtenues ne sont pas strictement comparables. Toutefois, les variations de  $X_{Pd}$  dans les différents alliages étant  $< 5\%$  (Tableau IV-25), on peut considérer en

première analyse que les données expérimentales sont comparables entre elles. Ce point sera repris dans le chapitre V et les solubilités mesurées recalculées sur la base d'une activité en Pd constante dans l'alliage (voir Chapitre V, paragraphe II.3). Les résultats obtenus pour Pd montrent aussi la même tendance observée pour le Pt, soit une augmentation des concentrations en Pd avec l'augmentation de  $fS_2$  et la diminution de  $fO_2$  (Fig. IV-25, -26). Ainsi pour une  $fO_2$  donnée (soit par exemple  $\log fO_2 = -6.69$ ), la solubilité de Pd augmente avec la  $fS_2$  (pour  $\log fS_2 = -3.12$ , Pd = 0.923ppm alors que pour  $\log fS_2 = -2.01$ , Pd = 3.35ppm). La variation de la solubilité de Pd avec la  $fO_2$  est aussi fonction de la  $fS_2$  imposée comme pour Pt. Rappelons que dans le système DAF5 en absence de soufre, la solubilité de Pd décroît toujours avec la diminution de la  $fO_2$  (Fig. IV-14).

N°	-logfS <sub>2</sub> corrigée	-logfO <sub>2</sub> (zircon)	Durée (h)		FeO dans le verre silicaté (% poids)		EGP (ppm)		XEGP (fraction molaire)	
			Pré- saturation	Solubilité	Après expérience	Après expérience	Pt	Pd	Pt	Pd
1	3.12	6.69	72	48	5.51	16.42	0.426	0.923	5.240E-07	5.240E-07
2	3.12	6.69	72	48	5.51	16.42	0.643	0.731	4.151E-07	4.150E-07
3	2.01	6.69	72	48	5.44	15.31	2.183	3.348	1.906E-06	1.901E-06
4	3.17	7.36	72	48	5.25	24.92	1.254	0.965	5.442E-07	5.439E-07
5	3.17	7.36	72	48	5.25	24.92	1.182	1.069	6.030E-07	6.025E-07

**Tableau IV-23** : Résultats expérimentaux de Pt et Pd pour le système DAF5 à 1350°C, 1 atm.

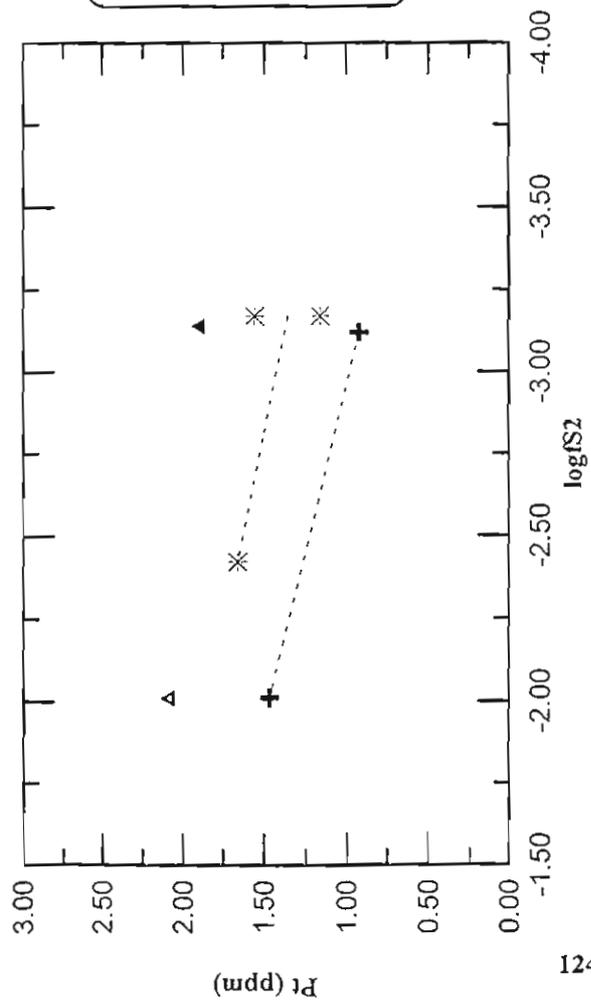


Fig. IV- 23 : Solubilité de Pt en fonction de logfS<sub>2</sub>  
dans les liquides de composition DAF5  
à 1350°C et 1 atm

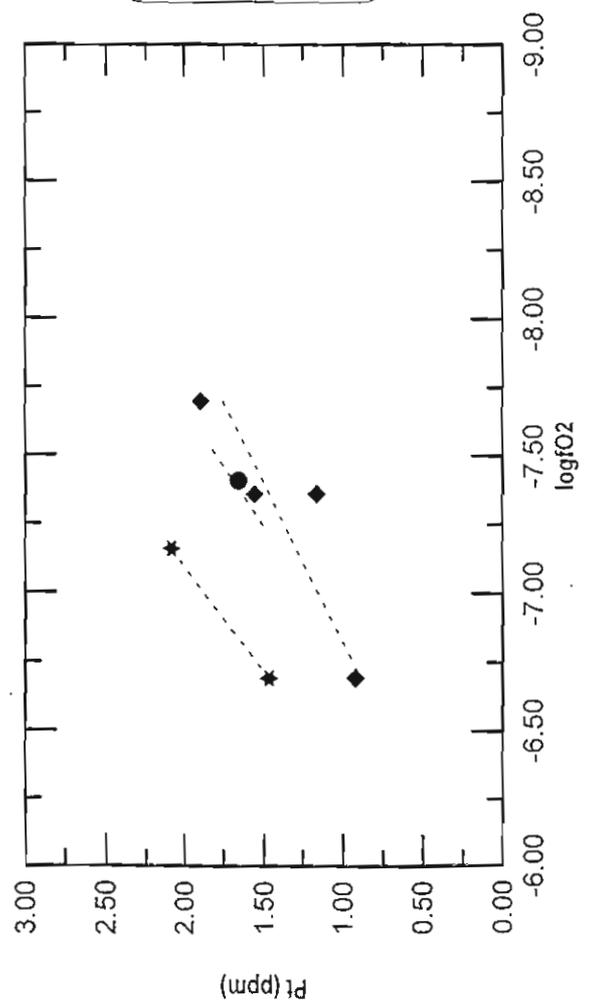
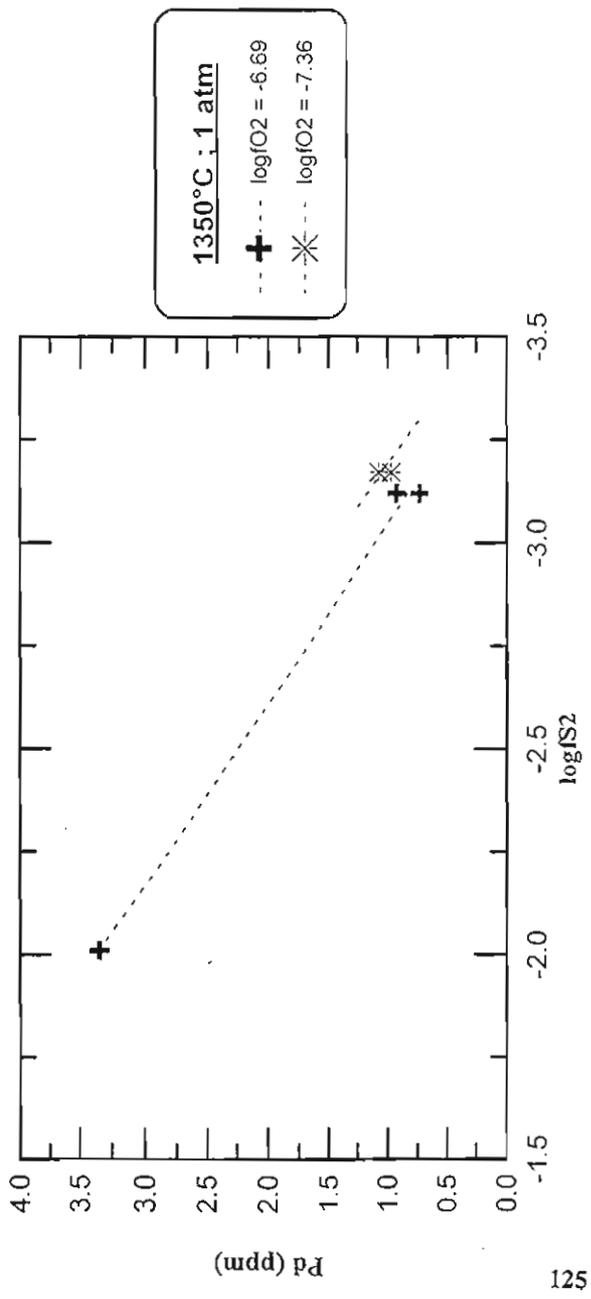
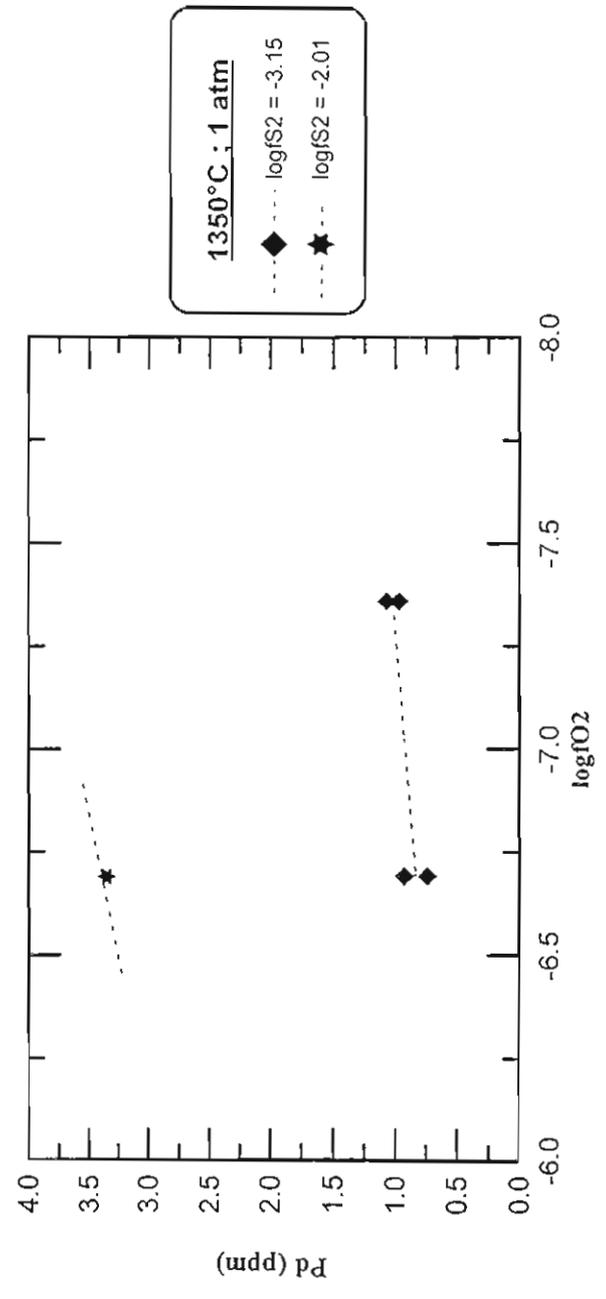


Fig. IV- 24 : Solubilité de Pt en fonction de logfO<sub>2</sub>  
dans les liquides de composition DAF5  
à 1350°C et 1 atm



**Fig. IV- 25 :** Solubilité de Pd en fonction de logfS2 dans les liquides de composition DAF5 à 1350°C et 1 atm



**Fig. IV- 26 :** Solubilité de Pd en fonction de logfO2 dans les liquides de composition DAF5 à 1350°C et 1 atm

N°	Composition de départ		1		3		5		6		7		8	
	m (6)	δ	m (3)	δ	m (3)	δ	m (4)	δ	m (1)	δ	m (3)	δ	m (5)	δ
SiO <sub>2</sub>	48.76	0.17	49.84	0.22	49.70	0.12	48.79	0.17	49.40		49.03	0.18	49.60	0.15
FeOt	6.24	0.12	5.15	0.14	5.31	0.11	5.30	0.06	5.50		5.20	0.12	5.40	0.13
MgO	9.16	0.07	9.14	0.10	9.17	0.04	10.16	0.08	9.59		10.09	0.03	9.42	0.14
CaO	22.85	0.16	22.82	0.16	22.87	0.17	23.19	0.10	23.13		23.23	0.18	22.87	0.22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.00	0.12	13.05	0.13	12.96	0.10	12.56	0.10	12.38		12.45	0.05	12.71	0.05
Total	99.12		98.97		99.24		99.69		100.19		99.91		100.68	
S (ppm)	---	---	133		---	---	---	---	198		---	---	161	
C <sub>w</sub> Fe	0.00	---	5.43	0.23	7.31	0.17	7.15	0.27	5.54	0.15	6.88	0.27	9.59	0.27
C <sub>w</sub> Pt	100.00	---	94.66	0.23	92.69	0.17	92.85	0.27	94.46	0.15	93.12	0.27	90.41	0.27
C <sub>m</sub> Fe	0.00	---	16.46	0.61	21.59	0.42	21.20	0.69	16.99	0.42	20.51	0.69	27.03	0.61
C <sub>m</sub> Pt	100.00	---	83.54	0.61	78.41	0.42	78.80	0.69	83.01	0.42	79.49	0.69	72.97	0.61

N° : numéro de l'expérience (voir Tableau IV-22)

FeOt : fer total

m (x) : moyenne de x analyses du même verre

δ : Ecart type

C<sub>w</sub> : concentration en % poids

C<sub>m</sub> : concentration en mol. %

S (ppm) : teneur en soufre dans les verres analysée avec une procédure particulière (voir texte).

**Tableau IV-24** : Composition des verres silicatés et fils "métal" après trempe-Expériences de solubilité de Pt dans les liquides DAF5 à 1350°C , 1 atm.

N°	Composition de départ		1		3		4	
	m (6)	δ	m (3)	δ	m (4)	δ	m (3)	δ
SiO <sub>2</sub>	48.76	0.17	48.45	0.52	48.52	0.13	49.11	0.25
FeOt	6.24	0.12	5.51	0.06	5.44	0.05	5.25	0.12
MgO	9.16	0.07	9.50	0.18	9.47	0.11	9.97	0.03
CaO	22.85	0.16	22.85	0.01	22.90	0.19	23.06	0.33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.00	0.12	13.69	0.29	13.67	0.06	12.61	0.06
Total	99.12	0.42	100.29	0.07	100.78	0.27	100.00	0.11
S (ppm)	---	---	127		130		---	---
C <sub>w</sub> Fe	0.00	---	5.68	0.30	5.27	0.16	9.08	0.13
C <sub>w</sub> Pd	8.63	0.35	8.04	0.36	8.64	0.31	5.69	0.36
C <sub>w</sub> Pt	91.37	0.35	86.26	0.52	86.07	0.36	85.21	0.46
C <sub>m</sub> Fe	0.00	---	16.42	0.77	15.31	0.42	24.92	0.26
C <sub>w</sub> Pd	14.76	0.56	12.22	0.52	13.17	0.45	8.19	0.48
C <sub>m</sub> Pt	85.24	0.56	71.36	0.92	71.51	0.58	66.88	0.67

N° : numéro de l'expérience (voir Tableau IV-23)

FeOt : fer total

m (x) : moyenne de x analyses du même verre

δ : Ecart type

C<sub>w</sub> : concentration en % poids

C<sub>m</sub> : concentration en mol. %

S (ppm) : teneur en soufre dans les verres analysée avec une procédure particulière (voir texte).

**Tableau IV-25** : Composition des verres silicatés et fils "métal" après trempe-Expériences de solubilité de Pd dans les liquides DAF5 à 1350°C , 1 atm.

## IV. Solubilité de Pt et Pd dans les liquides diopside-anorthite à 1350°C et 3-8 Kbar.

Les résultats des analyses de verres expérimentaux et de mesures de solubilités de Pt et de Pd dans DAFO sont présentés dans les tableaux IV-26 et IV-27. Toutes les expériences ont été réalisées à 1350°C. Les paramètres étudiés sont d'une part l'effet de la pression et d'autre part l'effet des conditions d'oxydo-réduction.

### IV.1 Difficultés expérimentales liées aux hautes pressions.

De grandes difficultés expérimentales ont été rencontrées lors de cette étude sur l'effet de pression sur la solubilité de Pt et de Pd. En effet, deux problèmes majeurs ont contribué à restreindre les domaines d'investigation :

(1) la source métal : l'utilisation d'une capsule de Pd comme source métal s'est avérée inadaptée aux expériences de solubilité réalisées en autoclaves à chauffage interne à 3 kbar en présence d'hydrogène, lequel est utilisé pour fixer les conditions redox. En effet, compte tenu de la température considérée (1350°C), le Pd réagit avec H<sub>2</sub> ce qui conduit à une destruction partielle de la capsule vraisemblablement suite à la formation d'hydrures volatils (Photo IV-2).

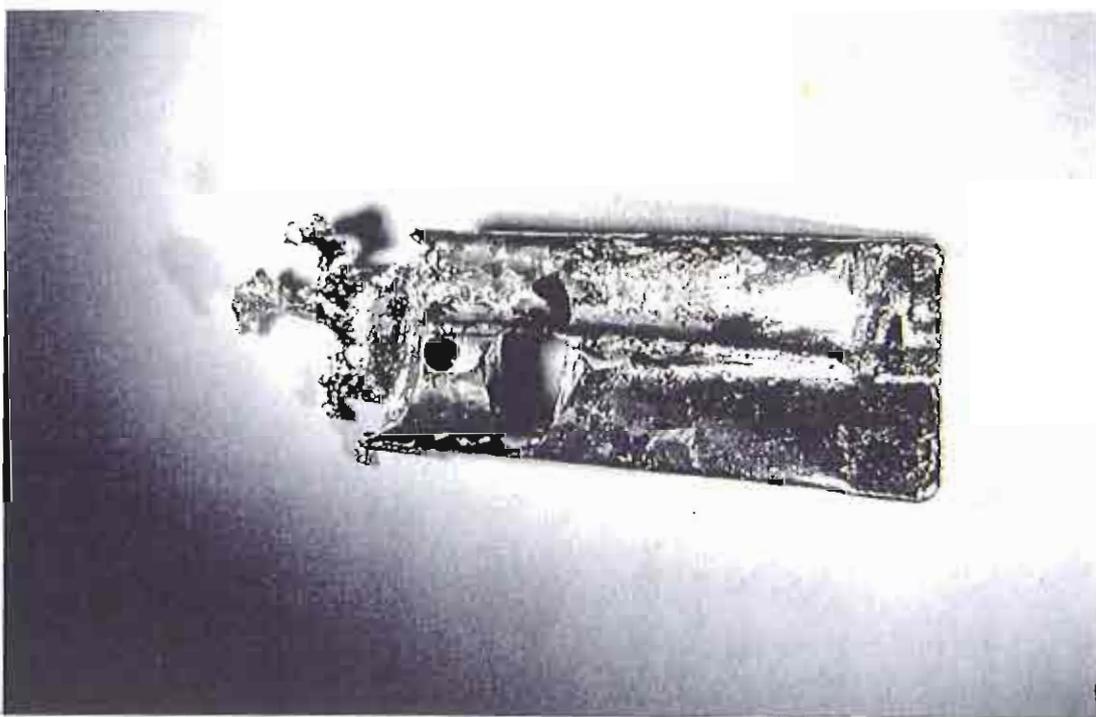


Photo IV-2 : Photographie de l'état de la capsule de Pd après trempe sous l'effet de l'hydrogène

(2) les expériences réalisées au piston cylindre à 1350°C et 20 kbar n'ont pu être menées à terme. En effet, toutes ces expériences ont abouti à la destruction du four aussi bien dans le cas de capsules Pt que Pd. Les causes de ces problèmes expérimentaux restent encore incomplètement expliquées.



Photo IV-3 : Photographie de l'état de la capsule de Pt après trempe dans le piston cylindre

## IV.2 Résultats expérimentaux

La solubilité de Pt et de Pd dans le système DAF0 a été étudiée à 3 et 8 kbar et 1350°C. Toutes les expériences ont été réalisées pour une durée de 24h. Pour Pd, les résultats obtenus (Tableau IV-26) fournissent des concentrations de l'ordre de la dizaine de ppm, compatibles avec celles obtenues en conditions oxydantes à 1 atm.

n°	P en bar	H2 à froid (bar)	logfH2 estimée	H2O verre (% poids)	logfH2O calculée	logfO2	Durée (heures)	Pt (ppm)	Pd (ppm)
1	3000	0	-2	~0.1	0.24736	-3.42528	24	2.6	20.17
2	3000	0	-2	~0.1*	0.24736	-3.42528	24	----	19.91
3	3000	2	1.3	~0.1	0.24736	-10.0253	24	1.8	----
4	3000	9	2.13	~0.1*	0.24736	-11.6853	24	2.7	----
5	8000	0	-2.5	~0.1	0.83229	-1.25543	24	3.2	36.5

\* : concentration non mesurée et considérée identique aux valeurs obtenues par IR sur les autres échantillons.

Tableau IV-26 : Mesures de solubilité de Pt et de Pd dans le système DAF0 à 1350°C, 3000 et 8000 bar.

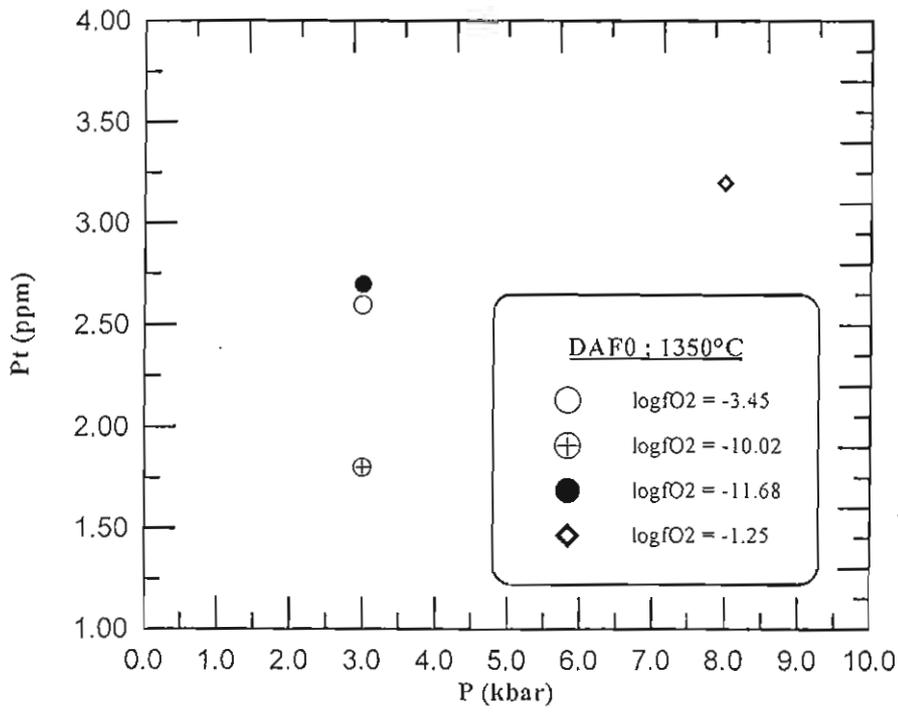


Fig. IV-27 : Solubilité de Pt dans les liquides silicatés de composition DAF0 à 1350°C

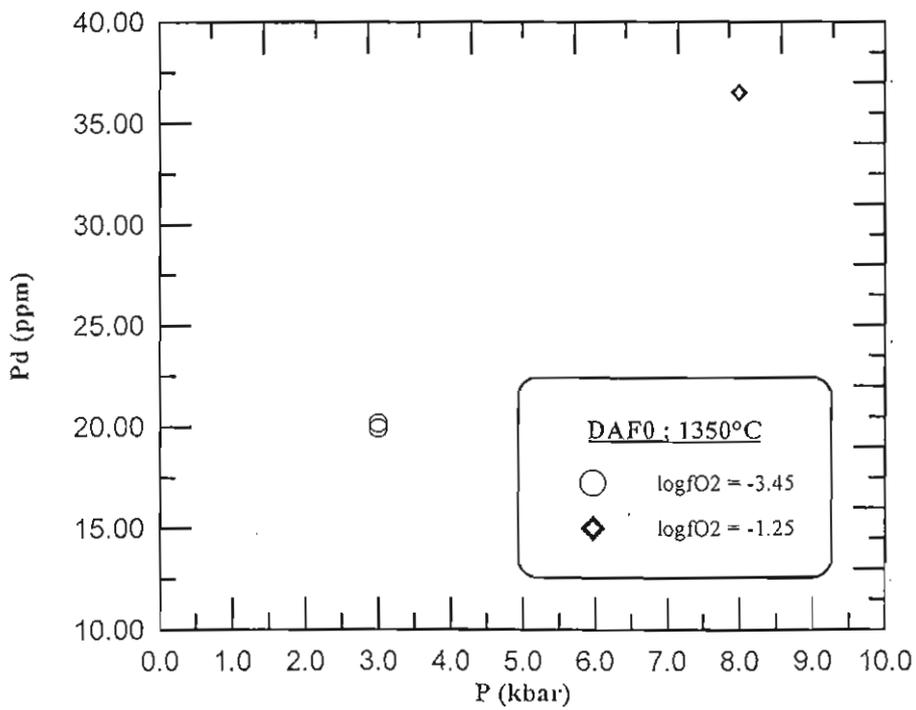


Fig. IV-28 : Solubilité de Pd dans les liquides silicatés de composition DAF0 à 1350°C

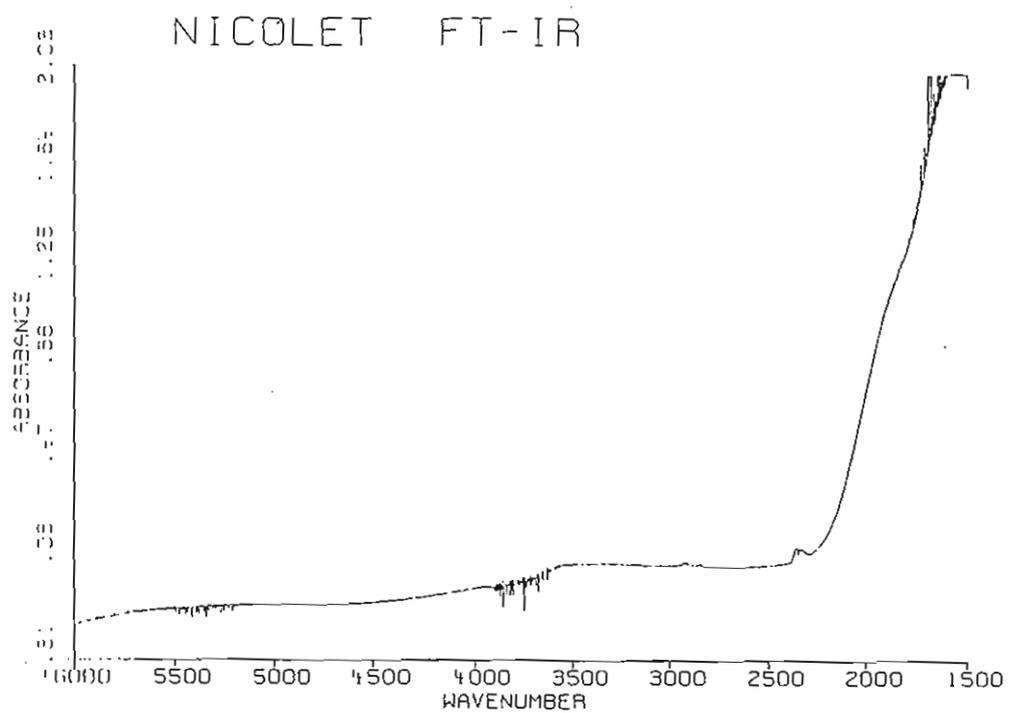


Fig. IV-29 : Spectre IR du verre DAF0 obtenu à 3kabr et 1350°C  
(voir expérience n° 3, Tableau IV-26)

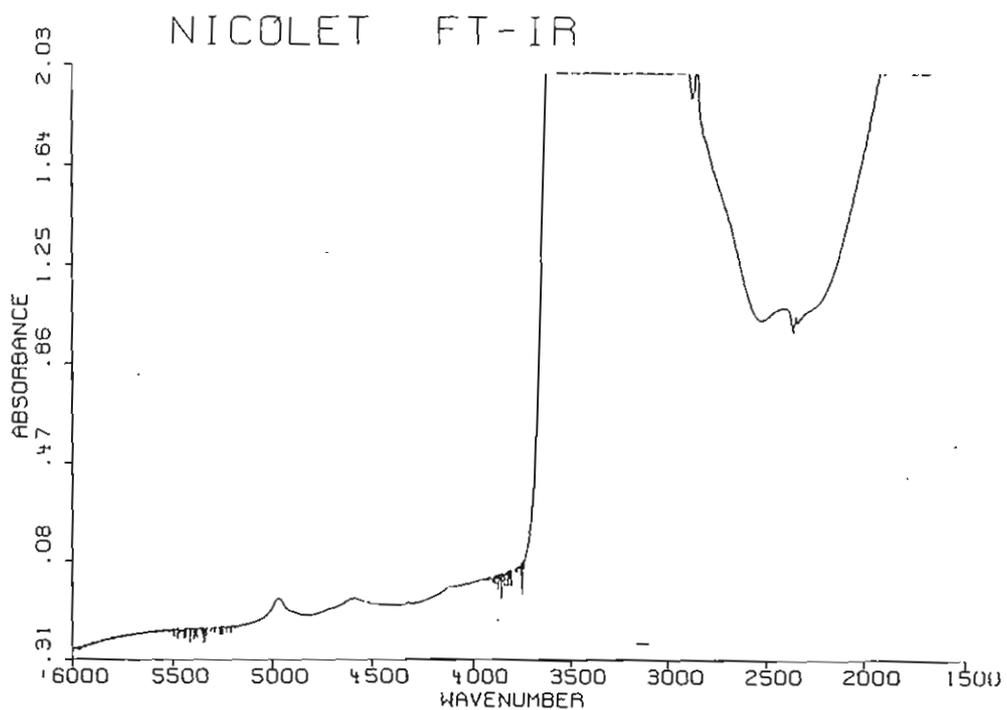


Fig. IV-30 : Spectre IR du verre DAF0 obtenu à 20kbar et 1350°C au piston cylindre

Les données de solubilité obtenues montrent une augmentation de la solubilité avec la  $fO_2$ , comme à 1 atm et bien que les données ne soient pas strictement comparables entre elles car obtenues à des pressions différentes. En ce qui concerne Pt, les concentrations mesurées sont de l'ordre du ppm. Elles ne montrent pas de dépendance nette ni avec  $fO_2$  ni avec P (Fig. IV-27, -28). Des analyses IR ont été réalisées sur des verres après trempe et les résultats montrent la présence de teneur négligeable de  $H_2O$  (de l'ordre de 1000ppm, Fig. IV-29) dans les verres obtenus à 3kbar. Pour les verres obtenus à haute pression (20kbar), les teneurs en  $H_2O$  sont importantes (Fig. IV-30).

Les données de solubilité obtenues dans cette étude doivent être considérées des valeurs préliminaires compte tenu des incertitudes sur la détermination de  $fO_2$ . Toutefois, elles ne semblent pas montrer un effet important de la pression sur la solubilité.

## **Chapitre V**

**Traitement théorique de la solubilité des métaux  
dans les liquides silicatés :  
Discussion des résultats expérimentaux**



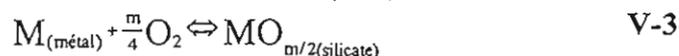
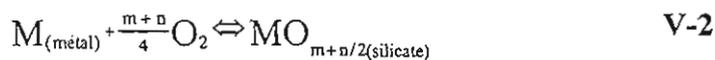
Dans ce chapitre, nous allons présenter les bases théoriques décrivant la solubilité des métaux (Pt et Pd) dans les liquides silicatés. Les relations obtenues seront ensuite utilisées pour interpréter les résultats expérimentaux et les comparer entre eux.

## I. Traitement théorique : cas général

La mise en solution d'un métal **M** (dans notre cas, Pt et/ou Pd) dans un liquide silicaté peut être représentée par l'équation générale suivante :



Dans laquelle  $MO_{x/2}$  représente l'espèce métallique dissoute dans le liquide silicaté. Dans l'équation V-1, la valence de l'espèce métallique dissoute est  $x$ .  $x$  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 les quelles  $M^0$ ,  $MO_{m+n/2}$  et  $MO_{m/2}$  représentent les espèces métalliques dissoutes respectivement de valence 0,  $m+n$  et  $m$ . L'équation V-4 correspond 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 V-1 :

$$\mu_M^{\text{silicate}} = \mu_M^{\text{métal}} + \frac{x}{4} \mu_{O_2} \quad \text{V-5}$$

et en développant les potentiels chimiques,

$$\mu_M^{\text{O silicate}} + RT \text{Log} a_M^{\text{silicate}} = \mu_M^{\text{O alliage}} + RT \text{Log} a_M^{\text{alliage}} + \frac{x}{4} \mu_{O_2}^{\text{O}} + \frac{x}{4} RT \text{Log} f_{O_2} \quad \text{V-6}$$

et en réarrangeant :

$$\frac{\mu_M^{\text{O silicate}} - \mu_M^{\text{O alliage}} - \frac{x}{4} \mu_{O_2}^{\text{O}}}{RT} = \text{Log} a_M^{\text{alliage}} - \text{Log} a_M^{\text{silicate}} + \frac{x}{4} \text{Log} f_{O_2} \quad \text{V-7}$$

dans l'équation V-7, les termes en  $\mu_M^{\text{O silicate}}$  représentent les potentiels chimiques standards,  $a_M^{\text{silicate}}$  et  $a_M^{\text{alliage}}$  sont 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 V-7 est égal au  $[-\Delta G^\circ/RT (= \text{Log}K)]$  de la réaction V-1. A T constante, on peut donc écrire :

$$\text{Log} K_M = \text{Log} a_M^{\text{alliage}} - \text{Log} a_M^{\text{silicate}} + \frac{x}{4} \text{Log} f_{O_2} \quad \text{V-8}$$

en faisant apparaître les fractions molaires respectivement de l'espèce métallique dissoute ( $X_M^{\text{silicate}}$ ) et de M dans le métal ( $X_M^{\text{alliage}}$ ), ainsi que les coefficients d'activité (respectivement  $\gamma_M^{\text{silicate}}$  et  $\gamma_M^{\text{alliage}}$ ) :

$$\text{Log} K_M = \text{Log}(X_M^{\text{alliage}} \cdot \gamma_M^{\text{alliage}}) - \text{Log}(X_M^{\text{silicate}} \cdot \gamma_M^{\text{silicate}}) + \frac{x}{4} \text{Log} f_{O_2} \quad \text{V-9}$$

L'équation V-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 V-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 V-9 est l'équation de base qui va servir à l'interprétation des résultats expérimentaux.

## II. Discussion des résultats expérimentaux

### II.1 Système DAF0 à 1 atm

#### II.1.1 Analyses des données expérimentales

##### \* Relation $X_{MO_x/2}^{silicate}$ et $fO_2$

Nous disposons de données de solubilités de Pt et Pd obtenues pour le système DAF0 (dépourvu de fer) à 1 atm pour différentes températures et  $fO_2$ . Ces données ont été obtenues pour des compositions de métal pur ( $a = 1$ ). A partir de l'équation V-9, on obtient :

$$\log X_{MO_x/2}^{silicate} = \frac{x}{4} * \log fO_2 + \log K - \log \gamma_{MO_x/2}^{silicate} \quad V-10$$

Pour une température donnée, la valeur de  $\log K$  est constante. Si l'on suppose que  $\log \gamma_{MO_x/2}^{silicate}$  est indépendant de la concentration en métal dissout, de la  $fO_2$  et de  $T$  (mais peut toutefois varier en fonction de la composition du liquide silicaté), on peut écrire :

$$\log X_{MO_x/2}^{silicate} = B * \log fO_2 + C \quad V-11$$

dans laquelle :

$$B = x/4$$

et

$$C = \log K - \log \gamma_{MO_x/2}^{silicate} \quad V-12$$

On peut remarquer que l'hypothèse selon laquelle  $\log \gamma_{MO_x/2}^{silicate}$  est constant avec la concentration en métal dissout revient à supposer que la dissolution du métal suit la loi de Henry dans la gamme de concentration du métal, de  $T$  et de  $fO_2$  considérée. Il n'existe pas de démonstration directe de cette proposition. Plusieurs études ont fourni des justifications de cette hypothèse dans le cas de W (Ertel et al. 1996), de Ni (Ertel et al. 1997) et Sn (Linnen et al. 1996). Le bien fondé de cette hypothèse de travail peut être évalué par la qualité avec laquelle les solubilités mesurées sont reproduites par ce modèle (voir ci-dessous).

L'équation (V-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 :  $\log X_{\text{MO}_x/2}^{\text{silicate}} = f(\log f\text{O}_2)$  . C'est ce que nous allons maintenant faire dans le cas de Pt et Pd.

#### a-Cas du palladium :

Les données de solubilité obtenues aux trois températures considérées sont représentées sur la figure V-1. Les ajustements obtenus pour chaque T sont reportés dans le tableau V-1. Les données sont reproduites de façon relativement satisfaisante sauf peut être aux valeurs extrêmes de fO<sub>2</sub>. Les pentes calculées sont voisines de 0.25 (Tableau V-1) ce qui suggère que l'espèce dominante est Pd(1+). La faible variation de la pente d'une température à l'autre indique peu de modification avec T de l'espèce dominante. A titre de comparaison, les données de solubilité de Pd obtenues par Capobianco et Drake (1990) pour le bain silicaté Diopside-Anorthite-Forstérite à 1400°C fournissent une pente de 0.225, compatible avec la présence de l'espèce métallique Pd1+. Schreiber et al. (1990) obtiennent une pente de 0.30 pour un bain borosilicaté à 1150°C, ce qui indiquerait l'implication de l'espèce Pd2+ à coté de l'espèce Pd1+ dominante. Les données expérimentales de Borisov et al. (1994), obtenues pour un système semblable au notre (DAF0) et à T comprise entre 1350 et 1450°C, suggèrent une diminution des états de valence de Pd (de Pd2+, Pd1+ à Pd°) proportionnellement à la diminution de fO<sub>2</sub>, les pentes variant de 0.33 (logfO<sub>2</sub> < -4) à 0.24 (-4 < logfO<sub>2</sub> < -7) jusqu'à 0.17 (logfO<sub>2</sub> < -7). La subdivision en différents segments de fO<sub>2</sub> de la courbe de solubilité de Pd, telle que réalisée par Borisov et al. (1994), peut paraître arbitraire et n'a pas été effectuée dans ce travail. Toutefois pour les fO<sub>2</sub> intermédiaires nos résultats et ceux de Borisov sont en bon accord (pentes de 0.233 et 0.24 respectivement).

$$\log \text{Pd} = B * \log f\text{O}_2 + C$$

T (°C)	B	C	r2
1300	0.245	-3.835	0.99
1350	0.233	-3.754	0.98
1430	0.248	-3.529	0.99

**Tableau V-1** : Résultats des ajustements des mesures de solubilités de Pd à 1 atm.

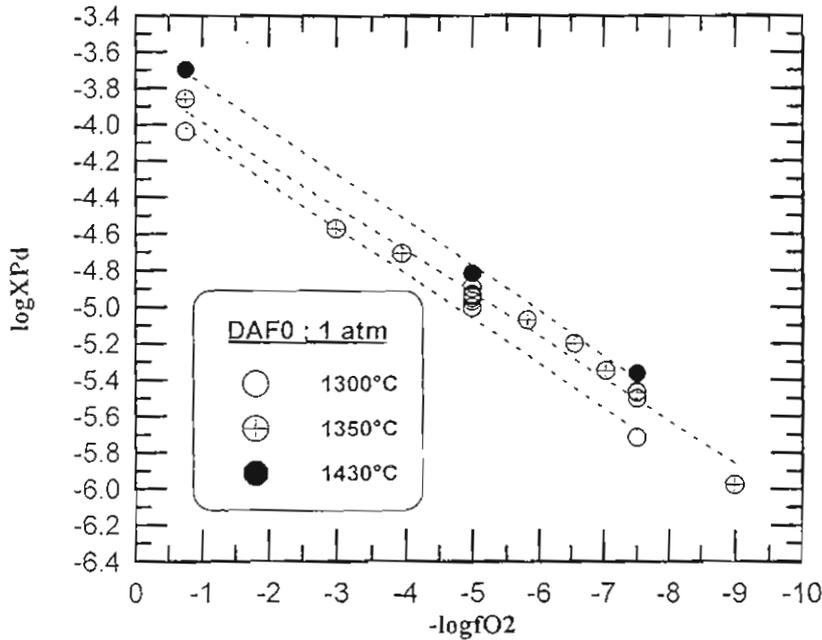


Fig. V-1 : Ajustements des données de solubilités de Pd aux différentes T considérées.

#### b-Cas du platine :

Les données de solubilité obtenues aux trois températures considérées sont représentées sur la figure V-2. Les ajustements obtenus pour chaque T sont reportés dans le tableau V-2. Les données sont reproduites de façon moins satisfaisante. Les pentes calculées sont voisines de 0.13 (1350°C). Elles varient de façon significative avec T. Ces pentes relativement faibles sont compatibles avec les espèces  $Pt^{1+}$  et  $Pt^0$ . Ce résultat est en accord avec les résultats de O'Neill et al. (1996) qui obtiennent pour les bains haplobasaltiques une pente de corrélation globale compatible avec la présence de  $Pt^{1+}$ . Cependant ce résultat est très controversé. En effet, les données de solubilité de Ertel (1996) et Borisov et al. (1997) sont compatibles, au moins dans les conditions oxydantes ( $\log fO_2$  entre -0.68 et -5), avec la prédominance de l'espèce  $Pt^{2+}$  dans le bain silicaté (Fig. V-3, -4). Cette prédominance va disparaître ensuite au profit des espèces neutres  $Pt^0$  vers les conditions réductrices (soit à partir de  $\log fO_2 = -6$ ).

$$\log P_d = B * \log f_{O_2} + C$$

T (°C)	B	C	r2
1300	0.103	-5.943	0.97
1350	0.132	-5.477	0.94
1430	0.095	-5.575	0.98

Tableau V-2 : Résultats des ajustements des mesures de solubilités de Pt à 1 atm.

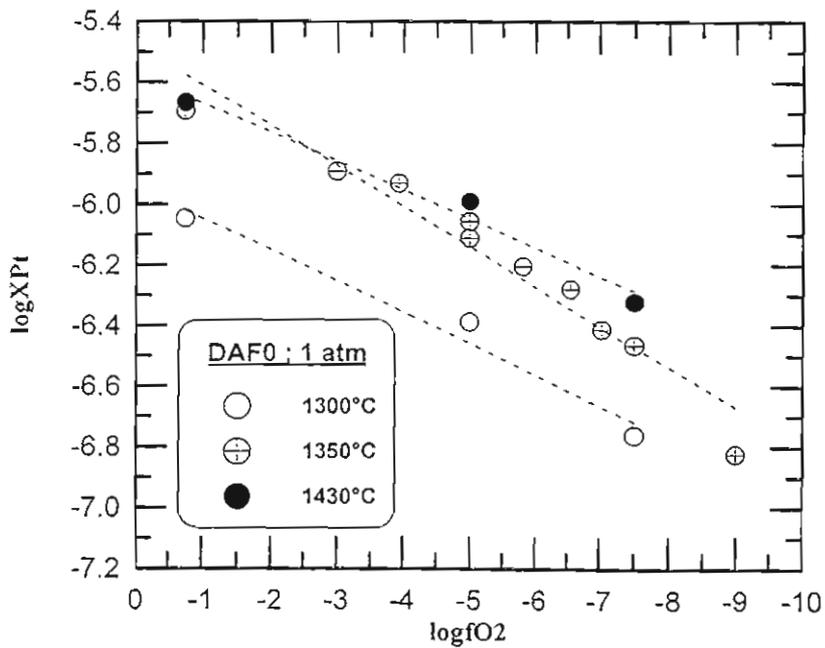


Fig. V-2 : Ajustements des données de solubilités de Pt aux différentes T considérées.

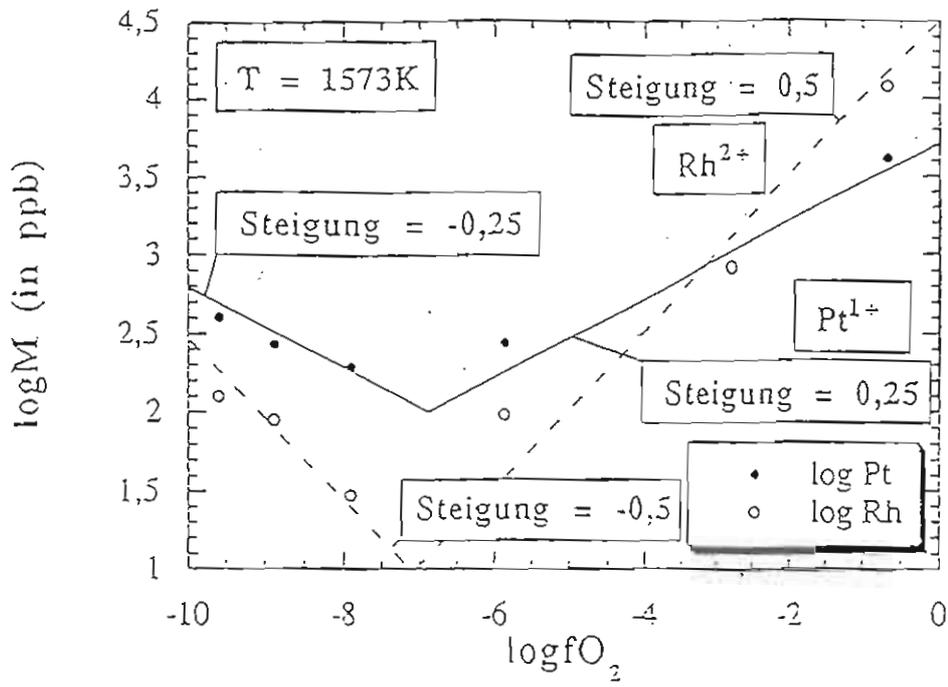


Fig. V-3 : Solubilité de Pt dans les liquides haplobasaltiques (Ertel, 1996)

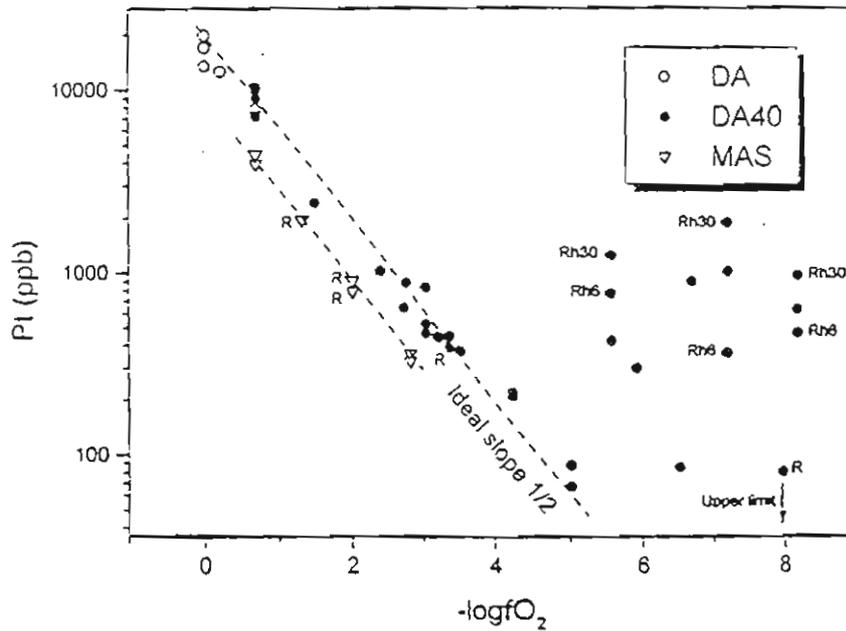


Fig. V-4 : Solubilité de Pt dans les liquides haplobasaltiques (Borisov et al. 1997)

\* Relation  $X_{MO_x/2}^{silicate}$  et T

La relation liant la solubilité des métaux avec la température est déduite à partir de l'équation V-10, en remplaçant  $\log K$  par le terme  $-\frac{\Delta G^\circ}{2.302 \cdot R \cdot T}$  et elle peut s'écrire donc sous la

forme :

$$\log X_{MO_x/2}^{silicate} = \frac{x}{4} \cdot \log fO_2 - \frac{\Delta G^\circ}{2.302 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} - \log \gamma_{MO_x/2}^{silicate} \quad V-13$$

Si, à partir de l'équation V-13 on suppose que  $\log \gamma_{MO_x/2}^{silicate}$  ne dépend pas de T, on obtient pour une  $fO_2$  constante :

$$\log X_{MO_x/2}^{silicate} = b - \frac{\Delta G^\circ}{2.302 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} - c' \quad V-14$$

avec :

$$b = \frac{x}{4} \cdot \log fO_2$$

et

$$c' = \log \gamma_{MO_x/2}^{silicate}$$

$\Delta G^\circ$  doit être une fonction croissante avec T (O'Neill et al. 1995) qui peut être prise de la forme :

$$\Delta G^\circ = d \cdot T + a \quad V-15$$

a étant un nombre négatif (voir O'Neill et al. 1995). En remplaçant  $\Delta G^\circ$  par sa valeur dans l'équation V-14, on obtient :

$$\log X_{MO_x/2}^{silicate} = b - \frac{a}{2.302 \cdot R \cdot T} - c'' \quad V-16$$

avec :

$$c'' = d/2.302R + \log \gamma_{MO_x/2}^{silicate}$$

L'équation V-16 montre que lorsque T augmente, la solubilité du métal (dissout sous forme oxydée) doit diminuer car a est toujours négatif. Ce comportement est opposé à celui qui a été expérimentalement observé dans cette étude pour Pt et Pd (Fig. V-5 et V-6). Cette évolution positive de la solubilité des EGP avec T a également été obtenue par Borisov et al. (1994, 1997) et Capobianco et Drake (1990) de sorte que notre étude ne fait pas exception. A titre de comparaison, la solubilité de Ni, Co, Mo et W montre bien une dépendance inverse avec la température (Holzheid et al. 1994) ainsi que le prédit l'équation V-16.

