# Distribution des éléments du groupe du platine et de l'or dans les roches basiques et ultrabasiques : approche de leur comportement géochimique orthomagmatique pendant les phénomènes de fusion partielle et de cristallisation fractionnée

Patrick Begou

▶ **To cite this version:**

Patrick Begou. Distribution des éléments du groupe du platine et de l'or dans les roches basiques et ultrabasiques : approche de leur comportement géochimique orthomagmatique pendant les phénomènes de fusion partielle et de cristallisation fractionnée. Pétrographie. Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 1989. Français. NNT : . tel-00682743

**HAL Id: tel-00682743**
**https://theses.hal.science/tel-00682743**

Submitted on 26 Mar 2012

**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.

TS 89/GRE1/0108
double

TS 89/GREI/0108
DOUBLE Sup

# Thèse

Présentée par

**Patrick BEGOU**

Pour obtenir le titre de Docteur de

L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

(*Arrêté ministériel du 5 juillet 1984*)

Spécialité:

Gèologie Appliquée

---

# DISTRIBUTION DES ELEMENTS DU GROUPE DU PLATINE ET DE L'OR DANS LES ROCHES BASIQUES ET ULTRABASIQUES.

APPROCHE DE LEUR COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE ORTHOMAGMATIQUE PENDANT LES PHENOMENES DE FUSION PARTIELLE ET DE CRISTALLISATION FRACTIONNEE.

---

BIBLIOTHÈQUE GRENOBLE INTERUNIVERSITAIRE

Date de soutenance: 23 octobre 1989

Composition du Jury:

J. AMOSSE
Z. JOHAN
J. KORNPROBST
C. PICARD
M. PIBOULE
C. PIN

Thèse préparée au sein du laboratoire de Géologie Alpine, Pétrologie et Volcanologie (U.A. 69, CNRS)

TS 89/GREI /0108
DOUBLE

# Thèse

**Présentée par**

**Patrick BEGOU**

**Pour obtenir le titre de Docteur de**

**L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I**

(***Arrêté ministériel du 5 juillet 1984***)

**Spécialité:**

Gèologie Appliquée

---

# DISTRIBUTION DES ELEMENTS DU GROUPE DU PLATINE ET DE L'OR DANS LES ROCHES BASIQUES ET ULTRABASIQUES.

APPROCHE DE LEUR COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE ORTHOMAGMATIQUE PENDANT LES PHENOMENES DE FUSION PARTIELLE ET DE CRISTALLISATION FRACTIONNEE.

---

0520338356

**Date de soutenance: 23 octobre 1989**

**Composition du Jury:**

| | |
|---|---|
| **J.** | **AMOSSE** |
| **Z.** | **JOHAN** |
| **J.** | **KORNPROBST** |
| **C.** | **PICARD** |
| **M.** | **PIBOULE** |
| **C.** | **PIN** |

**Thèse préparée au sein du laboratoire de Géologie Alpine, Pétrologie et Volcanologie (U.A. 69, CNRS)**

t 90/15

# DISTRIBUTION DES ELEMENTS DU GROUPE DU PLATINE ET DE L'OR DANS LES ROCHES BASIQUES ET ULTRABASIQUES.

APPROCHE DE LEUR COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE
ORTHOMAGMATIQUE PENDANT LES PHENOMENES DE FUSION
PARTIELLE ET DE CRISTALLISATION FRACTIONNEE.

## RESUME

Les éléments du groupe du platine (PGE) sont représentés, par l'osmium (Os), l'iridium (Ir), le ruthénium (Ru), le rhodium (Rh), le platine (Pt) et le palladium (Pd). L'or (Au) leur est fréquemment associé à cause de ses propriétés physico-chimiques voisines.

Une méthode de dosage permettant la détermination de ces éléments (à l'exception de Os) à des teneurs d'ultratraces (inférieures ou égales au mg/t) a été développée dans notre laboratoire. Elle consiste en une coprécipitation et concentration de ces éléments par voie humide à haute température. Elle est associée à une détermination en spectrophotométrie d'absorption atomique électrothermique. Le matériel utilisé, la méthode analytique, son domaine d'application et ses limites font l'objet du premier chapitre .

L'étude de la distribution des PGE dans le manteau supérieur est actuellement peu documentée. Avant d'aborder les mécanismes de fusion partielle ou de cristallisation fractionnée, il est nécessaire de tenter de définir une typologie géochimique la plus complète possible pour les teneurs en PGE des lherzolites à spinelle du manteau supérieur sous continental. Le second chapitre est donc consacré à l'étude de l'écaille tectonique de lherzolites à spinelles de l'étang de Lherz (Ariège, France). La distribution des PGE dans ce complexe ultrabasique est caractérisée par une très faible pente des spectres de teneurs normalisées au manteau. Ils sont cependant fortement déprimés en Pt (< 0,5 ppb). Ce caractère a également été observé au cours d'autres analyses effectuées sur des lherzolites à spinelle (Massif du Lubéron, Massif Central...) qui militent en faveur d'une généralisation de ce caractère.
Les harzburgites associées aux lherzolites à spinelle de l'étang de Lherz ont permis d'aborder les phénomènes de fusion partielle et de contrôler la plus ou moins grande mobilisation des PGE par ces mécanismes. Les filons de pyroxénolites anhydre ou à amphibole ont permis par contre une approche du fractionnement magmatique dans un système ouvert: ils constituent en effet des conduits nourriciers indépendants recoupant la lherzolite encaissante.

Le comportement des PGE pendant le fractionnement d'un liquide silicaté est un phénomène complexe contrôlé par les coefficients de partage, les paramètres thermodynamiques, la capacité en soufre du magma... Le Filon Robert (Bande de Cape Smith, Québec, Canada) représente un liquide de type basalte komatiitique fractionné dans un système fermé. Son étude détaillée, à partir de l'évolution des teneurs calculées du liquide résiduel en équilibre avec les ségrégats fractionnés, nous a permis de caractériser plusieurs tendances au cours du fractionnement des PGE. Il est ainsi possible de mettre en évidence une précipitation des PGE contrôlée par les paramètres thermodynamiques, en étroite relation avec les caractéristiques des phases cristallisées. Cette analyse montre la complexité des mécanismes de fractionnement des PGE et souligne la non-représentativité d'une étude ne faisant intervenir qu'un seul processus de fractionnement dans ce contexte (normalisation à 100% de sulfures, diagrammes binaires de corrélation...). Elle montre également que dans les amas minéralisés ce ne seront pas forcement les niveaux les plus riches en sulfures qui possèderont les plus fortes teneurs en PGE.

# PLATINUM-GROUP ELEMENTS AND GOLD DISTRIBUTION IN BASIC AND ULTRABASIC ROCKS

## ORTHOMAGMATIC GEOCHEMICAL BEHAVIOR DURING PARTIAL MELTING AND FRACTIONAL CRISTALLISATION


### Abstract

An anlytical methode allowing Ir, Ru, Rh, Pt, Pd and Au determination is presented in the first chapter. It consist in an hydrochemical concentration before flameless atomic absorption spectrophotometry detection. It allows subppb (ng/g) range detection limits for these elements.

The second chapter is devoted to subcontinental upper mantle platinum-group elements (PGE) distribution. The Lherz spinel peridotite body (Ariège, France) shows flat (PGE) mantle normalized patterns with a strong Pt depletion (< 0.5 ppb). This caracteristic seem to be primitive and argue against flat mantle normalized patterns for PGE in all the upper mantle.

The study of the Lherz harzburgites (cross-cutting the peridotite) and the pyroxenite sills (anhydrous pyroxenites) and dikes (amphibole pyroxenites and hornblendites) lead us to tackle the PGE behavior during partial melting events and fractionnal cristallisation in an «open system».

The Filon Robert (Cape Smith belt, Quebec, Canada) is a komatiitic basalt liquid fractionned in a «closed system». It allows us to etablish the thermodynamic control on PGE differenciation. This study shows the great variety of the phenomeons wich control PGE segregation and argue against 100% sulphide normalisation. Further more, it demonstrate that in such a layered intrusion, it is not the sulphide richest rocks the PGE richest.




## REMERCIEMENTS


Au terme de ces trois années de recherche, j'adresse mes remerciements à **Mr M. Piboule**, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, qui m'a proposé ce sujet et qui a dirigé cette étude.

Je tiens à remercier **Mr J. Amossé**, Directeur de Recherche au CNRS, qui m'a accueilli dans son laboratoire et m' a initié aux secrets de la chimie des platinoïdes.

Je remercie également **Mr C. Picard** (IREM-MERI), aujourd'hui Maître de Conférence à l'Université de Nouméa, qui a accepté de juger ce travail. Il m'a aimablement fourni les échantillons du filon Robert et a efficacement guidé mes recherches sur un terrain qu'il connaît particulièrement bien.

Je suis reconnaissant à **Mr Z Johan**, Directeur Scientifique du BRGM, à **Mr J. Kornprobst**, Professeur à l'Université de Clermont-Ferrand et à **C. Pin**, CNRS, d'avoir accepté de participer à ce jury et de venir juger ce travail.

