Etude gitologique du nord des massifs du Pelvoux et des Grandes Rousses : application de la spectrométrie de masse à étincelles à la géochimie des éléments traces des paragénèses à molybdenite

Michel Voisset

▶ **To cite this version:**

Michel Voisset. Etude gitologique du nord des massifs du Pelvoux et des Grandes Rousses : application de la spectrométrie de masse à étincelles à la géochimie des éléments traces des paragénèses à molybdenite. Géochimie. Universite Scientifique et Medicale de Grenoble, 1975. Français. NNT : . tel-00603755

HAL Id: tel-00603755
https://theses.hal.science/tel-00603755

Submitted on 27 Jun 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.

GÉOLOGIE GRENOBLE UJF
D 050 031148 9

VOISSET (M.)
Ex. n° 1

DOCTORAT DE 3e CYCLE

N° ORDRE

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE

GRENOBLE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE 3e CYCLE

SPECIALITE : GEOLOGIE APPLIQUEE

PAR

Michel VOISSET

ETUDE GITOLOGIQUE DU NORD DES MASSIFS DU PELVOUX ET DES GRANDES ROUSSES
APPLICATION DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE A ETINCELLES A LA GEOCHIMIE DES ELEMENTS TRACES DES PARAGENESES A MOLYBDENITE

Univ. J. Fourier
MAISON DES GEOSCIENCES
DOCUMENTATION
B.P. 53
F. 38041 GRENOBLE CEDEX
Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58
Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr

Soutenue le février 1975 devant la commission d'examen

MM	R.MICHEL	Professeur U.S.M.G.	PRESIDENT, RAPPORTEUR
	P.GIRAUD	Professeur U.S.M.G.	EXAMINATEUR
	H.DABROWSKI	Maître-Assistant U.S.M.G.	EXAMINATEUR, RAPPORTEUR
	A.CORNU	Chef du Service de Chimie Analytique, C.E.N. GRENOBLE	EXAMINATEUR, INVITE

FACULTÉ DES SCIENCES
LABORATOIRE
DE GÉOLOGIE
GRENOBLE

DOCTORAT DE 3e CYCLE

N° ORDRE

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE

GRENOBLE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE 3e CYCLE

SPECIALITE : GEOLOGIE APPLIQUEE

PAR

Michel VOISSET

ETUDE GITOLOGIQUE DU NORD DES MASSIFS DU PELVOUX ET DES GRANDES ROUSSES APPLICATION DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE A ETINCELLES A LA GEOCHIMIE DES ELEMENTS TRACES DES PARAGENESES A MOLYBDENITE

Soutenue le 1975 devant la commission d'examen

MM	R.MICHEL	Professeur U.S.M.G.	PRESIDENT, RAPPORTEUR
	P.GIRAUD	Professeur U.S.M.G.	EXAMINATEUR
	H.DABROWSKI	Maitre-Assistant U.S.M.G.	EXAMINATEUR, RAPPORTEUR
	A.CORNU	Chef du Service de Chimie Analytique, C.E.N. GRENOBLE	EXAMINATEUR, INVITE

100 99019

TABLE DES MATIERES

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
MAISON DES GEOSCIENCES
DOCUMENTATION
B.P. 53
F. 38041 GRENOBLE CEDEX
Tél. 04 76 63 54 27 - Fax. 04 76 51 40 58
Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr
22 AOUT 2003

page

Avant-propos
Introduction 1

Première partie

METHODES D'ANALYSES

Chapitre I - Le spectrographe de masse à étincelles.... 2
1 - L'appareillage 2
11 - La source d'ions 2
12 - L'optique 2
121 - Le prisme électrique 2
122 - Le prisme magnétique 2
123 - L'optique de Mattauch-Herzog 3
2 - L'analyse qualitative 8
3 - Détermination des teneurs en ppm atomiques avec le célidomètre à intensité vraie 13
4 - Problème des coefficients de sensibilité 14
5 - Construction des profils de répartition des lanthanides 16
51 - Introduction 16
52 - Méthode 16
53 - Choix d'un lantanide comme élément de référence 16
54 - Modes de représentation graphique..... 19
541 - Représentation directe 19
542 - Normalisation à l'Ytterbium 19
543 - Méthode de CORYELL 19
544 - Méthode de VLASSOV 19
545 - Normalisation aux chondrites 21
6 - Conclusion 23

Chapitre II - L'analyseur ionique..... 24
1 - Introduction 24
2 - Principe de l'appareil 24
3 - Etude des images ioniques 26

31 - Généralités 26
32 - Principe d'utilisation retenu..... 26
33 - Conditionnement des échantillons 26
34 - Analyse qualitative 26
35 - Problèmes résolus grâce à l'analyseur ionique... 29
4 - Conclusion..... 30

Deuxième partie

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Châpitre 1 - Géochimie du Molybdène 31
1 - Généralités 31
2 - Propriétés physico-chimiques 31
3 - Le minerai de Molybdène : la molybdènite 31
31 - Introduction 31
32 - Composition chimique 33
33 - Système cristallin 33
34 - Origines 33
4 - Le sélèniure de Molybdène : la drysdallite..... 34

Chapitre II - Géochimie du Rhénium 35
1 - Généralités 35
2 - Propriétés physico-chimiques 35
3 - Les minéraux concentreurs de Rhénium 36
31 - Un minéral à Rhénium : la dzherzkazganite 36
32 - Sulfure et séléniure de Rhénium 37
33 - Minéraux contenant du Rhénium 37

Chapitre III - Géochimie du Rhénium dans les gîtes à Molybdène..... 38
1 - Introduction 38
2 - Gîtes pegmatitiques 39
3 - Gîtes pneumatolytiques 39
31 - Les greisens à molybdènite et wolframite 39
32 - La paragenèse à molybdènite et quartz 40
33 - La paragenèse à molybdènite, quartz, silicate... 40
331 - Paragenèse à molybdénite, quartz, microcline enrichie en Cuivre 40
332 - Paragenèse à molybdénite, quartz, séricite muscovite sans microcline 41
333 - Gîtes pauvres en molybdénite et Cuivre 41

4 - Les gîtes pyrométasomatiques 42
41 - Scheelite - molybdénite 42
42 - Chalcopyrite - molybdènite 42
5 - Porphyry-copper à Cuivre-Molybdène 43
6 - Gîtes téléthermaux liés aux fluides volcaniques ... 44
7 - La distribution du Rhénium dans les cristaux de molybdènite 44
8 - Conclusion 45
Chapitre IV - Géochimie du Sélénium 47
1 - Généralités 47
2 - Minéraux contenant du Sélénium 47
Chapitre V - Les Lanthanides 49
1 - Généralités 49
11 - Configuration électronique 49
12 - Autres propriétés 49
121 - Valences 49
122 - Rayons ioniques 49
123 - Electronégativité 49
2 - Géochimie des Lanthanides 50
21 - Introduction 50
22 - Les roches ignées 50
23 - Les Lanthanides pendant le processus pegmatitique et pneumatolytique 51
24 - Les Lanthanides pendant le processus pyrométasomatique 51
25 - Les Lanthanides et l'hydrothermalisme 51
Troisième partie
DESCRIPTION DES INDICES
Chapitre I - Le massif des Grandes Rousses 52
I - Introduction 52
II - Description des indices 57
1 - Vaujany 57
11 - Quartier Saint-Louis 57
12 - Quartier Saint-Florentin 57
13 - Quartier des Jasses 57

2 - Filon du lac de la Fare 57
3 - Groupe du Lac Blanc 59
4 - La Cochette 63
5 - Les Demoiselles 65
6 - L'Herpie 66
7 - La Cabane de Chalvet 68
8 - Le Rif Brillant 68
9 - Le filon de Brandes 68
110 - Les indices du Grand Lac 69

III - Conclusions 70

Chapitre II - Situation et description des indices à molybdènite du Pelvoux 72

1 - La Meige 74
2 - La Combe Laurichard 74
3 - Le Glacier de l'Homme 75
4 - Les Clochettes 75
6 - Le Glacier de Bonne Pierre 76
8 - Clos L'Oureou 77
9 - Ravin de la Ruine 77
10 - Temple - Ecrins 77
11 - Tête du Rouget 79
12 - La Combe du Pontet 79
13 - Le Pontet 80
14 - Appietto 80
15 - Etalon N.B.S. 80
20 - Molybdènite de la Climax 80
22 - Molybdènite de Chateau Lambert 80
23 - Molybdènite du Cameroun 80

Chapitre III - Les granites du Pelvoux (étude bibliographique). 81
1 - Introduction 81
2 - Caractères généraux 81
3 - Le granite de Pétarel 82

Quatrième partie

RESULTATS DES ANALYSES - INTERPRETATIONS

Chapitre I - Conditions opératoires en spectrométrie de masse à étincelles 85

1 - Introduction 85
2 - Les minerais 85
3 - Les roches 87
4 - Les échantillons de gangue 88

Chapitre II - Les molybdénites 89

1 - Les éléments de la quatrième période 92
2 - Les éléments chalcophiles 92
3 - U - Th 92
4 - Nb - Zr 94
5 - Re - Se - Te 94
6 - Les Lanthanides 97
7 - Conclusions 111

Chapitre III - La Brannérite et l'Or de la Combe du Pontet. 115

Chapitre IV - Les quartz 117

Chapitre V - Les granites 118

1 - Introduction 118
2 - Liste des échantillons analysés 118-119
3 - Les éléments de la quatrième période 118
4 - Les éléments chalcophiles des granites 122
5 - Zr - Th - U - Nb 124
6 - Sn 124
7 - Sb - As 124
8 - Les Lanthanides 124

Chapitre VI - Essai de synthèse des observations 136

Cinquième partie ;CONCLUSIONS 138

BIBLIOGRAPHIE

PLANCHES

PLANCHE		PAGE
1	- Optique du MS7.....	3
2	- Enregistrement d'un spectre de molybdénite.....	7
3	- Spectres de la molybdénite de la Tête du Rouget.....	9
4	- Célidomètre à intensités vraies.....	11
5	- Courbe de calibrage.....	I2
6	- Isotopes des lanthanides.....	I5
7	- Profil de répartition des lanthanides.....	I7
8	- Profil de répartition des lanthanides (type VLASSOV)...	I8
9	- Profil de répartition des lanthanides normalisé aux chondrites.....	20
I0a	- Schéma de principe de l'analyseur ionique.....	23
I0b	- Analyseur ionique - spectre de masses.....	25
II	- Répartition de Mo et de Al dans la molybdénite de la Meige.....	27
I2	- Répartition de Fe et de Y dans la molybdénite d'Appietto	28
I3	- Carte du massif des Grandes Rousses - géologie et position des indices.....	53
I4	- Localisation des indices de Vaujany - La Fare - La Cochette.....	54
I5	- Concession de La Fare - Quartier des Jasses.....	55
I6	- Concession de La Fare - Quartier Saint Florentin.....	56
I7	- Photos du filon de La Fare.....	58
I8	- Photos du groupe du lac Blanc.....	60
I9	- Carte de situation du groupe du lac Blanc de la Cabane de Chalvet du Rif Brillant.....	6I
20	- Photos de la Cochette.....	62
2I	- Photos du filon de Brandes.....	64
22	- Carte de situation des Demoiselles du Grand Lac.....	67
23	- Carte géologique et position des échantillons analysés du Pelvoux.....	72

24 - Plan de l'indice de la Combe du Pontet..... 78

PROFILS DE REPARTITION DES LANTHANIDES DANS LES PARAGENESES A MOLYBDENITE

25 - Combe Laurichard 2 ..... I00
26 - Glacier de l'Homme 3 ..... I0I
27 - Col des Clochettes 4 ..... I02
28 - Ravin de la Ruine 9 ..... I03
29 - Temple - Ecrins I0 ..... I04
30 - Tête du Rouget II I05
3I - Comparaison des profils de la Brannérite de la Combe du Pontet et de la Biotite du granite du Rochail..... I06
32 - Combe du Pontet I2 ..... I07
33 - Appietto I4 ..... I08
34 - Vosges 22 ..... I09
35 - Cameroun 23 ..... II00

3 PROFILS DE REPARTITION DES LANTHANIDES DANS LES MINERAUX FERROMAGNESIENS DES GRANITES

36 - Combeynot chlorite 25 ..... I26
37 - La Meige chlorite 27 ..... I27
38 - La Meige biotite 28 ..... I28
39 - Pétarel biotite 52 ..... I29
40 - Rochail biotite 58 ..... I30
4I - Rochail chlorite 58 ..... I3I
42 - Glacier de l'Homme 60 ..... I32

TABLEAUX

TABLEAU		PAGE
1	- Exemple partiel d'analyse qualitative dans le cas d'un spectre de molybdénite.....	5-6
2	- Constantes physiques de Mo,Re,S,Se,Te.....	32
3	- Configurations electroniques de Mo,Re,S,Se,Te.....	32
4	- Eléments de la quatrième période dans les molybdénites...	90
5	- Eléments chalcophiles dans les molybdénites.....	91
6	- U - Th - Zr - Nb dans les molybdénites.....	93
7	- Re - Se - Te dans les molybdénites.....	95
8	- Estimation du fractionnement des lanthanides dans les indices à molybdénites.....	95
9	- Résultats numériques des analyses de molybdénites.....	113-114
10	- Résultats numériques des analyses de quartz, brannérite, Or, bornite.....	116
11	- Eléments de la quatrième période dans les minéraux des granites.....	120
12	- Eléments chalcophiles dans les minéraux des granites.....	121
13	- U - Th - Y - Zr - Nb - des lanthanides dans les minéraux des granites.....	123
14	- Résultats numériques des analyses des minéraux de granites	135

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé dans le service de Chimie Analytique de GRENOBLE dirigé par Monsieur CORNU.

J'exprime ma profonde et respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur MICHEL pour avoir accepté de présider le jury d'examen.

Monsieur le Professeur GIRAUD, Directeur de l'Institut de Géologie Alpine, auprès de qui j'ai toujours trouvé un accueil bienveillant et une aide efficace, je lui en suis profondément reconnaissant.

J'exprime à Monsieur DABROWSKI ma profonde reconnaissance et mes plus vifs remerciements pour ses conseils précieux, ses encouragements.

Je remercie vivement Monsieur CORNU, Chef du service de Chimie Analytique de GRENOBLE, qui m'a permi d'effectuer ce travail dans son Laboratoire, et m'a constamment encouragé et fait profiter de son expérience.

Que Monsieur BOURGUILLOT, Chef de la Section d'Etudes et d'Analyses Physico-Chimiques, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude : il m'a toujours accordé une aide efficace qui m'a été précieuse dans mon travail.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Madame ANDREANI, Ingénieur au C. E. N. G., qui m'a initié à la spectroscopie de masse et a permis l'aboutissement de ce travail grâce aux fructueuses discussions que nous avons eues constamment.

Que Madame MERCADIER, Messieurs BLANCHARD, MERMOUD trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'ambiance amicale qu'ils ont su apporter, outre leur aide très compétente, à la réalisation de ce travail.

INTRODUCTION

Sous la direction de M. DABROWSKI, une suite d'étude sur les minéralisations des Massifs externes des Alpes a été entreprise. Les indices minéralisés des Grandes Rousses et du Nord Pelvoux, que nous présentons dans la troisième partie, sont une suite logique à cette étude globale.
Nous nous appuyons sur des études géologiques classiques : Giraud (1952), Le Fort (1971), Pêcher-Barbieri (1970)...

Pour des raisons de méthode analytique, nous n'avons pu entreprendre l'étude géochimique des minéralisations des Grandes Rousses.
Les paragénèses à molybdénite du Nord Pelvoux font l'objet d'une étude gîtologique et géochimique à l'aide d'un moyen d'investigation puissant : le spectrographe de masse à étincelles, que nous présentons brièvement dans la première partie. L'analyseur ionique - microscope ionique - fournit des images de la localisation des éléments, complète certaines observations faites au spectrographe de masse à étincelles. Ces moyens techniques sont mis à notre disposition dans le cadre d'une étude concertée financée par la D.G.R.S.T.

L'étude de certains éléments traces dans les molybdénites, tels le Rhénium et le Sélénium, font l'objet d'études détaillées.
Dans la deuxième partie nous exposons une synthèse de la bibliographie. Les points de vue sont souvent contradictoires ; nous pouvons malgré tout considérer que le Re n'est pas un indicateur de température pour la mise en place du minerai comme le suppose Pétrulian (1963).

.../..

La bibliographie ne fait pas état de la présence de lanthanides dans les molybdénites ; le spectrographe de masse à étincelles nous permet cependant de les mettre en évidence, du fait de la faible limite de détection possible par cette méthode.

L'étude systématique de ces lanthanides présentées dans la quatrième partie permet de déterminer l'origine des molybdénites. En complément certains éléments tels Bi ou Ni peuvent servir de repère géochimique.

PREMIERE PARTIE

METHODES D'ANALYSES

CHAPITRE I : LE SPECTROGRAPHE DE MASSE A ETINCELLES

1/ L'appareillage : Le spectromètre de masse à étincelles

L'appareil d'analyse qui sert de base à cette étude a été décrit précédemment comme moyen d'étude en géochimie fine par R. LE SUAVÉ (1974).

Classiquement un spectromètre de masse comprend :

- une source d'ions
- un analyseur
- un détecteur

L'ensemble de l'appareil est placé sous vide secondaire de l'ordre de 10^{-8} Torr par un système de pompe à diffusion d'huile et un piégeage cryogénique.

11/ La source d'ions à étincelles permet d'ioniser toutes les impuretés contenues dans un échantillon. Une tension ajustable haute fréquence est appliquée entre deux électrodes fabriquées à partir du matériau à analyser. Pour éviter la soudure des électrodes la tension haute fréquence est appliquée par trains d'impulsions chacun durant de 10^{-5} à 10^{-3} seconde.

Les ions positifs produits sont ensuite accélérés par une tension continue de 24 KV à travers un système de fentes ; la dernière constitue la fente objet de l'analyseur.

12/ L'optique se compose d'un prisme électrique et d'un prisme magnétique.

121/ Le prisme électrique a la forme d'un condensateur cylindrique. Pour un ion de charge e et de masse m entrant à la vitesse v_o sur la trajectoire moyenne du condensateur, on a l'équation d'équilibre sur la trajectoire :

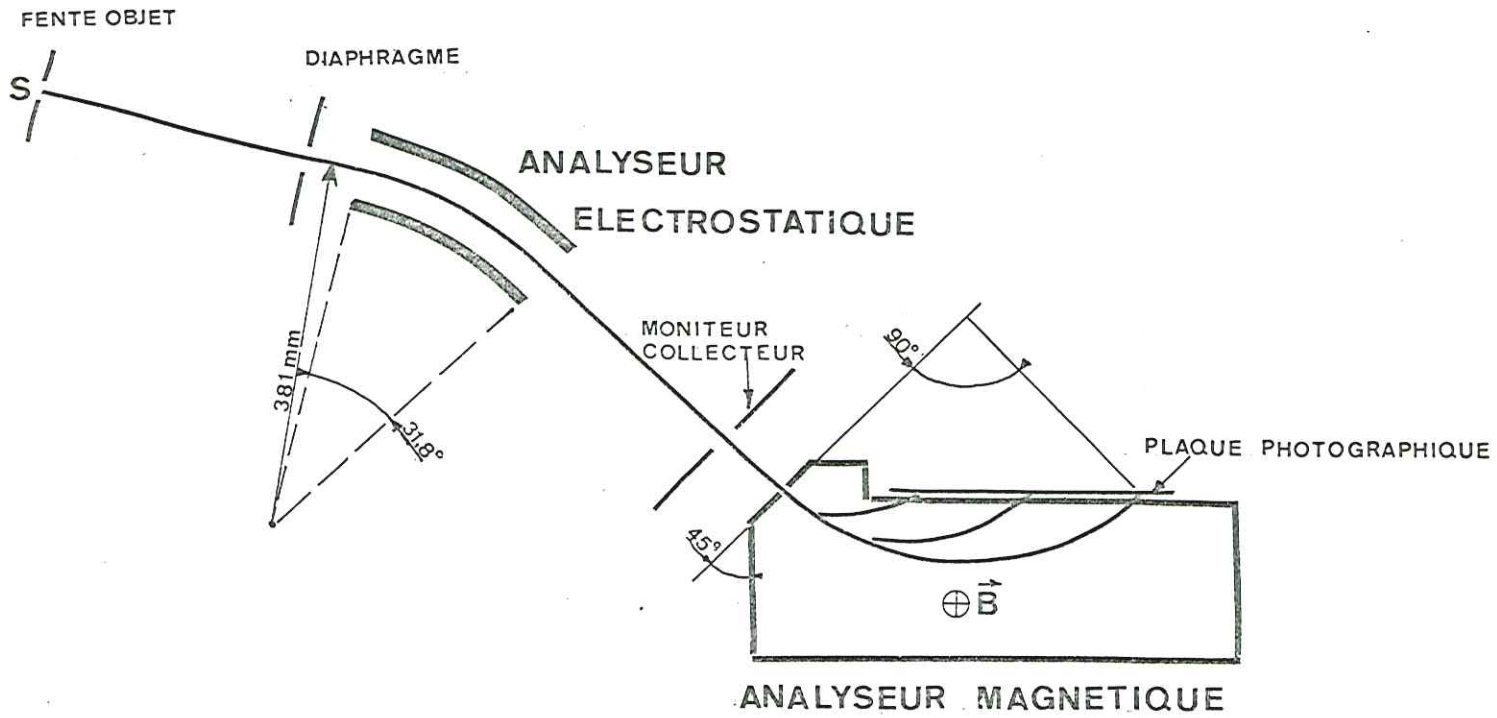
$$\frac{1}{2} m v_o^2 = eV$$

V = tension d'accélération

122/ Le prisme magnétique est constitué d'un champ magnétique d'induction B homogène.

Des ions de masse m, de charge e et de vitesse v_o qui pénètrent dans l'analyseur magnétique perpendiculairement à sa place d'entrée décrivent une trajectoire circulaire centrée sur cette face dont le rayon :

$$r_m = \frac{m v_o}{e \cdot B}$$



OPTIQUE du MS_7

123/ L'optique de MATTAUCH-HERZOG constituée d'un analyseur électrostatique d'angle 31,8° et d'un analyseur magnétique de 90° en sens inverse, réalise la double focalisation au premier ordre en vitesse et direction sur un plan image. Le collecteur photographique situé dans ce plan permet d'enregistrer simultanément tout le spectre.

- le rayon de courbure d'une trajectoire dans le champ magnétique sachant que :

$$\frac{m\ v_o}{r\ e} = e\ \frac{V_e}{d} \quad \text{et} \quad r_m = \frac{m\ v}{e\ B}$$

est :

$$r_m = \frac{1}{B}\ \sqrt{\frac{r_c\ V_c}{d}} \cdot \sqrt{\frac{m}{e}}$$

ou :

$$r_m = \frac{102}{B}\ \sqrt{\frac{r_c\ V_c}{d}} \cdot \sqrt{\frac{m}{n}}$$

ou m en kg = M. 1,67 10^{-27}

e en Cl = n. 1,6 10^{-19}

B en gauss

V_c en V

- sur la plaque placée à 45° par rapport au faisceau incident, on obtient une distance L à partir du bout de la plaque telle que :

$$L = \sqrt{2}\ r_m$$

$$L = k' \sqrt{\frac{m}{n}} \quad \text{avec } k' = \frac{102\sqrt{2}}{2} \sqrt{\frac{r_c\ V_c}{d}}$$

- le rapport des masses extrêmes enregistrées sur la plaque photographique ne dépend que des rayons de courbure des trajectoires atteignant les deux extrémités de la plaque.

On a en effet :

$$\frac{m_{max}}{m_{min}} = \left(\frac{r_{max}}{r_{min}}\right)^2$$

EXEMPLE PARTIEL D'ANALYSE QUALITATIVE

DANS LE CAS D'UN SPECTRE DE MOLYBDENITE

Tableau 1

masse	ions			Observations		
25	Mo^{4+}	Mg^{+}	$C_2H_1^{+}$			
25,33	Se^{3+}			Confirme la présence du Sélénium		
25,50	V^{2+}					
25,66	Se^{3+}					
26	Mg^{+}			Seul isotope libre du magnésium		
26,6	Se^{3+}					
27	Al			Elément à assez forte teneur libre d'interférence		
50	Mo^{2+}	$C_4H_2^{+}$		Les ions Mo^{2+} étant abondants la largeur des raies ne permet pas d'obtenir de doublet -impossibilité de doser le Ti des isotopes. Sont recouverts par ceux du Mo^{2+}.		
51	V^{+}	$C_4H_3^{+}$		Présence confirmée ci-dessus, on constate que son niveau est compatible avec le taux de V^{2+}.		
51,5	Pb^{4+}					
51,75	Pb^{4+}					
52	Cr^{+}	Pb^{4+}	$C_4H_4^{+}$	Dans ce cas la présence de Cr est confirmée malgré l'absence d'ions à 2 charges.		
53	Cr^{+}		$C_4H_5^{+}$	En cas d'absence d'un triplet à la masse 52 et de raie à la masse 53, il faut avoir recours à une détermination de masse		
59	Co^{+}	^{32}S	$^{27}Al^{+}$	$C_4H_{11}^{+}$	L'association S Al^{+} n'est pas toujours présente ou elle est négligeable devant l'abondance de Co^{+}, si la résolution est insuffisante. On le vérifie grâce aux ions Co^{2+}.	
60	Ni^{+}	^{32}S	2 Si^{+}	C_5	$C_4H_2^{+}$	Par contre l'association S Si est constante si la résolution est insuffisante on ne peut pas doser le Ni. Résolution nécessaire R = 3 400.

suite tableau n° 1

masse	ions			Observations
74	Se^+	$Nd^{2+} + Sm^{2+}$		Dans le cas du Se on constate la présence de tous les isotopes dans des rapports convenables, D'autre part, sa présence est vérifiée grâce aux ions à 2 charges et surtout aux ions à 3 charges.
74,5		Sm^{2+}		
75	Ao^+	$Sm^{2+} + Nd^{2+}$		
75,5		Eu^{2+}		
76	Se^+	$Sm^{2+} + Gd^{2+}$		
76,5		Eu^{2+}		La présence d'une interférence du type K_2^+ ou Ca^+ est certaine mais à un niveau faible car le rapport isotopique de $_{80}Se^+$ et $_{82}Se^+$ est conservé pour toutes les expositions photométrables.
77	Se^+	$Sm^2 + Gd^{2+}$		
77,5		Gd^{2+}		
78	Se^+	K^+	Gd^{2+}	
78,5		Gd^{2+}		
79		Gd^{2+}		Les doublets aux masses entières marquent la présence des terres rares mais seuls les isotopes impairs sont intéressants parce que libres de toutes intérférences d'éléments tiers (associations et autres terres rares). Seul le Cérium ($_{140}Ce$) fait exception à la règle.
79,5		Tb^{2+}		
80	Se^+	$2\ Ca^+$	Dy^{E+}	
80,5		Dy^{2+}		
81		Dy^{2+}		
81,5		Dy^{2+}		
82	Se^+	K_2^+	Dy^{2+}	

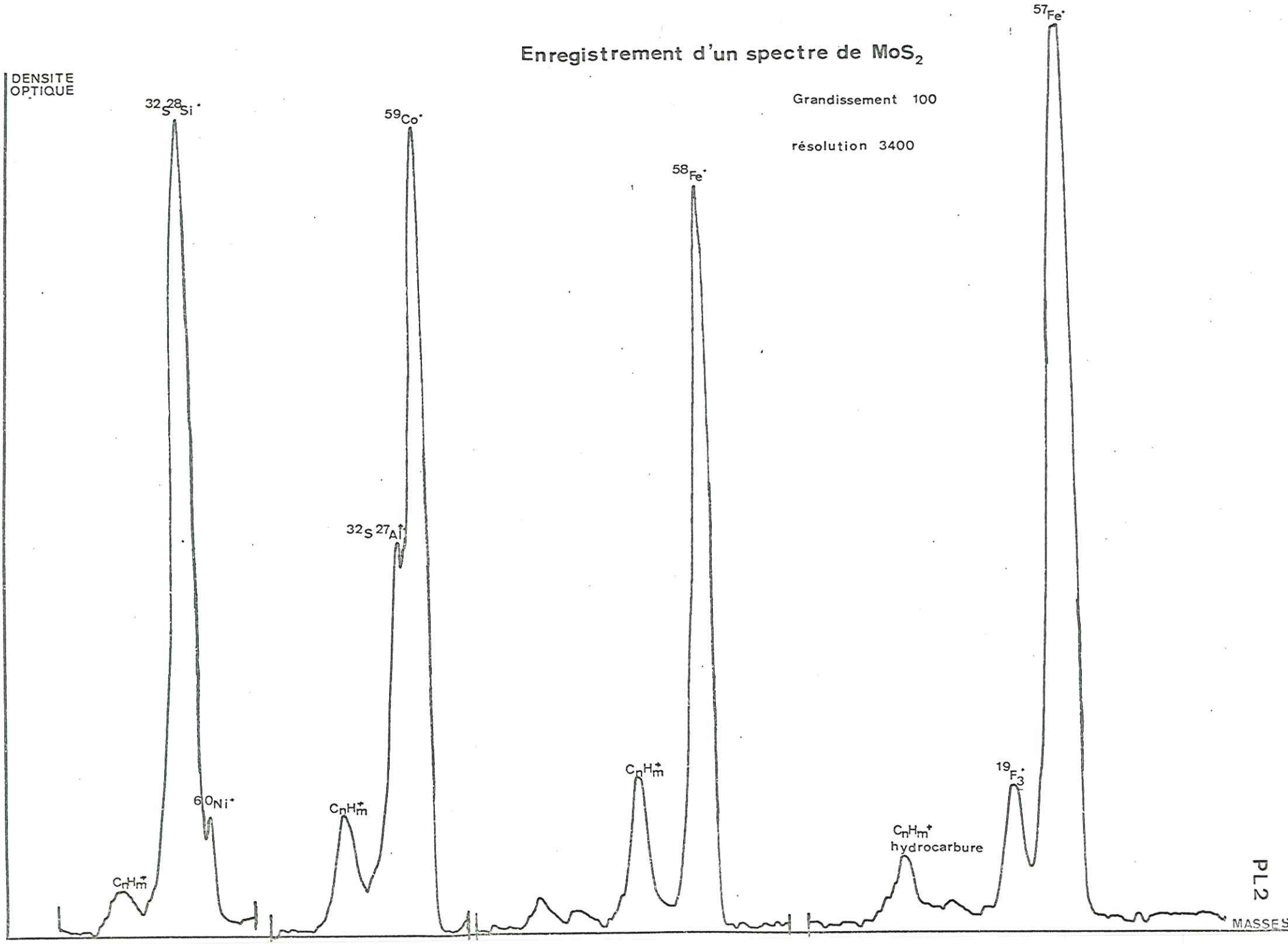
Autres cas : le Tellure : tous ces isotopes sont recouverts par les ions de l'association MoS^+; il n'est photométrable que sur la raie $_{125}Te^{2+}$.

19	F^+	$_{57}Fe^{3+}$	$_{95}Mo^{5+}$	Le fluor est recouvert par les ions polychargés du Fer et du Molybdène.

Enregistrement d'un spectre de MoS_2

Grandissement 100

résolution 3400



Pl 2

Pour le M S 7, le rapport des rayons est égal à 6. L Le domaine enregistré va de 7 à 250.

Le détecteur photo est une plaque sensible aux ions permettant d'intégrer les courants d'ions aléatoires émis par la source. Une partie constante du faisceau d'ions est collectée et intégrée entre l'analyseur électrostatique et le champ magnétique pour la mesure des exposition (en nano-Coulomb = nCb). On enregistre 15 expositions d'intensités décroissantes de 100 à 10^{-4} nCb de façon à disposer de raies mesurables à toutes concentrations.

2/ L'analyse qualitative est une des phases les plus délicates de notre travail. C'est pourquoi nous allons l'exposer en détail.

Il s'agit d'appliquer des règles simples qui doivent être observées simultanément permettant la détermination de la présence d'un élément.

- la position des raies sur la plaque suit la loi :

$$\Delta L = k' \Delta \sqrt{\frac{m}{c}}$$

ΔL = écart géométrique entre deux masses

Un ion de charge e = 2 aura donc une masse apparente moitié de celle de l'ion d'un élément pour e = 1.

- l'observation d'une table des isotopes permet de constater que la différence existe entre la masse réelle d'un isotope et la masse unitaire théorique la plus proche ; ces écarts sont appelés défauts de masse.

Dans la pratique cela se traduit par la possibilité de séparer des ions de masses réelles proches.

masse approchée 52

$Cr^{+} \rightarrow 51,9405$

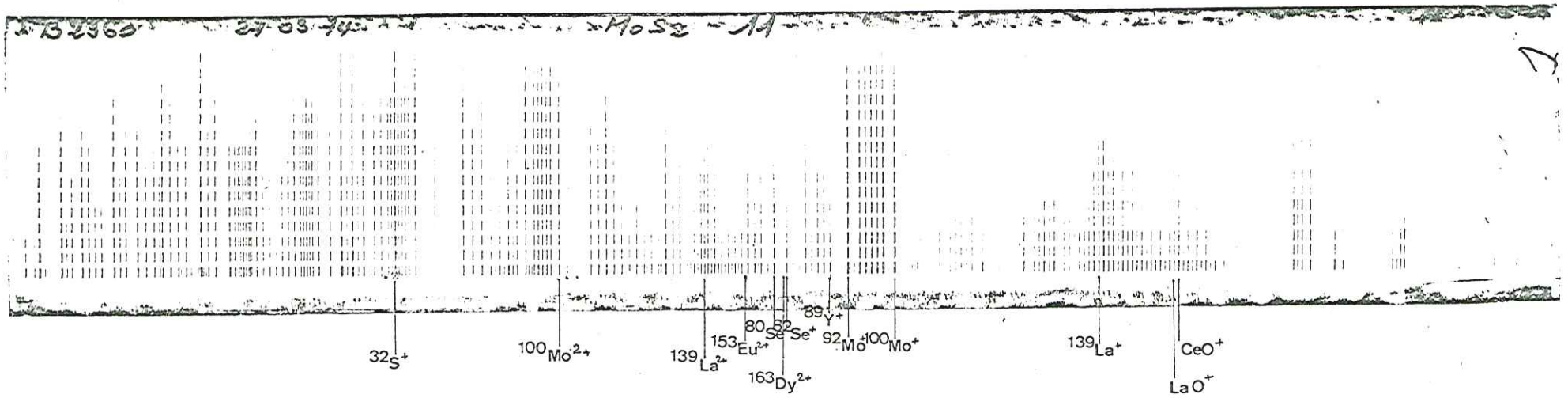
$Pb^{4+} \rightarrow 51,9941$

la résolution $R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{52}{460} \simeq 1100$

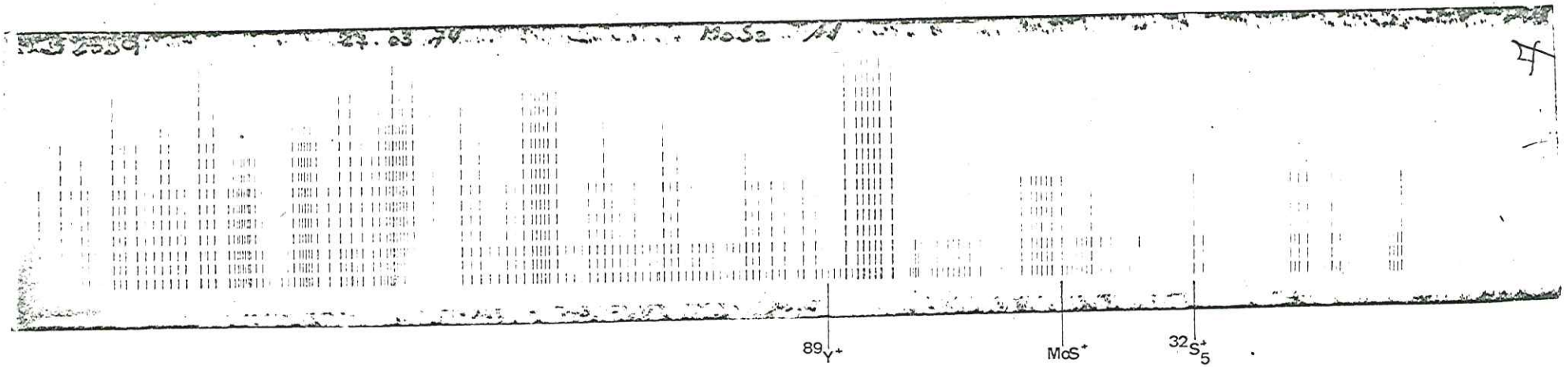
L'enregistrement de spectres avec une bonne résolution est un moyen de s'affranchir des risques d'interférences ou d'une erreur d'estimation de leur niveau.

MOLYBDENITE DE LA TETE DU ROUGET

spectre avec lanthanides



sans lanthanides



PL 3

- la source d'ions à étincelles produit des types d'ions bien connus qui sont :

  - les ions monoatomiques monochargés
  - les ions polychargés dont l'abondance est fonction de la classification périodique.
  - les ions polyatomiques qui sont sauf exception (semi-conducteurs) monochargés.
  - les ions d'association à une seule charge.
  - les ions transferts.

- l'abondance des isotopes stables est bien connue. Chaque élément a donc son propre motif isotopique que l'on visualise en comparant le noircissement des raies des isotopes d'un même élément.

- chaque spectre est composé de 15 expositions dont la décroissance est fixée par convention 100 - 30 - 10 - 3 etc.....nCb.

de l'ensemble de ces caractéristiques physiques découlent les règles régissant l'analyse qualitative qui sont :

  - la position de la raie
  - le respect du motif isotopique
  - la présence d'ions à 2 charges à un niveau "adéquat ".

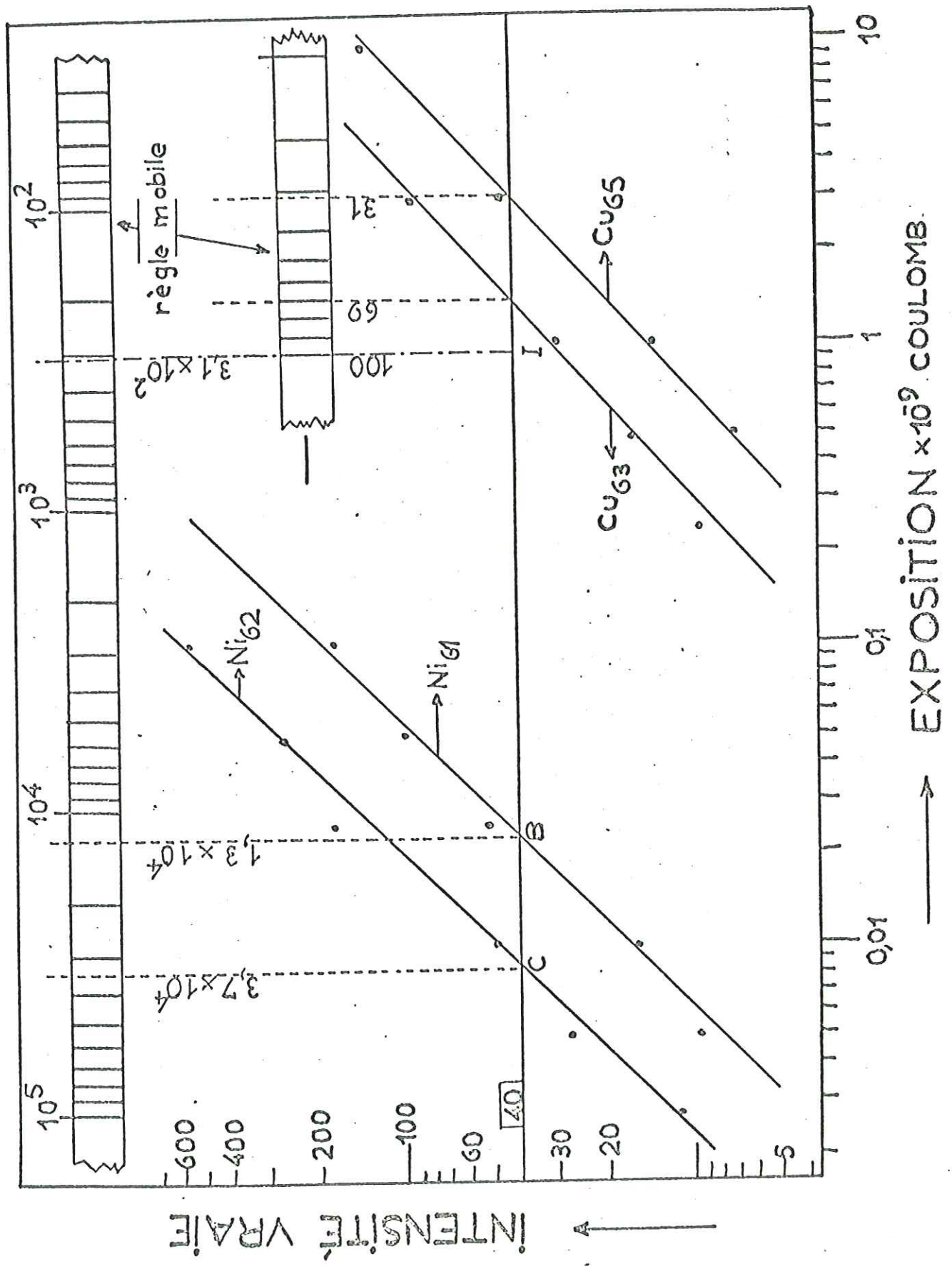
Le non respect de ces règles est dû à une interférence non résolue qui correspond à un des types d'ions produits par la source :

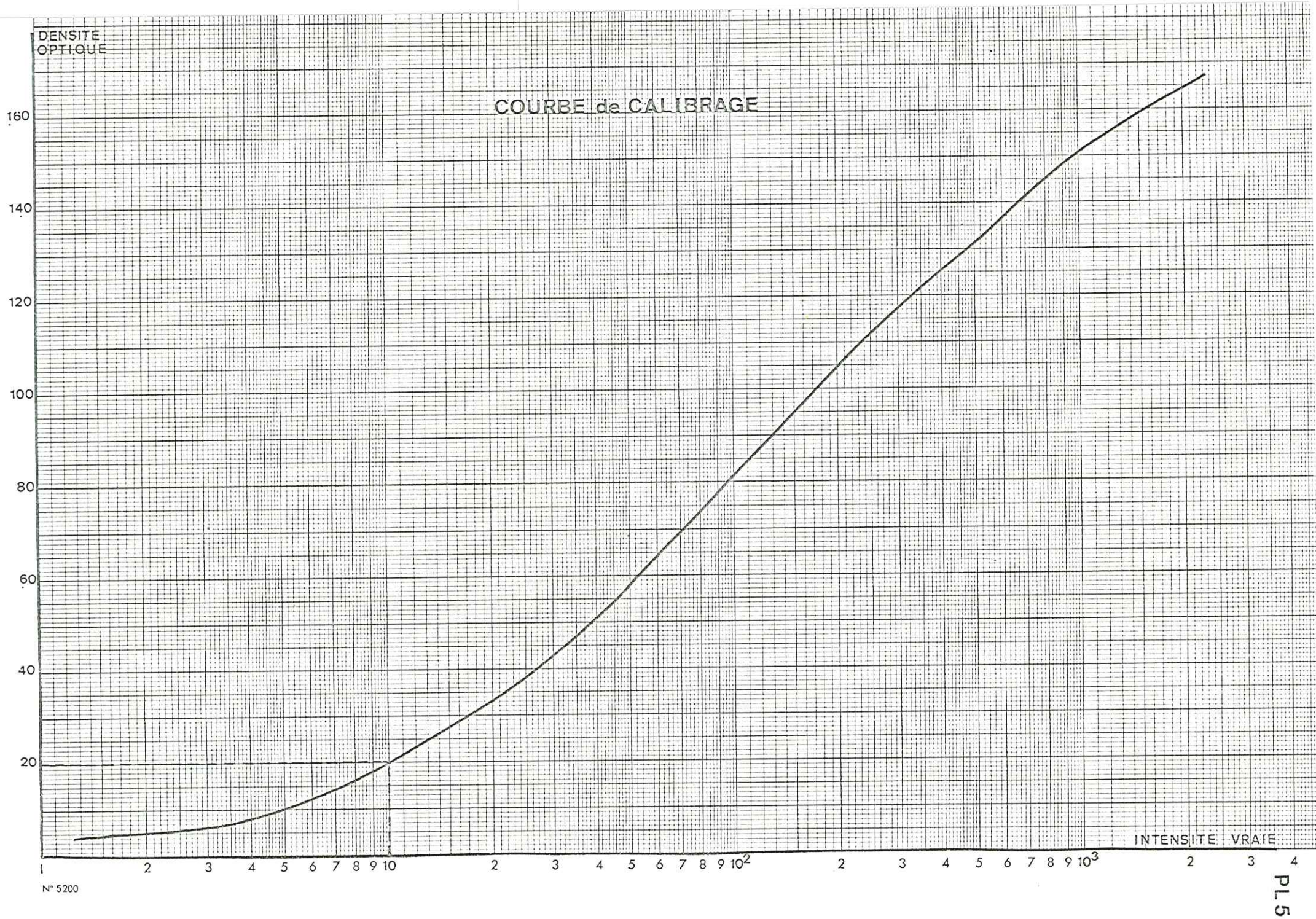
  - isotopes de même masse approchée

    exemple : Cr_{54} et Fe_{54} ou Nd_{148} et Sm_{148}
  - isotopes à n charges ; leur taux de formation par rapport aux ions monochargés doit être calculé pour chaque famille sur des isotopes libres de toute interférence.
  - association (ions complexes)dus aux éléments majeurs
  - la présence d'hydrocarbures C_nH_p étant toujours marquée par des doublets résolus.

Il s'agit de rechercher les associations les plus probables dues aux éléments de la matrice. Exemple : Mo, S, Si, O (en atome) et ces éléments associés à ceux en forte teneur (K, Ca, Fe.....).