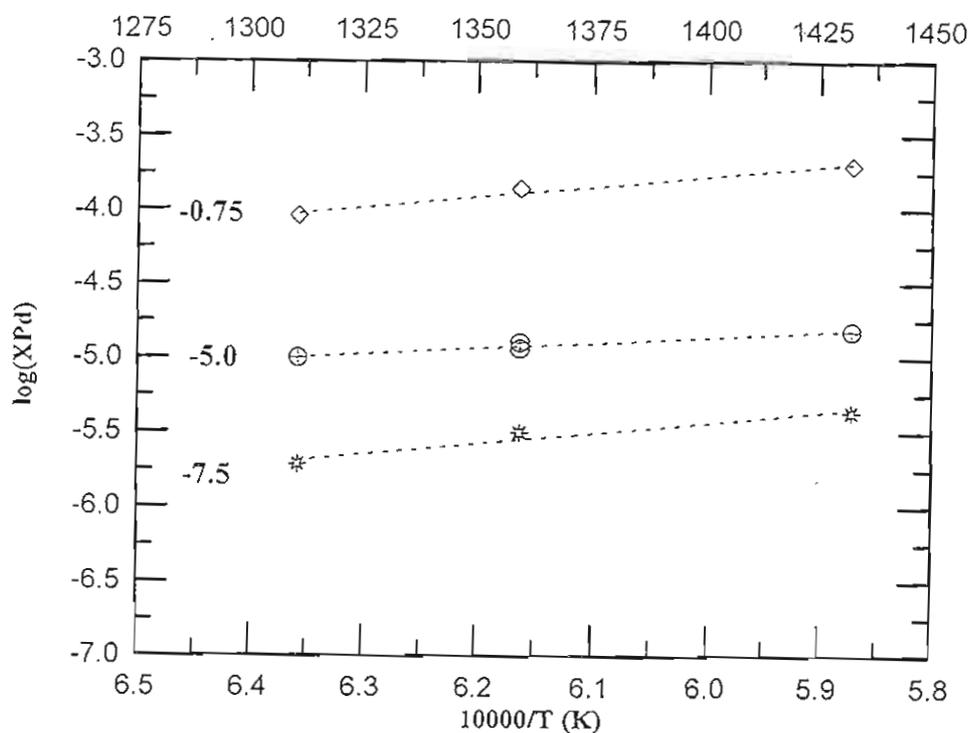


Fig. V-5 : Solubilités de Pd dans DAF0 en fonction de T et à différentes  $f_{O_2}$ .

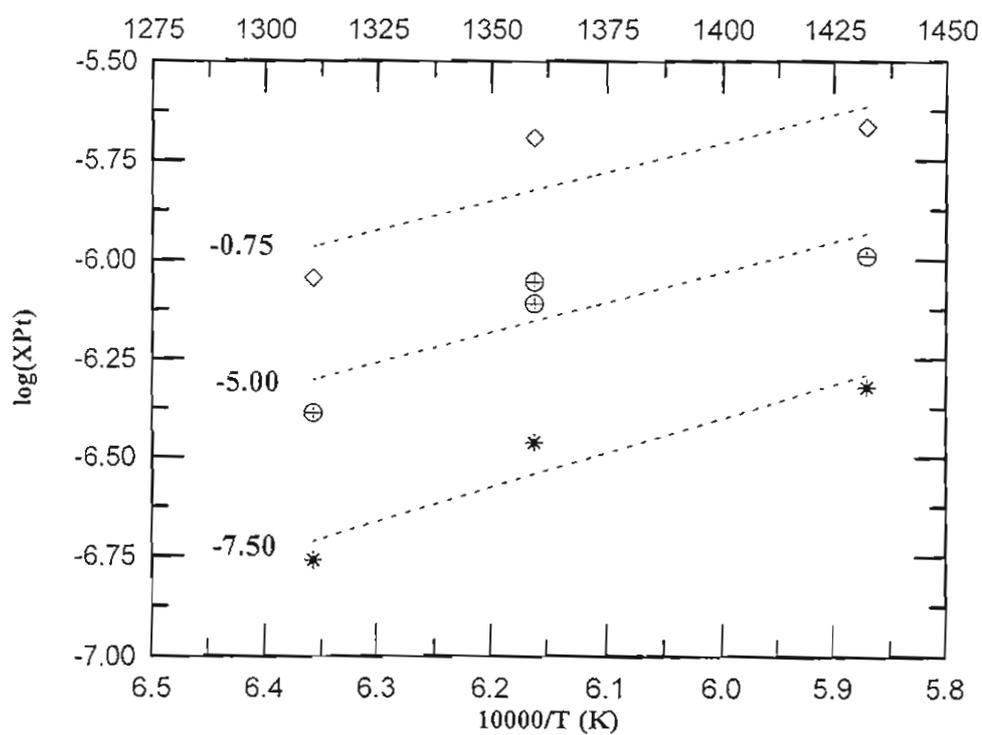


Fig. V-6 : Solubilités de Pt dans DAF0 en fonction de T et à différentes  $f_{O_2}$ .

Les raisons pour lesquelles Pt et Pd ne suivent pas un comportement avec T tel que prédit par l'équation V-16, ne sont encore pas complètement élucidées. Il est vraisemblable que certaines des hypothèses de base ci-dessus doivent être reconsidérées dans le cas des EGP en particulier celle concernant la non dépendance de  $\log \gamma_{\text{MO}_{x/2}}^{\text{silicate}}$  avec T. De plus, comme nous l'avons vu dans

l'interprétation des résultats expérimentaux, Pt et Pd peuvent être solubilisés sous la forme d'espèces de différents états de valence dont Pt<sup>0</sup> et Pd<sup>0</sup>. La prise en compte simultanée de différents états de valence pour Pt et Pd et de coefficients d'activité des espèces métalliques dissoutes variables avec T permettrait probablement de rendre compte des mesures de solubilité obtenues. Ceci montre qu'un modèle de solubilité de Pt et Pd en fonction de fO<sub>2</sub> et T doit être nécessairement relativement complexe et doit, pour être ajusté, être basé sur un nombre de données expérimentales important à différentes T. Compte tenu du relativement petit nombre de données pour des T différentes de 1350 °C obtenu dans ce travail, nous avons préféré effectuer un ajustement empirique des données obtenues selon l'équation :

$$\log X_{\text{MO}_{x/2}}^{\text{silicate}} = a * \log f\text{O}_2 + b * \frac{1}{T} + c \quad \text{V-17}$$

#### a-Cas du palladium :

Les résultats de l'ajustement sont reportés dans le tableau V-3. Compte tenu de l'absence de variation de la pente la courbe :  $\log X_{\text{MO}_{x/2}}^{\text{silicate}} = f(\log f\text{O}_2)$  avec T, nous avons imposé une valeur constante (0.23) pour le paramètre a de l'équation V-17. La comparaison entre les valeurs mesurées et calculées est donnée sur la figure V-7. L'accord est satisfaisant.

EGP	a	b	c
Pd	0.233	-5940	-0.090
Pt	0.132	-7251	-1.141

**Tableau V-3 :** Résultats des ajustements des mesures de solubilités de Pt et Pd à 1 atm.  
Les ajustements sont réalisés selon l'équation V-17.

#### b-Cas du platine :

Comme pour Pd, nous avons imposé une valeur constante (0.13) pour le paramètre a dans l'équation V-17. La comparaison entre les valeurs mesurées et calculées selon l'ajustement obtenu (Tableau V-3) est donnée sur la figure V-8. L'accord est moins satisfaisant que dans le cas de Pd, mais il reste toutefois raisonnable.

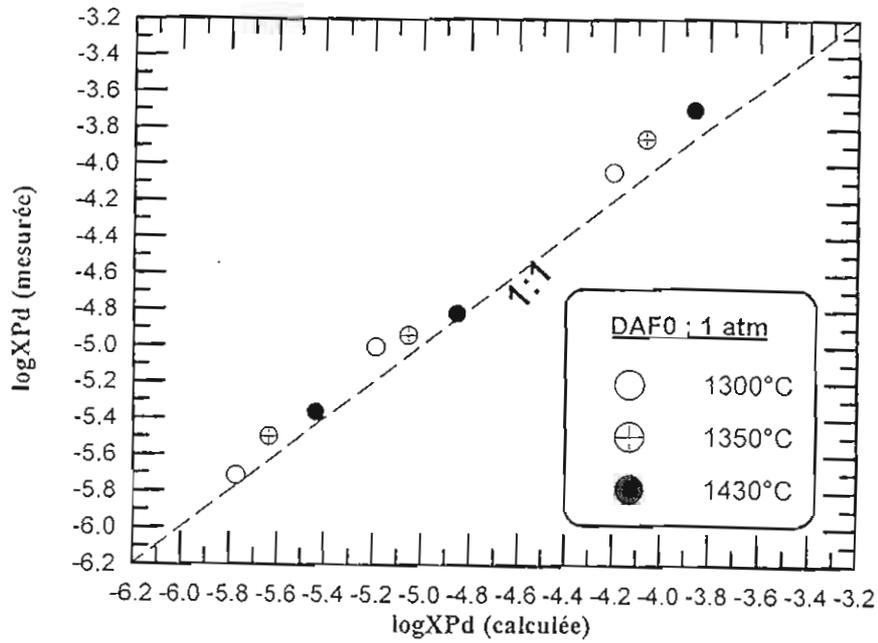


Fig. V-7 : Comparaison entre les valeurs de solubilité de Pd mesurées et calculées pour les différentes T considérées.

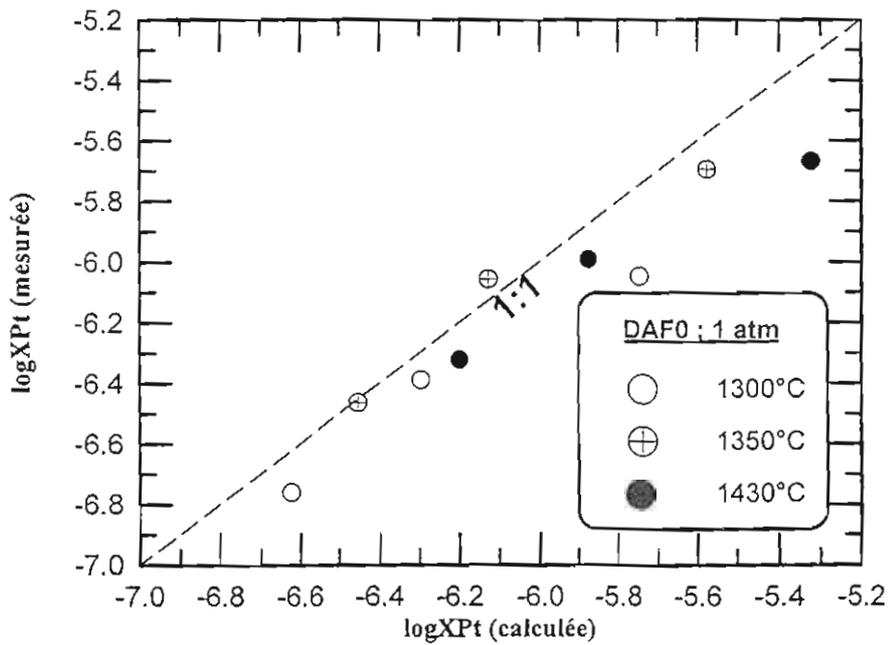


Fig. V-8 : Comparaison entre les valeurs de solubilité de Pt mesurées et calculées pour les différentes T considérées.

## II. 1. 2 Calcul de la spéciation à 1350°C

Le nombre de données de solubilité disponible à 1350°C étant important et couvrant toute la gamme de  $fO_2$ , nous avons essayé d'effectuer une analyse plus sophistiquée des données pour Pt et Pd à cette température, à l'aide d'ajustements à plusieurs espèces. Il est important de souligner que les différentes espèces considérées dans les ajustements n'ont pas de signification réelle (en tant qu'espèces identifiables à l'aide de techniques spectroscopiques adaptées). Cependant, il est intéressant de voir de quelle façon la proportion des différentes espèces dissoutes varie avec  $fO_2$ . Les données de solubilité fournissent ainsi des hypothèses de travail sur les espèces de Pt et Pd dissoutes qui peuvent être testées à l'aide de méthodes spectroscopiques adaptées.

### a-Cas du palladium :

Pour l'ajustement des données de solubilité de Pd, il a été nécessaire de considérer trois espèces métalliques dissoutes de valence différente : Pd°, Pd1+ et Pd2+. Les ajustements avec un nombre d'espèces différent (2 ou 4) donnent des résultats de qualité inférieure. Les trois équations de dissolution de Pd correspondant aux trois espèces considérées sont les suivantes, X,  $\gamma$  et  $\alpha$  ayant la même signification que dans le traitement théorique général (paragraphe I):

$$1^\circ \text{ Pd} = \text{Pd}^\circ \quad K_{(1)} = \frac{a_{\text{Pd}^\circ}^{\text{silicate}}}{a_{\text{Pd}}^{\text{métal}}} \quad \text{V-18}$$

$$2^\circ \text{ Pd} + \frac{1}{4} \text{O}_2 = \text{PdO}_{0,5} \quad K_{(2)} = \frac{a_{\text{PdO}_{0,5}}^{\text{silicate}}}{a_{\text{Pd}}^{\text{métal}} * fO_2^{1/4}} \quad \text{V-19}$$

$$3^\circ \text{ Pd} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{PdO} \quad K_{(3)} = \frac{a_{\text{PdO}}^{\text{silicate}}}{a_{\text{Pd}}^{\text{métal}} * fO_2^{1/2}} \quad \text{V-20}$$

D'après les équations V-18 à V-20, on obtient pour chaque espèce dissoute :

$$C_{(1)} = \log X_{\text{Pd}^\circ}^{\text{silicate}} \quad \text{V-21}$$

$$C_{(2)} = \log X_{\text{PdO}_{0,5}}^{\text{silicate}} - \frac{1}{4} \log fO_2 \quad \text{V-22}$$

$$C_{(3)} = \log X_{\text{PdO}}^{\text{silicate}} - \frac{1}{2} \log fO_2 \quad \text{V-23}$$

avec, en reprenant l'hypothèse précédente selon laquelle les  $\log \gamma_{\text{MO}_x/2}^{\text{silicate}}$  sont constants pour chaque espèce dissoute :

$$C1 = \log K_{(1)} - \gamma_{\text{Pd}^\circ}^{\text{silicate}} \quad \text{V-24}$$

$$C2 = \log K_{(2)} - \gamma_{\text{PdO}_{0,5}}^{\text{silicate}} \quad \text{V-25}$$

$$C3 = \log K_{(3)} - \gamma_{PdO}^{silicate} \quad V-26$$

La solubilité de Pd mesurée  $X_{Pd}^{silicate}$  est la somme de toutes les espèces présentes dans le bain silicaté :

$$X_{Pd}^{silicate} = X_{Pd^0}^{silicate} + X_{PdO_{0.5}}^{silicate} + X_{PdO}^{silicate} \quad V-27$$

En remplaçant les fractions molaires par leur valeur dans l'équation V-22 on obtient :

$$X_{Pd}^{silicate} = 10^{C_1} + 10^{(C_2 + \frac{1}{4} \log fO_2)} + 10^{(C_3 + \frac{1}{2} \log fO_2)} \quad V-28$$

qui peut s'écrire aussi sous la forme :

$$X_{Pd}^{silicate} = 10^{C_1} + 10^{C_2 * 10^{(\frac{1}{4} \log fO_2)}} + 10^{C_3 * 10^{(\frac{1}{2} \log fO_2)}} \quad V-29$$

L'équation V-29 est celle qui sert à ajuster les données expérimentales de solubilité de Pd. Nous l'avons ramené à une forme linéaire en posant :  $a = 10^{C_1}$ ,  $b = 10^{C_2}$  et  $c = 10^{C_3}$  et les trois constantes ont été déterminées par régression linéaire multiple à partir de nos n mesures de solubilité obtenues sous différentes fO<sub>2</sub>. L'estimation des constantes est obtenue grâce à un calcul matriciel, permettant de minimiser l'écart entre  $X_{Pd}^{silicate}$  calculée et mesurée (Tomassone et al. 1983 ; Albarède 1995). Connaissant les constantes de régression et les valeurs de solubilité calculées pour chaque fO<sub>2</sub>, il est possible d'estimer l'abondance de chacune des espèces (et donc leur proportion) à partir des équations V-21, V-22 et V-23.

Les résultats de la modélisation sont représentés sur la figure V-9. Deux résultats majeurs apparaissent :

1°/ les solubilités calculées sont en excellent accord avec celles mesurées sur presque toute la gamme de fO<sub>2</sub>, ce qui justifie l'hypothèse de départ selon laquelle  $\log \gamma_{MO_x/2}^{silicate}$  est constant avec

la concentration en métal dissout (Equation V-12). Toutefois le modèle surestime de façon notable la concentration en Pd pour la fO<sub>2</sub> la plus réductrice ( $\log fO_2 = -9$ ), ce qui pourrait constituer une indication que certaines des hypothèses de départ du modèle doivent être reconsidérées (Fig. V-9).

2°/ les abondances des trois espèces dissoutes varient de façon régulière avec fO<sub>2</sub>. En conditions oxydantes, la dissolution de Pd se fait essentiellement sous forme d'espèces oxydées (Pd<sup>2+</sup>, Pd<sup>1+</sup>) tandis qu'en conditions réductrices, l'espèce neutre (Pd<sup>0</sup>) devient importante. Il n'y a pas d'indication à partir de notre modélisation thermodynamique de la présence de l'espèce Pd<sup>4+</sup>. Par rapport à l'ajustement basé sur l'espèce Pd (1+) (Fig. V-1), l'ajustement à partir des trois espèces fournit un meilleur accord entre données mesurées et calculées pour les fO<sub>2</sub> intermédiaires et oxydantes (Fig. V-10).

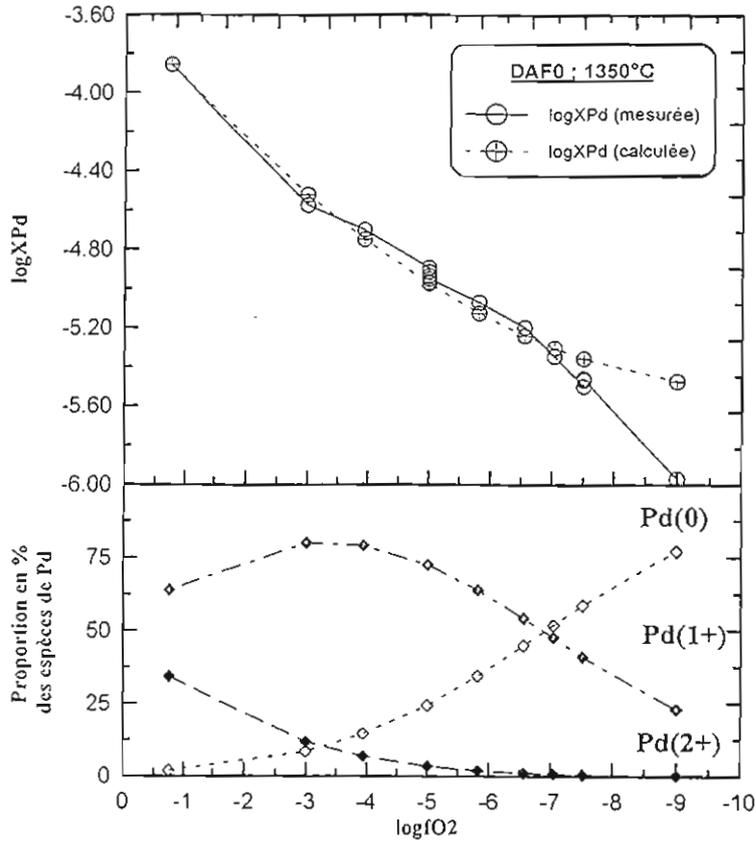


Fig. V-9 : Modélisation de la solubilité de Pd dans DAF0 à 1350°C et 1 atm.

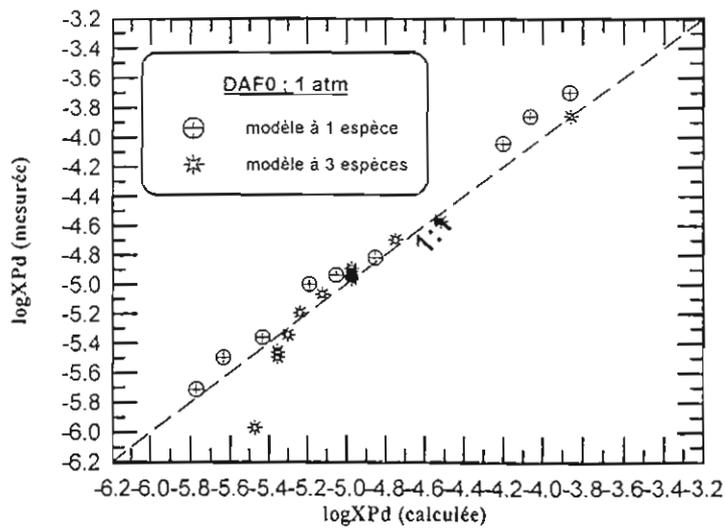


Fig. V-10 : Comparaison entre les valeurs de solubilité de Pd mesurées et calculées par le modèle à trois espèces, pour 1350°C et 1 atm.

b-Cas du platine :

Pour l'ajustement des données de solubilité de Pt, seulement deux espèces métalliques dissoutes de valence différente : Pt<sup>0</sup>, Pt<sup>1+</sup> ont été considérées car les ajustements à l'aide de trois espèces donnent des résultats moins satisfaisants. L'équivalent pour Pt de l'équation V-29 pour Pd est la suivante :

$$X_{\text{Pt}}^{\text{silicate}} = 10^{C_1} + 10^{(C_2 + \frac{1}{4} \log f\text{O}_2)}$$

V-30

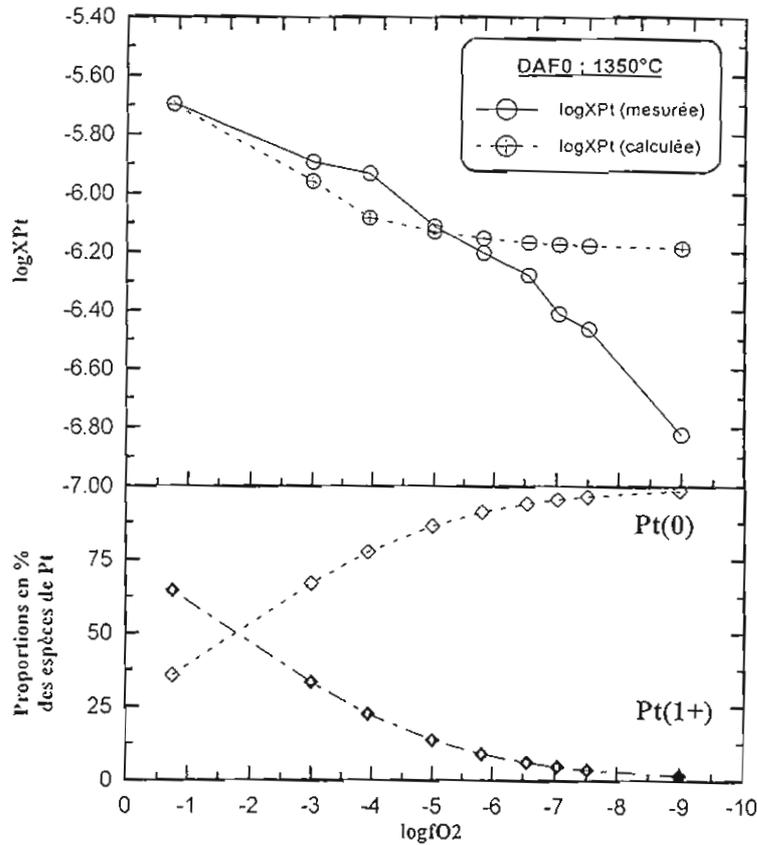


Fig. V-11 : Modélisation de la solubilité de Pd dans DAF0 à 1350°C et 1 atm.

L'ajustement des données expérimentales de solubilité de Pt a été réalisé comme pour Pd. Les résultats de la modélisation sont reportés sur la figure V-11. Ils se caractérisent par un accord relativement bon entre les solubilités calculées et mesurées pour les fO<sub>2</sub> oxydantes et intermédiaires. Cependant pour les fO<sub>2</sub> réductrices, le modèle tend à surestimer systématiquement la concentration en Pt et ceci d'autant plus que la fO<sub>2</sub> devienne plus réductrice. La modélisation de la spéciation de Pt montre que l'évolution des proportions de Pt<sup>1+</sup> et Pt<sup>0</sup> est inversement proportionnelle à la fO<sub>2</sub>. En effet, en conditions oxydantes, l'espèce Pt<sup>1+</sup> est présente de façon dominante dans le liquide silicaté tandis qu'en dessous de logfO<sub>2</sub> = -2, elle diminue

progressivement jusqu'à disparaître au profit de l'espèce  $Pt^0$ . La comparaison entre valeurs mesurées et calculées pour le modèle à deux espèces est donnée sur la figure V-12. Elle montre clairement la difficulté pour le modèle à deux espèces de rendre compte des données expérimentales en conditions réductrices ( $\log fO_2 < -6$ ).

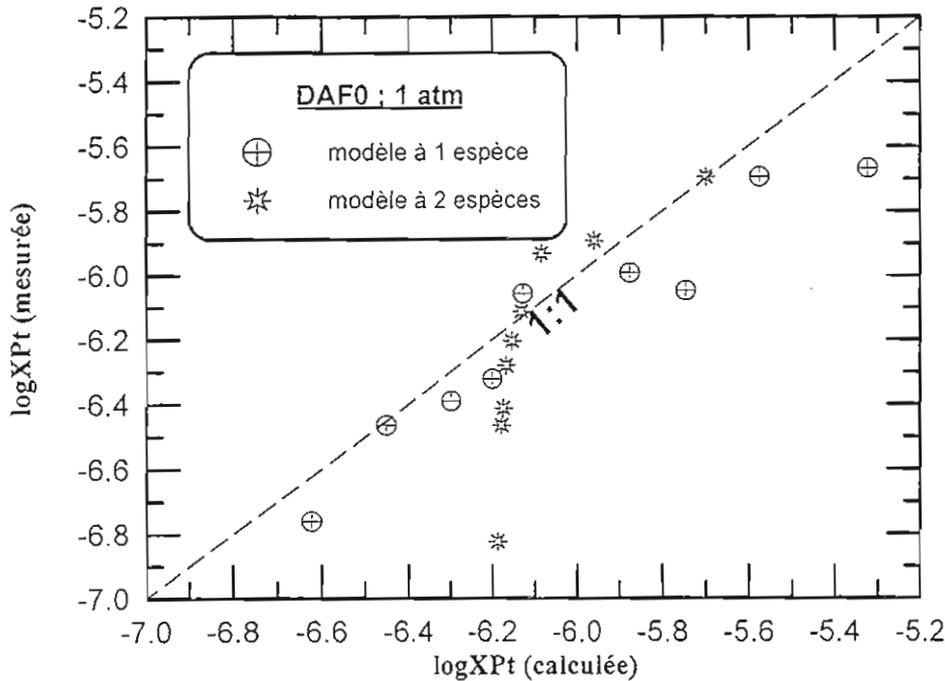


Fig. V-12 : Comparaison entre les valeurs de solubilité de Pt mesurées et calculées par le modèle à deux espèces, pour 1350°C et 1 atm.

### II.1.3 Arguments expérimentaux sur la spéciation des EGP (Pt et Pd)

Nous ne disposons pas de données spectroscopiques sur la spéciation de Pt et Pd dans nos liquides silicatés. Toutefois, il existe un certain nombre d'arguments en faveur de l'existence d'espèces oxydées de Pt et de Pd, surtout à des  $fO_2$  très oxydantes (Tableau V-4), laissant penser que ces espèces oxydées sont présentes dans nos verres.

Des oxydes de Pt et de Pd ont pu être synthétisés dans des structures de type spinelle,  $Mg_2PtO_4$ ,  $Zn_2PtO_4$  et  $Mg_2PdO_4$  (Muller et Roy 1968, 1969). Ce résultat confirme l'existence d'espèces de Pt et de Pd respectivement sous forme de  $Pt^{2+}/Pt^{4+}$  et  $Pd^{2+}/Pd^{4+}$ .

Les verres expérimentaux obtenus pour des  $fO_2$  très oxydantes ( $\log fO_2 = -0.75$ ) et à T comprise entre 1300 et 1430°C se caractérisent par une couleur jaunâtre visible à l'œil nu, spécialement pour les verres équilibrés avec Pd (Photos V-1, -2). Rindone et Rhoads (1956) ont étudié les différentes couleurs produites par Pt et Pd dans les verres silicatés. Ils suggèrent que la couleur jaune (et parfois orange) du verre est synonyme de (1) la présence de Pt sous forme  $Pt^{2+}/Pt^{4+}$  et (2) la présence de Pd sous forme de  $Pd^{2+}$ . L'espèce  $Pd^{4+}$  ne peut être suggérée à cause de

son instabilité dans les verres silicatés (Rindone et Rhoads, 1956). Sur la base de ces résultats, on peut penser que Pt et Pd sont dissous dans nos verres respectivement sous forme de Pt<sup>2+</sup>/Pt<sup>4+</sup> et Pd<sup>2+</sup>. Cette conclusion est en accord avec le calcul de spéciation pour Pd qui prédit l'existence de l'espèce Pd<sup>2+</sup> en conditions très oxydantes (Fig. V-9). En revanche, ce n'est pas le cas pour Pt. L'implication d'espèces dissoutes Pt<sup>2+</sup> et/ou Pt<sup>4+</sup> devrait fournir une pente > 0.5 pour la droite  $\log X_{MO_x/2}^{silicate} = f(\log fO_2)$  ce qui est très loin d'être observé (Fig. V-11). Par contre, les verres expérimentaux obtenus en conditions plus réductrices sont transparents, ce qui constitue une indication en faveur d'un changement de la spéciation en fonction de fO<sub>2</sub>, à la fois pour Pt et Pd..

EGP	Constituant	Valence	Système
Pd	PdO	2+	Q
	PdO.xH <sub>2</sub> O	2+	Q
	PdO <sub>2</sub>	4+	Q
Pt	PtO	2+	Q
	Pt <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2+, 3+	C
	PtO <sub>2</sub>	4+	O
	-PtO <sub>2</sub>	4+	Q
	-PtO <sub>2</sub>	4+	H
Rh	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3+	O
	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3+	R
	RhO <sub>2</sub>	4+	Q
Ru	RuO <sub>2</sub>	4+	Q
Os	OsO <sub>2</sub>	4+	Q
Ir	IrO <sub>2</sub>	4+	Q

**Tableau V-4 :** Compilation des espèces oxydées stables des EGP (Augé 1995).  
(Q : quadratique, C : cubique, H : hexagonal, O : orthogonal, R : romboédrique)

Les conclusions ci-dessus concernant l'existence d'espèces oxydées dissoutes de Pt et Pd sont en accord avec la nature des espèces proposées pour d'autres EGP (Ir, Ru et Rh) en conditions oxydantes. Les mesures de solubilité de Ir obtenues dans les liquides haplobasaltiques ont conduit Borisov et Palme (1995) à proposer des espèces métalliques oxydées de type Ir<sup>3+</sup> dans ces conditions et de type Ir<sup>+</sup> dans les conditions réductrices (Fig. V-13). Toutefois, O'Neill et al. (1995) ont mis en évidence une dissolution de Ir dans le système diopside-anorthite + 10% CaO à 1400°C sous forme de Ir<sup>2+</sup> dans les conditions oxydantes. Pour des fO<sub>2</sub> plus réductrices, Ir serait soluble sous forme métallique Ir<sup>0</sup> (Fig. V-14). En ce qui concerne le rhodium et le ruthénium, Capobianco et Drake (1990) montrent que la dissolution de ces deux éléments dans un spinelle à des températures comprises entre 1300 et 1450°C sous des conditions très oxydantes (fO<sub>2</sub> de l'air et/ou O<sub>2</sub> pur) s'effectue respectivement sous forme de Rh<sup>3+</sup> et Ru<sup>4+</sup>, et ils mettent en évidence une augmentation de la solubilité de ces éléments dans le spinelle avec la température. D'autres études proposent une dissolution de Rh dans des liquides silicatés sous forme soit de Rh<sup>2+</sup> (Ertel 1996) soit de Rh<sup>4+</sup> (Dablé 1996).

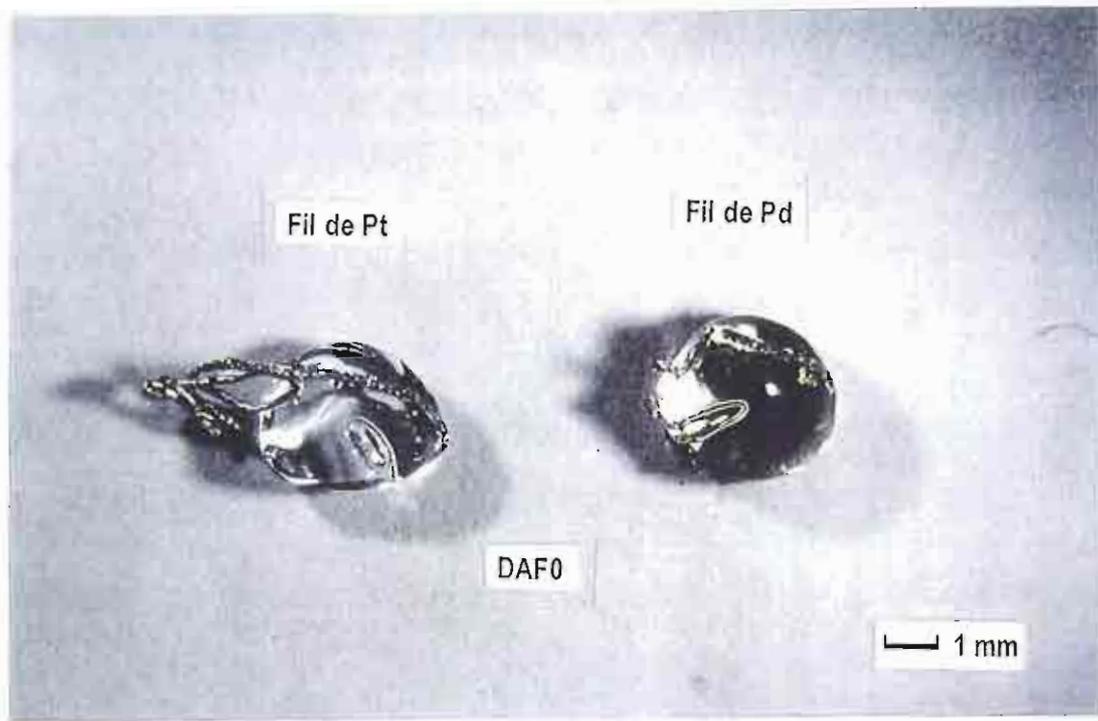


Photo V-1 : Couleurs des verres expérimentaux DAF0 obtenus à 1350°C, 1 atm- Expériences de solubilité de Pt et Pd.

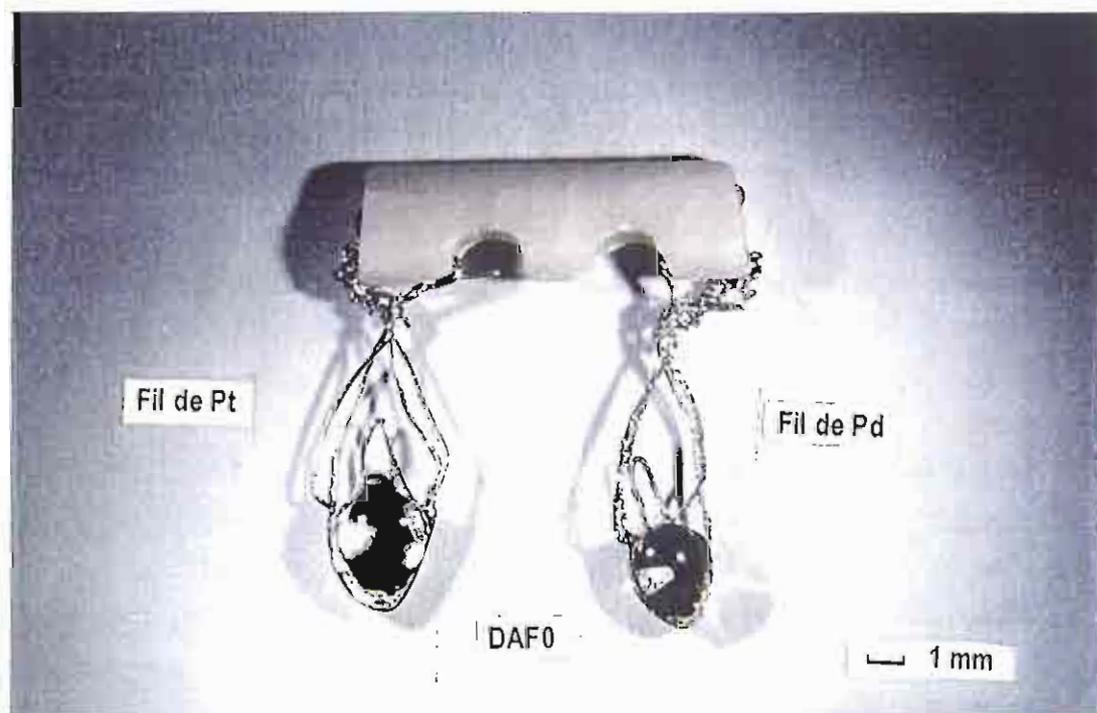


Photo V-2 : Couleurs des verres expérimentaux DAF0 obtenus à 1430°C, 1 atm- Expériences de solubilité de Pt et Pd.

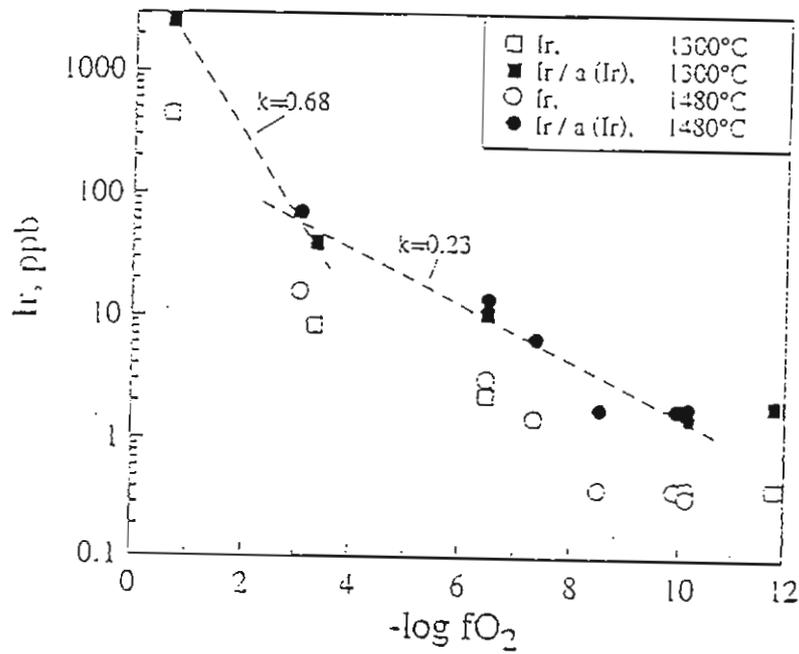


Fig. V-13 : Solubilité de Ir dans les liquides haplobasaltiques à 1300 et 1480°C et 1 atm (Borisov et Palme 1995)

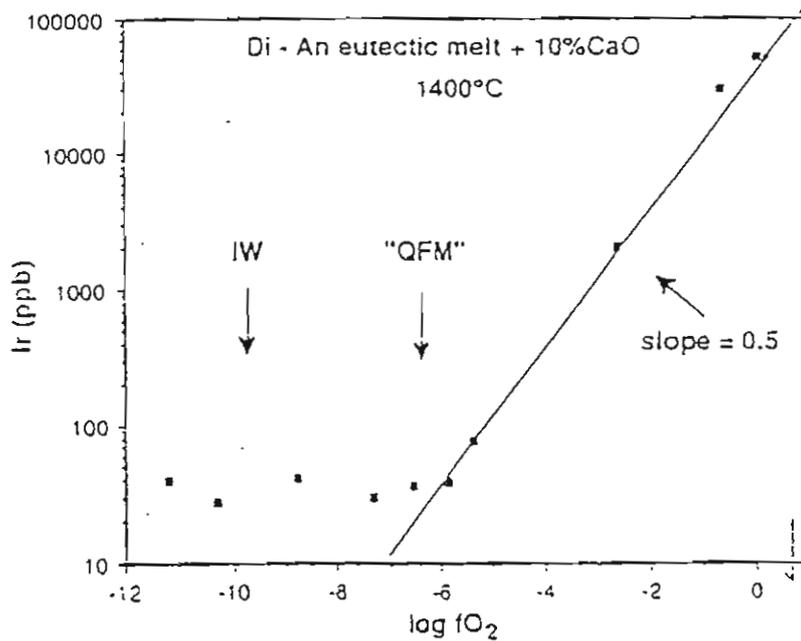


Fig. V-14 : Solubilité de Ir dans les liquides haplobasaltiques à 1400°C et 1 atm (O'Neill et al. 1995)

## II.1.4 Discussion sur la spéciation des EGP

L'interprétation thermodynamique qui a été faite des données de solubilité conduit à la proposition d'espèces dissoutes oxydées parmi les quelles Pd1+ et Pt1+. Bien que nous ayons souligné que ces ajustements thermodynamiques ne fournissent que des hypothèses de travail quant à la détermination de la spéciation, il est intéressant de discuter la réalité de l'existence de ces espèces dissoutes oxydées. On peut souligner que les conclusions tirées de cette étude à partir des mesures de solubilité rejoignent celles d'autres auteurs sur l'existence des espèces oxydées (Capobianco et Drake 1994 ; Borisov et al. 1994).

Les ajustements thermodynamiques font intervenir des espèces neutres (Pd° et/ou Pt°). Par référence aux phases cristallines, l'existence de ces espèces neutres peut se justifier. Toutefois, l'existence d'espèces Pt1+ et Pd1+ est dans ce contexte pour le moins surprenante et pose un problème d'interprétation. Ces espèces dissoutes n'ont pas d'équivalent cristallisé, alors que les espèces Pd2+ et Pd4+ sont compatibles avec l'existence d'oxydes de Pd (PdO et PdO2). Par analogie pour Pt, on connaît des oxydes de Pt de stoechiométrie PtO, Pt3O4 et PtO2 (Tableau V-4). Rappelons que l'espèce Pd2+ n'est pas l'espèce dominante en conditions oxydantes (elle n'est présente qu'à 37% des espèces dissoutes dans le liquide silicaté pour  $\log f_{O_2} = -0.75$ , Fig.V-9). Il n'y a pas d'indications pour la présence de l'espèce Pd4+ à partir du calcul de spéciation réalisé à 1350°C, ni d'ailleurs dans les résultats des autres études de ce type (Borisov et al. 1994 ; O'Neill et al. 1996 ; Borisov et al. 1997). De façon générale, la présence de EGP(1+) est un état d'oxydation inhabituel sous n'importe quelle conditions de  $f_{O_2}$  et dans aucun constituant à haute température (Greenwood et Earnshaw 1984).

Différentes hypothèses peuvent être avancées afin d'expliquer l'existence apparente d'espèces EGP(1+) telles qu'on peut les déduire des calculs thermodynamiques :

(1) dissolution des EGP dans le bain silicaté sous forme de mélange d'espèces oxydées (4+ et/ou 2+) et métalliques (0), avec un changement continu du rapport EGP(0)/EGP(x+) avec la  $f_{O_2}$ . Les ajustements thermodynamiques fourniraient dans ce cas une "solution moyenne" de valence 1+ (pour les  $f_{O_2}$  moyennes) correspondant en fait à un mélange en proportion voisine des espèces EGP(0) et EGP2+.

(2) la présence de clusters d'EGP dans le liquide silicaté. Ces clusters (Capobianco et al. 1994) contiendraient plusieurs atomes d'EGP sous forme métallique et oxydée (exemples Pd<sub>2</sub><sup>2+</sup> et Pt<sub>2</sub><sup>2+</sup>). L'ensemble présenterait un état de valence global inférieur à la valence des cations chimiquement liés au milieu (2+ dans les exemples précédents) ce qui pourrait fournir une explication à l'existence apparente d'état de valence inférieur à 2. La présence de tels complexes n'est pas encore démontrée à cause des faibles teneurs en EGP dans le bain silicaté et des difficultés à les caractériser par méthodes spectroscopiques. Toutefois, des composés à valence mixte tels que le palladium palladate Pd<sub>0.5</sub>Pd<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Gmelin, 1989) fournissent des indications en faveur de leur existence.

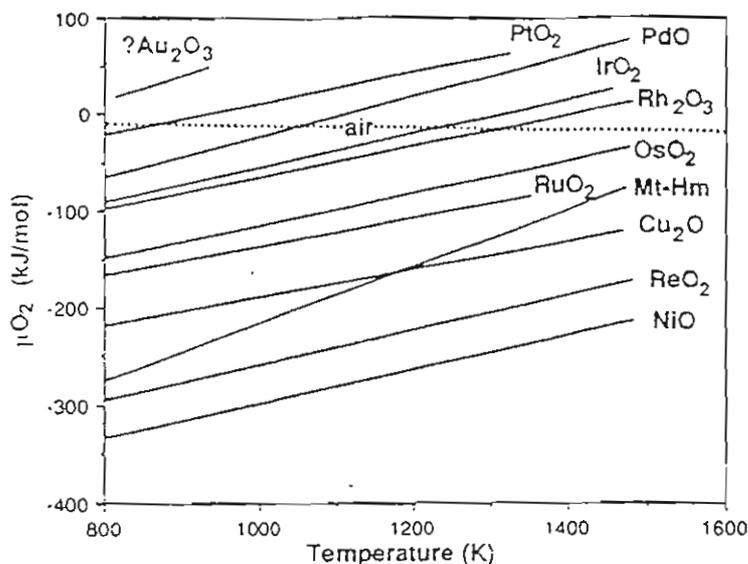


Fig. V-15 : Evolution du potentiel chimique des oxydes d'EGP sous l'effet de T (O'Neill et al. 1995)

Un autre problème avec les EGP vient de la dépendance positive avec la température de leur solubilité dans les liquides silicatés (Fig. V-5, -6). Ce résultat confirmé par les différentes études publiées dans la littérature (Capobianco et Drake 1990 ; Borisov et al. 1994, 1997 ; O'Neill et al. 1995) est également surprenant. Les diagrammes mettent en évidence l'augmentation de la solubilité de Pt et Pd avec T pour une  $fO_2$  donnée. Cette augmentation de la solubilité avec T impliquerait, en supposant un mécanisme de dissolution des EGP sous forme oxydée, une préférence pour les espèces EGP oxydées quand la température augmente. Ce comportement va à l'opposé des données disponibles sur les oxydes (Fig. V-15) qui montrent au contraire que les espèces métalliques sont favorisées quand la température augmente. Comme nous l'avons dit plus haut, une explication possible de cette dépendance de la solubilité avec la température pourrait être cherchée dans la spéciation des EGP et dans ses variations avec la température. Nous voyons donc ainsi que l'interprétation de la variation de la solubilité avec T rejoint les questions en suspens de la spéciation des EGP.