Ce mémoire de thèse est également le fruit d'un travail d'équipe dans un laboratoire où la «pause café» savait faire oublier les petites déceptions scientifiques. Je tiens particulièrement à remercier **W. Fischer**, qui m'a précédé au sein de cette équipe, qui a su faire preuve d'une patience sans pareille lors de mes débuts dans le monde de la chimie anlytique. Merci à **Mme B. Uselle** pour son aide précieuse, son experience et sa gentillesse qui ont su estomper les difficultées de ce travail. Merci à tous ceux qui, de près comme de loin, ont contribué par leur compétence et leur sympathie à l'élaboration de ce mémoire: **Rachid, Abdel, Pichon, Béatrice, Eric (s), F. Sénebier** qui a effectué les tris de minéraux, **Pascal** pour ses conseils en informatique, **Mme E. Oudin-Dunlop** pour les déterminations des phases opaques, **Mme S. Donzel** qui a bien voulu apporter une touche finale à ce travail en y traquant les fautes de frappe (et d'orthographe) ..... et bien sûr les ***Agidiens.***

Ce mémoire de thèse est aussi l'aboutissement d'une longue carrière d'étudiant et c'est une reconnaissance inestimable que j'adresse à mes parents pour leur confiance et pour leur soutient permanent tout au long de ces 23 années d'étude! C'est à eux que je dédie ce mémoire.

Je terminerais ces remerciements par des excuses: le travail de thèse est une activité où l'on doit souvent s'investir à 120% de ses possibilités. Que tout les amis et parrents dont je me suis involontairement éloigné pendant ces quelques années (Eric, Lionel, Jeff, Raymond, Hervé, Marie...) me pardonnent ces longs silences pendant les périodes difficiles qui ont jalonné ces trois années de recherche.

A mes Parents,
à Sophy

pages

**INTRODUCTION** 1

1) Définitions 3
2) Les Gisements de PGE 5
3) Les gisements d'intérêt économique 7
4) Finalités de ce travail 9

**CHAPITRE I** 11

RESUME 13
1) Méthode d'extraction. 15
1-1) Séparation et concentration hydrochimique des PGE 15
1-1-1) La méthode 15
1-1-2) Récentes évolutions 17
1-1-3) Taux d'extraction 17
1-2) Détermination des concentrations en PGE par spectrophométrie d'absorption atomique électrothermique 19
1-2-1) Principe 19
1-2-2) L'appareillage 20
1-2-3) Les systèmes de correction de fond 26
1-3) Technique de dosage 31
2) Méthode d'étude comparative des PGE: La normalisation 37
3) Conclusion 41

**CHAPITRE II** 43

RESUME 45
1) Introduction 47
2) Contexte Géologique 47

pages

3) Les Lherzolites 49
3-1) Les roches totales 49
3-1-1) Description des échantillons 49
3-1-2) Résultats 51
3-1-3) Discussion 53
3-2) Les phases constitutives 55
3-2-1) Les silicates 55
* Résultats 57
* Discussion 58
3-2-2) Sulfures et spinelles 60
* Résultats 60
* Discussion 61
3-3) Conclusion des lherzolites 63
4) Les facies filonniens 67
4-1) les harzburgites 67
4-1-1) Description des échantillons 67
4-1-2) Résultats 69
4-1-3) Discussion 72
4-2) Les pyroxénolites anhydres 74
4-2-1) Description des échantillons 75
4-2-2) Résultats 77
4-2-3) Discussion 80
4-3) Les pyroxenolites à amphibole et les Lherzite 83
4-3-1) Description des échantillons 84
4-3-2) Résultats 90
4-3-3) Discussion 94
5) Résumé et conclusion générale 97

**CHAPITRE 3** 101

RESUME 103
1) Introduction 105





pages

2) Cadre régional 105
2-1) Géologie Régionale 105
2-2) Interprétation géotectonique du sillon du Cape Smith 108
2-3) Les faciès intrusifs 108
3) Le filon Robert: Présentation et résultats 109
3-1) Contexte géologique 109
3-2) Description des échantillons 111
3-3) Géochimie des éléments majeurs et des éléments traces 115
3-3-1) Les éléments majeurs 115
3-3-2) Les éléments traces 120
3-3-3) Discussion: Contexte géochimique du filon Robert 122
3-4) Les PGE 125
4) Discussion 127
4-1) Origine de la succession lithologique 127
4-2) Les teneurs en PGE 130
4-3) Calcul de la composition du liquide fractionné 133
4-3-1) Les éléments majeurs 133
4-3-2) Les éléments traces 135
4-3-3) Les PGE 137
4-4) Analyse détaillée du fractionnement des PGE 139
4-4-1) Le liquide initial 139
4-4-2) Le fractionnement des PGE 142
5) Récapitulatif 157
6) Conclusion 159

**CONCLUSION GENERALE** 163

**BIBLIOGRAPHIE** 169

**LISTE DES TABLES ET DES FIGURES** 181

**ANNEXES** 189

# INTRODUCTION

## Les éléments du groupe du platine:
### définition, géochimie, gitologie

# INTRODUCTION

## PLAN DE L'INTRODUCTION:

1) Définitions

2) Les Gisements de PGE

3) Les gisements d'intérêt économique

4) Finalités de ce travail





# Les éléments du groupe du platine

### 1) définitions

Les éléments du groupe du platine (**PGE**) sont représentés, respectivement du plus réfractaire au plus fusible, par l'osmium (**Os**), l'iridium (**Ir**), le ruthénium (**Ru**), le rhodium (**Rh**), le platine (**Pt**) et le palladium (**Pd**). L'or (**Au**) leur est fréquemment associé à cause de ses propriétés physico-chimiques similaires et l'on parle alors de **PGE au sens large**: c'est la signification qu'aura cette abréviation dans le travail suivant.

L'ensemble de ces éléments constitue les «métaux précieux». Les caractéristiques et les propriétés de chacun d'eux ainsi qu'un rapide aperçu de leur utilisation sont donnés dans le tableau (Tab. 1).

Outre leur caractère réfractaire, les PGE peuvent être divisés en deux groupes: les **PGE légers (Ru, Rh et Pd)** qui possèdent des densités comprises entre 12 et 12,5 et les **PGE lourds (Pt, Ir et Os)** dont les densités sont comprises entre 21,4 et 22,6. Les densités de Os et Ir sont les plus élevées de toute la classification de Mendeleïev. Cette division en deux groupes reflète également les caractères physico-chimiques de ces éléments:

* Les PGE légers ont tendance à former des sulfures (laurite RuS2...) et possèdent un caractère chalcophile.

* Les PGE lourds ont un caractère sidérophile (*Skinner et al., 1976; Jones et Drake, 1981*) plus marqué (alliages Pt-Fe)

Cependant, les nombreuses études géochimiques effectuées sur ces éléments ont permis de mettre en évidence une autre répartition, également en deux groupes, pour ces éléments:

* **Os, Ir** et **Ru** forment le premier groupe qui porte le nom d'**IPGE** (éléments du groupe du platine de la famille de l'iridium). Ces éléments possèdent un caractère réfractaire et sont généralement associés dans les roches porteuses de PGE [chromites podiformes des complexes ophiolitiques... (*Fischer 1988*...)]. Ils forment soit des sulfures de haute température, soit des alliages [osmiridium (Os-Ir) ruthéniridosmine (Ru-Os-Ir)...]

*** Rh, Pt et Pd** forment le groupe des **PPGE** (éléments du groupe du platine de la famille de Pt). Ils possèdent un caractère nettement moins réfractaire que les précédents et sont fréquemment associés dans les niveaux minéralisés à nickel sulfuré des complexes ultrabasiques stratifiés (Bushweld, Stillwater...).

C'est cette dernière subdivision qui est aujourd'hui couramment acceptée et qui sera utilisée au cours de l'étude du comportement géochimique des PGE entreprise dans ce travail.

### 2) Les gisements de PGE

Le clarke de Au est inférieur à 0,5 g/t et celui de l'ensemble des six PGE réunis est inférieur à 0,1 g/t (*Bariand et al., 1978*). Ces faibles valeurs expliquent les récents développements de l'étude des PGE, conditionnés par l'évolution des techniques et des moyens analytiques. Ces progrès ont permis d'abaisser les **limites de détection au dessous du ppb** (ng/g), autorisant ainsi une investigation des concentrations en PGE à des teneurs géochimiques.