Dans le cas des échantillons géologiques complexes, roches, minerais, les associations et les ions polyatomiques jouent un rôle assez faible mais non négligeable ; la comple-


INTENSITÉ VRAIE
EXPOSITION x10⁹ COULOMB
règle mobile
3,1 x10²
1,3 x10⁴
3,7 x10⁴
Ni G2
Ni G1
Cu G3
Cu G5
A
B
C
I
10⁵
10⁴
10³
10²
600
400
200
100
60
40
30
20
5
10
1
0,1
0,01


DENSITE OPTIQUE
COURBE de CALIBRAGE
160
140
120
100
80
60
40
20
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
10^2
10^3
INTENSITE VRAIE
N° 5200
PL 5

xité de l'échantillon due aux grands nombres d'éléments à forte teneur diminue leur apparition.

3/ Détermination des teneurs en ppm atomiques avec le Célidomètre à intensité vraie :

Après l'analyse qualitative de la plaque photographique, on procède au calcul des teneurs. L'émulsion photographique ne permet pas l'obtention d'un noircissement proportionnel aux charges déposées sur la plaque. Il s'agit de calibrer la plaque. Pour cela on mesure à l'aide d'un photomètre les densités optiques (D. O.) des raies non saturées.

On transforme à l'aide de la courbe de calibrage de la plaque, les densités optiques en intensités vraies (I. V.) qui sont des valeurs proportionnelles aux nombres d'ions responsables du norcissement de la raie photométrée. On porte ces I. V. en fonction des expositions mesurées sur un graphique logarithmique. L'I. V. étant proportionnelle au nombre d'ions elle est également proportionnelle à l'exposition ; on obtient donc un alignement à 45° avec les axes pour les différentes expositions photométrées d'un même isotope. On détermine la teneur des impuretés en ppm atomiques en comparant les expositions des impuretés à celles de la matrice qui donneraient une même intensité vraie. Ce niveau est fixé conventionnellement à 40 I. V. afin d'avoir un grand domaine d'utilisation du graphique. La formule de calcul des teneurs en ppm atomique de l'impureté est :

$$T = \frac{E_m \cdot A_m}{E_i \cdot A_i} \times 10^6$$

E_m = exposition de la matrice donnant 40 I. V.

E_i = exposition de l'impureté donnant 40 I. V.

A_m = abondance en % de l'isotope considéré de la matrice

A_i = abondance en % de l'isotope considéré de l'impureté

On utilise pour le dosage une réglette graduée en $\frac{1}{\text{Log}}$; on obtient directement les teneurs en ppm atm, d'après la formule ci-dessus. Pour cela on ramène à 100 % les isotopes de l'impureté sur la droite d'I. V. = 40. On fait de même pour la matrice, on obtient la teneur en ppm atomique en plaçant 10^6 de la réglette sur le point représentant 100 % de la matrice et en lisant en face du point représentant 100 % de l'impureté.

La méthode utilisée est donc comparative : on choisit un élément de l'échantillon et l'on décide de lui attribuer une teneur de 10^6 ppm atomique (c'est-à-dire 1 million d'atomes) ; le reste de la méthode est de comparer cette teneur arbitraire à celles des autres éléments en trace à doser, dans les faits à comparer les I. V. à celles de l'élément de référence.

Le résultat de l'analyse est donc relatif puisque les teneurs en nombre d'atome trouvées sont fonction du choix de l'élément de référence.

Pour arriver au résultat quantitatif habituel il faut :

- convertir les ppm atm en ppm poids
- déterminer la teneur de l'élément de référence
- appliquer les coefficients de sensibilité (voir paragraphe 4).
- calculer les teneurs en valeurs absolues.

Notre étude est une étude régionale qui tient compte de l'évolution des teneurs pour un même type d'échantillon. La méthode utilisée (les résultats bruts de l'analyse par spectrométrie de masse à étincelles) permet de comparer les teneurs en Re, Se de nos diverses molybdénites par exemple ou la forme de la répartition des lanthanides entre eux.

4/ Le problème des coefficients de sensibilités :

L'analyse par spectrométrie de masse à étincelles est semi quantitative. La connaissance du rendement d'ionisation ou coefficient de sensibilité de chaque élément

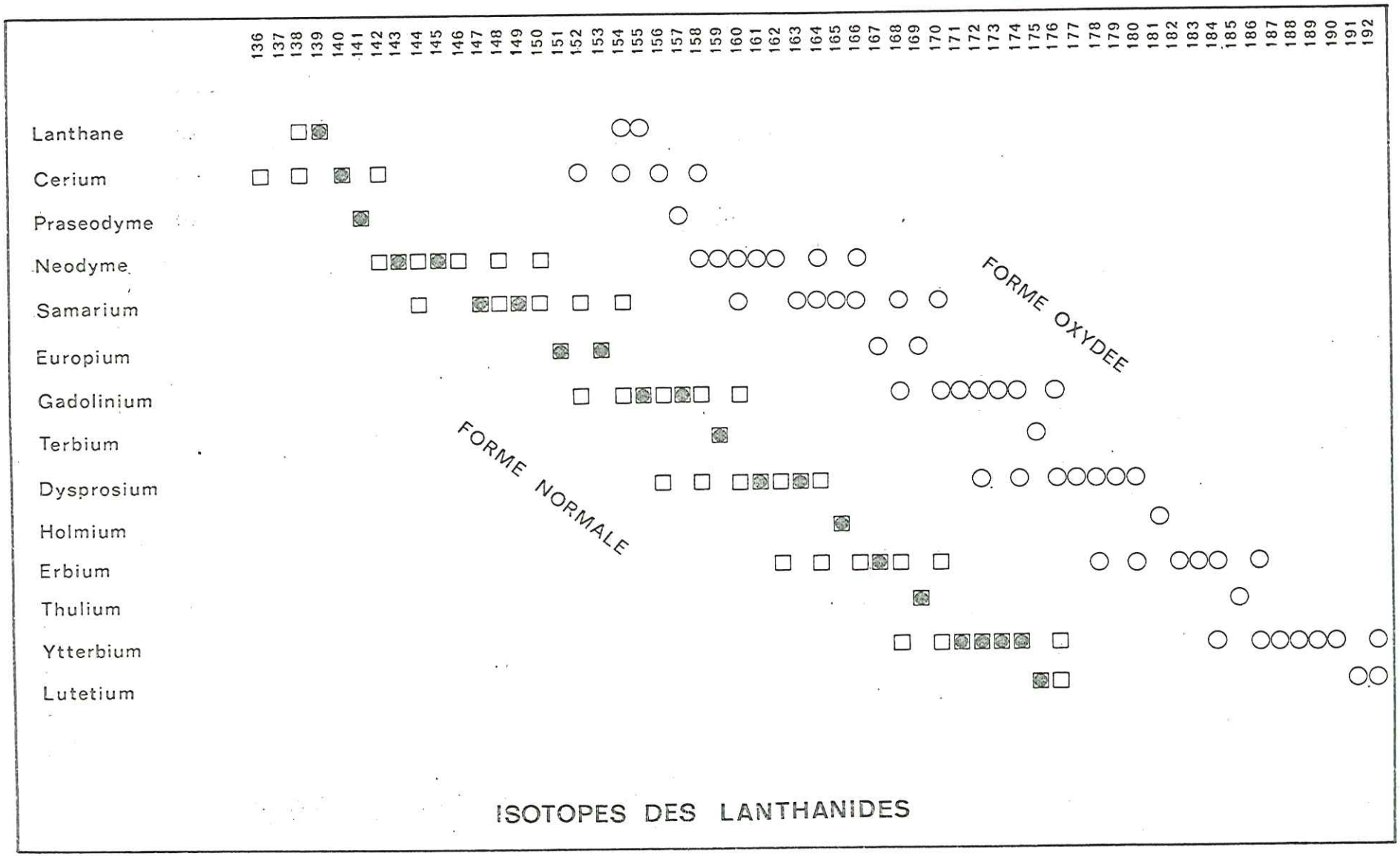
$$\frac{\text{teneur en S S M}}{\text{teneur dans l'échantillon}}$$

est nécessaire pour une analyse quantitative ainsi que la parfaite homogénéité de l'échantillon à l'échelle de l'analyse ; La quantité d'échantillon analysée étant inférieure à 1 mg.

Des auteurs ont travaillé sur ces problèmes ; chacun obtient dans son laboratoire ses propres coefficients. Leur connaissance nécessite la confection de matériaux étalons adaptés à la méthode d'analyse en ce qui concerne leur homogénéité. Dans le cas de nos minerais, le seul échantillon étalon est une molybdénite du N B S où seul le Rhénium et le Cuivre ont été dosés. Pour les granites, il existe des échantillons de référence de l'U. S. Géological Survey ; les résultats obtenus sont incohérents à cause de leur hétérogénéité à l'échelle de l'analyse ; d'autres laboratoires de spectrométrie de masse à étincelles arrivent à la même conclusion.

Malgré tout ces coefficients sont compris dans une fourchette de 1 à 10 pour les termes extrêmes (Alcalins, alcalino-terreux) ; la plupart des éléments ont des coefficients voisins de l'unité.

Pour ces raisons nous avons dû exploiter les résultats bruts.



ISOTOPES DES LANTHANIDES

PL6

La spectrométrie de masse à étincelles donne un ordre de grandeur de la teneur qui est très fiable. Les connaissances actuelles en géochimie ne nécessitent pas une grande précision -souvent illusoire- mais permettent de mettre en évidence les variations des teneurs des éléments et les corrélations possibles.

5/ Construction des profils de répartition des lanthanides :

51/ Introduction :

Le but de la méthode est d'obtenir des profils de répartition de ces éléments entre eux et de comparer leurs différences.

52/ Méthode :

Les lanthanides couvrent un domaine de masses compris entre 136 - $_{136}Ce$ et 176 - $_{176}Lu$ - et comprennent un grand nombre d'isotopes qui interfèrent entre eux (voir planche n° 6) parfois de façon négligeable.

Dans la source à étincelles les lanthanides forment facilement des ions du type $M\,O^+$. Dans la plupart des échantillons étudiés ce sont les lanthanides légers -cériques- qui prédominent. Les ions $M\,O^+$ et $Ba\,O^+$ - Ba de la famille des calco-alcalins a un comportement similaire dans ce cas- viennent se superposer aux ions de type M^+ en quantité telle qu'il n'est plus possible de déterminer la présence des éléments les plus lourds. Dans le cas d'un enrichissement en éléments lourds - yttriques- les ions MO^+ dus aux éléments légers sont négligeables et ceux dus aux éléments lourds se situent au delà de la masse 175.

Dans notre cas nous avons eu recours aux ions à 2 charges -de masse apparente m/2-. En effet, pour tous les lanthanides, sauf le Cérium, il existe un isotope impair dépourvu d'interférence interne au groupe ou provoquée par des éléments tiers. L'abondance isotopique permet une détection à un niveau satisfaisant.

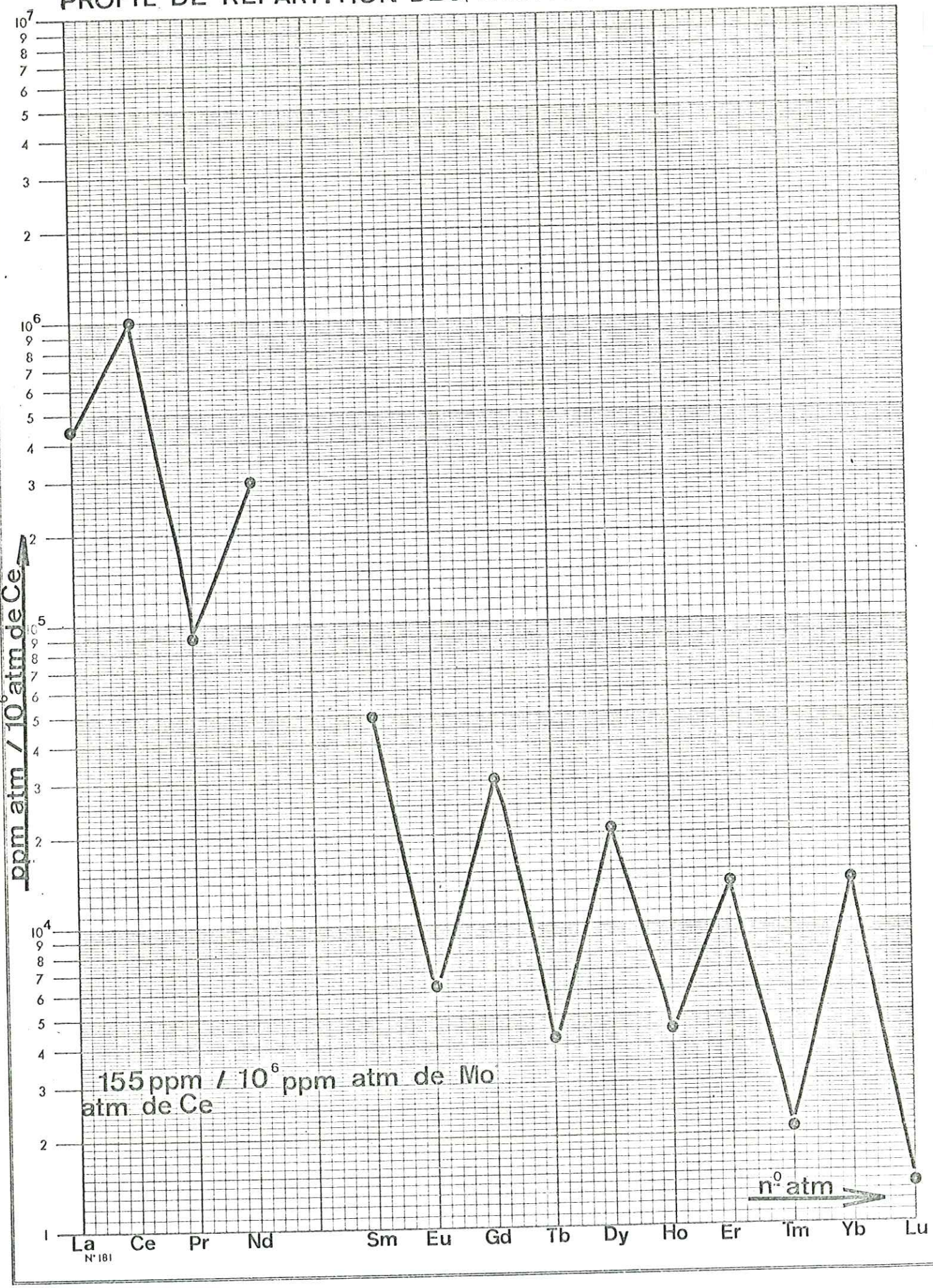
53/ Choix d'un lanthanide comme élément de référence :

Dans l'introduction nous avons exposé le but de l'opération ; il s'agit d'examiner la répartition des lanthanides entre eux.

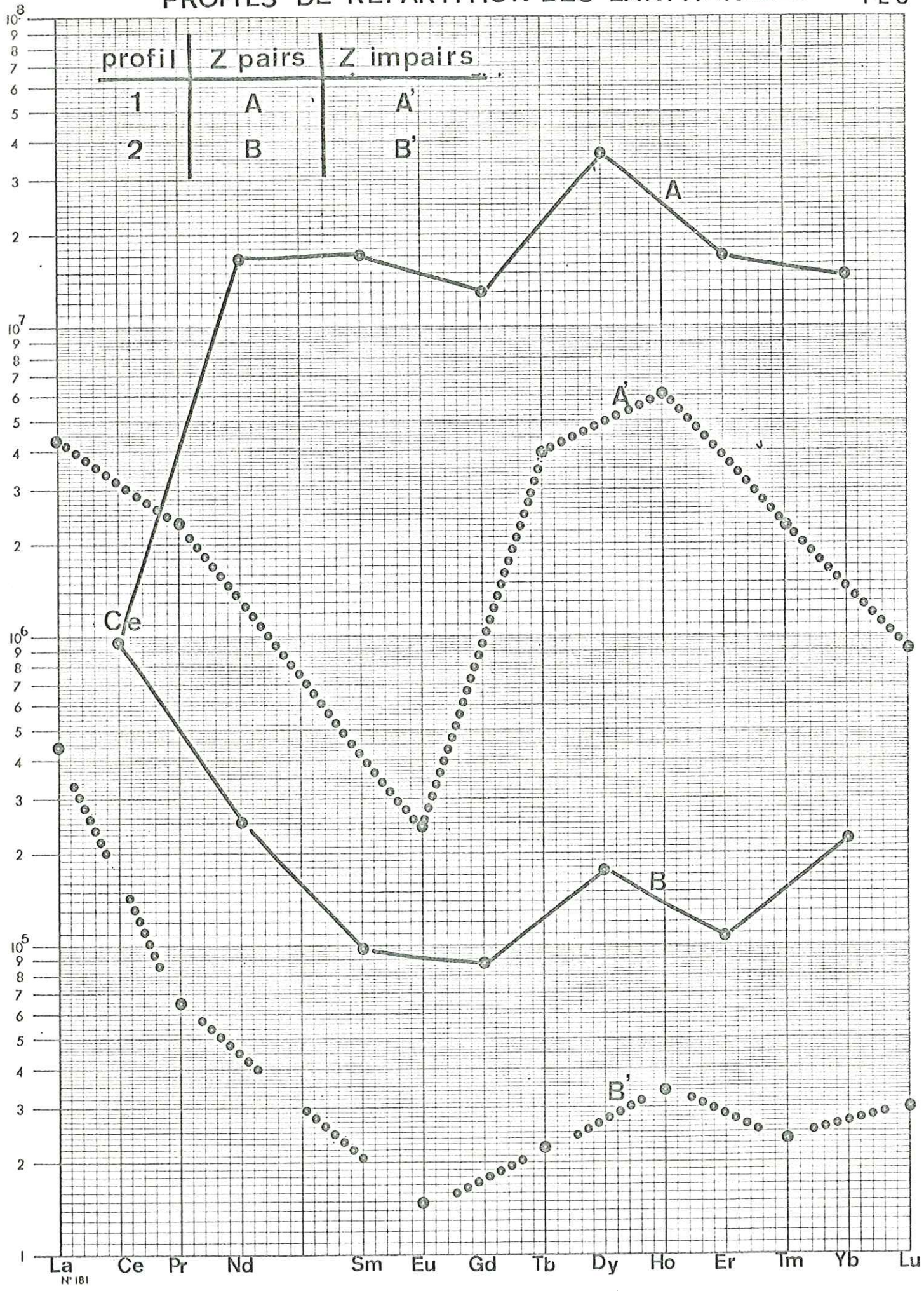
L'homogénéité des propriétés physico-chimiques de cette famille, son comportement géochimique montrent qu'il est judicieux de choisir parmi eux un élément de référence pour le calcul des teneurs.

Notre choix s'est porté sur le Néodyme et plus rarement sur le Samarium en raison de l'abondance de leurs isotopes impairs ; de l'ordre de 9 à 15 % ce qui nous permet de pouvoir les photométrer sur toutes les expositions du spectre et d'obtenir une précision plus grande dans le calcul des teneurs.

PROFIL DE REPARTITION DES LANTHANIDES



PROFILS DE REPARTITION DES LANTHANIDES



N° 181

Pour les lanthanides le nombre d'ions déposés sur la plaque pour une exposition n'est pas toujours dans un rapport convenable avec les autres expositions ; l'homogénéité du groupe fait que relativement entre eux les lanthanides sortent régulièrement. Le calcul des teneurs est effectué pour chaque exposition.

Cette méthode permet de vérifier la reproductibilité de la répartition dans un échantillon. Cela revient à construire autant de profils qu'il y a d'expositions photométrables. Les profils présentés dans la quatrième partie sont une moyenne point par point des teneurs.

54/ Mode de représentation graphique :

541/ La représentation la plus simple est celle représentée planche 9.

Les teneurs relatives portées en ordonnées, le numéro atomique en abscisse certains auteurs utilisent le rayon ionique, les deux représentations sont équivalentes ; la valeur du rayon ionique diminue avec le numéro atomique.

On constate l'effet en dents de scie de ces profils expliqué par la loi de ODDO-HARKINS -les éléments impairs sont moins abondants que les éléments pairs.

Pour éliminer cet effet plusieurs solutions sont adoptées par les auteurs.

542/ La normalisation à l'Ytterbium (Yb) :

On porte en ordonnée les rapports $\frac{L}{Yb}$

L = concentration en 1 élément des lanthanides.

Ce mode de représentation ne fait intervenir aucun élément de calcul extérieur à l'analyse mais n'est pas applicable à tous les profils à cause de leur faible teneur en Yb à la limite de détection.

543/ Méthode de CORYELL (1963) ne peut s'appliquer qu'aux associations de minéraux (roches, minerais, etc..), on porte en ordonnée les rapports :

$$\frac{L \text{ du minéral}}{L \text{ de la roche hôte}}$$

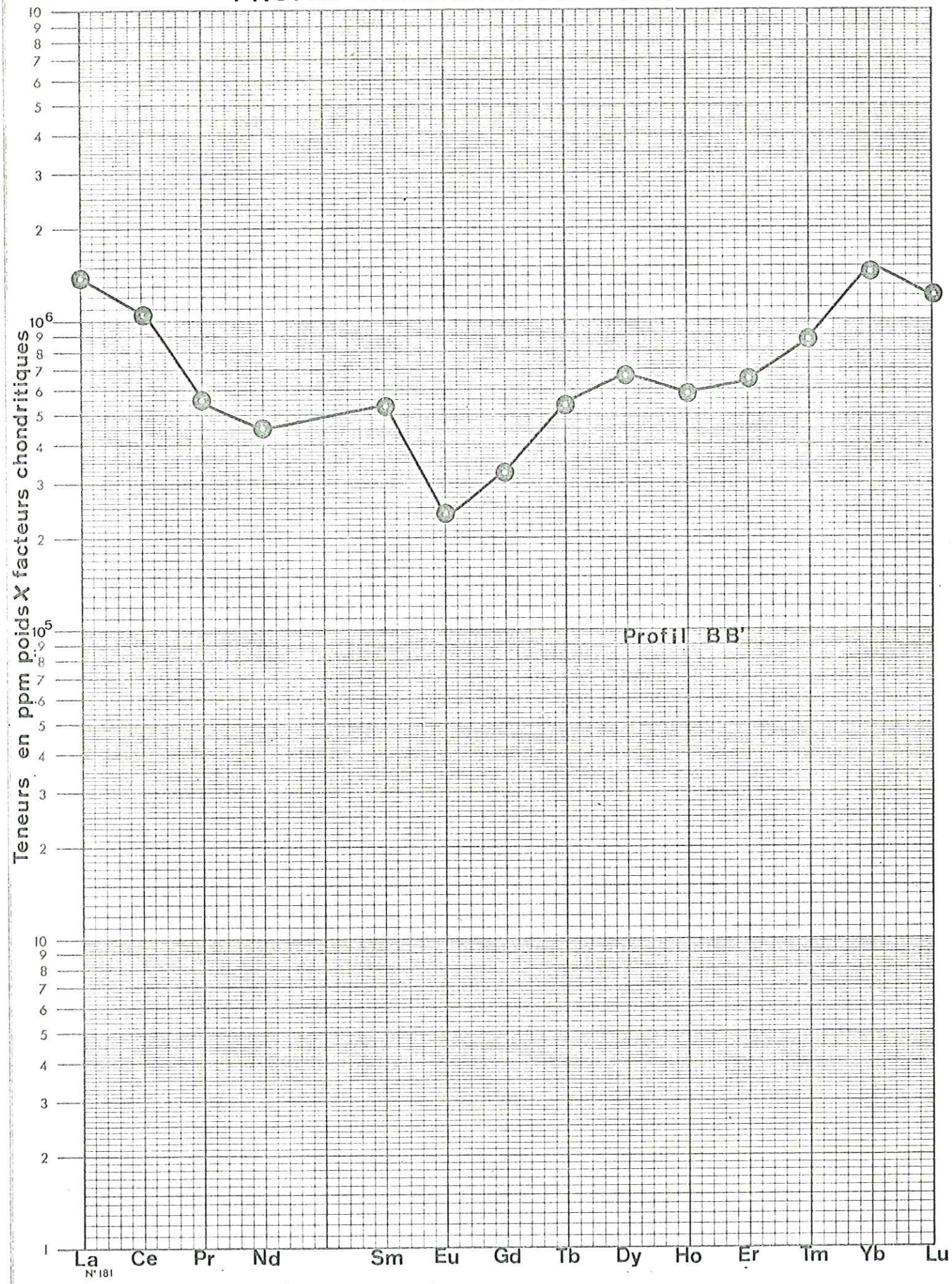
544/ Méthode de VLASSOV (1966) (voir planche n° 8)

On joint par des segments de droite -la fonction est discontinue- les lanthanides pairs entre eux et les impairs entre eux. On obtient ainsi deux profils qui sont semblables (profil BB') sauf dans le cas d'anomalie de répartition profil AA'.

Ce système alourdit la représentation graphique mais à l'avantage de n'introduire aucun facteur et rend compte directement de la répartition. Dans le cas du profil BB' on peut même envisager la suppression du profil B' par exemple.

PROFIL NORMALISE AUX CHONDRITES

PL 9



545/ Normalisation aux chondrites (planche n° 9)
Cette méthode utilisée et exposée par R. LE SUAVE (1974) efface aussi l'effet de dents de scie par le calcul des rapports :

$$\frac{1 \text{ dans l'échantillon}}{1 \text{ dans la moyenne des chondrites}}$$

Ce mode de représentation fréquemment utilisée par les auteurs anglo-saxons permet la comparaison de nos profils aux leurs. Il a donc été retenu par les responsables de l'étude pour homogénéiser les résultats.

Eléments	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
teneurs moyennes dans 20 chondrites en ppm poids	0,32	0,94	0,12	0,60	0,20	0,073	0,31
Eléments	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
teneurs moyennes dans 20 chondrites en ppm poids	0,050	0,31	0,073	0,21	0,033	0,14	0,031

La planche 9 donne un exemple de cette représentation, il s'agit du profil BB' présenté dans la planche 8.

6/ Conclusion :

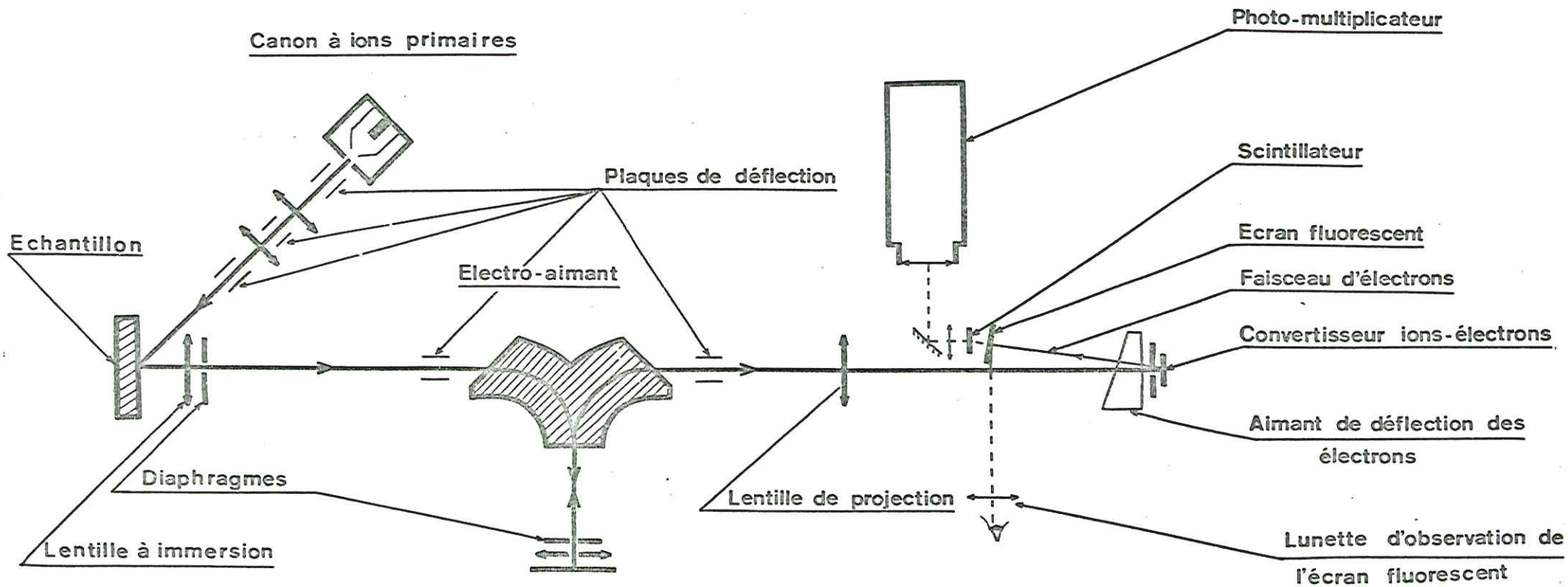
Le spectrographe de masse à étincelles est la seule méthode qui permette le dosage semi-quantitatif de tous les éléments quelles que soient leurs teneurs. Il n'est pas nécessaire de connaître les constituants majeurs ainsi que leurs teneurs approximatives. La limite de détection est sensiblement la même pour tous les éléments.

Son rendement est faible ; l'appareil lui-même peut analyser 2 à 3 échantillons par jour, l'exploitation des spectres peut nécessiter une journée par échantillon.

Sa vocation en géologie semble être une méthode de mise au point sur des séries en petits nombres. Pour le géo-

logue se pose le problème du choix judicieux des échantillons à analyser ; il n'est pas possible d'envisager un traitement de données par les méthodes statistiques dans le cadre d'une thèse de 3ème cycle comme cela est possible pour d'autres méthodes spécifiques, par exemple celles qui recherchent quelques éléments dans un type d'échantillons, comme la fluorescence X ou l'absorption atomique, ces méthodes ayant l'avantage d'avoir un grand débit.

Dans le chapitre suivant nous traitons du problème de la répartition des lanthanides, la spectrométrie de masse à étincelles est la seule méthode d'analyse qui permette la construction du profil de répartition de tous les lanthanides sans préparation chimique de l'échantillon.


Canon à ions primaires
Photo-multiplicateur
Plaques de déflection
Scintillateur
Echantillon
Ecran fluorescent
Electro-aimant
Faisceau d'électrons
Convertisseur ions-électrons
Aimant de déflection des électrons
Diaphragmes
Lentille de projection
Lentille à immersion
Lunette d'observation de l'écran fluorescent
Miroir électrostatique

PL10a

CHAPITRE II : L'ANALYSEUR IONIQUE

1/ Introduction :

L'analyseur ionique permet une étude in situ des minéraux et donne la possibilité de connaître des différents constituants ainsi que leur localisation qu'il s'agisse d'éléments majeurs ou de traces lorsque celles-ci ont des teneurs suffisantes.

L'application de cette méthode est particulièrement importante en géologie dans les domaines que ne peut explorer la microsonde électronique de Castaing :

- étude des éléments légers
- minéraux fins
- inclusions
- éléments de faibles concentrations
- possibilité de travailler en explorant la surface de l'échantillon et d'observer sur un écran fluorescent la distribution des éléments.

Cet appareil peut être défini comme un microscope ionique.

2/ Principe de l'appareil (voir planche 10a) :

L'échantillon placé dans une enceinte sous vide (10^{-6}, 10^{-7} Torr) est bombardé par un faisceau d'ions primaires Argon. Dans le cas d'échantillons isolants un système mis au point dans le laboratoire permet l'écoulement des charges grâce à un bombardement électronique.

Les particules émises peuvent être neutres ou ionisées Elles sont spécifiques de l'échantillon. Une tension continue de 4 500 V accélère les ions -au choix positifs ou négatifs-.

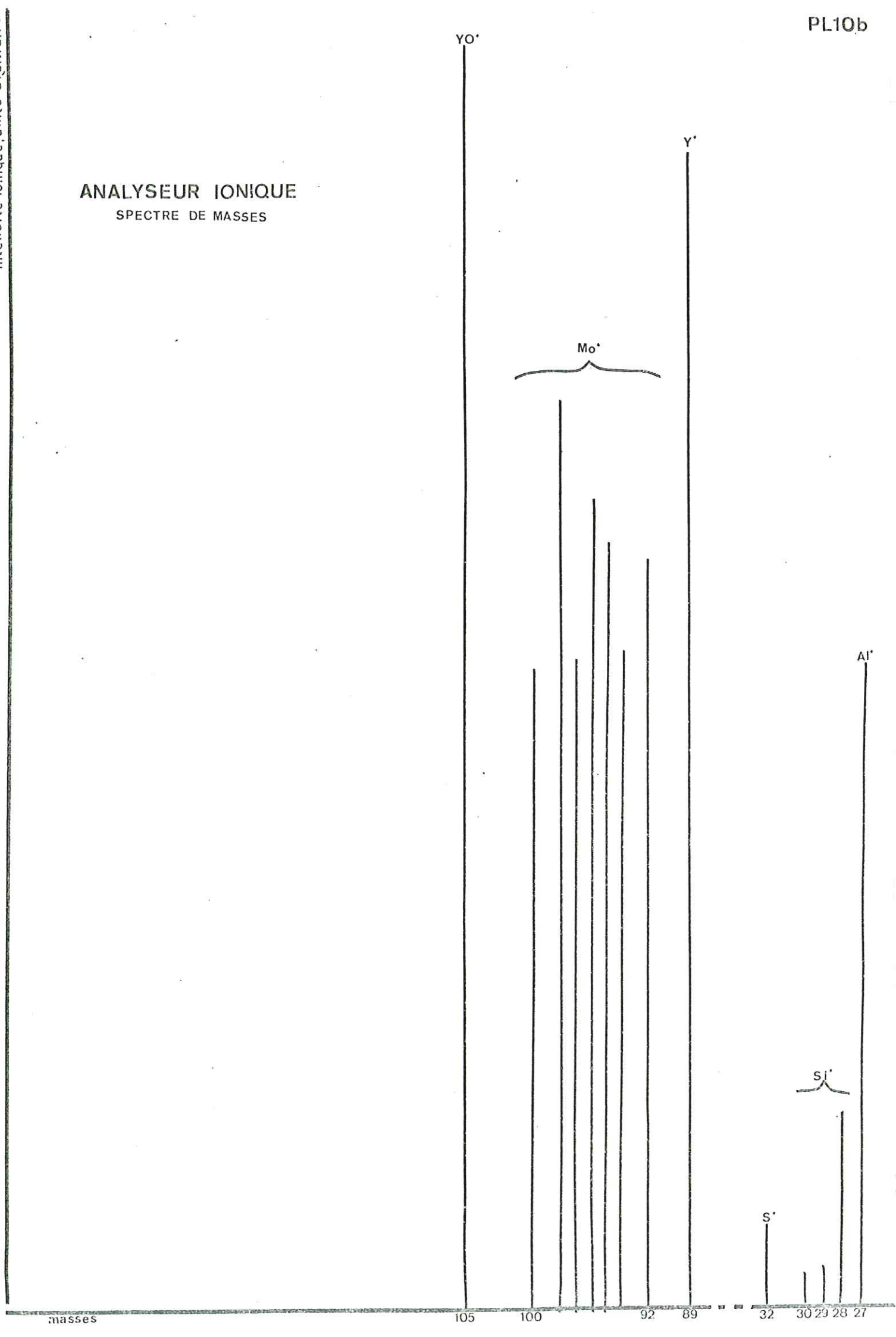
Une suite d'éléments d'optique ionique -lentille convergente, diaphragmes- focalisent le faisceau ionique. La première image virtuelle formée sur le miroir électrostatique comporte tous les ions collectés donc toutes les masses. Celles-ci sont sélectionnées au moyen d'un prisme magnétique. L'on peut ainsi isoler une masse donnée et obtenir l'mage ionique d'un élément sur une plage de 150 µm de diamètre.

Les ions viennent frapper un convertisseur ions-électrons qui transforme l'image ionique en une image électronique ; cette dernière peut être observée sur un écran fluorescent ou recueillie sur un film.

Un photomultiplicateur permet également la collection d'un spectre de toutes les masses de 1 à 260 avec une résolution de l'ordre de 300 -donc faible et source de beaucoup d'ennuis- grâce à la variation continue du champ magnétique ou de déterminer les variations de teneurs d'un élément dans un

ANALYSEUR IONIQUE

SPECTRE DE MASSES



échantillon -méthode surtout utilisée pour l'étude des composants en électronique-.

3/ Etude des images ioniques :

31/ Généralités :

Les ions émis par l'échantillon permettent d'obtenir une image respectant la localisation initiale des éléments dans le minéral.

Une image visible ne peut être obtenue sur un film que si une quantité suffisante d'électrons lui est envoyée. Le temps de pose est donc fonction du courant ionique émis par l'élément choisi ; il est laissé à l'appréciation de l'opérateur.

Par ailleurs, la teneur nécessaire pour l'obtention d'une image visible dépend aussi du rendement d'ionisation de l'élément par l'appareil. La planche 10b donne une idée de la différence qu'il peut exister entre élément, le plus petit isotope du molybdène $^{92}_{42}Mo$ par exemple a une abondance de 9 % environ ; l'isotope $^{32}_{16}S$ du soufre une abondance de 92 %. Les spectres présentés par ailleurs pour illustrer la spectrométrie de masse à étincelles montrent que pour cette dernière méthode les rendements d'ionisation appelé coefficients de sensibilité sont beaucoup moins dispersés.

32/ Principe d'utilisation retenu :

Dans le cadre de notre étude cette méthode a été utilisée comme un complément d'investigations. Les échantillons avaient été préalablement analysés au spectrographe de masse à étincelles ; nous connaissons ainsi la liste des éléments présents et leurs teneurs. Certains étaient suspectés hétérogènes dans l'échantillon. Pour nous, il s'agissait au départ de prouver la justesse de ces hypothèses mais aussi de comparer l'identité des localisations de certains éléments : Mo-Re, S-Se, par exemple.

33/ Conditionnement des échantillons :

La méthode employée est identique à la fabrication des sections polies en géologie ou en métallurgie, la résine étant remplacée par de l'alliage de WOOD (Sn, Cd, Pb,...).

34/ Analyse qualitative :

Comme dans la source d'ions à étincelles les ions secondaires produits par l'échantillon sont de 3 types :

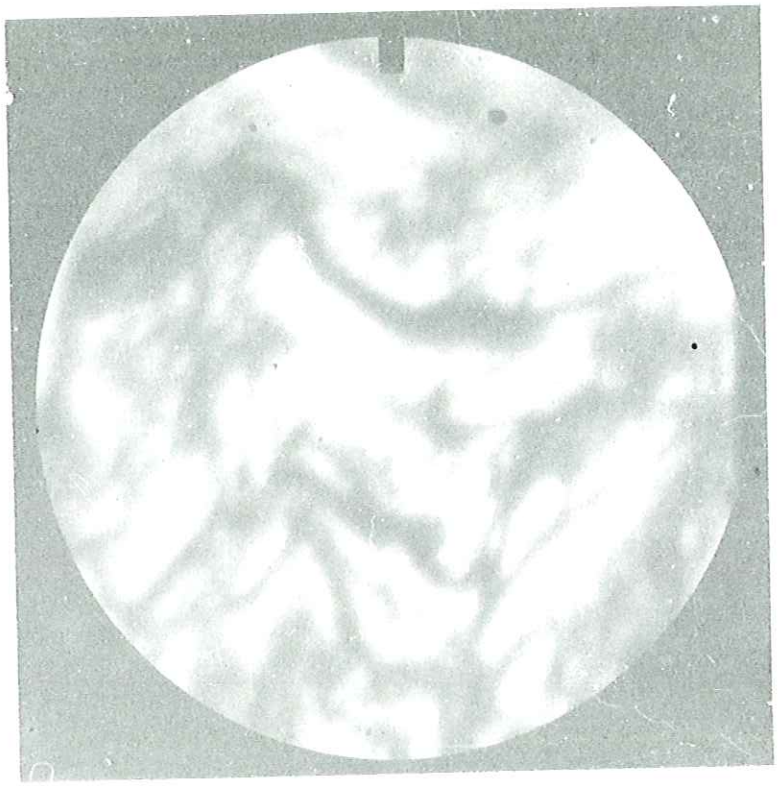
- 1/ des ions monoatomiques monochargés
- 2/ des ions monoatomiques multichargés
- 3/ des ions polyatomiques monochargés

La différence fondamentale qui existe entre les deux types d'appareil tient à la proportion de certaines catégories d'ions. En effet, la catégorie 2 devient très petite ; par contre, la catégorie 3 est très abondante, cela créé pour

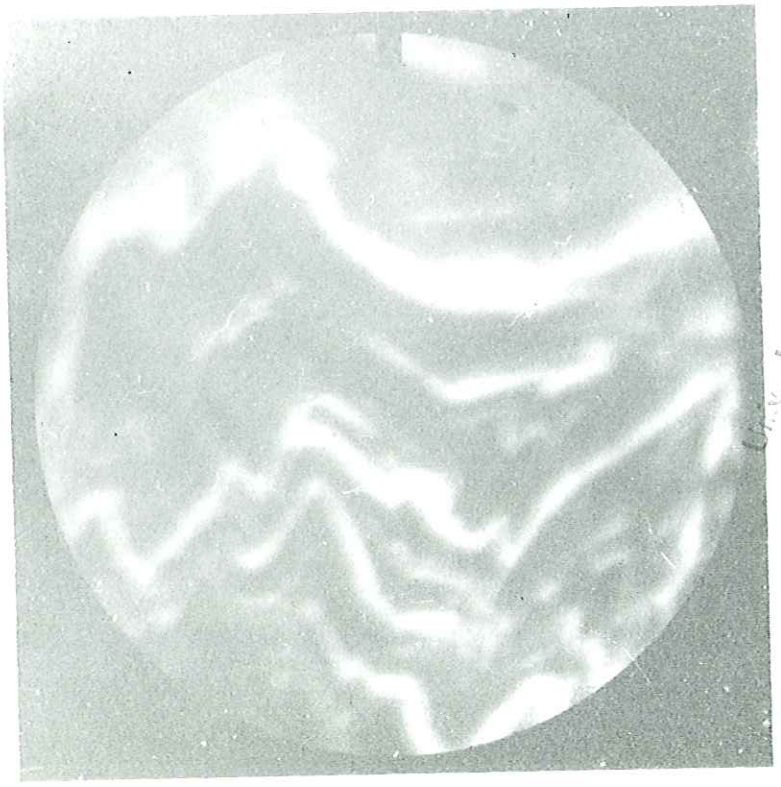
ANALYSEUR IONIQUE diamètre des photos: 150 µm

Molybdenite de la Melge

Mo



Al



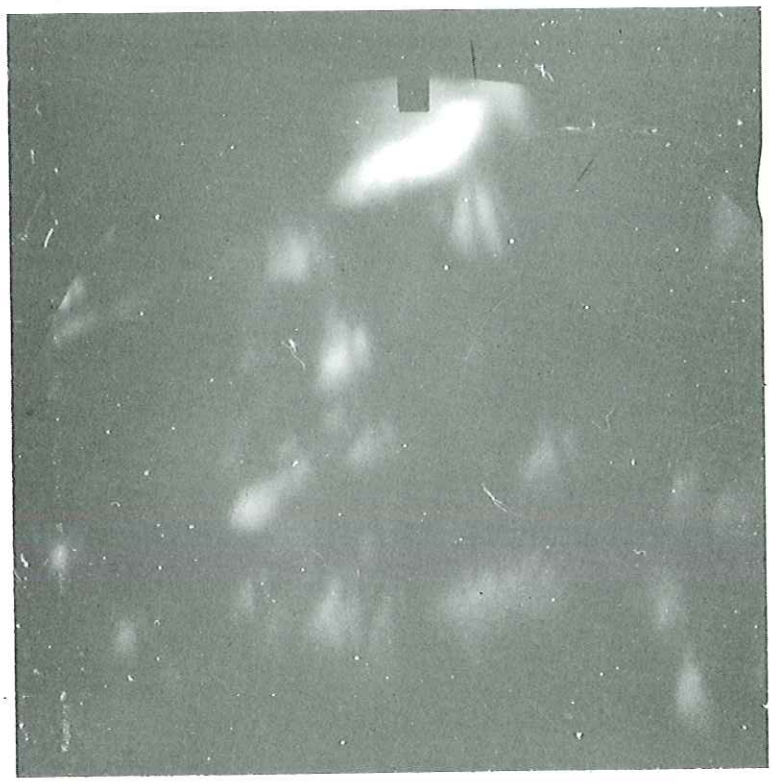
U.F.R. J. Fourier - O.S.U.G.
MAISON DES GEOSCIENCES
DOCUMENTATION
B.P. 53
F. 38041 GRENOBLE CEDEX
Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58
Mail: plalour@ujf-grenoble.fr

22 AOUT 2003

ANALYSEUR IONIQUE

Molybdénite d'Appietto

Fe



Y

l'analyse des difficultés qui sont aggravées par le fait que la résolution de l'appareil ne dépasse par 300. Dans le cas d'échantillons géologiques l'analyse qualitative peut être rendue impossible pour un certain nombre d'éléments, leur présence ne peut être ni affirmée, ni infirmée. Ces ions polyatomiques abondants et complexes interfèrent surtout sur les masses les plus lourdes.

35/ Problèmes résolus grâce à l'analyseur ionique :

L'hypothèse de la répartition hétérogène d'éléments dans les molybdènites avait été formulée à la suite des analyses au spectrographe de masse à étincelles.

Nous avons voulu examiner tous les éléments en quantité appréciable et apparemment hétérogène dans l'échantillon. Il s'agit du Silicium (Si) et de l'Aluminium (Al) du Fer et du Cuivre, les deux premiers constituants des silicates, les deux autres, Fer et Cuivre, éléments possibles de sulfures ; Mo et S substrats de l'échantillon.

Nous avons vérifié avec minutie l'absence d'interférence, en particulier pour le Fer ($56 = 2 \times 28 = 2$ Si) et pour le Cuivre. Des contrôles ont été effectués au niveau des spectres et des images en recherchant pour ces dernières des plages ou la position des éléments discordes.