## II.1.5 Comparaison avec les autres travaux

### a-Cas du palladium :

Les données dans ce travail sont comparées avec celles de Borisov et al. (1994) sur la figure V-16. L'accord entre les mesures de solubilité obtenues sur la même composition nominale DAF0 est satisfaisant à 1350°C. On note certaines différences entre les solubilités mesurées dans les deux études. Toutefois les pentes sont pratiquement identiques et, dans la gamme de  $fO_2$  étudiée, ne

montrent pas de variations importantes de spéciations, lesquelles se traduiraient par des ruptures de pente qui ne sont pas observées.

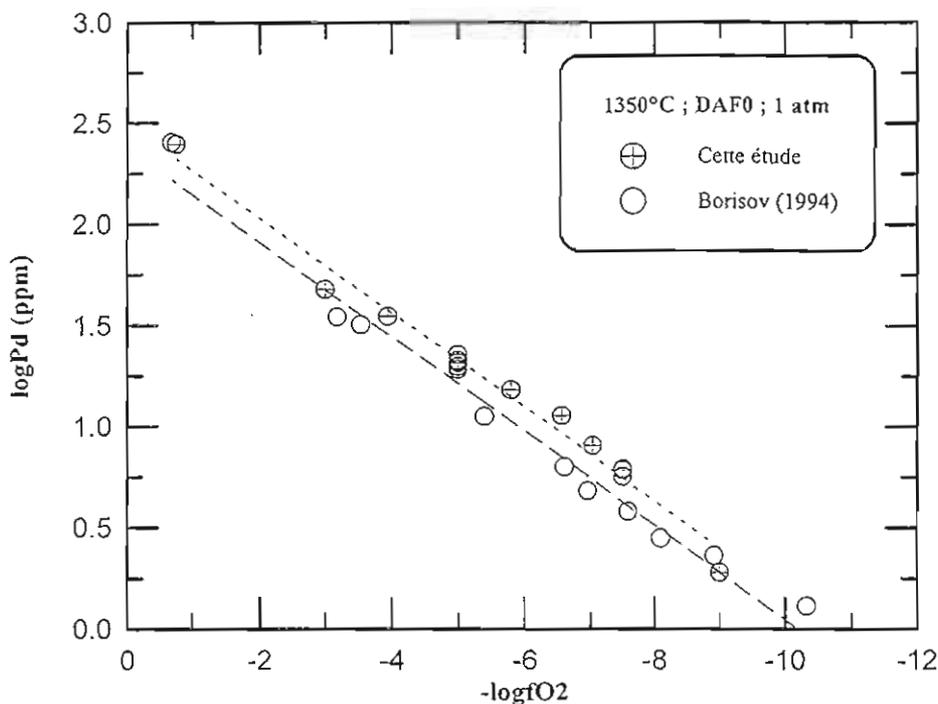


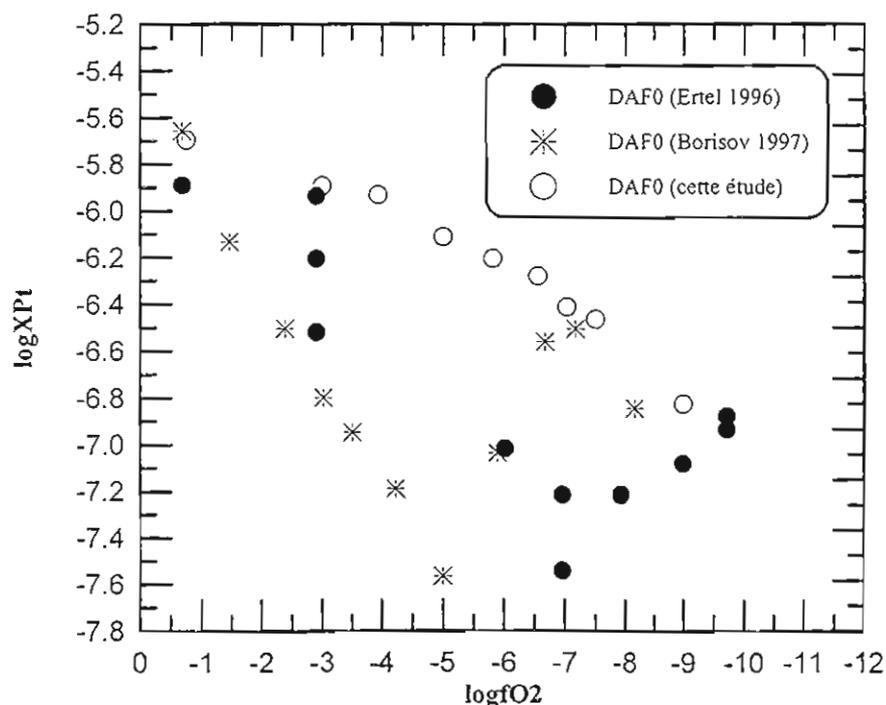
Fig. V-16 : Comparaison entre les données de solubilités de Pd dans le système DAF0 obtenues par Borisov et al. 1994 et celles obtenues dans cette étude.

### b-Cas du platine :

Un des problèmes majeurs de l'étude de la solubilité de Pt (et aussi Ir) dans les liquides silicatés est l'absence d'accord concernant les solubilités obtenues par les différents auteurs. Une comparaison des données disponibles sur la solubilité de Pt dans la littérature permet de mettre en évidence les différences de teneurs obtenues surtout pour les  $fO_2$  moyennement réductrices à réductrices (Fig. V-17). Dans un premier temps, nous limiterons la comparaison au système DAF0 de sorte que l'effet de la composition du liquide sur la solubilité de Pt peut être négligé.

En conditions oxydantes ( $\log fO_2 > -4$ ), l'étude de Borisov et Palme (1997) et ce travail mettent en évidence une augmentation de la solubilité avec la  $fO_2$ . Toutefois, l'accord entre ces deux travaux est médiocre (Fig. V-17) et conduit à des pentes assez fortement différentes (0.5 et 0.13 respectivement). Les données de Ertel (1996) sont intermédiaires entre les précédentes (Fig. V-17). De plus, Ertel (1996) et Borisov et Palme (1997) mettent en évidence une augmentation de la solubilité de Pt vers les  $fO_2$  les plus réductrices. Ertel (1996 et O'Neill et al. 1995 dans le cas de Ir) attribuent cette inversion de la tendance de la solubilité de Pt au mélange de gaz CO-CO2 utilisé pour fixer la  $fO_2$ , qui favoriserait la formation de carbonyles lesquels augmenteraient ainsi les concentrations de Pt. Remarquons que Borisov et Palme (1997) obtiennent le même résultat avec

d'autres mélanges de gaz, respectivement H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. Ce comportement de Pt vers les fO<sub>2</sub> réductrices n'a jamais été observé dans ce travail (Fig. V-17) et ceci quel que soit le mélange de gaz utilisé (H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> et/ou CO-CO<sub>2</sub>). Il n'est pas non plus rencontré dans le cas de Pd (voir ci-dessus Fig. V-16). Une autre explication proposée pour expliquer des teneurs anormalement fortes en Pt dans les verres silicatés en conditions réductrices est la présence de "nuggets" (Campbell et al. 1989 ; O'Neill et al. 1995 ; Borisov et Palme 1997) qui serait due à une condensation à partir de la vapeur de PtO<sub>2</sub> (Pt est un élément volatil à haute température, Chapitre I). Borisov et Palme (1997) proposent comme origine des surconcentrations une réaction entre l'EGP et les éléments majeurs du silicate avec formation d'un alliage métallique, dont la présence serait favorisée en conditions réductrices. La présence de telles particules n'a jamais été confirmée dans notre travail qui n'a toutefois pas abordé des fO<sub>2</sub> très réductrices. Dans l'étude de Borisov et al. (1994), l'existence de particules métalliques de Pd a été démontrée mais pas celle de particules analogues impliquant Pt (Borisov et Palme 1997). Leur identification serait difficile (voire impossible) du fait du niveau de teneur en Pt dans les verres. Si l'on considère l'absence de preuves directes en faveur de l'existence de ces particules métalliques de platine, nous ne sommes pas persuadés que leur présence soit la cause de la dispersion importante des résultats de solubilité (Fig.V-17). D'autres causes d'origine expérimentale ou analytique pourraient être impliquées.



**Fig. V-17 :** Comparaison entre les données de solubilités de Pt obtenues dans le système DAF0 disponibles et celles obtenues dans cette étude.

Dans un deuxième temps, on étendra la comparaison des résultats expérimentaux en incluant les études réalisées sur différentes compositions de liquides silicatés (à l'exclusion des compositions ferrifères). La comparaison entre les différentes études est représentée sur la figure V-18. Dans le travail de Dablé (1996), la comparaison entre les solubilités de Pt dans un bain acide (70 % poids de SiO<sub>2</sub>) et un bain basique (40% poids de SiO<sub>2</sub>) permet de mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur la solubilité. Ainsi, les concentrations en Pt sont plus élevées pour les faibles teneurs de SiO<sub>2</sub> en conditions oxydantes alors que cette tendance s'inverse vers les conditions réductrices (Fig. V-18). Ce résultat est confirmé par Borisov et Palme (1997) : la solubilité de Pt dans un bain silicaté acide (MAS à 57.83% poids de SiO<sub>2</sub>) est inférieure à celle dans le système DAF0 (50% poids de SiO<sub>2</sub>) en conditions oxydantes (Fig.V-18). Si ce comportement peut être expliqué par la forte polymérisation des bains riches en silice, l'inversion de la tendance en conditions réductrices reste moins claire.

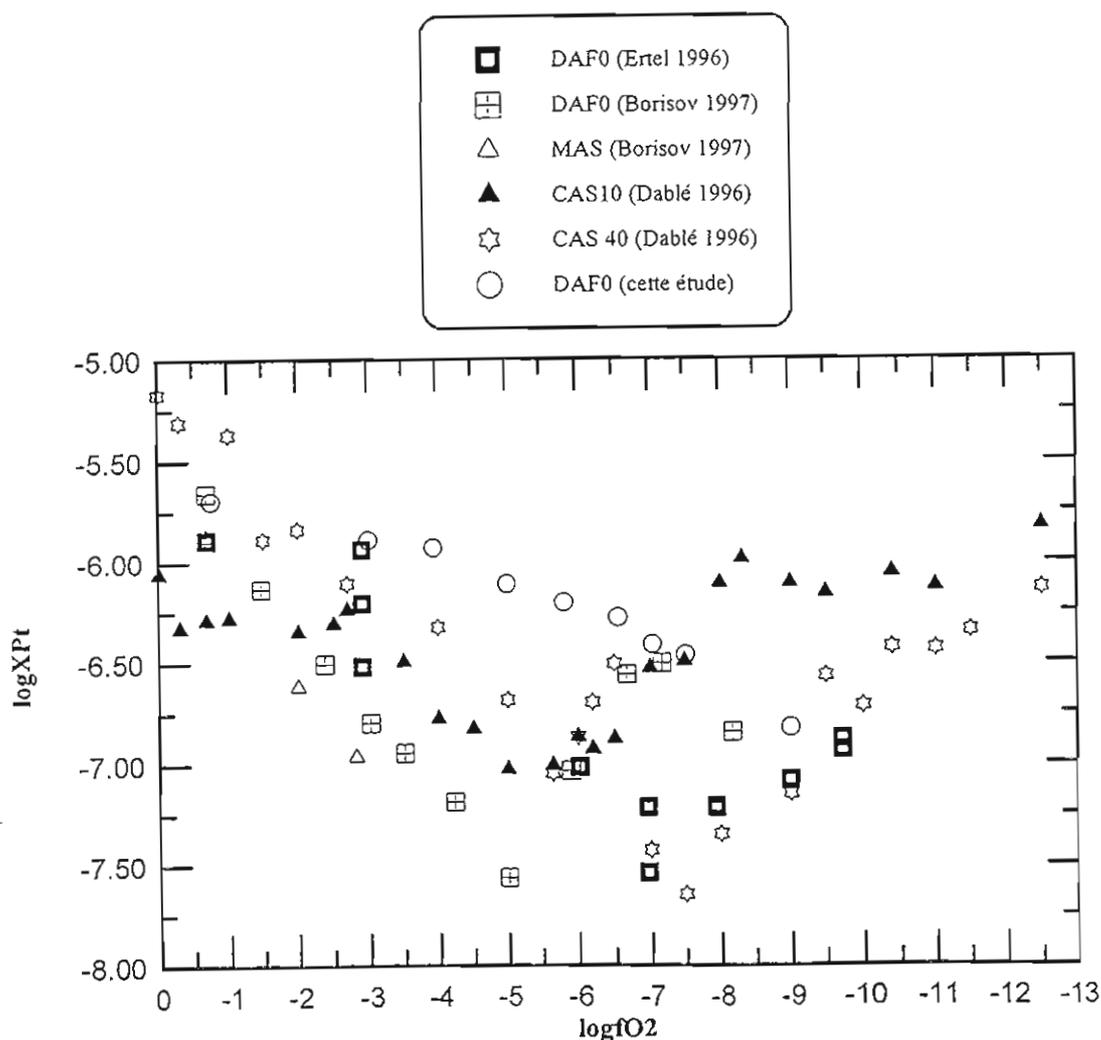


Fig. V-18 : Comparaison entre les données de solubilités de Pt disponibles sur différentes compositions de liquides silicatés et celles obtenues dans cette étude.

## II.2. Systèmes DAF5 et DAF10 à 1 atm

### II.2.1 Signification des concentrations en EGP mesurées dans les systèmes DAF5 et DAF10 et calcul des solubilités.

Les résultats de solubilité de Pt et de Pd obtenus dans les liquides silicates dépourvus de fer (DAF0) impliquent des phases métalliques pures (Pt et/ou Pd). Par contre ceux obtenus dans les systèmes contenant du fer (DAF5 et DAF10) impliquent des alliages (soit PtFe, soit PdFe) dans lequel la fraction molaire de Pt et/ou Pd est significativement inférieure à 1.

A partir de l'équation V-9, on peut écrire :

$$\text{Log}K_M = \text{Log}(X_M^{\text{alliage}}) + \text{Log}(\gamma_M^{\text{alliage}}) - \text{Log}(X_M^{\text{silicate}}) - \text{Log}(\gamma_M^{\text{silicate}}) + \frac{X}{4} \text{Log}f_{\text{O}_2} \quad \text{V-31}$$

qui peut s'écrire sous la forme :

$$\text{Log}K_M = \text{Log}\left(\frac{X_M^{\text{alliage}}}{X_M^{\text{silicate}}}\right) + \text{Log}\left(\frac{\gamma_M^{\text{alliage}}}{\gamma_M^{\text{silicate}}}\right) + \frac{X}{4} \text{Log}f_{\text{O}_2} \quad \text{V-32}$$

$$\text{Log}\left(\frac{X_M^{\text{silicate}}}{X_M^{\text{alliage}}}\right) = \text{Log}\left(\frac{\gamma_M^{\text{alliage}}}{\gamma_M^{\text{silicate}}}\right) - \text{Log}K_M + \frac{X}{4} \text{Log}f_{\text{O}_2} \quad \text{V-33}$$

$\text{Log}(X_M^{\text{silicate}})$  peut donc s'écrire :

$$\text{Log}(X_M^{\text{silicate}}) = \text{Log}(X_M^{\text{alliage}}) + \text{Log}\left(\frac{\gamma_M^{\text{alliage}}}{\gamma_M^{\text{silicate}}}\right) - \text{Log}K_M + \frac{X}{4} \text{Log}f_{\text{O}_2} \quad \text{V-34}$$

$$\text{Log}(X_M^{\text{silicate}}) = \text{Log}(a_M^{\text{alliage}}) - \text{Log}(\gamma_M^{\text{silicate}}) - \text{Log}K_M + \frac{X}{4} \text{Log}f_{\text{O}_2} \quad \text{V-35}$$

L'équation V-35 est celle qui nous servira à analyser les données obtenus dans les systèmes DAF5 et DAF10 à 1350°C. Le calcul des termes d'activité est réalisé respectivement à partir des modèles de solutions solides pour les alliages Pd-Fe et Pt-Fe de Tomiska (1989) ; Tomiska et al. 1989 et Heald (1967). Les activités sont calculées en supposant que les alliages dans nos expériences sont des compositions binaires (Pt-Fe et/ou Pd-Fe, voir chapitre IV, Tableaux IV-14, -15, -16, et -17). Pour Pd, les coefficients d'activités sont peu dépendants de T entre 1200 et 1600°C (Tomiska 1989 ; Tomiska et al. 1989) et voisins de 0.8-0.9 pour nos compositions d'alliages. Pour Pt, les écarts à l'idéalité sont plus importants avec des coefficients d'activité de l'ordre de 0.3 pour les alliages les plus riches en fer.

### a-Cas du palladium :

Les données de solubilité obtenues sont représentées sur la figure V-19. A titre de référence, nous avons reporté sur la figure V-19 la pente calculée à partir de la régression des données de solubilité de Pd dans le système sans fer (DAF0). Les données dans les systèmes contenant du fer (DAF5 et DAF10) se disposent selon une tendance globale parallèle à la référence, dont elles sont systématiquement décalées vers les valeurs inférieures. Certaines différences peuvent être notées avec la concentration en fer. Une régression des données "brutes" fournit des pentes calculées respectivement de 0.285 et 0.220 pour DAF5 et DAF10 (Tableau V-5). Ces valeurs sont voisines de 0.25, ce qui suggère que l'espèce dominante est Pd(1+).

$\log Pd = B * \log fO_2 + C$			
silicate	B	C	r2
DAF5	0.285	-3.769	0.96
DAF10	0.220	-4.135	0.98

Tableau V-5 : Résultats des ajustements des mesures de solubilités de Pd à 1 atm.

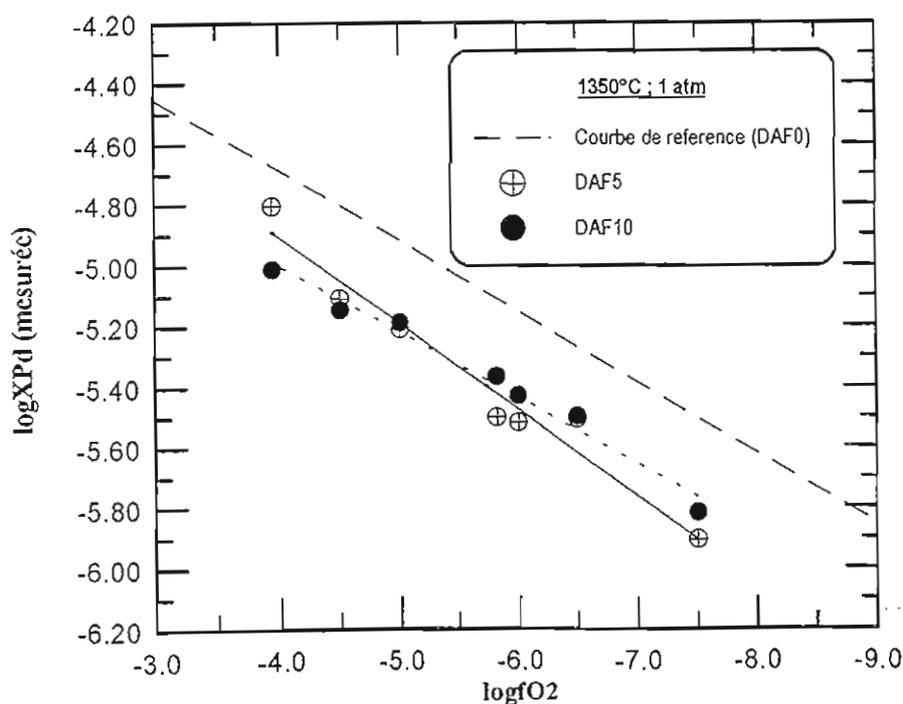


Fig. V-19 : Ajustements des données de solubilité de Pd obtenues dans les systèmes DAF5 et DAF10 à 1350°C et 1 atm.

b-Cas du platine :

Les données de solubilité obtenues pour DAF5 et DAF10 sont représentées sur la figure V-20. Comme dans le cas de Pd, elles sont comparées à la pente des données de solubilité de Pt dans DAF0 prise comme référence. On observe qu'en présence de fer, la pente des données de solubilité de Pt est sensiblement plus forte que dans le système DAF0. Les ajustements obtenus pour chaque composition sont reportés dans le tableau V-6. Les données sont reproduites de façon satisfaisante. Les pentes calculées sont voisines de 0.30, ce qui suggère que Pt est dissout dans les liquides silicatés DAF5 et DAF10 sous forme d'espèces oxydées.

$\log Pt = B * \log fO_2 + C$			
silicate	B	C	r2
DAF5	0.30	-4.859	0.99
DAF10	0.29	-4.949	0.97

Tableau V-6 : Résultats des ajustements des mesures de solubilités de Pt à 1 atm.

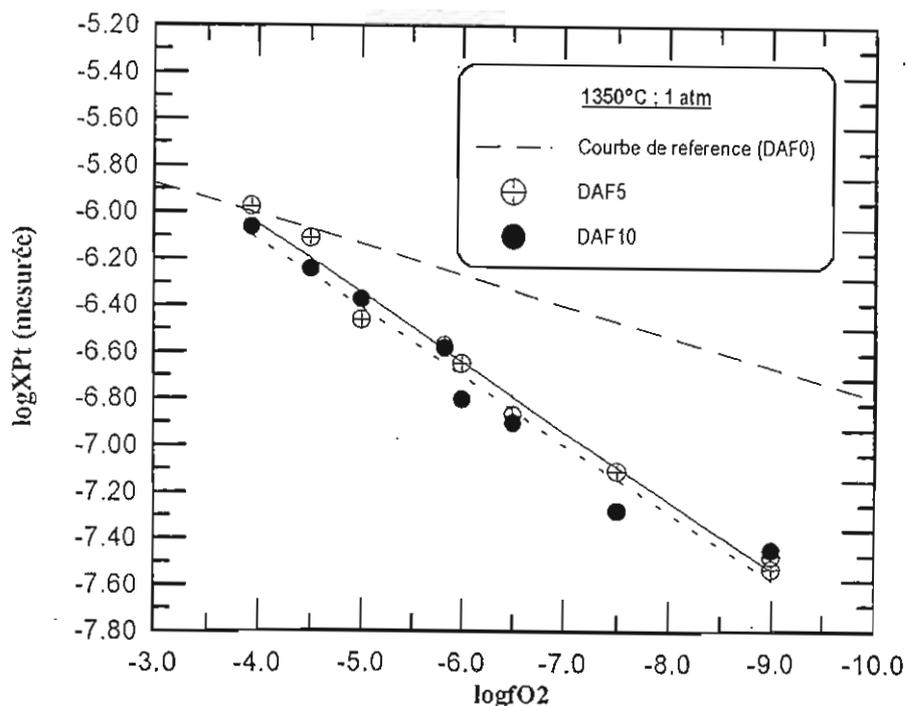


Fig. V-20 : Ajustements des données de solubilité de Pt obtenues dans les systèmes DAF5 et DAF10 à 1350°C et 1 atm.

## II.2.2 Calcul des solubilités dans les systèmes DAF5 et DAF10

Nous avons déjà souligné le fait que les mesures de concentrations des EGP dans les systèmes DAF5 et DAF10 sont réalisées à l'équilibre avec des alliages Fe-EGP d'activités en EGP variables. De façon à rendre les données comparables entre elles, nous avons calculé les concentrations en EGP à l'équilibre avec des alliages d'activités en EGP constantes.

A partir de l'équation V-35 qui représente nos données de solubilité pour les compositions d'alliages expérimentales, on peut définir une concentration  $X_M^{\text{silicate}}$  du liquide silicaté à l'équilibre avec un alliage théorique d'activité  $a_M^{\text{alliage}}$ . La relation liant  $X_M^{\text{silicate}}$  et  $a_M^{\text{alliage}}$  est la suivante :

$$\text{Log}(X_M^{\text{silicate}}) = \text{Log}(a_M^{\text{alliage}}) - \text{Log}(\gamma_M^{\text{silicate}}) - \text{Log}K_M + \frac{X}{4} \text{Log}fO_2 \quad \text{V-36}$$

A 1350°C et pour une  $fO_2$  donnée, si l'on fait l'hypothèse que  $\log \gamma_{MO_{x/2}}^{\text{silicate}}$  est indépendant de la concentration en métal dissout, de la  $fO_2$  et de T (mais peut toutefois varier avec la composition du liquide silicaté), on peut écrire en soustrayant V-36 et V-35 :

$$\text{Log}(X_M^{\text{silicate}}) - \text{Log}(X_M^{\text{silicate}}) = \text{Log}(a_M^{\text{alliage}}) - \text{Log}(a_M^{\text{alliage}}) \quad \text{V-37}$$

soit :

$$\frac{X_M^{\text{silicate}}}{X_M^{\text{silicate}}} = \frac{a_M^{\text{alliage}}}{a_M^{\text{alliage}}} \quad \text{V-38}$$

On peut donc à partir de l'équation V-37 calculer la concentration  $X_M^{\text{silicate}}$  correspondant à l'alliage théorique d'activité  $a_M^{\text{alliage}}$  connaissant les concentrations mesurées à l'équilibre avec les alliages expérimentaux.

### a-Cas du palladium :

Nous avons calculé les concentrations en Pd à l'équilibre avec des alliages d'activité  $a_M^{\text{alliage}} = 1, 0.8 \text{ et } 0.6$ . Les calculs ont été faits à la fois pour les liquides de composition DAF5 et DAF10. Les résultats sont représentés sur la figure V-21. Pour DAF5 et  $a_M^{\text{alliage}} = 1$ , les valeurs calculées augmentent de façon sensible par rapport aux valeurs mesurées uniquement pour les  $fO_2$  réductrices (correspondant aux alliages de composition XPd les plus faibles, Tableau V-7). Par contre pour les  $fO_2$  oxydantes la différence entre valeurs mesurées et calculées n'est pas significative. L'ajustement des données calculées fournit une pente de 0.26 (Tableau V-8) compatible avec l'espèce Pd<sup>1+</sup>. Les ajustements pour  $a_M^{\text{alliage}} = 0.8 \text{ et } 0.6$  restent inchangés (en ce qui

concerne les pentes, Tableau V-8) ce qui montre que la conclusion précédente à propos de l'espèce dissoute ne dépend de l'activité choisie pour le calcul (Fig. V-23). Les ajustements réalisés pour DAF10 fournissent des pentes significativement différentes (0.19, Tableau V-8), ce qui indique que la spéciation de Pd varie avec la concentration en fer.

-logfO2 (zircon)	DAF5					DAF10				
	X mesurée	XPd alliage	activité	X calculée	Pd (ppm)	X mesurée	XPd alliage	activité	X calculée	Pd (ppm)
3.94	1.57E-05	0.991	0.992	1.58E-05	27.660	9.76E-06	0.989	0.989	9.86E-06	17.413
4.50	7.58E-06	0.978	0.975	7.77E-06	13.660	7.86E-06	0.975	0.971	8.1E-06	14.295
4.50	7.74E-06	0.980	0.977	7.93E-06	13.896	7.15E-06	0.971	0.965	7.41E-06	13.059
5.00	6.17E-06	0.952	0.939	6.57E-06	11.508	6.46E-06	0.949	0.934	6.91E-06	12.204
5.82	3.14E-06	0.942	0.926	3.39E-06	5.944	4.29E-06	0.943	0.927	4.62E-06	8.1433
6.00	3.02E-06	0.931	0.910	3.32E-06	5.813	3.69E-06	0.931	0.910	4.05E-06	7.121
6.50	3.10E-06	0.919	0.895	3.46E-06	6.061	3.16E-06	0.901	0.869	3.64E-06	6.407
7.51	1.53E-06	0.828	0.770	1.99E-06	3.469	1.74E-06	0.815	0.752	2.31E-06	4.069
7.51	1.24E-06	0.844	0.791	1.56E-06	2.731	1.52E-06	0.834	0.778	1.96E-06	3.472
7.51	1.64E-06	0.850	0.799	2.05E-06	3.589	1.31E-06	0.828	0.771	1.7E-06	2.986

**Tableau V-7 :** Composition des alliages, activités correspondantes et concentrations en Pd mesurées dans les liquide silicatés DAF5 et DAF10 à 1350°C, 1 atm.

silicate	$\log Pd = B * \log fO_2 + C$			r2
	B	C		
<b>DAF5</b>				
a = 1.0	0.26	-3.872		0.95
a = 0.8	0.26	-3.969		0.95
a = 0.6	0.26	-4.094		0.95
<b>DAF10</b>				
a = 1.0	0.19	-4.243		0.98
a = 0.8	0.19	-4.340		0.98
a = 0.6	0.19	-4.465		0.98

**Tableau V-8 :** Résultats des ajustements des mesures de solubilités de Pd dans DAF5 et DAF10 à 1350°C, 1 atm. Les ajustements concernent les concentrations en Pd calculées sur la base d'activités en Pd constante dans l'alliage.

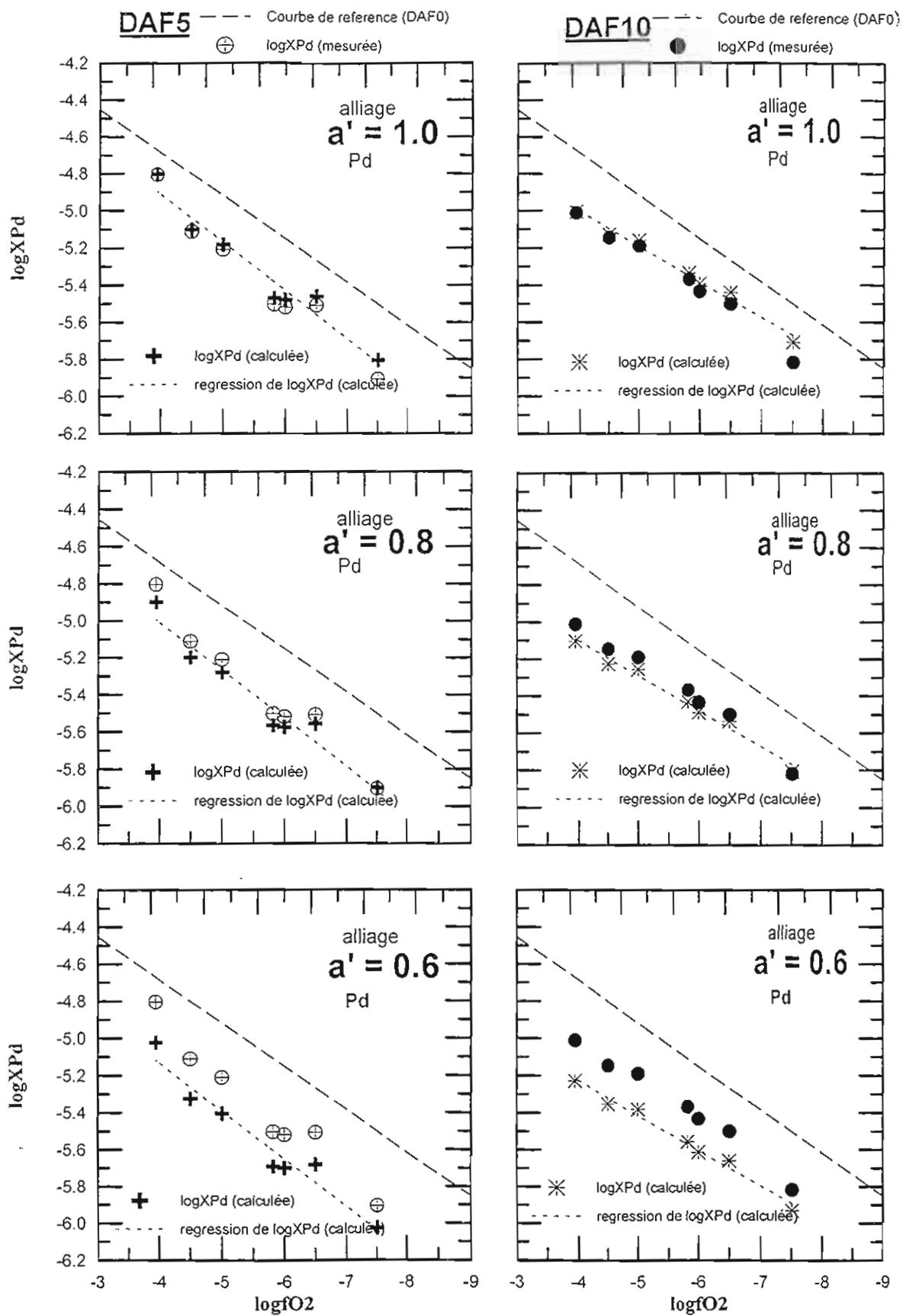


Fig. V-21 : Ajustements des valeurs de solubilité de Pd calculées pour différentes activités de l'alliage

**b-Cas du platine :**

Les concentrations en Pt à l'équilibre avec des alliages d'activité  $a_M^{\text{alliage}} = 1, 0.8 \text{ et } 0.6$  sont calculées pour les liquides DAF5 et DAF10 et représentées sur la figure V-22. Pour DAF5 et  $a_M^{\text{alliage}} = 1$ , les valeurs calculées augmentent de façon sensible par rapport aux valeurs mesurées quand la  $fO_2$  diminue (en dessous de  $\log fO_2 = -6$ ).

-logfO2 (zircone)	DAF5					DAF10				
	XPt mesurée	XPt alliage	aPt alliage	XPt calculée	Pt (ppm)	XPt mesurée	Pt alliage	aPt alliage	XPt calculée	Pt (ppm)
3.94	1.055E-06	0.973	0.966	1.088E-06	3.505	8.697E-07	0.962	0.949	9.094E-07	2.949
4.50	7.152E-07	0.959	0.945	7.504E-07	2.413	6.510E-07	0.912	0.851	7.358E-07	2.385
4.50	7.769E-07	0.961	0.948	8.132E-07	2.617	5.734E-07	0.948	0.925	6.114E-07	1.983
5.00	3.411E-07	0.894	0.808	3.988E-07	1.286	4.22E-07	0.881	0.775	5.065E-07	1.644
5.82	2.660E-07	0.873	0.756	3.243E-07	1.048	2.586E-07	0.873	0.756	3.152E-07	1.024
6.00	2.244E-07	0.819	0.612	3.111E-07	1.002	1.561E-07	0.821	0.619	2.150E-07	0.705
6.50	1.337E-07	0.792	0.541	1.993E-07	0.644	1.237E-07	0.802	0.567	1.793E-07	0.580
7.51	6.697E-08	0.719	0.364	1.252E-07	0.404	6.769E-08	0.726	0.379	1.236E-07	0.402
7.51	7.782E-08	0.719	0.364	1.455E-07	0.469	5.273E-08	0.698	0.319	1.061E-07	0.344
7.51	5.089E-08	0.716	0.358	9.608E-08	0.308	3.262E-08	0.715	0.355	6.183E-08	0.201
9.00	2.936E-08	0.641	0.216	7.353E-08	0.238	3.563E-08	0.636	0.208	9.107E-08	0.297
9.00	3.338E-08	0.641	0.216	8.359E-08	0.270					

**Tableau V-9 :** Composition des alliages, activités correspondantes et concentrations en Pt mesurées dans les liquide silicatés DAF5 et DAF10 à 1350°C, 1 atm.

Les corrections appliquées sont plus importantes dans l'ensemble que dans le cas de Pd car les alliages ont des compositions XFe plus élevées (et donc XPt plus faibles, Tableau V-9) et les écarts à l'idéalité sont plus importants dans le cas des alliages Fe-Pt (Tableau V-9).

Les ajustements des valeurs calculées fournissent des pentes de 0.16 (Tableau V-10) compatibles avec l'espèce Pt1+. Les ajustements réalisés ne montrent pas de différence avec la concentration en fer (Tableau V-10). Toutefois la qualité des ajustements obtenus dans le cas de Pt reste médiocre (Tableau V-10) en particulier pour DAF10.

En effet, on constate pour ces compositions, l'existence de concentrations en Pt constantes pour  $\log fO_2 < -6, -7$  (Fig. V-22). Ce comportement suggère une implication dominante de l'espèce neutre Pt° en conditions réductrices dans les compositions DAF10, ainsi qu'un changement marqué de spéciation autour de  $\log fO_2 = -6$ , l'espèce Pt1+ étant dominante en conditions oxydantes.

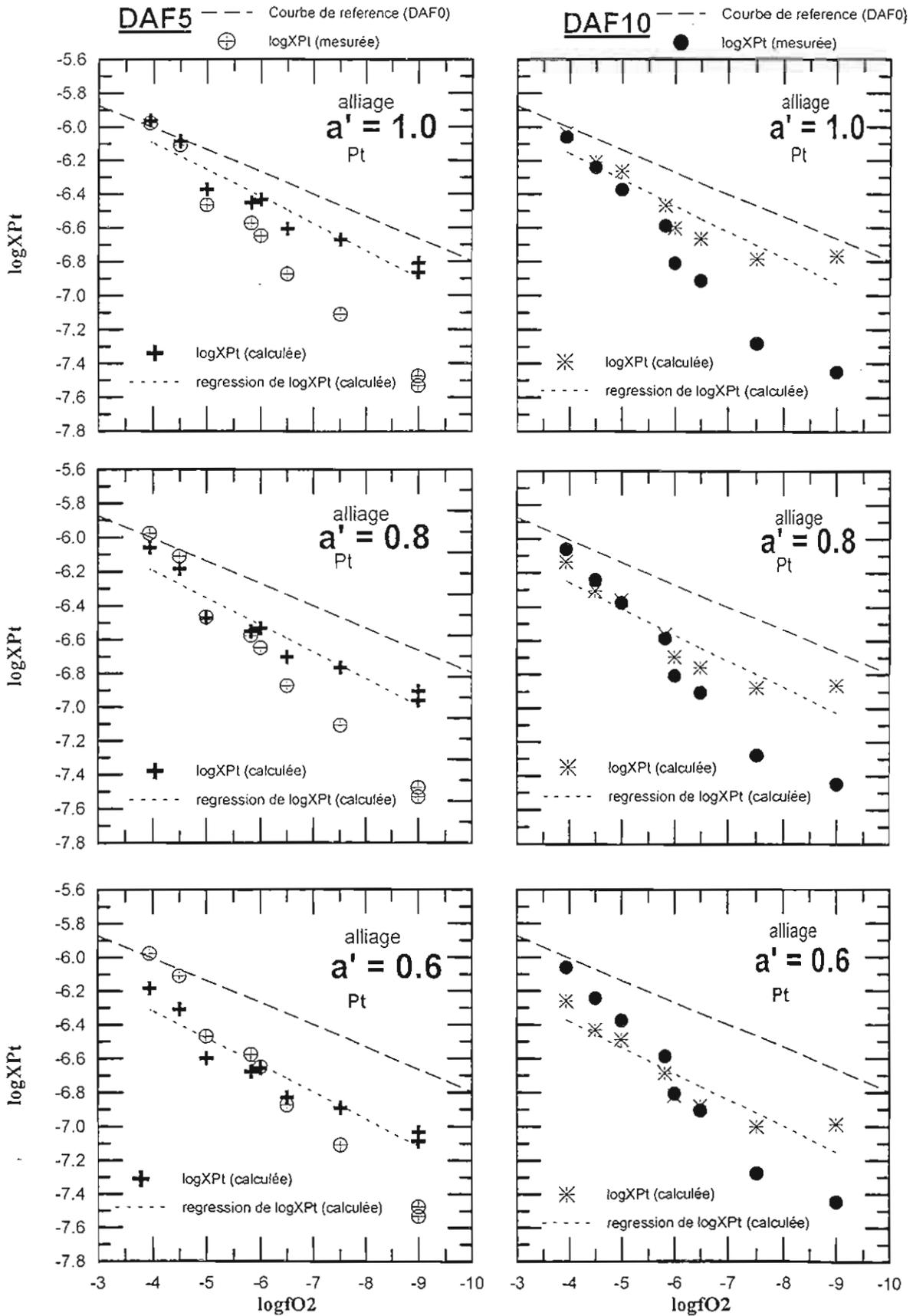


Fig. V-22 : Ajustements des valeurs de solubilité de Pt calculées pour différentes activités de l'alliage

$\log Pt = B * \log fO_2 + C$			
silicate	B	C	r2
<b>DAF5</b>			
a = 1.0	0.16	-5.458	0.92
a = 0.8	0.16	-5.555	0.92
a = 0.6	0.16	-5.760	0.92
<b>DAF10</b>			
a = 1.0	0.16	-5.540	0.85
a = 0.8	0.16	-5.640	0.85
a = 0.6	0.16	-5.762	0.85

**Tableau V-10** : Résultats des ajustements des mesures de solubilités de Pt à 1 atm.

### II.2.3 Influence de la concentration en fer sur la solubilité de Pt et Pd

La comparaison des courbes de solubilité de Pt et de Pd dans les systèmes DAF5 et DAF10 avec celles du système DAF0 met en évidence deux différences majeures :

- 1°/ les concentrations en Pt et Pd diminuent notablement en présence de fer,
- 2°/ les spéciations de Pt et Pd sont affectées par la présence de fer dans le système.

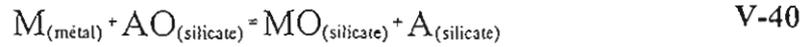
Les concentrations de Pt et Pd calculées pour une activité d'EGP dans l'alliage de 1 sont représentées sur la figure V-23. Pour Pt comme pour Pd les concentrations chutent en présence de fer. Toutefois on n'observe pas de différences systématiques entre les concentrations en Pt et Pd dans les liquides DAF5 et DAF10. Dans le détail, il existe toutefois des petites différences dans le cas de Pd en conditions oxydantes.

Les ajustements des valeurs de solubilité montrent que la spéciation de Pt, dans les systèmes avec fer, est marquée par une distinction nette entre un domaine dans lequel Pt<sup>1+</sup> est l'espèce dominante (en conditions relativement oxydantes) et un domaine dans le quel Pt<sup>0</sup> est l'espèce dominante (en conditions réductrices). En revanche pour Pd, il n'existe pas de différence de spéciation aussi marquée et on peut conclure que Pd, dans les systèmes avec fer est dissout sous forme essentiellement de Pd<sup>1+</sup> sur toute la gamme de fO<sub>2</sub> considérée.

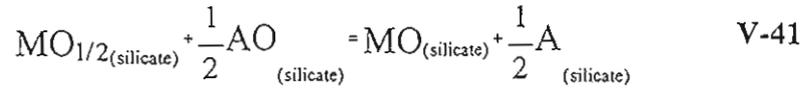
La dissolution de l'EGP M dans le liquide silicaté peut être représenté par l'équilibre hétérogène suivant :



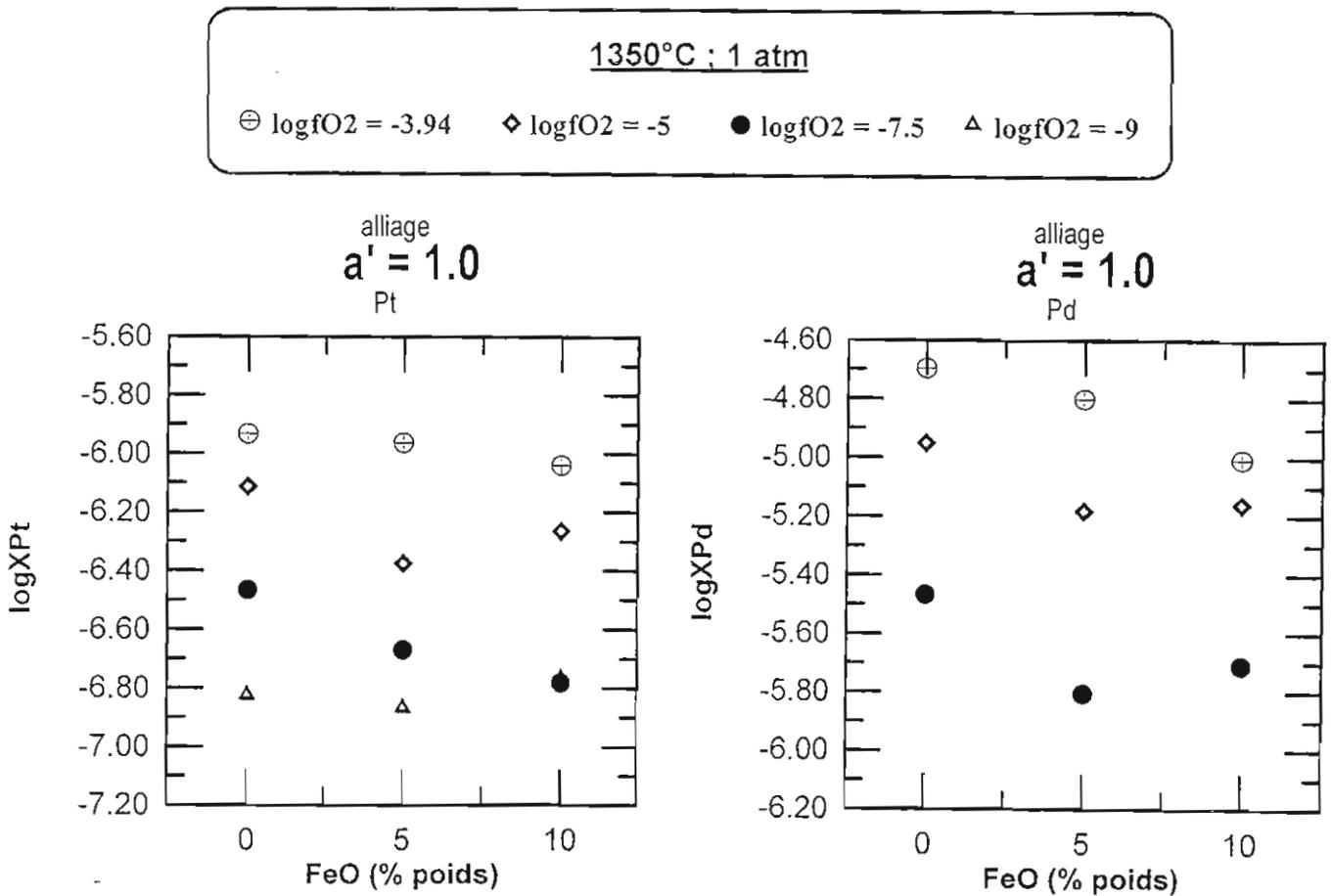
dans laquelle O représente les oxygènes libres du liquide silicaté (c'est à dire les oxygènes non reliés aux tétraèdres du réseau). L'équilibre homogène entre diverses espèces métalliques dissoutes peut être représenté par l'équation suivante :



et



où A représente les cations du liquide silicaté (Mg, Ca...) à l'exception des cations formateurs de réseau (Si, Al) et du fer.



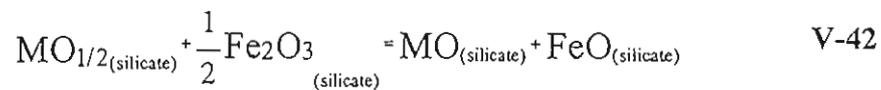
**Fig. V-23 :** Comparaison des solubilités (1) de Pt et (2) de Pd calculées pour une activité de 1 dans l'alliage, obtenues pour les liquides silicatés DAF0, DAF5 et DAF10 à 1350°C.

L'équation (39) montre que la dissolution de l'EGP sera favorisée dans les liquides silicatés caractérisés par une quantité importante d'oxygènes libres. Les équations (40) et (41) montrent qu'en absence de fer, la spéciation des EGP dépend de la compétition entre M et A pour former des liaisons avec les oxygènes libres du réseau. On voit donc que la structure du liquide silicaté au

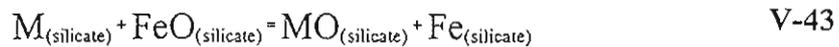
travers de l'activité des oxygènes libres du réseau joue donc un rôle essentiel sur la solubilité et la spéciation des EGP.