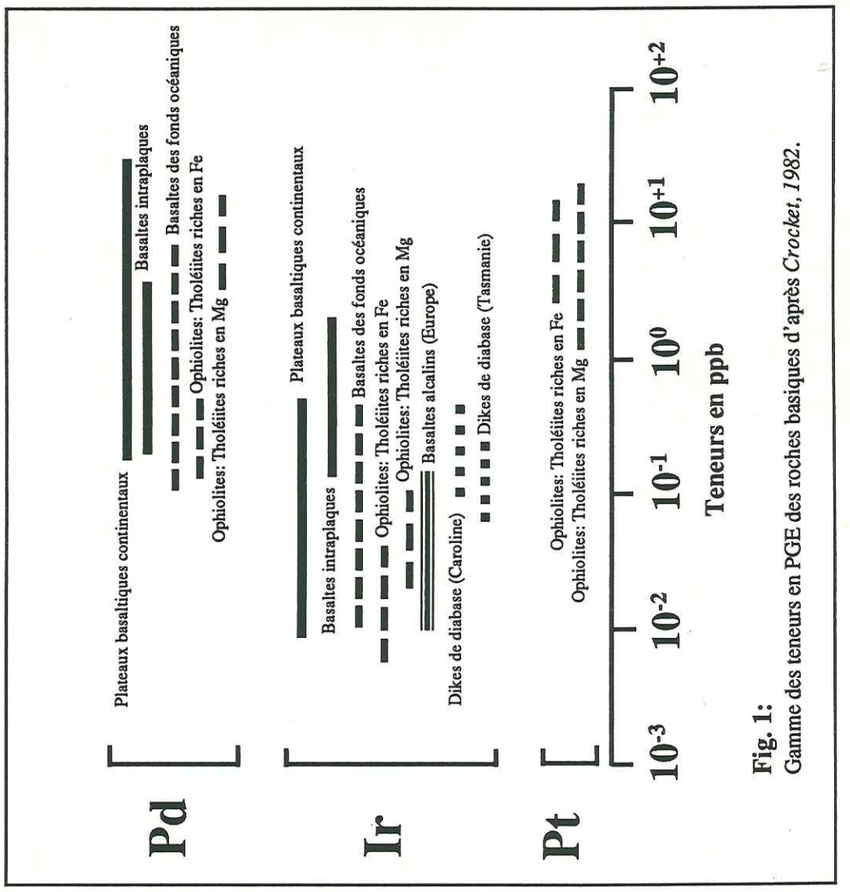



**Fig. 1:**
Gamme des teneurs en PGE des roches basiques d'après *Crocket, 1982.*



| Elément | n° atom. | Poids atom. | Temp. de fusion °C | Temp. d'ébulition °C | Densité | Charge - Φ en Å[1] | | Propriétés physiques | Utilisations |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Os | 76 | 190,2 | 3000±10<br>3045[2] | 5000<br>5027[2] | 22,6 (20°C) | +2<br>+4 | 0,74<br>0,63 | Dur et cassant, même à haute température.<br>Possède la plus haute temp. de fusion des PGE.<br>Le plus dense des éléments avec Ir qui a une densité très voisine.<br>Toxique à une teneur de $10^{-7}$g/m³ d'air. | Alliages très résistants (plumes de stylos encre, pivots...). |
| Ir | 77 | 192,2 | 2410 | 4527±100<br>4130[2] | 22,4 (17°C)<br>22,6 (20°C) | +2<br>+3 | 0,74<br>0,68 | Dur et cassant, même à haute température.<br>Métal le plus résistant à la corrosion.<br>Le plus dense des éléments avec Os qui a une densité très voisine. | Matériau constitutif du dtandart du m à Paris (alliage 10% iIr et 90% Pt).<br>Creusets pour hautes températures.<br>Contacts électriques.<br>Pointes de stylos encre (alliages). |
| Ru | 44 | 101,7 | 2250<br>2310[2] | 3900 | 12,4 (20°C) | +2<br>+3<br>+4 | 0,74<br>0,68<br>0,62 | Dur.<br>S'oxyde à l'air libre à une température d'environ 800°C.<br>Attaqué par les halogènes. | Plaquages très résistants.<br>Contacts électriques.<br>Catalysateur.<br>Renforce la résistance du titane (alliages à 0,1% de Ru). |
| Rh | 45 | 102,9 | 1966±3 | 3727±100 | 12,4 (20°C) | +2<br>+3<br>+4 | 0,72<br>0,66<br>0,60 | Très résistant à la corrosion.<br>Très résistant en plaquage. | Alliages avec Pt.<br>Thermocouples, électrodes, creusets...<br>Contacts électriques.<br>Instruments d'optique (plaquages).<br>Bijouterie.<br>Catalysateur (pots d'échapement catalytiques)... |
| Pt | 78 | 195,09 | 1769<br>1722[2] | 3827±100<br>3822[2] | 21,4 (20°C) | +2<br>+4 | 0,80<br>0,625 | Maléable et ductile.<br>Corrodé par les halogènes, cyanures, sulfures.<br>Peut absorber de grandes quantités de $H_2$ à température ambiante.<br>Dureté 4 à 4,5. | Electrodes, thermocouples...<br>Catalysateur (acide sulfurique).<br>Contact électriques.<br>Art dentaire. |
| Pd | 46 | 106,4 | 1552 | 2927<br>3140[2] | 12,2 (20°C) | +2<br>+3<br>+4 | 0,86<br>0,76<br>0,615 | Le moins dense des PGE.<br>Ductile.<br>Dureté 4 à 4,5.<br>Peut absorber plus de 900 fois son volume de $H_2$ à température ambiante. | Catalysateur (réactions d'hydrogénation/ déshydrogénation).<br>Bijouterie (or blanc = alliages Au-Pd).<br>Art dentaire.<br>Horlogerie.<br>Contacts électriques... |
| Au | 79 | 196,67 | 1063 | 2966 | 19,32 (20°C) | +1 | 1,37 | Le plus maléable et ductile des métaux. | Standard monétaire.<br>Bijouterie.<br>Art dentaire... |

**Tab. 1:** Principales caractéristiques physicochimiques et exemples d'utilisation des PGE
[1] *Shannon 1976*; et [2] *Weast 1976; in Barnes 1985*

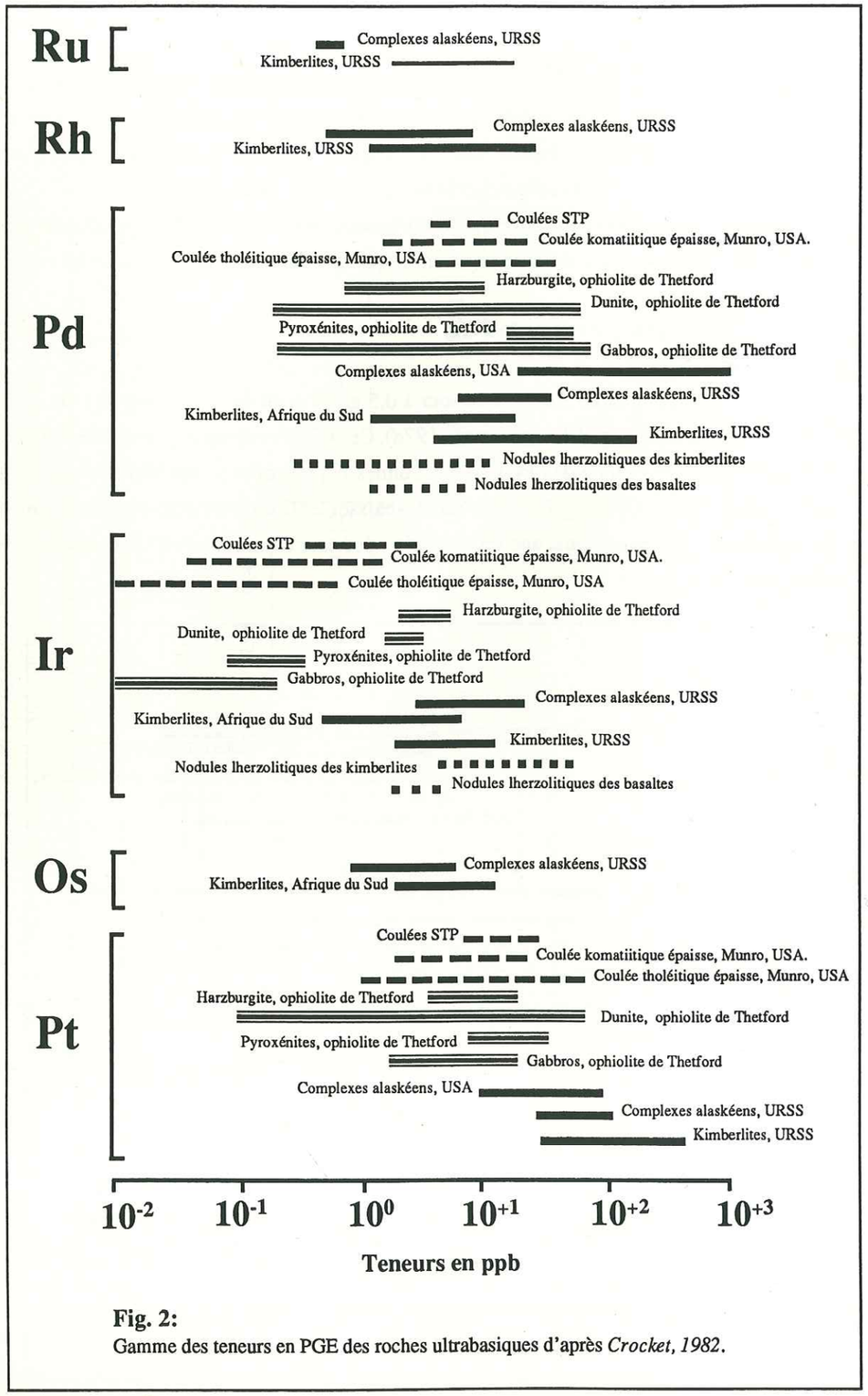



**Fig. 2:**
Gamme des teneurs en PGE des roches ultrabasiques d'après *Crocket, 1982.*





Les PGE sont principalement concentrés dans les roches basiques et ultrabasiques. Les figures Fig. 1 et Fig. 2, d'après les données de *Crocket (1982)* donnent une image représentative des teneurs géochimiques en PGE de ces roches. Elles sont en général inférieures à 50 ppb (par élément considéré) dans les roches basiques et inférieures à 500 ppb dans les roches ultrabasiques. Les teneurs en PGE des roches felsiques et intermédiaires sont moins bien connues: elles semblent être beaucoup plus faibles, de l'ordre du ppb.