Les observations tirées des clichés montrent la concordance du Molybdène et du Soufre. Le Fer ne suit pas toujours le Cuivre ; ces deux éléments sont liés au silicate, en inclusion dans celui-ci.

Les minéraux de Cuivre et Fer ou de Fer seul doivent être des sulfures du genre chalcopyrite, bornite et pyrite. Le Fer seul n'est probablement pas un constituant du silicate. Le faible rendement d'ionisation du soufre ne permet pas de détecter cet élément au niveau des tâches de Fer et de Cuivre.

Nous avons pu également observer la variété des formes des inclusions de silicate, les clichés présentés illustrent la difficulté de l'obtention d'un produit pur par un tri faisant appel aux techniques usitées en géologie.

Le silicate est introduit dans les zones de faiblesse de la molybdénite, surface interfolliaires ou dans des défauts -fissures-.

Un autre sujet d'étude proposé à l'analyseur ionique a été la localisation d'un compagnon des Lanthanides, l'Yttrium. Cet élément varie avec les Lanthanides dans les hétérogénéités constatées au spectrographe de masse à étincelles. Sa teneur en ppm atomique dépasse largement celle des autres terres rares, sa masse permet de le localiser avec plus de sureté -il y a moins d'interférence possible à son niveau-.

Nous avons choisi l'échantillon le plus riche en Yttrium et nous avons recherché une plage présentant une tâche de cet élément. On introduit ensuite sur le parcours des ions un diaphragme, la tâche analysée a un diamètre de 10 µm, le spectre de cette tâche montre bien la présence d'Yttrium. (planche n° 11 et 12).

Cette étude nousadonc permis de mettre en évidence la localisation particulière de l'Yttrium et des Lanthanides associés.

Les photos planches 11 et 12, montrent que l'Yttrium et le Fer ont la même localisation par une tâche, la seconde tâche Yttrium est indépendante du Fer et n'est pas liée au Cuivre ni au Silicium ; nous en avons conclu que les Lanthanides et l'Yttrium se trouvaient dans le cristal de molybdènite en inclusions.

Parmi les autres problèmes posés au départ il y avait ceux de la localisation du Sélénium et du Rhénium.

Le faible rendement d'ionisation du Sélénium (identique à celui du Soufre) ne nous a pas permis de faire l'étude que nous nous proposions, que ce soit en ions positifs ou négatifs malgré des teneurs voisines de 1 000 ppm atomiques.

Pour le Rhénium le problème est un peu différent. La faible teneur et la forte masse de cet élément (isotopes 185, 187) ne nous ont pas permis de répondre au problème de sa localisation à cause des associations existant dans ce domaine de masse et des faibles teneurs de nos échantillons.

4/ Conclusion :

L'analyseur ionique permet l'observation directe des éléments dans un échantillon, malgré tout nous pensons qu'il s'agit pour nous d'une méthode qui précise les observations faites par ailleurs ; elle n'est pas directement exploitable en géologie. La complexité des spectres obtenus nécessite au moins une analyse préalable complète de l'échantillon.

Les résultats obtenus sont très intéressants car ils viennent illustrer les hypothèses émises par ailleurs.

Les conclusions que nous avons tirés sur le plan géologique seront exposées dans le quatrième partie.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : GEOCHIMIE DU MOLYBDENE

1/ Généralités :

La molybdénite est la seule source actuelle de molybdène. La Wulfénite -Pb Mo O_4- n'a qu'une importance très secondaire.

Le Molybdène est actuellement utilisé en métallurgie -acier de grande dureté, fonte spéciale-. Cette branche d'activité absorbe environ 90 % de la production, la chimie et l'électronique utilisent le reste. Le minerai purifié est employé comme lubrifiant -graisses graphitées-.

2/ Propriétés physico-chimiques :

La plupart sont consigné dans le tableau 2.

Le Molybdène possède 7 isotopes naturels.

Masse isotopique	92	94	95	96	97	98	100
Abondance isotopique	15,84	9,04	15,72	16,53	9,46	23,78	9,63

3/ Le minerai de molybdène : la molybdénite MoS_2

31/ Introduction :

Les gîtes pneumatolytiques (au sens de Fersman) sont ceux qui produisent la plus forte proportion de métal. La teneur minimum pour la mise en exploitation est actuellement de 0,3 %. Son Clark est de 25 g/tonne Fleischer (1965).

Molybdène Rhénium

Diagramme montrant les réserves en métal

provenant : des gîtes pneumatolytiques

des porphyries copper à molybdène

des gîtes pegmatitiques

CONSTANTES PHYSIQUES
Tableau 2

	Mo	Re	S	Se	Te
potentiel de 1ère ionisation. en eV.	7,20	7,9	10,4	9,8	9,0
rayon atomique covalent en Å	1,29	1,28	1,04	1,14	1,37
rayons ioniques en Å 2^+			1,82	1,93	2,11
rayons ioniques en Å 4^+	0,68	0,68			
Electronégativité	1,30	1,46	2,44	2,48	2,01
point de fusion en °C	2 610	3 180	112	217	450
coordinance	6	6	2	2	2

d'après Handbook of Physics and Chemistry

CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES
Tableau 3

Couches	K	L	M	N	O	P
Sous-couches	s	s p	s p d	s p d f	s p d f	s p d f
Mo	2	2 6	2 6 10	2 6 5	1	
Re	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 5	2
S	2	2 6	2 4			
Se	2	2 6	2 6 10	2 4		
Te	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 4	

32/ Composition chimique :

La molybdénite est composés de 60 % de Mo et 40 % de S. A cette formule théorique il faut ajouter les impuretés inclusent en grand nombre dans le réseau cristallin et celles, comme la silice, placées dans les feuillés.

33/ Système cristallin :

La molybdénite est le plus souvent hexagonale mais il existe de la molybdénite rhomboédrique (voir tableau ci-dessous). La structure en lamelles ayant peu de cohésion lui confère une faible dureté (1,5) et un caractère lubrifiant.

Système	rhomboédrique	hexagonal
Paramètres de la maille	a = 3,15 c = 18,36	a = 3,15 c = 12,27
Aspect	en lamelles	
Couleur	gris de plomb	
Eclat	métallique	
Clivage	parfait selon {001}	
Dureté perpendiculairement à {001}	18 kg/mm2	29 kg/mm2

Faramazyan et Khurshudyan (1957) admettent que l'augmentation de la teneur en rhénium dans la molybdénite change la structure de celle-ci, d'hexagonale, elle devient rhomboédrique ; cette transformation isomorphique se fait graduellement par augmentation du paramètre c.

34/ Origine :

Les gisements de molybdénite sont liés aux intrusions de roches acides -granites et granodiorites-. Ce minerai se trouve en inclusions dans la roche ou dans les pegmatites ; les gîtes les plus nombreux sont liés aux gîtes pneumatolytiques.

Gurulev (1966) indique la présence de molybdénite microscopique liée à un massif de gabbro-périodotite de la

Tchaïa (près du Lac Baïkal) dans un gîte de Cu-Ni.

Somina (1965) décrit un gîte à molybdénite, blende, pyrite, sidérite, quartz, barytine, monazite et minéraux de lanthanides dans un massif alcalin ultrabasique de carbonatite (Sibérie Orientale). Cette molybdénite qui contient 1,88 % de Re est rhomboédrique.

4/ Le Séléniure de molybdène : la drysdallite $MoSe_2$

Ce minéral découvert en Zambie (M. Rieder et al. (1973)) n'est qu'une curiosité minéralogique mais il illustre la possibilité dans la nature d'une substitution du soufre par le sélénium en forte proportion ; il n'y a pas un seuil de solubilité des deux phases (voir le chapitre sur le sélénium).

Sa composition est :

Mo 35,30 %

Se 60,40 %

S 3,40 %

Sa formule :

$$Mo_{0,85}(Se_{176}\ S_{0,24})$$

Ce minéral est hexagonal est possède des paramètres de maille identique à ceux de la molybdénite :

a = 3,27

c = 12,92

caractéristiques: - éclat métallique

- clivage parfait selon {001}

Pour les auteurs il s'agit d'une série isomorphique :

MoS_2 ⟷ $MoSe_2$

Molybdénite Drysdallite

CHAPITRE II : GEOCHIMIE DU RHENIUM

1/ Généralités :

Le Rhénium -Re- est l'un des éléments les plus rares de l'écorce terrestre ; son Clark est de 500 mg/tonne (Basitova (1961)) à 70 mg/tonne (Morris, Filied). Ces propriétés physico-chimiques font de lui un des matériaux importants de la technologie moderne -industrie nucléaire, électronique, espace-.

Sa découverte prévue par Mendéleev -équimanganèse- est récente, sa production et son utilisation industrielle remontent à la fin de la seconde guerre mondiale.

2/ Propriétés physico-chimiques :

Le Rhénium a deux isotopes $^{185}_{75}Re$ et $^{187}_{75}Re$; ce dernier est un émetteur β naturel de période 5.10^9 à 10^{10} années.

$$^{187}_{75}Re \longrightarrow {}^{187}_{76}Os + \beta \quad (Os = Osnium)$$

La structure électronique du Re est présentée dans le tableau 3. Cette configuration permet non seulement la participation des électrons s mais également des électrons d dans les réactions chimiques.

Les oxydes de Rhénium sont relativement volatiles et ne forment pas d'écran protecteur. Le Re se combine avec le fluor pour une température de 125°C. Soumis à l'action de l'eau les composés halogènes s'hydrolysent et forment du ReO_2 de l'acide rhénique $HReO_4$ et du Re métal. En l'absence d'eau les chlorures de molybdène et de Rhénium sont très stables ($ReCl_5$ se dissocient à plus de 1 000°C).

Ses autres propriétés physiques sont exposées dans le tableau 2.

Sa position dans le groupe des éléments de transition de la 6ème période (Hafnium à platine) justifie sa présence dans les minéraux de ces éléments à des teneurs de quelques mg/tonne.

Les caractéristiques physiques du Re font qu'il a des affinités avec les éléments de transition de la 4ème période -Titane à Zinc-. De tous ces éléments seul le fer joue un rôle essentiel en géochimie, il est probable qu'il gouverne la migration du Re dans le croute terrestre en dépit de différences importantes (Ivanov et al. (1972)). Pour ces auteurs le Cuivre et le Rhénium à cause de leur grande électronégativité doivent s'associer. Nous verrons effectivement au paragraphe traitant du Rhénium dans les molybdénites le rôle du Cuivre. Le Rhénium associé au Soufre, dans une liaison convalente, est tétravalent. Son rayon ionique est similaire à Mo^{4+} et W^{4+}. Les sulfures de Rhénium et de Molybdène ont des paramètres semblables -système hexagonal- :

a	$Re S_2 = 3,24$	$Mo S_2 = 3,16$
c	$Re S_2 = 12,20$	$Mo S_2 = 12,32$

Ces faits expliquent les concentrations de Rhénium dans les molybdénites :

- affinité commune pour le Cuivre et le Soufre
- ions tétravalents de même rayon
- système cristallin des sulfures semblables et de même paramètre.

3/ Les minéraux concentreurs de Rhénium :

Les travaux de tous les auteurs consultés concluent que le seul minéral qui contienne des teneurs appréciables de Rhénium est la molybdénite. La géochimie du Rhénium est liée à celle du Molybdène. Pourtant Satpaeva et al. (1968) ont découvert un minerai de Rhénium dans une paragénèse de type B P G sans molybdènite.

31/ Un minéral à Rhénium : la Dzherzkazganite

Il a été découvert en 1960 dans un horizon de grès à imprégnation de bornite, chalcosite et galène à DZHERZKAZAN (République Socialiste Soviétique de KIRGHIZIE) Satpaeva (1962).

La Dzherkazganite forme des veinules de 0,1 mm d'épaisseur maximale et fait des festons autour de la bornite. Les analyses ont montré l'absence de relique de Bornite dans la Dzherzkazganite.

COMPOSITION de ce MINERAL déterminée en FLUORESCENCE X

Eléments	Teneur en % Poids	Nombre d'analyses	Teneurs moyennes
Rhénium	40-77	11	55
Cuivre	8-26	9	16
Molybdène	9-12	3	10
Fer	0,1	3	-
Argent	1	1	-
Soufre	13-20	6	15

d'après IVANOV et al. (1972)

La formule approchée proposée par les auteurs est :

$$Cu\ (Re, Mo)\ S_4$$

En 1963, Capitant a mis en évidence un minéral contenant quelques dizaines de % de Rhénium mais il n'a pu le carac-

tériser, ce minéral était au contact d'une molybdénite et d'une Covellite.

32/ Sulfures et Séléniures de Rhénium :

Aucun de ces minéraux n'a encore été trouvé dans la nature. Deux sulfures artificiels sont connus ; il s'agit de l'heptasulfure Re_2S_7 et du sulfure ReS_2.

L'heptasulfure n'est pas stable et seul le sulfure semble présenter un intérêt pour le géologue.

Il existe de façon similaire deux séléniures de Rhénium dont le plus stable est le $ReSe_2$.

Aucune étude thermodynamique n'a été faite sur ces matériaux.

33/ Minéraux contenant du Rhénium :

Le lecteur trouvera dans "Géochemistry of Rare Elements" Vlassov (1966) une liste des minéraux contenant du Rhénium. Un grand nombre en sont pourvus à un niveau très bas de l'ordre de quelques mg/tonne. Seul , quelques sulfures en possèdent de façon appréciable.

Minéraux	Teneurs en Rhénium Valeurs maximales en g/tonne
Chalcopyrite	2 000
Pyrite	200
Molybdénite	18 000

CHAPITRE III : GEOCHIMIE DU RHENIUM DANS LES GITES A MOLYBDENE

1/ Introduction :

La géochimie du Rhénium dans les gîtes à molybdène a été étudiée dans les trente dernières années par les Américains, les Japonais et les Soviétiques. Leur but était de fournir à l'industrie des matériaux stratégiques. Toute étude géologique est basée sur une classification, celle utilisée par les écoles citées ci-dessus, ne reconnaît pas aux gîtes pneumatolytiques l'importance que leur accorde Fersman (1935), Routhier (1963) et Raguin (1961) à sa suite. Nous avons donc réajusté la classification utilisée par Ivanov (1972) où nous avons puisé l'essentiel de ce qui suit. Les données exposées sont parfois contradictoires ou peu fiables, il est toujours dangereux de faire des calculs statistiques sur un ensemble de données restreint. Nous avons voulu exposer de la façon la plus fidèle possible les idées des auteurs ; le fait que nous n'ayons pas pris parti rend l'exposé parfois confus ; notre but est de faire une revue la plus large possible avant la présentation de nos résultats.

Dans ce paragraphe nous avons utilisé quelques données statistiques tirées de "Geochemitry of Rhenium " - Ivanov et al. (1972) ; nous exposons brièvement la signification des paramètres :

1 - $\bar{X}$ = moyenne arithmétique

2 - S = standard déviation

$$S = \sqrt{\frac{(x_{max} - x_{min})^2}{d^2_n}}$$

x_{max} est la plus forte teneur relevée pour l'élément considéré

x_{min} est la plus faible teneur

d_n est le nombre d'analyses pour n échantillons

Ce paramètre donne une idée de la dispersion des mesures ; il augmente avec celle-ci.

3 - $\hat{Q}$ est la teneur maximale la plus probable en un élément pour un type de gîte ou une province métallogénique.

$$\hat{Q} = \frac{\sum_{n=1}^{K} \frac{n_h \bar{X}_h}{S_h}}{\sum_{n=1}^{K} \frac{n_h}{S^2_h}}$$

n_h = nombre d'analyses pour chaque gîte

$\bar{X}_h$ = moyenne arithmétique " "

S^2_h = standard déviation pour un gîte

K = nombre de phases dans l'échantillon

h = numéro dans l'ordre de cristallisation du minéral analysé

4 - La précision des valeurs calculées pour la moyenne de l'élément considéré est évaluée dans le cas de la valeur maximale la plus probable ($\hat{Q}$) par l'équation :

$$\pm \lambda = \frac{1,96\ S}{n}$$

où $\pm \lambda$ est la déviation la plus grande possible pour le calcul de $\hat{Q}$ avec une fiabilité de 95 %.

Les valeurs présentées ci-dessus sont celles du Rhénium dans les molybdénites.

2/ Gîtes pegmatitiques :

La molybdénite est présente pratiquement dans tous les gîtes de pegmatite.

L'estimation de la teneur moyenne ($\bar{X}$) en Rhénium de ces molybdénites est :

Roches	$\bar{X}$	λ	n
Granites	29	16	5
Roches alcalines	9	11	2

Teneur en g/tonne

Le manque d'analyse rend peu fiable ces résultats.

Pour Ivanov et Kruskhov (1972) les molybdénites de ce type de gîtes n'ont aucun intérêt pour le Rhénium.

3/ Gîtes pneumatolytiques :

31/ Les greisens à molybdénite et wolframite :

$$\hat{Q} = 15 \pm \lambda = 2$$

($\hat{Q}$ et en g/tonne)

Ces gîtes ont de faibles réserves en molybdénite ; ils sont situés dans la partie apicale du granite. Dans l'ordre de mise en place la molybdénite précède la wolframite. La minéralisation se présente en filons ou filonnets. Ce type de gîte a une bonne teneur en Rhénium.

32/ La paragénèse à molybdènite et quartz :

(en g/tonne)

n	x_{min}	x_{max}	$\bar{X}$	λ
16	20	330	70	44

Remarque : Que signifie une moyenne ayant une précision λ de $\pm$ 44 g/tonne ?

Au point de vue géochimique la paragénèse MoS_2 et quartz est très simple,; elle ne comprend que ces deux termes, elle est pauvre en traces. Pour le Rhénium elle ne présente aucun intérêt.

Les gîtes sont d'origine profonde , ce sont des films aparentés aux aplites, le quartz est chalcédonnieux ou massif. Ces gîtes ne sont pas associés au processus d'altération de l'encaissant (gréseinification).

33/ la paragénèse à molybdénite, quartz, silicate :

Le gîte de la Climax (Colorado - U. S. A.) en est un exemple type. Ces gîtes sont constitués de filons et de stockwerks.

Pokalov (1963) a distingué 3 sous-types :

331/ paragénèse à molybdénite, quartz et microcline enrichie en Cuivre :

Ce type de gîte est haute température.

La première veine contient de la sheelite, de la fluorine et du soufre dans une gangue de quartz.

La molybdénite arrive ensuite en deux temps :

3311/ Quartz en gros cristaux et molybdénite en rosettes associée parfois à de la chalcopyrite, de la pyrite, de la blende et rarement de la bornite (paragénèse hydrothermale typique !).

3312/ Quartz monocristallin et de petites paillettes de molybdénite.

332/ paragénèse à molybdénite, quartz, séricite, muscovite sans microcline :

C'est le sous groupe auquel appartient le gîte de la Climax.

La majorité de ces gisements sont sous forme de stockwerks. Les sulfures de cuivre sont abondants. Des filonnets mis en place dans un stade postérieur recoupent ceux à molybdénite ; ils sont minéralisés en galène, blende, leur gangue est du quartz et un carbonate.

333/ Ce sous-groupe est celui qui contient le moins de molybdénite ; ce sont des gîtes pauvres en sulfures de Fer et de Cuivre mais enrichis en séricite.

Les tableax présentés ci-dessous situent les teneurs en Rhénium. Elles sont beaucoup plus fortes que pour les autres types de gîtes précédemment décrits ; les valeurs numériques sont celles du coefficient $\hat{Q}$ (en g/tonne).

VARIATION selon la TAILLE des CRISTAUX et le SOUS-GROUPE

Taille des cristaux	1*	2*
Gros	83	106
Moyen	51	85
Petit	30	61

1* : gîte de Klyuchershoe (U. R. S. S.)

2* : gîte de Kostromikhinskoe (U. R. S. S.)

Sous-groupe	$\hat{Q}$
1	86
2	34
3	8

On remarque que la plus faible teneur est notée pour le gîte le plus froid -sous-groupe 3- ce qui est en contradiction avec l'hypothèse de Pétrulian (1963) qui fait croître la teneur en Rhénium avec l'abaissement de la température.

Pour ce type de gîte des auteurs ont voulu lier les teneurs en Rhénium à celles du Sélénium. Nikonova et al. (1966) affirme qu'il existe une relation inverse liant ces teneurs ; aux plus fortes en Rhénium correspondent les plus basses en Sélénium. Rudakov (1966) trouve une relation directe pour le gîte qu'il a étudié -celui de Dovendinskve (Sibérie). Pour Ivanov la teneur en Rhénium de ce type de gîte est caractéristique d'une région -fortes teneurs au Caucase, faibles teneurs en Asie Centrale-.

4/ Les gîtes pyrométasomatiques :

Ce type de formation est caractérisée par de fortes teneurs en Rhénium. Il produit par ordre d'importance du Cuivre et du tungstène en premier lieu et en second lieu du molybdène.

Il existe deux sous-types :

- 1/ scheelite-molybdénite
- 2/ chaléopyrite-molybdénite

41/ Scheelite-molybdénite :

La Scheelite se dépose en premier. La minéralisation la plus importante en molybdénite est associée à une gangue anhydrite et quartz, le minerai est en fines paillettes.

42/ Chalcopyrite-molybdénite :

Il y a deux stades de minéralisation :

- l'un pour la formation des skarns proprement dit avec des minéraux tels que : granites, pyroxène, etc... et un peu de scheelite parfois, puis, accessoirement MoS_2 et chalcopyrite dans une gangue de quartz et séricite.
- l'autre stade est caractérisé par la venue de pyrite, chalcopyrite, bornite, magnétite,est en faible proportion de galène, blende, tétradymite, en plus de la molybdénite ; la gangue est à quartz et calcite.

Une dernière venue sans molybdène peut exister ; elle est caractérisée par la mise en place de galène, blende, de minéraux à Bismuth en poches et dans des fissures.

Dans le cas de skarns liés aux gîtes du type porphyry copper la minéralisation cuivreuse arrive avant celle de MoS_2 ; par contre dans le cas d'un encaissant siliceux la succession inverse est observée.

Les gîtes Cuivre-Molybdène (porphyry-copper) dans les skarns se caractérisent par une forte concentration en Rhénium.

TENEURS en RHENIUM des GITES du TYPE SKARNS à MOLYBDENITE

Sous-types	Cuivre dominant	Cuivre accessoire	n	$\bar{X}$
Chalcopyrite		+	22	59
Molybdénite	+		30	566
Scheelite		+	69	11
Molybdénite	+		3	74

5 / Porphyry-copper ; Cuivre molybdéne :

Les minéralisations Cu-Mo sont associées comme les systèmes de dykes aux accidents de grandes ampleurs longitudinaux aux chaines dont l'activité s'étend sur de grandes périodes.

Ces gîtes se présentent sous forme de stockwerks ; ils sont contrôlés par des inter-sections d'accidents ou des structures en pipes. Les contours de ce type de gîtes doivent être déterminé par géochimie.

La paragénèse est à chalcopyrite, pyrite, molybdénite dans une gangue de quartz et carbonates.

Un deuxième stade secondaire par son volume peut se mettre en place ; sa paragénèse est à galène, blende, bornite, avec des minéraux à bismuth, Tellure et or natif ; la gangue est à séricite et chlorite.

Dans les porphyry-copper, il existe cinq sous-groupes tous à cuivre ; la paragénèse Cu-Mo à Re est présente dans quatre d'entre eux :

1 - Quartz, feldspath, Cuivre et peu de Molybdène

2 - Gros cristaux de molybdènite dans des filons de quartz ; présence de chalcopyrite et de pyrite ; le minerai le plus important et la molybdénite.

3 - filons de quartz avec de petites paillettes de molybdénite, chalcopyrite, pyrite, énargite, bornite

$\frac{Cu}{Mo} = 1$

4 - Filons à quartz à chalcopyrite, pyrite et très peu de molybdénite :

Les éléments traces trouvés dans ce type de gisements sont Re, Se, Bi., Au, Ag, Cd.

Cuivre	$\hat{Q}$
Prédominant	882
Non dominant	444

Teneur en Re (en g/tonne) dans les molybdénites des porphyry-copper.

Certains auteurs ont noté la présence de Re dans les pyrites et chalcopyrite de ce type de gîtes. Badalov (1966) indique un gîte ou 76 % du Re est contenu dans la pyrite et 16 % dans la molybdénite.

6/ Gîtes téléthermaux liés aux fluides volcaniques (Volcanic-Sublimate) :

Ce type est cité, laconiquement par Terada (1972) ; selon lui c'est le plus riche en Rhénium -deux analyses et des teneurs variant de 1 900 à 3 700 ppm-. Le fluide est à environ 1 000°C mais la cristallisation à lieu à l'air libre à environ 200°C.

7/ La distribution du Rhénium dans les cristaux de molybdénite :

Ce problème a été étudié par peu d'auteurs faute de moyen d'analyse suffisamment puissant.

A. S. Faramazyan* a déterminé la teneur en Re de cristaux de MoS_2 d'une même génération. Ses analyses lui permettent de conclure que les grands cristaux contiennent le plus de Re. Cette conclusion est en opposition avec les travaux de Terada et al.(1972) sur des MoS_2 du Japon et du Canada (Bethlehem); pour eux, il y a une relation entre la teneur en Re et la taille des cristaux ; les plus grands étant les plus pauvres. Mais dans les gîtes où les cristaux ne dépassent pas 10 mm, cette corrélation n'est pas évidente.

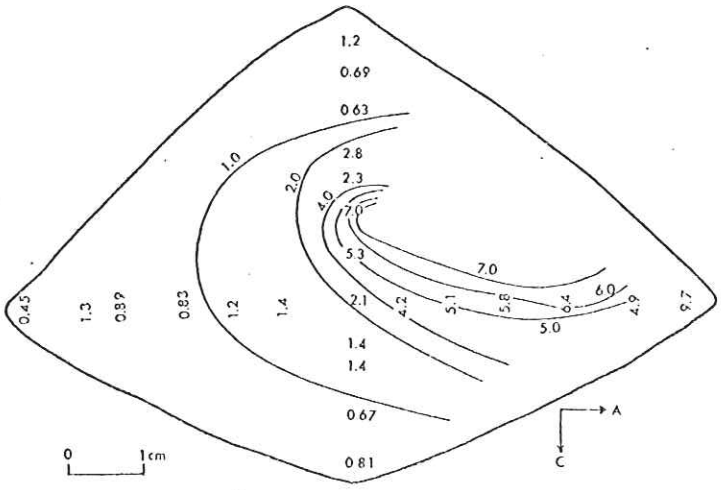
Terada (1972) a déterminé la distribution du Re dans les cristaux de grande dimension :

* A. S. Faramazyan (1963)

TENEUR en Re au CENTRE du CRISTAL $\frac{Re}{Mo}.10^6$ ppm atm.

à la base	2,6
au sommet	0,59
dans un petit cristal du sommet	9,7

de plus le Rhénium est hétérogène dans le grand cristal.



Distribution du Re dans un cristal de MoS_2
d'après Terada et al. (1972)

8/ Conclusion :

Nous voulons ici récapituler les idées essentielles des auteurs sur le Rhénium dans les molybdénites.

- la teneur en Re dans les molybdénites est propre à une province métallogénique
- la recherche de gîtes exploitables pour le Re doit être guidée par la nature du gîte
- la teneur en valeur absolue ou le rapport $\frac{Re}{Mo}$ en atome ne donne pas une indication de température contrairement à l'hypothèse de Pétrulian (1963)

- la teneur en Re varie avec les générations de molybdénite ; le sommet semble être pour la 1ère génération.

- la teneur varie dans le cristal lui-même et selon sa taille

- le cuivre joue un rôle important dans la concentration du Re.

Les porphyries-copper et les gîtes pneumatolytiques à paragénèse MoS_2 -quartz, silicates- en dépit de leurs différences ont des caractéristiques communes : ce sont des gîtes de faible profondeur formés pendant les derniers stades orogéniques en liaison avec des accidents régionaux ayant laissé le passage à des laves et à de petites intrusions auxquelles les gîtes métalliques sont liés. Ces gîtes ont la même morphologie (stockwerks). Malgré tous les porphyries copper sont les plus riches en Rhénium.

CHAPITRE IV : GEOCHIMIE DU SELENIUM

1/ Généralités :

Les propriétés physico-chimiques générales de cet élément sont exposés dans les tableaux 2 et 3.

Les valences habituelles du Sélénium (Se) sont - 2, + 4, + 6. Son Clark est d'environ 5 à 9 g/tonne (Mason et Vinogradov).

Environ quarante espèces de minéraux contenant du Sélénium ont été mises en évidence. Ils sont regroupés en quatre classes :

- Sélénium natif
- Sélénium (analogues aux sulfures)
- Oxydes
- Sélénates (analogues aux sulfates)

La plupart sont des Séléniures. Nous en citons quelques uns dans les chapitres traitant du Molybdène et du Rhénium.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés Sélénium en trace dans des minéraux.

2/ Minéraux contenant du Sélénium :

Les plus grandes concentrations et les plus grandes réserves de Sélénium se trouvent liées aux gîtes hydrothermaux Toutes les catégories de sulfures contiennent cet élément en trace. La comparaison du comportement de cet élément entre différents gisements est rendue difficile par l'inconstance de sa présence ; l'étude de sa répartition à l'intérieur d'un gîte ou d'une province doit être significative des conditions de mise en place.

D'après Vlassov (1966) les molybdénites n'échappent pas à cette règle. Le Sélénium s'y concentre, en particulier dans les gîtes du type porphyry-copper de basses températures. Le Sélénium se substitue au Soufre dans la maille de la molybdénite.

Pour Sindeeva (1959) la teneur en Sélénium augmente avec le temps ; les sulfures les plus tardifs sont les plus riches.

Par contre l'étude faite par L. Ye. Filiminova (1972) sur le gisement du Boskchekul (porphyry-copper - République Socialiste Soviétique du Kazakhstan) montre une accumulation du Sélénium dans les sulfures de basses températures de première génération ; ceux de deuxième génération étant marqués par un rapport Te > Se (Te : Tellure) dans ce cas le Sélénium s'est concentré dans la pyrite, minéral le plus abondant.

L'analyse d'échantillon contenant du Sélénium en minéraux indépendants ou en trace montre que cet élément se

substitue au Soufre mais aussi au Tellure et à l'Arsenic ; ceci est la conséquence des propriétés chimiques et cristallographiques communes à ces éléments.

La présence ou l'absence de Soufre contrôle la dispersion ou la concentration du Sélénium pendant les processus hydrothermaux.

La similitude des propriétés de ces deux éléments permet la formation de séries isomorphiques. Il a été prouvé que la substitution peut être de 100 % pour Mo et Pb, pour d'autres (Cu, Ag, Fe, ...) ce phénomène est limité entre 20 % pour le Cuivre et 5 % pour le Fer.

Selon Vlassov (1966) la substitution du Sélénium dans les sulfures semble être conditionnée par quatre règles importantes :

- 1/ la teneur en Sélénium des solutions hydrothermales (qui peuvent en contenir à des teneurs très variables)
- 2/ l'analogie de sturctures du sulfure et du Séléniure(système et paramètres de maille)
- 3/ la nature du cation du minéral hôte
- 4/ on doit tenir compte de l'ordre d'apparition du minéral hôte et de son importance quantitative.

Sindeeva (1959) a proposé un ordre d'affinité croissant des cations pour le Sélénium : Fe, Zn, Co, Ni, Cu, Hg, Bi, Ag, Pb.

Il découle de ces faits que le Sélénium peut se concentrer dans un quelconque des sulfures si celui-ci est omni-présent.

Le Sélénium forme des minéraux indépendants seulement lorsqu'il y a déficit relatif de Soufre ou lorsque le potentiel d'oxydoréduction est suffisant pour former des sulfates ; dans ce cas le Sélénium à cause de sa moins grande affinité pour l'oxygène forme des Séléniures -équivalent des sulfures- de métaux lourds dans les sulfates (barytine, par exemple).

CHAPITRE V : LES LANTHANIDES

Sous ce vocable nous avons rassemblé les éléments qui forment une famille cohérente ; il s'agit des éléments de la classification périodique allant du Lanthane au Lutétium.

Ce sujet a été traité plus complètement par R. LE SUAVE (1974 ; p. 36 et suivantes). Pour notre part nous exposons brièvement les données générales physiques et chimiques ; la dernière partie est consacrée à la géochimie des Lanthanides dans les granites et les manifestations métallogéniques liées.

1/ Généralités :

11/ Configuration électronique :

La structure électronique du Xénon (gaz rare précédant les lanthanides) présente une anomalie de remplissage. Le niveau 4 f, reste vide tandis que les niveaux 5s et 5 p sont remplis de façon anticipée; ce phénomène s'explique par l'énergie plus faible de ces niveaux. Pour le Césium (Cs) et le Baryum (Ba) ce phénomène s'accentue ; en effet, c'est le niveau 6s qui se remplit. Les niveaux 4f et 5d restent inoccupés -respectivement 14 et 10 électrons-.

Cette situation se régularise avec le Lanthane ($5d_1$) puis les Lanthanides suivants par le remplissage du niveau 4f.

Cette structure électronique -deux sous-couches profondes incomplètes- est responsable de l'ensemble des propriétés communes des lanthanides, en particulier de la similitude de leurs propriétés chimiques donc du faible fractionnement à l'intérieur du groupe au cours des processus géologiques.

12/ Autres propriétés :

121/ La Valence :

En général elle est + 3 sauf pour le Dysprosium (Dy + 4), le Césium (Ce, +4), l'Europium, le Samarium, l'Ytterbium, le Thulium (Eu, Sm, Yb, Tm ; + 2). Ces anomalies entrainent une discontinuité dans le fractionnement des Lanthanides, observée dans les profils de répartition des Lanthanides.

122/ Les rayons ioniques :

Eléments	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Rayon de l'ion 3^+ en Å	1,13	1,09	1,08	1,06	1,04	1,03	1,02	1	0,99	0,98	0,97	0,96	0,95	0,94

On observe le phénomène de contraction connu dans une même période du tableau de la classification périodique.

123/ L'électronégativité :

Eléments	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Electro-négati-vité	1,08	1,08	1,07	1,07	1,07	1,01	1,11	1,10	1,10	1,10	1,11	1,11	1,06	1,14

Son accroissement lent mais régulier provoque une diminution de la basicité des oxydes et une tendance de plus en plus marquée à la formation de complexes lors du transport par des solutions hydrothermales ; les Lanthanides légers sont plus mobiles que les lourds.

2/ Géochimie des Lanthanides :

21/ Introduction :

Ce paragraphe expose seulement les problèmes relatifs au sujet traité. Le lecteur trouvera dans la bibliographie des ouvrages généraux traitant de ce problème dans son ensemble.

Les Lanthanides dans les sulfures ont été rarement cités dans la bibliographie ; les quelques exemples connus concernent essentiellement les gîtes hydrothermaux. Pourtant Vlassov (1966), Boyle et Jonasson (1973) signalent la présence de minéraux de Lanthanides ou de Lanthanides en trace dans les paragénèses à Molybdénite du type pegmatitique ou pneumatolytique.

22/ Les roches ignés :

Selon Balashov (1972) le caractère principal régissant la concentration des Lanthanides dans les roches ignés (acides ou basiques) est l'alcalinité du magma. Les roches les plus alcalines sont les plus enrichies en Lanthanides légers (cériques). Dans le cas des granites ces termes alcalins sont les plus différenciés et les plus tardifs. Le phénomène d'albitisation est le plus marquant dans le processus conduisant à la formation de concentrations de Lanthanides. Ces éléments sont en substitution dans la mailles des minéraux.

Pour les minéraux de granite, il faut noter le déficit classique en Europium des plagioclases et la faculté qu'ont les minéraux ferro-magnésiens de piéger les Lanthanides. Pour les minéraux accessoires les premiers sont enrichis en éléments légers cériques et les derniers en éléments lourds yttriques ; ce phénomène s'explique par la richesse originelle du magma granitique en éléments légers à l'inverse du magma basaltique où les éléments lourds prédominent et se concentrent dès le départ dans les éléments mafiques.

23/ Les Lanthanides pendant le processus pegmatitique et pneumatolytique :

Peu d'analyses ont été faites sur ce type d'échantil-

lon, les études montrent une concentration plus grande que dans la roche mère.

Les pegmatites, à l'inverse de la roche mère, sont caractérisées par la grande variété de minéraux contenant des lanthanides ; les pegmatites de roches ultra-basique et basique font exception et en sont presque totalement dépourvues.

Les pegmatites de hautes températures de tous les complexes copient la composition en Lanthanides de la roche mère.

La formation des minéraux contenant des Lanthanides, selon Vlassov (1966), n'est pas contrôlée par ces derniers, ils sont piégés dans la maille de minéraux hôtes et participent comme éléments accessoires. Cette conclusion demande a être ajustée car il faut que le minéral hôte ait une structure d'accueil compatible avec l'introduction dans la maille d'éléments étrangers. IL faut tenir compte de la miscibilité et de sa limite, de la compatibilité des rayons ioniques, des valences, etc... si l'une de ces règles n'est pas respectée il peut y avoir des phénomènes de séparation de phases (formation d'inclusions) qu'une analyse chimique peut négliger. La limite de miscibilité peut être atteinte pour quelques ppm ou pour quelques %.

La concentration de ces éléments dans une phase peut leur permettre de jouer un rôle indépendant et non plus de comparse sauf si une phase relativement importante (par exemple une Brannénite) peut accueillir une grande quantité de Lanthanides.

24/ Les Lanthanides pendant le processus pyrométasomatique :

De grosses concentrations de Lanthanides sont souvent observées en particulier dans les Skarns. La source de ces Lanthanides provient la plupart du temps de l'encaissant et recopie la répartition qui peut s'y trouver.

25/ Les Lanthanides et l'hydrothermalisme :

Ce problème a été exposé par R. Le Suavé (1974). Nous rappelons seulement les traits principaux du comportement de ces éléments dans cette phase.

Selon Balashov (1972) l'évolution du profil de répartition dans l'hydrotherme n'est pas un reflet de la répartition du magma. L'évolution des solutions résiduelles produites par la cristallisation se fait selon des critères spécifiques de l'hydrotherme. Pour Vlassov (1966) les Lanthanides ne forment pas de minéraux propres et se localisent, en général, dans la maille de cristaux hôtes.

TROISIEME PARTIE

DESCRIPTION DES INDICES

CHAPITRE I : LE MASSIF DES GRANDES ROUSSES

I - Introduction :

Le premier sujet d'étude proposé par Monsieur DABROWSKI concernait des minéralisations des Grandes Rousses, en particulier la répartition des Lanthanides dans les barytines ; à cet effet une campagne de terrain a été entreprise en été 1973.

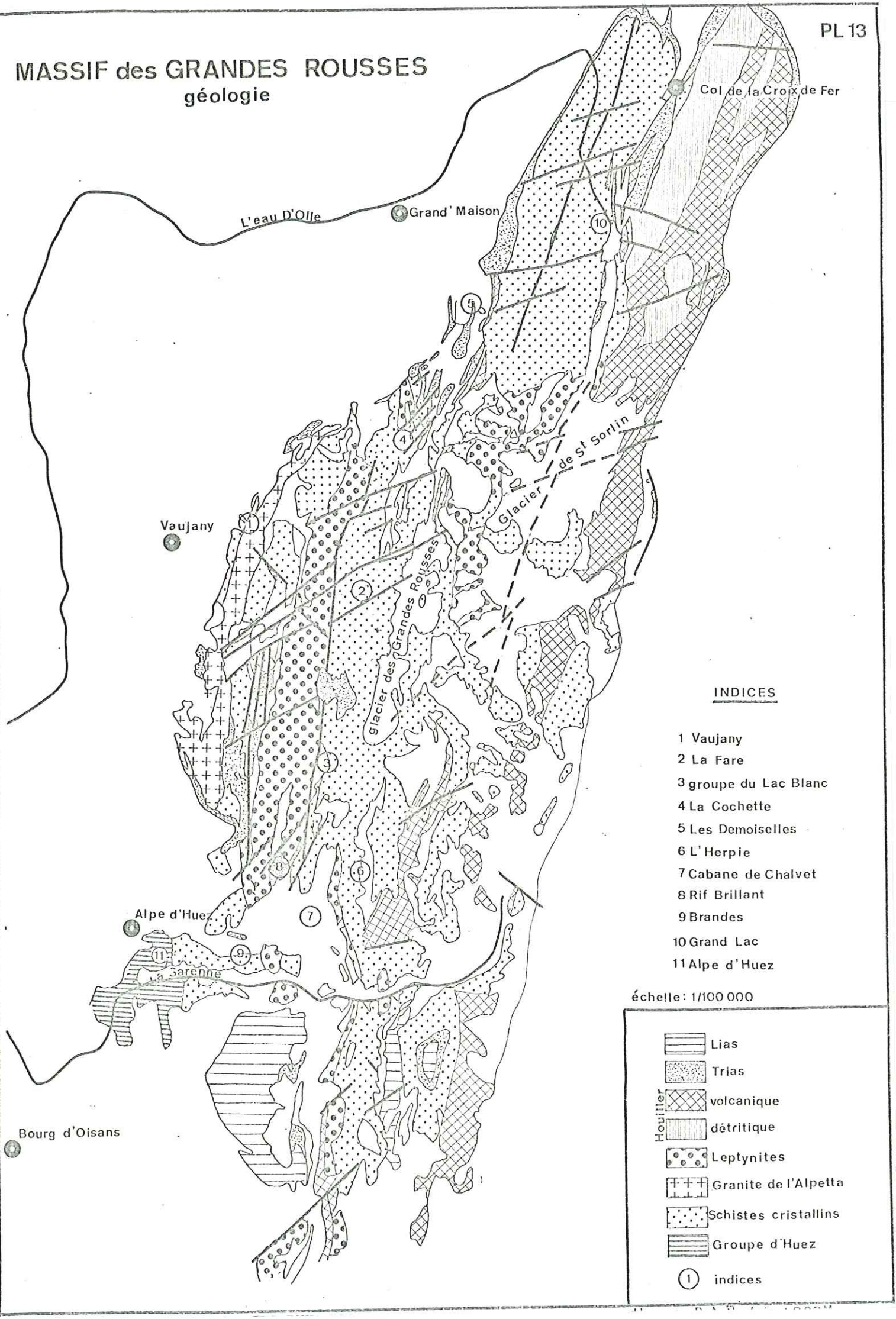
L'analyse de deux échantillons effectuée par R. Le Suavé à cette époque n'a pas permis un tracé complet du profil de répartition des Lanthanides en raison des problèmes d'interférences ; de ce fait l'étude géochimique complète de ces prélèvements n'a pu être menée à bien.

Cependant, compte-tenu des progrès récents au niveau de l'appareil et moyennant une mise au point on pourrait actuellement reprendre ce problème.

Dans le chapitre qui suit nous exposons les observations de terrain que nous avons consignées au cours de cette campagne ; quelques documents ont été empruntés à P. A. Poulain -levés de galeries et carte des Grandes Rousses-.