On sait d'après les données dans les liquides silicatés simples que la substitution de Mg par Fe (ou l'addition de Fe comme c'est le cas dans notre étude) va conduire à une diminution de l'activité des oxygènes libres du réseau (Mysen et Virgo 1989 ; Carmichael 1991). On peut donc s'attendre d'après l'équation (39) à une diminution de la solubilité des EGP (en supposant un mécanisme de dissolution sous la forme d'espèces oxydées) lorsqu'on augmente la concentration en fer. Cet effet est bien celui observé de façon générale dans nos résultats expérimentaux, toutefois il ne permet pas de rendre compte des faibles variations de solubilités rencontrées entre DAF5 et DAF10.

En présence de fer, la spéciation des EGP est dépendante de la spéciation du fer selon l'équation suivante :



cet équilibre montre que si à T constante, le rapport Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO augmente alors le rapport M<sub>2+</sub>/M<sub>1+</sub> doit augmenter. On peut écrire une équation analogue pour les espèces neutres :



Lors de l'introduction du fer dans le système (évolution DAF0↔DAF5), un équilibre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO va s'établir en fonction de la composition du liquide silicaté, de T et de fO<sub>2</sub>. Dans nos conditions expérimentales qui ne sont jamais fortement réductrices, une fraction significative du fer ajouté est présente sous forme de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Selon l'équation (42), ceci devrait entraîner une évolution de la spéciation de Pt et Pd qui privilégierait les espèces oxydées (2+) au détriment des espèces 1+ et neutres. Les régressions des données expérimentales pour les liquides DAF5 fournissent des pentes légèrement plus élevées que pour les liquides DAF0, et ceci à la fois pour Pt et Pd (Tableau V-10 et -8). Ce résultat est cohérent avec le mécanisme général décrit par l'équation 42.

Lors de l'augmentation de la concentration en fer (évolution DAF5↔DAF10), les rapports Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO ont été calculés en utilisant la régression empirique de Sack et al. (1980). Les résultats ne montrent pas de différences majeures du rapport Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO entre les liquides silicatés DAF5 et DAF10 pour logfO<sub>2</sub> variant entre -4 et -9. Cependant, les rapports Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO dans les liquides DAF10 sont légèrement supérieurs à ceux calculés dans les liquides DAF5. Ceci indiquerait que la spéciation des EGP dans les liquides DAF10 devrait être caractérisée par des rapports M<sub>2+</sub>/M<sub>1+</sub> supérieurs à ceux dans les liquides DAF5. Dans le cas de Pd, il n'existe pas de grande différence entre les pentes des données de solubilités (Fig.V-23). Toutefois la pente obtenue à partir de la régression de l'ensemble des données de DAF10 est légèrement inférieure à celle pour les données

de DAF5 (Tableau V-8 ; Fig. V-21) ce qui traduit une évolution de la spéciation vers des rapports Pd<sup>2+</sup>/Pd<sup>1+</sup> moins élevés, à l'opposé de ce qu'on attend d'après l'analyse précédente. Dans le cas de Pt, les données suggèrent l'implication dominante de l'espèce neutre en conditions réductrices ce qui va aussi à l'encontre de l'évolution attendue. Nous concluons donc que l'évolution des spéciations de Pt et Pd, telle qu'on peut la déduire de l'analyse des données de solubilité, n'est pas explicable de façon simple à partir de l'équation (42). La diminution des pentes des régressions des données de solubilité (Tableau V-8 et -10) traduit une tendance vers l'implication de plus en plus importante des espèces neutres. Nos données pour DAF10 (et la comparaison avec DAF5 et DAF0) impliquent pour une fO<sub>2</sub> donnée, une corrélation entre la proportion des espèces neutres et la concentration en fer du liquide silicaté.

## II.2.4 Comparaison avec les autres travaux

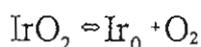
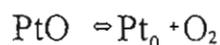
### a-Cas du palladium :

Il n'existe pas à notre connaissance d'études de solubilité de Pd dans un système contenant du fer et dans une large gamme de fO<sub>2</sub> à laquelle nos résultats puissent se comparer.

### b-Cas du platine :

Les résultats obtenus sur DAF5 et DAF10, ainsi que leur comparaison avec DAF0 nous permettent de conclure à un effet globalement peu important lié à l'addition de Fe. D'autres études (Holzheid et al. 1996) ont montré que Ni a un comportement similaire dans des liquides silicatés dépourvus et contenant du fer : les résultats ne montrent pas de différences significatives entre les solubilités dans les deux cas.

En revanche, les résultats obtenus dans cette étude contrastent avec ceux obtenus par Amossé et al (1990), qui mettent en évidence une diminution de la solubilité de Pt et Ir avec l'augmentation de fO<sub>2</sub> (logfO<sub>2</sub> entre -4 et -7) dans un liquide basaltique (FeO = 10% poids, Fig. IV-24). La comparaison entre les deux études est représentée dans la figure V-25. Dans l'étude de Amossé et al. (1990), le métal mis en équilibre avec le liquide silicaté est considéré comme "passivé", ce qui conduit à l'existence à sa surface d'un oxyde (dont l'épaisseur est de l'ordre de 2 à 3 couches atomiques) dont la formation limite la solubilisation. Amossé et al. (1987, 1990) et Amossé et Allibert (1993) interprètent leurs résultats expérimentaux selon les équations suivantes :



où PtO et IrO<sub>2</sub> représentent les phases métalliques "passivées" et Pt° et Ir° sont les espèces dissoutes dans le liquide silicaté. Ces auteurs privilégient donc un mécanisme de dissolution des EGP sous la forme d'espèces neutres.

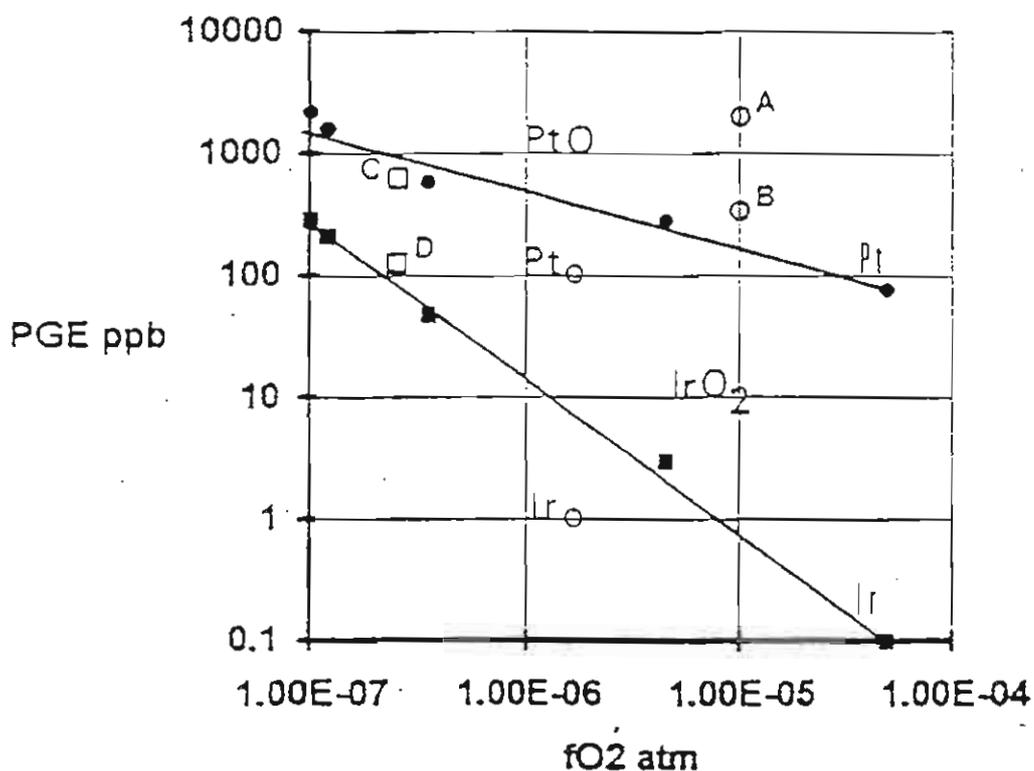


Fig. V-24 : Solubilités de Pt et Ir obtenues dans un liquide basaltique (FeO = 10%) à 1430°C par Amossé et al. (1990).

Cependant, ces interprétations ont été contestées. Capobianco et al (1994) et Borisov et al. (1997) ont objecté que la présence de telles couches "passivées" à l'interface métal/silicate est impossible dans la gamme de fO<sub>2</sub> moyennement oxydante étudiée (logfO<sub>2</sub> entre -4 et -7). Nous n'avons pas obtenu dans notre étude d'indications en faveur d'une passivation du métal. Au contraire, la formation d'alliages métalliques Pt-Fe a fait partie des problèmes expérimentaux systématiquement rencontrés dans les systèmes contenant du fer, ce qui va à l'encontre de la notion de passivation du fil métallique. Il convient de faire remarquer que les problèmes d'équilibration entre alliage métallique et liquide silicaté sont importants en présence de fer. A titre d'illustration, nous avons reporté (Fig. V-27) les résultats préliminaires obtenus sur une composition de boninite naturelle (7% en poids de FeO) qui montrent (Azif et al. 1994) une évolution positive de la solubilité de Pt avec la diminution de fO<sub>2</sub>. Cependant, ces données concernent des charges expérimentales qui proviennent d'expériences réalisées en 24h sans présaturation préalable du fil (voir chapitre IV) et qui se sont avérées ultérieurement non équilibrées. Rappelons l'évolution décroissante des concentrations en EGP (Pd dans ce cas) qui a été mise en évidence avec la réalisation des étapes de présaturation en fer pour des fO<sub>2</sub> réductrices (voir chapitre IV).

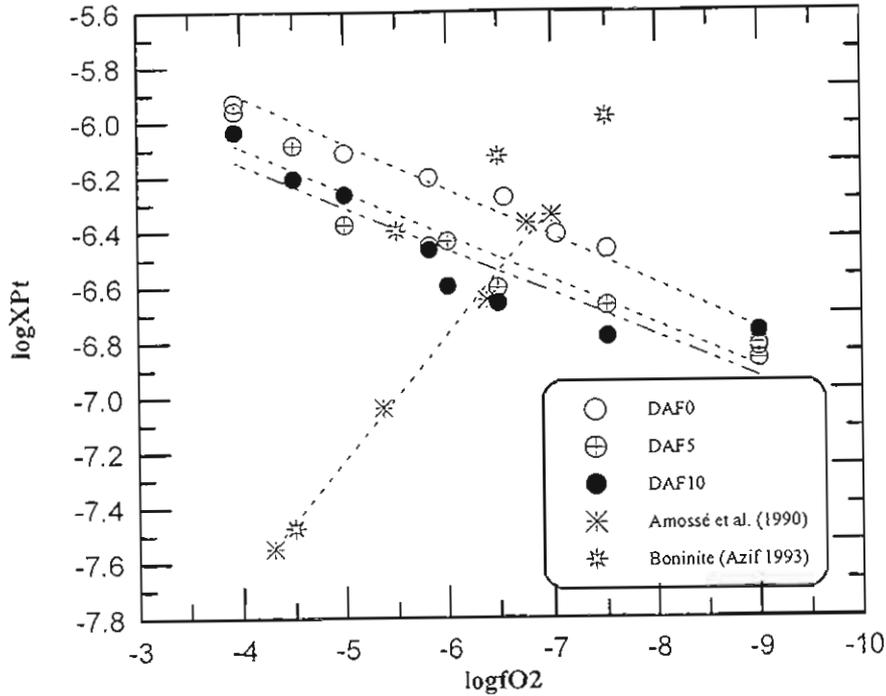
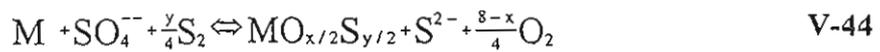


Fig. V-25 : Comparaison entre les solubilités de Pt obtenues par Amossé et al. (1990) et celles obtenues dans cette étude.

### II.3 Systèmes DAF0 et DAF5 : effet de fS2

#### II.3.1 Traitement théorique

En présence de soufre, l'examen des données expérimentales obtenues montre des changements importants de l'évolution de la solubilité de Pt et de Pd avec la fO2, par rapport aux résultats obtenus dans les systèmes dépourvus de soufre (voir Chapitre IV). En particulier en présence de soufre, les concentrations en métal dissout augmentent avec une diminution de la fO2, ce qui traduit un changement fondamental du mécanisme d'incorporation du métal. Il convient de rappeler que les concentrations en soufre mesurées dans les verres expérimentaux sont de l'ordre de 100 à 200 ppm, c'est à dire d'environ deux ordres de grandeur supérieures aux concentrations de Pt et Pd. Dans ces conditions nous proposons que en présence de soufre, les EGP se dissolvent selon l'équation générale suivante :



Dans l'équation (V-44),  $SO_4^{--}$  et  $S_2^{--}$  sont les espèces sulfurées dissoutes dans le liquide silicaté. On sait en effet que le soufre se dissout dans les liquides silicatés principalement sous ces deux espèces (Carroll et Webster 1994).  $S_2$  et  $O_2$  sont respectivement les fugacités de soufre et d'oxygène, imposées lors de l'expérience.  $MOS$  représente l'espèce métallique (Pt et/ou Pd) dissoute. Nous ne disposons pas actuellement d'indications sur la nature des espèces métalliques dissoutes en présence de soufre. Toutefois, les données expérimentales montrent une augmentation très importante des concentrations en métal avec la  $fS_2$ , ce qui suggère l'existence de complexes métalliques soit sulfurés soit partiellement sulfurés. L'écriture de l'espèce dissoute sous la forme  $MOS$  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. L'équation V-44 suggère que le mécanisme d'incorporation du métal est relié à la spéciation du soufre.

A partir de l'équation (V-44), on obtient la relation suivante reliant les concentrations en métal mesurées avec les paramètres expérimentaux et la nature des espèces de soufre dissoutes dans le liquide silicaté :

$$\log X_{MO_{x/2}S_{y/2}}^{silicate} = -\frac{8-x}{4} * \log fO_2 + \frac{y}{4} * \log fS_2 + \log K - \log \gamma_{MO_{x/2}S_{y/2}}^{silicate} + \log a_M^{alliage} + \log aSO_4^{--} - \log aS_2^{--}$$

V-45

Dans ce qui suit, nous ferons l'hypothèse que les activités des espèces dissoutes de soufre ( $aSO_4^{--}$  et  $aS_2^{--}$ ) sont égales à leurs fractions molaires. Nous pouvons donc écrire :

$$\log X_{MO_{x/2}S_{y/2}}^{silicate} = -\frac{8-x}{4} * \log fO_2 + \frac{y}{4} * \log fS_2 + \log K - \log \gamma_{MO_{x/2}S_{y/2}}^{silicate} + \log a_M^{alliage} + \log \left( \frac{X_{SO_4^{--}}}{X_{S_2^{--}}} \right)$$

V-46

Pour une température donnée, la valeur de  $\log K$  est constante. Si l'on suppose que  $\log \gamma_{MO_{x/2}S_{y/2}}^{silicate}$  est indépendant de la concentration en métal dissout, de la  $fO_2$ , de la  $fS_2$  et de  $T$  (mais peut toutefois varier en fonction de la composition du liquide silicaté), on peut écrire :

$$\log X_{MO_{x/2}S_{y/2}}^{silicate} = A * \log fO_2 + B * \log fS_2 + C + \log a_M^{alliage} + \log \left( \frac{X_{SO_4^{--}}}{X_{S_2^{--}}} \right)$$

V-47

avec :

$$A = -\frac{8-x}{4}$$

$$B = \frac{y}{4}$$

$$C = \log K - \log \gamma_{\text{silicate}}^{\text{MO}_{x/2}\text{S}_{y/2}}$$

V-48

$\log\left(\frac{X_{\text{SO}_2^-}}{X_{\text{S}^-}}\right)$  peut être calculé par la régression de Wallace et Carmichael (1994). Cette régression est une régression empirique établie sur des verres naturels de composition basaltique. Elle postule que la spéciation du soufre est essentiellement fonction de la  $f\text{O}_2$  et  $T$  et ne dépend pas de la concentration en soufre ni de la  $f\text{S}_2$  (Wallace et Carmichael 1994). L'équation V-47 nous servira à analyser nos données expérimentales.

### II.3.2 Système DAF0 à 1 atm

#### II.3.2.1 Analyses des données expérimentales

Nous disposons de données de solubilités de Pt et Pd obtenues pour le système DAF0 (dépourvu de fer) à 1 atm pour différentes  $f\text{S}_2$  et  $f\text{O}_2$ . Ces données ont été obtenues pour des compositions de métal pur ( $a = 1$ ) pour Pt et pour des alliages PtPd ( $a < 1$ ) pour Pd.

$-\log f\text{O}_2$ (zircon)	$-\log f\text{S}_2$ calculée	XPt mesurée	XPd mesurée	XPt alliage	XPd alliage	aPt	aPd	XPt calculée	XPd calculée	Pt calc. (ppm)	Pd calc. (ppm)
-6.69	-3.12	1.440E-07	6.066E-07	0.90	0.10	0.90	0.07	1.600E-07	8.760E-06	0.521	15.505
-6.69	-3.12	1.154E-07	5.806E-07	0.90	0.10	0.90	0.07	1.282E-07	8.385E-06	0.416	14.762
-6.69	-2.01	2.955E-07	8.863E-07	0.90	0.10	0.90	0.07	3.282E-07	1.280E-05	1.069	22.642
-7.36	-3.17	4.453E-07	9.668E-07	0.90	0.10	0.90	0.07	4.945E-07	1.396E-05	1.610	24.678
-7.41	-2.42	5.130E-07	1.656E-06	0.90	0.10	0.90	0.07	5.698E-07	2.391E-05	1.864	42.483
-7.16	-2.01	8.573E-07	3.768E-06	0.90	0.10	0.90	0.07	9.522E-07	5.441E-05	3.109	96.467
-7.7	-3.14	5.826E-07	1.440E-06	0.90	0.10	0.90	0.07	6.471E-07	2.079E-05	2.123	37.034

**Tableau V-11** : Composition des alliages, activités correspondantes et concentrations en Pt et Pd mesurées dans les liquide silicatés DAF0 à l'équilibre avec l'alliage PtPd à 1350°C, 1 atm.

#### a-Cas du platine :

Les données pour le platine ont été obtenues à la fois pour un métal pur et pour un alliage Pt90Pd10. Afin de rendre les données comparables entre elles, nous avons calculé les concentrations en Pt dans le cas d'un alliage ayant une activité de Pt de 1. Les résultats des calculs sont données dans le tableau V-11. Les alliages PtPd se caractérisent par de très petites déviations négatives à l'idéalité à 1350°C (Darby et Myles 1972 ; Bharadwaj et Tripathi 1990). Les corrections apportées

aux solubilités de Pt mesurées sont voisines de 10%. En revanche les corrections concernant Pd sont pratiquement d'un ordre de grandeur (Tableau V-11).

Dans ce qui suit, les données de concentrations de Pt obtenues dans le cas du métal pur seront combinées à celles obtenues pour l'alliage. Les résultats expérimentaux dans les deux cas sont reportés sur la figure V-26. Pour environ la moitié des points expérimentaux, les concentrations en Pt calculées sont inférieures à celles mesurées à l'équilibre avec le métal pur. Néanmoins, la tendance générale d'augmentation de la solubilité de Pt avec la fS2 pour une fO2 donnée est conservée dans le cas des données obtenues avec l'alliage.

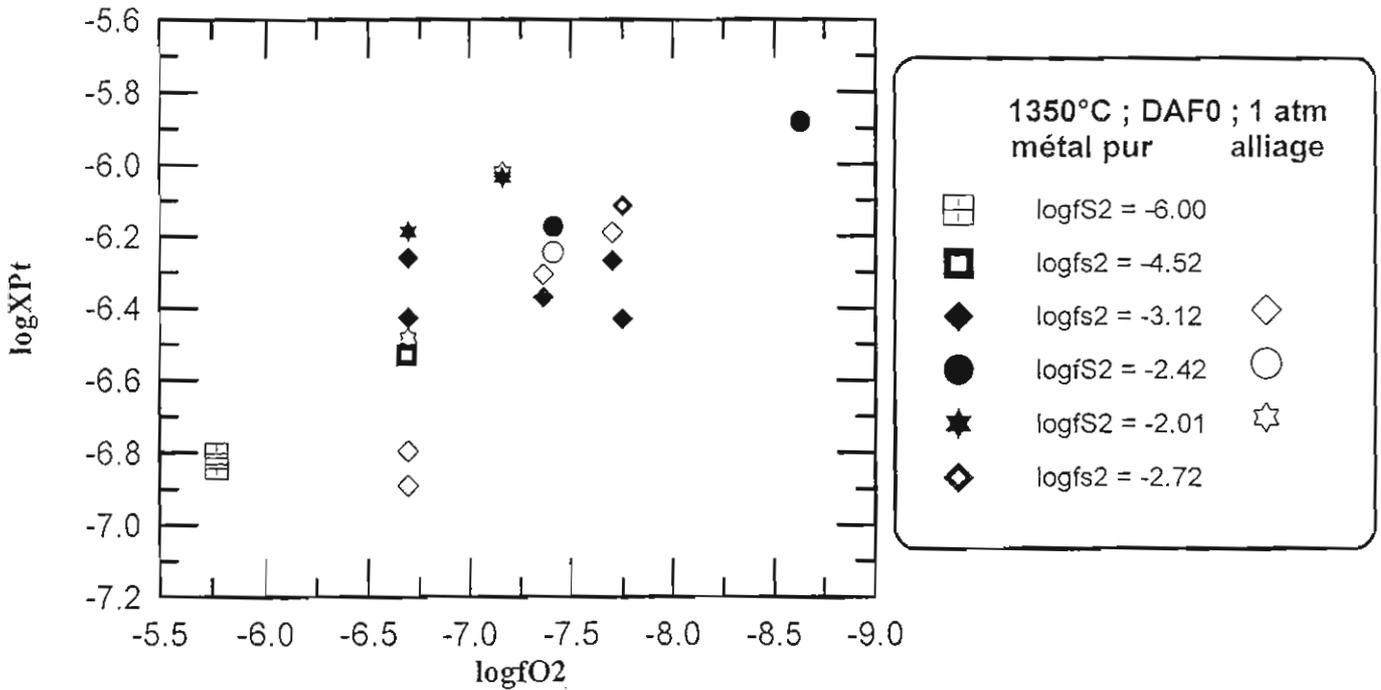


Fig. V-26 : Solubilité de Pt obtenues pour DAF0 dans le cas du métal pur (Pt) combinées à celles obtenues pour l'alliage (Pt90Pd10) à 1350°C et 1 atm..

A partir de l'équation V-47, nous obtenons dans le cas d'un métal pur ou d'un alliage d'activité en Pt de 1 :

$$\log X_{\text{MO}_{x/2}\text{S}_{y/2}}^{\text{silicate}} = A \cdot \log f\text{O}_2 + B \cdot \log f\text{S}_2 + C + \log\left(\frac{X_{\text{SO}_4^-}}{X_{\text{S}^-}}\right) \quad \text{V-49}$$

Les données de solubilité ont été regressées à partir de l'équation V-49. Dans la régression, nous n'avons conservé que les données obtenues pour le métal pur. La prise en compte de

l'ensemble des données aboutit à d'autres paramètres de régression raisonnables. Toutefois, la présence de Pd en concentrations supérieures à celles de Pt dans les liquides DAF0 constitue une différence entre les deux ensembles de données. On peut penser que Pt et Pd entrent en compétition pour occuper les sites structuralement favorables dans le liquide et que la présence de Pd modifie  $\log \gamma_{\text{MO}_{x/2}\text{S}_{y/2}}^{\text{silicate}}$  dans l'équation V-46. Les constantes de régression obtenues à partir des données de solubilité pour le métal pur sont :

$$A = -1.366 ; B = 1.572 ; C = -10.826$$

ce qui donne :

$$x = 2.536 ; y = 6.3$$

Ces constantes A, B et C ont été utilisées pour le calcul des solubilités de Pt pour différentes fS2 (de -1 à -6) et fO2 à 1350°C. Les résultats sont reportés sur la figure V-27. Les données expérimentales pour logfS2 compris entre -2 et -3 sont bien reproduites par le modèle. En revanche, pour les basses logfS2 (<-3) le modèle sous-estime très fortement les mesures. Ce résultat est la conséquence (1) du relativement petit nombre de données expérimentales obtenues en présence de soufre et (2) du poids des données pour une logfS2 comprise entre -2 et -3 dans la régression (il n'existe qu'un seul point expérimental pour logfS2 = -4.52 et deux points expérimentaux à la même fO2 pour logfS2 = -6). Sur un diagramme [concentration en Pt en fonction de logfS2], le modèle reproduit bien la tendance d'augmentation de la solubilité avec la diminution de fO2 pour une fS2 donnée. Toutefois dans le détail, l'accord entre les mesures et le modèle est médiocre (Fig. V-28).

Nous pouvons donc conclure que le modèle reproduit d'une façon qualitative les tendances observées de solubilité de Pt avec la fO2 et la fS2. Il constitue donc une base de départ pour l'interprétation de nos données. L'amélioration de ce modèle passe par l'acquisition de nouvelles données expérimentales, d'une part. D'autre part, le modèle dans sa forme actuelle impose des valeurs constantes de x et y (c'est à dire de la stoechiométrie du complexe métallique MOS). Certaines tendances observées (augmentation exponentielle de la solubilité avec la diminution de la fO2 pour logfS2 > -2) ne sont pas bien reproduites par le modèle. Une direction d'amélioration du modèle dans sa forme actuelle serait de permettre des variations de x et y en fonction de la fO2 et de la fS2. Ceci revient à considérer que la stoechiométrie du complexe dissout dépend de et varie avec la fO2 et la fS2. A titre d'exemple, nous avons effectué des regressions différentes pour les points de logfS2 = -3.12 et -2.01 (Tableau V-14). Les valeurs de x et y obtenues sont différentes des valeurs calculées à partir de la regression de l'ensemble des points. En particulier, une valeur de x négative est obtenue pour logfS2 = -2.01 (en même temps qu'une valeur de y très élevée) ce qui suggère à la fois (1) qu'il existe bien des variations dans la stoechiométrie du complexe quand la fS2 varie pour une fO2 donnée et (2) qu'à partir d'une certaine fS2, le complexe métallique dissout est un sulfure (ne contient pas d'oxygène).

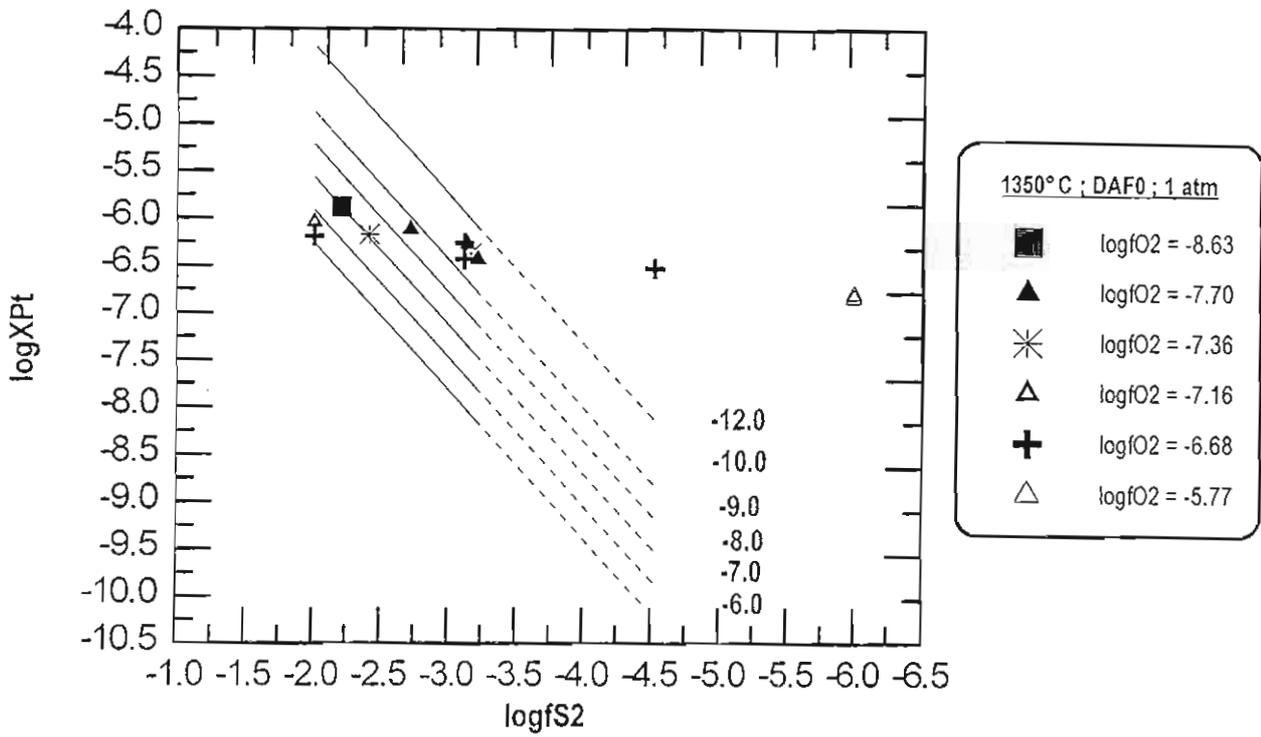


Fig. V-27 : Modélisation de la solubilité de Pt dans DAF0 pour différentes fS2.

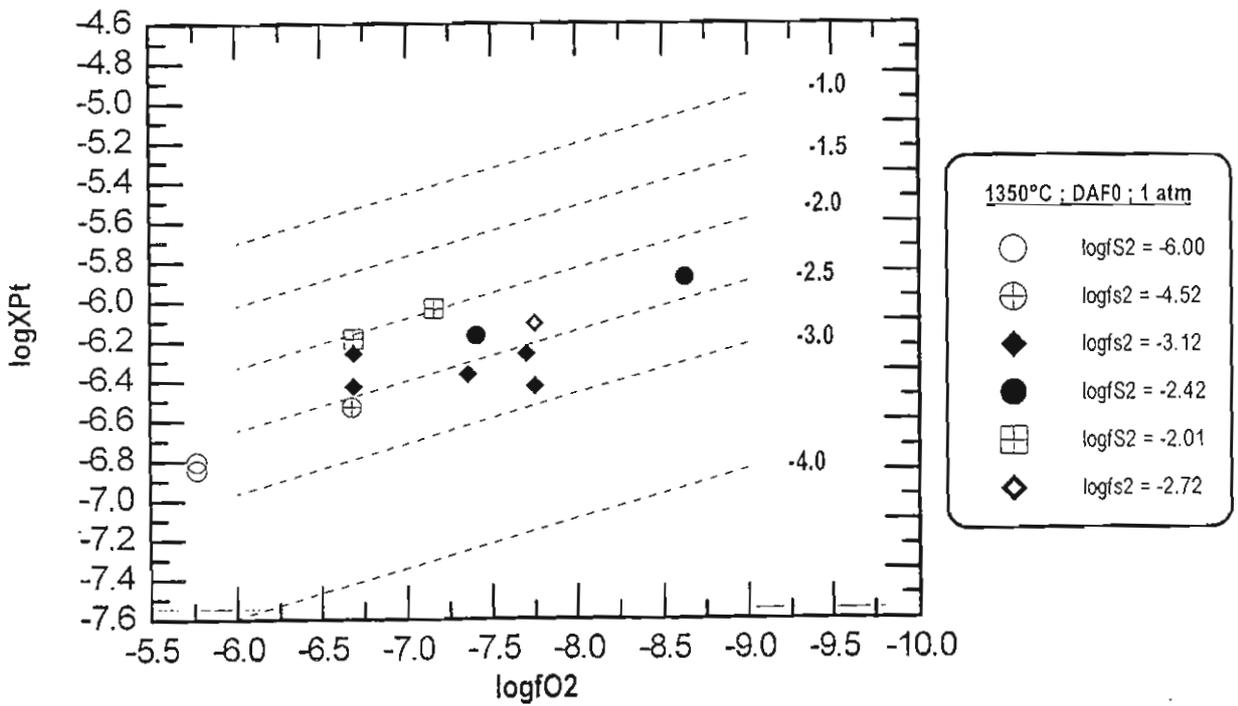


Fig. V-28 : Modélisation de la solubilité de Pt dans DAF0 pour différentes fO2.

### b-Cas du palladium :

Les données pour le palladium ont été obtenues uniquement pour un alliage Pt90Pd10 (voir chapitre IV). Nous avons calculé les concentrations en Pd dans le cas d'un alliage ayant une activité de Pd de 1. Les résultats des calculs sont données dans le tableau V-11. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure V-29. La régression des données de solubilité fournit les constantes suivantes :

$$A = -1.510 ; B = 0.387 ; C = -12.848$$

soit :

$$x = 1.96 ; y = 1.55$$

Comme pour Pt, les constantes A, B et C ont été utilisées pour le calcul des solubilités de Pd pour différentes fS2. La comparaison entre les valeurs calculées et mesurées est donnée sur la figure V-30. Pour les fO2 et fS2 étudiées, l'accord est satisfaisant. Néanmoins, le nombre de données expérimentales est limité et de plus dans une gamme restreinte de fS2 (pas de données concernant Pd pour des logfS2 < -3.5). Comme dans le cas de Pt, la régression des données obtenues à logfS2 = -3.12 fournit des valeurs de x = 2.45 et de y = 0.43, et pour logfS2 = -2.01 de x = -1.43 et y = 13.23. Ces dernières valeurs suggèrent un mécanisme de dissolution de Pd sous forme d'une espèce sulfurée aux fortes fS2. Le comportement de Pd est donc identique à celui de Pt quand la fS2 augmente pour une fO2 donnée.

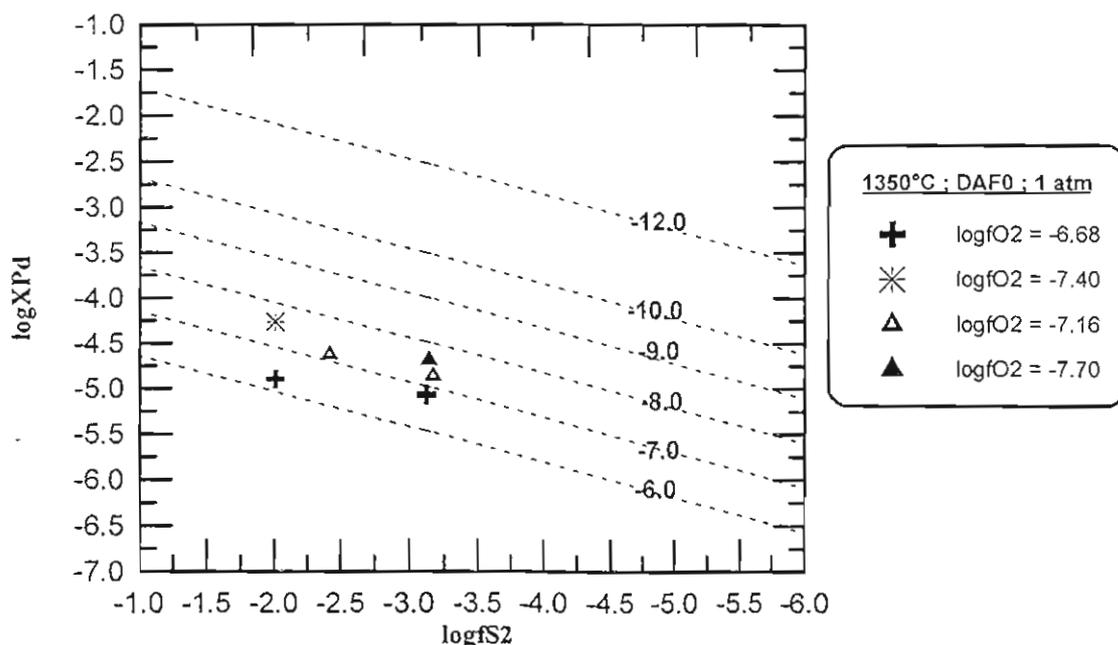


Fig. V-29 : Solubilités de Pd obtenues dans DAF0 calculées pour une activité de 1 dans l'alliage, pour différentes fO2 et fS2 à 1350°C et 1 atm.

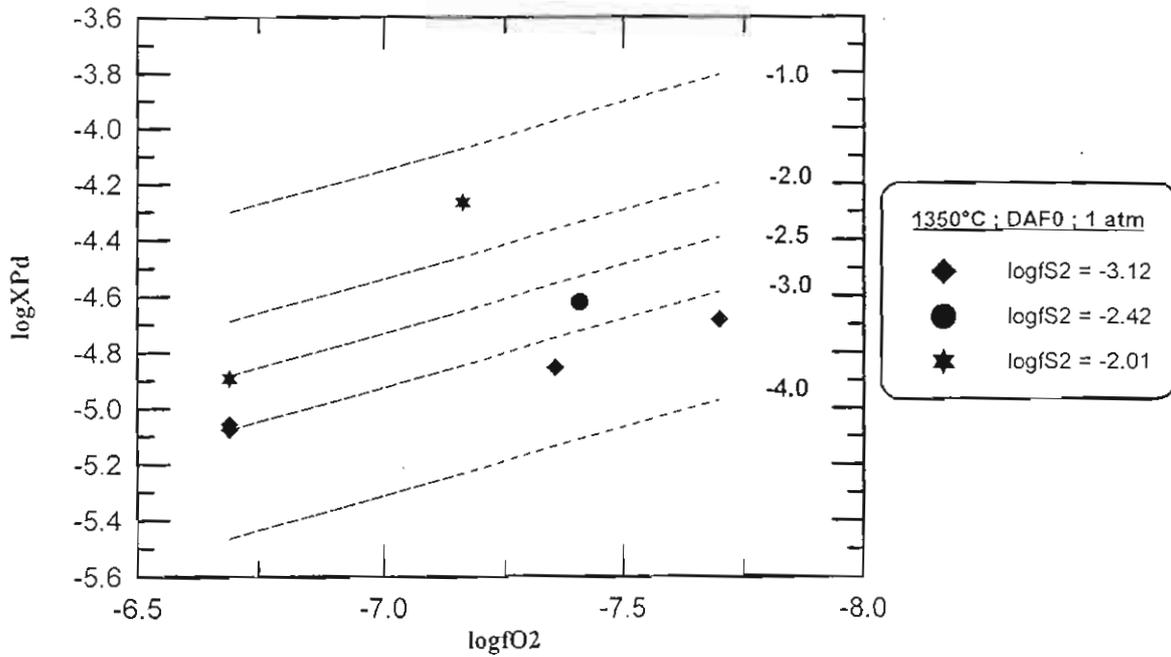


Fig. V-30 : Modélisation de la solubilité de Pd dans DAF0 pour différentes fS2.

### II.3.3. Systèmes DAF5 à 1 atm

#### II.3.3.1 Calcul des solubilités dans le système DAF5

Les résultats de solubilité de Pt et de Pd obtenus dans les liquides silicatés contenant du fer (DAF5) impliquent des alliages binaires (PtFe) ou des alliages ternaires (PtPdFe) dans lesquels la fraction molaire de Pt et/ou Pd est significativement inférieure à 1. A partir de l'équation V-46, les données de solubilité de Pt et Pd ont été calculées pour des activités de Pt et Pd de 1 dans les alliages.

#### a-Cas du platine :

Les résultats des solubilités calculées sont donnés dans le tableau V-12. Comme dans le système dépourvu de soufre, le calcul des termes d'activité a été réalisé à partir du modèle de Heald (1967) pour les alliages Pt-Fe. Les résultats sont reportés sur la figure V-31.

La tendance générale d'augmentation de la solubilité de Pt avec la fS2 pour une fO2 donnée, déjà constatée dans le système DAF0, est conservée en présence de fer (Fig. V-31). De même, les solubilités augmentent lorsque la fO2 diminue pour une fS2 donnée (Fig. V-31).

logfO2 (zircon)	logfS2 calculée	XPt mesurée	XPt alliage	aPt	XPt calculée	Pt (ppm)
-6.69	-3.12	2.8E-07	0.8354	0.657	4.3E-07	1.407
-6.69	-3.12	2.8E-07	0.8354	0.657	4.3E-07	1.398
-6.69	-2.01	4.5E-07	0.8354	0.657	6.9E-07	2.234
-7.36	-3.17	3.6E-07	0.7841	0.522	6.9E-07	2.226
-7.36	-3.17	4.8E-07	0.7841	0.522	9.1E-07	2.986
-7.41	-2.42	5.1E-07	0.7841	0.522	9.7E-07	3.177
-7.16	-2.01	6.4E-07	0.7949	0.550	1.2E-06	3.789
-7.70	-3.14	5.8E-07	0.7297	0.388	1.5E-06	4.877

Tableau V-12 : Composition des alliages, activités correspondantes et concentrations en Pt mesurées dans les liquide silicatés DAF5 à 1350°C, 1 atm.

Les données ont été régressées à partir de l'équation V-45 et les constantes de régression obtenues sont :

$$A = -1.503 ; B = 0.197 ; C = -14.653$$

ce qui donne :

$$x = 1.988 ; y = 0.8$$

Comme dans le système DAF0, les constantes A, B et C ont été utilisées pour le calcul des solubilité de Pt pour différentes fS2. Les résultats sont reportés sur les figures V-31 et V-32. Pour les fO2 et fS2 étudiées, l'accord est satisfaisant. Néanmoins, le nombre de données expérimentales est limité et de plus dans une gamme restreinte de fS2 (pas de données concernant Pt pour des logfS2 < -3.5).

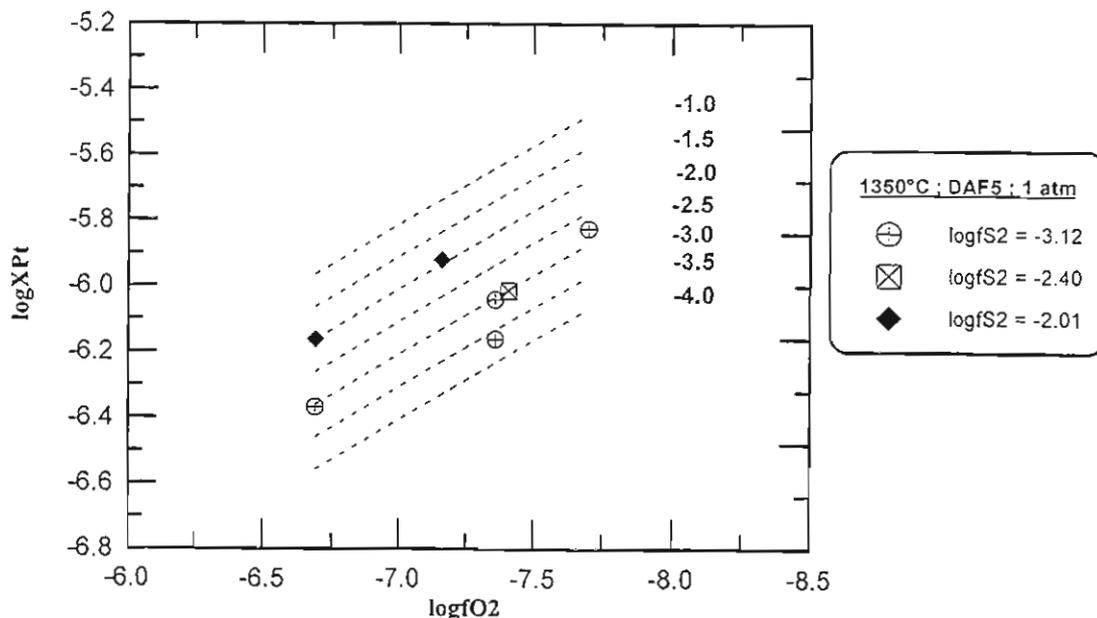


Fig. V-31 : Modélisation de la solubilité de Pt dans DAF5 pour différentes fO2.

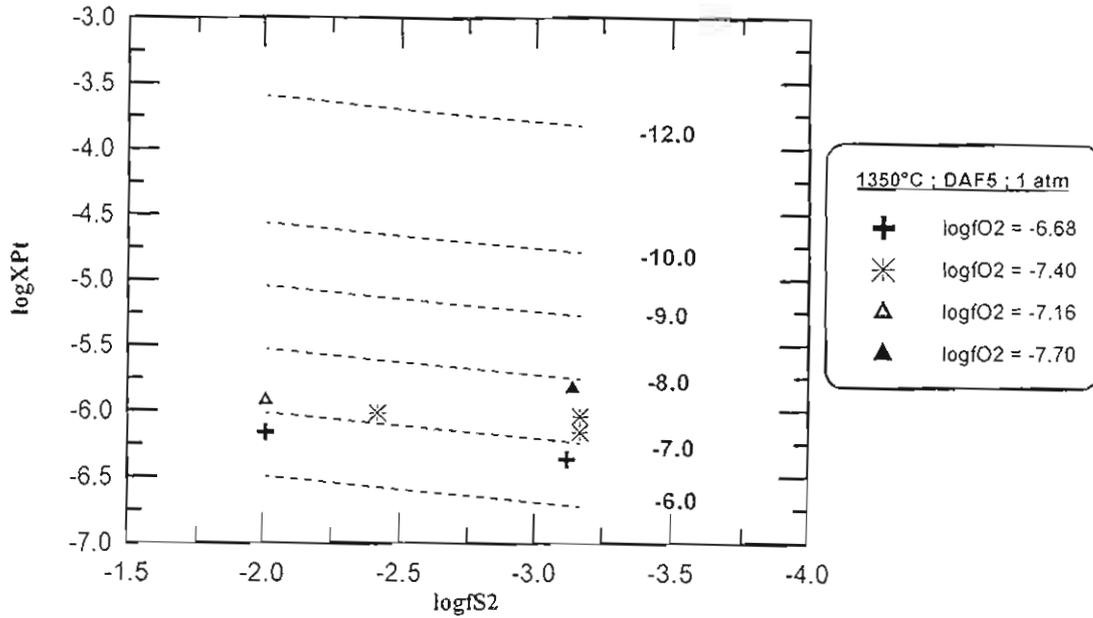


Fig. V-32 : Modélisation de la solubilité de Pt dans DAF5 pour différentes fS2.

#### b-Cas du palladium :

Les solubilités ont été calculées à partir des compositions d'alliages ternaires Pt-Pd-Fe données dans le tableau V-13. Le calcul des termes d'activité a été réalisé à partir du modèle de Tomiska (1989) et Tomiska et al. (1989) pour les alliages binaires Pd-Fe, le platine étant considéré comme un diluant inerte puisque les alliages Pt-Pd ont un comportement pratiquement idéal à 1350°C (Darby et Myles 1972 ; Bharadwaj et Tripathi 1990). Les résultats sont reportés sur la figure V-33.

N°	-logfS2 corrigée	-logfO2 (zircone)	XPd mesurée	XPd alliage	XPt alliage	aPd alliage	XPd calculée	Pd ppm
1	3.12	6.69	5.240E-07	0.122	0.714	0.226	2.319E-06	4.084
2	3.12	6.69	4.150E-07	0.122	0.714	0.226	1.836E-06	3.235
3	2.01	6.69	1.901E-06	0.132	0.715	0.260	7.312E-06	12.877
4	3.17	7.36	5.439E-07	0.082	0.669	0.100	5.439E-06	9.650
5	3.17	7.36	6.025E-07	0.082	0.669	0.100	6.025E-06	10.690

Tableau IV-13 : Composition des alliages, activités correspondantes et concentrations en Pd mesurées dans les liquide silicatés DAF5 à 1350°C, 1 atm..

Les données ont été regressées à partir de l'équation V-47 et les constantes de régression obtenues sont :

$$A = -1.681 ; B = 0.495 ; C = -14.221$$

ce qui donne :

$$x = 1.276 ; y = 1.98$$

Comme dans le système DAF0, les constantes A, B et C ont été utilisées pour le calcul des solubilités de Pd pour différentes fS2. Les résultats sont reportés sur les figures V-33 et V-34. Pour les fO2 et fS2 étudiées, l'accord est satisfaisant. Néanmoins, le nombre de données expérimentales est limité et de plus dans une gamme restreinte de fS2 (pas de données concernant Pt pour des logfS2 < -3.5).