### 3) Les gisements d'interêt économique

Les teneurs géochimiques en PGE des roches basiques et ultrabasiques sont les plus élevées. Elles restent cependant faibles. Un gisement, pour acquérir un caractère «économique», doit posséder des teneurs, estimées pour Pt, comprises entre 5 et 10 ppm (g/t). Il est donc nécessaire de mettre en jeu des phénomènes de **concentration des PGE dans ces niveaux minéralisés.** *Macdonald (1987)* propose une classification des gisements d'intérêt économique en 3 grands groupes (Tab. 2) représentatifs des phénomènes de concentration. Cette classification possède cependant des limites qui résident dans l'existence d'une combinaison de différents phénomènes dans la genèse d'un niveau minéralisé d'intérêt économique.

Les **gisements orthomagmatiques** sont économiquement les plus importants. *Naldrett et Von Gruenewaldt (1989)* ont récemment montré comment un mélange de deux magmas, caractérisés par des degrés de fractionnements différents, peut conduire à des niveaux de chromites et/ou de sulfures fortements minéralisés en PGE. Les phénomènes de contamination du magma intrusif, notamment par la remobilisation du soufre à partir d'un encaissant riche en sulfures (*Evans et Buchanan, 1989*), peut également conduire à une saturation brutale du magma et à la précipitation d'un niveau minéralisé porteur de PGE *(Amossé et al. sous presse)*. Enfin, les processus deutériques peuvent également jouer un rôle important dans la genèse des gisements de PGE.

Les **gisements alluviaux** sont généralement associés à l'existence de roches porteuses de PGE (par des phénomènes orthomagmatiques) et ne représentent que le résultat d'une remobilisation et concentration des PGE dans les placers ou paléoplacers. Ces phénomènes sont favorisés par la forte densité de ces éléments et par leur inertie au cours des altérations météoriques.

Les **gisements hydrothermaux** constituent le troisième et dernier type de gisement d'intérêt économique. Des études récentes ont montré que les PGE, que l'on a longtemps considéré comme inertes, peuvent, sous certaines

conditions, être remobilisés au cours des altérations hydrothermales (*Mountain, 1987; Fischer et al., 1988, Bowles, 1989...*) et donner des concentrations importantes (*Dilon Leitch et al., 1986; Giovenazzo et al., 1989...*).

| **Contexte de la minéralisation** | **Exemples** *(non limitatifs)* |
|---|---|
| **Orthomagmatiques** | |
| Mélange de plusieurs magmas | UG2, Merensky Reef, Platreef [1]<br>J-M Reef [2]<br>Great dyke (Zimbabwe)<br>Lac des Iles (Canada) |
| Contamination du magma | Noril'sk (URSS)<br>Sudbury (Canada)<br>Kambalda (Australie) |
| Processus deutériques | Pipes dunitiques [1] |
| **Alluviaux** | |
| Placers | Choco (Colombie)<br>Oural (URSS) |
| Paléoplacers | Witwatersrand (Afrique du Sud) |
| **Hydrothermaux** | |
| | New Rambler (USA)<br>Rathbun Lake (Canada)<br>Kupferschiefer (Pologne)... |

[1] Complexe du Buschveld, Afrique du Sud.
[2] Complexe de Stillwater, USA.

**Tab. 2:**
Classification des différents types de gisements d'intérêts économiques (*d'après Macdonald, 1987*).





### 4) Finalité de ce travail

L'étude de la genèse des gisements de PGE est liée à la connaissance du comportement géochimique des PGE au cours des différents phénomènes que sont la fusion partielle, la cristallisation fractionnée, les altérations hydrothermales...etc. Dans le présent travail nous avons porté notre attention sur les deux premières étapes en essayant de mettre en évidence la **distribution des PGE dans le manteau**, source des roches basiques et ultrabasiques, et en tentant de **caractériser le comportement des PGE au cours du fractionnement d'un liquide silicaté**. Cette étude fait suite à l'**expérimentation d'une méthode analytique** autorisant la détermination des PGE à de très faibles teneurs (ppb) c'est à dire aux teneurs habituelles dans les roches basiques et ultrabasiques.

# CHAPITRE I

# Les PGE :

## Extraction, concentration, détermination et normalisation des teneurs

# RESUME

Les PGE sont principalement concentrés dans les roches basiques et ultrabasiques. Leurs teneurs respectives sont de l'ordre du ppb (ng/g) ou de la dizaine de ppb. L'étude de leur distribution dans les roches nécessite donc une méthode d'analyse extrêmement sensible ne demandant que des volumes limités d'échantillon.

Dans ce but, une méthode de dosage de ces éléments a été mise au point (*Bégou 88, Bégou et al. 1988, Fischer 1988, Amossé et al. 1986*): elle consiste en une extraction hydrochimique de ces éléments et une détermination des concentrations par spectrophotométrie d'absorption atomique électrothermique.

**La méthode d'extraction et de concentration** doit être à la fois quantitative et très sélective puisque certains éléments sont jusqu'à $10^8$ fois plus concentrés que les PGE dans les échantillons. Elle consiste en une coprécipitation des PGE en présence de $SnCl_2$ et de Se et de Te. Cette méthode ayant déjà fait l'objet de plusieurs publications, nous n'en présenterons que les récentes évolutions.

**L'appareillage** utilisé est un spectrophotomètre VARIAN AA875 équipé de l'atomiseur VARIAN GTA 95. Après avoir rapidement développé le principe de l'absoption atomique, nous détaillerons ce matériel en exposant les différents équipements possibles et les raisons qui ont orienté notre choix (four de type Massmann, correction de fond par lampe deutérium...).

**La méthode de dosage** en elle-même, son domaine d'application et ses limites, seront détaillés dans la partie suivante.

Enfin, une brève dernière partie est consacrée aux problèmes de la **normalisation des teneurs PGE**. Afin de permettre une étude comparative, les PGE sont généralement normalisés aux chondrites C1 (*Naldrett et Duke, 1980*). En 1988, *Barnes et al*. ont proposé une **normalisation aux teneurs moyennes du manteau**. Elle permet de placer Ni et Cu de part et d'autre du spectre de teneurs des PGE et de mettre ainsi en évidence les phénomènes de saturation en soufre, de précipitation de l'olivine, de la chromite... les avantages et les propriétés de ce type de normalisation sont exposés puisqu'elle a été largement utilisée dans la suite de ce travail.

**CHAPITRE I**

**PLAN DU CHAPITRE**


**1)** Méthode d'extraction.

**1-1)** Séparation et concentration hydrochimique des PGE

**1-1-1)** La méthode

**1-1-2)** Récentes évolutions

**1-1-3)** Taux d'extraction

**1-2)** Détermination des concentrations en PGE par spectrophométrie d'absorption atomique électrothermique

**1-2-1)** Principe

**1-2-2)** L'appareillage

**1-2-3)** Les systèmes de correction de fond

**1-3)** Technique de dosage

**2)** Méthode d'étude comparative des PGE: La normalisation




# CHAPITRE I

## Les PGE:

**Extraction, concentration, détermination et normalisation des teneurs.**

**Méthode de dosage des PGE**
**par**
**spectrophotométrie d'absorption atomique électrothermique (SAAE)**

L'étude du comportement des PGE dans les roches basiques et ultra basiques nécessite une méthode de dosage autorisant des limites de détection minimales, au niveau du ppb, voire même du 1/10ème de ppb. Cette méthode doit en outre permettre un travail rapide et ne nécessiter qu'un volume d'échantillon limité. Nous avons donc élaboré une **méthode de séparation et de concentration des PGE par voie humide** associée à une **détermination des teneurs par spectrophotométrie d'absorption atomique électrothermique**. Elle permet, sur un volume d'échantillon de 2 à 5 grammes, d'obtenir des limites de détection au niveau du demi ppb (Pt, Ru) ou même du dixième de ppb (Pd, Rh et Au). Cette extrême sensibilité impose de sévères contraintes sur les réactants utilisés et un contrôle régulier du bruit de fond qu'ils peuvent apporter. Nous allons donc présenter successivement la méthode d'extraction utilisée et ses récentes améliorations, le principe de l'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique électrothermique et la technique de détermination des teneurs en PGE sur les solutions concentrées.