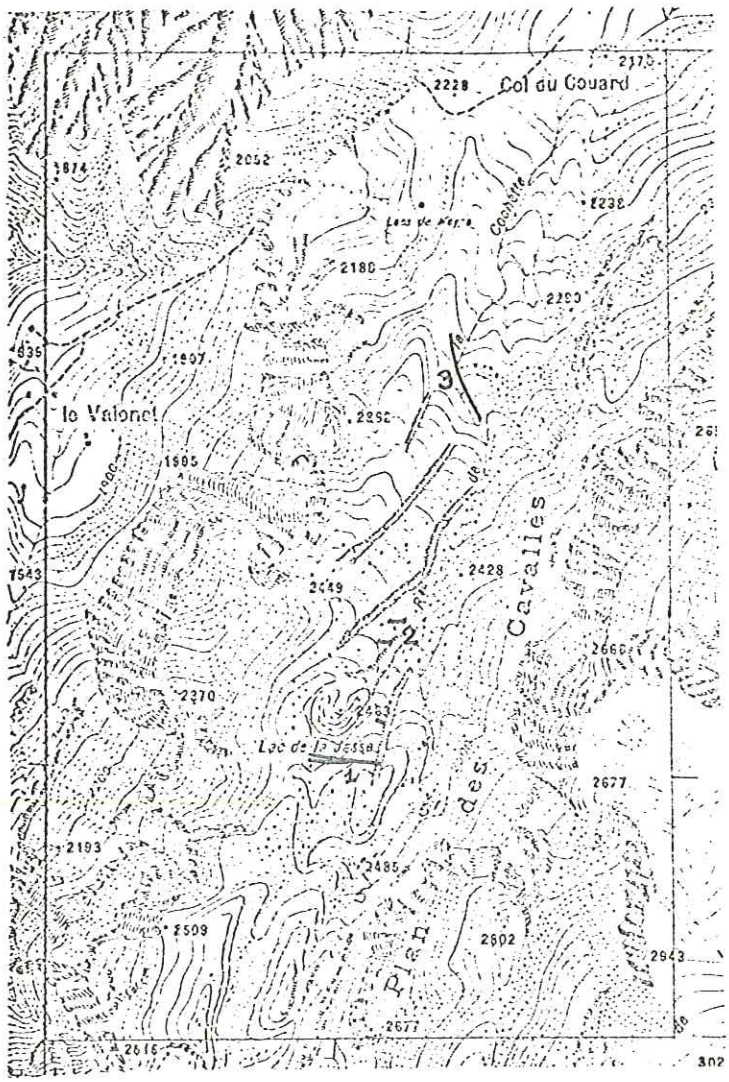
PL 13

MASSIF des GRANDES ROUSSES
géologie

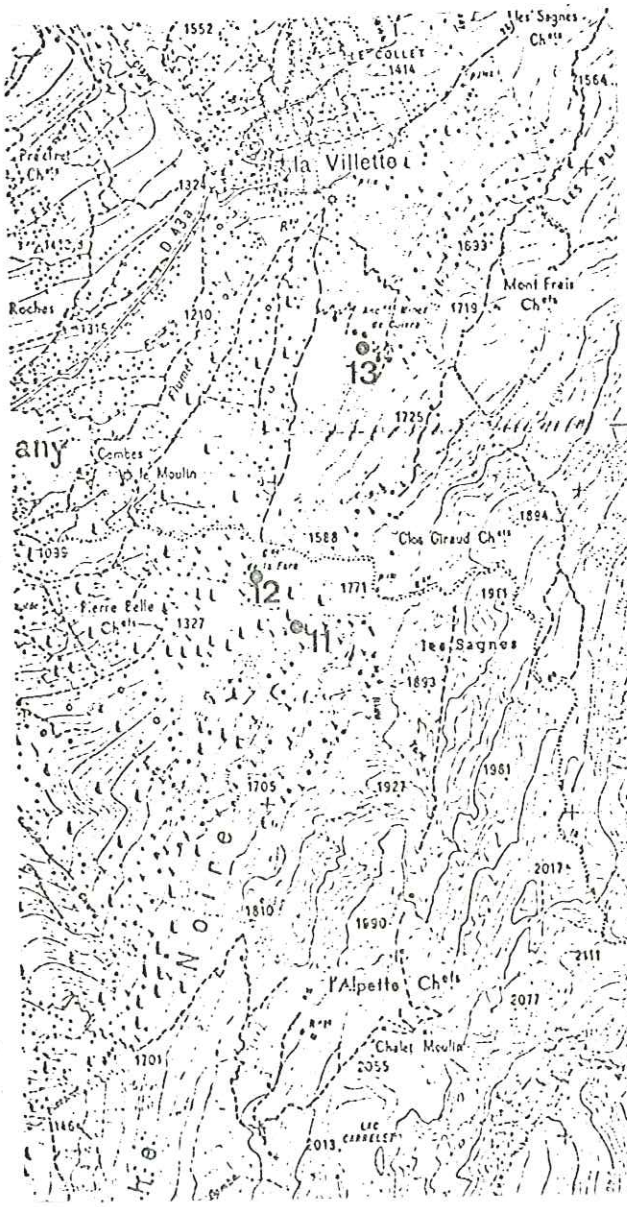


4 LA COCHETTE

echelle : 1/20 000

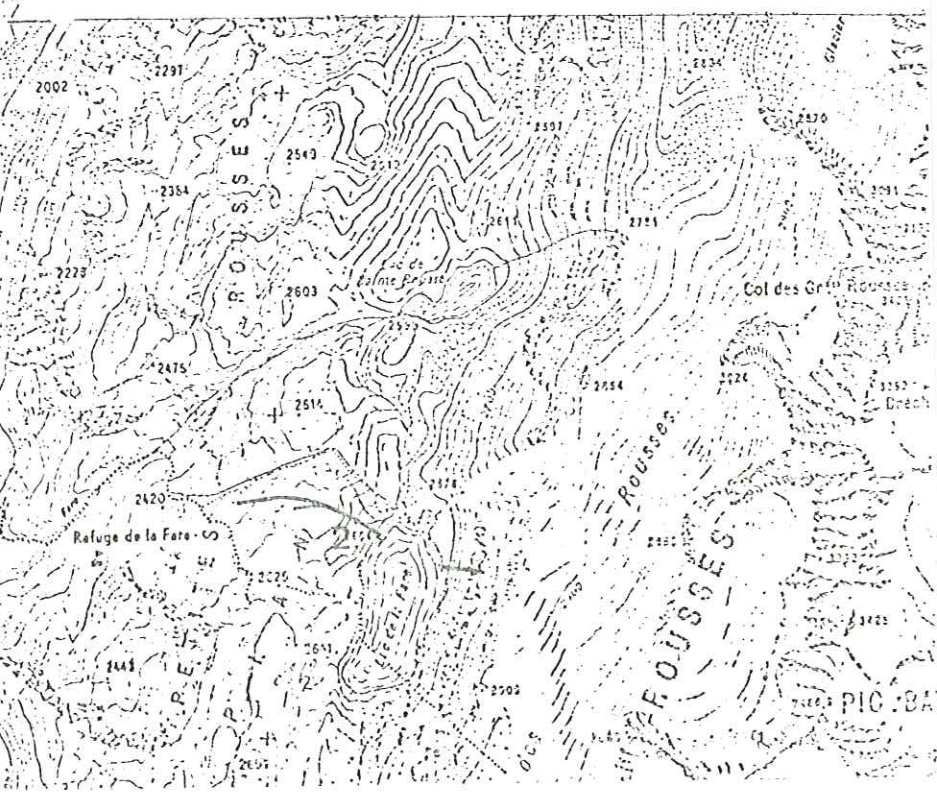


1 VAUJANY



2 LA FARE

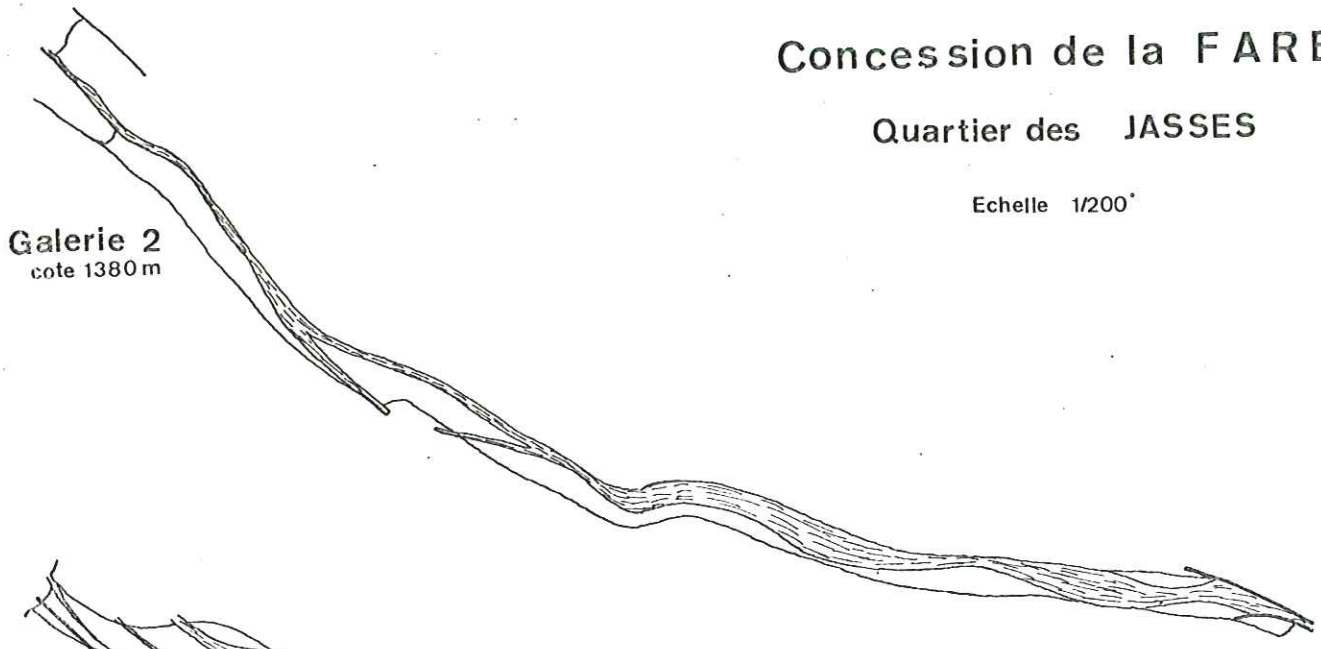
echelle : 1/25 000



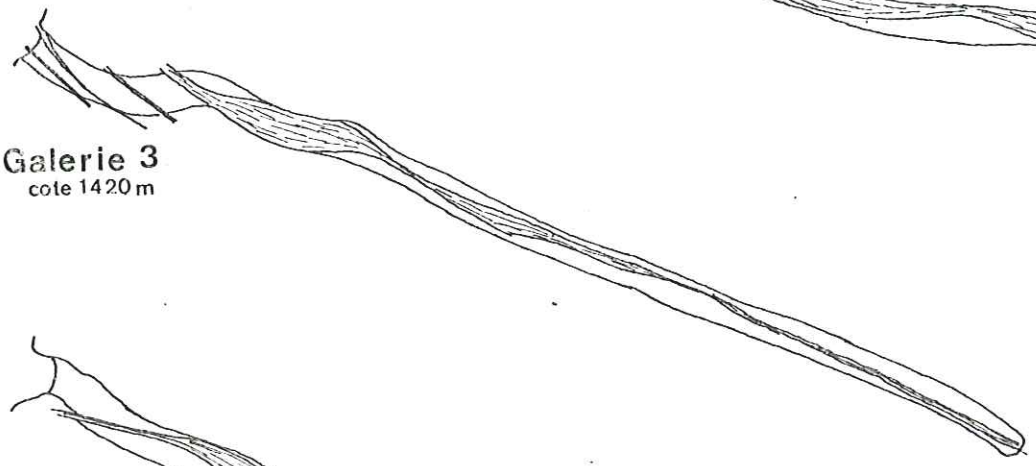
Concession de la FARE

Quartier des JASSES

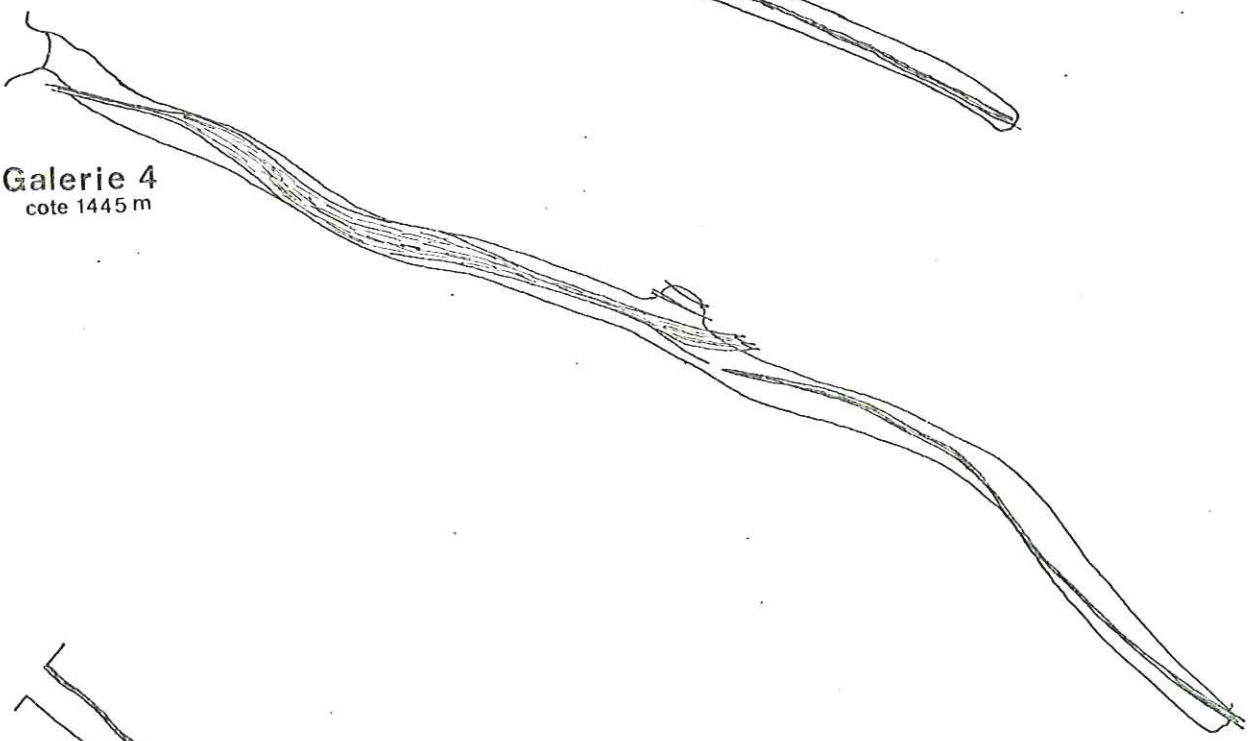
Echelle 1/200°



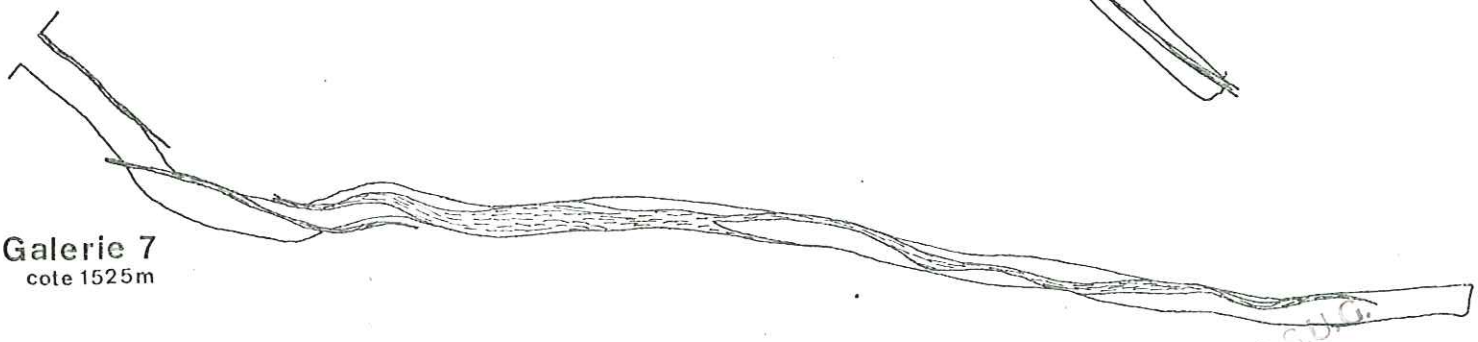
Galerie 2
cote 1380 m



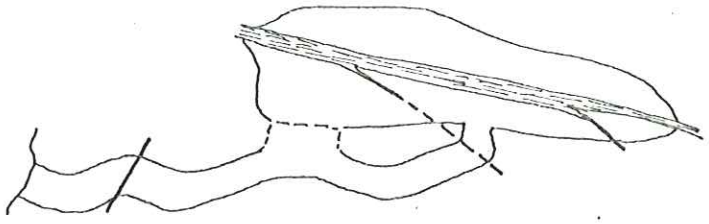
Galerie 3
cote 1420 m



Galerie 4
cote 1445 m

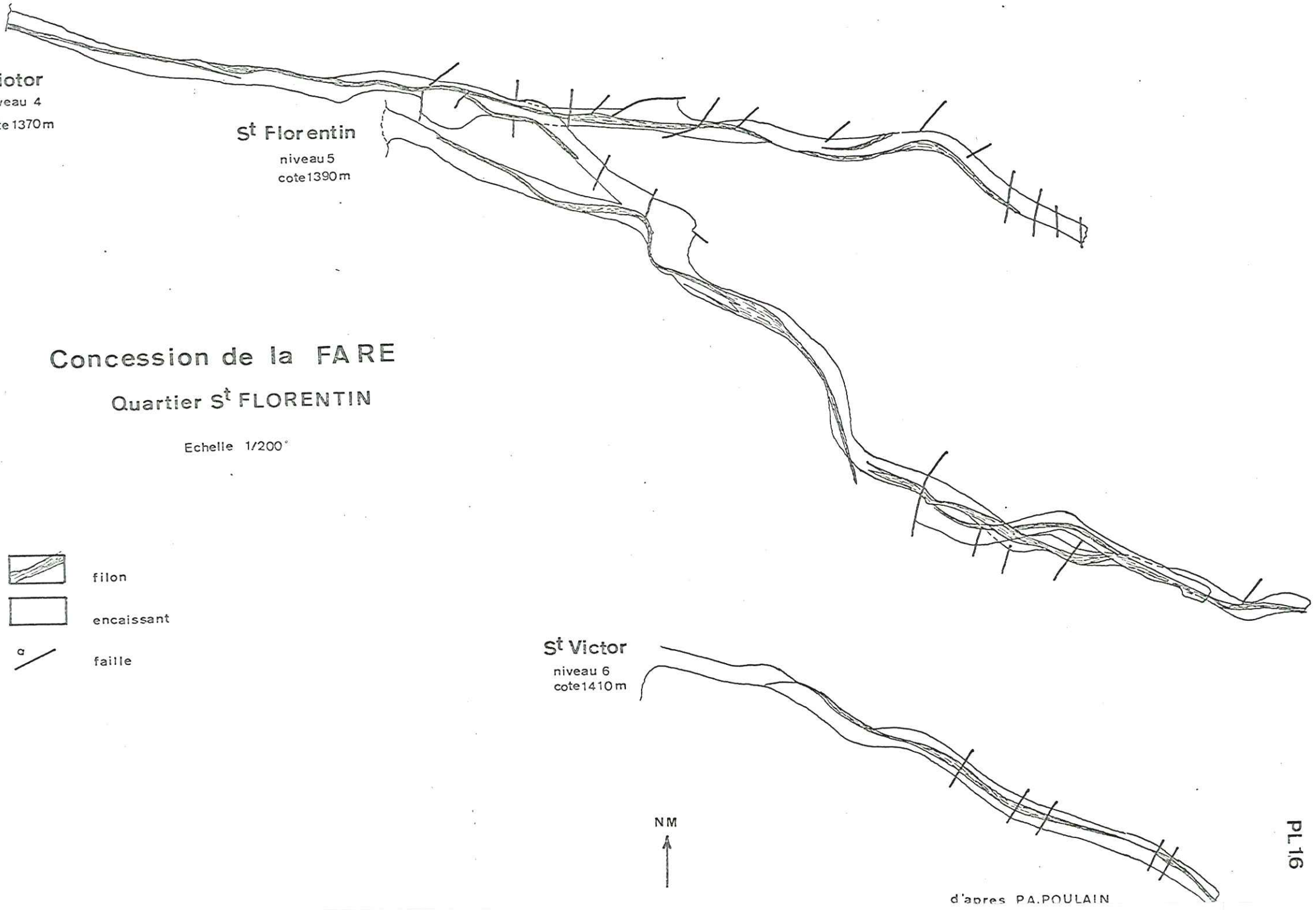


Galerie 7
cote 1525 m



Galerie 8
cote 1550 m

22 AOUT 2003
Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
MAISON DES GEOSCIENCES
DOCUMENTATION
B.P. 53
F. 38041 GRENOBLE CEDEX
Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58
Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr



Concession de la FARE

Quartier St FLORENTIN

Echelle 1/200°

filon

encaissant

faille

d'apres P.A.POULAIN

PL 16

II - Description des indices :

1/ Vaujany (voir planches 13, 14, 15 et 16).

Sous ce vocable sont regroupé un ensemble de galeries de peu d'importance explorant trois filons :

11/ Quartier Saint-Louis :

x = 895,2

y = 393,4

z = 1 700

Etant seul pendant cette campagne de terrain je n'ai pas visité ce filon difficile d'accès mais visible du Quartier Saint-Florentin.

12/ Quartier Saint-Florentin :

x ≃ 894,9

y ≃ 323,7

z ≃ 1 370 - 1 410

Son accès facile nécessite le passage sous la cascade du torrent de la Fare.

Ce filon présente à l'échelle métrique des variations dans sa direction avec des ventres et des pincées ; sa direction générale est grossièrement N 45° E ; sa puissance est inférieure au mètre ; il est encaissé dans le granite de l'Alpetta.

Sa minéralisation est très peu abondante ; elle est comparable à celle des filons du Grand Lac qui n'ont jamais été exploités. Elle est constituée de chalcopyrite en mouches dans une gangue de quartz avec parfois de la calcite dans les ventres.

13/ Quartier des Jasses :

x = 895,3

y = 324,5

z = 1 365 - 1 600

Ce filon présente des caractéristiques comparables à celui de Saint-Florentin : en direction, pendage et puissance. La minéralisation observée est également la même, ce qui la différencie, c'est la masse de quartz calcédonieux qui se trouve sur une éponte.

2/ Filon du Lac de la Fare (planche 14) :

ACCES :
A partir de la 2ème station du téléphérique de l'Alpe d'Huez

on se dirige en direction du Lac de la Fare, vers le Nord ; il faut 30 à 45 minutes pour atteindre le Lac.

Le filon est très visible dans la falaise à l'Est, sur la rive Ouest, il affleure dans un poli glaciaire ; il se suit juqu'à la côte 2 500 m environ.

DESCRITPION : (planche 17)
Ce filon est encaissé dans une série de gneiss et de micachistes. Vers la côte 2 500 le filon se pince ; juqu'à la rive ouest du Lac, il a un parcours capricieux tantôt est-ouest, tantôt nord-sud ; il emprunte parfois le plan de schistosité de l'encaissant. La photo présentée planche 17 illustre bien ce fait : de petits filons satellites le doublent, en particulier en bordure du Lac en rive ouest (dans un poli glaciaire). Sa direction générale est est-ouest. Il possède des ventres de 1 mètre de puissance environ et des pincées de l'ordre du centimètre. La partie en rive est du Lac se situe dans la falaise sous le glacier des Rousses. Ce segment (photos planche 17) possède les mêmes caractéristiques que le segment ouest. Une faille N 60° E décroche les deux parties.

L'extension de ce filon est de l'ordre du kilomètre pour une dénivellation d'environ 200 mètres.

MINERALISATION :
La gangue est principalement à quartz blanc laiteux, de la barytine s'y trouve en bouffées sauf à la côte 2 500 ou elle devient prépondérante et en rive ouest du Lac où elle se situe aux épontes. La calcite, peu abondante, se situe au coeur du filon, elle est un peu ferrifère.

La minéralisation est peu importante ; il s'agit de chalcopyrite et pyrite avec un peu de galène que l'on observe principalement en 2 points dans la falaise en rive est et dans une cascade à la côte 2 560.

3/ Groupe du Lac Blanc :

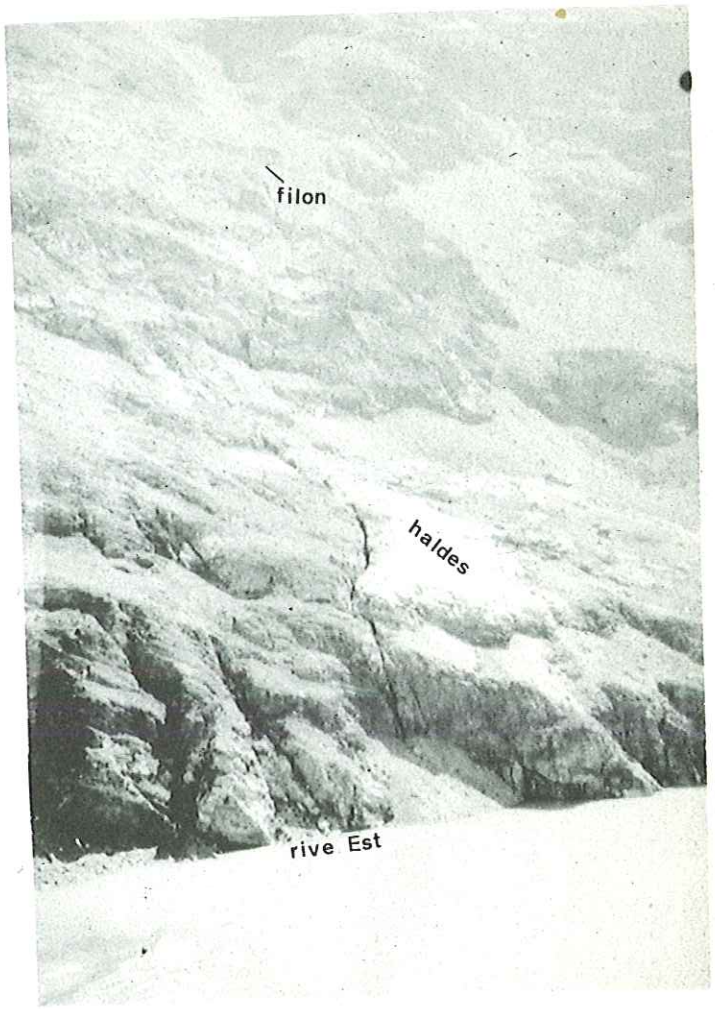
Sous cet intitulé, nous avons regroupé des indices différents. Il s'agit du filon du Lac Blanc, visible de la 2ème station du téléphérique de l'Alpe d'Huez ; de l'indice qui se situe dans le parement nord de la prise d'eau d'Huez -cheminée de compensation visible du téléphérique-, d'un indice de très faible importance au sud de la rive est du Lac. Le premier et le troisième indices sont présentés par ailleurs sur des photos planche 18.

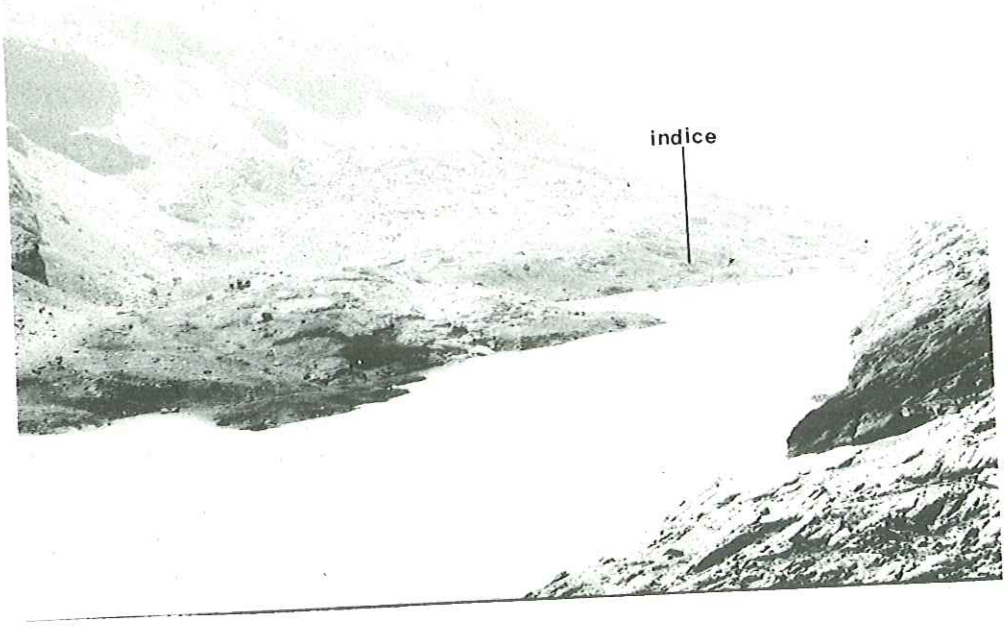
31/ Accès :(planche 19)
Celui-ci est très facile grâce au téléphérique ; pour atteindre le filon du Lac Blanc par le sud il faut environ 30 minutes de marche.

32/ Description :
321/ Le filon du Lac Blanc (planche 18) :
Ce filon est encaissé dans les leptynites des Petites Rousses, sa direction générale est sensiblement est-ouest ; son pendage de 75° vers le sud. Dans le détail ce filon est contourné -voir photo planche 18 - comme les autres grands filons des Rousses. Il est grossièrement perpendiculaire à la schis-

GROUPE DU LAC BLANC

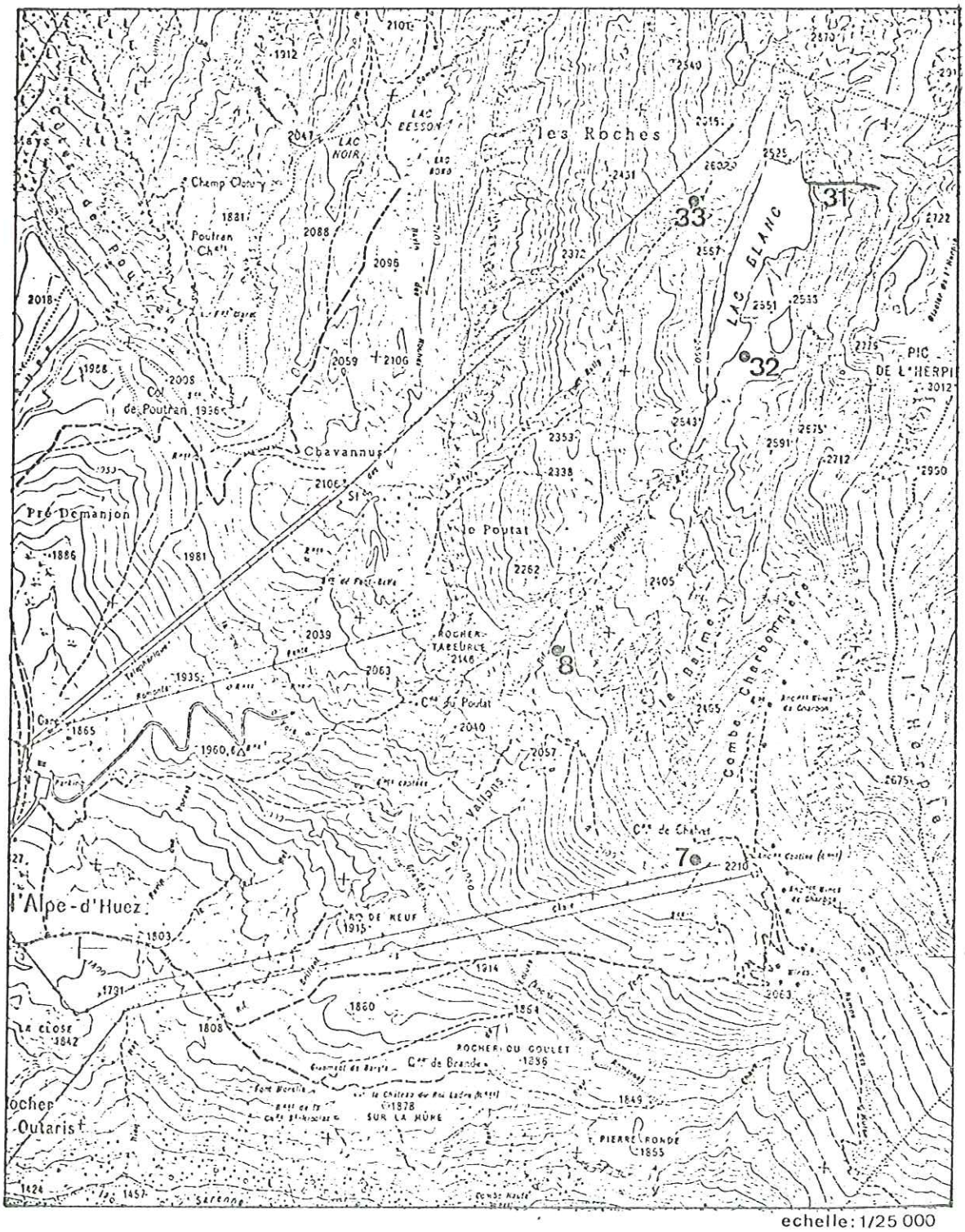
filon du lac Blanc





indice du lac Blanc S

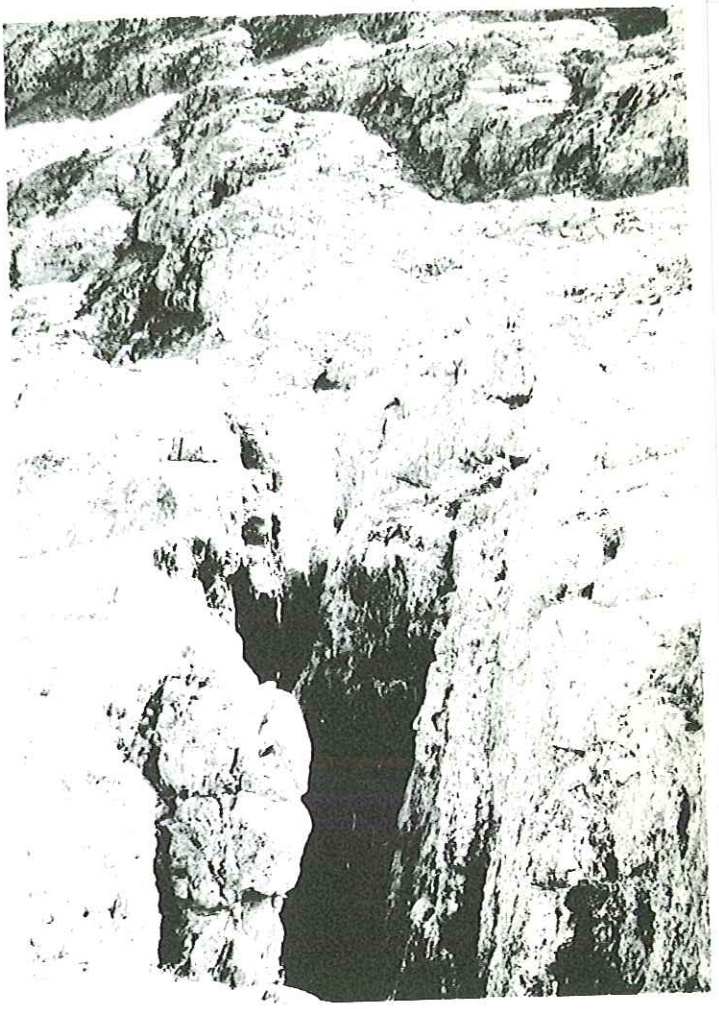
3 GROUPE DU LAC BLANC
7 CABANE DE CHALVET
8 RIF BRILLANT

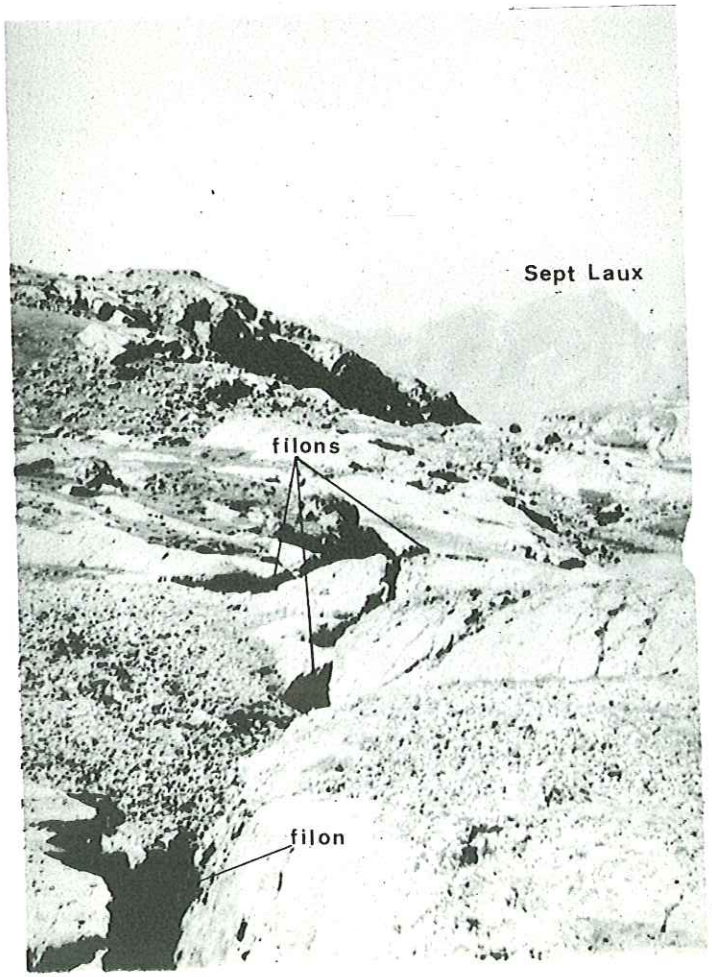


echelle: 1/25 000

4 LA COCHETTE

INDICE n° 1





détail des travaux

tosité mais dans le détail il emprunte sur de courtes distances sa direction. Le mur et le toit sont nets ; aucun filonnet satellite ne pénètre dans l'encaissant. Ce filon se développe sur environ 200 mètres avec des successions de ventres de 2 à 3 mètres et de pincées de quelques centimètres de puissance.

Vers l'est il se termine dans un couloir d'éboulis qui est peut-être la trace d'une faille ; à l'ouest il s'ennoie dans le Lac, son prolongement sous le lac est probable mais doit avoir comme extension maximale la faille qui limite à l'ouest le lac.

Les haldes barytiques sont les seuls témoins accessibles de ce filon dont la caisse a été vidée qu'au niveau du Lac. Les quelques échantillons prélevés l'ont été dans les déblais. Dans la gangue -barytine et quartz, à barytine prédominante- on note la présence de galène et d'un peu de cuivre gris. Picot et al. (1970) ont noté la présence de covelline, de chalcopyrite, de blende, bournonite en sections polies.

322/ Indice du Lac Blanc-sud (voir photo planche 18)

L'accès par le sud au filon du Lac Blanc permet de noter la présence sur la rive est de quelques minéralisations de très faible importance dans des placages minces de Trias très diaclasé -calcaire capucin-.

La minéralisation se présente en filonnets ou en "concrétion" de barytine et quartz, le premier prédomine, avec de très rares minéralisations en galène.

323/ Indice de la prise d'eau d'Huez :

Comme précédemment, la minéralisation est encaissée dans un placage de calcaire capucin. On observe dans des fissures ou en imprégnation une minéralisation riche en galène dans une gangue barytique. Son extension est très faible et se limite semble-t-il au parement nord de la prise d'eau.

4/ La Cochette :

x = 898,04

y = 325,20

z = 2 480

41/ Accès (planche 14) :

De l'indice des Demoiselles (indice n° 5) on suit le ruisseau de la Cochette jusqu'au Lac de la Jasse.

Cet indice est constitué d'une suite de filon tous situés le long du ruisseau ; leur position est reprise sur la carte au 1/20 000e (planche 14).

42/ Description (planche 20 et 22) :

L'encaissant est généralement constitué de micaschis-

tes et de leptgnites recouvert par endroit d'un mince placage de calcaire capucin très diaclasé.

421/ Près du lac de la Jasse deux filons distants de quelques mètres, de direction est-ouest verticaux se suivent de la côte 2 480 à 2 650 m.

La partie basse a donné lieu à des travaux -noyés-. La partie ouest se termine par une suite de petits filons de quartz stériles. La partie est est difficile d'accès.

Les filons présentent une suite de ventres et de pincées ; la puissance maximale est de 2mètres.

En bordure d'un petit lac continu au Lac de la Jasse se trouvent d'autres grattages de faible importance encaissés dans un placage de calcaire capucin.

422/ D'autres grattages sont visibles en se dirigeant du Lac de la Jasse vers le Col du Couard, en rive gauche du ruisseau. Il s'agit de 2 petites galeries de 10 à 15 m de long environ et de tranchées. Ces filons de faible développement sont encaissés soit dans le cristallin, soit dans le Trias ; leur direction est sensiblement est-ouest.

423/ A la côte 2 300 environ, un filon encaissé dans les calcaires capucins du Trias recoupe le torrent de la Cochette. Comme ceux décrits plus haut -421- il est assez contourné, sa direction générale est nors-sud, sa puissance varie de 1 m à 0,5 m ; on le suit sur environ 200 mètres ; les travaux sont de très faible importance.

43/ La minéralisation :

Les filons présentés en 421 ont une gangue essentiellement barytique. Les épontes et les terminaisons sont en quartz massifs blanc ou gris. On trouve également de la calcite au coeur.

Pour les autres filons, en particulier celui de la côte 2 300, la gangue est quartzeuse -quartz blanc laiteux- avec au coeur des bouffées de barytine ou de calcite.

La minéralisation est faite de chalcopyrite en amas ou en petits filonnets.

5/ Les Demoiselles :

x = 899,10

y = 827,10

z = 2 050 à 2 150

51/ Accès :

A partir de la Grand Maison -route d'Allemond au col de la Croix de Fer-, on emprunte en voiture une piste en bon état qui suit l'ancien chemin conduisant au col du Couard ;

ensuite, un chemin conduit à la cabane de la petite Cochette -Alpage- puis au Col du Couard en suivant le ruisseau de la Cochette. L'indice est proche d'une cascade du ruisseau dans le versant est.

52/ Description : (planche 22)

Les minéralisations en place se situent à la source des Demoiselles -résurgence dans un lapiaz- dans un calcaire capucin ; elles se présentent en filonnets et en imprégnations.

53/ Minéralisations :

Les filonnets sont à gangue de Quartz, calcite, barytine. La minéralisation à galène, chalcopyrite, pyrite, cuivre gris.

De la pyrite se trouve en imprégnation dans le calcaire, de la barytine et de la calcite -rose saumon- en concrétion.

6/ L'Herpie :

x = 897,46

y = 317,86

z = 2 560

61/ Accès :

Il faut suivre le chemin qui passe par la cantine de la Mine de charbon de l'Herpie et conduit au glacier de Sarenne.

Un casse de blocs de quartz peut servir de point de repère ; il se situe à environ 200 à 300 mètres après le filon.

62/ Description :

Le filon a une direction est-ouest, il est visible du pied des éboulis, sur environ 20 mètres de haut. Il est encaissé dans une série métamorphique, il est vertical ; sa puissance est de l'ordre du mètre.

63/ Minéralisation :

Du sud au nord se filon se compose de :

- quartz en cristaux avec galène et cuivre gris
- quartz massif avec galène en mouchetures, présence de blocs de l'encaissant.
- quartz à cristaux avec chalcopyrite et filonnets de cuivre gris
- salbande argileuse
- encaissant mylonitique avec des imprégnations de pyrite et chalcopyrite et des filonnets de cuivre gris.

5 LES DEMOISELLES
10 LE GRAND LAC

echelle : 1/20 000

PL22

7/ La cabanne de Chalvet :

x = 896,37

y = 317,10

z = 2 150

71/ Accès (planche 19) :
Cet indice se situe à proximité de la cantine des mineurs de l'Herpie.

72/ Description :
Ce filon est situé entre un lambeau de calcaire capucin du Trias et des leptynites.

73/ Minéralisation :
Le cristallin au contact est broyé et possède quelques mouchetures de sulfures, la barytine qui constitue le filon est stérile ; elle est en grandes lames. Le calcaire au contact est bréchique et silicifié sur quelques décimètres mais ne présente aucune minéralisation en imprégnation ou en filonnets.

8/ Le Rif Brillant (planche 19) :

x = 895,80

y = 317,82

z = 2 180

Le socle de leptynites est recouvert par endroit d'un mince placage de calcaire capucin avec de nombreux niveaux bréchiques. Des failles N 50° E hachent cet ensemble ; elles ont un caractère chevauchant. Deux d'entre elles sont minéralisées. Le developpement des filons est de l'ordre de la dizaine de mètres pour l'un, du mètre pour l'autre,; leur puissance de 10 à 30 cm. La minéralisation peu abondante est de galène dans une gangue de barytine et de quartz. De petits filonnets imprègnent le Trias.

9/ Le filon de Brandes :

Ce gîte a été décrit par de nombreux auteurs qui ont été attirés par le caractère spectaculaire de son extension et sa facilité d'accès malgré son altitude -environ 1 800 m de moyenne-.

On s'y rend en voiture à partir de la station de l'Alpe d'Huez en empruntant la route touristique qui conduit jusqu'au village de Besse. Peu après l'aérodrome les haldes barytiques attirent l'attention du géologue.

91/ Description : planche 21
Il s'agit d'un filon orienté est-nord-est — ouest-sud-ouest ayant une extension de l'ordre du kilomètre sur 200 mètres de dénivellée. La caisse filonienne ne présente pas d'irrégularité comme au Lac Blanc par exemple ; sa puissance moyenne est de l'ordre du mètre.

Quelques filons satellites recoupent l'encaissant

métamorphique ou doublent le filon principal (photos planche 21) mais aucune minéralisation n'entre dans le socle, les épontes sont très nettes.

Un des grands sujets d'étude abordés par les auteurs a été l'estimation du tonnage des importants haldes barytiques recouvrant le plateau. Otlet (1961) les a estimés à 1 million de tonnes, Chermette (1957) à 20 000 tonnes ; aucune étude complète n'a été menée à bien tant sur le filon que sur les haldes à cause du faible intérêt économique de la barytine.

92/ La minéralisation :

Elle a été rarement prélevée en place, la caisse filonienne ayant été comme au Lac Blanc vidée dans toutes ses parties accessibles. Malgré tout quelques filonnets satellites ont livrés des échantillons, d'autres ont été prélevés au hasard dans les haldes.

La gangue est une barytine massive, la minéralisation est à galène principalement ; nous avons relevé un échantillon à cuivre gris sur une éponte.

10/ Les indices du Grand Lac :

101/ Accès :

A partir du Col de la Croix de Fer on emprunte la piste d'E. D. F. qui conduit jusqu'au barrage du Grand Lac. Les indices se situent en rive gauche de l'exutoire et en rive ouest du Lac.

102/ Description (voir planche 22) :

Il s'agit de filons encaissés dans des micaschistes ; leur direction est sensiblement est-ouest (1) sauf pour le plus au nord (2) qui est N 170° -parallèle au plan de schistosité de l'encaissant. Leur puissance est de l'ordre du décimètre au mètre ; leur extension pouvant atteindre 100 mètres.

Ces indices n'ont jamais été explorés.

Un autre type d'indice (3) se situe sur le chemin conduisant au glacier de Saint-Sorlin ; les leptynites et les micaschistes sont imprégnés de pyrites en petits cristaux automorphes et en filonnets millimétriques.

103/ Minéralisation :

Les filons -type (1) et (2)- ont une gangue essentiellement quartzeuse-quartz blanc massif- avec au coeur des poches de calcite ; on note la présence de rares géodes à petits cristaux de quartz d'âge alpin. La minéralisation elle-même est pauvre ; il s'agit de mouchetures de chalcopyrite et malachite.

III - Conclusion

Les indices visités ne sont jamais très importants et seul celui de Brandes que sa position favorise pourrait avoir un intérêt économique.

Les minéralisations ont affecté toutes les formations des Grandes Rousses à l'exception du Houiller et du Lias.

Le Houiller se situe dans la région de Saint-Sorlin où de nombreuses manifestations sulfurées -pyrite- se rencontrent en filonnets ou en imprégnations liées aux laves. Dans la région des Lacs E. D. F. et du glacier de Saint-Sorlin, on remarque la juxtaposition des formations anté-houillères affectées par la mise en place de nombreux filons (planche 22) et du Houiller stérile. Un accident subméridien explique ce phénomène.