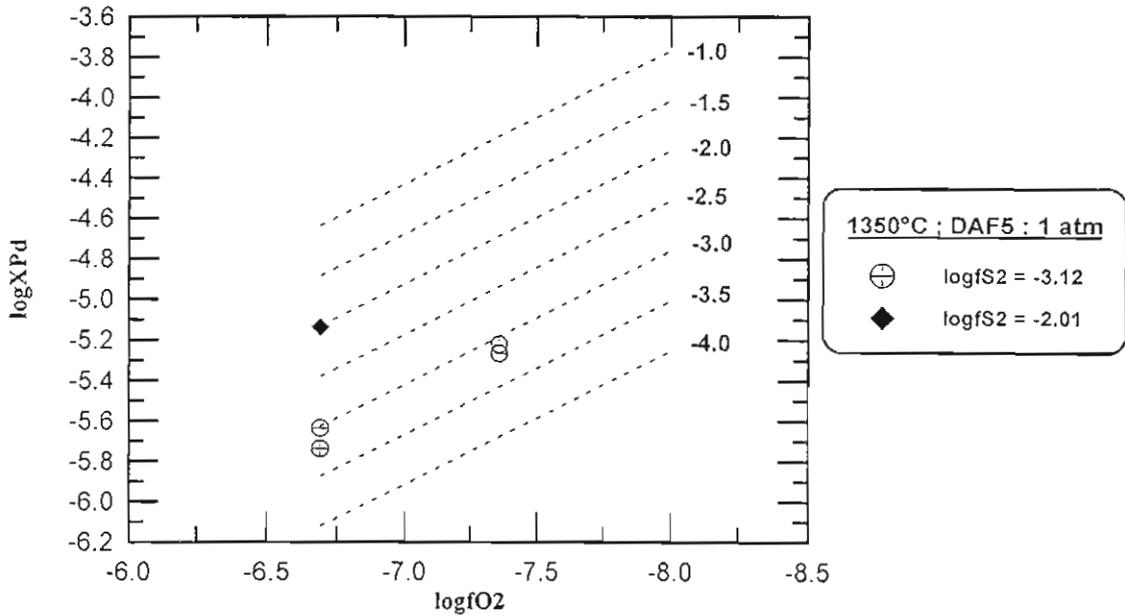


Fig. V-33 : Modélisation de la solubilité de Pd dans DAF5 pour différentes fS2.

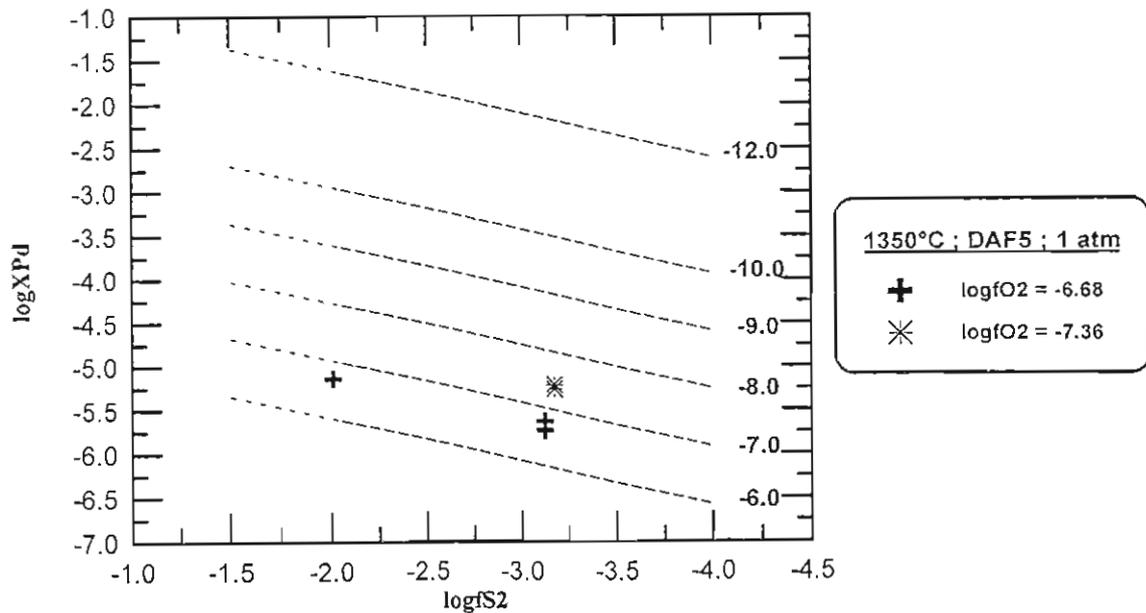


Fig. V-34 : Modélisation de la solubilité de Pd dans DAF5 pour différentes fS2.

### II.3.3.2 Influence de la concentration en fer sur la solubilité de Pt et Pd en présence de soufre

La comparaison des solubilités de Pt et de Pd dans les systèmes DAF5 et DAF0 met en évidence deux résultats majeurs :

- 1°/ les solubilités des EGP varient avec la teneur en fer pour une  $fS_2$  donnée.
- 2°/ les spéciations de Pt et Pd sont affectées par la présence de fer dans le système.

Les concentrations de Pt calculées pour une activité d'EGP dans l'alliage de 1 sont représentées sur la figure V-35. En présence de soufre, les concentrations de Pt augmentent avec la concentration en fer et cette augmentation est d'autant plus importante que les conditions sont plus réductrices, pour une  $fS_2$  donnée. Pour une  $fO_2$  donnée, l'effet d'augmentation dû au fer diminue lorsque la  $fS_2$  augmente. En revanche, en absence de soufre, on rappelle que les concentrations en Pt diminuent avec la concentration en fer (Fig. V-35).

Pour Pd, les concentrations diminuent avec la teneur en fer que le soufre soit présent ou non. La diminution des concentrations en Pd est la plus importante pour les  $fS_2$  les plus basses (Fig. V-35). Elle s'atténue quand la  $fS_2$  augmente pour une  $fO_2$  donnée. Ce résultat pourrait constituer un contraste de comportement entre Pt et Pd dans les liquides basaltiques en présence de soufre.

A partir des ajustements des valeurs de solubilité, il est intéressant de comparer l'évolution des valeurs  $x$  et  $y$  déduites des ajustements en fonction de la teneur en fer pour chaque métal considéré. En particulier, les valeurs du rapport  $x/y$  du complexe métallique dissout MOS varient en fonction des conditions et du métal (Tableau V-14 et -15) ce qui permet de discuter la spéciation de Pt et Pd dans les liquides silicatés étudiés.

		DAF0	DAF5
$\log fS_2 = -3.12$	x	3.763	1.987
	y	2.57	0.791
	x/y	1.46	2.51
$\log fS_2 = -2.01$	x	-1.95	2.0
	y	23	0.778
	x/y	?	2.6

**Tableau V-14** : Variations de la stoechiométrie du complexe dissout de Pt en fonction de la  $fS_2$  et de la teneur en fer.

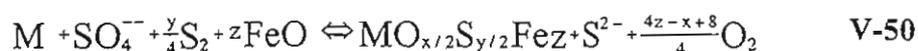
		DAF0	DAF5
logfS2=-3.12	x	2.45	1.3
	y	0.43	1.98
	x/y	5.7	0.7
logfS2 = -2.01	x	-1.43	?
	y	13.23	?
	x/y	?	?

**Tableau V-15 :** Variations de la stoechiométrie du complexe dissout de Pd en fonction de la fS2 et de la teneur en fer.

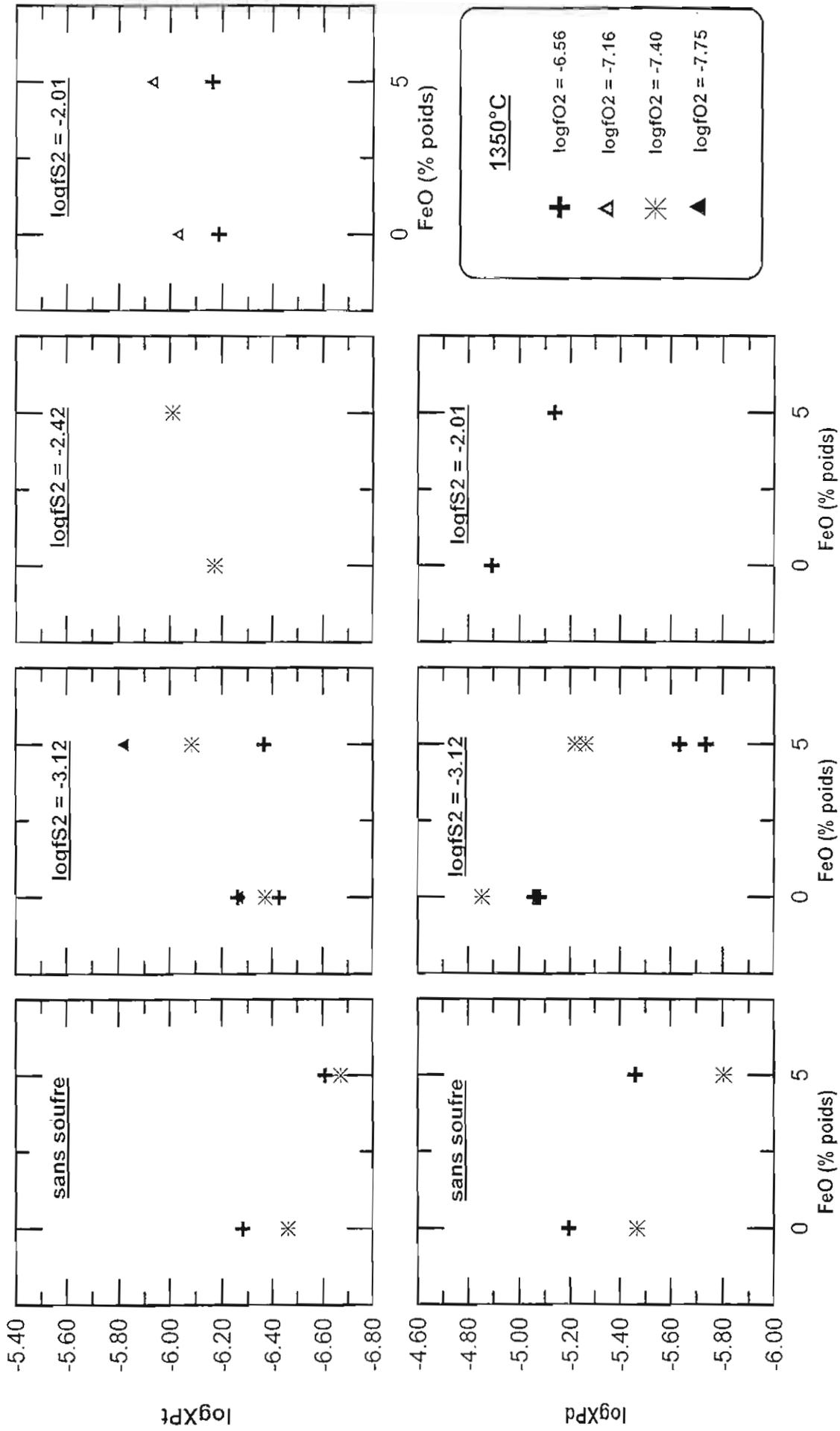
Dans le cas de Pt, l'addition de fer augmente le rapport x/y pour les deux fS2 étudiées, ce qui peut s'interpréter par une implication plus importante de l'oxygène dans le complexe, en présence de fer. Il est intéressant de constater, qu'à la différence de ce qui est observé dans le système DAF0 où le rapport x/y diminue quand fS2 augmente, dans le système DAF5, il n'y a pas de différence significative du rapport x/y entre les deux fS2 étudiées (Tableau V-14). Ceci suggère qu'en présence de fer, la stoechiométrie du complexe de Pt dissout est tamponnée.

Par contre en ce qui concerne Pd, nous observons un comportement opposé à celui de Pt. Quand la concentration en fer augmente, le rapport x/y diminue (Tableau V-15). Remarquons qu'en absence de fer, l'évolution du rapport x/y avec la fS2 suit celle déjà notée pour Pt ce qui signifie que, pour Pd comme pour Pt, une augmentation de la solubilité correspond à une diminution du rapport x/y du complexe et donc une augmentation de la proportion de soufre dans la stoechiométrie du complexe. Ceci montre également que la présence de fer est nécessaire pour rendre le comportement de Pd différent de celui de Pt. Toutefois, il convient de faire remarquer que, pour DAF0, l'effet de la présence de soufre sur la solubilité est plus important dans le cas de Pd que dans le cas de Pt (l'accroissement de solubilité est nettement supérieur pour des valeurs de logfS2 et logfO2 données).

A partir de ces observations, nous proposons que pour Pt en présence de fer et de soufre, le mécanisme de dissolution peut être représenté par l'équation suivante :

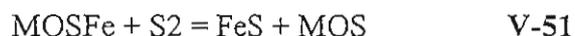


dans laquelle  $MO_{x/2}S_{y/2}Fe_z$  représente un complexe métallique mixte (de Pt et Fe). L'existence de ce complexe se fonde sur l'augmentation des solubilités de Pt avec la concentration en fer (Fig. V-35). Puisque l'augmentation de la concentration en fer s'accompagne d'une augmentation du rapport x/y (l'implication du soufre dans le complexe diminue), cette augmentation des solubilités de Pt ne peut être due uniquement à l'influence du soufre, mais demande nécessairement l'intervention du fer comme complexant. A la différence de ce qui est observé pour DAF0, l'accroissement de solubilité



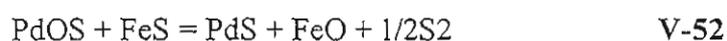
**Fig. V-35 :** Comparaison des solubilités (1) de Pt et (2) de Pd calculées pour une activité de 1 dans l'alliage, obtenues pour les liquides silicatés DAF0 et DAF5 à 1350°C.

de Pt devient supérieur à celui de Pd dans les liquides DAF5 pour une  $\log f_{O_2}$  et  $\log f_{S_2}$  données ce qui constitue une indication supplémentaire d'une complexation de Pt avec Fe. Le fait que le rapport  $x/y$  soit constant indépendamment de la  $f_{S_2}$  pour les liquides DAF5 peut s'expliquer par le contrôle, dans les systèmes riches en fer (DAF5 : FeO = 5% poids) du rapport  $SO_4^{2-}/S^{2-}$  et le partage de  $S^{2-}$  entre les unités structurales FeS et MOSFe dissoutes. L'atténuation de l'effet d'augmentation de la solubilité de Pt observé aux fortes  $f_{S_2}$  pourrait être décrit par l'équation suivante :



qui traduit le fait qu'aux fortes  $f_{S_2}$  le fer est partagé préférentiellement en faveur des unités structurales dissoutes FeS par rapport aux unités mixtes impliquant à la fois Pt et Fe.

Pour Pd, il n'a pas d'augmentation de la solubilité liée à la présence de fer (Fig.V-35), mais une diminution par rapport à DAF0, ce qui suggère l'absence de complexes métalliques mixtes comprenant Pd et Fe, tels que nous les avons considérés dans le cas de Pt (équation V-50). La diminution du rapport  $x/y$  dans les liquides DAF5 par rapport à DAF0 démontre une implication plus importante du soufre dans le complexe de Pd dissout, lorsque la concentration en fer augmente, selon l'équation suivante :



qui traduit la préférence du soufre pour les unités comprenant Pd par rapport aux unités FeS. Une des raisons fondamentales du contraste de comportement entre Pt et Pd serait donc liée à des différences de caractère chalcophile, Pd étant plus chalcophile que Pt (Stone et al. 1990). Toutefois, un mécanisme basé sur l'équation V-52 devrait, si l'on se base sur le raisonnement fait sur DAF0, conduire à une augmentation de la solubilité de Pd, ce qui n'est pas observé. Des données expérimentales supplémentaires seraient nécessaires pour confirmer le comportement particulier de Pd en présence de fer.

### II.3.3.3 Comparaison avec les autres travaux

#### a-Cas du platine :

Les résultats obtenus sur DAF5, ainsi que leur comparaison avec DAF0 nous permettent de conclure à un effet important lié à l'addition de Fe. Les résultats obtenus dans cette étude sont en bon accord avec ceux obtenus par Amossé et al (1990), qui mettent en évidence une augmentation de la solubilité de Pt et Ir avec l'augmentation de  $f_{S_2}$  ( $\log f_{O_2} = -6.3$ ) dans un liquide basaltique (FeO = 10% poids). La comparaison entre les deux études est représentée dans la figure V-36. Les données de solubilité de Pt de Amossé et al. (1990) se superposent d'une manière satisfaisante à

celles de cette étude, et complètent la tendance générale d'augmentation des concentrations de Pt avec la fS2, pour une fO2 donnée.

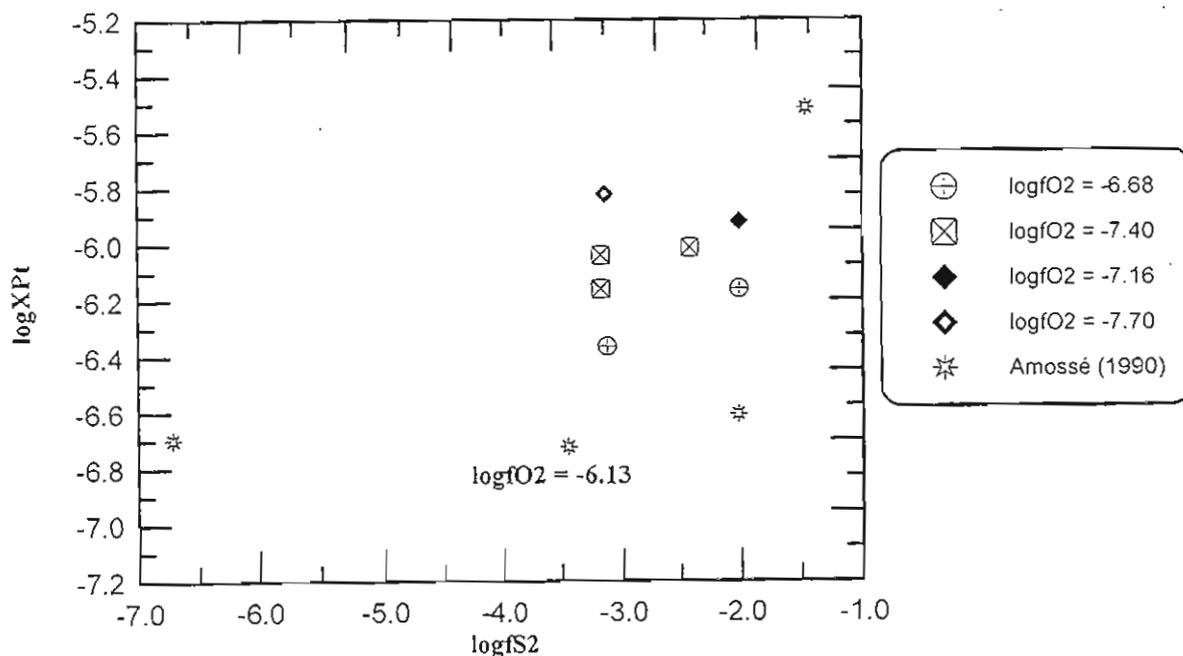


Fig. V-36 : Comparaison entre les données de solubilité de Pt obtenues par Amossé et al. (1990) et celles obtenues dans DAF5.

### b-Cas du palladium :

Il n'existe pas à notre connaissance d'étude de solubilité de Pd dans un système contenant du fer et en présence de soufre à laquelle nos résultats puissent se comparer.

## III. Conclusions

L'interprétation des données de solubilité obtenues pour les différents paramètres étudiés (fO2, T, teneur en Fe, et fS2) a permis de mettre en évidence plusieurs points d'importance majeure :

(1) A 1 atm, 1350°C et pour les compositions DAF0, la solubilité des EGP augmente avec la fO2. Les EGP sont dissous dans le bain silicaté sous forme d'espèces oxydées et métalliques, en fonction des conditions d'oxydoréduction. Pour Pd, les pentes des données de solubilité dans le diagramme  $\log X_{Pd} = f(\log fO_2)$  sont compatibles avec un mécanisme de dissolution sous forme de Pd1+ comme espèce dominante et, pour Pt, de Pt1+ et Pt0. Le calcul de spéciation réalisé à 1350°C

montre la présence de trois (Pd) et deux (Pt) espèces dissoutes dont les proportions varient avec la  $fO_2$ .

(2) A 1 atm et pour les compositions DAF0, les EGP montrent une dépendance positive de leur solubilité avec la température. Cette augmentation de la solubilité avec T impliquerait, en supposant un mécanisme de dissolution des EGP sous forme oxydée, une préférence pour les espèces EGP oxydées quand la température augmente. Ce résultat va à l'opposé des données disponibles sur les oxydes d'EGP qui montrent au contraire que les espèces métalliques sont favorisées quand la température augmente. Cette dépendance de la solubilité des EGP avec la température reste donc mal expliquée. Elle pourrait être liée à la spéciation des EGP et à ses variations avec la température.

(3) A 1 atm et 1350°C, l'introduction du fer dans le système silicaté n'influe pas d'une manière significative sur la tendance générale de solubilité des EGP avec la  $fO_2$ . Pour des solubilités calculées pour une activité de 1 dans l'alliage, la spéciation de Pt et Pd dans les systèmes contenant du fer (DAF5) favorise les espèces oxydées (2+) au détriment des espèces 1+ et neutres, en comparaison avec la spéciation dans le système DAF0.

(4) L'augmentation de la concentration en fer (de 5 à 10 % poids) ne se traduit pas par de différences majeures de solubilité entre les liquides silicatés DAF5 et DAF10 pour la gamme de  $fO_2$  étudiée. Cependant, la spéciation des EGP dans les liquides riches en fer est caractérisée par une évolution de la spéciation des EGP qui privilégie les espèces neutres en conditions réductrices.

(5) A 1 atm, 1350°C, pour les compositions DAF0 et en présence de soufre, les solubilités des EGP montrent une inversion de la tendance observée en absence de soufre : les concentrations de Pd et Pt augmentent lorsque les conditions deviennent plus réductrices. Ceci suggère que le mécanisme de dissolution des EGP change de façon fondamentale selon la présence ou non dans le système. Les données peuvent être modélisées en supposant l'existence de complexes métalliques oxydés et sulfurés dont le rapport O/S varie avec la  $fO_2$  et la  $fS_2$ .

(6) L'introduction du fer dans le système silicaté (évolution DAF0 $\leftrightarrow$ DAF5), toujours en présence de soufre, accentue la tendance à l'augmentation de la solubilité dans le cas de Pt. Cette augmentation pourrait être expliquée par la dissolution de Pt sous forme d'un complexe métallique mixte PtO<sub>x</sub>SyFe<sub>z</sub>, où le fer jouerait le rôle de complexant.

## **Chapitre VI**

### **Implications géologiques de la solubilité des métaux dans les liquides silicatés**



**L'**étude expérimentale a démontré l'influence importante de certains paramètres sur la solubilité des EGP dans les liquides basaltiques. (1) La  $fO_2$  joue un rôle primordial dans l'évolution de la solubilité des EGP. Ce rôle essentiel de la  $fO_2$  est indépendant de la composition chimique du liquide. Il est toutefois différent selon que le système contient ou non du soufre. (2) la composition de l'alliage métallique a également une importance de premier ordre sur la solubilité des EGP. (3) La  $fS_2$  et la concentration en soufre dans le système modifient de façon importante l'évolution de la solubilité des EGP et sont des paramètres essentiels à prendre en compte. L'application des données expérimentales à la prédiction des concentrations en EGP des magmas naturels nécessite donc la connaissance avant tout des paramètres suivants :  $fO_2$ , composition de l'alliage métallique éventuellement présent et  $fS_2$ . Cet aspect sera discuté en détail dans les paragraphes ci-dessous.

Par contre, l'étude a également montré que d'autres paramètres jouent un rôle sensiblement moins important sur la solubilité des EGP. (1) Les solubilités des EGP sont dépendants de la température. Toutefois, les variations de  $T$  affectent beaucoup moins les solubilités que les variations de  $fO_2$ . De plus, il est difficile de concevoir des variations importantes de température dans les systèmes naturels sans que ces variations soient accompagnées de variations de  $fO_2$ , composition du liquide magmatique,  $fS_2$  (mélange de magmas, cristallisation fractionnée etc.). (2) La composition du liquide magmatique ne paraît pas influencer de façon déterminante sur les solubilités des EGP notamment sur leur tendance à évoluer avec la  $fO_2$ , même si des effets de second ordre peuvent exister. Toutefois cette conclusion semble être remise en cause en présence de soufre, situation dans laquelle nous avons démontré une influence de la teneur en fer sur la solubilité. De plus, s'il est question ici de l'effet de la composition du liquide magmatique pour une

activité d'EGP dans l'alliage donnée, rappelons que la composition du liquide magmatique (et notamment sa teneur en fer) va avoir un rôle essentiel sur la composition de l'alliage métallique qui peut éventuellement précipiter à l'équilibre avec le liquide (voir ci-dessous).

Nous n'avons pas pu, faute de données suffisantes, déterminer l'effet de la pression sur la solubilité des EGP. Il n'existe pas de données disponibles sur l'effet de ce paramètre à l'heure actuelle.

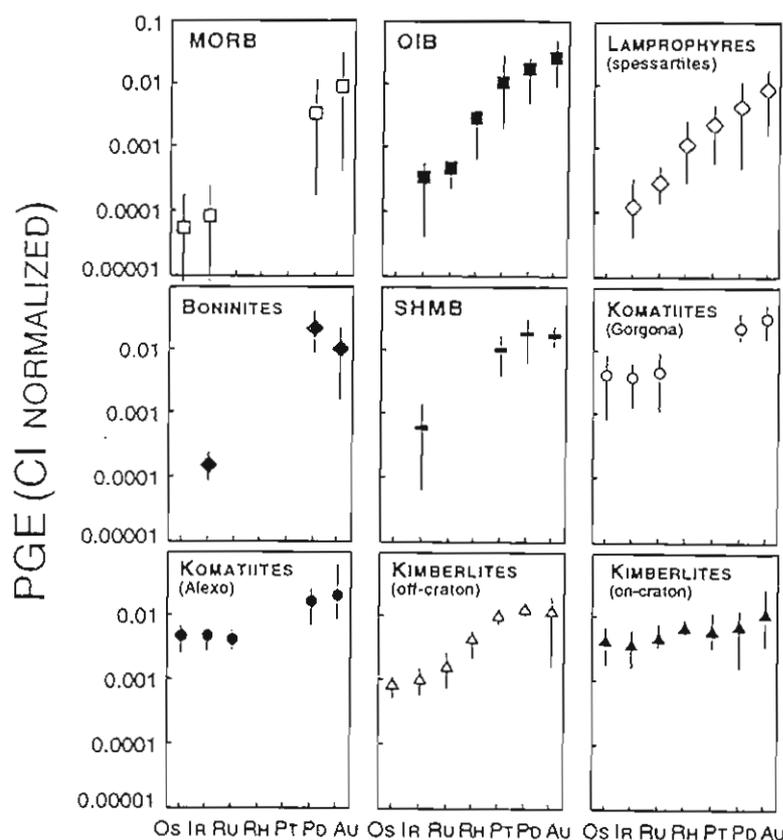


Fig. VI-1 : Abondances des EGP normalisées aux chondrites dans différents magmas mantelliques (Ballhaus 1995)

La figure VI-1 résume les teneurs en EGP normalisées aux chondrites pour un ensemble de roches ayant leurs sources de différentes profondeurs du manteau. Le manteau se caractérisant par des spectres d'EGP approximativement chondritiques (avec un rapport Ir/Pd  $\sim$  0.9), les spectres d'EGP dans les liquides de fusion partielle reflètent donc l'existence de phases résiduelles porteuses d'EGP. Pour tous les magmas considérés (Fig. VI-1), Pt et Pd ont des concentrations normalisées identiques alors que les EGP fortement réfractaires (Ir, Os Ru) sont relativement appauvris jusqu'à deux ordres de grandeur pour certaines roches (boninites et MORB). Les rapports Ir/Pd augmentent avec la profondeur, de 0.02 (MORB) à 0.75 (kimberlites diamantifères). Ce dernier rapport est

proche de celui du manteau primitif chondritique. Le degré d'appauvrissement en Ir, Os et Ru semble donc diminuer quand la profondeur augmente. Ce type d'information géochimique peut servir à éclairer l'effet de la pression sur la solubilité des EGP. Cependant il s'agit d'un effet global, les variations dans les profondeurs de genèse des magmas pouvant s'accompagner de variations de  $fO_2$ , de compositions des phases et de la nature des phases résiduelles.

## I. Influence de la $fO_2$ sur la solubilité des EGP

Il est acquis que la  $fO_2$  régnant dans les liquides naturels d'origine mantellique est comprise entre le tampon HM et IW. Par exemple, pour un magma basaltique à 1350°C ( $FeO_t = 10\%$  poids) évoluant sous une  $fO_2$  égale à celle du tampon QFM, la solubilité de Pt et Pd sera de 0.4 et 6 ppm (voir chapitre V) si l'on néglige l'effet de pression et si l'on suppose que le système ne contient pas de soufre. De façon plus générale, nous avons appliqué les données de solubilité obtenues dans cette étude pour les liquides DAF0 de façon à estimer les concentrations en Pt et Pd de liquides basaltiques naturels évoluant sous différentes T et  $fO_2$  (Fig. VI-2, -3). La construction des figures VI-2 et -3 utilisent les régressions déterminées au Chapitre V (Tableau V-3). Il convient de noter que dans la construction des figures VI-2 et -3, nous avons extrapolé les régressions en dehors du domaine T- $fO_2$  dans lequel elles ont été déterminées. L'utilisation des régressions déterminées pour les liquides DAF0 suppose que l'effet intrinsèque de la composition du liquide peut être en première approximation négligé devant celui de  $fO_2$  et T. Dans les figures VI-2 et -3, les concentrations en Pt et Pd sont calculées en supposant que les liquides coexistent avec une phase métallique pure (soit Pt soit Pd). Les résultats sont présentés sous forme d'isoconcentrations en Pt et Pd. Ils généralisent les effets de  $fO_2$  et T sur la solubilité déjà discutés au chapitre V.

n°	liquide	Pd (ppb)	Pt (ppb)	T	log $fO_2$
I	MORB	1.0	---	1150-1250	QFM à QFM-2
II	Basaltes continentaux	8.3-9.5	4-7	1150-1350	QFM-1 à QFM-3
III	Boninites	15	---	1200-1400	QFM+1 à QFM+2
IV	Bushveld	20	30	1150-1350	QFM à IW
V	Stillwater	55	12	1150-1350	QFM à IW
VI	Komatiites	10	---	1200-1600	QFM à QFM+1
VII	Noril'sk	24	8-13	1150-1350	QFM-1 à QFM-3

(I) Barnes et al. (1985) ; (II) Barnes et al. (1985), Stockman et Hlava 1984; (III) Hamlyn et Keays 1986 ; (IV) et (V) Crocket (1979) ; (VI) Barnes et al. (1985) ; (VII) Naldrett 1992

**Tableau VI-1** : Conditions de  $fO_2$  et T estimées pour différents liquides basaltiques naturels représentatifs de produits de fusion mantellique et leurs teneurs en Pt et Pd.

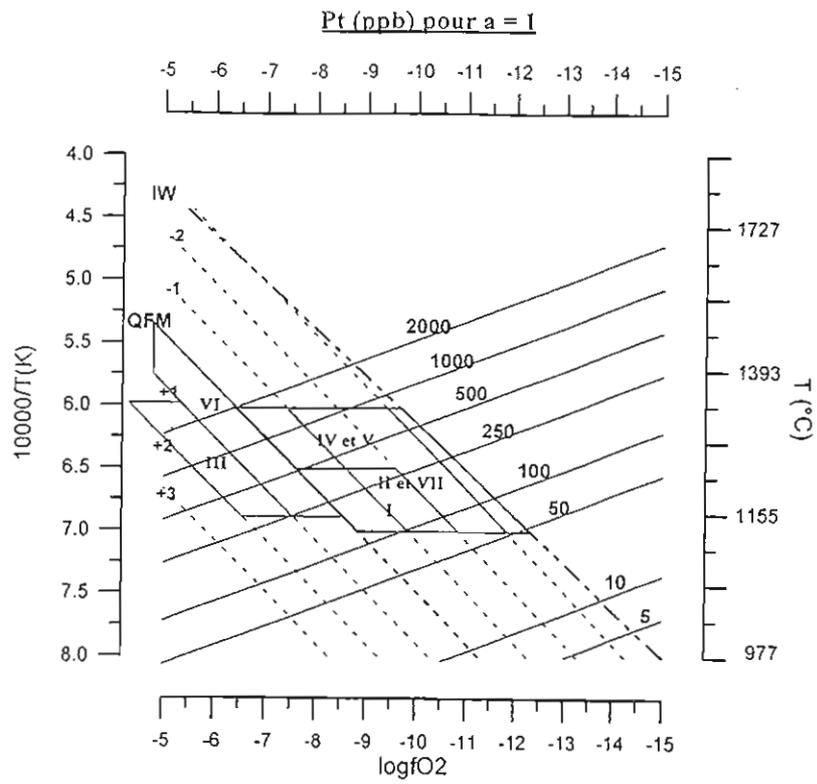


Fig. VI-2 : Modélisation de la solubilité de Pt en fonction de T et  $fO_2$ -Les isosolubilités sont calculées pour une activité de 1 dans l'alliage.

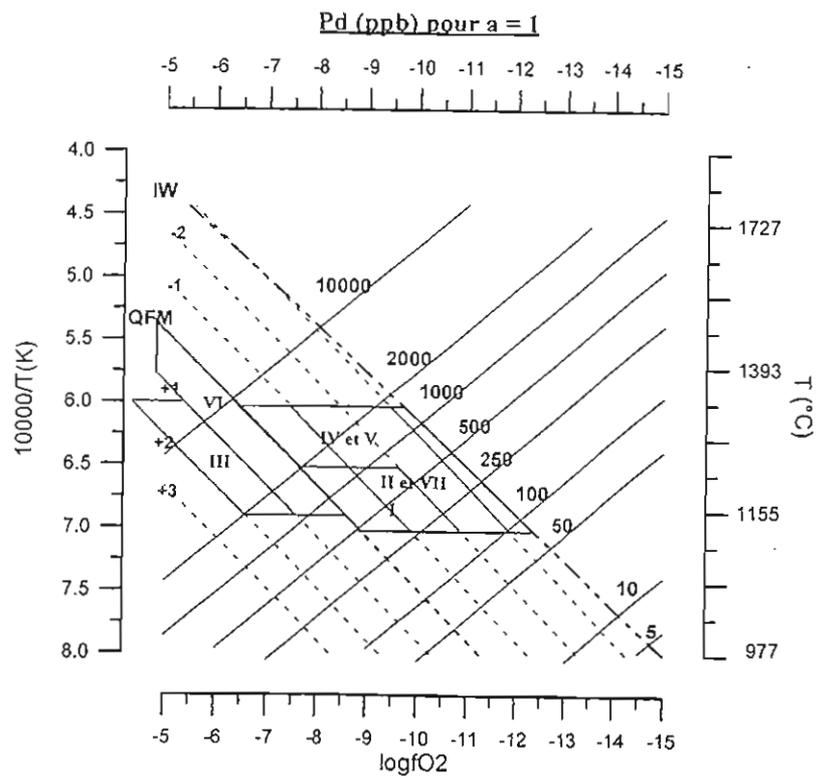


Fig. VI-3 : Modélisation de la solubilité de Pd en fonction de T et  $fO_2$ -Les isosolubilités sont calculées pour une activité de 1 dans l'alliage.

Nous avons superposé aux diagrammes les conditions de  $fO_2$  et  $T$  estimées pour des exemples de liquides basaltiques naturels (Tableau VI-1), d'une part représentatifs de produits de fusion mantellique et d'autre part représentatif de liquides magmatiques à l'origine de concentrations et de gisements d'EGP. Les conditions de  $fO_2$  et  $T$  sont des valeurs moyennes qui demanderaient à être précisées sur chaque cas particulier. L'application de nos données montre que, à l'équilibre avec une phase métallique pure, les concentrations en Pt et Pd varient de 20ppb à plus de 2000ppb (Fig. VI-2, -3). Ces valeurs sont largement supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles des liquides naturels, sauf pour la composition du liquide parent du complexe du Stillwater où la teneur en Pd (55ppb) se rapproche des valeurs obtenues à partir du modèle pour les faibles températures  $T$  et  $fO_2$  (FIG. VI-2, -3). On peut donc conclure que les liquides basaltiques naturels ont des concentrations en Pt et Pd dans l'ensemble très nettement inférieures à celles calculées à partir du modèle de solubilité pour des phases métalliques pures.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer les différences de concentrations entre les liquides naturels et les valeurs déduites du modèle :

- 1°/ les liquides naturels ne sont pas en équilibre avec un métal pur, mais avec un alliage
- 2°/ le modèle néglige l'effet de certains paramètres essentiels ( $fS_2$ , pression ?)

La discussion de ces hypothèses fera l'objet des paragraphes suivants.

## II. Influence de la composition de l'alliage

Nos résultats concernant les systèmes DAF5 et DAF10 mettent en évidence l'importance de la composition de la phase métallique avec laquelle sont en équilibre les liquides silicatés, sur la solubilité des EGP. Les concentrations en EGP dans le liquide silicaté diminuent avec la diminution de l'activité de l'EGP dans l'alliage. Ce résultat suggère que la solubilité des EGP (Pt et Pd) dans les systèmes silicatés naturels en équilibre avec une phase métallique (PtFe et/ou PdFe etc.) sera inférieure à celle issue d'un système en équilibre avec une phase métallique pure. Dans la figure VI-4, différentes extrapolations ont été effectuées pour calculer les solubilités de Pt et Pd pour différentes activités de Pt et Pd dans l'alliage (0.5 et 0.1). Il faut noter que ce calcul théorique ne prend pas en compte le changement de  $XPt$  et/ou  $XPd$  dans l'alliage avec  $fO_2$  (voir chapitre V).

Les résultats obtenus montrent que la solubilité des EGP dépend de leurs activités dans l'alliage, avec une diminution des concentrations proportionnelle à celle des activités (Fig. VI-4). L'existence d'alliages métalliques est reconnue dans les roches ophiolitiques (Augé 1985 ; Corrivaux et Laflamme 1990 ; Amossé et al. 1992 ; Augé et Legendre 1992 ; Prichard et al. 1994). Ces alliages sont de composition complexe (Pt-Fe, Ir-Os-Ru) et sont généralement présents en inclusions dans les chromites. Si l'on considère que les chromites hôtes sont le résultat de la

crystallisation de liquides (Augé 1985), l'existence de ces alliages implique une saturation en métal des magmas au cours de leur cristallisation. Dans les complexes stratiformes comme le Bushveld, des alliages primaires Pt-Fe se rencontrent en association avec des silicates et des sulfures le long de certains horizons (Kinloch et Peyerl 1990). Ces arguments montrent que le liquide magmatique sera saturé avec une phase métallique pendant une partie au moins de son histoire de cristallisation. Ballhaus (1995) envisage que la saturation avec un alliage métallique (constitué essentiellement de fer) intervient dans le manteau pour des pressions supérieures à 90kbar. Toutefois, des alliages Ru-Ir-Os seraient présents à plus basse pression dans le manteau supérieur (Ballhaus 1995), comme le montre les caractéristiques géochimiques des magmas d'origine mantelliques (Fig. VI-1). A forte  $fO_2$ , toutes les phases métalliques sont constituées essentiellement d'EGP et devraient être fortement réfractaires même pour de forts degrés de fusion partielle. Cependant pour de faibles  $fO_2$  (manteau profond), les EGP sont dilués dans les alliages par les métaux siderophiles (Ni, Co, Fe). Ceci diminuerait le point de fusion des EGP dans les alliages et abaisseraient par la même occasion leur caractère réfractaire (Ballhaus 1995). Ces différents arguments montrent qu'il est légitime de considérer que les liquides basaltiques naturels sont saturés ou proches de la saturation avec un alliage métallique porteur d'EGP pendant leur évolution magmatique. Dans l'hypothèse où le liquide serait sous-saturé en métal, le calcul des concentrations (modèle) basé sur l'équilibre avec un alliage ne fournira que des valeurs *maximum* de concentrations en Pt et Pd des liquides basaltiques naturels.

Pour une activité de l'EGP dans le métal de 0.5, les concentrations en Pt et Pd calculées par le modèle sont encore nettement supérieures à celles des liquides naturels. Cependant pour une activité de l'EGP dans le métal de 0.1, l'ordre de grandeur des concentrations calculées par le modèle et mesurées dans les liquides naturels est le même. Dans ces conditions le modèle permet de rendre compte des concentrations en Pt et Pd des liquides naturels. Cependant, plusieurs problèmes se posent. (1) Des alliages d'activité en EGP de 0.1 impliquent des concentrations en EGP dans la phase métallique très inférieures à 50% ce qui ne correspond pas aux compositions typiques des alliages naturels, dans lesquels, même pour des alliages complexes comprenant plusieurs EGP, des concentrations en Pt de 70 à 80% peuvent être fréquemment rencontrées. (2) Pour que des alliages d'activité en Pt de 0.1 soient en équilibre avec des assemblages mantelliques (olivine-orthopyroxène) de rapport  $Mg/(Fe+Mg)$  voisin de 0.9, il est nécessaire d'imposer des  $fO_2$  très basses ( $\log fO_2 < -12$ , Jaemison et al. 1992), inférieures au tampon Fe-FeO, en dessous de la limite inférieure de  $fO_2$  admise pour le manteau. (3) Le modèle (Fig. VI-4) ne prend pas en compte l'effet du soufre or il existe de multiples indications montrant que le soufre est impliqué dans les processus qui sont à la fois à l'origine des magmas et des concentrations en EGP.

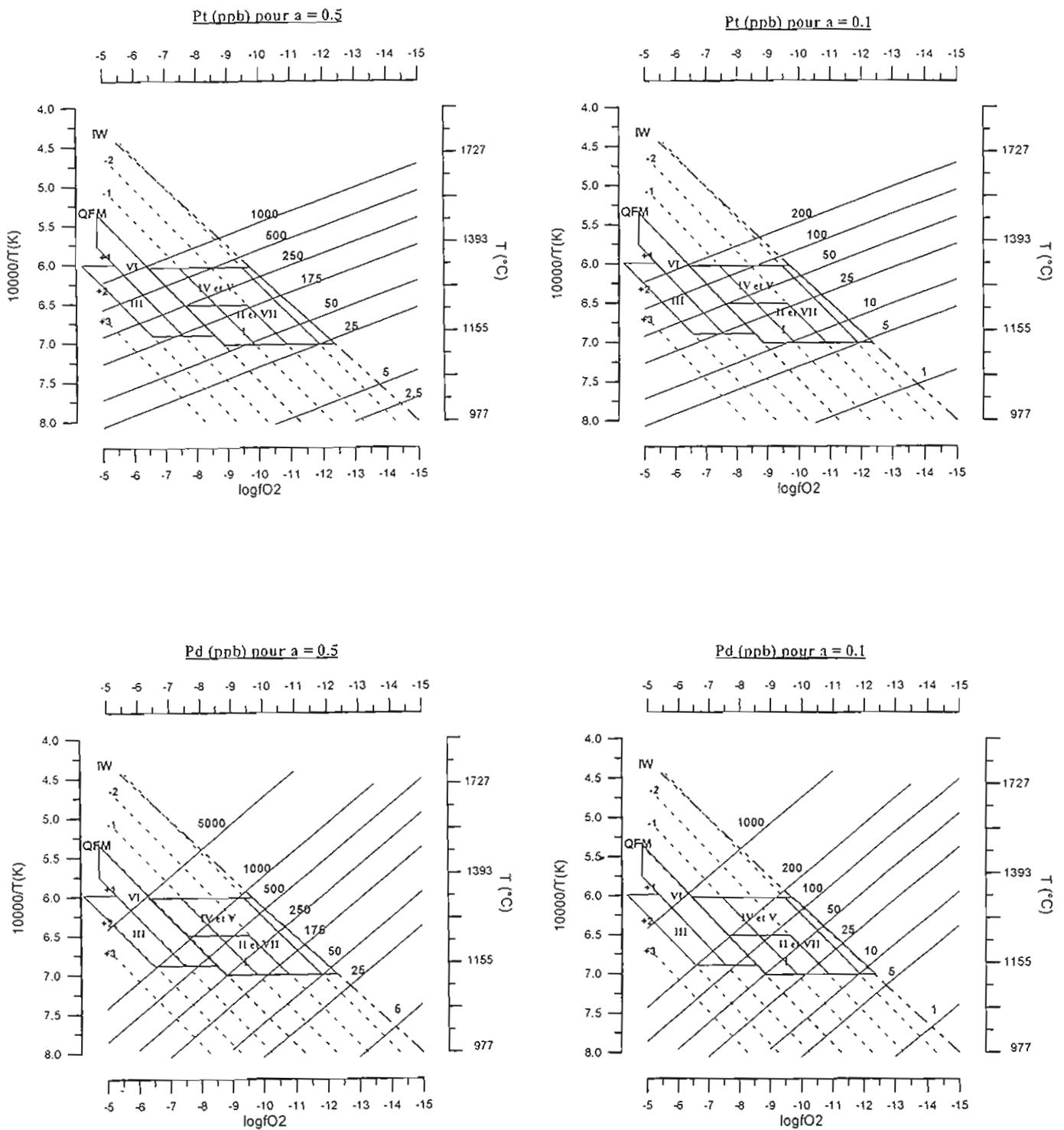


Fig. VI-4 : Modélisation de la solubilité de Pt et Pd en fonction de T et  $fO_2$ -Les isosolubilités sont calculées pour une activité  $< 1$  dans l'alliage.

### III. Influence du soufre sur la solubilité des EGP

Nos résultats expérimentaux sur la solubilité de Pt et Pd en présence de soufre ont seulement été obtenus à 1350°C et pour une gamme de  $fO_2$  comprise entre  $\log fO_2 = -6$  et  $\log fO_2 = -8.7$ . Compte tenu du fait que le mécanisme de dissolution des EGP en présence de soufre est différent de celui en absence de soufre, nous ne pouvons utiliser la dépendance avec la température de la solubilité de Pt et Pd, déterminée dans les systèmes sans soufre, pour l'appliquer à des systèmes contenant du soufre. Nous ne pouvons donc raisonner qu'à 1350°C. De même, le petit nombre de données expérimentales obtenues pour Pd limite l'application des résultats aux systèmes naturels.

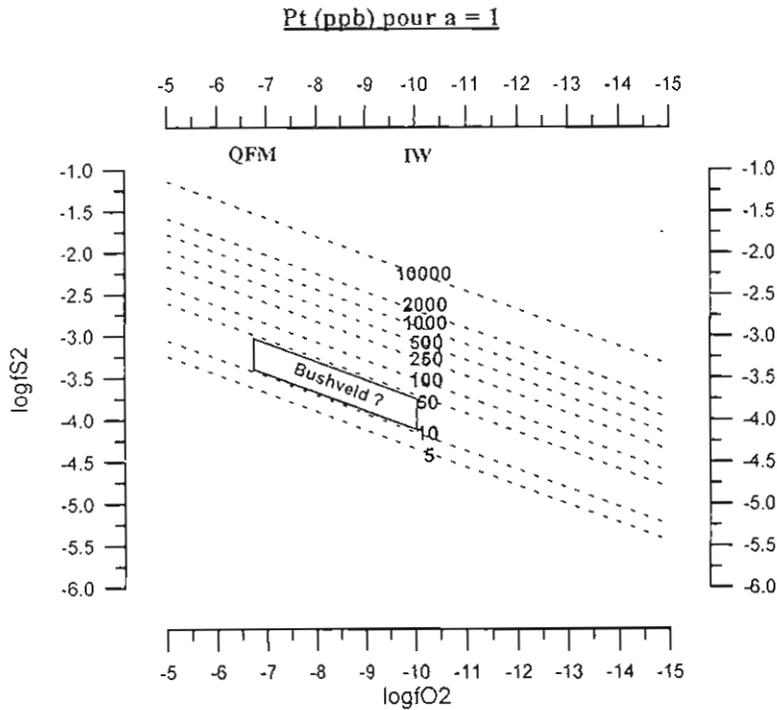


Fig. VI-5 : Modélisation de la solubilité de Pt en fonction de  $fO_2$  et  $fS_2$ . Les isosolubilités sont calculées pour une activité de 1 dans l'alliage.