### 1) METHODE D'EXTRACTION

#### 1-1) SEPARATION ET CONCENTRATION HYDRO-CHIMIQUE DES PGE:

Un des problèmes importants que nous avons rencontré au cours de l'élaboration (*Amossé et al., 1986*) puis de l'évolution de cette technique analytique (*Begou et al., 1988, Begou, 1988; Fischer, 1988*) provient de l'extrême **complexité du matériau à étudier**. En effet, il ne faut pas ignorer que l'on retrouvera, dans les échantillons à analyser, pratiquement l'ensemble des éléments de la classification de Mendeleïev. Plus encore, du fait des très faibles teneurs géochimiques en PGE des roches non minéralisées (cf. ci-dessus) **la concentration de certains éléments dans la matrice**, avant extraction, **pourra être plus de $10^8$ fois supérieure à celle de l'élément recherché**. Cette dernière remarque montre à elle seule l'intérêt d'une méthode d'extraction hautement sélective pour la mise en solution et la concentration des PGE.

### 1-1-1)PRINCIPE DE LA METHODE D'EXTRACTION:

Une première méthode d'extraction (*Amossé et al. 1986*) a été mise au point dans notre laboratoire. Elle permettait l'extraction et la concentration de 4 des 7 éléments considérés: Rh, Pt, Pd et Au. Les taux d'extraction respectifs obtenus par cette méthode étaient de 95 à 100%, 80 à 95%, 100% et 100%. Par la suite cette méthode a été étendue à Ru (*Bégou, 1988 et Fischer, 1988*). C'est cette dernière que nous allons brièvement expliciter ci-dessous avant d'en exposer les récentes évolutions.

Cette méthode consiste en une attaque de la roche finement broyée (2 à 5 grammes) dans un creuset de zirconium, en présence de péroxyde de sodium et de carbonate double de calcium et de potassium. Après refroidissement, la masse fondue se sépare aisément du creuset dans l'eau distillée. La mise en solution totale est achevée avec de l'acide chlorhydrique. La solution est alors portée à sec sur bain de sable à 125° C afin d'insolubiliser la silice. Après reprise à l'eau distillée puis à l'acide chlorhydrique, la solution est filtrée puis ramenée à 4 N avec l'acide chlorydrique. On y ajoute alors 10 cc d'une solution à 1 g/l de sélénium et 0,1 g/l de tellure et , pendant l'ébullition, la solution est réduite avec du chlorure stanneux (solution à 25% de SnCl2). Les éléments du groupe du platine et l'or, précipités sous forme de séléniures et de tellurures, sont récupérés par filtration sur filtre millipore 0,22 µ puis remis en solution avec quelques gouttes d'eau régale. Le ruthénium, le rhodium, le platine, le palladium et l'or sont alors tout les cinq sous forme d'ions complexes chlorurés. Les taux d'extraction, déterminés sur roches synthétiques, sont figurés sur le tableau Tab. I-1). l'analyse d'un standard internationnal (PCC1, *Fischer 1988*) a permis de vérifier la validité de ces résultats sur roches naturelles.

| Eléments | Ru | Rh | Pt | Pd | Au |
|---|---|---|---|---|---|
| Teneur de la roche synthétique (ppb) | 200 | 50 | 100 | 50 | 100 |
| Taux d'extraction (%) sur roche synthétique | 95 | 100 | 85-100 | 100 | 100 |

**Tab. I-1:**
Taux d'extraction obtenus à l'ébullition sur une solution synthétique (*d'après Fischer 1988).*

Cette méthode ne peut cependant pas être utilisée pour l'osmium à cause de sa grande volatilité dès 85°C sous forme de tétroxyde $OsO_4$. Quant à l'iridium, des taux d'extraction très faibles ont été observés (environ 60%). On peut expliquer ces résultats par la grande stabilité de cet élément sous la forme d'anions complexes chlorurés, empêchant une coprécipitation quantitative en présence de sélénium et de tellure. Des études plus particulières sur les possibilités d'extraction et de concentration de cet élément ont donc été entreprises (*Begou et al., 1988 et ce travail*).





### 1-1-2) RECENTES EVOLUTIONS:

Dans le but d'ajouter Ir à la palette d'éléments déterminés en spectrophotométrie d'absorption atomique électrothermique, certaines modifications ont été apportées à la méthode. Le principal travail a consisté à permettre une augmentation de la cinétique des réactions de coprécipitation des PGE, en présence de tellure et de sélénium, au cours de la réduction par le chlorure stanneux. Ainsi, après réduction de la solution pendant l'ébullition (§ 1-1-1), celle-ci est placée dans une bombe de 500 ml en téflon et portée à 130°C en étuve pendant 1 heure. Cette température s'accompagne d'une pression élevée dans la bombe mais qui ne dépasse pas le maximum admissible. Une surpression pourrait produire un dégazage incontrôlé qui conduirait à la perte d'une partie des éléments au cours de la réaction. Après refroidissement, et chute de la pression à l'intérieur de la bombe, le précipitat est filtré et repris à l'eau régale comme dans la précédente méthode.

### 1-1-3)TAUX D'EXTRACTION:

Une première estimation des taux d'extraction a été déterminée sur des solutions de sels de métaux purs. Les analyses ont été effectuées en spectrophotométrie d'absorption atomique électrothermique (cf. § 1-2 et suivants). Deux millilitres d'une solution d'iridium et de platine à 20 ppb ont été prélevés et ont subi la méthode de précipitation en bombe décrite ci-dessus. Les taux d'extraction observés sont de 100% (Tab. I-2). Ainsi, dans le cas d'une matrice inexistante et en l'absence d'éléments pouvant jouer un rôle d'entraîneur au cours de la réaction (notamment les autres PGE) les taux d'extraction de l'iridium sont nettement supérieurs aux 60% observés sur les roches synthétiques avec la méthode précédente.

Nous avons effectué une seconde démarche pour connaître les taux d'extraction de Ir et des autres PGE dans une solution en présence d'une matrice complexe. Une roche (C 60) de composition basaltique a été sélectionnée à cause des faibles teneurs en PGE des roches mafiques comparativement aux roches ultramafiques. Après broyage et homogénéïsation de la poudre, 7 échantillons de 2 grammes ont été prélevés. Le premier a subi une extraction et une concentration des PGE par la méthode classique permettant ainsi, puisque les taux d'extraction de cette méthode sont très bien connus et ont été testés sur le standard internationnal PCC1 (Amossé et al. 1986; Fischer 1988) une détermination précise des teneurs. Les deux suivants ont été précipités en bombe à 130°C par la méthode décrite ci-dessus. Les quatre derniers échantillons ont subi une adjonction de quantités connues de PGE sous la forme de sels de métaux purs. Les résultats sont donnés dans le tableau Tab. I-2.

| Conditions expérimentales | Ir ppb | Ru ppb | Rh ppb | Pt ppb | Pd ppb | Au ppb | Roches naturelle ou synthétique |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ebulition | — | <0,5 | 4,7 | <0,5 | 5,5 | 39,5 | Basalte |
| Haute température (1) | <1 | <0,5 | 4,5 | <0,5 | 11,0 | — | Basalte |
| Haute température (2) | <1 | <0,5 | 7,3 | <0,5 | 8,0 | 91,5 | Basalte |
| Teneurs des ajouts (ppb) | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | Solutions synthétiques |
| Concentration détectée | 25 | 43 | 53,5 | 49,8 | 60,5 | 138 | Basalte |
| Teneurs des ajouts (ppb) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | Solutions synthétiques |
| Concentration détectée | 75 | 92 | 110 | 100 | 112 | 141,5 | Basalte |
| **TAUX D'EXTRACTION (%)** | | | | | | | |
| Amossé et al. 1986 | — | — | 95-100 | 95 | 100 | 100 | Roche synthétique |
| Fischer 1988 | env. 60 | 95 | 100 | 85-100 | 100 | 100 | Roches synthétiques |
| Ce travail | **100** | — | — | **100** | — | — | Solution de Ir et Pt |
| Ce travail | **50-75** | **89±3** | **100** | **100** | **100** | **n.d.** | Basalte |

**Tab. I-2:**
Taux d'extraction obtenus par les différentes méthodes sur roches synthétiques, solutions de sels de métaux purs ou sur roches naturelles.

Les taux d'extraction observés sont sensiblement inférieurs à ceux obtenus sur roches synthétiques, notamment en ce qui concerne Ru et Ir. Les rendements de la méthode d'extraction sur les solutions de sels de métaux purs, c'est à dire en l'absence de phase pouvant jouer un rôle d'entraîneur au cours de la précipitation (autres PGE, Fe...) montrent qu'il est peu probable que cette différence provienne de l'extraction. Cependant si l'augmentation de la cinétique de la réaction provoque une précipitation plus quantitative des PGE, dans le cas d'un échantillon possédant une matrice complexe (cas d'une roche naturelle) ce résultat aura également pour conséquence d'entraîner une plus grande part de matrice résiduelle. Les solutions analysées seront par conséquent plus chargées et risquent de donner lieu à des interférences plus difficiles à maîtriser au cours du dosage en absorption atomique électrothermique (voir à ce sujet les § 2-3 et suivants). Il est fort probable que ces interférences puissent conduire à une sous-estimation des teneurs en PGE par blocage de ces éléments réfractaires (voir à ce sujet le paragraphe 2-3). A ce phénomène s'ajoute également une sensibilité plus faible pour cet élément en absorption atomique électrothermique par rapport aux autres PGE.