Le Lias est également stérile et l'on peut, comme pour le Houiller, chercher une explication tectonique ; ce matériel liasique est extrêmement plissé ; il est de ce fait relativement allochtone.

Toutes les autres formations sont affectées : granite, roches métamorphiques, Trias. Les calcaires capucins du Trias sont peu épais et monotones ; ils sont parcourus par un réseau dense de failles. Cette formation s'est prêtée à une mise en place de gîtes diffus à barytine, galène (Rif Brillant, Lac Blanc Sud, Prise d'eau d'Huez, Les Demoiselles) ; aucun filon n'a été observé dans cette formation.

Les filons du socle ont des caractéristiques communes : ils n'ont pas d'enclaves de socle, leurs caisses filoniennes ont des épontes nettes sans phénomène d'assimilation de l'encaissant. Le filon de l'Herpie fait exception. Ces filons sont différents par ces caractères, des filons à sidérites du massif de Belledonne.

La forme des filons est le dernier caractère d'ensemble que nous avons retenu lorsque leur extension permet de faire cette observation -ce qui n'est pas le cas à l'Herpie et à la Cabanne de Chalvet-. Leur direction à l'échelle métrique est fluctuante ; c'est particulièrement le cas au Lac Blanc, à la Fare, à la Cochette ou à Vaujany (planche 15 - 16- 17 - 18 - 20). Les filons empruntent soit une direction grossièrement perpendiculaire à la schistosité -en donnant des ventres- soit la direction de la schitosité -en donnant des pincées-. Les photos de détail (planche 17) illustrent bien ce phénomène.

Le filon de Brandes a une caisse assez rectiligne mais à d'assez nombreuses apophyses qui empruntent le plan de schistosité (planche 27). A Vaujany où l'encaissement est le granite de l'Alpetta -orienté il est vrai- ce phénomène existe. Le contournement des filons a donc une explication tectonique : l'existence de deux directions d'extension conjuguée, par exemple, dont l'une emprunte grossièrement le plan de schistosité.

La direction générale des filons est alors la résultante de ces deux composantes. Ces filons appartiennent tous au même évènement hydrothermal -avec les gîtes du Trias- il

n'y a pas eu semble-t-il mise en place de plusieurs paragénèses.

Une évolution vers le nord est assez bien marquée. D'une paragénèse barytine-galène au sud, on évolue progressivement vers une paragénèse à quartz-carbonate (calcite peu abondante) chalcopyrite vers le nord, donc d'un réchauffement vers le nord. L'Herpie est encore une exception à cette règle.

Nous l'avons vu ce filon est assez particulier. Il est zoné et l'encaissant a joué un rôle différent de celui des autres filons. La présence de morceaux de gneiss dans les filons, de mylonite et d'une sulbade argileuse sur l'éponte nord, enfin des imprégnations sulfurées (pyrite) à proximité de cette éponte montre bien que la mise en place est différente des autres filons. On peut encore avancer pour marquer sa particularité l'apparente rectitude de sa caisse, observée seulement sur quelques 10 mètres et une paragénèse un peu différente, à quartz, cuivre gris, galène, chalpopyrite et pyrite sans barytine et sans calcite.

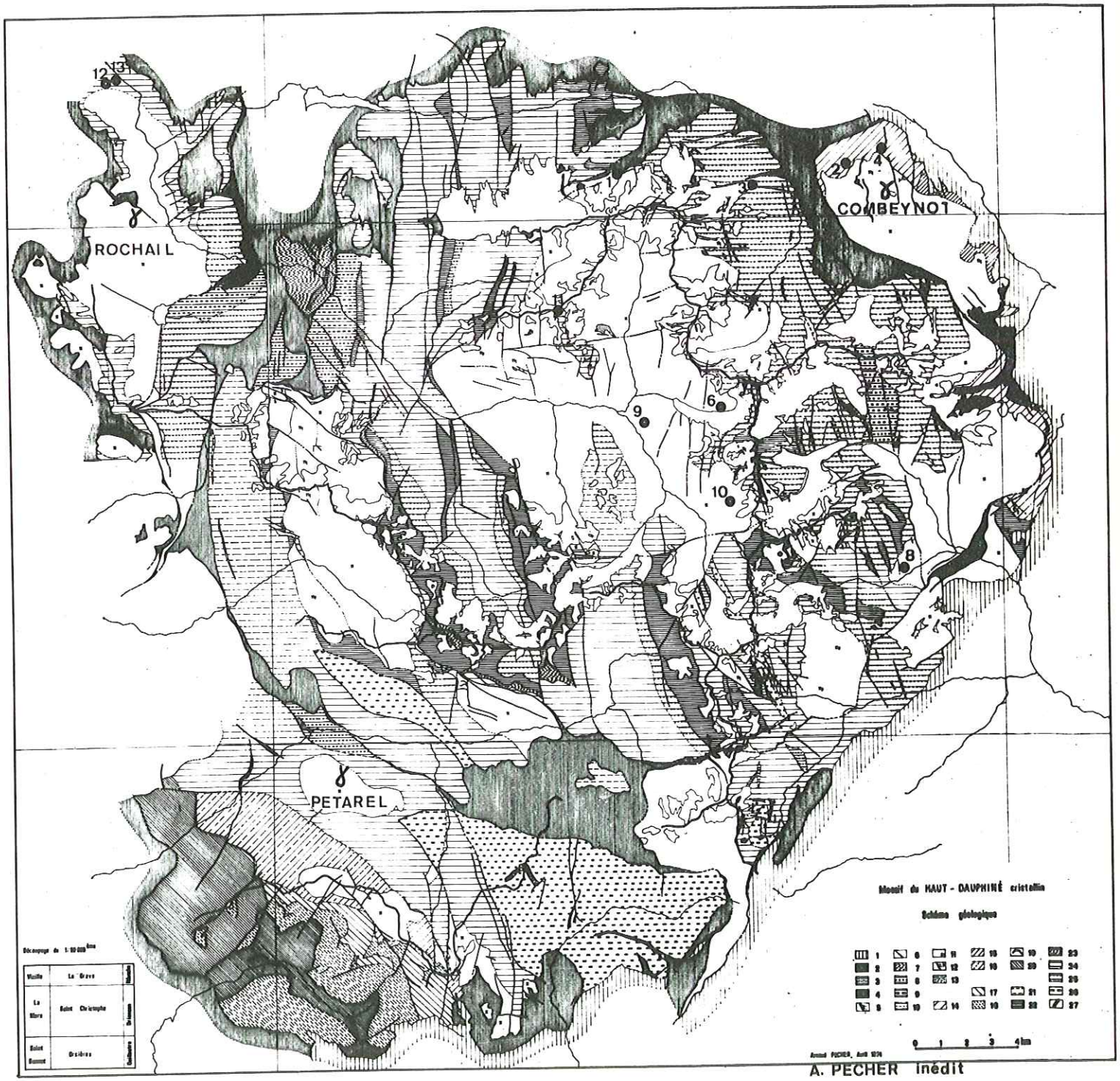
Le filon de la cabane Chalvet ressemble par certains caractères à celui de l'Herpie ; il s'agit des mylonites de l'éponte nord-est et des imprégnations sulfureuses dans les leptynites de l'encaissant, mais l'analogie s'arrête à ces deux traits.

Le problème de l'âge de la mise en place de ces minéralisations est un sujet difficile. Les observations de terrains montrent qu'elles sont post-triasique. Quant à nous, nous n'avons pas d'argument pour dire si ces minéralisations sont liées au cycle tardi-hercynien ou au cycle alpin. Il semble que seul des arguments géochimiques et tectoniques puissent donner des éléments de réponse. La géochronologie avec une méthode autre que celle au plomb -isotopique ou totale- peut également aider à résoudre ce problème délicat.

MASSIF DU HAUT-DAUPHINÉ CRISTALLIN

SCHEMA GEOLOGIQUE

SITUATION DES ECHANTILLONS ANALYSES



A. PECHER Inédit

LEGENDE DE LA CARTE

1 - Nummulithique

2 - Lias

3 - Lias probable du Pelvoux

4 - Houiller

5 - Cipolins des fractures

6 - Failles

7 - Micaschistes (mylonites du Plan du Lac)

8 - Gneiss ocellaires (mylonites)

9 - Gneiss de la Pointe de Longis (mylonites)

10 - Blastomylonites de Peyre-Arguet

11 - Granite

12 - Filons

13 - Diorites

14 - Gneiss de Combeynot

15 - Grauwakes (ignimbrites)

16 - Gneiss de Villard Loubière

17 - Conglomérat du Chaillol)
18 - "Dalles noires" micaschistes) série corticale
19 - Lames de cipolins)
20 - Amphibolites)

21 - Migmatites indifférenciées)
22 - Amphibolites)
23 - Gneiss oeillés amphiboliques (niveau repère))
24 - Gneiss ou migmatites rubanées - type Lavey - moyennement mobilisées) Noyau
25 - Anatexites (granite d'anatexie de Villard d'Arène))
26 - Gneiss oeillés de Crapillouse-Bans)
27 - Micaschistes de Champoléon (anciens filons basiques))

CHAPITRE II : SITUATION ET DESCRIPTION DES INDICES A MOLYBDENITE DU PELVOUX -MASSIF DU HAUT-DAUPHINE-

1/ La Meige - AV 332-01

x = 912,60

y = 310,52

z = 1 950

11/ Accès :

Cet indice se situe en-dessous du glacier de la Meige. L'accès est facile à partir de la Grave par un sentier. La minéralisation à molybdénite se trouve à l'aplomb de la partie terminale du glacier dans des blocs éboulés n'ayant subi aucun transport.

12/ La Minéralisation :

Elle se présente sous deux formes :

- dans des fissures d'un granite à pâte microgrenue et à phénocristaux de feldspath rose, très chloriteux
- dans des filonnets de quartz centimétriques à molybdénite et chalcopyrite.

De petits filonnets de quartz et chlorite ou de carbonate recoupent cette minéralisation à molybdénite.

2/ La combe Laurichard AV 332-02

x = 920,80

y = 310,20

z = 2 400

21/ Accès :

Du Col du Lautaret on accède en voiture à une ancienne carrière ; de là on suit des sentes à moutons qui conduisent facilement dans la Combe.

22/ La minéralisation :

L'indice en place est encaissé dans le rhyolithes du Combeynot (complexe volcano-sédimentaire - J. C. Lacombe 1974). Il s'agit de filonnets décimétriques à Quartz et Molybdénite en agrégats. Ces filonnets ont une faible extension -quelques mètres- ; leurs directions sont erratiques.

Dans ce site nous avons également relevé la présence de brèches à éléments de granite et à ciment carbonaté rappelant les brèches à éléments d'amphibolites de Belledonne ou du Pontet.

3/ Glacier de l'Homme AV 332-03

x = 916,80

y = 309,10

z = 2 260

31/ Accès :
Celui-ci est facile. Après avoir traversé la Romanche en aval de sa confluence avec l'émissaire du glacier de l'Homme, il faut remonter un sentier en rive gauche. La minéralisation n'est pas en place et se trouve dans des blocs épars dans la moraine sur le glacier

32/ La minéralisation :
Elle se présente soit en filonnets à quartz et molybdénite en rosettes, soit en placages de molybdénite dans des fissures du granite. Dans le premier cas, il s'agit de beaux cristaux, bien formés certains pouvant dépasser le centimètre ; dans le deuxième cas, la minéralisation se présente en enduit gris de plomb.

Nous avons également pu noter la présence de brèches comparables à celles de la Combe Laurichard (2).

4/ Les Clochettes AV 336-02

x = 891,95 ?

y = 310,80

z = 2 570

41/ Accès :
Du Col du Lautaret, il faut se diriger en direction du Col des Clochettes en passant sous le rocher du gros Ane. La dernière partie avant l'accès au col nécessite de gravir un éboulis assez pentu mais facile. Au col l'indice est très visible sur la droite.

42/ Cadre géologique :
La zone minéralisée se présente dans une fissure de faible pendage N 110° 10 NE ; elle s'étend sur environ 30 à 40 mètres au col des clochettes ; elle est recoupée par une faille, plus à l'est, elle se pince.

L'encaissant est la série volcanodétritique du Combeynot identique à l'encaissant des molybdénites de la Combe Laurichard.

43/ La minéralisation :
Celle-ci a été étudiée en détail par Picot (1970) ; il y note la présence de bornite, de chalcopyrite et de mispichel (variété glocaudot) qui prédominent, puis en section polies les espèces suivantes :

- Wittichénite	Cu_3 Bi S_3
- Tennantite	Cu_{12} As_4 S_{13}
- Aïkinite	Cu Pb Bi S_3
- Cobaltite	Co As S
- Alloclasite	
- Cassitérite	Sn O_2
- Roquésite	Cu In S_2
- Mispikel	Fe As S
- Glaucodot	(Co, Fe) As S
- Molybdénite	Mo S_2
- Blende	Zn S
- Galène	Pb S
- Mawsonite	Cu_3 (Fe, Sn) S_4
- Hessite	Ag_2 Te
- Mélonite	Ni Te_2
- Tétradymite	Bi_2 Te_2 S

Pour Picot et al. (1973) "L'ordre de dépôt est assez net et comporte au début de l'épisode minéralisateur des minéraux arséniés non cuprifères : mispikel, alloclasite, cobaltite".

"La fin du dépôt des minéraux arsénifères coïncide avec l'apparition du Cuivre : elle est matérialisée par le dépôt du Cuivre gris type tennantite ..... L'apparition du Cuivre et du Bismuth est confirmée par les dépôts successifs d'Aïkinite puis de Wittichénite. Viennent ensuite des minéraux cuprifères sans Bismuth, à savoir chalcopyrite et bornite, celles-ci forment l'essentiel de la minéralisation. Avec la bornite, on note l'apparition de roquésite, Cu In S_2".

"Il est assez difficile de situer la position de la Cassitérite par rapport aux autres minéraux. Elle semble coïncider à peu près avec le dépôt des minéraux arsénifères ".

L'auteur ne parle pas de la molybdénite et des minéraux Tellurés, ces derniers pouvant être des compagnons du Bismuth.

6/ <u>Glacier de Bonne Pierre</u> AV 332 06

x = 914,44 - 914,82

y = 299,92 - 300,42

z = 2 540 - 2 610

61/ Accès :
A partir de la Bérarde on accède à cet indice en empruntant un sentier qui conduit au Col des Ecrins, en suivant une moraine latérale au glacier de Bonne Pierre.

62/ Minéralisation :
Les échantillons récoltés sont si pauvres en molybdénite que nous n'avons pas pu les analyser ; il s'agit de mouches inclusent dans un granite leuconate, les échantillons ont été prélevés dans la moraine. A. PECHER nous a signalé récemment de la molybdénite en place en rive gauche du glacier au même niveau, dans un endroit éboulueux.

8/ Clos L'Ouréou AV 332-08

x = 922,50

y = 294,32

z = 1 850

81/ Accès :
A partir de l'Ailefroide remonter la route puis le chemin qui conduit au refuge Lemercier.

82/ Minéralisation :
L'indice se trouve sur un poli glaciaire et a été gratté par de nombreux amateurs. Il s'agit de molybdénite en placage dans des fissures du granite ou dans de petits filonnets de quartz.

9/ Ravin de la Ruine AV 332-09

x = 913,56

y = 298,68

z = 2 050

91/ Accès :
Cet indice se situe dans un ravin éboulueux proche de la Bérarde en rive droite du Vénéon.

92/ Minéralisation :
Elle se trouve dans des blocs éboulés, il s'agit de molybdénite en placage dans des fissures du granite.

10/ Temple Ecrins AV 332-10

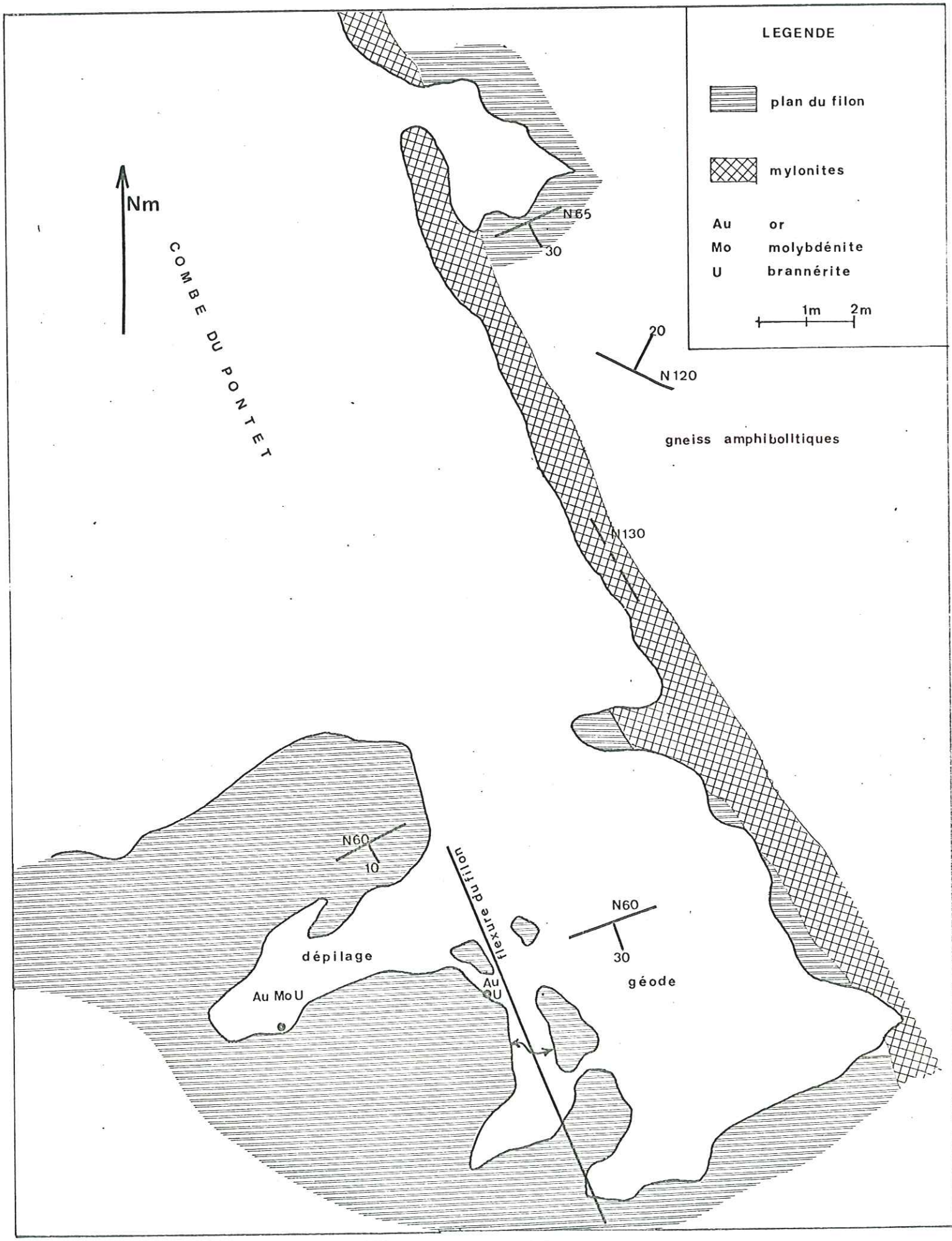
x = 915,86

y = 297,39

z = 2 570

101/ Accès :
A partir de la Bérarde, il faut se rendre au refuge

GRATTAGE DE LA COMBE DU PONTET



de Temple-Ecrins. Les indices se trouvent dans les éboulis du granite dans la Combe (en rive droite) au-dessus du refuge.

102/ Minéralisation :

Elle présente le même aspect que partout ailleurs : filonnets de quartz et molybdénite en rosettes ou remplissage de fissures mais ici la molybdénite des fissures est en cristaux bien formés et non en agrégats gris de plomb, d'autre part, le granite est décoloré sur 5 à 6 mm de part et d'autre de la fissure. Il semble donc qu'ici le fluide minéralisateur est eu une action sur l'encaissant.

11/ La Tête du Rouget AV 332-11

x = 909,73

y = 302,42

z = 3 418

Indice non visité en raison de l'enneigement précoce.

L'échantillon analysé provient du sommet de la Tête du Rouget. C'est un assemblage de molybdénite en cristaux centimétriques et de mica blanc verdâtre.

12/ LA Combe du Pontet A V 319-02

121/ Localisation :

Cet indice se situe dans la Combe du Pontet, sa position m'a été communiquée par J. L. Lescuyer et Milési. Avec celui des Clochettes (4) cet indice se présente sous forme de "platters" (voir planche 24). Notre étude étant géochimique et disposant de peu d'échantillon nous n'avons pas fait une étude approfondie en section polie.

La liste des minéraux relevés à l'oeil nu est :

- chalcopyrite
- galène
- or
- brannérite
- molybdénite
- cuivre gris
- blende

La gangue est du quartz massif.

Dans les géodes (voir plan planche 24) le quartz est en beaux cristaux limpides avec de la barytine et de la chalcopyrite bien cristallisée ; ces cavités sont remplies d'argile.

Malgré la différence de paragénèse cet indice

ressemble par l'aspect et le contexte (la proximité du granite) à celui des Clochettes. La présence d'une zone de flexure et de géode peut laisser penser à une mise en place en deux temps. L'analyse des minéraux montre la grande richesse des fluides hydrothermaux en éléments aussi différents dans leur gisement que l'Antimoine et le Niobium.

13/ Le Pontet A V 319-03

131/ Localisation :
L'échantillon a été trouvé dans les éboulis d'amphibolites sur le chemin conduisant aux mines de la Gardette.

132/ Description :
Il s'agit de molybdénite gris plomb caractéristique, associée à du quartz dans de petits filonnets millimétriques situés dans le plan de schistosité des amphibolites. De la pyrite en enduits se trouve dans des fissures qui recoupent ce plan. Ces amphibolites sont selon Pêcher (communication personnelle) des cornéennes liées à la mise en place du granite du Rochail.

Les autres molybdénites analysées proviennent de gîtes hors du Pelvoux.

14/ Appietto :

Cet échantillon m'a été fourni par Monsieur AICARD du B. R. G. M. (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) par l'intermédiaire de Monsieur Giraud.

Il s'agit d'une molybdénite provenant d'Appietto (15 km au nord d'Ajaccio) ; elle est située dans des diaclases d'un granite leucocrate à deux micas ; elle est en cristaux bien formés centimétriques.

15/ Etalon N. B. S. 333 (National Bureau of Standard)

Il s'agit d'une molybdénite d'un gîte de porphyry-copper des Etats-Unis.

20/ Molybdénite de la Climax (décrite par ailleurs dans la deuxième partie).

22/ Molybdénite de Château Lambert (Haute-Saône) dans les Vosges, étudiée par Carle W. (1949) ; il s'agit d'un gîte pegmatitique à feldspath rose foncé, quartz, biotite, calcite, chalcopyrite, pyrite et molybdénite en gros cristaux.

23/ Molybdénite du Cameroun provenant d'une pegmatite d'un granite monzonitique à amphibole.

Ces trois derniers échantillons (20, 22, 23) m'ont été fournis par Monsieur DABROWSKI.

CHAPITRE III : LES GRANITES DU PELVOUX (étude bibliographique)

1/ Introduction :

L'exposé qui suit résume les vues des auteurs sur les granites qui ont fait l'objet d'analyses dans notre travail.

Il s'agit des granites :

- du Combeynot - A. Barbieri - 1970
- de la Meige - A. Pêcher - 1971
- de la Bérarde (Le Granite Central) M. Ozocak - 1965
- du Rochail - J. M. Buffière - 1961
- de Pétarel - P. Le Fort - 1971 G. Vivier (communication orale)

2/ Caractères généraux : (à l'exclusion de celui de Pétarel traité au paragraphe suivant)

Ce qui frappe à la lecture des travaux de Buffières, Ozocak et Barbieri, c'est la similitude des observations et des conclusions qui sont faites sur les granites étudiés.

Il s'agit de granites circonscrits avec des contacts parfaitement définis. Tous font appel à la théorie de la granitisation "indirecte" pour expliquer la mise en place de ces plutons, ces auteurs s'appuient sur l'existence d'enclaves ou de reliques à amphiboles.

Pour Pêcher, il s'agit de granites d'antexies ayant migré lié à la migmatisation hercynienne dite n° 2.

Barbieri, particulièrement, note leur homogénéité en grand et distingue deux types :

- les faciès de bordures
- les faciès types

Les premiers, observés dans tous les massifs, peuvent être des rhyolithes, des microgranites, ceux-ci ont des faciès différents et peuvent prendre l'aspect de roches volcaniques, des granites à grains fins hololeucocrates.

Les faciès types sont des granites à gros grains ou grains moyens avec :

- un quartz souvent globulaire à subautomorphe
- des biotites très souvent chloritisées
- des feldspaths potassiques automorphes, roses

des plagioclases blancs à verdâtres.

La température de cristallisation de ces granites varie selon les auteurs de 720 °C (Barbieri) à 600-675°C (Pêcher).

Dans tous les cas le caractère "chaud" de ces magmas est bien marqué. Barbieri quant à lui insiste sur leur pauvreté en fluide et à sa suite P. Le Fort. La présence de faciès de bordure situe bien la zone de mise en place ; il s'agit de granites supracristaux.

Aux caractères, chaud, pauvre en fluides s'ajoute la pauvreté très marquée en manisfestations hydrothermales hors du granite : faible chevelu aplitique, de pegmatites et de filons de quartz (type quartz, molybdénite, par exemple). A l'intérieur du granite ces phénomènes sont plus denses mais sans grande ampleur.

Enfin le caractère commun à tous est le phénomène d'autométamorphisme qui se traduit par :

- la génération tardive du microcline
- la pseudopélitisation du feldspath-potassique
- la chloritisation des biotites

Cela s'explique, selon Barbieri, si l'on admet une pression de fluide faible en fin de granitisation, les fluides étant bloqués par une chappe de microgranite. Pour Buffière, le caractère incomplet du phénomène -restes de biotites intactes- met en évidence que le métamorphisme alpin ne peut être à l'origine de cette transformation.

Pour notre part nous retiendrons :

- la faible importance du chevelu filonien
- l'effet de paroi froide de l'encaissant
- l'absence ou la faiblesse du métamorphisme de contact
- l'effet autométamorphique des fluides sur le granite et l'action possible sur les éléments en trace dans les minéraux déstabilisés.
- le caractère calcoalcalin, leucocrate, albitique de ces granites

3/ Le granite de Pétarel :

Nous empruntons à P. Le Fort la description et les caractères généraux de ce granite.

Il s'agit d'un granite à grains moyens, à biotite et muscovite, chloriteux.

L'un des caractères qui le différencie de ceux décrit précédemment est la forme de ses quartz en flammes ou en lannières. Il est à microcline (pas d'orthose, autre caractère

particulier), plagioclase (Au 27-29).

Il s'agit d'un granite monzonitique à deux micas.

QUATRIEME PARTIE

RESULTATS DES ANALYSES
INTERPRETATIONS

REMARQUE IMPORTANTE :

Les résultats présentés dans les tableaux sont exprimés en nombre d'atomes pour 10^6 atomes de l'élément de référence. Les teneurs ne sont pas de ce fait, directement comparable entre type d'échantillons -molybdénite et silice, par exemple, ou même entre minéraux felsiques et ferromagnésien des granites où le silicium élément de référence n'a pas la même importance dans les deux types d'échantillons.

Pour les Molybdénites : l'élément de référence est le Molybdène,

pour les quartz, les minéraux de granites, le Silicium,

pour les Lanthanides, l'élément de référence interne choisi pour construire les profils de répartition est le Cérium.

CHAPITRE I : CONDITIONS OPERATOIRES EN SPECTROMETRIE DE MASSE A ETINCELLES

1/ Introduction :

Le choix de l'échantillon étant fait en tenant compte de sa représentativité (à l'échelle macroscopique). Il faut le conditionner pour la fonction des spectres.

Les techniques amployées sont celles utilisées en générale en géologie, avec des précautions particulières. Nous avons insisté sur la faible quantité d'échantillon analysé ; il en découle au niveau de la préparation, une attention particulière aux problèmes de la contamination. Dans la suite, nous décrivons brièvement les méthodes employées pour chaque type d'échantillon.

Un des problèmes importants abordé ici est celui de l'homogénéité.

La réponse paraît nécessaire à tout analyste, pour le géologue l'optique est certainement différente.

Les phénomènes qui sont à l'origine de concentrations d'éléments, la mise en place de magmas ou même de roches sédimentaires ne concourt pas à homogénéiser l'ensemble mais bien à séparer à toutes les échelles.

En effet, le géologue fait appel aux phénomènes de fusion partielle, de cristallisation fractionnée, de départ de fluide, d'exolution, de non miscibilité, etc... L'examen d'une lame mince ou d'une section polie rend bien compte de ces phénomènes.

2/ Les minerais :

Ce genre d'échantillons présente seulement par le choix des échantillons des problèmes difficiles. Bien souvent on est tenté ou même obligé de prélever une petite quantité de minerai représentant incomplètement ou pas du tout l'ensemble de sa catégorie dans un gîte donné. On aperçoit vite une limite au raisonnement qui peut découler de ces constatations. Le géologue peut juger préférable de prélever une grande quatité d'échantillons, de l'homogénéiser ; la prise analysée représentant alors une moyenne. Une autre solution est de pultiplier les prélèvements et d'essayer de mettre en évidence des variations, cette dernière solution se heurte souvent à l'étranglement que constitue le passage au spectrographe de masse.

Pourtant dans le mesure du possible, c'est cette dernière solution qui nous semble préférable. Pour nous, elle correspond mieux aux objets à analyser et à ce qu'on peut attendre de la méthode.

Un minerai est, nous l'avons écrit, une anomalie géochimique ou s'exprime à l'extrême les phénomènes de ségrégation. Le spectrographe de masse à étincelles par la faible

quantité d'échantillon consommé et par sa sensibilité, rend compte de ce caractère. Dans le cas d'une seule analyse, on obtient une image localisée, ponctuelle.

La première solution citée plus haut -représentativité "globale", homogénisation- et selon nous, plus l'affaire de méthodes qui donnent une moyenne, telle que l'activation neutronique ou des méthodes spécifiques comme la colorimétrie, par exemple.

21/ Les Molybdénites :

211/ Leur conditionnement nous a posé beaucoup de problèmes. Leur faible densité (environ 1,5), leur débit en feuillets ne permettent pas le broyage fin de ce matériau.

Nous avons gratté à l'aide d'une spatule en tantale le minerai et réduit au maximum la dimension des feuillets. La manipulation se terminant par un tri soigné sous binoculaire à l'aide d'une pince en tantale. Cette suite d'opérations peut prendre de 1 à 8 jours de travail -8 jours pour 150 mg de molybdénite de la Combe du Pontet-.

Le tantale est utilisé comme matériau de construction de pièces de source du spectrographe, en général cela ne permet pas son analyse. La pollution introduite n'apporte aucune perturbation -il s'agit de tantale 5 N-.

212/ Pastillage :

La molybdénite est conductrice et pastillable sans liant ; de ce fait le niveau de détection est amélioré par l'absence d'ions appartenant aux liants.

213/ L'examen des sections polies nous a permis de mettre en évidence des veinules de Quartz incluses dans les molybdénites ; leurs dimensions ne dépassent pas 10 μ d'épaisseur. L'extraction d'aussi petites fractions a été tentée par une attaque à l'acide fluorhydrique -HF- puis devant l'inefficacité de la méthode par un essai de mise en solution de la molybdénite ; l'essai fut aussi peu concluant.

La solution retenue tient compte de l'hétérogénéité à petites échelles du matériau et permet de détecter les éléments participant à un même type de discontinuité.

L'examen des spectres -voir planche 3- montre en effet le comportement particulier de certaines impuretés. Les Lanthanides de ces échantillons apparaissent de façon erratique. sur les spectres en liaison avec aucun critère physique lié au changement de conditions opératoires. Pour l'échantillon de la tête du Rouget sur 4 spectres effectués, 1 seul comporte des Lanthanides.

D'autres éléments, sans avoir un comportement aussi irrégulier, "sortent" en paquets ; c'est le cas du Fer et du Cuivre,ddu Plomb et du Baryum par exemple. Les teneurs indiquées dans le chapitre résultats d'analyses sont alors pour ces éléments une moyenne ou dans le cas d'une trop grande disparité,

nous avons indiqué une fourchette de teneurs.

L'observation de tels phénomènes, gênants pour l'analyse, peuvent malgré tout être imputés à un comportement particulier de ces éléments dans l'étincelle ; nous avons voulu examiner leur localisation in situ. Cette étude est exposée dans le chapitre traitant de l'analyseur ionique (première partie).

3/ Les roches :

Les molybdénites du Pelvoux trouvent leur origine dans les granites. L'étude des traces dans les minéraux de ces roches doit permettre de situer l'origine des molybdénites dans l'un des minéraux du granite et de relier les formes de profils observés dans ce minerai à ceux des minéraux.

C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude des éléments mafiques et felsiques pour les échantillons que nous avons eus à trier nous même ou des minéraux pour les granites du Rochail et de Pétarel, ces échantillons nous étant fourni par G. Vivier.

Cette façon de procéder élimine en partie, les problèmes aigus d'homogénisation des poudres en spectrométrie de masse à étincelles.

La quantité de roche traitée varie entre 1 kg et 3 3 kg selon le grain de la roche.

31/ Le broyage :

Le conditionnement et ses risques de contamination ont été étudiés dans le cas de la spectrographie de masse à étincelles par M. Morrison et al. (1972) ; nous avons emprunté à ces auteurs le procédé de broyage.

Un broyage grossier est fait par éclatement de la roche dans les machoires d'un étau recouvertes de nombreuses épaisseurs de papier filtre,; les morceaux obtenus sont lavés à l'eau désionisée et séchés. Le reste de l' opération de broyage se fait successivement dans un mortier en agate, à main,puis dans une pulvérisette à mortier en agate.

32/ Le tri :

La poudre est lavée à l'eau désionisée puis triée par densité à l'aide d'iodure de méthyl et d'acétone ; un passage dans un électroaimant améliore la finition du tri. La poudre triée est lavée à l'eau désionisée avant de subir un dernier broyage.

La suite des opérations de broyage et de tri est faite avec le minimum de pollution.

33/ Le pastillage :

Pour améliorer la détection, nous avons essayé de limiter la quantité de liant (le graphite) au minimum. Pour les minéraux ferromagnésiens 30 % en poids de graphite suffisent. Les minéraux felsiques ont nécessité pour des problèmes de solidité des électrodes et d'étincelage, l'introduction de 50 % de graphite en poids.

34/ Homogénéité et pureté des poudres :

L'homogénéité des poudres et leur pureté ont été contrôlées sur les spectres. Pour les minéraux felsiques la quantité de fer est un bon repère de la pureté ; les teneurs observées montrent que notre tri était correct et donne les mêmes résultats que pour les minéraux triés par un spécialiste (granites du Rochail et de Pétarel). Pour les minéraux ferromagnésiens le problème de l'homogénéité est celui qui a attiré notre attention. Les zircons en inclusions sont très durs et se broient très mal dans une pulvérisette en agate et se comportent comme un abrasif. A l'étincelage on observe très bien le passage de l'un de ces grains.

4/ Les échantillons de gangue :

Le procédé de préparation de ces échantillons est celui employé et décrit par R. Le Suavé (1974). Des éclats ou des cristaux sont triés à la main et choisis pour leur pureté, puis broyés dans une pulvérisette en agate.

Le pastillage se fait avec 50 % de graphite.

ELEMENTS DE LA 4ème PERIODE

Tableau 4

		V	Cr	Mn	Co	Cu
La Meige	1	4,5	8	30	4,7	100
Combe Laurichard	2	1 150	390	2 300	12	335
Glacier de l'Homme	3	185	3	500	27	60
Clos l'Ouréou	8	240	15	5 500	29	80
Ravin de la Ruine	9	13 à 130	10	1 000	13	64
Temple-Ecrins	10	140	6	1 600	170	450
Tête du Rouget	11	11	≃ 3	500	11	23
Combe du Pontet	12					
Le Pontet	13	1 250	12	5 000	30	450
Appietto	14	0,25 à 45	0,9 à 3	7,8 à 25	2,5	110 à 1 130
N. B. S.	15	750	75	200	100	≃ 1 %
Climax	20	100	2	160	31	2 000
Vosges	22	7 000	500	2 700	110	2 500
Cameroun	23	6,5	20	65 à 650	6,5	32

ELEMENTS CHALCOPHILES
Tableau 5

		As	Ag	Sb	Sn	Bi	Cu	Pb
La Meige	1	80	30	1	4	20	100	50
Combe Laurichard	2	35	2,2	6	-	11	500	24
Glacier de L'Homme	3	150	5	1	3	8	60	90
Clos L'Ouréou	8	35	5	2	4	0,5	100	35
Ravin de la Ruine	9	4,5	26	3	13	450	64	300
Temple-Ecrins	10	60	12	1	10	27	450	100
Tête du Rouget	11	7	5	4,5 à 25	15 à 250	28	28	15
Combe du Pontet	12	majeur	majeur	majeur	800	majeur	majeur	majeur
Le Pontet	13	25	9	2	100	10	500	250
Appietto	14	15	100	-	-	3 à 78	110	58 à 160
N. B. S.	15	80	150	5	24	2	≃ 1 %	150
Climax	20	50	35	4	6	1 900	510	2 100
Vosges	22	110	3 000	2	35	40	2 600	175
Cameroun	23	40	5	11	7	22	32	44

L'analyse de ces minerais a montré qu'ils contiennent un grand nombre d'éléments en traces (moins de 1 000 ppm) et d'éléments mineurs non dosés (il s'agit de Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe).

Dans la suite nous nous proposons d'examiner par famille l'évolution des éléments. Le petit nombre d'analyses ne nous a pas permis de faire un traitement statistique des résultats.

1/ Les éléments de la 4ème période : Ti à Zn (tableau n° 4)

Tous les éléments de cette famille n'ont pu être dosés (se reporter à la 1ère partie) et en particulier Ti et Zn. L'observation des spectres permet de supposer que ces éléments sont en inclusions ; l'étude de la répartition du Fe et du Cu à l'analyseur ionique nous a montré la réalité d'une telle constatation ; les images obtenues (planche 11 et 12) indiquent que la position du Fe et du Cu aux mêmes inclusions sur les spectres ; les images du fer ne coïncident pas avec celles du Si et de Al qui sont, elles, superposées. De ces observations nous pouvons conclure qu'il existe, liées au Silicium et donc à un silicate (Si, Al, Mg, Na, K, Ca), des inclusions de Fe et de Cu.

La nature minéralogique de ces inclusions n'a pu être déterminée faute d'une méthode assez sensible. Pourtant nous pouvons supposer qu'il s'agit de sulfure en inclusions dans les silicates.

2/ Les éléments chalcophiles :

L'examen du tableau n° 5 montre la présence constante des principaux éléments de cette série à laquelle nous pouvons joindre le fer, élément en forte teneur. Zn et Cd non dosable à cause d'interférences non résolues.

Des éléments comme Sb et As typiques des gîtes hydrothermaux sont présents, à très faibles teneurs pour Sb, ou bien représentés pour As. Par ailleurs nous notons que ces éléments se trouvent associés dans l'échantillon de la Combe du Pontet (12) avec du Nb en forte teneur. Cette paragénèse s'explique assez mal dans le cadre des observations classiques.

Tous les autres éléments sont présents de façon fluctuante sans aucune corrélation apparente.

Sn se trouve en quantités beaucoup plus importantes dans les gîtes liés aux granite du Rochail (12 et 13). Ag peut dépasser en importance Pb.

Dans l'état actuel de nos connaissances, l'examen des variations des teneurs de ces éléments n'ont rien apporté pour l'approche d'une solution à notre problème.

3/ U - Th :(tableau 6)

Ces éléments sont en faible teneur dans les molybdénites. Ils sont dans des inclusions de l'échantillon sans que nous ayons pu préciser la nature des minéraux en inclusion. Il

U-Th - Zr - Nb

Tableau 6

		U	Th	$\frac{Th}{U}$	Zr	Nb
La Meige	1	5	-	-	0,04	-
Combe Laurichard	2	115	27	0,25	22	115
Glacier de l'Homme	3	115	0,9	0,01	2	0,8
Clos l'Ouréou	8	12	-	-	3,2	-
Ravin de la Ruine	9	44	13	0,30	18	10 à 440
Temple-Ecrins	10	120	15	0,13	4	-
Tête du Rouget	11	3	3	1	2	-
Combe du Pontet	12	majeur	majeur	<1	majeur	majeur
Le Pontet	13	18	-	-	2	-
Appietto	14	2,5	-	-	1	0,5
N. B. S.	15	3	2	0,66	37	7
Climax	20	-	-	-	-	5
Vosges	22	70	12	0,17	22	5
Cameroun	23	2,2 à 90	6,5 à 22	3 à 0,24 ?	13 à 2 000	22

ne semble pas lié au Zr. Nous ne pouvons apporter plus de précisions sur ces éléments.

4/ Nb -Zr : (tableau 6)

Ils s'associent tous les deux dans les mêmes minéraux de pegmatites (zircon et colombite). Ce sont des éléments qui ne participent jamais aux phénomènes hydrothermaux ce qui nous permet de conclure que l'indice de la Combe du Pontet et pegmatitique ou pneumatolytique. Seul , leur présence est significative.

5/ Rhénium (Re), Sélénium (Se), Tellure (Te) :

Nous avons volontairement regroupé ces éléments ; ils ont été particulièrement étudés dans les molybdénites. Certains voient en eux de possiblesindications de la température de mise en place.

51/ Le Rhénium :

L'analogie des caractéristiques physiques de cet élément et du molybdène fait qu'il se concentre dans les molybdénites.

Les teneurs relevées dans les échantillons analysés du Pelvoux sont faibles en général.

Ce phénomène s'explique par la nature des indices qui sont en général les plus pauvres.

Il existe trois classes de teneur dans ces échantillons :

- à 1 ppm
- 4 et 8 ppm
- 86 et 150 ppm

La 1ère classe correspond à des gîtes pneumatolytiques.

Pour l'indice du Temple-Ecrins (n° 10) -4 ppm- on peut faire intervenir un phénomène d'altération des épontes qui est peut être la marque d'un début de grésinisation. Pour l'indice de la Combe du Pontet (n° 12) -8 ppm- l'on peut faire intervenir la richesse plus grande en Re du magma qui se confirme dans l'indice du Pontet (n° 13) -150 ppm-. Il est pyrométasomatique et donc classiquement plus riche. Ces deux indices encaissés dans une série amphibolique et devraient avoir des teneurs voisines si l'on s'en tenait à l'hypothèse de Pétrolian (1963).

L'indice de la Combe Laurichard par sa paragénèse est semblable à ceux de la Meige (du glacier de L'homme, par exemple) mais sa teneur en Re -86 ppm- est très différente. Il est encaissé dans la série volcano-sédimentaire et non, dans le granite ; l'explication est peut-être là mais elle est démentie nous l'avons vu, par la teneur relevée à l'indice de la Combe du Pontet (n° 12) où l'encaissant n'a pas du tout joué ce rôle.

RHENIUM - SELENIUM - TELLURE

Tableau 7

Re	Se	Te	Cu
0,06	750	87	100
86	95	-	335
0,7	700	150	60
0,8	730	-	80
0,07	880	360	64
4	1000	-	450
0,37	600	20	28
8	3300	-	-
90 à 150	100	-	450
0,6	1560	<22	110 à 1130
800	3000	-	≈ 1 %
8	510	-	2000
10	760	-	2500
1	1300	<70	32

ESTIMATION DU FRACTIONNEMENT DES LANTHANIDES DANS LES INDICES A MoS_2

Tableau 8

	Indices		La/Yb
1	La Meige	1	-
2	Combe Laurichard	2	220
3	Glacier de l'Homme	3	16
8	Clos L'Ouréou	8	-
9	Ravin de la Ruine	9	0,36 déficit en La
10	Temple-Ecrins	10	30
11	Tête du Rouget	11	650
12	Combe du Pontet	12	0,36
13	Le Pontet	13	-
14	Appietto	14	0,25
15	N. B. S.	15	-
20	Climax	20	-
22	Vosges	22	7
23	Cameroun	23	1,9
	Col des Clochettes	4	6

Les analyses que nous avons effectuées, par leur nombre et par leur type peu varié , ne permettent pas une remise en question des hypothèses formulées par Pétrulian ou par Ivanov ; les résultats obtenus s'insèrent dans l'hypothèse actuelle tendant à faire jouer un rôle très important à la teneur initiale du magma et au type de gîtes -Ivanov (1972 - Terada (1972) - Giles (1972)-.

Le rôle du Cuivre est aussi très important, sa présence à forte teneur serait la cause des concentrations en Re de certains gîtes. Nous l'avons vu le Cuivre comme le Fer sont en inclusions dans la molybdénite ; de ce fait nous ne pouvons prétendre donner une valeur moyenne fidèle de sa teneur. Malgré tout les plus basses teneurs en Cuivre correspondent bien aux basses teneurs en Re.

Les analyses effectuées sur des échantillons étrangers à la région étudiée indiquent des teneurs plus fortes pour des gîtes pegmatitiques réputés les plus pauvres.

Celui d'Appietto (14) indique une teneur similaire à celles des indices du Pelvoux. Nous pensons donc que la région du Pelvoux est pauvre en Rhénium.

52/ Le Sélénium :

Cet élément est présent dans toutes les molybdénites que nous avons analysées. Pour celles du Pelvoux, leur teneur varie entre 600 et 1 000 ppm. Les Molybdénites de la Combe Laurichard (120 ppm) et de la Combe du Pontet (3 300 ppm) font exception.

L'examen des résultats montre qu'il est impossible de corréler les variations de teneur en Re à celle en Se.