Les concentrations en Pt ont été calculées à partir de la régression de l'ensemble des points expérimentaux (voir Chapitre V) et les résultats sont reportés sur la figure VI-5. A titre d'illustration, nous avons superposé sur la figure, la gamme de  $fO_2$  et la concentration en Pt du liquide parental du Bushveld. Il n'existe pas d'estimation de la  $fS_2$  des magmas du Bushveld (voir toutefois Ballhaus 1995 pour l'estimation de la  $fS_2$  dans les phases hydrothermales). Par contre les concentrations en Pt des magmas parents sont estimées à environ 30 à 50ppb (Tableau VI-1). Cette gamme de concentrations est en accord avec les valeurs calculées par le modèle pour des  $\log fS_2$  voisines de -3.5 (Fig. VI-5). Rappelons que dans ces conditions de  $fS_2$ , les concentrations en soufre mesurées dans nos liquides expérimentaux sont dans la gamme 100-150ppm. Il est important de souligner que l'accord entre valeurs calculées et mesurées pour le Bushveld est fonction de la valeur

de la  $f_{S2}$  attribuée au système naturel. Pour des  $\log f_{S2} = -4.5$  ou  $= -2.5$  dans le cas du Bushveld, les valeurs calculées seraient respectivement inférieures à 5 ppb et entre 500 et 1000ppb. Ceci souligne l'importance de la connaissance précise de la  $f_{S2}$  des systèmes naturels pour l'application de nos résultats expérimentaux. Un moyen d'estimation des  $f_{S2}$  des liquides magmatiques naturels est la détermination de la teneur en soufre de ces liquides, couplée à l'utilisation d'une loi de solubilité de type de celle proposée par Wallace et Carmichael (1990). Dans le cas du Bushveld, il a été proposé que les magmas parents étaient appauvris en soufre avec des teneurs inférieures à 50 ppm (Hamlyn et Keays 1985). Malgré ces réserves qui proviennent de l'absence de données précises sur la  $f_{S2}$  des systèmes naturels, la comparaison entre les valeurs prédites par le modèle en présence de soufre et les concentrations en Pt du liquide parental du Bushveld est encourageante. Il importe de souligner que le modèle est calculé pour une activité de l'EGP dans l'alliage de 1. Le même type de calcul pour une activité de l'EGP dans l'alliage de 0.5 aboutirait à diviser les concentrations en Pt par un facteur 2, soit un effet d'importance moindre que celui provenant de l'incertitude sur la  $f_{S2}$  du système naturel.

#### IV. Conclusion

L'étude expérimentale a démontré l'influence importante de certains paramètres ( $f_{O2}$ , composition de l'alliage métallique,  $f_{S2}$ ) sur la solubilité des EGP dans les liquides basaltiques. Par contre d'autres paramètres (T, composition du liquide silicaté) jouent un rôle sensiblement moins important sur la solubilité des EGP. Nous n'avons pas pu obtenir d'informations claires sur le rôle éventuel de la pression sur la solubilité des EGP.

A partir des régressions de nos données de solubilité, nous avons modélisé la concentration en Pt et Pd des liquides basaltiques et comparé les résultats avec les concentrations mesurées ou estimées dans un certain nombre de liquides basaltiques d'origine mantellique et parentaux de complexes stratiformes minéralisés en EGP.

En absence de soufre et pour des compositions de métal pur (Pt et/ou Pd), les concentrations prédites par le modèle sont très supérieures à celles des liquides naturels. La prise en compte d'alliages d'activité en EGP  $< 1$  diminue les concentrations en Pt et Pd calculées et réduit les écarts entre les valeurs du modèle et des liquides naturels.

En présence de soufre, la modélisation a été limitée à une température de 1350°C. Toutefois et malgré l'absence de données précises sur la  $f_{S2}$  des systèmes naturels, la comparaison entre les valeurs prédites par le modèle et les concentrations en Pt du liquide parental du Bushveld est encourageante. L'extension et la généralisation (autres températures, Pd) du modèle en présence de soufre, ainsi que des déterminations systématiques des  $f_{S2}$  naturelles, permettraient probablement d'aboutir à une modélisation satisfaisante de la concentration en Pt et Pd des liquides naturels.



## **Chapitre VII**

**Calcul des coefficients de partage métal/silicate :  
Implications pour la formation du coeur métallique**



Dans ce chapitre, nous utilisons les résultats expérimentaux de solubilité obtenus pour Pt et Pd pour calculer les coefficients de partage métal/silicate à 1 atm pour nos différentes conditions expérimentales. Ces coefficients de partage calculés seront ensuite comparés aux données de la littérature. Nous discuterons enfin les implications concernant la ségrégation du coeur métallique et l'individualisation du manteau au cours de l'histoire primitive de la Terre (voir chapitre II).

### I. Traitement théorique

L'équation V-34 représente la solubilité de l'EGP dans un système en équilibre avec un alliage métallique Fe-EGP :

$$\log(X_M^{\text{silicate}}) = \log(X_M^{\text{alliage}}) + \text{Log}\left(\frac{\gamma_M^{\text{alliage}}}{\gamma_{\text{MO}_{x/2}}^{\text{silicate}}}\right) - \log K_M + \frac{x}{4} \log fO_2 \quad \text{VII-1}$$

laquelle peut aussi s'écrire :

$$\log \frac{X_M^{\text{alliage}}}{X_{\text{MO}_{x/2}}^{\text{silicate}}} = -\log K - \log \frac{\gamma_M^{\text{alliage}}}{\gamma_{\text{MO}_{x/2}}^{\text{silicate}}} - \frac{x}{4} \log fO_2 \quad \text{VII-2}$$

Le coefficient de partage métal/silicate est défini comme

$$D_M^{\text{m\u00e9tal/silicate}} = \frac{X_M^{\text{alliage}}}{X_{\text{MO}_{x/2}}^{\text{silicate}}} \quad \text{VII-3}$$

en combinant VII-2 et VII3 on obtient :

$$\log D_M^{\text{m\u00e9tal/silicate}} = -\log K - \log \frac{\gamma_M^{\text{alliage}}}{\gamma_{\text{MO}_{x/2}}^{\text{silicate}}} - \frac{x}{4} \log f\text{O}_2 \quad \text{VII-4}$$

La solubilit\u00e9 de l'EGP dans un syst\u00e8me en \u00e9quilibre avec un m\u00e9tal pur est repr\u00e9sent\u00e9 par l'\u00e9quation V-10 :

$$\log X_{\text{MO}_{x/2}}^{\text{silicate}} = \frac{x}{4} * \log f\text{O}_2 + \log K - \log \gamma_{\text{MO}_{x/2}}^{\text{silicate}}$$

en additionnant (VII-4) et (V-10), certains termes s'\u00e9liminent et on obtient :

$$\log D_M^{\text{m\u00e9tal/silicate}} + \log X_{\text{MO}_{x/2}}^{\text{silicate}} = -\log \frac{\gamma_M^{\text{alliage}}}{\gamma_{\text{MO}_{x/2}}^{\text{silicate}}} - \log \gamma_{\text{MO}_{x/2}}^{\text{silicate}} \quad \text{VII-5}$$

en r\u00e9arrangeant VII-5, on obtient :

$$\log D_M^{\text{m\u00e9tal/silicate}} + \log X_{\text{MO}_{x/2}}^{\text{silicate}} = +\log \frac{\gamma_{\text{MO}_{x/2}}^{\text{silicate}}}{\gamma_{\text{MO}_{x/2}}^{\text{silicate}}} - \log \gamma_M^{\text{alliage}} \quad \text{VII-6}$$

Nous avons fait la supposition que  $\log \gamma_{\text{MO}_{x/2}}^{\text{silicate}}$  est constant avec la concentration en m\u00e9tal dissout

(voir Chapitre V). Le rapport  $\frac{\gamma_{\text{MO}_{x/2}}^{\text{silicate}}}{\gamma_{\text{MO}_{x/2}}^{\text{silicate}}}$  est donc \u00e9gal \u00e0 1, d'o\u00f9 :

$$\log D_M^{\text{m\u00e9tal/silicate}} + \log X_{\text{MO}_{x/2}}^{\text{silicate}} = -\log \gamma_M^{\text{alliage}} \quad \text{VII-7}$$

et peut s'\u00e9crire alors sous la forme :

$$\log D_M^{\text{m\u00e9tal/silicate}} = -\log (X_{\text{MO}_{x/2}}^{\text{silicate}} * \gamma_M^{\text{alliage}}) \quad \text{VII-8}$$

qui s'\u00e9crira alors aussi sous la forme :

$$D_M^{\text{alliage/silicate}} = \frac{1}{X_{\text{MO}_{x/2}}^{\text{silicate}} \cdot \gamma_M^{\text{alliage}}}$$

VII-9

L'équation (VII-9) indique que le coefficient de partage métal/silicate s'obtient à partir de la solubilité de l'EGP et du coefficient d'activité de l'EGP dans l'alliage.

## II. Calcul des coefficients de partage métal/silicate

L'étude expérimentale a démontré l'influence importante de la  $fO_2$ , de la composition de l'alliage métallique et de la  $fS_2$  sur la solubilité des EGP dans les liquides basaltiques. Nos résultats sur la solubilité de Pt et Pd ont été utilisés pour calculer les coefficients de partage entre métal et silicate selon la formule VII-9.

Le coefficient d'activité de l'EGP dans l'alliage est habituellement calculé pour un alliage binaire Fe-EGP où la concentration de l'EGP est diluée à l'infini. Cette supposition majeure est justifiée par le fait que (1) le calcul pour un alliage complexe (notamment Ni et S) est impossible à cause de l'absence de données thermodynamiques pour de tels alliages à hautes températures (Holzheid et al. 1996) et (2) les EGP sont supposés être présents dans le cœur métallique en tant que constituants mineurs (Ringwood et al. 1966). Les coefficients d'activité de Pt et Pd pour ce type d'alliage ont été calculés à partir des données thermodynamiques de Hultgren et al. 1973 et O'Neill et al. 1995 (Tableau VII-1).

### II.1 Significations des $D_{\text{EGP}}^{\text{métal/silicate}}$ calculés

#### II.1.1 Influence de $fO_2$

Les coefficients de partage des EGP entre le métal et le silicate ont été calculés pour une gamme de  $fO_2$  comprise entre  $\log fO_2 = -0.75$  et  $-9$  et à  $1350^\circ\text{C}$ . En supposant que l'effet de pression est négligeable et que le système ne contient pas de soufre, nous avons appliqué les régressions déterminées dans cette étude (Chapitre V) pour les liquides DAF0, DAF5 et DAF10 de façon à calculer les coefficients de partage de Pt et Pd entre un métal et un silicate. Les résultats sont présentés sur les figures VII-1 et VII-2.

L'application de nos données montre que, à l'équilibre avec une phase métallique diluée à l'infini en EGP, les  $DM/S$  de Pt et Pd augmentent avec la diminution de  $fO_2$  (Fig. VI-1, FigVII-2). La teneur en fer n'influe pas de façon significative sur les coefficients de partage calculés et les valeurs sont très proches de celles obtenues pour le système sans fer, sauf aux conditions extrêmes de  $fO_2$  où les écarts sont en moyenne d'un ordre de grandeur (Fig. VII-1, FigVII-2). Néanmoins la tendance reste la même.

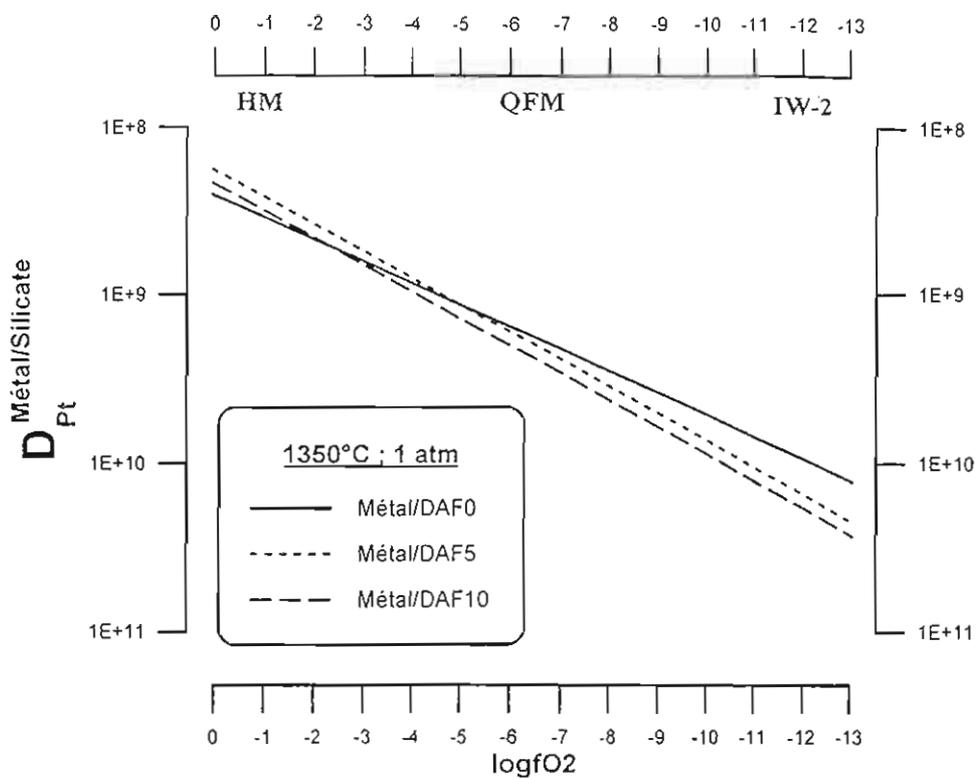


Fig. VII-1 : Coefficients de partage de Pt entre le métal et les liquides silicatés DAF0, DAF5 et DAF10, à 1350°C et 1 atm.

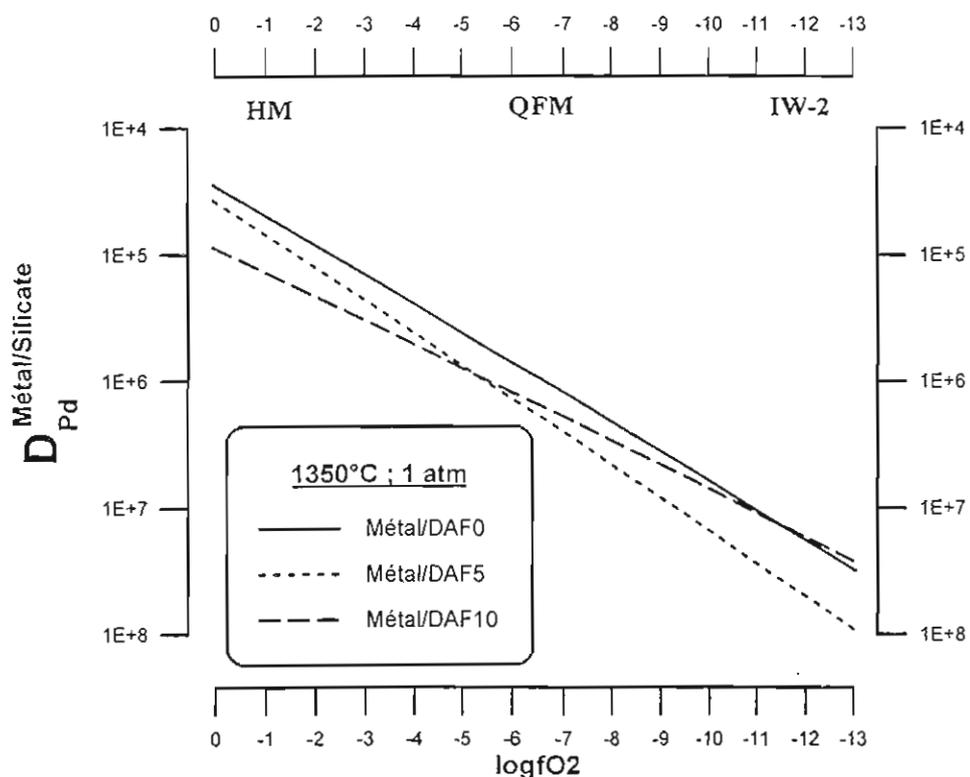


Fig. VII-2 : Coefficients de partage de Pd entre le métal et les liquides silicatés DAF0, DAF5 et DAF10, à 1350°C et 1 atm.

### II.1.2 Influence de T

Comme pour la  $fO_2$ , les coefficients de partage ont été calculés pour différentes  $fO_2$  et pour une gamme de T comprise entre 1300 et 1430°C. En supposant toujours que l'effet de pression est négligeable et que le système ne contient pas de soufre, nous avons appliqué les régressions déterminées dans cette étude (Chapitre V) pour les liquides DAF0 de façon à calculer les coefficients de partage de Pt et Pd entre un métal et un silicate évoluant sous différentes  $fO_2$ . Les résultats sont présentés sur les figures VII-3 et VII-4.

L'application de nos données montre que, à l'équilibre avec une phase métallique diluée à l'infini en EGP, les DM/S de Pt et Pd diminuent avec l'augmentation de T (Fig. VI-3, Fig. VII-4). Les valeurs des coefficients de partage sont d'autant plus élevées que les conditions sont oxydantes pour une température donnée.

### II.1.3 Influence de $fS_2$

Compte tenu du fait que nos résultats expérimentaux sur la solubilité de Pt et Pd en présence de soufre ont seulement été obtenus à 1350°C, nous ne pouvons calculer les DM/S de Pt et Pd qu'à cette température et les résultats sont reportés sur les figures VII-5 et VII-6.

Les données obtenues pour différentes  $fS_2$  (comprises entre  $\log fS_2 = -6$  et  $\log fS_2 = -1$ ) et pour différentes  $fO_2$  (entre  $\log fO_2 = -6$  et  $\log fO_2 = -9$ ), montrent que les coefficients de partage calculés, à partir des régressions déterminées au Chapitre V, diminuent avec la diminution de la  $fO_2$  (Fig. VII-5, Fig. VII-6). Les valeurs des coefficients de partage diminuent d'autant plus que la  $fS_2$  est élevée pour une  $fO_2$  donnée.

## II.2 Discussion

De façon à rendre nos résultats de coefficient de partage comparables avec ceux de la littérature nous avons appliqué la formule VII-9 en utilisant les données de solubilité extrapolées aux conditions probables de formation du coeur (TW-2, Jones et al. 1992 ; O'Neill 1992) et pour des températures jusqu'à 3500K (Murthy 1991 ; O'Neill 1991 ; Borisov et Palme 1994). Les extrapolations ont été faites en utilisant la régression déterminée pour les liquides étudiés contenant du fer et dépourvus de fer (Tableau V-1). Pour des températures différentes de 1350°C, seules les données pour DAF0 ont été utilisées. Les calculs ont été effectués pour une gamme de T comprise entre 1573 et 3500K de façon à encadrer la température d'individualisation du coeur pour laquelle il existe des incertitudes importantes (O'Neill et al. 1995 ; Holzheid et al. 1996).

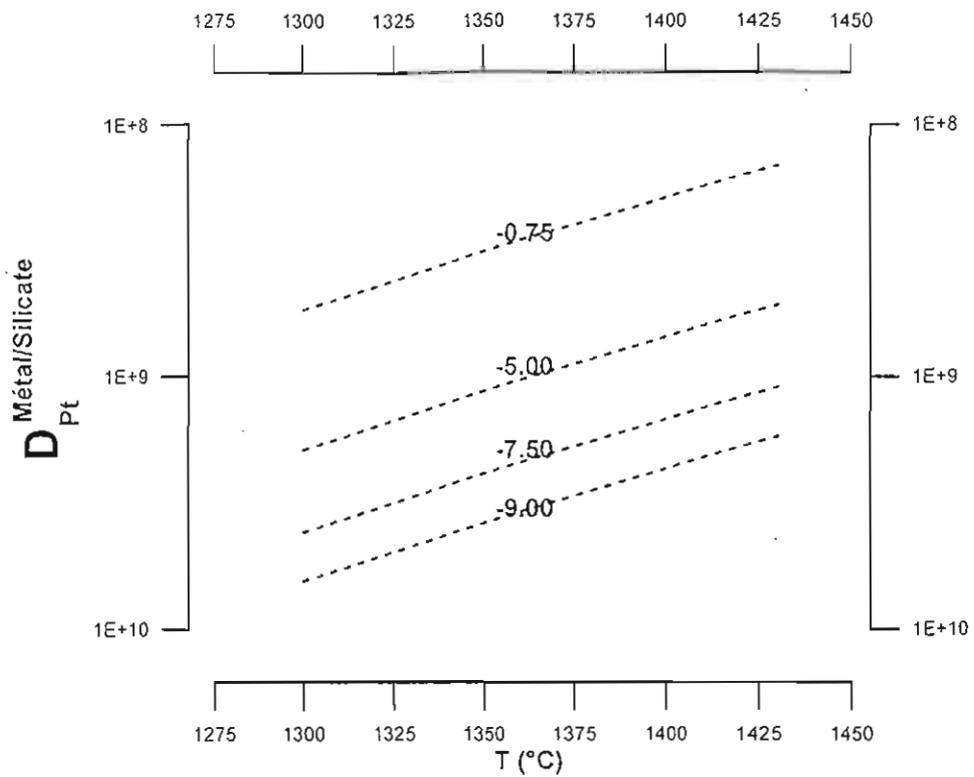


Fig. VII-3 : Coefficients de partage de Pt entre le métal et les liquides silicatés DAF0 à différentes T et  $fO_2$  et 1 atm.

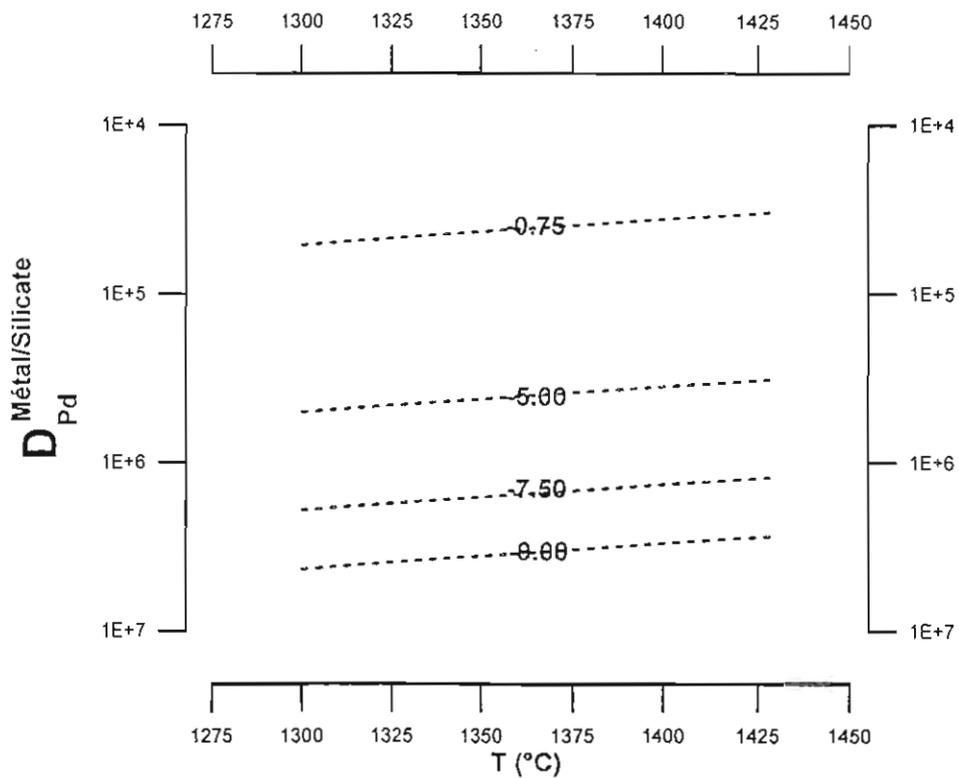


Fig. VII-4 : Coefficients de partage de Pd entre le métal et les liquides silicatés DAF0 à différentes T et  $fO_2$  et 1 atm.

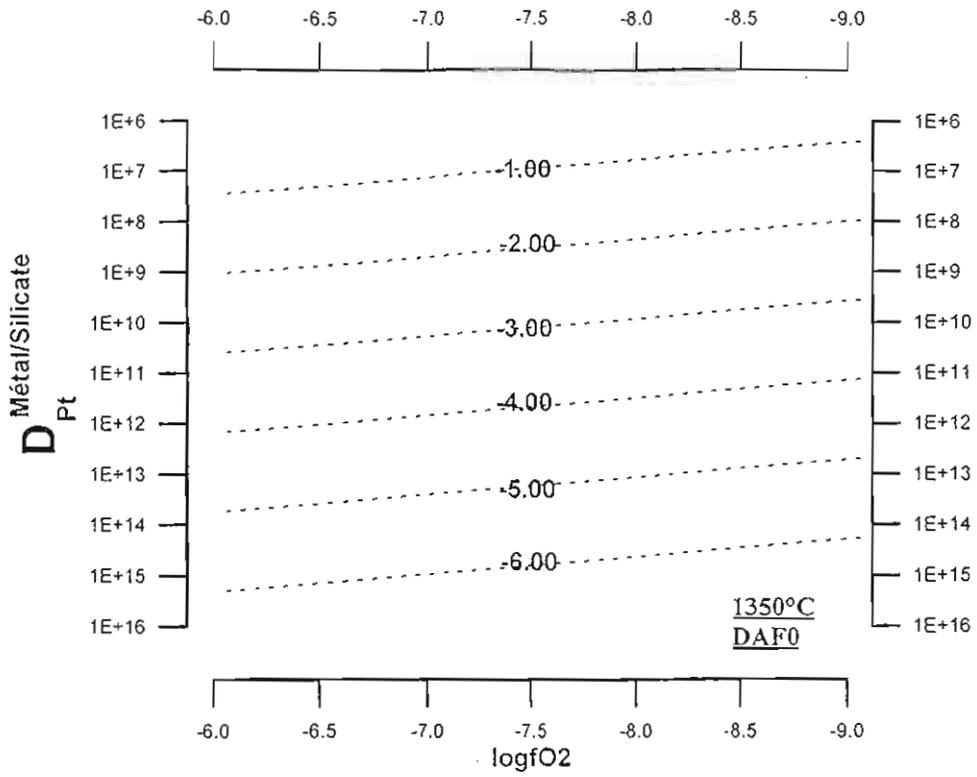


Fig. VII-5 : Coefficients de partage de Pt entre le métal et les liquides silicatés DAF0 à différentes  $fO_2$  et  $fS_2$  et 1 atm.

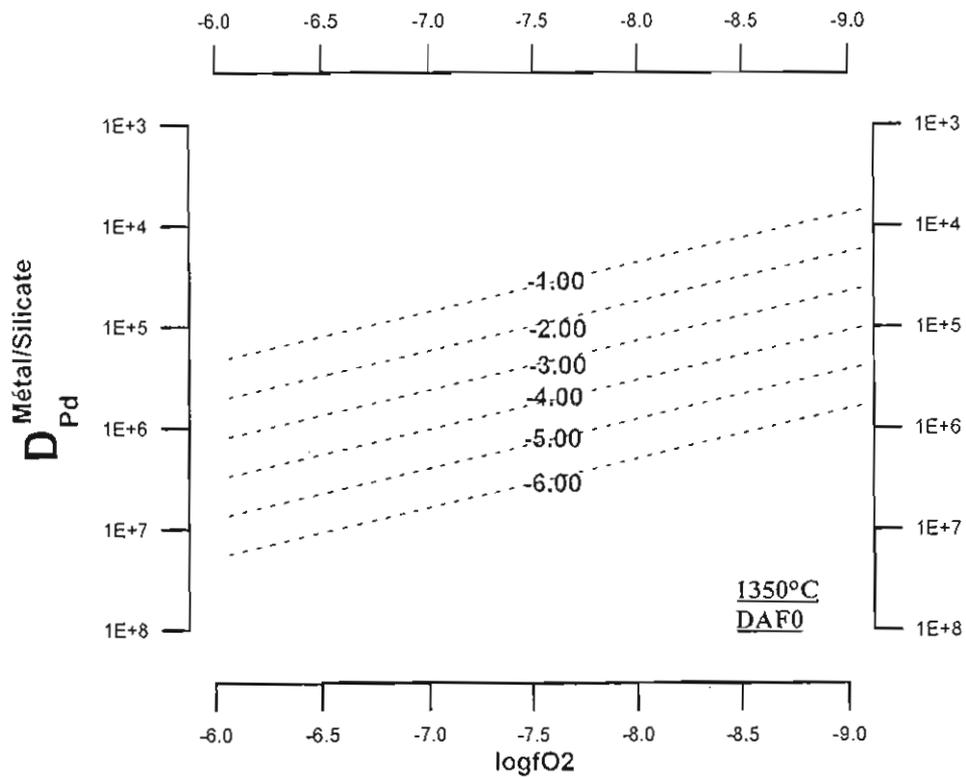


Fig. VII-6 : Coefficients de partage de Pd entre le métal et les liquides silicatés DAF0 à différentes  $fO_2$  et  $fS_2$  et 1 atm.

## Hypothèse I : Ségrégation métal/silicate à 1350°C

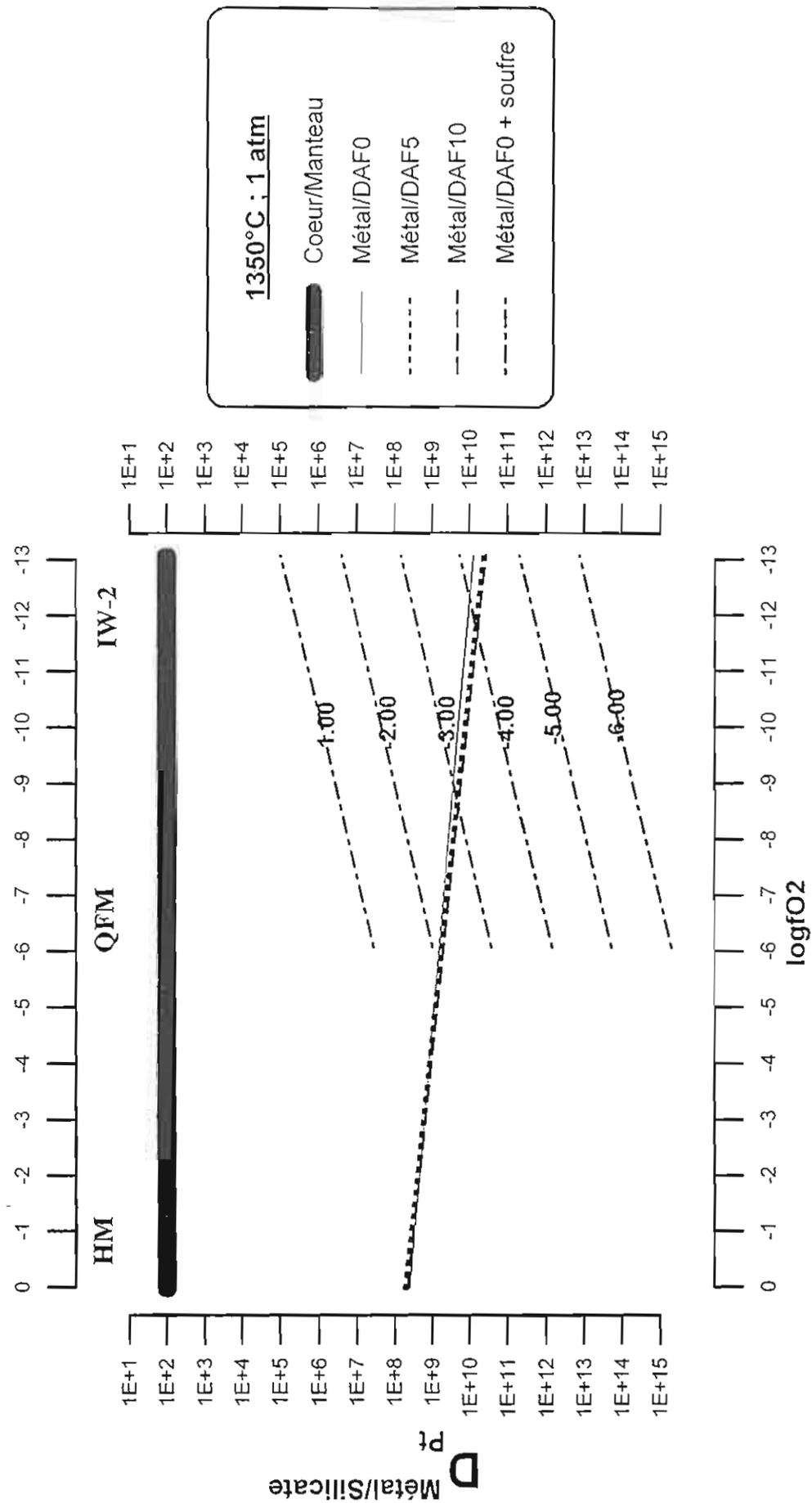
Les résultats concernant les systèmes DAF0, DAF5 et DAF10 obtenus à 1350°C ainsi que celles de DAF0 en présence de soufre ont été extrapolés vers des conditions de  $fO_2$  équivalentes à IW-2. Nous avons considéré toute la gamme de  $fO_2$  comprise entre le tampon HM et IW-3 pour le système sans soufre et la gamme QFM+1 et IW-3 pour le système avec soufre. Dans ce dernier cas; les données ont été obtenues pour différentes  $fS_2$  ( $\log fS_2$  comprise entre -6 et -1). Les résultats sont représentés sur la figure VII-7 et VII-8, respectivement pour Pt et Pd. Nous avons reporté aussi à titre de comparaison les coefficients de partages de Pt et Pd estimés à partir de leurs abondances dans le manteau et les chondrites.

### En absence de soufre :

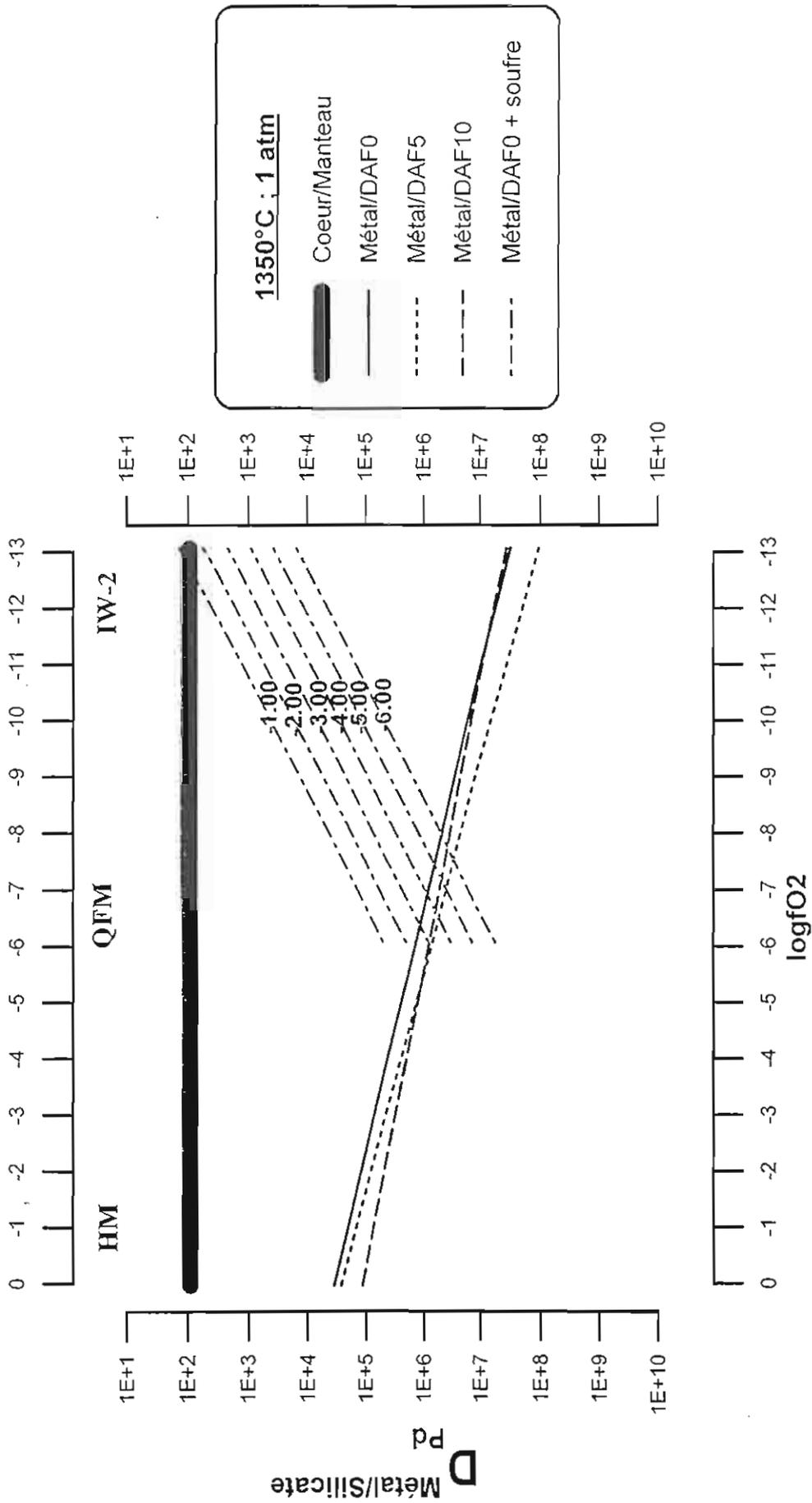
En supposant que l'équilibre entre le coeur et manteau s'est effectué à 1350°C, l'application de nos données ne permet pas l'obtention de valeurs de  $D$  comparables à celles estimées pour  $D_{\text{manteau/Coeur}}$ . On peut donc conclure qu'à 1350°C, 1 atm et en absence de soufre, les teneurs de Pt et Pd dans le manteau ne sont pas le résultat d'un équilibre entre le coeur et le manteau, du fait que les coefficients de partage calculés dans le cas d'un équilibre sont supérieurs de plusieurs ordres de grandeur (Fig. VII-7, Fig. VII-8).

### En présence de soufre :

L'inversion de la tendance observée en présence de soufre permet d'approcher les  $D$  de Pt et Pd estimés surtout vers les conditions de  $fO_2$  les plus réductrices (IW-2 et IW-3) et pour des  $fS_2$  très fortes ( $\log fS_2 = -1$ ). En effet, le  $\Delta D_{\text{Pt}}^{\text{métal/silicate}}$  calculé et estimé est de l'ordre  $10^5$ , alors que le  $\Delta D_{\text{Pd}}^{\text{métal/silicate}}$  est de  $\sim 0$ . Ce résultat est compatible, dans le cas de Pd, avec un équilibre entre le coeur et le manteau à 1350°C et IW-2 et pour de fortes  $fS_2$ . Cependant, il convient de faire remarquer que cette modélisation de Pd est le résultat d'un petit nombre de données expérimentales et que son application doit être confirmée par d'autres données. Néanmoins, dans l'hypothèse où Pd montrerait le même comportement que Pt, on peut conclure que l'effet du soufre sur le partage de Pd entre le coeur et le manteau est non négligeable et qu'un hypothétique équilibre peut être envisageable. Cette diminution des coefficients de partage métal/silicate en présence de soufre se rapproche des valeurs des coefficients de partage sulfures/silicates dans le cas où le système est saturé avec une phase sulfurée. Fleet et al. (1996) et Crocket et al. (1997) déterminent expérimentalement des coefficients de partage de Pt et Pd respectivement de  $16.5 \cdot 10^3$  et  $28 \cdot 10^3$  entre sulfures et silicates. La comparaison des différentes données obtenues pour les EGP (avec  $T$  comprise entre 1250 et 1600°C, Fig. VII-9) montre que les valeurs des coefficients de partage des EGP entre métal/silicate en absence de soufre sont supérieures ou égales à  $10^7$ , alors qu'en présence de soufre (donc dans le cas d'une saturation) se partagent préférentiellement en faveur des sulfures avec des coefficients de partages des EGP entre sulfures/silicates de l'ordre de  $10^4$  (Fig. VII-9).



**Fig. VII-7 :** Comparaison des coefficients de partage de Pt entre métal et silicates calculés pour les différents paramètres étudiés. (les données sont extrapolées à IW-3).



**Fig. VII-8 :** Comparaison des coefficients de partage de Pd entre métal et silicates calculés pour les différents paramètres étudiés. (les données sont extrapolées à IW-3).

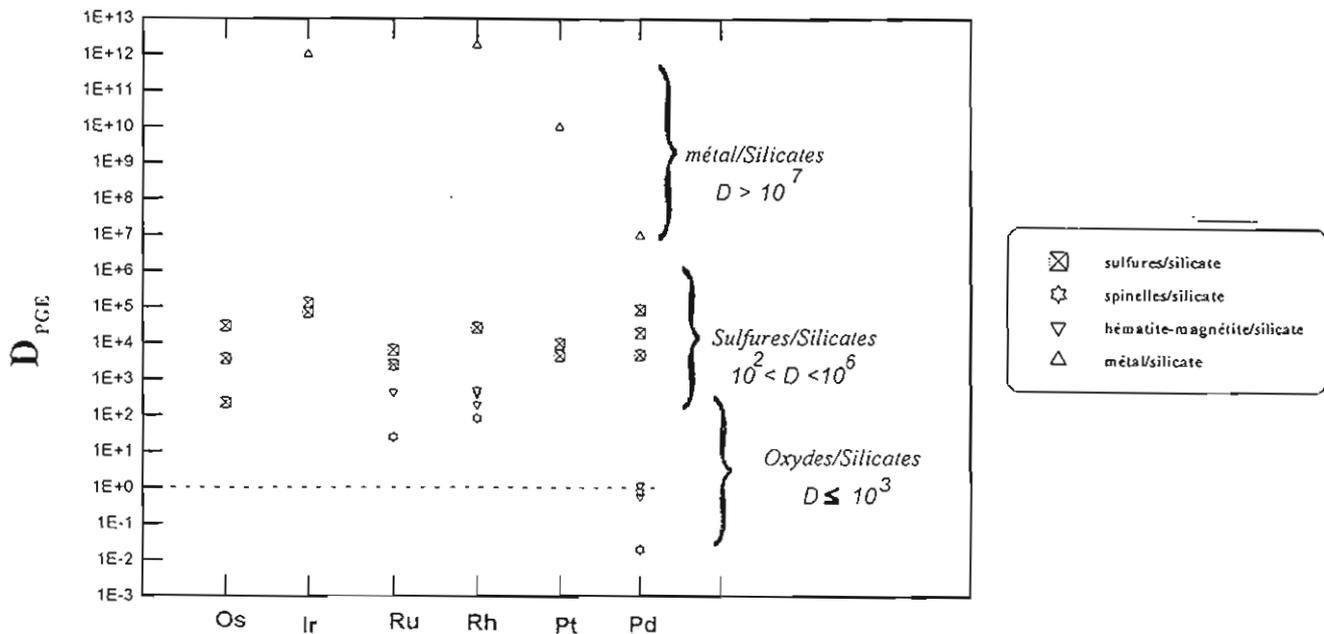


Fig. VII-9 : Comparaison entre les coefficients de partage des EGP entre métal-sulfures-oxydes et silicates.

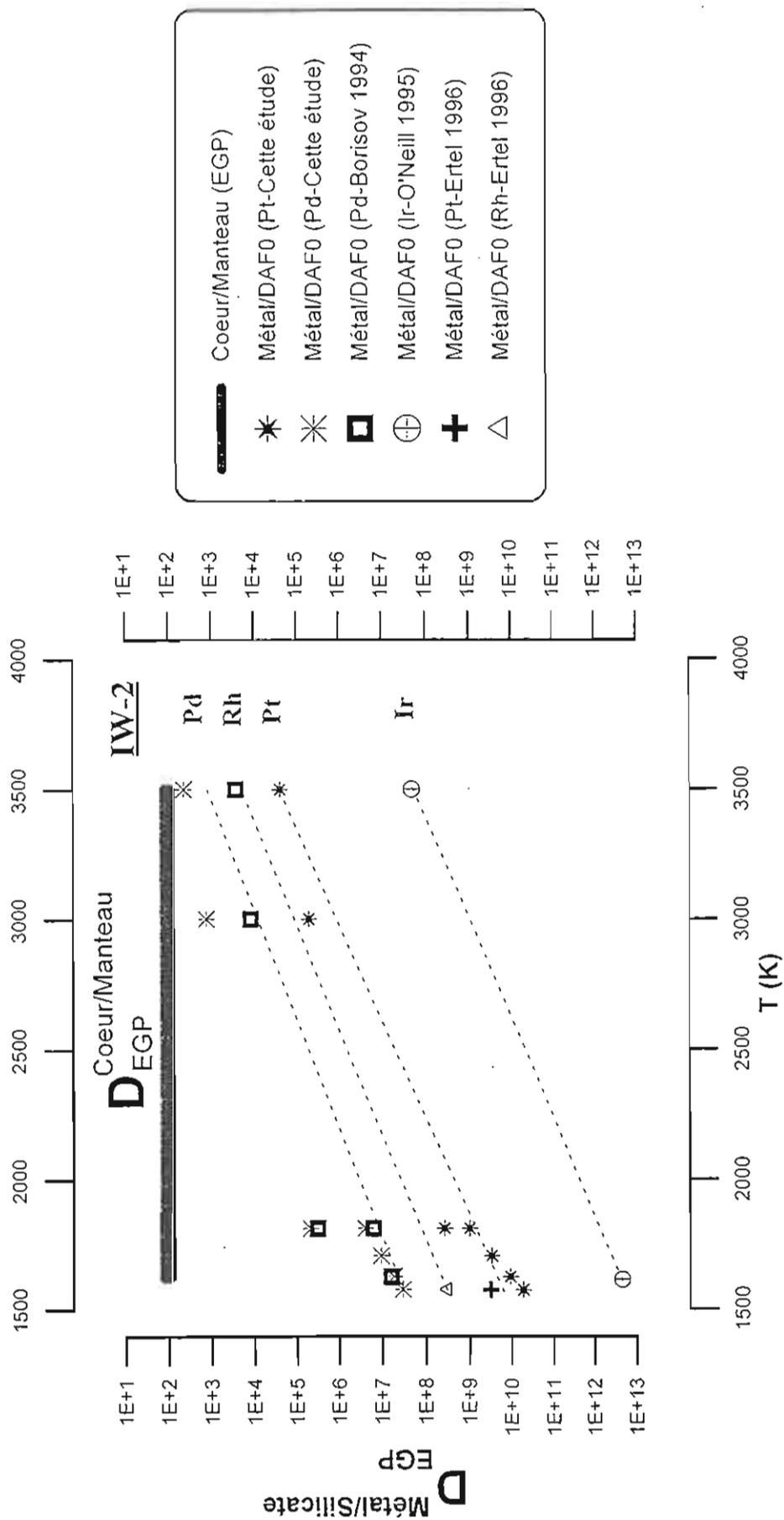
### Hypothèse II : Ségrégation métal/silicate à $T > 1350^\circ\text{C}$

Les  $D$  calculés pour différentes  $T$  sont reportés sur le tableau VII-1. Les résultats de l'extrapolation des  $D$  vers des conditions de  $T$  probables de formation du coeur, équivalentes à  $3500\text{K}$  (Murthy 1991) et pour une  $fO_2$  égale à IW-2 ainsi que les différentes données publiées dans la littérature sur les coefficients de partage des EGP calculés et estimés sont reportées sur le tableau VII-1 et représentées sur la figure VII-10.

La comparaison des différentes données montrent que les coefficients de partage de Pt et Pd calculés diminuent avec l'augmentation de la température pour IW-2. Si les coefficients de partage de Pd tend à s'approcher des  $D$  estimés celui de Pt reste supérieur de plusieurs ordres de grandeur (Fig. VII-10). Malgré les différentes extrapolations, on peut déduire qu'à 1 atm et en absence de soufre, les  $D$  de Pt et Pd calculés sont supérieurs à ceux estimés à partir des teneurs en Pt et Pd dans les chondrites et le manteau, ce qui montre que même pour des  $T$  très élevées, l'équilibre entre le coeur et le manteau ne peut être la cause des fortes teneurs en Pt et Pd observées dans le manteau.

T (K)	logfO <sub>2</sub>	EGP (ppb)		$\gamma_{EGP}$		$D_{EGP}^{M/S}$	
		Pt	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd
<b>Fe solide</b>	1573	0.1	0.3	0.00129	0.21	1.89*10 <sup>10</sup>	2.95*10 <sup>7</sup>
	1623	0.2	0.5	0.00158	0.20	9.48*10 <sup>9</sup>	1.85*10 <sup>7</sup>
	1703	0.4	1.1	0.00214	0.17	3.42*10 <sup>9</sup>	9.32*10 <sup>6</sup>
1809	-10.4	1.0	2.9	0.00307	0.15	1.02*10 <sup>9</sup>	4.12*10 <sup>5</sup>
<b>Fe liquide</b>	1809	1.0	2.9	0.01168	2.95	2.68*10 <sup>8</sup>	2.08*10 <sup>5</sup>
	3000	235	1367	0.06836	1.65	2.02*10 <sup>5</sup>	7.84*10 <sup>2</sup>
	3500	763	5205	0.10030	1.46	4.24*10 <sup>4</sup>	2.34*10 <sup>2</sup>

**Tableau VII-1 : Résultats du calcul des coefficients de partage métal-silicate**



**Fig. VII-10 :** Comparaison des coefficients de partage de EGP entre métal et silicates disponibles dans la littérature et ceux obtenus dans cette étude (les données sont extrapolées à 3500K).