Les teneurs en Au, déterminées sur les échantillons de référence, sont extrêmement variables et ce problème ne nous a pas permis de déterminer son taux d'extraction. Ce métal, dans les roches, est généralement sous la forme «native»: de fait, sur une prise de 2 grammes, une simple paillette de 0,1 nanogramme peut conduire à un enrichissement de 50 ppb. Ce phénomène, souvent rencontré dans l'étude des PGE, peut donner lieu à des dosages non représentatifs de la roche totale. Un étude portant sur des échantillons de chromite des Shetland (*Fischer, 1988*) a fait apparaître des teneurs variant de 20 à 3 000 ppb pour Ir dans un même échantillon. Cependant, sur la base des études précédentes où Au est extrait à 100%, il est permis de supposer que, dans ces conditions où la cinétique est plus favorable encore à une extraction quantitative, les taux d'extraction de Au sont de 100%.

Cette méthode permet donc une détermination des 6 éléments (Ir, Ru, Rh, Pt, Pd et Au) avec des taux d'extraction qui varient de 50 à 100% en raison de certains problèmes rencontrés au cours de l'analyse en spectrophotométrie d'absorption atomique électrothermique. En fait, la mise au point récente de cette méthode et les délais impartis à la réalisation de ce travail n'ont pas permis d'effectuer l'analyse de Ir sur l'ensemble des échantillons de cette étude à cause de ces problèmes d'interférence rencontrés sur les échantillons à matrice complexe et non encore totalement résolus. Elle a par contre pu être appliquée sur des échantillons à matrices plus simples (minéraux triés).

## 1-2) DETERMINATION DES CONCENTRATIONS EN PGE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE ELECTRO-THERMIQUE:

### 1-2-1) PRINCIPE

Le principe de base de la méthode d'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique électrothermique est constitué par la faculté, pour un atome, d'absorber l'énergie apportée par un photon de fréquence bien déterminée. L'absorption du photon provoque une transition électronique conduisant l'atome d'un état fondamental à un état excité. Pour que cette transition soit possible, il faut que la différence d'énergie (représentée par l'apport du photon) entre les deux niveaux (fondamental et excité) corresponde à une transition entre deux niveaux énergétiques de l'atome considéré, soit:

$$\lambda=(E_f-E_i)/H$$

avec: $\lambda$ fréquence du photon; $E_f$ énergie de l'atome excité; $E_i$ énergie de l'atome à l'état fondamental; H constante de Planck ($6{,}63\ 10^{-34}$ J.s.).

L'absorbance est définie par la relation:

$$A = K \mathcal{L} N_0$$

avec:

K capacité des atomes de l'élément considéré à produire des transitions électroniques

$\mathcal{L}$ épaisseur de la source d'atomes

$N_0$ nombre d'atomes, par unité de volume, à l'état fondamental

Elle est donc directement proportionnelle au nombre d'atomes formés et excités, ainsi qu'à leur plus ou moins grande capacité à produire des transitions électroniques. Par conséquent, l'absorbance mesurée sera directement proportionnelle à la quantité d'atomes présents pour l'élément considéré, c'est à dire au volume et à la concentration de l'échantillon analysé. De manière plus pratique, elle peut être définie comme le logarithme décimal du rapport de l'intensité de la radiation incidente à l'intensité de la radiation transmise:

$$A = \log_{10}(I_{in}/I_{tr})$$

avec:

$I_{in}$ intensité de la radiation incidente

$I_{tr}$ intensité de la radiation transmise

### 1-2-2) APPAREILLAGE

Schématiquement, un spectrophotomètre d'absorption atomique comprend (Fig. I-1):

* une source de radiations
* un modulateur
* une source d'atomisation
* un monochromateur
* un dispositif de mesure

**1)** la source de radiations:

Elle est constituée soit par une lampe à cathode creuse (notre cas), soit par une lampe à décharge, soit par une lampe sans électrode.





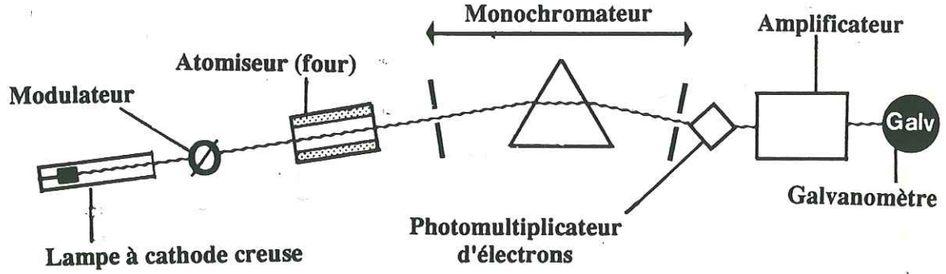



**Fig I-1:**
Constitution schématique d'un spectrophotomètre d'absorption atomique électrothermique (voir texte).
*Il est constitué par une source de photons (la lampe) dont le flux est rendu alternatif par le modulateur. Il traverse la source d'atomisation (le four) avant que le monochromateur selectionne l'intervalle de longueurs d'ondes caractéristique de la raie d'absorption de l'élément étudié. Un système complexe de mesure, constitué par un photomultiplicateur d'électrons, un amplificateur et un galvanomètre détermine l'absorbance spécifique (voir texte). Il est généralement relié à un système analogique permettant d'obtenir un résultat chiffré.*

**1-a)** Les lampes à cathode creuse:

Elles sont constituées d'une cathode (cavité cylindrique contenant le métal considéré) et d'une anode, dans une atmosphère de néon ou d'argon (Fig. I-2). La mise sous tension provoque une vaporisation de l'élément et l'excitation des atomes constituant cette vapeur. Ces derniers, en passant de l'état excité à l'état fondamental (ils ont toujours tendance à revenir à l'état fondamental où leur niveau d'énergie est le plus bas) vont libérer de l'énergie sous la forme d'un photon; la longueur d'onde de ce photon est caractéristique de la nature de l'atome. Dans les conditions d'utilisation normale (quelques centaines de degrès et 5 à 10 milliampères) la largeur des raies d'émission obtenues est de quelques millièmes de nanomètres.

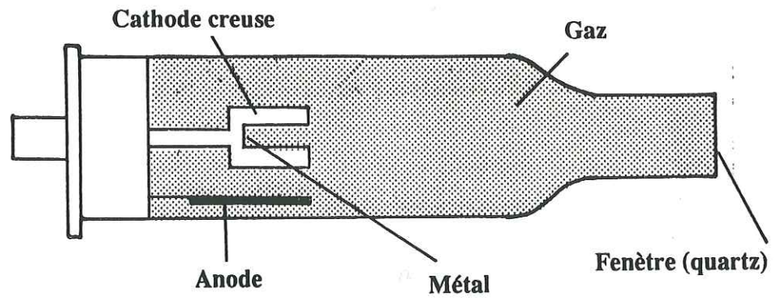



**Fig. I-2:**
Lampe à cathode creuse.
*La mise sous tension provoque une vaporisation et une excitation des atomes du métal contenu dans la cathode. Le retour de ces atomes à un état fondamental s'accompagne d'une émission de photons.*

**1-b)** Les lampes à décharge

Ces lampes fonctionnent par le passage d'un arc électrique dans la vapeur du métal (Fig. I-3). Ce type de lampe est donc limité aux métaux possédant de basses températures d'ébullition: les alcalins (Li, Na, K...), les éléments volatils (Hg, Cd). Elle ne peut, par conséquent, pas être utilisée pour les PGE qui possèdent des températures d'ébullition particulièrement élevées, de 2927 à plus de 5000 °C (*Weast et Selby, 1968* et Tab. 1). Si ce type de source de photons permet une émission intense lorsque l'équilibre thermique est atteint, cette dernière est généralement peu stable. De plus, la température de fonctionnement élevée (pour permettre l'ébullition du métal) provoque une largeur spectrale non négligeable des radiations émises (*Rousselet et al 1971*). De fait, ces lampes sont de moins en moins utilisées et laissent la place au système précédent.

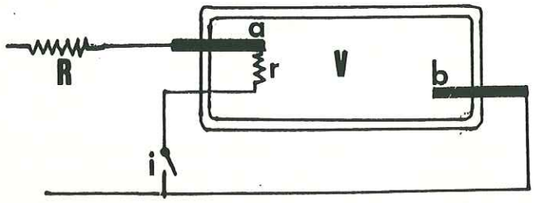



**Fig. I-3:**
Lampe à décharge.
*Lorsque l'interrupteur (**i**) est fermé la résistance (**r**) provoque un échauffement et une vaporisation du métal. L'excitation des atomes de la vapeur se fait par la création d'un arc électrique entre (**a**) et (**b**). Lors de leur retour à l'état fondamental ils libèrent une certaine quantité d'énergie sous la forme de photons. La résistance (**R**) à un rôle de régulateur lorsque s'établit l'arc électrique entre les deux électrodes.*

**1-c)** Les lampes sans électrode

Elles sont constituées d'une ampoule de quartz renfermant une vapeur métallique et un gaz sous une faible pression. Ces lampes, placées dans la cavité de résonnance d'un émetteur de radiofréquences, donnent des spectres très intenses de raies fines. Elles sont utilisées pour les éléments volatils (As, Te, Se, Bi etc..) et par conséquent tout à fait inadaptées au dosage des PGE.