Les fortes teneurs en Re des indices de la Combe Laurichard (2) et du Pontet (13) n'entrainent aucune variation notable de la teneur en Se pour ce dernier indice (13). Ces faits semblent se confirmer par les analyses des échantillons 14 à 23 où la forte teneur en Re du 15 se traduit également par une forte teneur en Se.

Nous pensons donc comme Ivanov (1972) que les concentrations en Re et en Se doivent obéir à des lois indépendantes qui peuvent fortuitement entrainer une corrélation (positive ou négative) des variations des teneurs de ces 2 éléments.

Le cas de la Combe Laurichard peut alors s'expliquer par une variation locale dans les conditions de mise en place de la molybdénite. L'indice du Col des Clochettes (4) montre une teneur de 24 ppm de Mo contre 60 ppm de Se (élément de référence le Fer). Dans ce cas il est difficile d'admettre que tout le Se est lié au Mo, on peut éventuellement penser qu'il s'agit de Drysdallite $MoSe_2$ mais le Se entre probablement dans la composition des autres sulfures en substitution du S.

53/ Le Tellure :

Les analyses n'ont pas permis de doser de façon fine cet élément ; seul les fortes teneurs ont pu être évaluées. Celles-ci sont assez dispersées et ne montrent pas la même constance que dans le cas du Se. Le Tellure ne forme pas de

série isomorphique avec le Soufre ou le Sélénium malgré des propriétés voisines. Nous pensons qu'il est un constituant des minéraux en inclusions dans la molybdénite sans pouvoir en apporter la preuve formelle.

6/ Les Lanthanides :

Dans la première partie "Méthodes d'analyse", nous avons abordé le problème de la localisation des Lanthanides pour conclure que ces éléments et l'Yttrium sont dans des inclusions de la Molybdénite. Quelle est la nature minéralogique de ces inclusions ?

Nous avons cherché en premier des éléments de réponse dans les spectres confectionnés au spectrographe de masse à étincelles. L'étincelage d'une inclusion met en évidence les éléments majeurs la constituant. Aucun élément en trace (sauf le Niobium, dans un échantillon) ne participe à ces inclusions contenant des Lanthanides. Les constituants des inclusions peuvent être des éléments en forte teneur, tel Si, Ca, etc... S'il s'agit de sphènes, par exemple, l'étincelage d'une hétérogénéité n'est pas perçu alors au niveau de ces éléments déjà trop abondants. Les photos faites à l'analyseur ionique (planche 11 et 12) montrent qu'il n'existe pas de relations spatiales évidentes entre ces éléments (Si, Cu, etc..) et les Lanthanides.

Le problème de l'identification reste donc posé. Il ne semble pas qu'il existe de méthode au point actuellement pour résoudre cette question.

La construction du profil de répartition des Lanthanides accompagnant les Mo S_2 n'a pas été étudiée. C'est un des avantages de la méthode d'analyse utilisée que d'avoir mis en évidence leur présence.

Leur localisation dans des inclusions en petit nombre a nécessité parfois la confection de plusieurs spectres pour les détecter. (planche 3).

Sur les planches présentées (planche n° 25 à 35) nous avons construit deux types de profil :

- le profil chondritique
- le profil type "Vlassov".

Pour les échantillons du Pelvoux nous avons fait 3 classes de profil ; le critère de classement retenu a été la similitude des formes en ne tenant pas compte des variations locales de répartition d'un élément (exemple : excès en Gd - Combe Laurichard (2)).

- type A : indices 3 - 9 - 10 - 4
- type B : indices 2 - 11
- type C : indice 12

Les échantillons 1, 8, 13 n'ont pas de Lanthanides à des niveaux détectables.

Le type A :

L'enrichissement en Lanthanides cériques (légers) est faible, les lanthanides yttriques (lourds) sont peu ou pas fractionnés montrant une répartition chondritique. Le pic modeste mais constant en Yb est la marque des gîtes pegmatitiques ou pneumatolytiques.

La similitude de forme de ces profils sous entend pour nous une même origine. Il est établi -Vlassov 1966- que le profil de répartition des minéraux de gîtes pegmatitiques ou pneumatolytiques est une image de la répartition de la roche mère. Nous pensons donc qu'un même type de granite est à l'origine de ces répartition et donc des molybdénites les accompagnant.

Le cas du profil de la molybdénite du Ravin de la Ruine (9) pose un problème : y-a-til excès en Cérium ou déficit en Lanthane. La physiononie du profil chondritique amène, à notre sens, à conclure à un excès de Cérium.

Pourtant l'examen du profil pair-impair implique une conclusion inverse, c'est-à-dire un déficit en lanthane. Dans ce cas l'application des coefficients chondritiques donne un aspect tourmenté au profil. Nous avons retenu la solution du déficit en Lanthane que nous ne savons pas interpréter.

Le type B :

Le fractionnement a atteint pour ce type, un degré extrême. Ce type de profil correspond à un processus de différenciation magmatique alcalin à hyperalcalin . Le type de magma qui a pu se prêter à un tel fractionnement correspond aux aplites et entre bien dans ce cas dans l'hypothèse de Ivanov (1972).

Le type C :

Ce profil de répartition appartient à la Brannérite. Nous pensons que dans l'indice de la Combe du Pontet ce minéral a piégé les lanthanides à un niveau tel que l'ensemble de ces éléments peut être considéré comme un constituant majeur.

La forme du profil est inhabituelle mais a déjà été relevée par R. Le Suavé (1974) dans les calcites et dolomites du Col du Sifflet avec également un maximum en Europium.

L'interprétation est difficile, mais l'on peut penser à un phénomène de remobilisation qui aurait provoqué un départ des Lanthanides cériques moins stables que les Lanthanides yttriques.

Le maximum en Europium pourrait s'expliquer si ce profil dérive de celui des biotites du granite du Rochail (voir planche 32)où cet élément n'est pas en défaut, à l'inverse des autres profils. Cette interprétation n'est donnée que comme hypothèse.

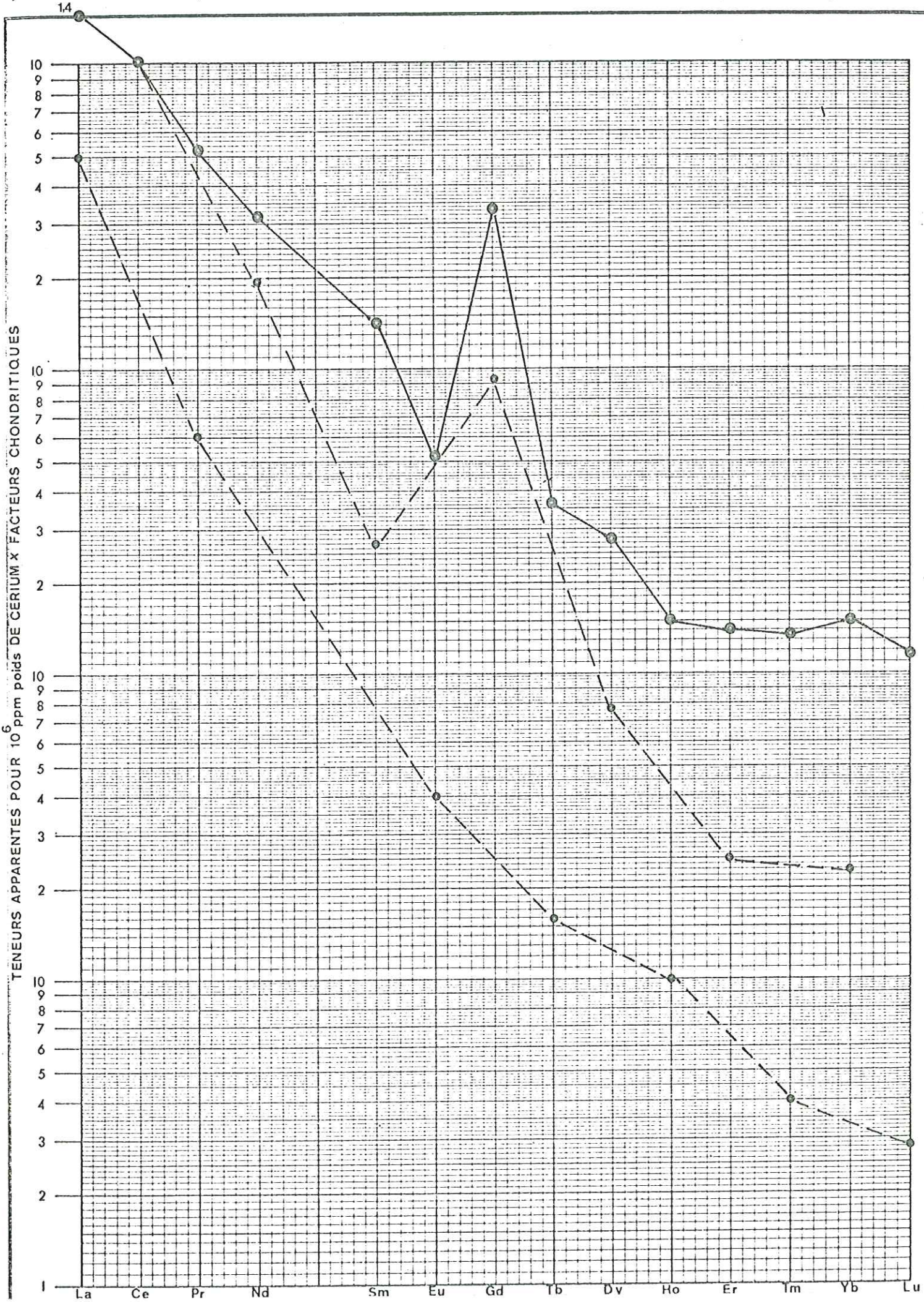
Les datations par la méthode au "pbmb" effectuée par Chervet et al. (1954) sur la Brannérite de la Gardette

PROFILS DE REPARTITION
DANS LES PARAGENESES A MoS_2

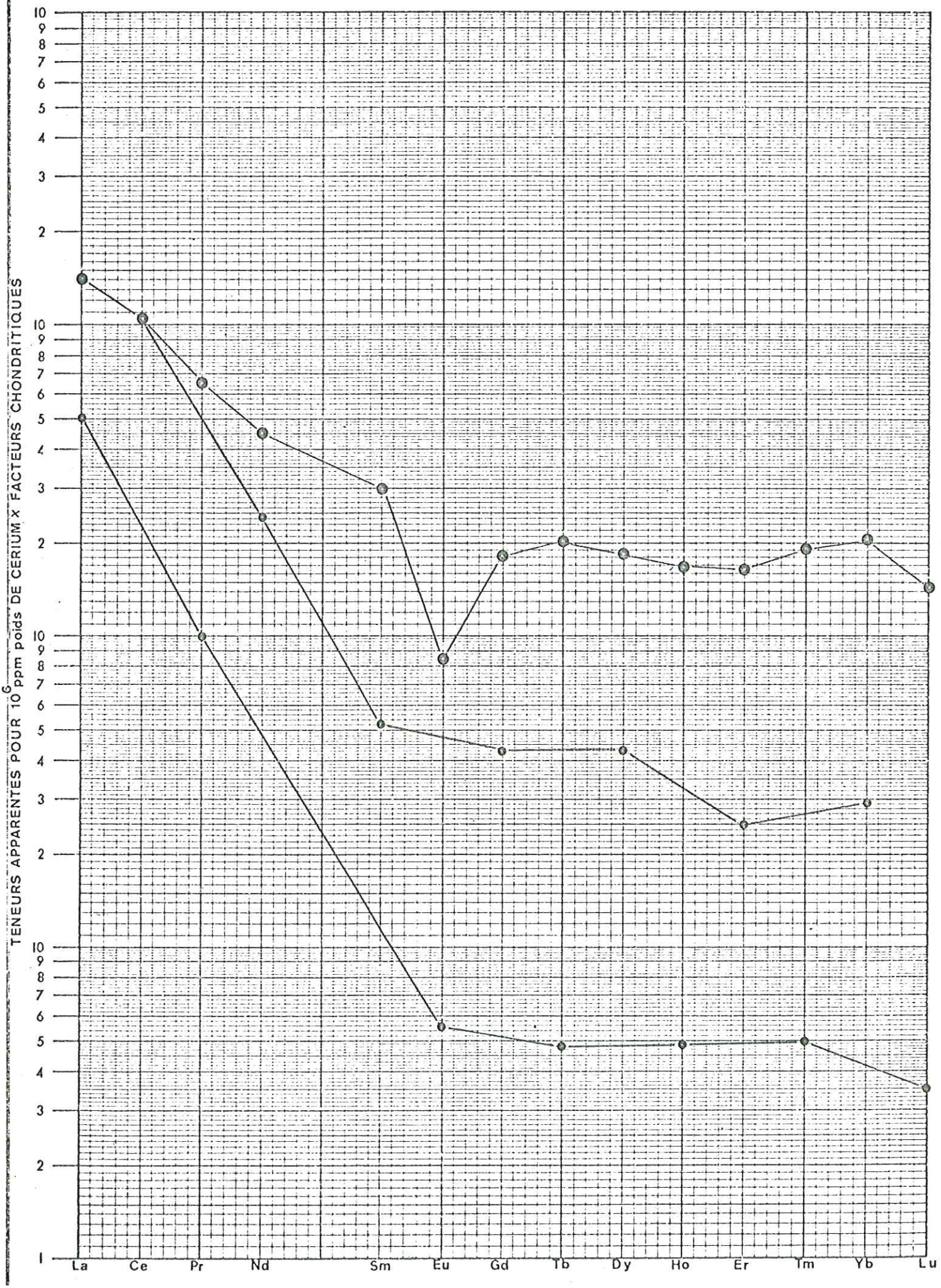
profils chondritiques

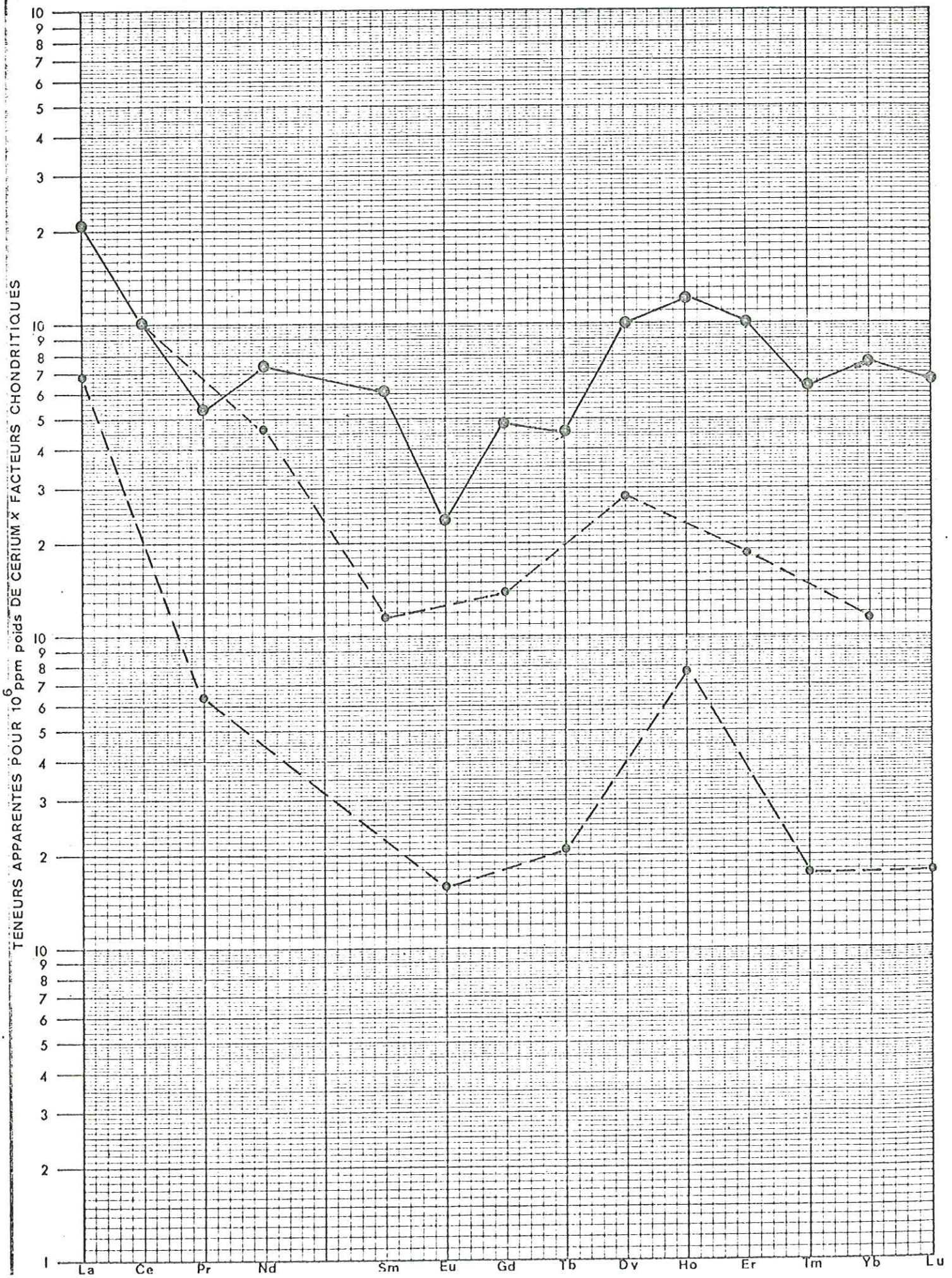
profils "pair / impair"

050 031148 9

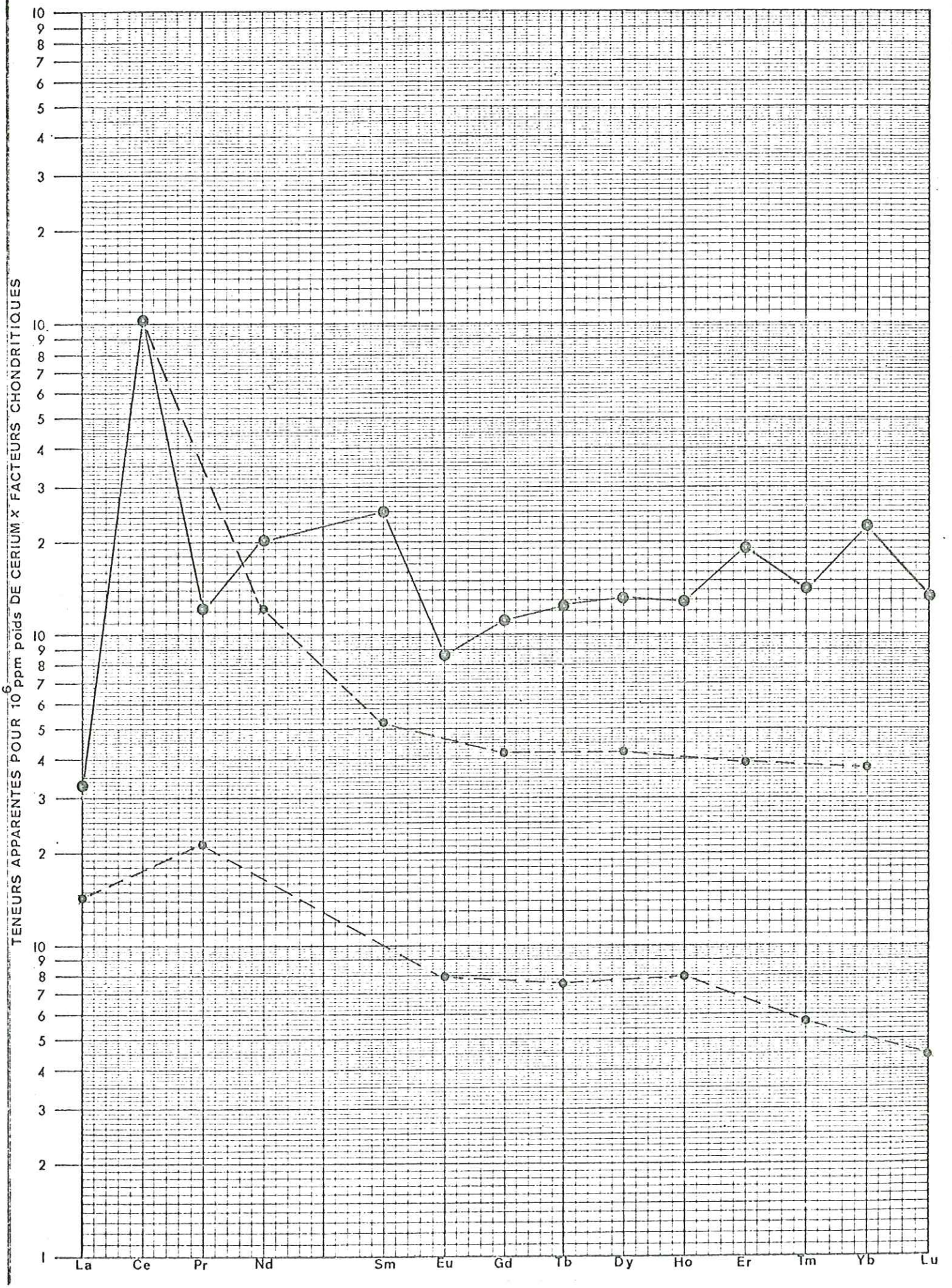

1,4
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
TENEURS APPARENTES POUR 10⁶ ppm poids DE CERIUM x FACTEURS CHONDRITIQUES
La
Ce
Pr
Nd
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu

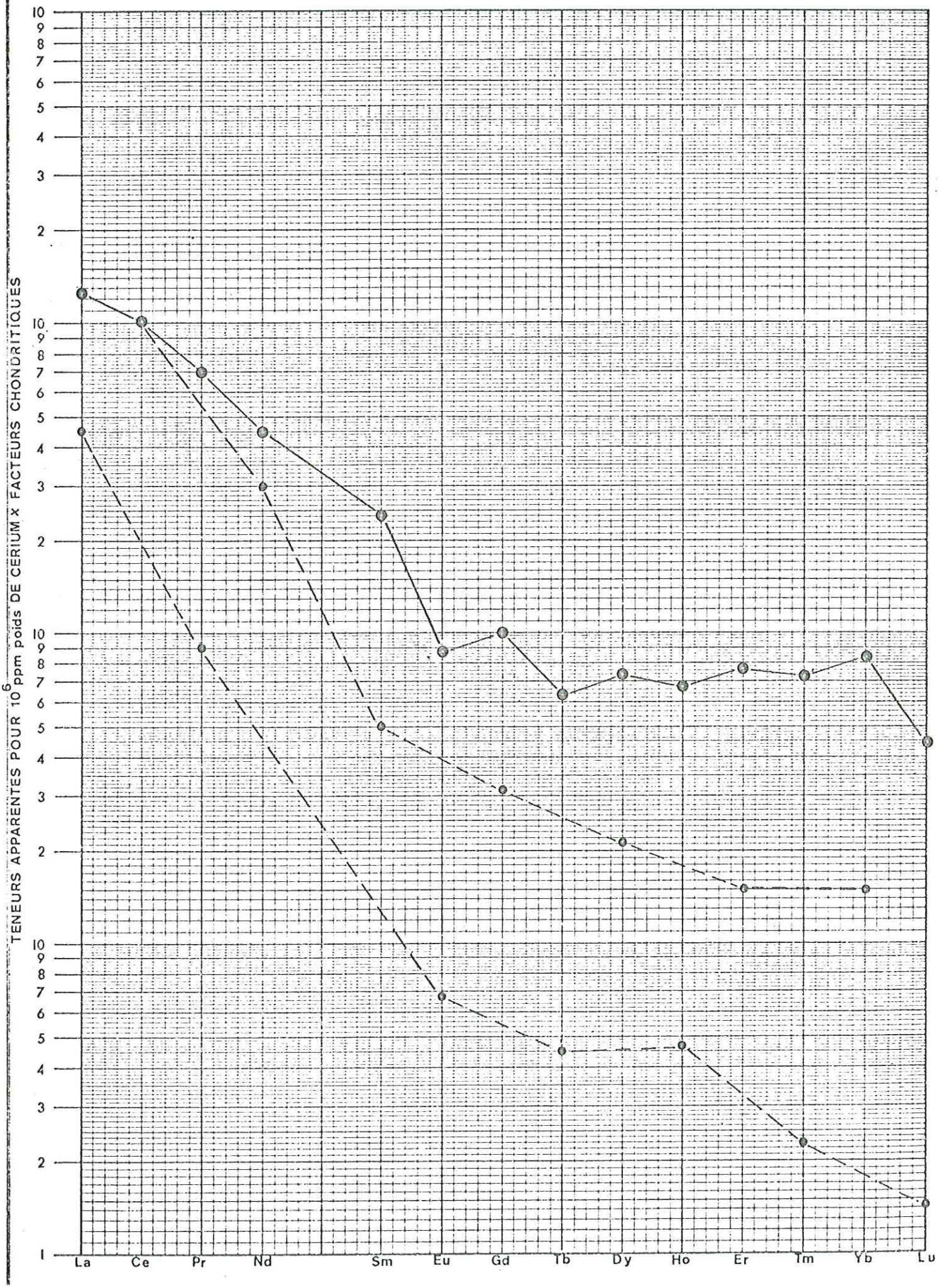
3 GLACIER DE L'HOMME



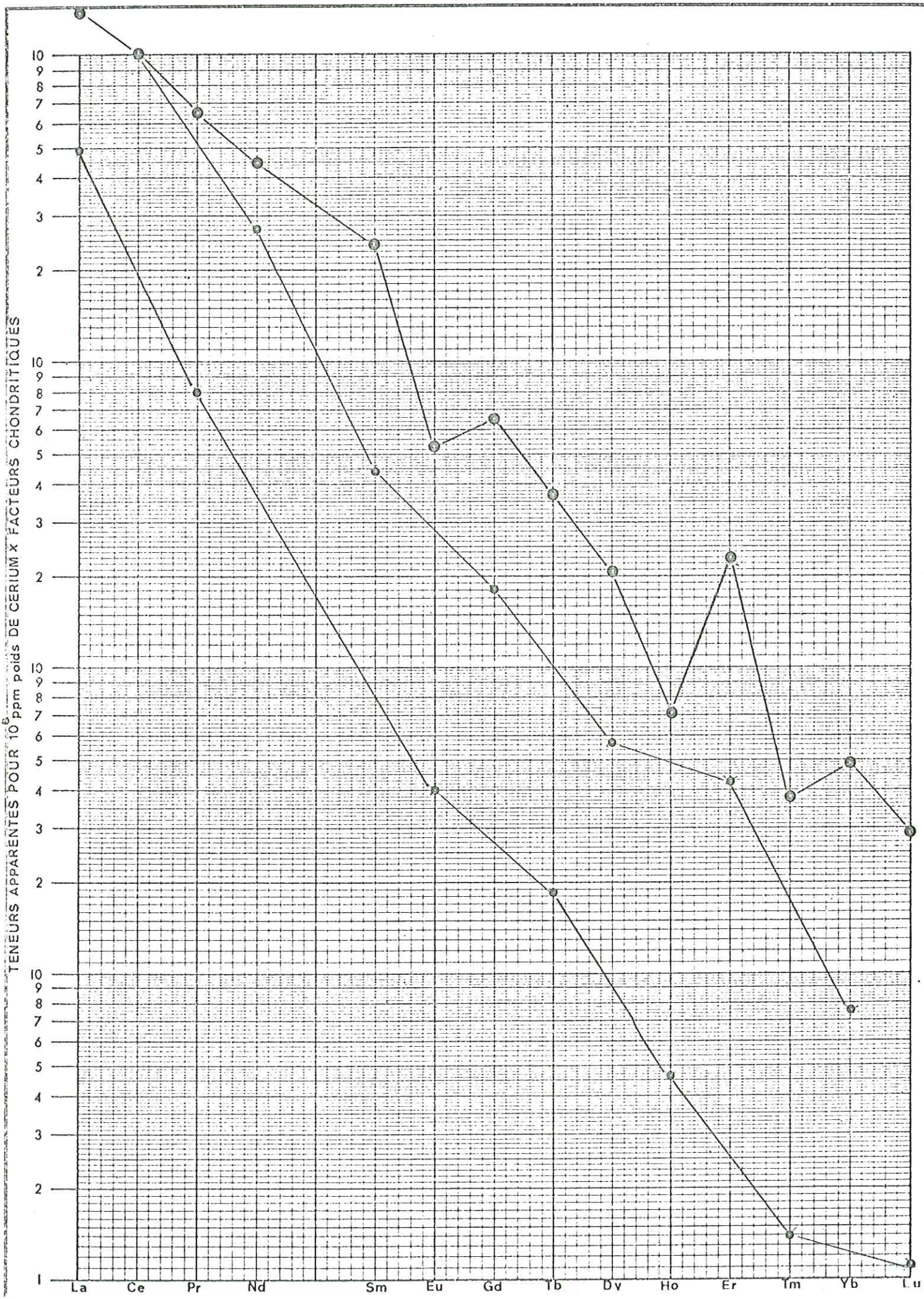

TENEURS APPARENTES POUR 10^6 ppm poids DE CERIUM x FACTEURS CHONDRITIQUES
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
La
Ce
Pr
Nd
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu

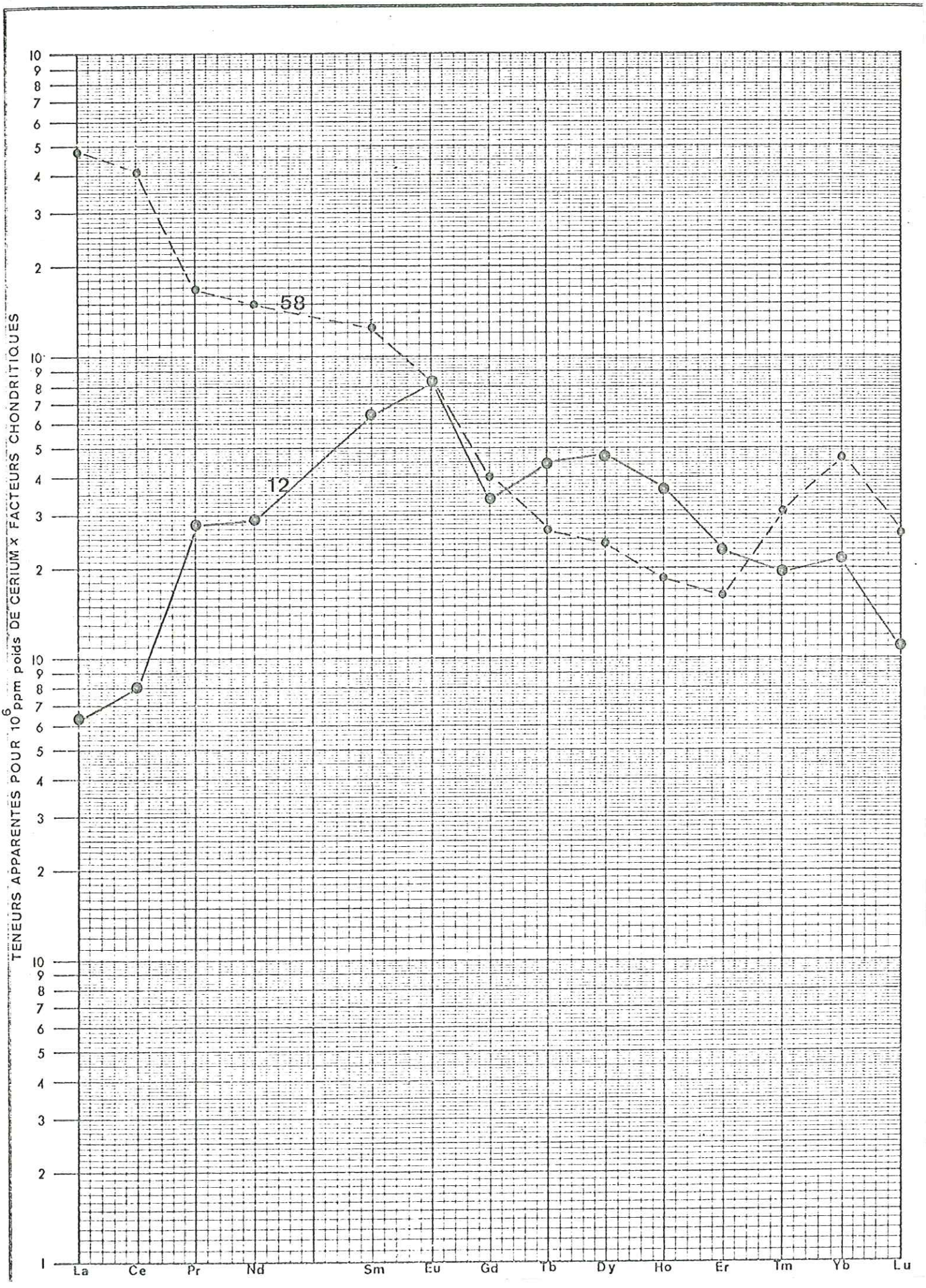
9 RAVIN DE LA RUINE




TENEURS APPARENTES POUR 10⁶ ppm poids DE CERIUM x FACTEURS CHONDRITIQUES
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
La
Ce
Pr
Nd
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu

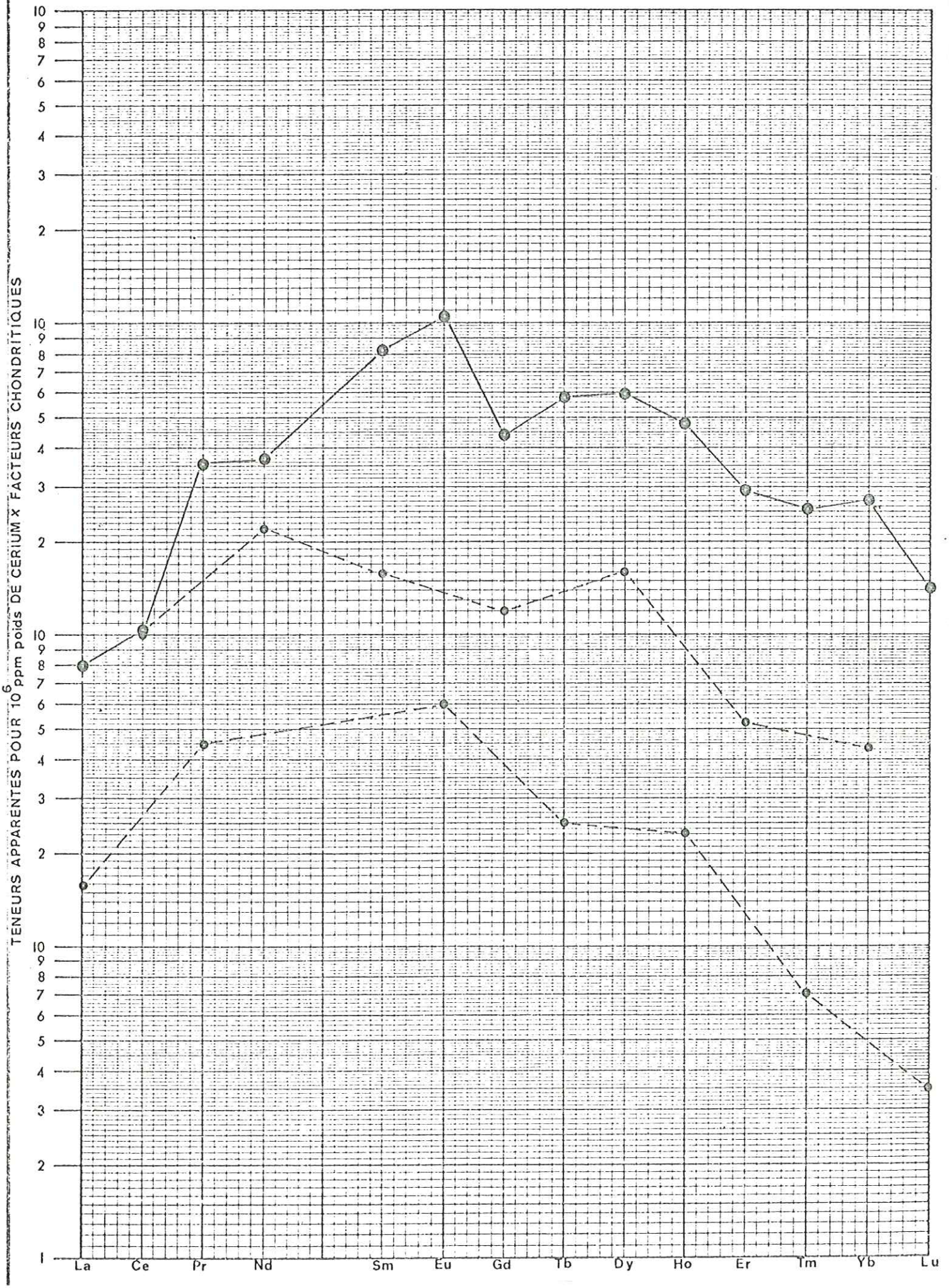
11 TETE DU ROUGET



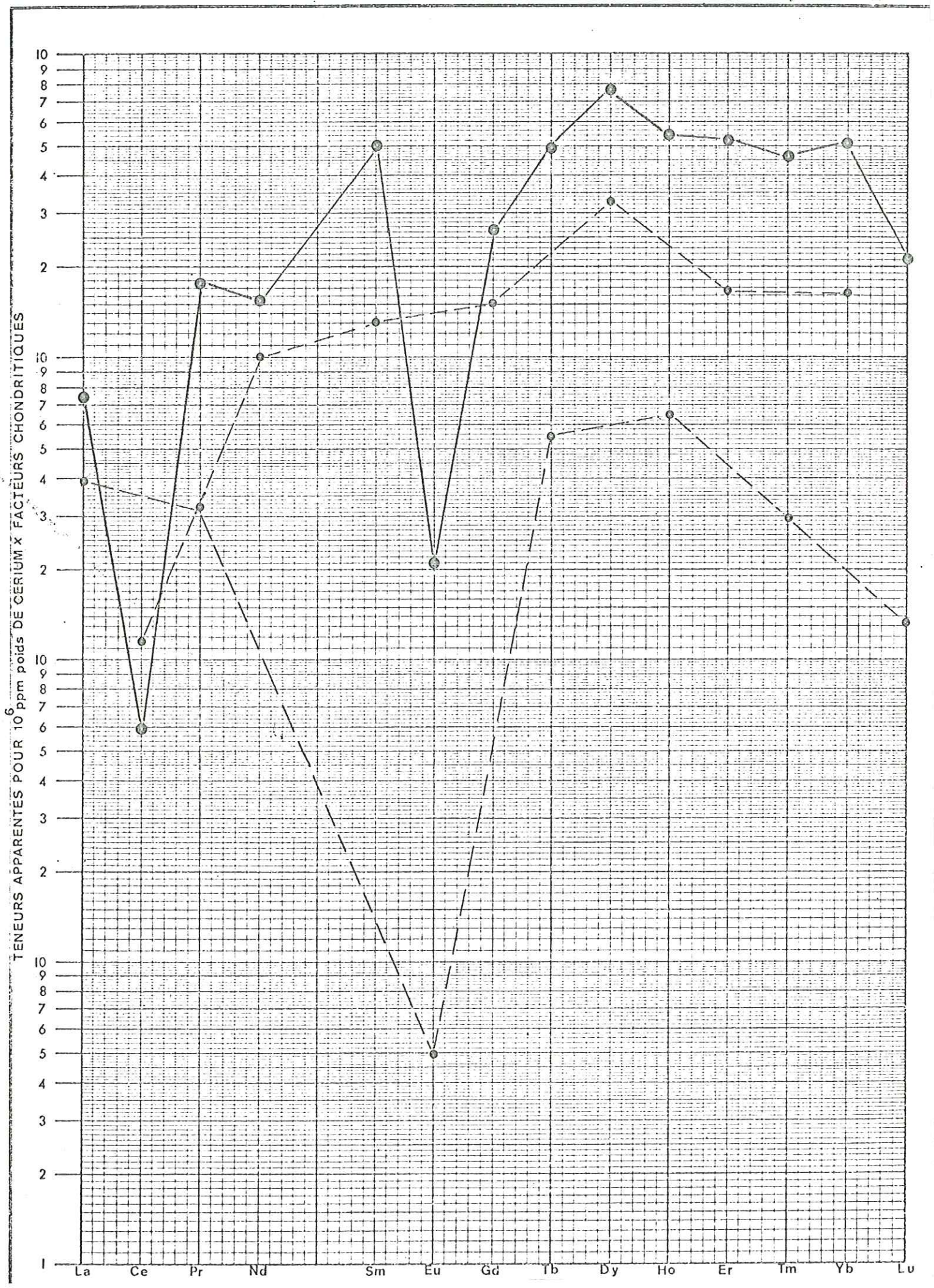

TENEURS APPARENTES POUR 10^6 ppm poids DE CERIUM x FACTEURS CHONDRITIQUES
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
58
12
La
Ce
Pr
Nd
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu

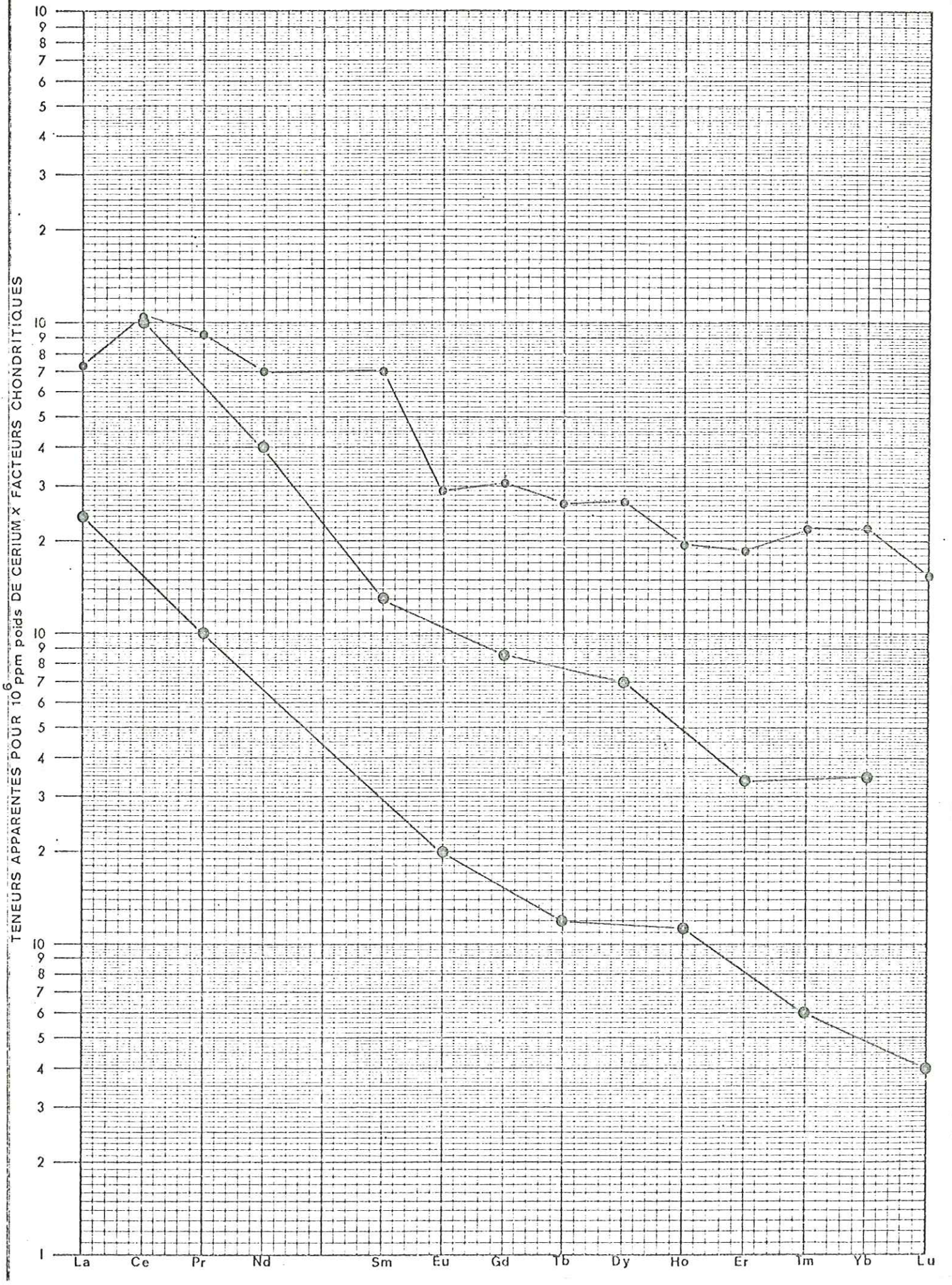
12 COMBE DU PONTET

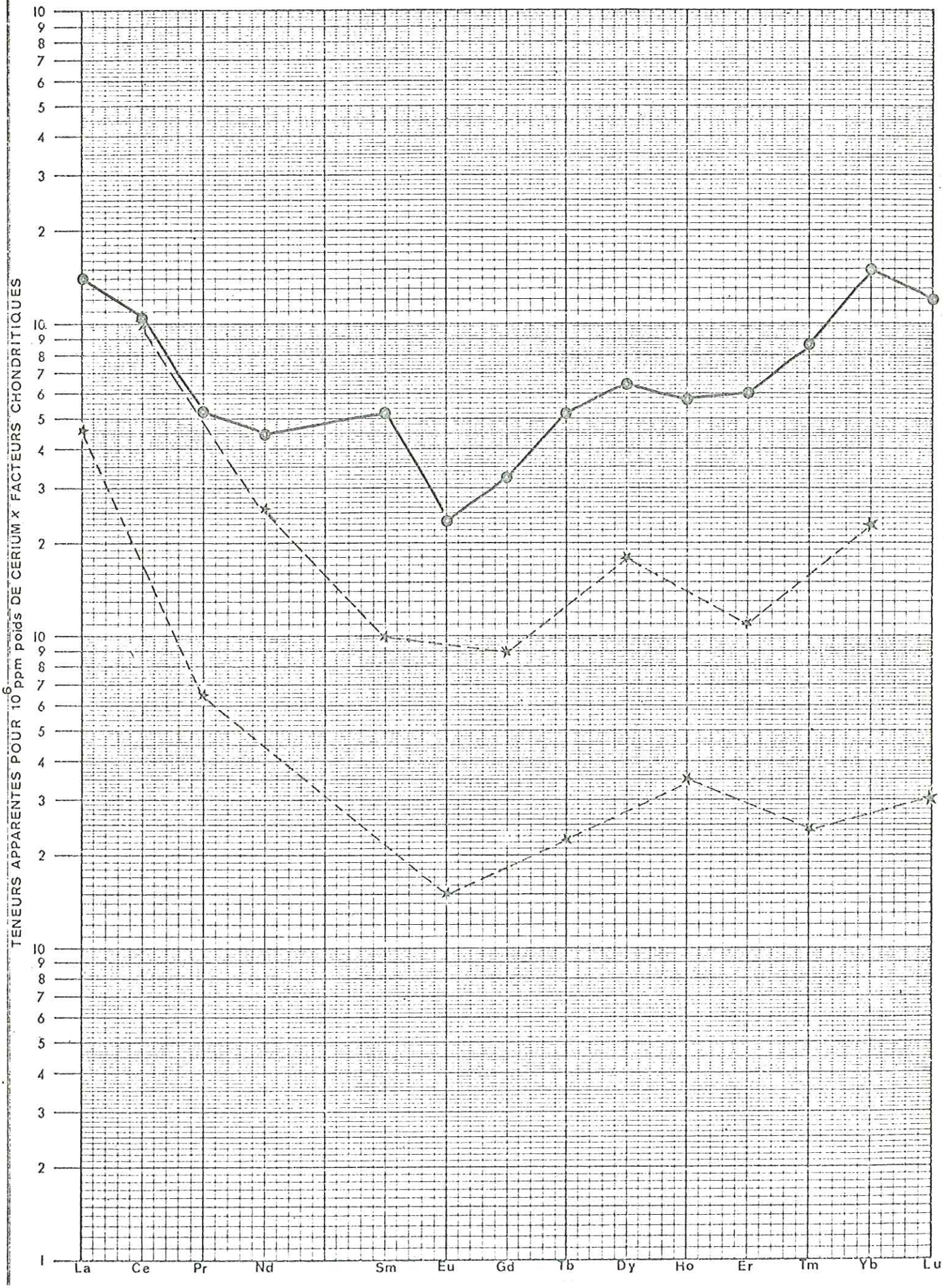
PL 32



PL 33


TENEURS APPARENTES POUR 10⁶ ppm poids DE CERIUM x FACTEURS CHONDRITIQUES
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
La
Ce
Pr
Nd
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu


TENEURS APPARENTES POUR 10⁶ ppm poids DE CERIUM x FACTEURS CHONDRITIQUES
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
La
Ce
Pr
Nd
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu


TENEURS APPARENTES POUR 10⁶ ppm poids DE CERIUM x FACTEURS CHONDRITIQUES
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
La
Ce
Pr
Nd
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu

donnent un âge crétacé. Mais les teneurs appréciables en Nb et Zr rendent peu probable une origine autre que magmatique de cet indice et permettent de le classer dans les gîtes pegmatitique ou pneumatolytique ; ce qui n'exclut pas la mise en place pendant l'orogénèse alpine d'une paragénèse plus froide -quartz en aiguilles dans les géodes, barytine, cuivre gris, chalcopyrite automorphe- et des phénomènes de remobilisation ayant remis à zéro "l'horloge du Plomb".