### III. Application à la formation du coeur.

Les différents modèles d'individualisation du coeur publiés dans la littérature mettent en évidence les difficultés rencontrées pour expliquer les fortes abondances en EGP dans le manteau. L'apport des coefficients de partage des EGP entre un métal et un silicate permettent de discuter ces modèles et d'apporter des précisions aussi bien au niveau du mode d'individualisation du coeur qu'au niveau de l'histoire de l'accrétion de la Terre.

Parmi ces modèles, celui de Murthy (1991) qui propose une ségrégation du coeur à de très fortes températures (3000-3500K) à partir d'un magma selon deux stades d'équilibration entre coeur-manteau. Un premier stade qui se produit pendant l'accrétion de la Terre à de faibles température et pression avec un coefficient de partage très élevé, suivi d'un deuxième stade d'équilibration à de très fortes température et pression une fois l'accrétion est terminée induisant ainsi une diminution du coefficient de partage métal/silicate (Murthy et Karato 1995). Les résultats obtenus dans cette étude montrent que le modèle de Murthy qui prévoit une extrapolation vers des températures de 3000 à 3500K pour une bonne détermination des coefficients de partage de tous les éléments sidérophiles ne permet pas : (1) de retrouver les teneurs en EGP du manteau, (2) les coefficients de partage  $D$  calculées pour Pt et Pd sont différents contrairement à ce que prévoit ce modèle. L'une des conséquences majeures de ce résultat, en supposant que la pression est négligeable et que le soufre n'intervient pas dans le processus d'individualisation du coeur, est que ce dernier n'a pas et n'a jamais été en équilibre avec le manteau. Ce résultat est confirmé par les données de coefficients de partage de Ir, Pd, Pt et Rh qui sont supérieurs de plusieurs ordres de grandeurs à ceux estimés (Borisov et Palme 1994 ; O'Neill et al. 1995 ; Ertel 1996).

D'autres modèles interprètent les fortes teneurs en EGP dans le manteau par (1) une rétention partielle des sulfures néoformés dans le manteau, du fait de la forte interaction entre le soufre et les éléments sidérophiles (Arculus et Delano 1981), (2) une formation inefficace du coeur terrestre avec rétention de fraction métallique ayant été piégées dans le manteau (Jones et Drake 1986) et (3) une ségrégation d'un liquide Fe-S-O moins réceptif aux éléments sidérophiles que la phase métallique formant le coeur Fe-Ni (Brett 1976, 1984). Si nos résultats mettent bien en évidence l'importance du soufre sur les coefficients de partage des EGP entre un métal et un silicate, il est difficile d'argumenter la validité ou non de ces modèles. En effet, le soufre est un élément très volatil et sa teneur dans le système terrestre est estimée à 0.56%, soit une teneur dans le coeur terrestre de 1.7% (Dreibus et Palme 1995). Il n'existe pas d'estimation fiable de la teneur en soufre du manteau (250-350ppm d'après Morgan 1986 et O'Neill 1991 ; ~20ppm d'après Ionov et al. 1992) et par conséquent de la  $f_{S2}$  ayant régnée lors de la formation du coeur. L'estimation de la  $f_{S2}$  à partir des données de Morgan 1986 ( $X_S \sim 0.0005$ ) en utilisant la régression de Wallace et Carmichael 1991) est de l'ordre de -6.6 à 1350°C et pour une  $f_{O2}$  équivalente à IW-2. Les coefficients de partage calculés pour ces conditions de  $f_{S2}$  et à 1350°C sont supérieurs à ceux

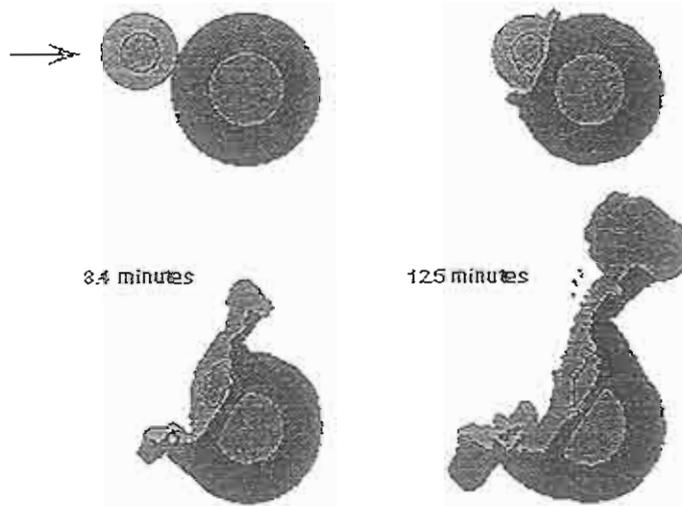
estimés à partir des teneurs en Pt et Pd dans le manteau. Cependant, des arguments en faveur d'une influence du soufre sur les coefficients de partage métal/silicate montrent que le soufre est très soluble dans les liquides silicatés avec une augmentation de la solubilité de S avec T et P (Wendlandt 1982 Walker et al. 1993). Les résultats obtenus par ces auteurs montrent que la teneur en soufre d'un liquide silicaté en équilibre avec un sulfure riche en fer est de 2000ppm pour  $T = 2180^{\circ}\text{C}$  et de 4300ppm pour  $T = 2800^{\circ}\text{C}$ . Ces teneurs sont largement supérieures à celles estimées pour le manteau (250ppm). En supposant que de telles conditions ont régné lors de l'individualisation du coeur, une partie de S a dû rester concentrée dans le manteau et retenir les EGP sous forme de sulfures. Ces sulfures ont dû fractionner les EGP et les empêcher de se concentrer dans le coeur, d'où les fortes teneurs en EGP observées dans le manteau.

Néanmoins, l'absence de données suffisantes pour appuyer cette hypothèse surtout au niveau de l'évolution des coefficients de partage des EGP avec la température et la  $fS_2$ , ne permet pas l'extension et la généralisation du modèle en présence de soufre. Ainsi une détermination précise de la teneur en soufre du manteau et du coeur, permettrait probablement d'aboutir à une modélisation satisfaisante des coefficients de partage de Pt et Pd entre le coeur et le manteau.

L'effet de la pression a aussi été avancé pour expliquer les fortes teneurs des EGP dans le manteau par Ringwood (1984) selon une accréation homogène avec interaction à l'équilibre entre le coeur et le manteau à de très fortes pressions à la limite coeur-manteau (Ringwood 1984). Ainsi sous l'effet de la pression, un changement des coordinances des ions des métaux dans les liquides silicatés contribuerait à l'augmentation de la solubilité des EGP (Keppler et Rubie 1993). Cependant, il n'existe pas de données disponibles sur l'effet de ce paramètre à l'heure actuelle.

Enfin, un modèle d'accréation hétérogène qui prend en compte l'addition de matériel chondritique par un ou des bombardements successifs apportant le "surplus" des EGP observé dans le manteau (Wanke et al. 1984 ; Schmidt et al. 1989). Au vu de nos résultats, l'hypothèse selon laquelle l'équilibre entre le coeur et le manteau a été atteint ne peut expliquer les fortes abondances des EGP dans le manteau, même en supposant un équilibre à de très hautes températures. Le "surplus" de teneurs peut être alors le résultat soit d'un déséquilibre entre le coeur et le manteau, soit de l'ajout de matériel chondritique (environ 10%) pendant l'accréation par un ou plusieurs bombardement météoritiques (O'Neill 1990, Holzheid 1996, Borisov et Palme 1997). En effet, ce modèle explique les fortes teneurs observées, par un dernier stade de bombardement chondritique (un corps de la taille de Mars, Fig. VII-11) ou par des bombardements successifs de petites tailles (Fig. VII-12). Ces bombardements ont contribué au réchauffement de la Terre accretée et un rééquilibrage des teneurs en EGP au moins dans le manteau supérieur. Des indications en faveur de cette hypothèse sont avancées par Spettel et al. (1991) qui met en évidence une légère distribution hétérogène de Ir dans le manteau supérieur indiquant un *"incomplete mixing of the last major planetisimals"*.

An Oblique Collision between the proto-Earth and a Mars-sized impactor  
4.2 minutes



Minarik 1996, after Kipp and Melosh (86), Tonks and Melosh (93)

Fig. VII-11 : Scénario de collision entre la Terre primitive et une météorite de la taille de Mars (Melosh 1993 et Minarik 1996).

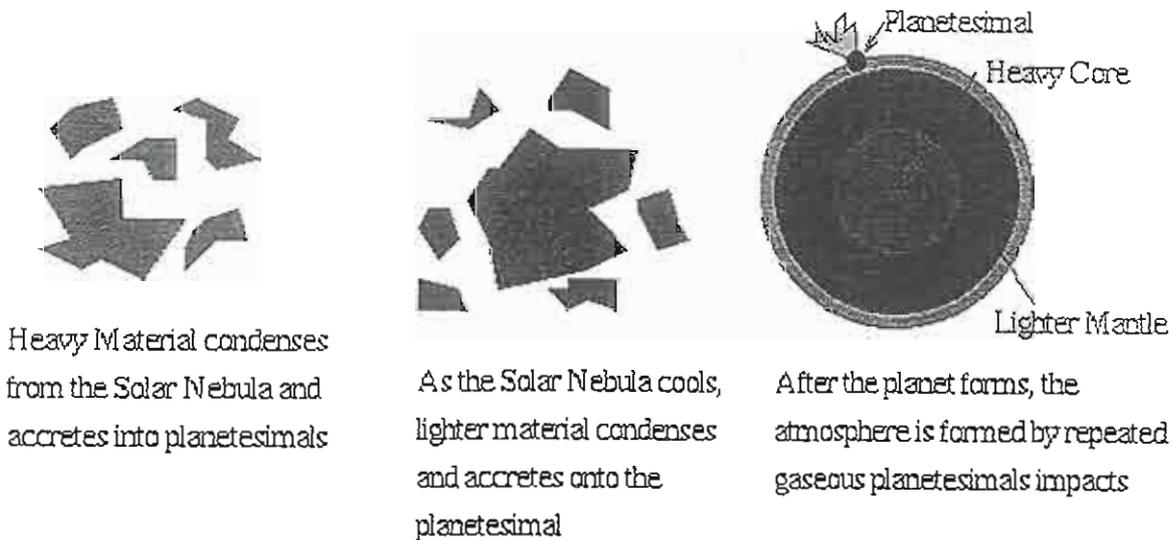


Fig. VII-12 : Scénario de collisions répétitives entre la Terre primitive et de petites météorites

#### IV. Conclusions

L'information principale apportée par le calcul des coefficients de partage des EGP entre le métal et le silicate est que les abondances mesurées ne sont pas le résultats d'un équilibre chimique entre le coeur et le manteau. Aussi bien pour Pt que pour Pd, les écarts entre les valeurs mesurées et calculées sont de plusieurs ordres de grandeur. L'application des coefficients de partage des EGP pour des températures comprises entre 3000 et 3500K, réduit cependant les écarts entre les deux estimations mais les teneurs mesurées dans le manteau restent encore élevées. La présence de soufre pourrait régler le problème du "surplus" des EGP avec des coefficients de partage entre métal et silicate qui se rapprochent fortement de ceux mesurés. Ce résultat demande à être confirmé par d'autres mesures de solubilité à différentes températures et sur un large domaine de fS2.



## **Chapitre VIII**

### **Conclusions**



Dans ce travail, nous nous sommes consacrés à la détermination expérimentale de la solubilité de deux EGP (Pt et Pd) en équilibre thermodynamique avec des bains silicatés de diverses compositions. Plusieurs paramètres expérimentaux ont été étudiés:

- $fO_2$  et T
- composition du bain silicaté (présence du fer)
- P
- $fS_2$ ,

afin de contribuer par cette approche expérimentale (1) à la compréhension de la géochimie des EGP dans les liquides silicatés et une meilleure quantification des processus de différenciation et de précipitation des EGP dans les liquides basiques/ultrabasiques et (2) à une approche thermodynamique de l'individualisation du coeur lors de l'accrétion de la Terre et ses implications sur la distribution des EGP dans le manteau.

L'interprétation des données de solubilité obtenues pour les différents paramètres étudiés ( $fO_2$ , T, teneur en Fe, et  $fS_2$ ) a permis de mettre en évidence plusieurs points d'importance majeure :

(1) A 1 atm, 1350°C et pour les compositions DAF0, la solubilité des EGP augmente avec la  $fO_2$ . Les EGP sont dissous dans le bain silicaté sous forme d'espèces oxydées et métalliques, en fonction des conditions d'oxydoréduction. Pour Pd, les pentes des données de solubilité dans le diagramme

$\log X_{Pd} = f(\log f_{O_2})$  sont compatibles avec un mécanisme de dissolution sous forme de  $Pd^{1+}$  comme espèce dominante et, pour Pt, de  $Pt^{1+}$  et  $Pt^0$ . Le calcul de spéciation réalisé à 1350°C montre la présence de trois (Pd) et deux (Pt) espèces dissoutes dont les proportions varient avec la  $f_{O_2}$ .

(2) A 1 atm et pour les compositions DAF0, les EGP montrent une dépendance positive de leur solubilité avec la température. Cette augmentation de la solubilité avec T impliquerait, en supposant un mécanisme de dissolution des EGP sous forme oxydée, une préférence pour les espèces EGP oxydées quand la température augmente. Ce résultat va à l'opposé des données disponibles sur les oxydes d'EGP qui montrent au contraire que les espèces métalliques sont favorisées quand la température augmente. Cette dépendance de la solubilité des EGP avec la température reste donc mal expliquée. Elle pourrait être liée à la spéciation des EGP et à ses variations avec la température.

(3) A 1 atm et 1350°C, l'introduction du fer dans le système silicaté n'influe pas d'une manière significative sur la tendance générale de solubilité des EGP avec la  $f_{O_2}$ . Pour des solubilités calculées pour une activité de 1 dans l'alliage, la spéciation de Pt et Pd dans les systèmes contenant du fer (DAF5) favorise les espèces oxydées (2+) au détriment des espèces 1+ et neutres, en comparaison avec la spéciation dans le système DAF0.

(4) L'augmentation de la concentration en fer (de 5 à 10 % poids) ne montre pas de différences majeures de solubilité entre les liquides silicatés DAF5 et DAF10 pour la gamme de  $f_{O_2}$  étudiée. Cependant, la spéciation des EGP dans les liquides riches en fer est caractérisée par une évolution de la spéciation des EGP qui privilégie les espèces neutres en conditions réductrices.

(5) A 1 atm, 1350°C, pour les compositions DAF0 et en présence de soufre, les solubilités des EGP montrent une inversion de la tendance observée en absence de soufre : les concentrations de Pd et Pt augmentent lorsque les conditions deviennent plus réductrices. Ceci suggère que le mécanisme de dissolution des EGP change de façon fondamentale selon la présence ou non dans le système. Les données peuvent être modélisées en supposant l'existence de complexes métalliques oxydés et sulfurés dont le rapport O/S varie avec la  $f_{O_2}$  et la  $f_{S_2}$ .

(6) L'introduction du fer dans le système silicaté (évolution DAF0 $\leftrightarrow$ DAF5), toujours en présence de soufre, accentue la tendance à l'augmentation de la solubilité dans le cas de Pt. Cette augmentation pourrait être expliquée par la dissolution de Pt sous forme d'un complexe métallique mixte  $PtO_xS_yFe_z$ , où le fer jouerait le rôle de complexant.

L'étude expérimentale a démontré l'influence importante de certains paramètres ( $f_{O_2}$ , composition de l'alliage métallique,  $f_{S_2}$ ) sur la solubilité des EGP dans les liquides basaltiques. Par contre d'autres paramètres (T, composition du liquide silicaté) jouent un rôle sensiblement moins

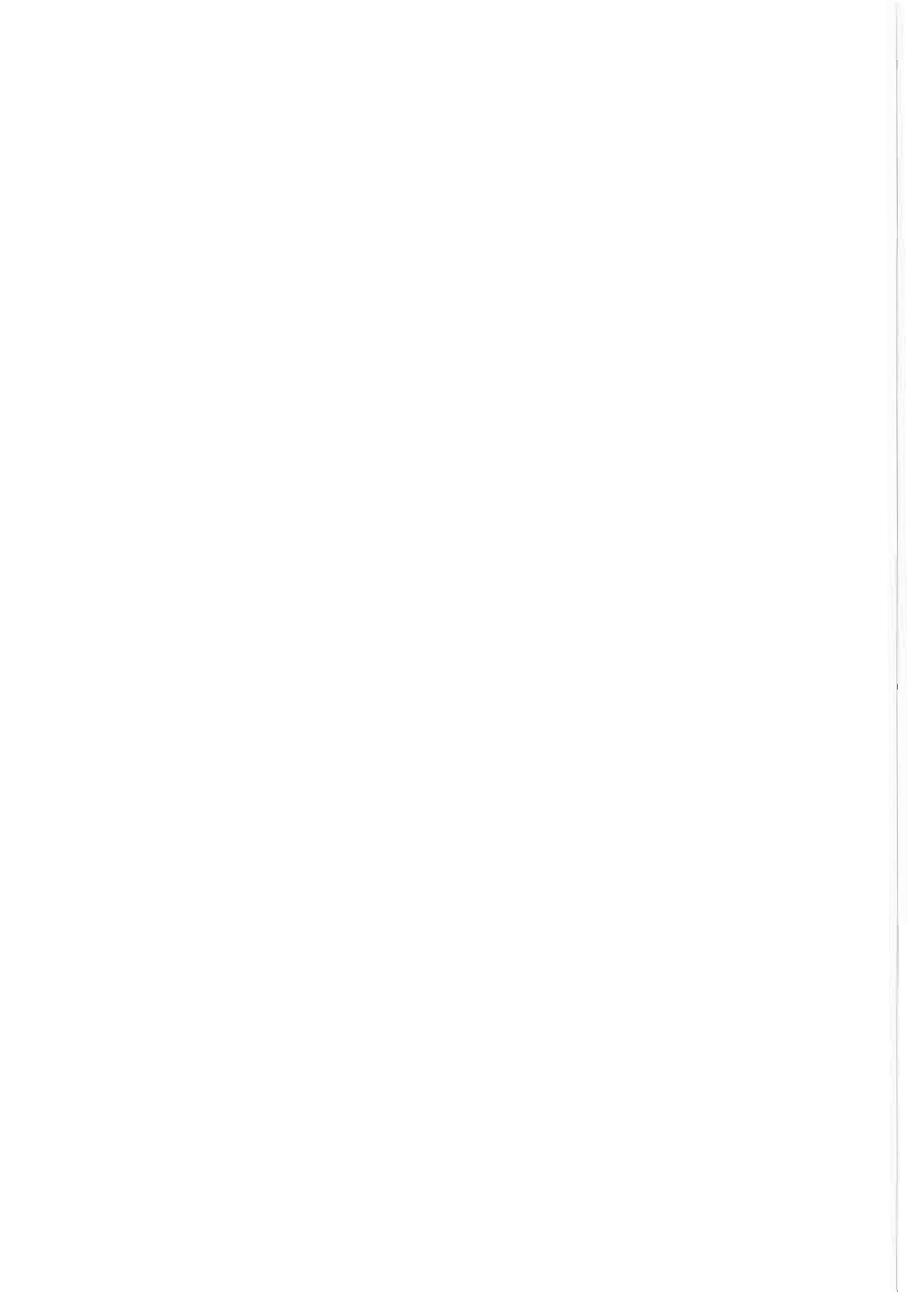
important sur la solubilité des EGP. Nous n'avons pas pu obtenir d'informations claires sur le rôle éventuel de la pression sur la solubilité des EGP.

A partir des régressions de nos données de solubilité, nous avons modélisé la concentration en Pt et Pd des liquides basaltiques et comparé les résultats avec les concentrations mesurées ou estimées dans un certain nombre de liquides basaltiques d'origine mantellique et parentaux de complexes stratiformes minéralisés en EGP.

En absence de soufre et pour des compositions de métal pur (Pt et/ou Pd), les concentrations prédites par le modèle sont très supérieures à celles des liquides naturels. La prise en compte d'alliages d'activité en EGP  $< 1$  diminue les concentrations en Pt et Pd calculées et réduit les écarts entre les valeurs du modèle et des liquides naturels.

En présence de soufre, la modélisation a été limitée à une température de 1350°C. Toutefois et malgré l'absence de données précises sur la fS2 des systèmes naturels, la comparaison entre les valeurs prédites par le modèle et les concentrations en Pt du liquide parental du Bushveld est encourageante. L'extension et la généralisation (autres températures, Pd) du modèle en présence de soufre, ainsi que des déterminations systématiques des fS2 naturelles, permettraient probablement d'aboutir à une modélisation satisfaisante de la concentrations en Pt et Pd des liquides naturels.

Enfin, les coefficients de partage de Pt et Pd ont été calculés. Les résultats montrent (1) que la fO2 et T contrôlent le partage des EGP (2) la composition n'exerce pas d'influence significative sur ce partage et (3) la présence de soufre modifie le comportement des EGP dans les liquides silicatés ainsi que leur partage. La comparaison de nos coefficients de partage avec ceux estimés à partir des abondances des EGP dans le manteau montre que les teneurs observées ne sont pas le résultats d'un équilibre chimique entre le coeur et le manteau. Aussi bien pour Pt que pour Pd, les écarts entre les valeurs mesurées et calculées sont de plusieurs ordres de grandeur. L'application des coefficients de partage des EGP pour des températures comprises entre 3000 et 3500K, réduit cependant les écarts entre les deux estimations mais les teneurs mesurées dans le manteau restent encore élevées. La présence de soufre pourrait régler le problème du "surplus" des EGP avec des coefficients de partage entre métal et silicate qui se rapprochent fortement de ceux mesurés. Ce résultat demande à être confirmé par d'autres mesures de solubilité à différentes températures et sur un large domaine de fS2.



## Références bibliographiques



# Références

- ALBAREDE F. (1995). Introduction to geochemical modelling. Cambridge University Press.
- AMOSSE J., ALLIBERT M., FISCHER W. AND PIBOULE M. (1987). Etude de l'influence des fugacités d'oxygène et de soufre sur la différenciation des platinoïdes dans les magmas ultrabasiques. Résultats préliminaires. C. R. Acad. Sc. Paris, t. 304, Série II, n° 19, p. 1183-1185.
- AMOSSE J., ALLIBERT M., FISCHER W. AND PIBOULE M. (1990). Experimental study of the solubility of platinum and iridium in basic silicate melts-implications for the differentiation of platinum group elements during magmatic processes. *Chem. Geol.* 81, p. 45-53.
- AMOSSE J., ALLIBERT M., OSTROSI B., QOKU E. ET LLESHI (1992). Comportement géochimique et minéralogique des éléments du groupe du platine (PGE) dans le gisement de Krasta (Albanie). C. R. Acad. Sc. Paris, t. 315, Série II, p. 559-564.
- AMOSSE J. AND ALLIBERT M. (1993). Partitioning of Iridium and Platinum between metals and silicate melts : evidence for passivation of the metals depending on fO<sub>2</sub>. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, p. 2395-2398.
- ANDERS E. AND GREVESSE N. (1989). Abundances of the elements : Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.53, p. 197-214.
- ARCULUS R. and DELANO, J.W. (1981). Siderophile element abundances in the upper mantle: Evidence for a sulfide signature and equilibrium with core. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 45, p. 1331-1343.
- AUGE, T. AND MAURIZOT, P. (1995). Stratiform and alluvial platinum mineralisation in the New Caledonia ophiolite complex. *Can. Mineral.* 33, p. 1023-1045.
- AUGE T., AND LEGENDRE, O. (1994). Platinum-group element oxides from the Pirogues ophiolitic mineralization, New Caledonia : Origin and significance. *Econ. Geol.*, v. 89, p. 1454-1468.
- AUGE, T. (1993). Minéraux alluvionnaires du groupe du platine en Nouvelle-Calédonie. C. R. Acad. Sci., série II, v. 316, p. 91-96.
- AUGE, T., AND LEGENDRE, O. (1992). Pt-Fe nuggets from alluvial deposits in Madagascar. *Can. Min.*, v. 30, p. 983-1004.
- AUGE T. (1985). Platinum-group-mineral inclusions in ophiolitic chromite from the Vourinos complex, Greece. *Can. Min.*, v. 23, p. 163-171.
- AZBEL, YA., TOLSTIKHIN, I.N. KRAMERS, J.D., PECHERNIKOVA, G.V., AND VITYAZEV, A.V., (1993). Core growth and siderophile element depletion of the mantle homogeneous Earth accretion. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 57, p. 2889-2898.
- AZIF E., PICHAVANT M. AND AUGÉ T. (1998). Effects of sulphur on the solubility of Pt and Pd in haplobasaltic melts. *Seventh International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Terra Nova, Volume 10, p. 2-3 1998.*

**AZIF E., PICHAVANT M. AND AUGE T. (1996).** Solubility of Pt and Pd in Dio-An melts : Methodology and Effects of  $fO_2$  and addition of iron. *Sixth International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Terra Nova, Volume 8, p. 4 1996.*

**AZIF E., PICHAVANT M. AND AUGE T. (1994).** Les effets de la fugacité d'oxygène et de la composition du bain silicaté sur la solubilité de Pt et de Pd. *15eme Réunion des Sciences de la Terre, Nancy, T13, p. 71.1994.*

**AZIF E., PICHAVANT M. AND AUGE T. (1994).** The effects of  $fO_2$  and melt composition on the Solubility of Pt, Pd in Dio-An and boninite liquids. *Fifth International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Terra Nova, Volume 6, p 1, 1994.*

**AZIF, E. (1993).** Solubilité des platinoïdes dans les bains basaltiques. DEA Matériaux-Minéraux, Orléans, p.50.

**BALLHAUS C. (1995).** Is the upper mantle metal-saturated ? *Earth Planet. Sci. Lett.*, 132, p. 75-85.

**BALLHAUS C. AND RYAN C. G. (1995).** Platinum-group elements in the Merensky reef I. PGE n solid solution in base metal sulfides and the down-temperature equilibration history of Merensky ores. *Contrib. Mineral. Petrol.* 122, p. 241-251.

**BARNES S. J., MAKOVICKY E., ROSE-HANSEN J. AND MAKOVICKY M. (1996).** Partitioning of nickel, copper, iridium, rhenium, platinum and palladium between monosulfide solide solution and sulfide liquid : Effects of composition and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta.* v. 60, p. 1231-1238.

**BARNES S.J. (1993).** Partitioning of the platinum group elements and gold between silicate and sulfide magmas in the Munnii Munnii Complex, Western Australia : Effects of melt composition, concentration and oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 1277-1290.

**BARNES S.J. AND PICARD C. P. (1993).** The behaviour of platinum group elements during partial melting, crystal fractionation and sulfide segregation : An example from the Cape Smith Fold Belt, northern Quebec. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 79-87.

**BARNES S. J., BOYD R. , KORNELIUSSEN A. , NILSSON L. P. , OFTEN M. PEDERSON R. B. AND ROBIN B. (1988) .** The use of mantle normalisation and metal ratio in discriminating between the effects of partial melting, crystal fractionation and sulphide segregation on platinum-group elements, gold, nickel and copper : examples from Norway. In "Geoplatinum 87", PRICHARD H. M., POTTS P. J., BOWLES J. F. W. and CRIBB S. J. (EDS), London, Elsevier , p. 113-143.

**BARNES S. J., NALDRETT A. J. AND GORTON M. P.. (1985) .** The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas. *Chem. Geology*, 53, p. 303-323.

**BEGOU P. (1989).** Distribution des éléments du groupe du platine et de l'or dans les roches basiques et ultrabasiques. Approche de leur comportement géochimique orthomagmatique pendant les phénomènes de fusion partielle et de cristallisation fractionnée. Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble 196 p.

**BEZMEN N. I., ASIF M., BRUGMANN G. E. AND NALDRETT A. J. (1994).** Distribution of Pd, Rh, Ru, Ir, Os and Au between sulfide and silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1251-1260.

**BHARADWAJ S. R. AND TRIPATHI N. (1990).** The Pd-Pt (Palladium-Platinum) system. *J. Alloy Phase Diagrams* 6, p. 118-122.

**BIRCH F. (1964).** Density and composition of mantle and core. *J. Geophys. Res.* 69, p. 4377-4388.

**BORISOV A. AND PALME H. (1997).** Experimental determination of the solubility of platinum in silicate melt. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 4349-4357.

**BORISOV A. and PALME H. (1995).** The solubility of iridium in silicate melt : New data from experiments with Ir10Pt90 alloys. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 481-485

**BORISOV A., PALME H. and SPETTEL B. (1994).** Solubility of palladium in silicate melt : Implications for core formation in the Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 705-716

- BOWLES, J.F.W., 1986. The development of Platinum-group-minerals in laterites. *Economic Geology*, v. 81, p. 1278-1285.
- BRETT R., (1984). Chemical evolution of the Earth's core and upper mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 48, 1183-1188.
- BRETT R., (1976). The current status of speculations on the composition of the core of the Earth. *Rev. Geophys. Space Phys.*, v. 14, p. 375-383.
- BRETT R. (1971). The Earth's core : Speculations on its chemical equilibrium with mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 35, 203-221
- BRUGMANN G. E., ARNDT N. T., HOFMANN A. W. AND TOBSCHALL H. J. (1987). Noble metal abundances in komatiite suites from Alexo, Ontario, and Gorgona Island Colombia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 2159-2169.
- BURNHAM C. W. (1979). The importance of volatiles constituents. In Yoder HS ed. *The evolution of the igneous rocks : fiftief anniversary perspectives*. Princeton University Press, p.439-482.
- CABRI L. J., CRIDDLE A.J., LAFLAMME J H G, BEARNE G.S. AND HARRIS D.C., (1981). Mineralogy study of complex Pt-Fe nuggets from Ethiopia. *Bulletin de Minéralogie*, v. 104, p. 508-525.
- CABRI L. J., LAFLAMME J H G AND STEWART J.M., (1977). Platinum group minerals from Onverwacht. II. Platarsite, a new sulfarsenide of platinum. *Canadian Mineralogist*, v. 15, p. 385-388.
- CABRI L. J. AND LAFLAMME J. H. G. (1976). The mineralogy of platinum-group elements from some copper-nickel deposits of the Sudbury area, Ontario. *Econ. Geol.* 71, p. 1159-1195.
- CABRI L. J. AND FEATHER C. E. (1975). Platinum-iron alloys : a nomenclature based on a study of natural and synthetic alloys. *Canadian Mineralogist*, v. 13, p. 117-126.
- CAMPBELL I. H. AND BARNES S. J. (1984). A model for the geochemistry of the platinum-group elements in magmatic sulfide deposits. *Canadian Mineralogist*, v. 22, p. 151-160.
- CAMPBELL I. H., NALDRETT A. J. AND BARNES S. J. (1983). A model for the origin of the platinum-rich sulfide horizons in the Bushveld and Stillwater complexes. *J. Petrol.* 24, p. 133-165.
- CAPOBIANCO C. J. and DRAKE M. J. (1995). Partitioning and solubility of PGEs in oxides and silicates. *Mineralogical Magazine* 58A, 144-145.
- CAPOBIANCO C. J., HERVIG R. L. , and DRAKE M. J. (1994). Experiments on crystal/liquid partitioning of Ru, Rh and Pd for magnetite and hematite solid solutions crystallized from silicate melt. *Chemical Geology*, 113, 23-43.
- CAPOBIANCO C. J. and AMELIN A. A. (1994). Metal-silicate partitioning of nickel and cobalt : the influence of temperature and oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 125-140.
- CAPOBIANCO, C.J. AND DRAKE, M.J., 1990. Partitioning of ruthenium, rhodium, and palladium between spinel and silicate melt and implications for platinum group element fractionation trends. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 869-874. -
- CARROLL M. R. AND WEBSTER J. D. (1994). Solubilities of sulfur, noble gases, halogens. In Carroll M. R. and Holloway J. R. (ed) : *Volatiles in magmas*. *Rev. Mineral.* 30, p. 231-279.
- CAWTHORN, R.G., (1996). Models for incompatible trace-element abundances in cumulus minerals and their application to plagioclase and pyroxenes in the Bushveld Complex. *Contrib. Mineral. Petrol.* 123, 109-115.
- CHOU C. L., SHAW D. M. AND CROCKET J. H. (1983). Siderophile trace elements in the Earth's crust and upper mantle. *J. Geophys. Res.* 88, p. A507-A518.

- CHOU C. L. (1978). Fractionation of siderophile elements in the Earth's upper mantle. Proc. Lunar. Planet. Sci. Conf. 9th, p. 219-230.
- CHYI L. L. AND CROCKET J. H. (1976). Partition of platinum, palladium, iridium and gold among coexisting minerals from the deep ore zone Strathcona mine, Sudbury, Ontario. Econ. Geol. 71, p. 1196-1205.
- CLEMENTE B. (1998). Etude expérimentale et modélisation de la solubilité du soufre dans les liquides magmatiques. Thèse de l'Université d'Orléans, Orléans, 350p.
- COLSON, R.O. (1992). Solubility of neutral nickel in silicate melts and implications for the formation of the Earth's siderophile element budget. Nature, v.357, 65-68.
- COLSON, R.O. AND GUST, D., (1989). Effects of pressure on partitioning of trace elements between low-Ca pyroxene and melt. Am. Mineral. 74, 31-36.
- COLSON, R.O., MCKAY, G.A. AND TAYLOR, L.A., 1988. Temperature and composition dependencies of trace element partitioning: Olivine/melt and low-Ca pyroxene/melt. Geochim. Cosmochim. Acta 52, 539-553.
- CORRIVAUX L. AND LAFLAMME J. H. G. (1990). Minéralogie des éléments du groupe du platine dans les chromitites de l'Ophiolite de Thetford Mines, Québec. Can. Mineral. 28, p. 579-595.
- COUSINS, C.A. AND KINLOCH, E.D., (1976) Some observations on texture and inclusion in alluvial platinoïds: Economic Geology. v. 71, p.1377-1398.
- CROCKET JH., FLEET ME AND STONE WE (1997). Partitioning of platinum-group elements and between sulfide liquid and basalt melt : The significance of nickel content. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 4139-4149.
- CROCKET, J.H, FLEET, M.E., and STONE, W.E. (1992). Experimental partitioning of osmium, iridium, and gold between basalt melt and sulfide liquid at 1300°C. Australian J. Earth. Sci., v.39, p.427-432.
- CROCKET, J.H (1979). Platinum-group elements in mafic and ultramafic rocks : A survey. Can. Mineral. , 17, 391-402.
- DABLE P. J. M. (1996). Etude thermodynamique de la solubilité du platine et du rhodium dans les oxydes liquides. Thèse de l'Institut national polytechnique, Grenoble 172 p.
- DARBY J. B. AND MYLES K. M. (1972). A thermodynamic study of solid Pd-Pt Alloys. Metallurgical. Trans. 3, p. 653-657.
- DEINES P., NAFZIGER R. H., ULMER G. C. AND WOERMANN E. (1974). Temperature-oxygen fugacity tables for selected gaz mixtures in the system C-H-O at one atmosphere total pressure. Bull. Earth Mineral Sci. Experiment station, 88, 129p.
- DINGWELL D. B., O'NEILL H. ST. C., ERTEL W. and SPETTEL B. (1994). The solubility and oxidation state of nickel in silicate melt at low oxygen fugacities : Results using a mechanically assisted equilibration technique. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 58, p. 1967-1974.
- DRAKE M. J. (1989). Geochemical constraints on the early thermal history of the Earth. Z. Naturforsch 44a, p. 883-890.
- DRAKE M. J. (1987). Siderophile elements in planetary mantles and the origin of the moon. Proc. 17th Lunar Planet. Sci. Conf. p. E377-386.
- DREIBUS, G. AND Palme, H., (1996). Cosmochemical constraints on the sulfur content in the Earth's core. *Geochim. Cosmochim. Acta* v. 60, p. 1125-1130.
- DULAC, J., (1969) Composés spinelles formés entre l'oxyde de ruthénium RuO<sub>2</sub> et les oxydes de certains métaux de transition: Société française de Minéralogie et Cristallographie Bulletin. v. 92, p. 487-488.

- EHLERS K., GROVE T. L., SISSON T. W., RECCA S. I. and ZERVAS D. A. (1992) The effect of oxygen fugacity on the partitioning of nickel and cobalt between olivine, silicate melt, and metal. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 3733-3743
- ERTEL W., DINGWELL D. B. AND O'NEILL H. ST. C. (1997). Compositional dependence of the activity of nickel in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 4707-4721.
- ERTEL W., DINGWELL D.B., O'NEILL H.ST.C. AND SYLVESTER P (1996). Pt, Rh and Ir solubilities in a haplobasaltic melt as a function of oxygen fugacity. *Sixth International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry, Terra abstracts N°1, p. 17.*
- ERTEL W., O'NEILL H. ST. C., DINGWELL D. B. AND SPETTEL B. (1996). Solubility of tungsten in a haplobasaltic melt as a function of temperature and oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1171-1180.
- FLEET ME, CROCKET JH. AND STONE WE (1996). Partitioning of platinum-group elements (Os, Ir, Ru, Pt, Pd) between sulfide liquid and basalt melt. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 2397-2412.
- FLEET ME, CROCKET JH. AND STONE WE (1994). Sulphide liquid/silicate melt partition coefficients for platinum-group elements and gold. *Mineral. Mag.* 58A, p. 276-277.
- FLEET ME, STONE WE AND CROCKET JH (1991). Partitioning of palladium, iridium and platinum between sulfide liquid and basalt melt : Effects of melt composition, concentration and oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 2545-2554.
- GMELIN HANDBOOK OF INORGANIC CHEMISTRY (1989). Pd Palladium, supplement Volume B2 (ed GRIFFITH W. P. AND SWARS K.). Springer-Verlag.
- GRIFFITH, W.P., (1969). Ruthenium and osmium complexes as inorganic oxidants: *Platinum Metals Review*. v. 33, p. 181-185.
- GROVE T. L. (1981). Use of Fe-Pt alloys to eliminate the iron loss problem in 1 atmosphere gas mixing experiments : theoretical and practical considerations. *Contrib. Mineral. Petrol.* 78, p. 298-304.
- GRUENEWALDT G., HULBERT L. J. AND NALDRETT A. J. (1989). Contrasting platinum-group element concentration patterns in cumulates of the Bushveld complex. *Mineral. Deposita* 24, p. 219-229.
- GUDMUNDSSON G. AND HOLLOWAY J. R. (1993). Activity-composition relationship in the system Fe-Pt at 1300 and 1400 °C at 1 atm and 20 kbar. *Americ. Mineral.*, 78, p. 178-186.
- GUEDDARI K. (1996). Approche géochimique et physico-chimique de la différenciation des éléments du groupe du platine (PGE) et de l'or dans le manteau supérieur betico-rifain et dans les xénolites de péridotites sous-continentales. Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, 305p.
- GUEDDARI K., PIBOULE M. ET AMOSSE J. (1994). Comportement des éléments du groupe du platine (PGE) dans les ultrabasites des Beni Bousera (Rif, Maroc) : données préliminaires. *C. R. Acad. Sci.* 318, série II, p 79-86.
- HALBACH P., KRIETE C., PRAUSE B. AND PUTEANUS D. (1989). Mechanisms to explain the platinum concentration in ferromanganese seamont crusts. *Chemical Geology*, 76, 95-106.
- HAMLIN P. R. AND KEAYS R. R. (1986). Sulfur Saturation and Second-Stage Melts : Application of the Bushveld Platinum Metal Deposits. *Econo. Geol.*, v. 81, p. 1431-1445.
- HAMLIN P. R., KEAYS R. R., CAMERON W. E., CRAWFORD A. J. AND WALDRON H. M. (1985). Precious metals in magnesian low-Ti lavas : implications for metallogenesis and sulfur saturation in primary magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, p. 1797-1811.
- HAUGHTON, D.R., ROEDER, P.L., AND SKINNER, B.J. (1974) Solubility of sulfur in mafic magmas. *Econo. Geol.*, v. 69, p. 451-467.
- HEALD E. F. (1967). Thermodynamics of Iron-Platinum alloys. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 239, p. 1337-1340.

- HERTOGEN J., JANSSENS M. J. AND PALME H. (1980).** Trace elements in ocean ridge basalt glasses : implications for fractionation during mantle evolution and petrogenesis. *Geochim. Cosmochim. Act.*, v. 44, p. 2125-2143.
- HIEMSTRA S. A. (1986).** The distribution of chalcophile and platinum-group elements in the UG-2 chromitite layer of the Bushveld Complex. *Econ. Geol.* 81, p. 1080-1086.
- HIEMSTRA S. A. (1979).** The role of collectors in the formation of the platinum deposits in the Bushveld complex. *Can. Mineral.* 17, p. 469-482.
- HILLGREN V. J., DRAKE M. J. AND RUBIE D. C. (1994).** High pressure and high temperature experiments on core-mantle segregation in the accreting Earth. *Science* 264, p. 1442-1445.
- HOLZHEID A. AND PALME H. (1996).** The influence of FeO on the solubilities of cobalt and nickel in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Act.*, v. 60, p. 1181-1193.
- HOLZHEID A., BORISOV A AND PALME H. (1994).** The effect of oxygen fugacity and temperature on solubilities of nickel, cobalt and molybdenum in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Act.*, v. 58, p. 1975-1981.
- HSIEH, K-C., VLACH, K.C, and CHANG, Y.A. (1987).** The Fe-Ni-S system I. A thermodynamic analysis of the phase equilibria and calculation of the phase diagram from 1173 to 1623K. *High Temp. SCI.*, v. 23, p. 17-38.
- HULTGREN R., DESAI P., HAWKINS P., GLEISER M., and KELLY K. (1973).** *Selected values of the thermodynamic properties of Binary Alloys. Ameri. Soc. Metals.*
- IONOV D. A., HOEFS J., WEDEPOHL K. H. AND WIECHERT U. (1992).** Content and isotopic composition of sulphur in ultramafic xenoliths from central Asia. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 111, p. 269-286.
- IRVINE A. J. AND FREY F. A. (1984).** Trace elements abundances in megacrysts and the host basalts, constraints on partition coefficients and megacrysts genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, p. 1201-1221.
- IXER, R., and PRICHARD, H.M., (1989).** The mineralogy and paragenesis of Pt, Pd, Au and Ag bearing assemblages at Cliff, Shetland [abs]: *Geological Society of Finland Bulletin*, v. 61, p. 40.
- JAGOUTZ, E., PALME H., BADDENHAUSEN H., BLUM K., CENDALES M., DREIBUS G. SPETTEL B., LORENZ V. AND WANKE H. (1979).** The abundances of major, minor and trace elements in the Earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules. *Proc. 10th Lunar Planet Sci. Conf. Geochim. Cosmochim. Act. Supplement* p. 2031-2050.
- JAMIESON H. E., ROEDER P. L. AND GRANT A. H. (1992).** Olivine-Pyroxene-PtFe alloys as an oxygen geobarometer. *J. Geol.* 100, p. 138-145.
- JANA, D. AND WALKER D. (1997).** The impact of carbon on element distribution during the core formation. *Geochim. Cosmochim. Act.*, v. 61, p. 2759-2763.
- JANA, D. AND WALKER, D., (1997).** The influence of sulfur on partitioning of siderophile elements. *Geochim. Cosmochim. Act.*, v. 61, p. 5255-5277.
- JANSSSENS M. J., HERTOGEN J., TAKAHASHI H., ANDERS E. AND LAMBERT P. (1977).** Rochechourat meteorit crater : identification of projectile. *J. Geophys. Res.* 82, P. 750-758.
- JEDWAB, J., CASSEDANNE, J., CRIDDLE, A.J., DU RY, P., GHYSENS, G., MEISSER, N. PIRET, P., AND STANLEY, C.J., 1993.** Rediscovery of paladinite PdO from Itababira (Minas Gerais, Brazil), and from Ruwe (Shaba, Zaire)[abs]. *Terra Abstract*, v.5, p.22.
- JOHAN Z., SLANSKY E. AND OHNENSTETTER M. (1991).** Isoferroplatinum nuggets from Milverton (Fifield, N.S.W., Australia) : a contribution to the origin of PGE mineralization in Alaskan-type complexes. *C. R. Acad. Sci.* 312, Série II p. 55-60.

- JONES, J.H., and DRAKE, M. J. AND O'NEILL, H.St.C. ; MURTHY V.R. (1992) Siderophile elements and the Earth's formation. *Science* 257, 1281-1285.
- JONES, J.H., and JUREWICZ, A.J.G. (1992). Partitioning of iridium, rhodium, osmium between Solid Metal and liquid Metal. *Trans. Amer. Union*, v. 73. (Abstr.).
- JONES, J.H., and MALVIN, D.J., (1990). A non metal interaction model for the segregation of trace metals during solidification of Fe-Ni-S, Fe-Ni-P and Fe-Ni-S-P alloys. *Metall. Trans.*, v. 21B, p. 697-706.
- JONES, J.H., and WALKER, D., (1991). Partitioning of siderophile elements in the Fe-Ni-S system : 1 bar to 80kbar. *Earth Planet Sci.Lett.*, v. 105, p. 127-133.
- JONES, J.H., and DRAKE, M. (1986). Geochemical constraints on the core formation in the Earth. *Nature*, v. 322, p. 221-228.
- JONES J.H. AND DRAKE M.J. (1986), Siderophile elements and the earth's formation. *Science* 257, 1281-1282.
- JONES, J.H., and DRAKE, M. (1983). Experimental investigation of trace element fractionation in iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Act.*, v. 47, p. 1199-1209.
- KEAYS R. R. AND CAMPBELL I. H. (1981). Precious metals in the Jimberlana intrusion, Western Australia : implications for the genesis of platiniferous ores in layered intrusions. *Econ. Geol.* 76, p. 1118-1141.
- KEAYS R. R., SEWELL D. K. B. AND MITCHELL R. H. (1981). Platinum and palladium minerals in upper mantle-derived lherzolites. *Nature*, 294, p. 646-648.
- KEAYS R. R. AND CROCKET J. H. (1970). A study of precious metals in the Sudbury nickel irruptive ores. *Econ. Geol.* 65, p. 438-450.
- KEPPLER, H., and RUBIE, D.C., (1993). Pressure induced coordination change of transition-metal ions in silicate melts. *Nature*, v.364, p. 54-56.
- KILINC A., CARMICHAEL I. S. E., RIVERS M. L. AND SACK R. O. (1983). The ferric-ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. *Contrib. Mineral. Petrol.* 83, p. 136-140.
- KIMURA K., LEWIS R. S. AND ANDERS E. (1974). Distribution of gold and rhenium between nickel-iron and silicate melts : implications for the abundances of siderophile elements on the Earth and Moon. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, p. 683-701.
- KINLOCH E. D. AND PEYERL W. (1990). Platinum-group minerals in various rock types of the Merensky reef : genetic implications. *Econ. Geol.* 85, p. 958-974.
- KRUGER F. AND MARSH S. J. (1985). The mineralogy, petrology and origin of the Merensky cyclic unit in the eastern Bushveld Complex. *Econ. Geol.* 80, p. 958-974.
- LEBLANC, M., and NICOLAS, A., 1992. Les chromites ophiolitiques : Chronique de la recherche minière, v. 507, p.3-25.
- LEGENDRE, O., and AUGE, T., 1993. Présence d'un oxyde d'iridium naturel dans les concentrés platinifères de la région d'Antanambao-Manamposty, Madagascar : Académie des Sciences [Paris], *Comptes Rendus, série II*, v. 316, p. 921-927.
- LEGENDRE, O. (1982). Minéralogie et Géochimie des Platinoïdes dans les Chromitites Ophiolitiques. Comparaison avec d'autres Types de concentrations en Platinoïdes. Thèse de troisième cycle, Université de Paris, France.
- LEWIS, J.S. (1971). Consequences of the presence of sulfur in the core of the Earth. . *Earth Planet Sci.Lett.*, v. 11, p. 130-134.
- LI, J. and AGEE, C.B. (1996). Geochemistry of mantle-core differentiation at high pressure. *Nature*, v. 381, p. 686-689.

LI, C., and NALDRETT, A.J., (1993). Platinum-group minerals from the deep copper zone of the Strathcona deposit, Sudbury, Ontario: *Canadian Mineralogist*, v. 31, p. 31-44.

LI, C., AND NALDRETT, A.J., (1993). Sulfide capacity of magma : A quantitative model and its application to the formation of sulfide ores at Sudbury, Ontario. *Econ. Geol.* 88, p. 1253-1260.

LINNEN R. L., PICHAVANT M., HOLTZ F. AND BURGESS S. (1995). The effect of fO<sub>2</sub> on the solubility, diffusion and speciation of tin in haplogranitic melt at 850 °C and 2 kbar. *Geochim. Cosmochim. Acta.* v. 59, p. 1579-1588.