**2)** Le modulateur

L'utilisation d'un modulateur est nécessaire du fait que le flux mesuré à la sortie de l'atomiseur (voir ci-dessous la description des atomiseurs) est supérieur à la valeur du flux incident diminuée du flux absorbé. En effet, au cours de l'atomisation, l'excitation d'une partie de la population atomique, située dans l'atomiseur, donne une émission parasite qui s'ajoute au flux initial. l'utilisation d'un miroir tournant placé entre la source et l'atomiseur permet de distinguer:

- un signal continu, constitué par l'émission parasite dans le système d'atomisation,
- un signal alternatif, représentatif de la différence de flux entre le flux incident diminué du flux absorbé.





**3)** L'atomiseur:

Deux grands types d'atomiseurs peuvent être utilisés: l'atomisation en flamme et l'atomisation au four (électrothermique).

**3-a)** L'atomisation en flamme:

L'atomisation est produite par la nébulisation de la solution à doser dans une flamme où les composés sont thermiquement réduits à l'état d'atomes libres. Plusieurs types de comburants peuvent être utilisés selon la température optimale d'atomisation des éléments recherchés:

- 800 à 1 000°C pour les flammes hydrogène-argon,
- 1 930°C pour les flammes air-butane ou air-propane,
- 2 100°C pour les flammes air acétylène,
- 2 950°C pour les flammes protoxyde d'azote-acétylène.

La spectrophotométrie d'absorption atomique en flamme est une méthode courante pour l'analyse de nombreux éléments. Elle autorise des limites de détection de l'ordre du ppm (bien qu'elles soient variables selon les éléments et la solution analysée). Elle nécessite généralement plusieurs dizaines de millilitres de solution.

**3-b)** L'atomisation électrothermique:

Devant la nécessité d'obtenir des limites de détection plus basses pour l'étude du comportement géochimique des PGE (de l'ordre du ppb) et l'obligation de travailler sur un volume d'échantillon très réduit (quelques grammes) nous avons utilisé l'absorption atomique électrothermique. Le four dans lequel s'effectue l'atomisation est constitué par un tube en graphite, maintenu entre deux électrodes également en graphite. Ce système peut assurer des variations de température avoisinant les 2000°C par seconde. Plusieurs types de fours sont disponibles: Les fours cylindriques à recouvrement pyrolitique (type Massmann), les fours à plate-forme (plate-forme de L'Vov) et les fours à plate-forme mobile.

* Les fours cylindriques type Massmann:

C'est le système le plus simple (Fig. I-4). Il s'agit d'un tube de graphite de 25 mm de long par 7 mm de diamètre, recouvert intérieurement par un plaquage de graphite pyrolitique. Deux petites collerettes empêchent la goutte d'échantillon (quelques dizaines de microlitres (µl) déposés par une micropipette) de s'étaler. La goutte séchée et minéralisée (voir la description de la méthode ci-après) est atomisée au contact du tube de graphite par une rapide montée en température (environ 2000°C/s). C'est ce modèle de four graphite qui a été utilisé lors de nos analyses. Il peut présenter des inconvénients du fait de l'existence

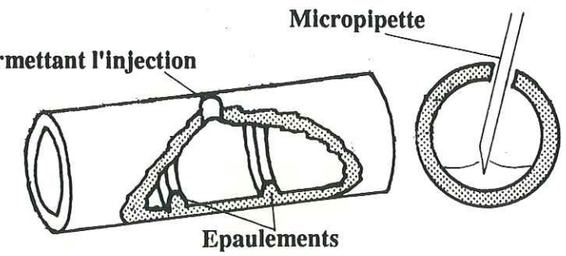



**Fig I-4:**
Four graphite de type Massmann
*Il est constitué d' un tube de graphite intérieurement recouvert de graphite pyrolitique. Deux collerettes empèchent un étalement de la goutte. Cette dernière est introduite au contact de la paroi du four par une micropipette.*

d'un gradient de température à l'intérieur du four au moment de l'atomisation: l'air, au centre du four, est plusieurs centaines de degrés plus froid que les parois au moment du flash. Il peut alors se produire des recombinaisons temporaires entre les atomes libres au centre du four (*Hocquellet 1986 et 1988*) qui produiront une interférence par absorption non spécifique (cf. § 1-2-3).

* Les fours à plate-forme de L'Vov:

Les fours à plate-forme (Fig. I-5) sont extèrieurement semblables aux précédents. Intérieurement ils sont munis d'une tablette sur laquelle est déposée la goutte de solution (quelques dizaines de µl). L'intérêt de ce type de four est d'éviter les phénomènes de gradient intérieur de température au moment de l'atomisation. En effet, la goutte n'est plus en contact direct avec le tube de graphite et, au cours du flash, l'atomisation

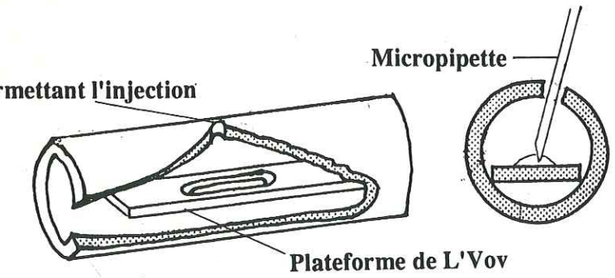



**Fig. I-5:**
Four à plate-forme de L'Vov.
*C' est un four de type Massmann équipé d' une plateforme interne en graphite. La goutte n' est plus en contact avec la paroi du tube et l' atomisation se fait par l' échauffement de l' air à l' interieur du four.*





est produite par l'échauffement de l'air contenu dans le tube porté à haute température. Ce phénomène provoque un léger décalage entre la montée en température et l'atomisation. Ce système de four n'a cependant pas pu être utilisé lors du dosage des PGE, principalement en raison des températures d'atomisation très élevées nécessaires pour ces éléments (2650°C pour Ru, 2800 °C pour Ir...), à la limite des températures de sublimation du graphite.

* Les fours à plate-forme mobile:

Ces fours constituent une variante du système précédent. Ils sont constitués par un tube de type Massmann muni d'une ouverture latérale par laquelle peut être introduite ou retirée la plate-forme (Fig. I-6). Le dépôt de la goutte s'effectue sur la plate-forme, à l'intérieur du tube par une micropipette. Celle-ci y est séchée puis minéralisée. La plate-forme est alors retirée du tube de graphite avant d'être réintroduite dans le four préalablement porté à la température optimale d'atomisation de l'élément considéré. Ce système, qui permet également d'éviter les phénomènes de recombinaison des atomes, n'a pas été retenu pour les même raisons que celles qui nous ont conduit à écarter la plate-forme de L'Vov (cf. ci-dessus).

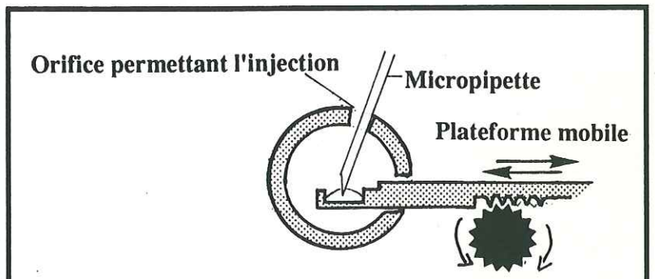



**Fig. I-6:**
Four à plate-forme mobile.
*Ce four est également du type Massmann mais possède une ouverture latérale permétant d' introduire ou de retirer à volonté la plate-forme.*

L'utilisation de l'atomisation électrothermique est donc, pour les PGE, soumise à de sévères contraintes du fait du caractère très réfractaire de ces éléments. Le four permet en définitive une sensibilité nettement supérieure a celle obtenue par l'atomisation en flamme puisque les atomes libres sont confinés dans une atmosphère restreinte, sur le trajet du faisceau de photons. Il permet un très faible volume de solution (quelques millilitres). Malgré certaines températures d'atomisation très proches de la température de sublimation du graphite qui constitue les fours, il est parfaitement adapté à l'étude géochimique des PGE.

4) Le monochromateur:

Le monochromateur est représenté par un système dispersif de type réseau. Le dispositif est à double faisceau: un premier faisceau traverse la source d'atomisation et

constitue le faisceau transmis. Le second, le faisceau de référence, contourne le système d'atomisation par un système de miroir et est alternativement transmis au monochromateur par un système de miroir tournant. Les longueurs d'ondes ont un domaine d'utilisation qui s'étend depuis le cesium ($\lambda_{Cs}$=193,7 nm) jusqu'à l'arsenic ($\lambda_{As}$= 852,1 nm). Dans le cas d'une atomisation électrothermique il sera nécessaire d'éviter une saturation du système de mesure par l'émission propre de la source. Dans ce but, le spectrophotomètre utilisé (Varian A.A. 875) est équipé de fentes de sélection qui varient de 1 à 0,02 mm avec également une série de fentes de largeurs identiques mais dont la longueur est réduite afin de limiter le flux de photons.