Pour l'indice du Col des Clochettes qui contient comme minéral accessoire de la molybdénite la forme du profil de répartition est semblable à celle des profils de type A (Glacier de l'Homme, en particulier) mais avec un enrichissement en Dy, Mo et Er. Pour Picot (1971) on assiste au passage de termes chauds (cassitérite) à ceux plus froids et riches en Bi puis à la mise en place des minéraux du Cuivre franchement hydrothermaux comme la Bornite. A notre avis nous sommes dans un lieu où il y a transition ou télescopage de paragénèses pneumatolytiques et hydrothermales qui ont piégésles Lanthanides du magma qui n'ont pas évolué pendant ce transport. Il a donc dû être court. Aucun élément ne marque nettement ici le type de paragénèse -par exemple le Nb dans l'indice de la Combe du Pontet-.

Nous ne commenterons pas les autres type de profils relevés dans les échantillons analysés étrangers au Pelvoux (14, 22, 23) ; ils sont pour nous des illustrations de la variété des formes de répartition qui peuvent se trouver dans les paragénèses à molybdénite.

Cela prouve d'une part, que la présence des Lanthanides est classique et répandue et que la forme de la répartition n'est pas typique de ce type de gîte. On peut noter la variété de formes entre les gîtes pegmatitiques du Cameroun et des Vosges (Château Lambert).

Pour Appiétto nous manquons beaucoup d'éléments pour faire des commentaires mais la forme de la répartition est semblable -aux anomalies près- à celle de la Brannérite de la Combe du Pontet montrant avec les exemples du Col du Sifflet que la forme en elle-même n'est pas représentative d'un type de minéral.

On pourrait néanmoins signaler aussi les profils basiques de MoS_2 du Cameroun dans un granite monzonitique à amphiboles dans une région volcanique.

Vlassov (1966) cite un profil de répartition des Lanthanides dans une Brannérite semblable à celui de l'échantillon de la molybdénite du Cameroun (23).

7/ Conclusion:

L'analyse par spectrométrie à étincelles nous a permis de déplacer le centre d'intérêt de notre sujet de départ. A l'inverse des méthodes spécifiques d'analyse, elle nous a donné la possibilité de mettre en évidence la présence d'une série d'éléments peu ou pas étudiés tel le Se ou les Lanthanides ou de s'opposer à la théorie -Ivanov 1972- selon laquelle les molybdénites sont pauvres en éléments traces.

Le cas du Re et du Se est typique de la schématisation qui peut être faîte à partir d'observations locales, par exemple nos résultats ne sont pas en accord avec la théorie de Pétrulian (1953) qui veut que la teneur en Re soit un indicateur de la température de mise en place.

Pour Se les paramètres thermodynamiques qui régissent sa répartition ne peuvent pas être semblables à ceux du Re car ils n'appartiennent pas à la même famille chimique et n'ont donc pas les mêmes propriétés. Leur corrélation positive ou négative peut exister à l'échelle d'un gîte d'une région mais ne peuvent être généralisées.

L'étude de la répartition des Lanthanides nous a permis de mettre en évidence les différentes veines de molybdénite en vue de chercher leur origine.

Les autres éléments analysés n'ont pas apporté pour nous de clarté dans nos investigations.

MOLYBDENITES
Tableau 9

Résultats en ppm atomique/10^6 atm de Mo

	La Meige	Combe Laurichard	Glacier de L'homme	Clos l'Ouréou	Ravin de la Ruine	Temple-Ecrins	Tête du Rouget	Le Pontet	Appietto	N. B. S.	Climax	Vosges	Cameroun
	1	2	3	8	9	10	11	13	14	15	20	22	23
P	5	230	7	24	13 à 440	200	13	100	5 à 78	1,8 à 250	16	110	30
Cl	10	47	37	19	59	19	18	70	20	500	125	250	50
V	4,5	1 150	185	240	13 à 130	140	11	1 250	0,25 à 2,5	750	100	7 000	6,5
Cr	8	390	3	15	10	6	3	12	0,9 à 3	75	2	500	20
Mn	30	2 300	500	5 500	1 000	1 600	500	5 000	7,8 à 25	200	160	2 700	65 à 650
Co	4,7	12	27	29	13	170	11	30	2,5	100	31	110	6,5
Cu	100	335	60	80	64	450	28	450	110 à 1130	_ 1 %	2 000	2 500	32
Ga	-	-	-	76	-	20	-	-	2	20	40	70	1 à 11
As	80	23	145	36	4,5 à 130	60 à 310	8	25	13	70	47	100	40
Se	750	95	700	730	880	1 000	600	1 000	1 560	3 000	510	760	1 300
Rb	16	5 000	70 à 500	150	180	300	230	100	3,5	300	650	2 200	2 000
Sr	30	140	1 000	100	100	1 500	100	2 000	9	195	6	60	20
Y	2	240	175	1,5	44 à 130	90	2,8 à 95	8	250	30	0,5	17	10 à 700
Zr	0,04	22	2	3,2	18	4	2	2	1	37	-	22	13 à 2000

Suite du tableau 9

	La Meige	Combe Laurichard	Glacier de l'Homme	Clos l'Ouréou	Ravin de la Ruine	Temple-Ecrins	Tête du Rouget	Le Pontet	Appietto	N. B. S.	Climax	Vosges	Cameroun
	1	2	3	8	9	10	11	13	14	15	20	22	23
Nb	-	115	0,8	-	10 à 440	-	-	-	0,5	7	5	5	22
Ag	30	2,2	6	5	26	12	5	10	100	3,5 à 150	35	3 500	8
Sn	4	-	4	3,5	13	10	11	40	-	20	6	43	11
Sb	1,3	6	1	2	2	1,5	-	1,6	-	10	4	3,5	7
Te	87	-	150	-	360	-	20	-	22	-	-	-	70
Cs	1,7	-	5	5	8	21	6	110	2,2	40	50	170	6,5
Ba	4	490 à 4900	32 à 250	250 à 2500	18 à 610	35	140	240	20	150	25	2 400	20
La	0,4	100	200	0,5	1,2 à 13	50 à 170	0,5	6	8	20	-	5	7
W	8	615	100	21	100	20	60 à 650	15	84	6	16	50	71
Re	0,06	86	0,1	1,2 à 0,6	0,07	4	0,37	90 à 150	0,6	800	8	10	1 à 6
Tl	-	-	-	-	1,5	-	-	-	-	5	17	2,5	3
Pb	50	23	90	35	260	100	15	245	112	140	2 100	200	44
Bi	19	7,5	8	0,6	240	28	50	10	40	10	1 900	50	22
Th	-	27	0,9	-	13	15	3	-	-	2	-	12	6,5 à 22
U	5	115	115	12	44	120	3	18	2,5	3	-	70	2,2 à 90

Echantillon de la Combe du Pontet : Se = 3 300, Re = 8

CHAPITRE III - LA BRANNERITE ET L'OR DE LA COMBE DU PONTET

Pour l'analyse de ces deux échantillons un cristal a été serti dans un fil d'aluminium Leytess 6N et étincelé avec une contre électrode de Tantale.

On note dans la Brannérite des quantités importantes de Sb, As et Zn et de tous les autres éléments chalcophiles dont beaucoup sont réputés comme étant seulement hydrothermaux et une teneur élevée en Nb et Zr, éléments des pegmatites ou des pneumatolytes. L'échantillon analysé est un monocristal très bien formé sans inclusion visible à l'oeil ou sur les spectres. Il faut également noter une grosse quantité de Ni ce qui permet de relier l'origine de cet échantillon au granite d du Rochail lui aussi riche en Ni.

Les faits relevés sur le terrain indiquent pourtant une mise en place en plusieurs étapes, dont l'une au moins est liée à l'orogénèse alpine ; elle comprend des cristaux de quartz en aiguilles dans des géodes, de la chalcopyrite automorphe, de la Barytine.

L'échantillon d'or présente également des phénomènes contradictoires comme la forte teneur en Bi que l'on peut opposer à la présence de Hg (mercure) en quantité notable. Cet élément est le signe probable d'une remobilisation. L'or alluvionnaire du Chéran ne présente pas ces particularités.

Si l'on peut affirmer que l'origine de cette paragénèse brannérite-or-molybdénite de la Combe du Pontet est bien liée au granite du Rochail, il faut donner aux phénomènes de remobilisation et dépôt liés à l'orogénèse alpine une importance non négligeable. Nous connaissons un échantillon de galène automorphe recouvert de cristaux d'or natif.

22 AOUT 2003
Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
MAISON DES GEOSCIENCES
DOCUMENTATION
B.P. 53
F. 38041 GRENOBLE CEDEX
Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58
Mail : plalour@ujf-grenoble.fr

Tableau 10

Echantil.	Quartz			Brannerite	Or	Bornite
Pour 10^6 atm de :	Si			Ti	Ag	Fe
Indices	Combe Laurichard	Glacier de l'Homme	Combe du Pontet	Combe du Pontet	Combe du Pontet	Les Clochettes
P	3	10	1	6 000	-	100
S	-	2	23	-	-	majeur
Cl	-	-	-	-	-	13
Ti	130	41	4	10^6	-	14
V	1	1	0,3	1 200	-	10
Cr	10	10	-	380	-	3
Mn	10	3	1	6 200	700	majeur
Fe	170	515	510	majeur	11 000	10^6
Ni	-	-	-	7 000	-	-
Co	0,3	0,3	3	235	-	majeur
Cu	1,5	4	6	75 000	16 500	majeur
Zn	-	-	-	19 000	-	-
As	1	-	1	8 000	-	majeur
Se	-	-	-	-	-	60
Y	1	-	-	majeur	-	10
Zr	-	-	-	majeur	-	2
Mo	42	20	12	600	-	24
Nb	-	-	-	majeur	-	0,6
Ag	0,5	-	20	7 000	10^6	200
In	-	-	-	-	-	100
Sn	0,05	-	-	800	-	35
Sb	3	-	2	majeur	-	60
Ba	4	-	15	2 100	-	-
La	0,05	-	-	Lanthanides 380 000	-	3
Hg	-	-	-	-	367	-
Pb	0,6	1	2	majeur	280	200
Bi	-	-	-	majeur	2 300	majeur
Th ⇔ U	-	-	-	majeur	-	-

CHAPITRE IV : LES QUARTZ

La difficulté de purifier les molybdénites nous a conduit à analyser les quartz de la gangue ; de nos analyses de molybdénite , nous espérions ainsi pouvoir soustraire les éléments appartenant à ce minéral.

Les analyses de ces gangues montrent la pureté de ces quartz filoniens qui ne ressemblent pas aux silicates interstitiels des molybdénites qui sont riches en Na, K, Ca, Al, Mg ; ces éléments sont incontestablement des éléments des silicates. Les observations à l'analyseur ionique l'ont montré.

Nous n'avons donc pas pu faire les déductions que nous souhaitions mais nous avons mis en évidence la ségrégation qui existe entre le cristal de molybdénite, ses inclusions et la gangue.

CHAPITRE V : LES GRANITES

1/ Introduction :

Nous avons entrepris cette suite d'analyses après l'étude des molybdénites. Nous voulions vérifier :

- la répartition des éléments entre les différentes phases des granites, entre les minéraux mafiques et felsiques ; en particulier le comportement du molybdène.
- l'action du fluide hydrothermal pendant la phase d'automorphisme des granites ayant déstabilisé les biotites en chlorites.
- la liaison, grâce au profil de répartition des Lanthanides, des molybdénites avec les granites.

2/ Liste des échantillons analysés :

(voir tableau page suivante)

3/ Les éléments de la 4ème période (du Ti au Zn) : (tableau 11)

Ces éléments se sont surtout concentrés dans les minéraux ferromagnésiens. Nous avons cherché si la présence de ces éléments dans les minéraux felsiques n'était pas due à une pollution provoquée par les minéraux ferromagnésiens.

Nous avons vérifié quelques rapports d'éléments en trace dans les deux catégories :

	Minéraux ferromagnésiens						Minéraux felsiques						
N°	25	27	28	52 b	58 b	58chl	24	26	29	52Fk	52Fpl	58 Fpl	58Fk
$\frac{V}{Cr}$	4	3	9	6	0,24	0,21	0,01	0,03	0,29	0,10	0,13	0,03	0,10
$\frac{V}{Co}$	010	17	10	8	1,25	3,4	0,20	0,06	2,5	1	26	0,11	3

Ce tableau montre bien que les rapports sont différents sauf pour le granite du Rochail (58) mais nous expliquons ce fait dans la suite.

Nous avons donc négligé les effets de pollution et admis que les éléments dosés appartenant en propre à chaque phase. Les teneurs ne sont pas comparables entre les deux types de minéraux, le Silicium élément de référence n'est pas à la même teneur dans les deux types d'échantillons ce qui revient à surestimer les teneurs dans les minéraux ferro-

Provenance	Nº	Minéraux ferromagnésiens	Minéraux felsiques	Descritpion sommaire
Granite du Combeynot	24	-	Plagioclase + feldspath potassique + quartz	microgranite prophyri-
	25	Chlorite	-	que à pâte rose que à pâte rose;
Granite de la Meige	26	-	idem	microgranite
	27	Chlorite	-	à pâte grise
Granite de la Meige	28	Biotite	-	idem
	29	-	idem	
Granite de Pétarel	52b	Biotite	-	granite
	52Pl	-	Plagioclase	à
	52Fk	-	Feldspath potassique	deux micas
Granite du Rochail	58b	Biotite	-	
	58Chl	Chlorite	-	
	58Pl	-	Plagioclase	
	58Fk	-	Feldspath potassique	
Granite du Rochail	59	roche totale		granite hololeucocrate du contact (Combe du Pontet)
Granite du Glacier de l'Homme	60	roche totale		granite leucocrate à grains fins

ELEMENTS DE LA 4ème PERIODE

Tableau 11

		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Combeynot (chlorite)	25	majeur..	95	24	majeur..	majeur..	9	-	9	460
La Meige (Biotite)	28		90	10			9	-	0,8	140
La Meige (Chlorite)	27		85	27			5	5	10	360
Pétarel (biotite)	52b		225	40			28	10	3,2 à 14	220
Rochail (biotite)	58b	élément	100	420	élément	élément	40	115	37 à 133	22 à 80
Rochail (chlorite)	58chl		320	1 500			95	460	75	1 000
Rochail (contact - Roche totale)	59	82	1	120	300	171	1	-	0,4	2
Glacier de l'Homme (Roche totale)	60	27	0,2	1	30	48	0,3	-	1,2	0,6
Combeynot (Minéraux felsiques)	24	16	0,37	1,2	1,2	1 700	0,15	0,12	0,40	2,40
La Meige (Minéraux felsiques)	26	0,18 à 13	0,02	0,12	10 à 32	146 à 456	0,32	-	0,50	0,2 à 1,2
La Meige (Minéraux felsiques)	29	7 à 26	0,10	7	20	330	0,50	-	0,09	1
Pétarel (plagioclase)	52Fpl	60	1,3	5	45	600	0,06	0,20	1,5	1
Pétarel (feldspath-K)	52Fk	28	0,2	20	28	345	0,2	<0,14	2	0,40
Rochail (plagioclase)	58Fpl	5 à 10	0,2	6	60	820	1,8	-	0,6	96
Rochail (feldspath-K)	58Fk	20	0,15	1,6	5	260	0,05	0,5	0,2	-

ELEMENTS CHALCOPHILES

Tableau 12

		Cu	Zn	Pb	Bi	Mo	S
Combeynot (Chlorite)	25	9	460	20	60	<0,060	950
La Meige (Biotite)	28	0,8	140	2,5	-	<0,09	200
La Meige (Chlorite)	27	10	360	3	1	0,6 à 6	1 100
Pétarel (Biotite)	52b	3,2 à 14	220	3	<0,05	-	105
Rochail(biotite)	58b	37 à 133	22 à 80	5	0,11	0,4	116
Rochail (chlorite)	58Chl	75	1 000	10	<0,05	-	53
Rochail (roche totale)	59	0,4	2	1,2	-	-	70
Glacier de l'Homme (roche totale)	60	1,2	0,6	0,6	0,04	-	6
Combeynot (Minéraux felsiques)	24	0,40	2,4	0,7	0,35	-	8
La Meige (Minéraux Felsiques)	26	0,5	0,2 à 1,2	0,3	0,2	-	0,2 à 7
La Meige (Minéraux Felsiques)	29	0,09	1	13	-	-	7 à 15
Pétarel (Plagioclase)	52Fpl	1,5	1	1	-	-	10
Pétarel (Feldspath potassique)	52Fk	2	0,4	1,6 à 16	1,5 à 15	-	50
Rochail (Plagioclase)	58Fpl	0,6	96	24	-	-	60 à 140
Rochail (Feldspath potassique)	58Fk	0,2	-	3	3	-	6

magnésiens ou Si est de moindre teneur.

Dans les échantillons analysés les minéraux ferromagnésiens ont concentré ces éléments et en particulier Fe, Mn, Ti ; le premier jouant le rôle d'entraineur, de concentreur pour tous les autres et en particulier pour les chalcophiles Zn et Cu.

Des observations plus particulières peuvent être faites.

Le cas du granite est intéressant. Ni, Cr, Co s'y concentrent. Pour Taylor (1971) des teneurs supérieures à 100 g/tonne de Ni dans un granite indiquent une origine basique. De fortes teneurs en Cr, U et Co confirment ce qui pouvait être le cas du Rochail. Ces éléments mériteraient quelques dosages en roche totale par une méthode spécifique, pour confirmer ces résultats. Ce même granite se signale par sa richesse en Zn et Cu comprativement aux autres biotites et chlorites analysées.

4/ Les éléments chalcophiles des granites (tableau 12)

Ces éléments sont concentrés dans les minéraux ferromagnésiens à l'exception du plagioclase du granite du Rochail (58 Fpl) dans lequel Pb et Zn sont beaucoup plus abondants.

Zn s'est concentré dans les chlorites -Rochail- mais ce phénomène est moins marqué pour le granite de la Meige.

Pb et Bi se sont concentrés dans la chlorite du granite du Combeynot. Le rapport Pb/Bi est identique pour les minéraux d'un même granite sauf pour le Combeynot.

Le Molybdène joue un rôle différent ; s'il est chalcophile il entre rarement dans les paragénèses à Cu, Zn, Pb (B. P. G.) hydrothermales mais il peut être un compagnon du Bi dans des paragénèses hypothermales. Comme nous l'avons précisé, notre but était de vérifier la répartition de cet élément. Il se trouve à très faible teneur dans les minéraux ferromagnésiens analysés sans que l'on puisse voir une variation notable de sa teneur des biotites, aux chlorites et d'un granite à l'autre. Pourtant ces observations sont en contradiction avec celles de Studennikova (1957) qui trouve le Molybdène concentré dans les minéraux blancs.

En fait, ces éléments chalcophiles dans leur ensemble sont très certainement inclus dans les minéraux sous forme de sulfures et entrent dans la structure plus lache des minéraux ferromagnésiens. Pourtant les teneurs en Soufre que nous avons trouvées (il s'agit de ppm atomique) ne permettent pas de conclure que ces éléments sont toujours sous forme de sulfures. Dans le cas du granite de la Meige où il y a excès de S on peut envisager bien sûr qu'une partie du Fer est sous forme de sulfure. Pour le Rochail le déficit du S est très important. Dans ce cas il est possible d'envisager des substitutions, ces éléments prenant la place du Fe dans le réseau des minéraux hôtes.

U-Th - Y - Zr - Nb - des Lanthanides (tableau 13)

		U	Th	$\frac{Th}{U}$	Y	Zr	Nb	Σ des Lanthanides
Combeynot (Chlorite)	25	0,9	3	3	9 à 90	18	25	18
La Meige (biotite)	28	3	0,9	0,3	9 à 30	27 à 80	60	89
La Meige (Chlorite)	27	15	5	0,3	18 à 50	36 à 450	18 à 50	920
Pétarel (biotite)	58b	0,2	0,35	1,7	3,5 à 35	7 à 1400	10	19 à 142
Rochail (Biotite)	58b	2	7	3	11	8 à 80	20	134 à 1500
Rochail (Chlorite)	58Chl	0,4	0,75	2	1,2	12	4	7
Rochail (roche totale)	59	-	-	-	0,016	0,6	-	-
Glacier de l'Homme roche totale)	60	0,09	-	-	0,12	1,8	0,6	0,94
Combeynot (Minéraux felsiques)	24	-	0,037	-	0,12	0,25	-	-
La Meige (Minéraux felsiques)	26	-	<0,04	-	0,65 à 6,5	-	-	-
La Meige (Minéraux felsiques)	29	0,065	0,2	3	0,10	0,4 à 1,3	0,065 à 0,2	-
Pétarel (plagioclase)	52Fpl	<0,03	0,02	0,6	-	0,76 à 115	<0,06	-
Pétarel (Feldspath potassique)	52Fk	-	0,02	-	0,037	-	-	-
Rochail (plagioclase)	58Fpl	-	-	-	<0,018	-	-	-
Rochail (Feldspath potassique)	58Fk	-	-	-	0,016	-	-	-

5/ Zr, Hf, Th, U, Nb (tableau 13)

Dans les minéraux ferromagnésiens, les inclusions de zircons sont classiques. La dureté de ce minéral ne permet pas un broyage efficace, la poudre analysée n'est donc pas homogène. Lors de l'étincelage, cela se traduit par l'apparition simultanée des éléments constituants le zircon -les éléments principaux-. Ce sont Hf, Nb, Th, U, dans une moindre mesure Pb, ce dernier n'est pas lié dans sa totalité aux zircons. Le silicium n'apparaît pas car il s'agit d'un élément majeur de la matrice.

Pour Th et U, les résultats présentés montrent que la quantité liée aux minéraux felsiques est insignifiante. Pour les minéraux ferromagnésiens la plus grande partie provient dez zircons.

Pour Adams et al. (1959), les zircons accessoires des granites ont un rapport Th/U compris entre 0,2 et 1, ce qui correspond effectivement aux valeurs trouvées pour le granite de la Meige. Les valeurs pour les autres granites analysés correspondent à des sphènes ce qui n'est pas en accord avec les observations citées ci-dessus montrant que ces éléments sont liés aux zircons.

6/ L'Etain :

Cet élément ne présente aucune particularité et se trouve simplement concentré dans les ferromagnésiens. Tous les granites analysés en possèdent à ces teneurs comparables ; 0,5 ppm pour les minéraux felsiques, 20 ppMpour les minéraux ferromagnésiens.

7/ L'Antimoine et l'Arsenic :

Ils se trouvent en traces à des teneurs très basses sans que nous ayons noté une évolution de sa teneur des chlorites aux biotites.

La teneur moyenne est de l'ordre de 0,5 ppm atm pour Sb et de 5 à 10 ppm pour l'As dans les minéraux ferromagnésiens.

8/ Les Lanthanides (tableau 13 - Planches 36 à 42)

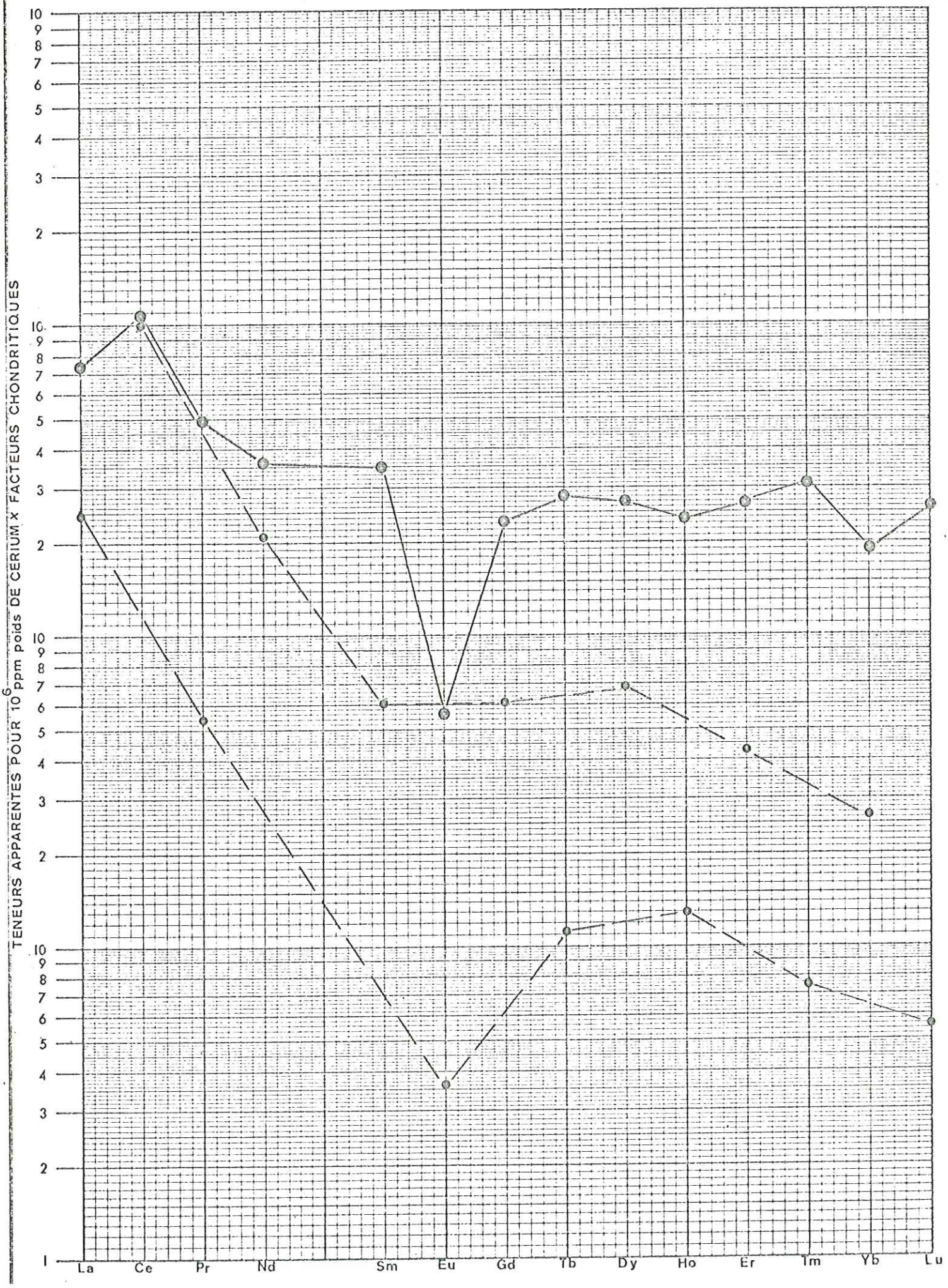
Dans la deuxième partie "Bibliographie", nous avons vu que dans les granites, les teneurs globales en Lanthanides et la forme du profil pourraient donner des indications sur le degré de différenciation du magma. Dans le cas de gîtes pegmatitiques ou pneumatolytiques émanent directement du magma, la répartition des lanthanides est la même que dans la roche mère. Pour nous le problème était de relier la forme des profils observée dans les molybdénites à un type de granites et plus spécialement à un minéral.

La ségrégation entre minéraux ferromagnésiens riches en traces et les minéraux felsiques prévaut pour les Lanthanides. La teneur globale est de quelques ppm pour les minéraux felsiques et le profil de répartition n'a jamais pu être construit malgré une limite de détection de 10 à 30 ppb pour 10^6 ppm de Si.

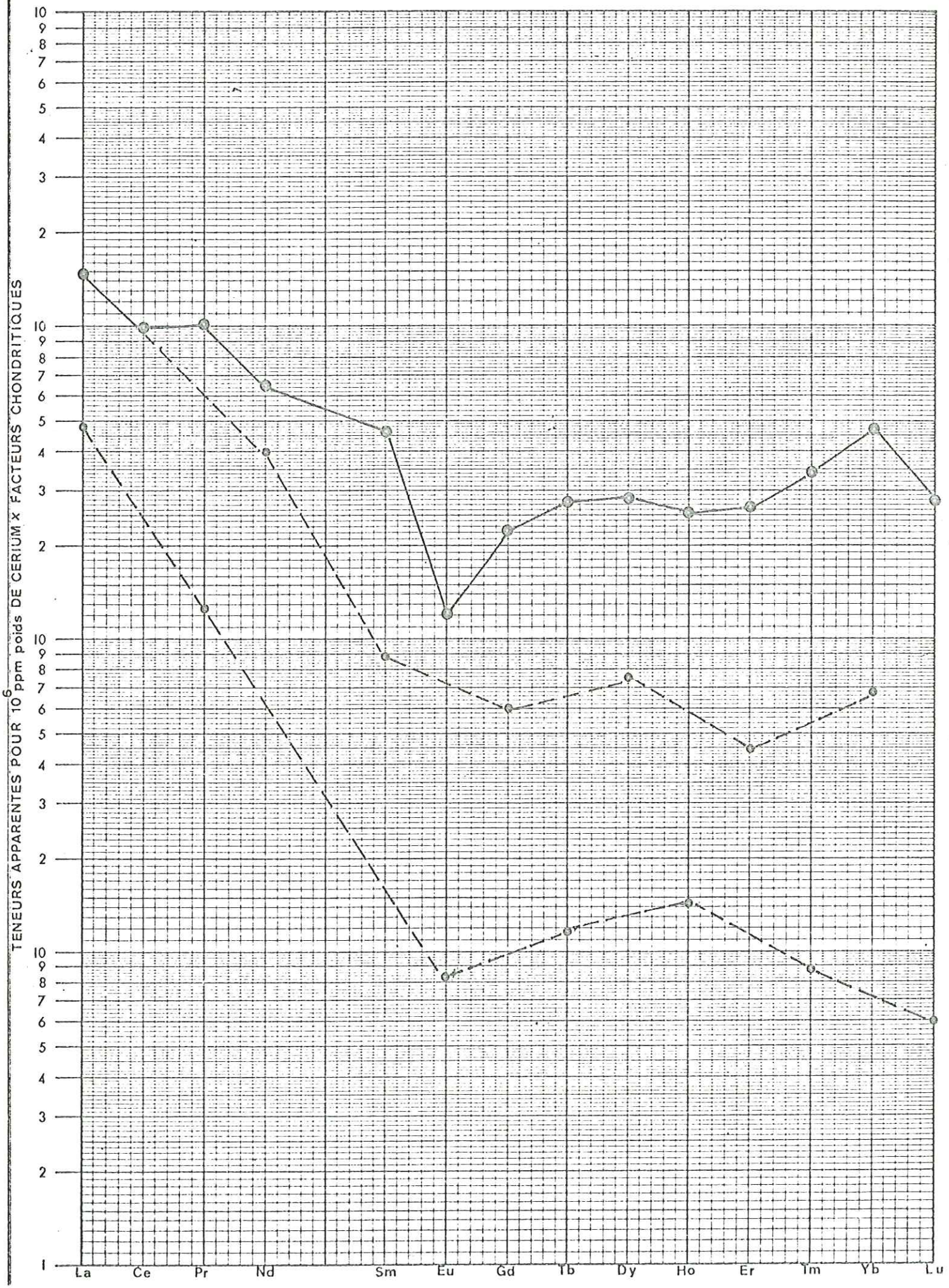
PROFILS DE REPARTITION DANS LES MINERAUX FERROMAGNESIENS DES GRANITES

profils chondritiques

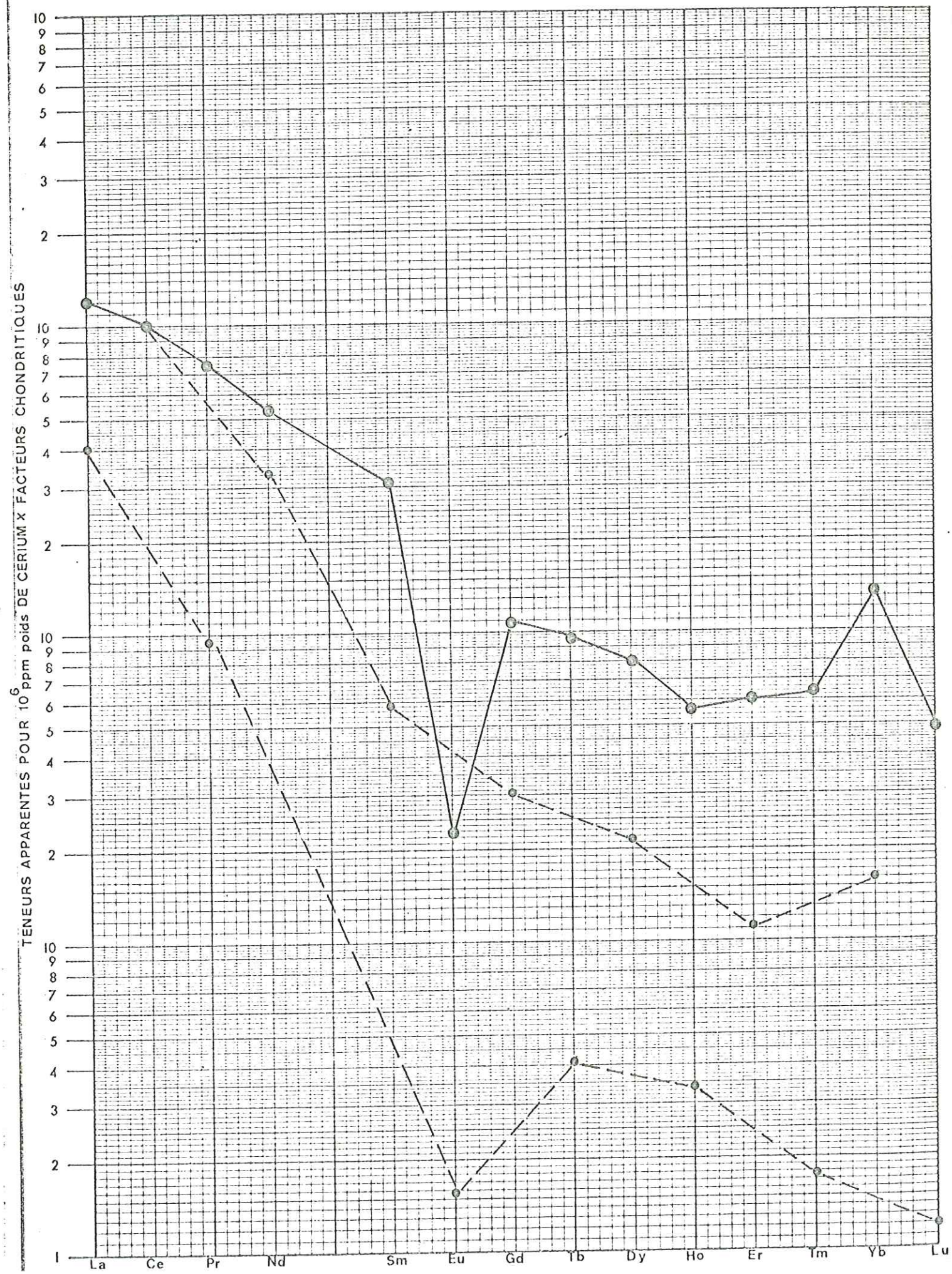
profils "pair / impair"


TENEURS APPARENTES POUR 10⁶ ppm poids DE CERIUM x FACTEURS CHONDRITIQUES
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
La
Ce
Pr
Nd
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu

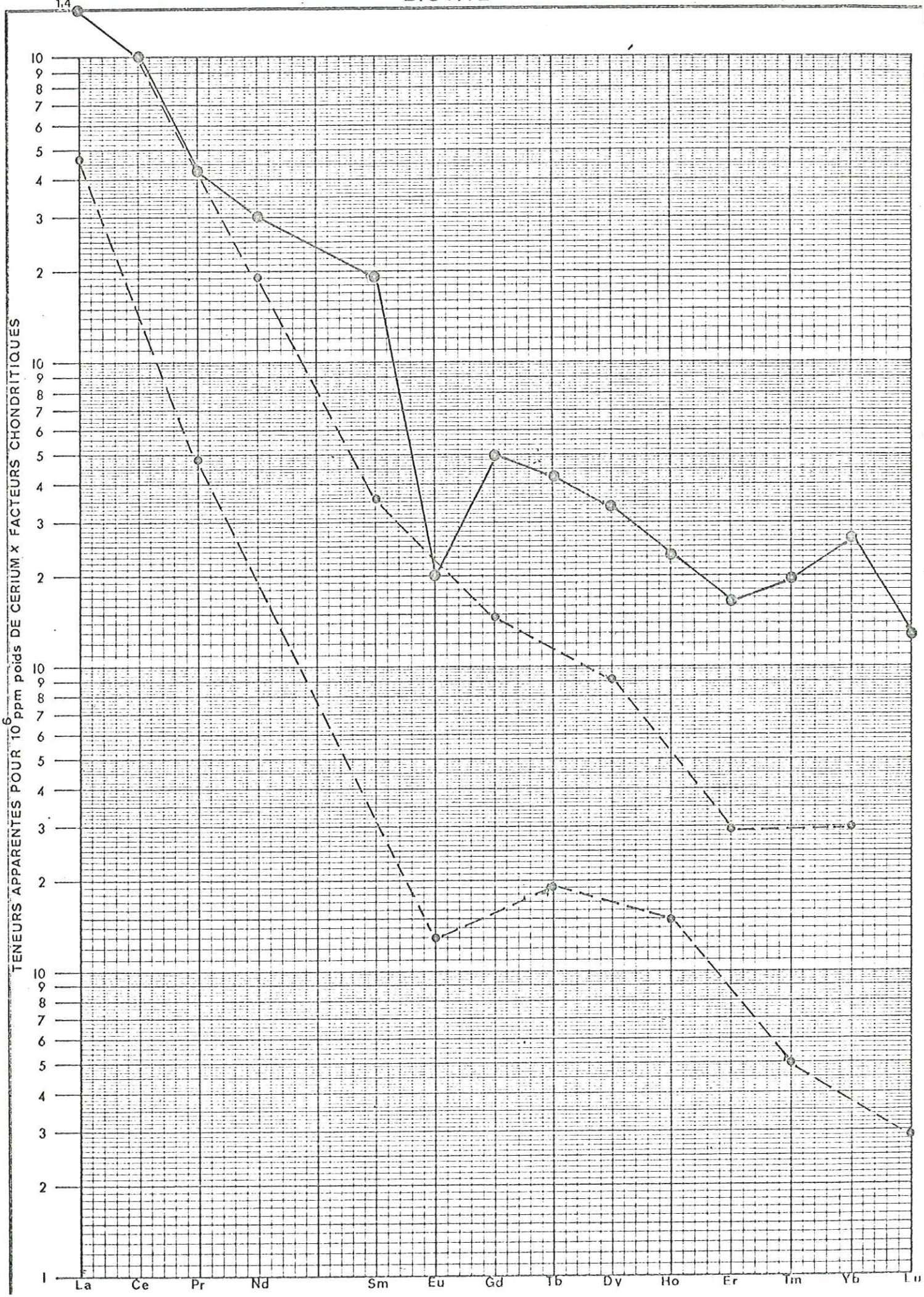
CHLORITE


TENEURS APPARENTES POUR 10⁶ ppm poids DE CERIUM x FACTEURS CHONDRITIQUES
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
La
Ce
Pr
Nd
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu

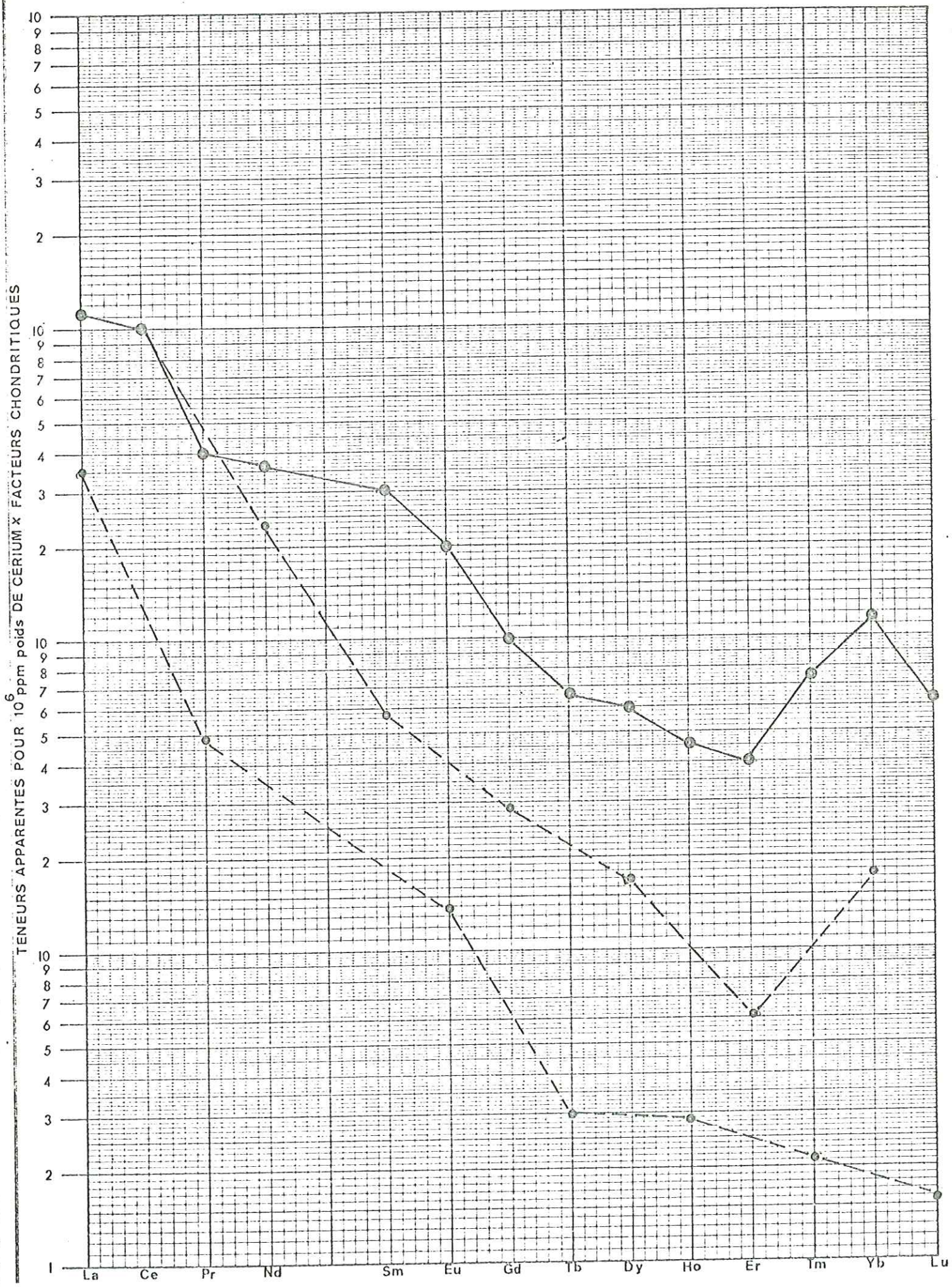
BIOTITE


TENEURS APPARENTES POUR 10^6 ppm poids DE CERIUM x FACTEURS CHONDRITIQUES
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
La
Ce
Pr
Nd
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu

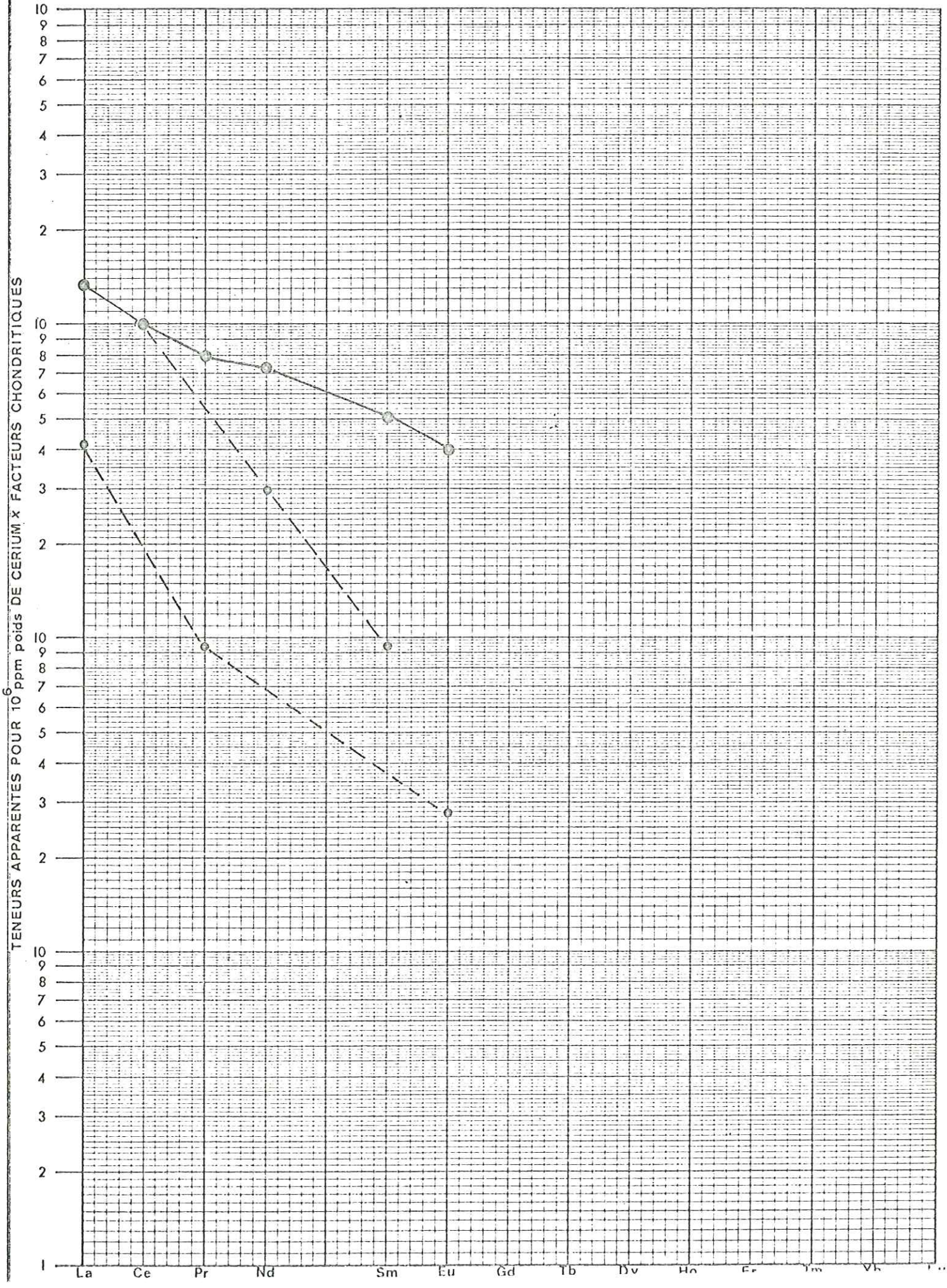
BIOTITE


1,4
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
TENEURS APPARENTES POUR 10 ppm poids DE CERIUM x FACTEURS CHONDRITIQUES
La
Ce
Pr
Nd
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu

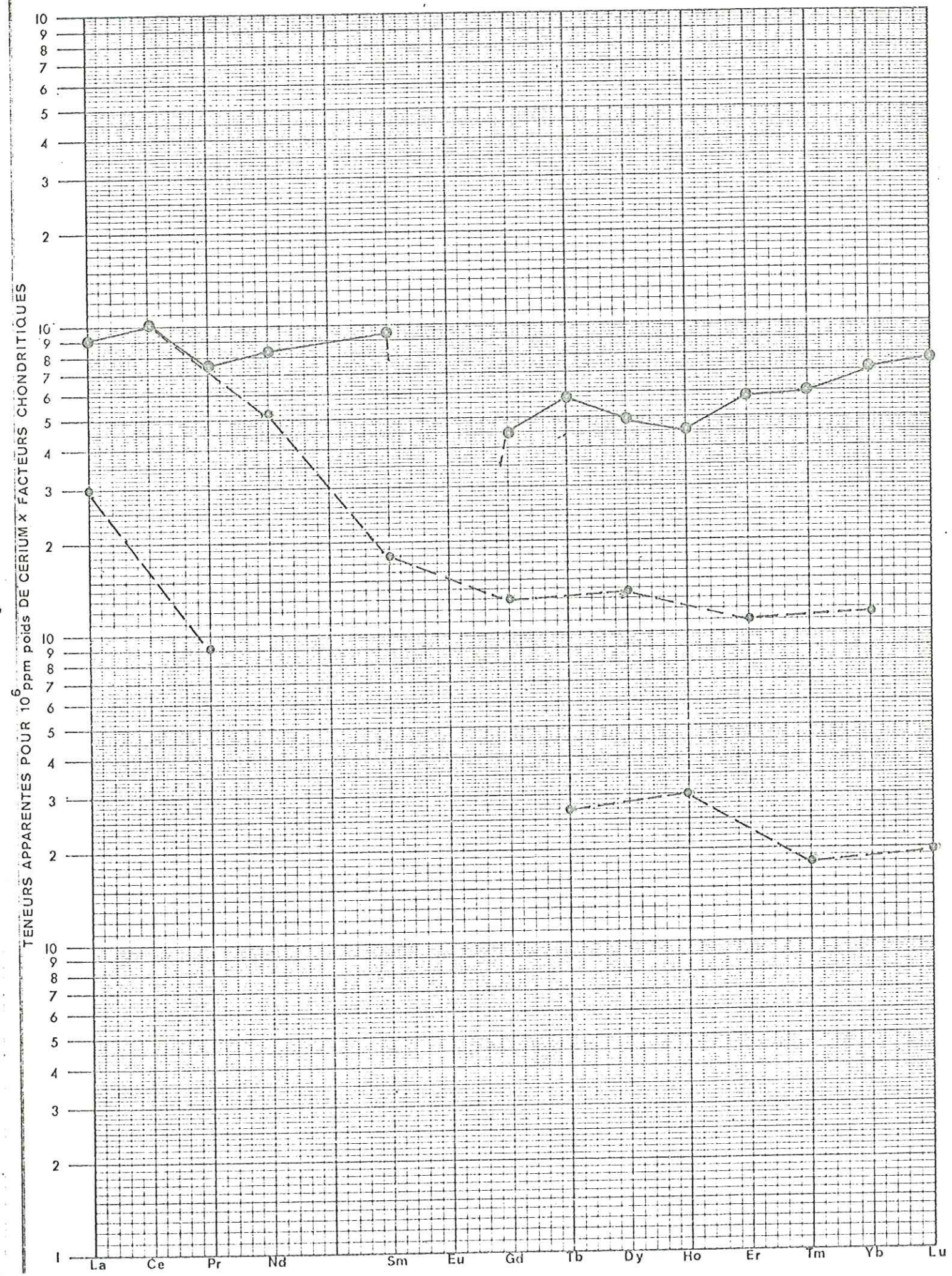
BIOTITE


TENEURS APPARENTES POUR 10⁶ ppm poids DE CERIUM x FACTEURS CHONDRITIQUES
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
La
Ce
Pr
Nd
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu

CHLORITE


TENEURS APPARENTES POUR 10⁶ ppm poids DE CERIUM x FACTEURS CHONDRITIQUES
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
La
Ce
Pr
Nd
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb

GRANITE


TENEURS APPARENTES POUR 10⁶ ppm poids DE CERIUM x FACTEURS CHONDRITIQUES
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
La
Ce
Pr
Nd
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu

Les minéraux ferromagnésiens contiennent donc la presque totalité des Lanthanides du granite et donnent les indications citées en tête de paragraphe.

Nous obtenons deux groupes de profils semblables par leur forme. Le 1er est constitué par les granites de la Meige, du Combeynot, du Glacier de l'Homme, le second par les granites de Pétarel et du Rochail (voir planches 36 à 42).

Dans le premier groupe (25 - 27 - 28 - 60) les rapports La/Yb donnent une idée de la ségrégation entre le Lanthanides cériques (légers) et Yttriques (lourds).

- Chlorite - La Meige 27 $\frac{La}{Yb} = 6$

- Chlorite - Combeynot 25 $\frac{La}{Yb} = 9$

- Biotite - La Meige 28 $\frac{La}{Yb} = 2$

- Granite - Glacier de l'Homme 60 $\frac{La}{Yb} = 2,5$

Ces profils sont peu enrichis en éléments cériques ce qui indique que les granites sont peu différenciés.

Cette forme peut s'interpréter comme la marque d'une contamination par des éléments basiques ou comme l'indique Barbieri (1970), le granite du Combeynot serait d'origine magmatique basique. Cettehypothèse basée sur des arguments d'ordre pétrographique recoupe exactement l'information donnée par la répartition des Lanthanides.

La similitude des formes observées laisse penser à une origine semblable et peut-être commune de ces granites (microgranites et granites à grains fins). Il semble que pendant la phase tardive d'autométaporphisme la forme des pro fils n'ait pas été affectée (27 - 28).

Pour le second groupe celui du granite de Pétarel et du Rochail le rapport La/Yb est pour Pétarel de 138 et de 31 pour le Rochail.

Ces résultats marquent une ségrégation très nette entre les deux groupes de Lanthanides, l'effet est atténué, en particulier pour le granite du Rochail par un pic en Yb. La forme enrichie en Lanthanides cériques est la teneur globale plus forte marque donc le caractère plus alcalin de ces granites.

Des remarques peuvent s'appliquer à tous les profils ; c'est le léger pic en Yb qui est une constante de beaucoup de profils de granites ; c'est la marque des profils d'origine magmatique et pegmatitique. Le léger déficit en Y_b de la chlorite du granite du Combeynot est peut-être la marque des fluides ayant conduit la transformation des biotites en chlorite.

Le déficit en Eu est une caractériqtique commune (et classique) à tous les profils, le granite du Rochail fait en-

core exception. Le profil de la chlorite du microgranite de la Meige n'est pas franchement déficitaire en Eu, il s'agit plutôt d'un point de rebroussement du profil marquant la séparation entre Lanthnides légers et lourds.

R. T. = roche totale
m = majeur
h = hétérogène

MINERAUX DES GRANITES

Tableau 14

résultats en ppm atm /10^6 ppm atm de Si

	Combeynot Chlorite	La Meige		Pétarel Biotite	Rochail			La Meige		Rochail		Pétarel		Combeynot Felsiques	Glacier de l'Homme R. T.
		Biotite	Chl		Biotite	Chl	R.T.	felsiques		Plagioclase	Fk	Plagioclase	Fk		
	25	28	27	52b	58b	58Chl	59	29	26	58Fpl	58Fk	52Fpl	52Fk	24	60
P	m	1000	m	m	m	320	100	40	21à0,1	12à 40	5	85	200	12	3
S	950	200	1100	105	116	53	70	7 à 15	0,2 à7	60à140	6	10	50	8	6
Cl	240	900	60	400	44	65	40	25	15	240	75	18	80	50	36
Ti	m	m	m	m	m	m	82	6,5à26	0,18à13	5à 10	20	60	28	16	27
V	95	90	85	225	100	320	1	0,1	0,01à0,3	0,2	0,15	1,3	0,2	0,37	0,2
Cr	24	10	27	40	420	1500	120	7	0,01à0,8	6	1,6	5	2	1,27	1
Mn	m	m	m	m	m	m	300	20	10 à 32	60	5	45	80	120	30
Fe	m	m	m	m	m	m	171	330	146à456	820	260	600	345	1700	48
Ni	-	-	5	10	115	460	-	-	-	-	0,5	0,2	0,15	0,12	-
Co	9	9	5	28	40à125	95	1	0,5	0,3	1,8	0,05	0,06	0,2	0,15	0,3
Cu	9	0,8	10 h	3,2à14	27à133	75	0,4	0,09	0,5	0,6	0,2	1,5	2	0,4	1,2
Zn	460	140	360 h	220	22à80	1000	2	1	0,2à1,2	96	-	1	0,4	2,4	0,6
Ga	77	23	45	58	20	250	15	5à9,5	2,5	30	13	11	6à20	9,3	1,3
As	7	0,3	18à120	0,5	11	2	0,3	0,065	0,032	0,6	0,5	0,05	0,2	0,37	0,2
Y	9à90	9 à 30	18à 50	3,5à35	11	1,2	0,6	0,6à6,5	0,1	0,02	0,016	-	0,04	0,12	0,9
Zr	18	27à 80	36à450	7à1400	8à80	2	0,6	0,4à1,3	-	-	-	0,7	-	0,25	1,8
Nb	25	60	18à 50	10	20	4	-	0,07à0,2	-	-	-	0,06	-	-	0,6
Mo	0,06	0,09	0,6à6	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sn	20	10	12	11	25	10	-	0,5	0,3	0,6	-	0,4	0,6	0,4	0,8
Sb	1,2	-	0,43	0,07	0,8	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba	42	100	12	138	400	45	-	26à160	28	25	75	6,5	190	52	3
La	3	25	50 h	3,5à35	40à400	1	0,3	-	-	-	-	-	-	-	0,2
Ce	10	45	380h	11 à80	75à850	4	1,2	-	-	-	-	-	-	-	0,35
Tl	0,6	0,75	0,06	1,5	1,5	0,3	0,15	0,1	0,04à0,1	0,08	0,8	-	0,3à1,2	0,17	0,06
Pb	20	2,5	3	3	5	10	1,2	1,3	0,3	24	3	1	1,6à1,6	0,7	0,6
Bi	60	-	1	0,05	0,11	0,05	-	-	0,2	-	3	-	1,5à1,4	0,35	0,04
Th	3	0,9	5	0,35à 3,5	4 à 11	0,75	-	0,2	0,04	-	-	0,02	0,02	0,04	-
U	0,9	3	15	0,2	2	0,4	-	0,07	-	-	-	0,03	-	-	0,09

CHAPITRE VI : ESSAI DE SYNTHESE DES OBSERVATIONS

Pêcher et Vialon (1974) ont montré l'existence d'un chevauchement prenant naissance à la base du glacier de la Meige. Cet accident place les échantillons analysés dans; les 2 domaines , chevauché, chevauchant,

- à l'est : Combeynot - La Meige - Glacier de l'Homme : molybdénites de 1 à 11.

- à l'ouest : Pétarel et Rochail : indices 12 et 13

Dans le compartiment est nous avons trouvé un ensemble de faits qui lient les molybdénites des indices 3 - 4 - 7 - 9 - 10 aux microgranites du Combeynot, de La Meige (25 - 27 - 28) et au granite leucocrate à grains fins du Glacier de l'Homme (60). La forme du profil de répartition des Lanthanides est semblable et caractérise le type de granite et la phase pegmatitique ou pneumatolytique qui lui est liée. On doit noter le caractère basique de cette répartition peu différenciée. Cette 1ère venue de molybdénite (car les microgranites de la chappe sont bien les premiers à se mettre en place) est suivie de la venue des molybdénites du type de celles de la Tête du Rouget et de la Combe Laurichard où le profil de répartition des Lanthanides est très enrichi en éléments légers. A notre avis, l'origine de ces molybdénites doit être cherchée dans des granites alcalins du type du compartiment ouest ou des aplites ; les indices de Clos l'Ouréou (8) et de la Meige (1) sont très pauvres en Lanthanides et représentent peut-être une venue terminale très pauvre en ces éléments mais c'est une hypothèse qui n'a pas beaucoup d'appui.

Le massif du Combeynot se singularise. L'échantillon de granite analysé a'une teneur en Bismuth plus élevé que les autres granites analysés ce qui pourrait confirmer le lien génétique entre ce type de granite et l'indice du Col des Clochettes -paragénèse riche en Bi-.

L'indice de la Combe Laurichard (2) est appauvri en Se ; sa mise en place plus tardive explique peut-être ce déficit, le Se étant piégé dans les 1ères venues mais cette hypothèse vient contrarier la théorie selon laquelle ce sont des molybdénites de première génération qui sont enrichies en Re. Les analyses montrent la constance de la teneur en Re (85 ppm en moyenne pour 5 analyses).

Dans le compartiment ouest (chevauché) pour le granite du Rochail et les minéralisations qui lui sont liées le lien génétique est marqué par la richesse en éléments de la 4ème période en particulier Cr, V, Ni. Le profil de répartition de la Brannérite ne pouvant être au mieux qu'un dérivé de celui du granite.

Les granites de Pétarel et du Rochail sont plus évolués que les granites analysés dans le compartiment est de l'accident de la Meige.

Nous avons pu faire des observations qui s'appliquent aux deux secteurs. La localisation du Mo dans les minéraux

des granites se fait, autant que l'on puisse en juger, dans les minéraux ferromagnésiens et non dans les feldspath, comme l'avait proposé Ivanov (1972)/

Les variations de teneur en Re pour un même échantillon n'ont pu être détectées. La taille et les teneurs modestes des cristaux expliquent ces observations. Les échantillons du Pontet de la Combe Laurichard sont en petits cristaux. L'action de la phase hydrothermale ayant provoqué l'autométamorphisme des granites semble avoir peu modifié la répartition des éléments traces dans ces minéraux. Un plus grand nombre d'analyses serait nécessaire pour confirmer cette observation.

CINQUIEME PARTIE

CONCLUSIONS

CONCLUSION :

Le spectrographe de masse à étincelles comme moyen d'études en géologie est peu connu. Nous devons en chercher les causes dans le fait que cette méthode d'analyse récente -1950 environ- est destinée,à l'origine,à l'étude des éléments traces. L'analyse des roches a été entreprise récemment et s'est heurtée essentiellement au problème d'homogénéité des poudres à l'échelle de l'analyse mais aussi sur la fabrication d'étalons de référence ayant une large gamme d'impuretés dosées.

Le problème tel qu'il a été envisagé dans notre étude est différent. Notre but n'est pas d'obtenir des dosages quantitatifs des éléments traces mais de voir apparaître des variations régionales, des liaisons entre le minerai et sa roche mère supposée. Cette méthode d'analyse est panoramique. Elle permet de déterminer la liste complète de tous les constituants majeurs et en traces (recherchés ou non). La limite de détection est actuellement de quelques dizaines de ppb atomique pour un détecteur classique. Le calcul des teneurs en ppm atomique apparentes ne concerne pas les éléments mineurs et en traces. Le cas des molybdénites est un exemple : le problème de départ ne concernait que le Rhénium ; l'analyse a permis de mettre en évidence la présence de Sélénium et des Lanthanides. Pour les échantillons de granites rien ne pouvait laisser prévoir l'évolution des teneurs en Bismuth ou en Nikel dans certains échantillons.

L'étude de la répartition des Lanthanides est un sujet d'étude très actuel. Il permet de suivre l'évolution d'un magma ou la parenté d'une minéralisation avec son encaissant. Le spectrographe de masse à étincelles est la seule méthode d'analyse qui permette sans manipulation chimique de l'échantillon, de tracer le profil de répartition de tous les Lanthanides à des teneurs très basses. Nous avons vu au cours de l'exposé qui précéde que la reproductibilité des résultats pour ces éléments était dans les limites permises pour une interprétation correcte. Nous obtenons donc la forme du profil de répartition et son niveau de teneur. La faible concommation d'échantillon -de l'ordre du mg- ne permet pas de s'affranchir des hétérogénéités. Ce défaut donne la possibilité de détecter la présence, et en partie, la composition des inclusions inévitables dans un produit géologique. Leur interprétation en gîtologie donne une information précieuse.

L'utilisation de l'analyseur ionique -microscope ionique- a permis, à la suite de l'étude des molybdénites au spectrographe de masse à étincelles, de localiser et d'identifier les inclusions, en particulier, celles contenant l'Yttrium et les Lanthanides associés.

Pour nous, le spectrographe de masse à étincelles a été la méthode de base de cette étude ; son caractère panoramique et semiquantitatif permet de résoudre les problèmes concernant les comparaisons de profils de répartition des Lanthanides et l'évolution des teneurs. Des examens complémentaires pour des éléments précis peuvent être nécessaires par des méthodes spécifiques. Le problème de la nature des inclusions peut, dans l'avenir, être une suite constructive à cette analyse panoramique.

L'exploitation des résultats a permis de conclure sur certains problèmes posés en cours de travail : évolution des teneurs en Re et Se et leur relation avec la température de mise en place. Les théories énoncées précédemment ne tiennent pas compte de facteurs importants comme la teneur initiale du magma ou les propriétés physiques divergentes de ces éléments ; pour notre part, nous préférons conclure que le Pelvoux est une région pauvre en Re et relativement riche en Se mais que ces deux éléments n'ont pas d'évolution coordonnée.

Les profils de répartition des Lanthanides se sont montrés, comme nous le supposions de bons traceurs pour retrouver la roche mère des minéralisations analysés -toutes de type pegmatitique ou pneumatolytique-. Le degré de différenciation du magma, la forme des profils des mineraux de granite ont pu compléter et apporter des éléments nouveaux aux études entreprises par les pétrographes.

Dans une moindre mesure, d'autres éléments, comme Bi dans le granite du Combeynot ou Ni dans le granite du Rochail ont pu servir de traceur mais leur comportement est moins systématique que les Lanthanides.

BIBLIOGRAPHIE

ADAMS et al. 1959
The geochemistry of Th and U
Physics and Chemistry of the Earth
p. 298-348

ADOLFSSON 1972
Hakansboda copper and cobalt deposit, Swedan
Mineral Rev. U. S. A. 3 n° 1
p. 38-39

ARSENIJEVIČ (M) ĞERVENJAK (W).
Renijuim U molibedenitima
glasn. prirod. Muz. Béograda n& 16-17
p. 203-217

ARUTJUNJAN (L. A.) KHURSHUDJAN (E.) 1966
Synthèse de MoS_2 à partir des solutions de Thiomolybdates à température élevée (en russe)
Geokhinmija S. S. S. R. n° 6
p. 650-658

BACHECHI F. 1972
Synthesis and stability of montbrogite (Au_2Te_3)
Amer. mineralogist U. S. A. n° 1-2
p. 146-154

BADALOV (S. T.) 1961
Contribution à la géochimie du Re dans les gisements de Cu-Mo d'Almalyk (en russe)
In:Rhenium travaux congres national probl. du Rhénium
Moscou 1958
p. 32-36

BADALOV (S.T.) BASITOVA (S. M.) GDUNOVA (L. I.) 1962
Distribution du Re dans les molybdénites de l'Asie Centrale (en russe)
Geokhimiya S. S. S. R. n° 9
p. 813-817

BADALOV (S. T.)BASITOVA (S. M.) KARZHAUV (T. K.) TROSTJANSKIJ (G. D.) 1967
Geochimie du Re et du Mo dans le minéraux sulfurés exogénes de l'Ouzbékistan (en russe)
Géokhimiya S. S. S. R. n° 4
p. 433-437

BARBIERI A (1970)
Etude pétrographique de la partie orientale du massif des Ecrins (Pelvoux) -Les granites-
Thèse de 3ème cycle - Grenoble -

BARTOLI F. PECHER A. VIALON P. 1974
Le Chevauchement Meige-Muzelle et la répartition des domaines structuraux alpins du massif de l'Oisans
Géologie Alpine 50
p. 17-26

BASITOVA (S. M.) 1961
Distribution du Re dans MoS_2
In : Renium - Trav. Congr. national - Problèmes du Rhénium - Moscou 1958 - Msokva Izdat. Akad. Nauk SSSR

BERTRAND (C.) HUTCHINSON (R) 1973
Metamorphism at the Normetal mine, Northwestern - Quebec
Can. Min. Metal. Bull. N° 740
p. 68-76

BLANCHARD B. 1971
Analyses de couches minces de silice par émission ionique secondaire
Mat. res. Bull. vol. 6
p. 1283-1296

BORDET (P.) BORDET (Cl.) 1962
Belledonne - Grandes Rousses - Aiguilles Rouges - Mont-Blanc, quelques données nouvelles sur leurs rapports structuraux -
Livre mémoire - Professeur Fallot
Mém. Soc. Geol. France
p. 310

BOUBAKAR (Z. B.) 1973
Les imprégnations sulfurées du Haut Beaujolais, pétrographie, métallogénie, géochimie
3ème cycle Science de la Terre
Claude Bernard Lyon

BOYLE (R. W.) JONASSON (I. R.) 1973
The geochimistry of Arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting
J. geo. explor. Netherl. 2 n° 3
p. 251-296

BRATTER (P.) JACOB (K. H.) LUCK (J.) 1972
Le fractionnement des Terres Rares dans les fluorines
Evzmetall, Dtsch t. 25 n° 8
p. 389-394
-prétraduction B. R. G. M. n° 738-

BUFFIERES (J. M.) 1964
Les formations cristallines et cristallophylliennes du massif du Rochail (secteur N. O. du Pelvoux)
Trav. Lab. Géol. Fac. Sci. Grenoble
p. 46-79

CAPITANT (M.) FRANCOTTE (J.) PICOT (P.) TROLY (G.) 1963
Hates teneurs en Rhénium dans une molybdénite de Kipushi
C. R. A. S. - vol. 257 n° 22
p. 3443-3444

CARLE 1947
Les gisements de Molybdène entre le Thillot et Château-Lambert et Saint-Maurice (Vosges)
Traduction B. R. G. M. n° 5334
21 pages

CECH (F.) RIEDER (M.) VRANA (S.) 1973
Drysdallite, $MoSe_2$, a new mineral
Neu. Jb. Mineral Monatsh Dtsch n° 10
p. 433-442

CHERVET - GREFFROY -WEVER 1954
La Brannérite du gisement aurifère de la Gardette (Isère) ; sa signification géologique
Bull. Soc. Fr. Min. Cristall.
n° 4 à 6 t. 77 p. LIV

CLARK (A. H.) 1971
Evidence for the geological occurence of molybdenite trisulfide
Nature Phys. Sci. G. B. 234 n° 52
p. 177-178

CLARK (A. H.) 1971
Molybdenite 2H, Molydenite 3R and Jordisite from carrizal Alto, Atacana, Chile
Ameri. Mineralogist U. S. A. 56 n° 9-10
p. 1832-1835

CORRYEL 1963
A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare earth abundance patterns
Journal of Geophysical Research Vol. 68
p. 559

FAJN 1971
Dosage spectrographique du Re dans des minerais et des mineraux (en russe)
Alma Ata Izd Nouka

FARAMAZJAN (A. S.) AKOPJAN (A. G.) 1963
Rhénium dans quelques manifestations de minerais de molybdène de la région de minerais d'Aïotzdor (en russe)
Izd. Akad. Nauk. S. S. R. (16) N° 3
p. 61-66

FILIMONOVA 1972
Se énd Te in the Boshchekul' Cu-Mo deposit
Geocem. Inter. U. S. A. 9 n° 1
p. 151-156

FLEISHER (M.) ALTSCHULER (Z. S.) 1969
The relationship of the rare earth composition of minerals to geological environnement
Geochimics acta 33 N° 6
p. 725-732

FRANDEL (J. W.) WICKMAN (F. E.) 1970
Molybdenites plytypes in theory and occurence : Some naturally-occuring plytypes of molybdenites
Ameri. mineralogist. 55 n° 112
p. 1857-1875

FREY (F. A.) 1969
Rare earths abundances in a high-temperature peridotite instrusion
Geochimica acta 33 n° 11
p. 1429-1448

GILES (D. L.) SCHILLING (J. H.) 1972
Variation in Rhenium content of molybenite
In : 24e congres Geol. inter. Montréal 10
p. 145-152

GULLOT - BARBIERI (C.) 1970
Etude pétrographique de la partie orientale du massif des Ecrins -Pelvoux- Le complexe intermédiaire
Thèse de 3ème cycle - Grenoble

GIRAUD (P.) 1952
Les terrains métamorphiques du massif des Grandes Rousses (Isère)
Bull. Soc. Geol. Fr. 2
p. 379-402

GOROKOVA (V. N.) 1961
De la distribution du Re dans les MoS_2 des gisements de Cu-Mo de Kadzkaran et Ajgedzov (en russe)
Moskwa Izd Akad. Nauk S. S. S. R.

GRAHAM (A. L.) and NICHOLLS (G. D.) 1969
Mass spectrographie determinations of lanthanides elements contents in basalts
Geochimicé acta 33 ,° 5
p. 555-568

GURULEV (S. A.) SAMBUEV (K. S.) 1966
Molybdénite dans les minerais de Cu-Ni du massif de gabbro-pérédotite de la Tchaïa (en russe)
Geol. rudn. Mestorozhd S. S. S. R. 8 n° 5
p. 92-95

HAVETTE-LEDEBT 1974
Examen de certains problèmes méthodologiques posés par l'utilisation de l'analyseur ionique en géologie
Thèse de 3ème cycle - Orsay

HÖLL - WEBER - DIEFENBACH 1973
Tungstenit - Molybanit - Mischphasen in der scheelitlagerstätte felbertal
Neu. J. B. Mineral Monasth Dtsch n° 1
p. 27-34

IB'IN (N.P.) SOBOLEVA (L. N.) LOSERA (L. E.) 1972
Composition and structures of natural Lead - Bismuth sulfures
Geochi. inter. 9 n° 6
p. 918-931

IVANOV (V.V.) POPLAVKO (E. M.) GOROKHOVA (V. W.) 1972
The geochemistry of Rhenium
International Revue 14 n° 2 IV 105

JELLINEK (K.) BRAUER (G.) MULLER (H.) 1960
Molybenum and Niobium sulphides
Nature 185 n° 376

JOURAVSKY (G.) 1952
Sur la présence d'une paragénèse nouvelle à $Mo S_2$ dans les filons 5 et 7 de la région minéralisée de Bou-Azzer (Sud-Morocain)
C. R. A. S. 234
p. 230

KACHALOVSHAYA (V. M.) KHROMOVA (M. H.) 1972
Betekhtinite, hessite ans stromeyerite from Bornite ores of Urup
Intern. Geol. Rev. U. S. A. 14 n° 4
p. 401-404

KESLER (S. E.) 1971
Cu - Mo - Au abundances in Island ores and continental porphyris-copper deposits
Geol. Soc. Amer. abstr. Programs U. S. A. 3 n° 7
p. 623

KHOMYAKOV (A. P.) 1973
La mobilité géochimique des Lanthanides
Prétraduction B. R. G. M. n° 739
13 pages

KHURSHUDJAN (E. K.) ARUTJUNJAN (L. A.) MELIKSE (B. M.) 1969
Origin of the Polytypes of molybdenits
Geochemistry unter U. S. A. 6 n° 5
p. 942-949

KORENBAUM (S. A.) 1970
Conditions physicochimiques de cristallisation des minéraux de Wolfram et de Molybène dans les milieux hydrothermaux(en russe)
S. A. Sch. Moskwa, Izdat. Nauka
211 pages

KOSYAK - ELSTORA 1973
Etude de la transformation de la bornite à partir de spectres de réflexion (en russe)
Dokl. Akad. Nauk. 210 n° 2
p 430-431

KRAMERS (J. D.) 1973
Minéralogie, génèse et métamorphisme alpin des vines veines uranifères de Trun-Grison.(en allemand)
Breitr. Geol. Schweig geotechni. ser. ; Schweig n° 52
p. 1-75

KRIVOKONERO 1972
Nouvelles données sur le comportement de la Brannérite métamicte au cours des processus des traitements thermiques
Zap. Vsesajiz miné. obshchest U. R. S. S. n° 5
p. 254-267

KUDRYAVTSEV (V. E.) 1972
Génèse de certains gisements filoniens (en russe)
Geol. rudn. Mestorozhd S. S. S. R. 14 n° 6
p. 87-94

KULLERUD (G.) 1969
The lead sulfur system
Am. Journ. Science 267 A
p. 233-256

KVAČEK (M.) TROTLICKA (Z.) 1970
Teneur en Re et Se de quelques molybénites du massif de Bohème (en allemand)
Acta. Univ. Carl. Geol. Tcheco. n° 2
p. 105-111

LACOMBE (J. C.) 1970
Etude de la partie orientale du Massif des Ecrins -Pelvoux-. Le complexe volcano-sédimentaire.
Thèse de 3ème cycle - Grenoble -

LE FORT (P.) 1971
Thèse de doctorat d'Etat - Nancy

LE SUAVÉ (R.) 1974
Etude par spectrométrie de masse à é incelles des Lanthanides et autres éléments traces dans les carbonates filoniens (Alpes externes françaises)
Thèse de 3ème cycle - Grenoble -

LI (L. V.) MKHEEV (V. G.) RUBOSUEV (M. N.) 1971
Conditions de formation thermique des arsénopyrites des gisements d'or de la chaîne d'Iénisséï d'après des données aux RX. (en russe)
Géol. Rudn. Mestorozhd S. S. S. R. 13 n° 4
p. 108-112

LOVERING (J. F.) MORGAN (J. W.) 1964
Rhenium and Osnium abundances in Tektites
Geochi. acta. 28 n° 6
p. 761-768

LYAKEV (Yu. V.) 1973
Erreurs lors de la détermination de la pression, déformation des minéraux d'après des inclusions fluides de l'Halite, leurs causes et possibilités de les éviter (en russe).
Zap. Vsesojuz mineral obshchest S. S. S. R. 102 n° 4
p. 385-393

MICHEL (R.) BUFFIERES (J. M.) 1963
Caractères pétrographiques et pétrochimiques du granite du Rochail.
C. R. A. S. Fr. 256
p. 1812

MOH (G. H.) 1972
Etudes expérimentales comparés d'un système de sulfure à tungstène et molybdène (en allemand).
Fortsch. d. mineral Dtsch. 50 n° 1
p. 65-67

MORRISON (G. M.) ROTHENBERG (A. M.) 1972
Homogenisation of non conducting samples for spark source man spectrometry analysis
Analytical Chemistry

NAGASAWA (H.) SCHNETZLER (C. C.) 1971
Partionning of rare earths, alkali and alkaline earth elements between phenocrysts and acidic igneous magma
Geochimica acta 35 n° 9
p 953-968

OZOCAK 1965
Etude pétrographique des schistes cristallins et des granites de la Haute Vallée du Vénéon (Massif du Pelvoux)
Thèse de 3ème cycle - Grenoble-

PAGANELLI (L.) 1963
On Rhenium content fo molybenite of Mount Mulat (Pedazzo) and Other Italian molybdenites
Geochim. Acta. 27 n° 4
p. 401-404

PECHER (A.) 1970
Etude sur la partie orientale du Massif des Ecrins -Pelvoux- Le socle ancien.
Thèse de 3ème cycle - Grenoble -

PETRULIAN (N.) STECLUCI (L.) IONESCU (L.) 1963
Prezença reniului in mineralizatule de molybden dun R. P. R. (en roumain)
Stud. Cerc. geol. Romin 8 n° 4
p. 499-505

PICOT 1973
Un nouvel indice de roquésite $CuInS_2$, les Clochettes, Col du Lautaret
Bull. Soc. Fr. Minéralogie Cristall. 96 n° 4-5
p. 319-320

PICOT - MAUREL 1973
Sur le mécanisme de la transformation de l'alloclasite en cobaltite : cas du gisement du Lautaret
Bull. soc. F. Miné. Crist. 96 n° 4-5
p. 292-297

PIZNGUR (A. V.) 1970
Conditions thermo-dynamiques de la formation des assocations minérales du gisement molybdo-polymétallique de la Shakhatand Transbaïkalie Est (en russe)
Lvov. gos. univ. mine. Sbov. U. R. S. S. 24 n° 2
p. 207-214

POULAIN (P. A.) 1970
Les minéralisations du massif des Grandes Rousses
Rapport B. R. G. M.

RAGUIN 1961
Géologie des gîtes minéraux
Masson - Paris

REKHARSKIJ (V. I.) 1972
Behavior of principal ore elements of molybdenum deposits during magnatic differnciation
Inter. Geologic Revue 14 n° 6
p. 575-583

ROUTHIER 1963
Les gisements métallifères
Masson - Paris

SANGSTER (D. F.) 1972
Precambrian volcanogenic massive sulphide deposits in Canada : a review
Geol. surv. Can. Prop. n° 72-22
44 pages

SATPAEVA(T. A.)ISAKOVA(R. A.)POLJAKOVA(T.P.) 1963
Quelques propriétés physico-chimiques des sulfures et des séléniures de Rhénium et de Rhénium métalliques (en russe)
Akad. Nauk. Kazakh. 7
p. 318-326

SATULOV (A.) 1974
Copper porphyries
Salt Lake City Univ. Utah

SCHNETZLER (C. C.) PHILPOTTS (J. A.) 1970
Partition coefficient of rare earths elements between igneous matrix material and rock-forming mineral phenocryst II
Geochimica acta 34 n° 3
p. 331-340

SLODZIAN (G.) 1963
Etude d'une méthode d'analyse locale chimique et isotopique utilisant l'émission ionique secondaire
Thèse - Orsay - Ann. Phys. 9 13

SOMINA (M. J.) 1966
La molybdénite rhomboédrique des carbonatites de Sibérie Orientale (en russe)
Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R. 167 n° 4
p. 898-901

SONDEREGGER BILLINGS 1971
The Geochimical cycle of molybdenum
Geol. soc. amer. Abstract programs U. S. A. 3 n° 7
p. 712-713

STECK (A.) HUGI (F.) 1970
Occurence de molybénite à l'ouest du massif de l'Aar et teneur en molybdéne des roches de cette région (en allemand)
Schweig mineral petrogra. Mitt. Schweiz. 50 n° 2
p. 257-276

STEFANI (R.) 1968
Théorie et technique de la spectrométrie de masse à étincelles -
Rapport C. E. A. n° 3445

STUBBLES (J. R.) RICHARDSON (F. D.) 1960
Equilibria in the system molybenum + sulfur + hydrogen
Trans. Faraday Soc. 56
p. 1460-1466

SVEC - CONZEMIUS 1972
Relative sensitivity factors for rare earths in spark source man spectrometry
en communication

TERADA (K.) OSAKI (S.) ISHIHAVA (S.) KIBA (T.) 1971
Distribution of Rhenium in molybenites from Japan
Geochem. journ. Japan 4 n° 3
p. 123-141

TERMIER (H.) TERMIER (G.) 1971
Sur quelques métallotects du Maroc Central et du Haut-Altlas (granites varisques et minéralisations en Sn, W et Mo)
in : Roches plutoniques rapport avec les gîtes minéraux (Raguin)
Masson - Paris

TODOROV 1969
Distribution de Se, Te et Re dans la minéralisation endogène des gîtes de Cu et Mo du champ de Rosbène
in : Bull. 9 congres Carpato-balk geol. assoc.
Budapest.

VAKHRUHEV (V. A.) TYSHINSHIJ (A. A.) TSINBALIST (V. G.) 1971
Teneur en orddes sulfures de quelques gisements pl polymétalliques de Transbaïkalie Est.
Geol. i geofiz. S. S. S. R. n° 12
p. 130-133

VASILEVA 1972
Simulation of depositional processes of Uranium, Selenium and Molydenum during the interaction between metal-bearing oxygenated water and a counterflox of gaseous reducing agents
lithol. mineral Resources U. S. A. 7 n° 6
p. 703-713

VLASSOV 1966
Tome 1 : geochemistry of rare elements
Tome 2 : mineralogy of rare elements
Tome 3 : genetic types of rare elements deposits
(traduit du russe : Israël programm Scientific Translations).

WICKMAN (F. E.) SMITH (D. K.) 1970
Molybdenite polytype in theory and occurence : theoritical considerations of polytypism in molybdenites
Amer. Mineralogist U. S. A. 55 n° 112
p. 1853-1856

WILDEMAN (T. R.) HASKIN (L. A.) 1973
Rare earth in Precambrian sediments
Geochimica acta 37 n° 3
p. 419-438

WILDEMAN (T. R.) CONDIE (K. C.) 1973
Rare earths in archean graywékes from Wyoming and from the three group South Africa
Geochimica acta. 37 n° 3 p
p. 439-454

ZHUKOWSKJ (V. M.) RAJTBURD (T. S.) TKACHENKO 1974
Facters accélérant la diffusion de la masse en mouvement lors des processus de formation des minéraux en phase solide.
Dokl. Akd. Nauk. S. S. S. R. 214 n° 1
p. 190-192

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 4 juillet 1975

Le Président de la thèse

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

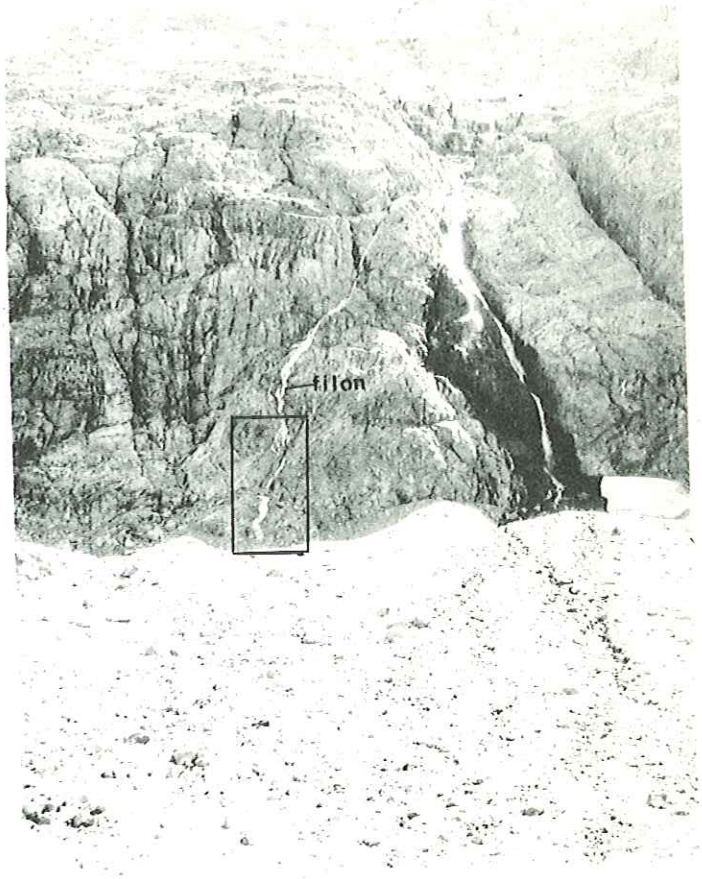
Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale

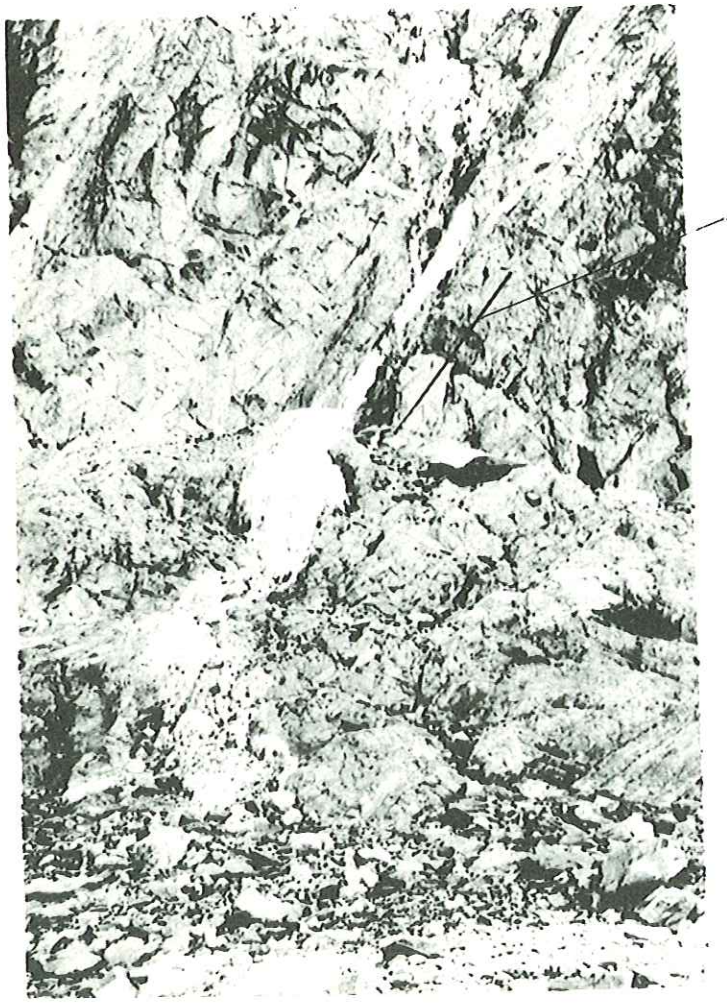
FILON DE BRANDES

FILON DE LA FARE

filon en rive EST du lac

Glacier des Rousses





détail de la photo ci-dessus