LORAND, J.P. (1990). Are spinel lherzolite xenoliths representative of the abundance of sulfur in the upper mantle ? *Geochim. Cosmochim. Acta.* v. 54, p. 1487-1492.

LOUCKS R.R. (1978). Platinum-group minerals in the New Rambler copper-nickel deposit Wyoming (abs.) : *International Mineralogical Association G*

LOUCKS, R.R., 1978. Platinum-group minerals in the New Rambler copper-nickel deposit Wyoming [abs]: *International Mineralogical Association General Meeting, 11th, Novosibirsk, 1978, Abstract, v.1, p. 152.*

MALVIN, D.J. JONES, J.H, and DRACKE, M.J., (1986). Experimental investigation of trace elements fractionation in iron meteorites. III. Elemental partitioning in the system Fe-Ni-S-P. *Geochim. Cosmochim. Acta.* v. 50, p. 1221-1231.

MASSALSKI T. B. (1990). Binary alloy phase diagrams. ASM International, ed OKAMOTO H., SUBRAMANIAN P. R. AND KACPRZAK L., second edition : volume 2.

MATHEZ E. A. AND PEACH C. L. (1989). The geochemistry of the platinum-group elements in mafic and ultramafic rocks. In *Ore deposition associated with magmas*, ed. WHITNEY J. A. AND NALDRETT A. J., Society of Economic Geologists. *Rev. Econ. Geol.* 4, p. 33-43.

MATHEZ, E.A. (1976). Sulfur solubility and magmatic sulfides in submarine basalt glasses. *J. Geophys. Res.* v. 81, p. 4269-4276.

Mc DONOUGH, W.F., and SUN, S.S (1995). The composition of the Earth. *Chem. Geol.* v. 120, p. 223-253.

McBRYDE W. A. E. (1972). Platinum metals. In : "encyclopedia of geochemical and environmental sciences", R. W. FAIRBRIDE (Ed), Van Nostrand Reinhold co., New York.

MITCHELL, R.H, and KEAYS, R.R. (1981). Abundance and distribution of gold, palladium, and iridium in some spinel and garnet lherzolites: implications for the nature and the origine of precious metal rich intergranular components in the upper mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta.* v. 45, p.2425-2442.

MORGAN J. W. (1986). Ultramafic xenoliths : Clues to Earth's late accretionary history. *J. Geophys. Res.* 91, p. 12375-12387.

MORGAN, J.W. and BAEDECKER, P.A. (1983). Elemental composition of sulfide particles from an ultramafic xenolith and the siderophile element content of the upper mantle. *Lunar Planet. Sci.* XIV, p. 513-514.

MORGAN, J.W. WANDLESS G. A., PETRIE R. K. AND IRVING A. J. (1981). Composition of Earth's upper mantle-I. Siderophile trace elements in ultramafic nodules. *Tectonophysics* 75, p. 47-67.

MORGAN J. W., GANAPATHY R., HIGUCHI H. AND KRAHENBUHL U. (1976). Volatile and siderophile trace elements in anorthositic rocks from Fiskenaesset, West Greenland : Comparaison with lunar and meteoritic analogues. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 40, p.861-887.

MULLER O. AND RUSTUM R. (1969). Synthesis and crystal structure of Mg<sub>2</sub>PtO<sub>4</sub> and Zn<sub>2</sub>PtO<sub>4</sub>. *Mat. Res. Bull.* 4, p. 39-44.

MURTHY, V.R. and KARATO, S. (1997). Core formation and chemical equilibrium in the Earth. II. Chemical consequences for the mantle and the core. *Phys. Earth. Planet. Int.* v. 100, p. 81-95.

MURTHY V.R. (1991) Early differentiation of the Earth and the problem of mantle siderophile elements : a new approach. *Science* 253, 303-306.

MURTHY, V.R. and HALL, H.T. (1972). The origin and composition of the Earth's core. *Phys. Earth. Planet. Int.* v. 6, p. 123-130.

MYERS L. and EUGSTER H. P. (1983). The system Fe-Si-O : oxygen Buffer Calibrations to 1500K. *Contrib. Mineral. Petrol.* 82, p. 75-90.

MYSEN B. O., VIRGO D., NEUMANN E. R. AND SEIFERT F. (1985). Redox equilibria and the structural states of ferric and ferrous iron in melts in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe-O : relationships between redox equilibria, melt structure and liquidus phase equilibria. *Amer. Mineral.* 70, p. 317-331.

NADKARINI R. A. AND MORISSON G. M. (1974). Determination of the noble metals in geological materials by neutron activation analysis. *Analytical Chemistry* 46, p. 232-236.

NALDRETT A. J. (1992). A model for the Ni-Cu-PGE ores of the Noril'sk Region and its application to the other areas of flood basalt. *Econ. Geol.* 87, p. 1945-1962.

NALDRETT A. J. (1989). *Magmatic sulfide deposits.* Oxford, New York, Oxford University Press, 196p.

NALDRETT A. J. AND BARNES S. J. (1986). The behaviour of platinum-group elements during fractional crystallization and partial melting with special reference to the composition of magmatic sulphide ores. *Fortschr. Miner.*, 64, p. 113-133.

NALDRETT A. J. (1981). Platinum-group element deposits. In : Cabri L. J. (ed) *Platinum-group element : Mineralogy, Geology, Recovery.* *Can. Inst. Min. Metall. Spec.*, 23, p. 197-232.

NALDRETT A. J. AND DUKE J. M. (1980). Platinum metals in magmatic sulfides ores. *Science* 208, p. 1417-1424.

NEWSOM H. E. AND TAYLOR S. R. (1989). Geochemical implications for the formation of the moon by a single giant impact. *Nature* 338, p. 29-34.

NEWSOM H. E. AND PALME H. (1984). The depletion of siderophile elements in the Earth's mantle : new evidence from molybdenum and tungsten. *Earth. Planet. Sci.* 69, p. 354-364.

NILSSON K. AND PEACH C. (1993). Sulfur speciation, oxidation state and sulfur concentration in backarc magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta.* v. 57, p. 3807-3813.

NIXON G.T., CABRI L.J. AND LAFLAMME J.H.G (1990). Platinum group elements mineralization in lobe and placer deposits associated with the Tulameen Alaska-type complex, British Columbia : *Canadian Mineralogist*, 28, P. 503-535.

O'NEILL, H.St.C. DINGWELL D. B., BORISOV A., SPETTEL B. AND PALME H. (1995). Experimental petrochemistry of some highly siderophile elements at high temperatures and some implications for core formation and the mantle's early history. *Chem. Geol.* 120, p. 255-273.

O'NEILL H. ST. C. AND POWNCEBY M. I. (1993). Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures. I : An experimental and theoretical assessment of the electrochemical method using stabilized zirconia electrolytes, with revised values for the Fe-"FeO", Co-CoO, Ni-NiO and Cu-CuO<sub>2</sub> oxygen buffer, and new data for the W-WO<sub>2</sub> buffer. *Contrib. Mineral. Petrol.* 114, p. 296-314.

O'NEILL, H.St.C., DINGWELL D. B., PALME H. AND SPETTEL B. (1993). The solubility of Ir in silicate melts and Ir metal/melt distribution coefficients. *EOS* 74, p. 338 [abstract].

O'NEILL, H.St.C. (1991). The origine of the Moon and the early history of the Earth-A Chemical model. Part I : The moon. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1135-1157.

- O'NEILL, H.St.C. (1991). The origine of the Moon and the early history of the Earth-A Chemical model. Part II : The Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1159-1172.
- OHNENSTETTER M., OHNENSTETTER D., JOHAN Z. ET FONTAINE C. (1994). Où sont les minéralisations des intrusions mafiques-ultramafiques ?. *Géochron.* 49, p. 21-24.
- OHNENSTETTER M., KARAJ N., NEZIRAJ A., JOHAN Z. ET CINA A. (1991). Le potentiel platinifère des ophiolites : minéralisations en éléments du groupe du platine (PGE) dans les massifs de Tropoja et Bulqiza, Albanie. *C. R. Acad. Sci.* 313, Série II p. 201-208.
- OSHIN I. O. AND CROCKET J. H. (1982). Noble metals in Thetford mines ophiolites, Québec, Canada, Part I : distribution of gold, iridium, platinum and palladium in the ultramafic and gabbroic rocks. *Econ. Geol.* 77, p. 1556-1570.
- OTTEMANN, J. and AUGUSTITHIS, S.S., 1967. Geochemistry and origin of " platinum-nuggets " in laterite covers from ultrabasic rocks and birbirites of W. Ethiopia: *Minrealium Deposita*, v. 1, p. 269-277.
- PALME H. AND O'NEILL, H.St.C. (1996). Formation of the Earth's core. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60,1106-1108.
- PATTOU L., LORAND J. P. AND GROS M. (1996). Non-chondritic platinum-group element ratios in the earth's mantle. *Nature* 379, p. 712-715.
- PEACH, C.L.AND MATHEZ, E.A. (1996). Constraints on the formation of platinum-group elements deposits in igneous rocks. *Econ. Geol.* 91, p. 439-450.
- PEACH, C.L., MATHEZ, E.A., KEAYS, R.R., and REEVES, S.J. (1994). Experimentally determined sulfide melt-silicate melt partition coefficients for iridium and palladium. *Chem. Geol.*, 117, p. 361-377.
- PEACH C. L., MATHEZ E. A. AND KEAYS R. R. (1990). Sulfide melt-silicate melt distribution coefficients for noble metals and other chalcophile elements as deduced from MORB : implications for partial melting. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, p. 3379-3389.
- POMEROL C. ET RENARD M. (1989). *Eléments de Géologie*. 9ème édition, chez Armand Colin, p. 40.
- POWNCBY M. I. AND O'NEILL H. ST. C. (1994). Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures. III : Activity-Composition relations in Ni-Pd alloys from EMF measurements at 850-1250K and calibration of the NiO + Ni-Pd assemblages a redox sensor. *Contrib. Mineral. Petrol.* 116, p. 327-339.
- PRICHARD, H.M., IXER, R.A., LORD R. A., MAYNARD, J., and WILLIAMS, N., 1994. Assemblages of platinum-group minerals and sulphides in the silicates lithologies and chromite-rich rocks within the Shetland ophiolite: *Can. Min.*, v. 32, p. 271-294.
- PRICHARD, H.M., LORD, R.A., MAYNARD, J., and IXER, R.A., 1993. Secondary remobilisation of PGE in the Shetland ophiolite complex [abs]: *Terra Abstract*, v. 5, p. 43.
- PRICHARD H. M., POTTS P. J. AND NEARY C. R. (1981). Platinum-group element minerals in the Unst chromite, Shetland Isles. *Trans. Inst. Mining Metall.* 90, p. B186-B188.
- RIGHTER, K., DRAKE, M.J. and YAXLEY, G. (1997). Prediction of siderophile element metal/silicate partition coefficients to 20GPa and 2800°C: The effect of pressure, temperature, oxygen fugacity, and silicate and metallic melt compositions. *Phys. Earth. Planet. Int.* v. 100, p. 115-134.
- RINDONE G. E. AND RHOADS J. L. (1956). The colors of platinum, palladium and rhodium in simple glasses. *J. Americ. Ceram. Soc.* 39, p. 173-180.
- RINGWOOD, A.E. (1984). The Earth core: Its composition, formation and bearing upon the origin of the Earth. *Pric. Royal Soc. London*, v. A395, p. 1-46.
- RINGWOOD A. E. (1979). *Origin of the Earth and Moon*. Springer-Verlag, New York, 295 p.
- RINGWOOD A. E. (1966). Chemical evolution of the terrestrial planets. *Geochim. Cosmochim. Acta* 30, p. 41-104.

- ROEDER P. L. AND JAMIESON H. E. (1992). Composition of chromite and co-existing PtFe alloys at magmatic temperatures. *Aus. J. Earth Sci.* 39, p. 419-426.
- ROSS J. S. AND KEAYS R. R. (1979). Precious metals in volcanic-type nickel sulfide deposits in Western Australia. I : Relationship with the composition of the ores and their host rocks. *Can. Mineral.* 17, p. 417-435.
- ROUX J., HOLTZ F., LEFEVRE A. AND SCHULZE F. (1994). A reliable high-temperature setup for internally heated pressure vessels : applications to silicate melt studies. *Am. Mineral.* 79, p. 1145-1149.
- SACK R. O., CARMICHAEL I. S. E., RIVERS M. AND GHIORSO M. S. (1980). Ferric-ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar. *Contrib. Mineral. Petrol.* 75, p. 369-376.
- SCHMIDT G. AND PALME H (1997). Abundances of Os, Ir, Ru, Rh, Pt and Pd in the Earth's crust. EAG-Workshop : The origin and Fractionation of Highly Siderophile Elements in the Earth's Mantle, p. 71-72 [abstract].
- SCHMITT, W., PALME, H., and WANKE, H. (1989). Experimental determination of metal/silicate partition coefficients for phosphorus, cobalt, nickel, copper, gallium, germanium, molybdenum, and tungsten and some implication for the early evolution of the Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 173-185.
- SCHREIBER H. D., HARVILLE T. R. AND DAMRON G. N. (1990). Redox-controlled solubility of palladium in a borosilicate glass melt. *J. Am. Ceram. Soc.* 75, p. 1435-1437.
- SCOTT, E.R.D. (1972) Chemical fractionation in iron meteorites and its interpretation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 1205-1236.
- SEIZ H. M. AND KEAYS R. R. (1997). Platinum group element segregation and mineralization in a Noritic Ring Complex formed from Proterozoic Siliceous High Magnesium Basalt Magmas in the Vestfold Hills, Antarctica. *J. Petrol.* 38, p. 703-726.
- SHERMAN D. M. (1997). The composition of the earth's core : constraints on S and Si vs. temperature. *Earth Planet. Scien. Lett.* 153, p. 149-155.
- SNYDER D. A. AND CARMICHAEL I. S. E. (1992). Olivine-liquid equilibria and the chemical activities of FeO, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO in natural basic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, p. 303-318.
- SPETTEL B, PALME H., IONOV D. A. AND KOGARKO L. N. (1991). Variations in the iridium content of the upper mantle of the Earth. *Lunar Planet. Sci. XXII*, p. 1301-1302.
- STOCKMAN H. W. AND HLAVA P. F. (1984). Platinum-group minerals in alpine chromitites from south-western Oregon. *Econ. Geol.* 79, p. 491-508.
- STOCKMAN H. W. (1982). Noble metals in the Ronda and Josephine peridotites Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of technology Cambridge, 236p.
- STONE WE, CROCKET JH AND FLEET ME (1990). Partitioning of palladium, iridium, platinum and gold between sulfide liquid and basalt melt at 1200°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2341-2344.
- SUN S. S. (1982). Chemical composition and origin of the Earth's primitive mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, p. 179-192.
- TALKINGTON R. W., WATKINSON D. H., WHITTAKER P. J. AND JONES P. C. (1984). Platinum-group minerals and other solid inclusions in chromite of ophiolitic complexes : occurrences and petrological significance. *Tschermak's Mineral. Petrog. Mitt.* 32, p. 285-301.
- TAYLOR J. R., WALL V. J. AND POWNCEBY M. I. (1992). The calibration and application of accurate redox sensors. *Am. Mineral.* 77, p. 284-295.
- TELOUK P. (1993). Développement de la spectrométrie ICP-MS dans les domaines de l'archéologie et de la géologie, utilisation de l'ablation laser. Thèse de l'Université Claude Bernard, Lyon, 177p.

- TOMASSONE R., LESQUOY E. ET MILLIER C. (1983).** La régression : nouveaux regards sur une ancienne méthode statistique. Chez Masson, 177p.
- TOMISKA. J. (1989).** Massenspektrometrische Ermittlung der thermodynamischen Mischungsgrößen in der kfz-Phase und Berechnung des Schmelzdiagramms Eisen-Palladium. *Z. Metallkde*, 80, p. 888-893.
- TOMISKA. J., KRAJNIK P. AND NECKEL A. (1989).** Ermittlung thermodynamischer Mischungseffekte von geschmolzenen Fe-Pd-Legierungen mit Hilfe der Knudsenzellen-Massenspektrometrie. *Z. Metallkde*, 80, p. 258-262.
- TREDOUX M., LINDSAY N. M. AND McDONALD I. (1991).** Cluster chemistry and its relevance to the behaviour of the PGE in magmatic systems. 6th International Platinum Symposium IAGOD, Perth July 8 - 11 th. p. 51 [abs].
- TRIPATHI S. N. AND CHANDRASEKHARAJAH S. (1983).** Thermodynamic properties of binary alloys of platinum metals, II : It-Pt system. *J. Less. Common Metals* 91, p. 251-260.
- TUREKIAN K. CLARK S. P. (1969).** Inhomogeneous accumulation of the Earth from primitive solar nebula. *Earth Planet. Sci. Lett.* 6, p. 346-348.
- WALKER, D., NORBY, L. and JONES, J.H. (1993)** Superheating effects on metal-silicate partitioning of siderophile elements. *Science*, v. 262, p. 1858-1861.
- WALKER, D., CARPENTER, M.A., and HITCH, C.M. (1990).** Some simplifications to multianvil devices for high pressure experiments. *Amer. Mineral.* v. 75, p. 1020-1028.
- WALLACE, P., CARMICHAEL, I.S.E. (1994).** S speciation in submarine basaltic glasses as determined by measurements of SKa XRay wavelength shifts. *Am. Mineral.* 79, p. 161-167.
- WALLACE, P., CARMICHAEL, I.S.E. (1992).** Sulfur in basaltic magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 1863-1874.
- WANKE H., DREIBUS, G, and JAGOUTZ, E. (1984).** Mantle chemistry and accretion history of the Earth. In *Archean geochemistry*, ed. A. Kroner, et al, p. 1-24, Springer.
- WANKE H. (1981).** Constitution of terrestrial planets. *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* 303, p. 287-302.
- WASSON J. T. (1974).** Meteorites. Springer-Verlag, 10, 316p.
- WASSON J. T. AND KALLEMYN G. W. (1988).** Compositions of chondrites. *Phil. Trans. Roy. Soc. London, A* 325, p. 535-544.
- WEISER, T. (1990).** The quantitative proof of the existence of PGE-oxides [abs]: International Platinum Symposium, 6th, Perth, 1990, Abstract, p. 52.
- WENDLANDT R. F. (1982).** Sulfur saturation of basalt and andesite melts at high pressure and temperature. *Am. Mineral.* 67, p. 877-895.
- WESTLAND, A.D., 1981.** Inorganic chemistry of the platinum-group elements, in *Platinum-group elements: Mineralogy, Geology, Recovery*: Montreal, Canadian Institute of Mining and Metallurgy, p. 5-18.
- WILLIS, J. and GOLDSTEIN, J.I. (1982).** The effect of carbon, phosphorus, and sulfur on trace element partitioning during solidification in Fe-Ni alloys. *J. Geophys. Res.* v. 87, p. A435-A445.
- WOOD, B. (1993)** Carbon in the core. *Earth. Plan. Sci. Lett.*, v. 117, p. 593-607.
- WOOD, S.A., MONTAIN, B.W., and PAN, P., (1992).** The aqueous geochemistry of platinum, palladium and gold: Recent experimental constraints and a re-evaluation of theoretical predictions: *Canadian Mineralogist*, v. 30, p. 955-982.

## Liste des figures

- Fig.I-1 :** Comparaison des teneurs des Platinoïdes dans les roches ultrabasiqes et basiques (Crocket, 1979)
- Fig.I-2 :** Compilation de plusieurs spectres de teneurs des EGP normalisées aux chondrites d'après Barnes et al. 1985 (page 5 et 6).
- Fig. I-3 :** Profils de teneurs des EGP (Ir, Pt, Pd) et des éléments chalcophiles (Cu, Ni) en fonction de la hauteur dans une chromitite du complexe de Bushveld. Hiemstra, 1986 ; Peach et Mathez 1996.
- Fig.I-4 :** Teneurs en Ir en fonction des teneurs en Mg, Cr et Ni (données roche totale, basaltes de Chukotat, Quebec). Mise en évidence de la corrélation positive entre les IEGP (Ir dans ce cas) et Mg, Cr et Ni (Barnes et Picard 1993).
- Fig.I-5 :** Teneurs en Ir en fonction de Cr. Mise en évidence de la corrélation positive entre les IEGP et Cr, à partir de différentes roches (Peach et Mathez, 1996).
- Fig. I-6 :** Evolution du rapport Pd/Ir dans un bain magmatique en fonction du degré de fusion partielle pour différentes quantités de sulfures présents dans le manteau (Barnes et al. 1985).
- Fig. I-7 :** Corrélation positive entre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (wt %) et Pt (ppb) dans les chromitites de Pirogues (Nouvelle Calédonie) (Augé, 1995).

\*\*\*\*\*

- Fig. II-1 :** Abondances relatives des éléments dans le manteau primitif.
- Fig. II-2 :** a°/ Comparaison des abondances des EGP dans le manteau et la croûte normalisées à celles des chondrites.  
b°/ Abondances de Pd et Ir dans les roches du manteau supérieur (Iherzolites à spinelle, Iherzolites à grenat et enclaves du manteau, Morgan et al. 1981).
- Fig.II-3 :** Gamme de teneurs en EGP, Au, Ni et Cu du manteau (a) normalisées à celles des chondrites et (b) au manteau primitif moyen [0.00815\*Chondrite] (Barnes et al. 1987). Les différentes courbes correspondent à différentes roches du manteau.
- Fig. II-4 :** Rapports Pd/Ir et Ni/Pd en fonction des rapports respectifs Ni/Cu et Cu/Ir dans différentes roches basiques/ultrabasiqes. B, C, D : échantillons particuliers d'ophiolites et de komatiites (Barnes et al. 1988). Les flèches montrent les effets de la fusion partielle, de l'addition ou de la ségrégation des olivines, chromites et sulfures.
- Fig. II-5 :** Teneurs des éléments sidérophiles dans le manteau observées (\*) et calculées (X) à partir d'un équilibre métal/silicate en utilisant les coefficients de partage obtenus expérimentalement à 1 bar et entre 1260 et 1600°C (Hillgren et al. 1994).
- Fig. II-5 :** Schémas des processus d'accrétion homogène et hétérogène de la Terre

\*\*\*\*\*

- Fig. III-1 : Diagramme binaire d'équilibre de phases du système diopside-anorthite, d'après Bowen (1915)
- Fig. III-2 : Four Adamel à atmosphère contrôlée.
- Fig. III-3 : Profils thermiques obtenus dans un four Adamel en fonction de différentes conditions expérimentales.
- Fig. III-4 : Schéma du principe de fonctionnement de la sonde zircone
- Fig. III-5 : Comparaison des valeurs de  $fO_2$  mesurées par la sonde zircone et calculées à partir du mélange de gaz dans le cas d'un mélange CO-CO<sub>2</sub> à 1350°C, 1 atm.
- Fig. III-6 : Comparaison des valeurs de  $fO_2$  mesurées par la sonde zircone et calculées à partir du mélange de gaz dans le cas d'un mélange CO-CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> à 1350°C, 1 atm et pour différentes  $fS_2$ .
- Fig. III-7 : Influence du débit de gaz total sur la  $fO_2$  mesurée dans le cas des mélanges de gaz CO-CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>
- Fig. III-8 : Différences entre les  $fO_2$  calculées à partir des mélanges de gaz et mesurées à partir de la sonde zircone. Dans les deux cas, les  $fO_2$  sont exprimées en V en utilisant la formule de Nernst. (Données extraites du tableau III-2).
- Fig. III-9 : Exemples de recalcul de  $fO_2$  et  $fS_2$  prenant en compte le processus de dépôt de soufre dans le four (Données extraites du tableau III-2).
- Fig. III-10 : Schéma de l'autoclave à chauffage interne. (a) section de l'autoclave, (b) détails du four.
- Fig. III-11 : Assemblage piston cylindre utilisé.
- Fig. III-12a : Schéma du dispositif de suspension des échantillons.
- Fig. III-12b : Schéma de la mise en route des expériences.
- Fig. III-12c : Schéma du dispositif de trempe des échantillons.
- Fig. III-13 : Schéma des différents composants de l'ICP-MS.
- Fig. III-14 : Droite d'étalonnage pour les solutions étalon de Pd

\*\*\*\*\*

- Fig. IV-1 : Cinétique d'atteinte de l'équilibre dans les expériences de solubilité de Pt et Pd dans les liquides silicatés DAF0 pour différentes températures, à 1 atm.
- Fig. IV-2 : Profils de répartition par ablation laser des différents isotopes de Pd dans un verre de composition DAF0.
- Fig. IV-3 : Solubilité de Pt dans les liquides de composition DAF0 à 1350°C, 1 atm.  
a : résultats pour la totalité de la gamme de  $fO_2$ .  
b : agrandissement pour les valeurs de  $\log fO_2$  allant de -5 à -9.
- Fig. IV-4 : Solubilité de Pd dans les liquides de composition DAF0 à 1350°C, 1 atm.  
a : résultats pour la totalité de la gamme de  $fO_2$ .  
b : agrandissement pour les valeurs de  $\log fO_2$  allant de -5 à -9.
- Fig. IV-5 : Solubilité de Pt dans les liquides de composition DAF0 en fonction de la température et à différentes fugacités d'oxygène.
- Fig. IV-6 : Solubilité de Pd dans les liquides de composition DAF0 en fonction de la température et à différentes fugacités d'oxygène
- Fig. IV-7 : Protocole de présaturation en fer du fil métal "source".
- Fig. IV-8 : Profils de répartition du fer dans fils Pt et verres expérimentaux pour différentes durées.
- Fig. IV-9 : Profils de répartition du fer dans les liquides silicatés DAF10 et fils Pt pour différentes étapes de la présaturation en fer et pour les expériences de solubilité.
- Fig. IV-10 : Profils de répartition du fer dans les liquides silicatés DAF5 et fils Pd pour différentes étapes de la présaturation en fer et pour les expériences de solubilité.

- Fig. IV-11 :** Cinétique d'atteinte de l'équilibre dans les expériences de solubilité de Pt et Pd dans les liquides silicatés diopside-anorthite-FeO à 1350°C, 1 atm.
- Fig. IV-12 :** Profils de répartition par ablation laser des différents isotopes de Pd dans des verres de composition DAF5 (B) et DAF10 (A).
- Fig. IV-13 :** Solubilités de Pt dans les liquides de composition DAF5 et DAF10 à 1350°C, 1 atm, comparées à celles dans DAF0.
- Fig. IV-14 :** Solubilités de Pd dans les liquides de composition DAF5 et DAF10 à 1350°C, 1 atm, comparées à celles dans DAF0.
- Fig. IV-15 :** Solubilités obtenues dans les verres de différentes étapes de présaturation du fil Pd en fer.
- Fig. IV-16 :** Diagramme binaire PdS.
- Fig. IV-17 :** Cinétique d'atteinte de l'équilibre dans les expériences de solubilité de Pt et Pd dans les liquides silicatés diopside-anorthite à 1350°C, 1 atm.
- Fig. IV-18 :** Comparaison des concentrations en soufre dans les verres DAF0 par rapport aux verres DAF5 pour différentes  $fO_2$  et  $fS_2$ . Les valeurs représentent les teneurs en soufre dans les verres (Tableaux IV-21, -22, -25 et -26).
- Fig. IV-19 :** Solubilité de Pt en fonction de  $\log fS_2$  dans les liquides de composition DAF0 à 1350°C, 1 atm.
- Fig. IV-20 :** Solubilité de Pt en fonction de  $\log fO_2$  dans les liquides de composition DAF0 à 1350°C, 1 atm.
- Fig. IV-21 :** Solubilité de Pd en fonction de  $\log fS_2$  dans les liquides de composition DAF0 à 1350°C, 1 atm.
- Fig. IV-22 :** Solubilité de Pd en fonction de  $\log fO_2$  dans les liquides de composition DAF0 à 1350°C, 1 atm.
- Fig. IV-23 :** Solubilité de Pt en fonction de  $\log fS_2$  dans les liquides de composition DAF5 à 1350°C.
- Fig. IV-24 :** Solubilité de Pt en fonction de  $\log fO_2$  dans les liquides de composition DAF5 à 1350°C.
- Fig. IV-25 :** Solubilité de Pd en fonction de  $\log fS_2$  dans les liquides de composition DAF5 à 1350°C.
- Fig. IV-26 :** Solubilité de Pd en fonction de  $\log fO_2$  dans les liquides de composition DAF5 à 1350°C.
- Fig. IV-27 :** Solubilité de Pt dans les liquides de composition DAF0 à 1350°C.
- Fig. IV-28 :** Solubilité de Pd dans les liquides de composition DAF0 à 1350°C.
- Fig. IV-29 :** Spectre IR du verre DAF0 obtenu à 3kbar et 1350°C (voir expérience n° 3, Tableau IV-26).
- Fig. IV-30 :** Spectre IR du verre DAF0 obtenu à 20kbar et 1350°C au piston cylindre.

\*\*\*\*\*

- Fig. V-1 :** Ajustements des données de solubilités de Pd aux différentes T considérées.
- Fig. V-2 :** Ajustements des données de solubilités de Pd aux différentes T considérées.
- Fig. V-3 :** Solubilité de Pt dans les liquides haplobasaltiques (Ertel, 1996)
- Fig. V-3 :** Solubilité de Pt dans les liquides haplobasaltiques (Borisov et al., 1997)
- Fig. V-5 :** Solubilités de Pd dans DAF0 en fonction de T et à différentes  $fO_2$ .
- Fig. V-6 :** Solubilités de Pt dans DAF0 en fonction de T et à différentes  $fO_2$ .
- Fig. V-7 :** Comparaison entre les valeurs de solubilité de Pd mesurées et calculées pour les différentes T considérées.
- Fig. V-8 :** Comparaison entre les valeurs de solubilité de Pt mesurées et calculées pour les différentes T considérées.
- Fig. V-9 :** Modélisation de la solubilité de Pd dans DAF0 à 1350°C et 1 atm.
- Fig. V-10 :** Comparaison entre les valeurs de solubilité de Pd mesurées et calculées par le modèle à trois espèces, pour 1350°C et 1 atm.

- Fig. V-11 : Modélisation de la solubilité de Pd dans DAF0 à 1350°C et 1 atm.
- Fig. V-12 : Comparaison entre les valeurs de solubilité de Pt mesurées et calculées par le modèle à deux espèces, pour 1350°C et 1 atm.
- Fig. V-13 : Solubilité de Ir dans les liquides haplobasaltiques à 1400°C et 1 atm (Borisov et Palme 1995)
- Fig. V-14 : Solubilité de Ir dans les liquides haplobasaltiques à 1400°C et 1 atm (O'Neill et al. 1995)
- Fig. V-15 : Evolution du potentiel chimique des oxydes d'EGP sous l'effet de T (O'Neill et al. 1995)
- Fig. V-16 : Comparaison entre les données de solubilités de Pd dans le système DAF0 obtenues par Borisov et al. 1994 et celles obtenues dans cette étude.
- Fig. V-17 : Comparaison entre les données de solubilités de Pt obtenues dans le système DAF0 disponibles et celles obtenues dans cette étude.
- Fig. V-18 : Comparaison entre les données de solubilités de Pt disponibles sur différentes compositions de liquides silicatés et celles obtenues dans cette étude.
- Fig. V-19 : Ajustements des données de solubilité de Pd obtenues dans les systèmes DAF5 et DAF10 à 1350°C et 1 atm.
- Fig. V-20 : Ajustements des données de solubilité de Pt obtenues dans les systèmes DAF5 et DAF10 à 1350°C et 1 atm.
- Fig. V-21 : Ajustements des valeurs de solubilité de Pd calculées pour différentes activités de l'alliage
- Fig. V-22 : Ajustements des valeurs de solubilité de Pt calculées pour différentes activités de l'alliage
- Fig. V-23 : Comparaison des solubilités (1) de Pt et (2) de Pd calculées pour une activité de 1 dans l'alliage, obtenues pour les liquides silicatés DAF0, DAF5 et DAF10 à 1350°C.
- Fig. V-24 : Solubilités de Pt et Ir obtenues dans un liquide basaltique (FeO = 10%) à 1430°C par Amossé et al. (1990).
- Fig. V-25 : Comparaison entre les solubilités de Pt obtenues par Amossé et al. (1990) et celles obtenues dans cette étude.
- Fig. V-26 : Solubilité de Pt obtenues pour DAF0 dans le cas du métal pur (Pt) combinées à celles obtenues pour l'alliage (Pt90Pd10) à 1350°C et 1 atm..
- Fig. V-27 : Modélisation de la solubilité de Pt dans DAF0 pour différentes fS2.
- Fig. V-28 : Modélisation de la solubilité de Pt dans DAF0 pour différentes fO2.
- Fig. V-29 : Solubilités de Pd obtenues dans DAF0 calculées pour une activité de 1 dans l'alliage, pour différentes fO2 et fS2 à 1350°C et 1 atm.
- Fig. V-30 : Modélisation de la solubilité de Pd dans DAF5 pour différentes fS2.
- Fig. V-31 : Modélisation de la solubilité de Pt dans DAF5 pour différentes fO2.
- Fig. V-32 : Modélisation de la solubilité de Pt dans DAF5 pour différentes fS2.
- Fig. V-33 : Modélisation de la solubilité de Pd dans DAF5 pour différentes fS2.
- Fig. V-34 : Modélisation de la solubilité de Pd dans DAF5 pour différentes fO2.
- Fig. V-35 : Comparaison des solubilités (1) de Pt et (2) de Pd calculées pour une activité de 1 dans l'alliage, obtenues pour les liquides silicatés DAF0, DAF5 et DAF10 à 1350°C.
- Fig. V-36 : Comparaison entre les données de solubilité de Pt obtenues par Amossé et al. (1990) et celles obtenues dans DAF5.

\*\*\*\*\*

- Fig. VI-1 : Abondances des EGP normalisées aux chondrites dans différents magmas mantelliques (Ballhaus 1995)

- Fig. VI-2 :** Modélisation de la solubilité de Pt en fonction de T et  $fO_2$ -Les isosolubilités sont calculées pour une activité de 1 dans l'alliage.
- Fig. VI-3 :** Modélisation de la solubilité de Pd en fonction de T et  $fO_2$ -Les isosolubilités sont calculées pour une activité de 1 dans l'alliage.
- Fig. VI-4 :** Modélisation de la solubilité de Pt et Pd en fonction de T et  $fO_2$ -Les isosolubilités sont calculées pour une activité  $< 1$  dans l'alliage.
- Fig. VI-5 :** Modélisation de la solubilité de Pt en fonction de  $fO_2$  et  $fS_2$ -Les isosolubilités sont calculées pour une activité de 1 dans l'alliage.

\*\*\*\*\*

- Fig. VII-1 :** Coefficients de partage de Pt entre le métal et les liquides silicatés DAF0, DAF5 et DAF10, à 1350°C et 1 atm.
- Fig. VII-2 :** Coefficients de partage de Pd entre le métal et les liquides silicatés DAF0, DAF5 et DAF10, à 1350°C et 1 atm.
- Fig. VII-3 :** Coefficients de partage de Pt entre le métal et les liquides silicatés DAF0 à différentes T et  $fO_2$  et 1 atm.
- Fig. VII-4 :** Coefficients de partage de Pd entre le métal et les liquides silicatés DAF0 à différentes T et  $fO_2$  et 1 atm.
- Fig. VII-5 :** Coefficients de partage de Pt entre le métal et les liquides silicatés DAF0 à différentes  $fO_2$  et  $fS_2$  et 1 atm.
- Fig. VII-6 :** Coefficients de partage de Pd entre le métal et les liquides silicatés DAF0 à différentes  $fO_2$  et  $fS_2$  et 1 atm.
- Fig. VII-7 :** Comparaison des coefficients de partage de Pt entre métal et silicates calculés pour les différents paramètres étudiés. (Les données sont extrapolées à IW-3).
- Fig. VII-8 :** Comparaison des coefficients de partage de Pd entre métal et silicates calculés pour les différents paramètres étudiés. (Les données sont extrapolées à IW-3).
- Fig. VII-9 :** Comparaison entre les coefficients de partage des EGP entre métal-sulfures-oxydes et silicates.
- Fig. VII-10 :** Comparaison des coefficients de partage des EGP entre métal et silicates disponibles dans la littérature et ceux obtenus dans cette étude. (Les données sont extrapolées à 3500K).
- Fig. VII-11 :** Scénario de collision entre la Terre primitive et une météorite de la taille de Mars (Melosh 1993 et Minarik 1996).
- Fig. VII-12 :** Scénario de collisions répétitives entre la Terre primitive et de petites météorites

## Liste des tableaux

- Tableau II-1 :** Teneurs en EGP des chondrites (ppb) publiées dans la littérature  
**Tableau II-2 :** Composition du manteau  
**Tableau II-3 :** Compilation des données existantes sur les abondances des EGP dans les roches terrestres (D'après Schmidt et al. 1997)  
**Tableau II-4 :** Teneurs de quelques éléments chalcophiles et composition des sulfures du manteau. Pour le manteau, teneurs en ppb sauf pour Ni, Cu et S (ppm). Pour les sulfures, teneurs en ppm sauf pour Cu, Fe, Ni, et S (wt%) (Mathez et al. 1996).

\*\*\*\*\*

- Tableau III-1 :** Composition des bains silicatés étudiés  
**Tableau III-2 :** Composition des mélanges de gaz CO-CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> utilisés, valeurs de fO<sub>2</sub> et fS<sub>2</sub> calculées à partir de ces compositions, valeurs de fO<sub>2</sub> mesurées par la sonde zircone et valeurs de fS<sub>2</sub> corrigées en tenant compte du processus de dépôt de soufre dans le four.  
**Tableau III-3 :** Abondances, interférences et choix des isotopes de Pt et de Pd  
**Tableau III-4 :** Tableau comparatif des teneurs de Pt et de Pd obtenues par ICP-MS (attaque sans et avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et INAA.  
**Tableau III-5 :** Reproductibilité des analyses de Pt par ICP-MS.

\*\*\*\*\*

- Tableau IV-1 :** Résultats expérimentaux de Pt pour le système DAF0 à 1350°C, 1 atm.  
**Tableau IV-2 :** Résultats expérimentaux de Pd dans le système DAF0 à 1350°C, 1 atm.  
**Tableau IV-3 :** Composition des verres silicatés après trempe-Expériences de solubilité de Pt et Pd dans les liquides DAF0 à 1350°C, 1 atm.  
**Tableau IV-4 :** Résultats expérimentaux de Pt et de Pd dans le système DAF0 à 1300 et 1430°C, 1 atm.  
**Tableau IV-5 :** Composition des verres silicatés après trempe-Expériences de solubilité de Pt et Pd dans les liquides DAF0 à 1300 et 1430°C, 1 atm.  
**Tableau IV-6 :** Composition des verres silicatés et fils "métal" après trempe-Expériences de présaturation du fil Pt en fer dans les liquides DAF10 pour logfO<sub>2</sub> = -7.5, 1350°C, à 1 atm.  
**Tableau IV-7 :** Composition des verres silicatés et fils "métal" après trempe-Expériences de présaturation du fil Pt en fer dans les liquides DAF10 pour logfO<sub>2</sub> = -4.5, 1350°C, à 1 atm.  
**Tableau IV-8 :** Composition des verres silicatés et fils "métal" après trempe-Expériences de présaturation du fil Pd en fer dans les liquides DAF5 pour logfO<sub>2</sub> = -7.5, 1350°C, à 1 atm.  
**Tableau IV-9 :** Composition des verres silicatés et fils "métal" après trempe-Expériences de présaturation du fil Pd en fer dans les liquides DAF5 pour logfO<sub>2</sub> = -4.5, 1350°C, à 1 atm.

- Tableau IV-10 :** Composition des verres silicatés et fils "métal" après trempe-Expériences "test" de présaturation du fil Pt en fer dans les liquides DAF5 selon deux protocoles de présaturation du fil, pour  $\log f_{O_2} = -5.8$ , 1350°C, à 1 atm.
- Tableau IV-11 :** Récapitulatif de tous les tests réalisés pour les expériences de présaturation en fer du fil métal "source".
- Tableau IV-12 :** Résultats expérimentaux de Pt et Pd dans les liquides silicatés DAF5 (FeO = 5.02 % poids) à 1350°C et 1 atm.
- Tableau IV-13 :** Résultats expérimentaux de Pt et Pd dans les liquides silicatés DAF10 (FeO = 9.74 % poids) à 1350°C et 1 atm.
- Tableau IV-14 :** Composition des verres silicatés et fils "métal" après trempe-Expériences de solubilité de Pt dans les liquides DAF5 à 1350°C, 1 atm.
- Tableau IV-15 :** Composition des verres silicatés et fils "métal" après trempe-Expériences de solubilité de Pt dans les liquides DAF10 à 1350°C, 1 atm.
- Tableau IV-16 :** Composition des verres silicatés et fils "métal" après trempe-Expériences de solubilité de Pd dans les liquides DAF5 à 1350°C, 1 atm.
- Tableau IV-17 :** Composition des verres silicatés et fils "métal" après trempe-Expériences de solubilité de Pd dans les liquides DAF10 à 1350°C, 1 atm.
- Tableau IV-18 :** Récapitulatif des expériences réalisées pour les mesures de solubilité de Pt et de Pd sous  $f_{O_2}$  et  $f_{S_2}$  contrôlées.
- Tableau IV-19 :** Résultats expérimentaux de Pt pour le système DAF0 à 1350°C, 1 atm.
- Tableau IV-20 :** Résultats expérimentaux de Pt et Pd dans le système DAF0 à 1350°C, 1 atm.
- Tableau IV-21 :** Composition des verres silicatés après trempe-Expériences de solubilité de Pt et Pd dans les liquides DAF0 à 1350°C, 1 atm.
- Tableau IV-22 :** Résultats expérimentaux de Pt dans les liquides silicatés DAF5 à 1350°C et 1 atm.
- Tableau IV-23 :** Résultats expérimentaux de Pt et Pd dans les liquides silicatés DAF5 à 1350°C et 1 atm.
- Tableau IV-24 :** Composition des verres silicatés et fils "métal" après trempe-Expériences de solubilité de Pt dans les liquides DAF5 à 1350°C, 1 atm.
- Tableau IV-25 :** Composition des verres silicatés et fils "métal" après trempe-Expériences de solubilité de Pd dans les liquides DAF5 à 1350°C, 1 atm.
- Tableau IV-26 :** Mesures de solubilité de Pt et Pd dans le système DAF0 à 1350°C et 3000 et 8000bar.

\*\*\*\*\*

- Tableau V-1 :** Résultats des ajustements des mesures de solubilités de Pd à 1 atm.
- Tableau V-2 :** Résultats des ajustements des mesures de solubilités de Pt à 1 atm.
- Tableau V-3 :** Résultats des ajustements des mesures de solubilités de Pt et Pd à 1 atm. Les ajustements sont réalisés selon l'équation V-17.
- Tableau V-4 :** Compilation des espèces oxydées stables des EGP (Augé 1995).
- Tableau V-5 :** Résultats des ajustements des mesures de solubilités de Pd à 1 atm.
- Tableau V-6 :** Résultats des ajustements des mesures de solubilités de Pt à 1 atm.
- Tableau V-7 :** Composition des alliages, activités correspondantes et concentrations en Pd mesurées dans les liquides silicatés DAF5 et DAF10 à 1350°C, 1 atm.
- Tableau V-8 :** Résultats des ajustements des mesures de solubilités de Pd dans DAF5 et DAF10 à 1350°C, 1 atm. Les ajustements concernent les concentrations en Pd calculées sur la base d'activités en Pd constante dans l'alliage.
- Tableau V-9 :** Composition des alliages, activités correspondantes et concentrations en Pt mesurées dans les liquides silicatés DAF5 et DAF10 à 1350°C, 1 atm.
- Tableau V-10 :** Résultats des ajustements des mesures de solubilités de Pt à 1 atm.

**Tableau V-11 :** Composition des alliages, activités correspondantes et concentrations en Pt et Pd mesurées dans les liquide silicatés DAF0 à l'équilibre avec l'alliage PtPd à 1350°C, 1 atm.

**Tableau V-12 :** Composition des alliages, activités correspondantes et concentrations en Pt mesurées dans les liquide silicatés DAF5 à 1350°C, 1 atm.

**Tableau V-13 :** Composition des alliages, activités correspondantes et concentrations en Pd mesurées dans les liquide silicatés DAF5 à 1350°C, 1 atm.

**Tableau V-14 :** Variations de la stoechiométrie du complexe dissout de Pt en fonction de la fS2 et de la teneur en fer.

**Tableau V-15 :** Variations de la stoechiométrie du complexe dissout de Pd en fonction de la fS2 et de la teneur en fer.

\*\*\*\*\*

**Tableau VI-1 :** Conditions de fO2 et T estimées pour différents liquides basaltiques naturels représentatifs de produits de fusion mantellique et leurs teneurs en Pt et Pd.

\*\*\*\*\*

**Tableau VII-1 :** Résultats du calcul des coefficients de partage métal-silicate.

## Résumé

L'étude expérimentale a démontré (1) l'influence importante de certains paramètres ( $fO_2$ , composition de l'alliage métallique,  $fS_2$ ) sur la solubilité des EGP dans les liquides basaltiques et (2) le rôle sensiblement moins important d'autres paramètres (T, composition du liquide silicaté). A 1 atm,  $1300 < T < 1430^\circ\text{C}$  et pour les compositions DAF0, la solubilité des EGP augmente avec la  $fO_2$  et T. Les EGP sont dissous dans le bain silicaté sous forme d'espèces oxydées et métalliques. Le calcul de spéciation montre la présence de trois (Pd) et deux (Pt) espèces dissoutes dont les proportions varient avec la  $fO_2$  (I et II). La dépendance positive de la solubilité des EGP avec la température impliquerait une préférence pour les espèces EGP oxydées. L'introduction du fer dans le système silicaté (DAF5 et DAF10) n'influe pas sur la tendance générale de solubilité des EGP avec la  $fO_2$ . Cependant, Pt et Pd sont dissous sous forme oxydée (2+). En présence de soufre, les solubilités des EGP montrent une inversion de la tendance avec une augmentation des concentrations de Pd et Pt (1) vers les conditions réductrices et (2) avec l'introduction du fer (III).

Le traitement thermodynamique des résultats et leur comparaison avec les concentrations en EGP mesurées ou estimées dans un certain nombre de liquides naturels montre que : (1) en absence de soufre et pour des compositions de métal pur (Pt et/ou Pd), les concentrations prédites sont très supérieures à celles des liquides naturels. La prise en compte d'alliages d'activité en EGP  $< 1$  réduit les écarts entre les valeurs de Pt et Pd du modèle et des liquides naturels. (2) En présence de soufre, et malgré l'absence de données précises sur la  $fS_2$  des systèmes naturels, la comparaison est encourageante.

Enfin, les résultats du calcul des coefficients de partage de Pt et Pd et leur comparaison avec ceux estimés à partir des abondances des EGP dans le manteau montre que les teneurs observées ne sont pas le résultat d'un équilibre chimique entre le coeur et le manteau. La présence de soufre pourrait régler le problème du "surplus" des EGP et constitue une bonne hypothèse de travail.

## Abstract

The experimental study showed (1) the important effects of  $fO_2$ , metallic alloy composition and  $fS_2$  on the solubility of PGE in the silicate liquids and (2) a little important part of T and composition. At 1 atm,  $1300 < T < 1430^\circ\text{C}$  and for DAF0 compositions, PGE solubility increase with  $fO_2$  and T. The PGE are dissolved in silicate liquids as oxidised and metallic species. The speciation reveals the presence of three Pd and two Pt species with the proportions depend of  $fO_2$  (I et II). Positive dependence of the solubility of PGE with T suggest the presence of oxidised species. The introduction of iron in the system (DAF5 and DAF10) has no effect on the general tendency of the solubility with  $fO_2$ . However, Pt and Pd are dissolved as 2+. In the presence of sulphur, the solubility of PGE showed an inversion of the tendency with an increase of concentrations (1) at reduced conditions and (2) with addition of iron (III).

The thermodynamic treatment of results and their comparison with PGE concentrations measured and estimated from natural liquids showed (1) in the absence of sulphur and for pure metals (Pt and/or Pd), predicted concentrations from our model are too high. With an alloy activity  $< 1$ , the difference between Pt and Pd values calculated from the model and theirs from natural systems has been reduced. (2) In the presence of sulphur, and in the absence of enough data on natural system's  $fS_2$ , the comparison is promising.

Finally, Pt and Pd partition coefficients calculated and the comparison with their estimated from PGE abundance's in the mantle showed that the contents observed are not the result of an equilibrium between core and mantle. The presence of sulphur tend to resolve the PGE overabundance in the mantle and constitute a good work hypothesis.