**5)** Les systèmes de mesure:

Cette partie du spectrophotomètre a pour but de déterminer la proportion du flux de photons absorbée au cours de l'atomisation de l'échantillon dans le tube de graphite (ou par la flamme). Il est constitué d'un photomultiplicateur, d'un amplificateur et d'un galvanomètre (Fig. I-1). Un convertisseur analogique-numérique lui est associé afin d'obtenir une sortie chiffrée de l'absorbance mesurée. La variation de cette dernière n'est cependant pas linéaire sur une grande gamme de concentrations et il est nécessaire de déterminer l'étendue de celle-ci pour que le signal soit représentatif de la teneur de l'élément considéré dans la solution analysée (cf § 1-3 de ce chapitre). Le système de mesure doit également prendre en compte les émissions parasites émanant de l'atomiseur ainsi que les phénomènes d'absorption non spécifique. La correction de ces derniers est détaillée dans le paragraphe suivant.

## 1-2-3)LES SYSTEMES DE CORRECTION DE FOND

Lorsque l'on effectue le dosage d'un élément par spectrophotométrie d'absorption atomique électrothermique, il est nécessaire que le signal soit proportionnel au nombre d'atomes libres de l'élément considéré dans l'atomiseur. Ceci signifie que l'absorbance mesurée doit être uniquement celle des atomes de l'élément recherché. Nous avons vu, au paragraphe 3 de la partie 2-2-2 de ce chapitre, que l'existence d'un gradient de température à l'intérieur du tube de graphite peut conduire à la recombinaison des atomes libres. Ces composés peuvent donner des particules qui risquent d'absorber (ou de diffuser) une partie de la lumière incidente. De même, la présence presqu'inévitable d'un dégagement de fumée au moment de l'atomisation (par système électrothermique) provoque également une absorbance parasite. Enfin, certaines particules solides, provenant soit de la solution soit de la paroi intérieure du four lorsque celui-ci commence à se dégrader, peuvent également donner lieu à des absorbances non spécifiques car non représentatives de la population d'atomes libres.





A cette première catégorie d'interférence il faut ajouter les interférences spectrales (Fig. I-7). La présence d'un élément, en plus ou moins grande quantité, qui aurait la particularité de présenter des raies d'absorption très proches de celles de l'élément recherché peut conduire, si les raies ne peuvent être séparées par le monochromateur, à des interférences spectrales et rendre érratique le dosage. il est donc nécessaire soit d'éliminer l'un des deux éléments, soit d'utiliser un monochromateur plus performant. Ce cas est parfaitement illustré dans la partie suivante avec l'interférence entre Fe et Ru.

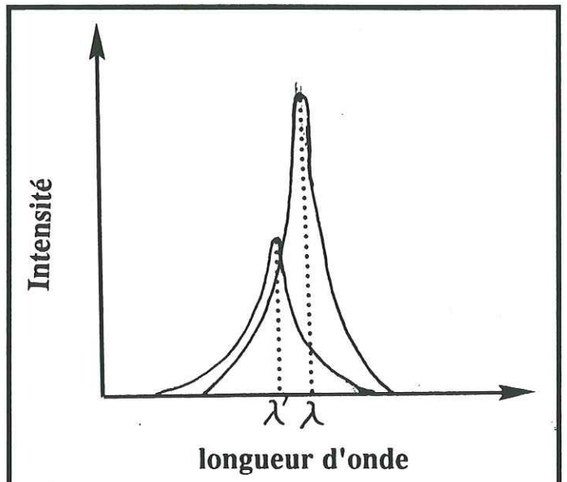



**Fig. I-7:**
Interférence spectrale.
*Lorsque deux raies d' absorbance sont très proches l' une de l' autre et qu' il est impossible au monochromateur de faire la distinction, on parle d' interférence spectrale. Ce phénomène peu fréquent (du fait des hauts pouvoirs de résolution des monochromateurs actuels) a cependant été rencontré pour Ru et Fe (cf. paragraphes suivants).*

Ainsi, lors du dosage en absorption atomique électrothermique, le monochromateur devra être aussi sélectif que possible pour limiter les interférences spectrales. Il est également nécessaire que le dispositif de mesure puisse faire la différence entre les absorptions spécifiques ( par les atomes des éléments recherchés) et l'absorption non spécifique qui constitue le bruit de fond. Trois systèmes sont aujourd'hui couramment proposés: La correction de fond par lampe au deutérium, par effet Zeeman ou par la technique des raies autoabsorbées.

**1)**Correction du bruit de fond par lampe au deutérium:

Le spectrophotomètre Varian AA 875 utilise un double faisceau. Le premier faisceau permet la mesure de l'absorption totale à partir de la raie d'absorption atomique de

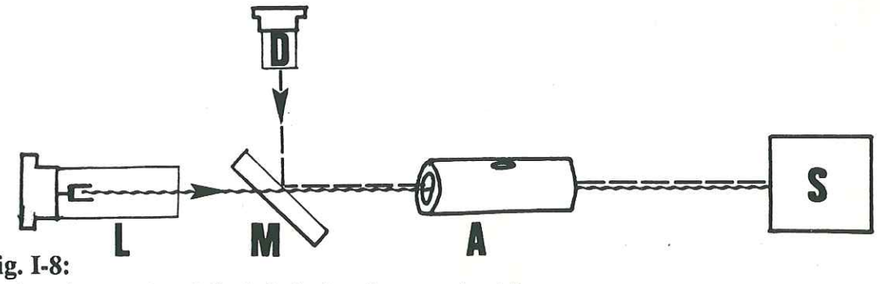



**Fig. I-8:**
Système de correction du bruit de fond par lampe au deutérium.
*Un faisceau de photon issu de la lampe à cathode creuse (L) alterne, par l' action d' un miroir tournant (M), avec un faisceau issu de la lampe à deutérium qui donne un spectre à fond continu. Ces deux faisceaux traversent alternativement l' atomiseur (A). Le système de mesure (M) reçoit alors alternativement deux faisceaux: le premier issu de (L) prend en compte l' absorption totale et le second, issu de (D) ne prend en compte que l' absorption non spécifique.*

l'élément considéré (Fig. I-8). Le flux incident est celui de la lampe à cathode creuse correspondant à l'élément recherché. Le flux initial du second faisceau est engendré par une lampe au deutérium qui émet un spectre à fond continu (Fig. I-9). Cette seconde mesure s'effectue sur un domaine centré sur la raie de l'absorption de l'élément et permet de déterminer l'absorption non spécifique. L'absorption spécifique est la différence entre l'absorption totale et l'absorption non spécifique.

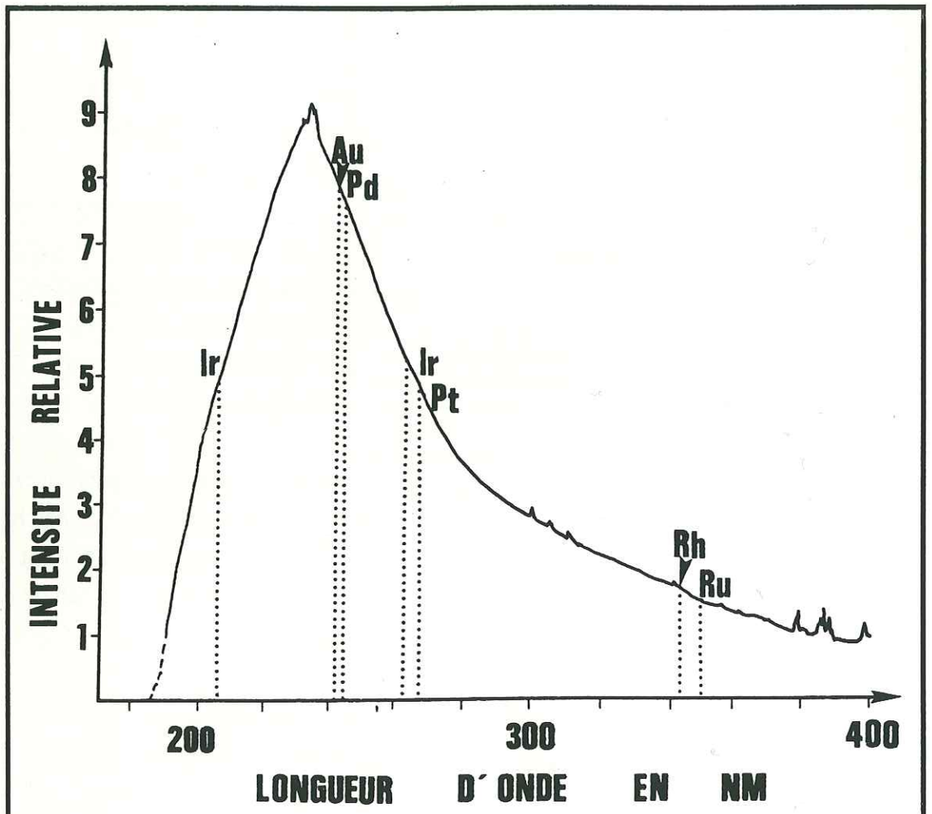



**Fig. I-9:**
Spectre à fond continu de la lampe a deutérium.

2) Correction de fond par effet Zeeman

Une source lumineuse, lorsqu'elle est placée dans un champ magnétique, subit une décomposition spectrale. Dans le cas de raies d'absorption (ou d'émission), l'application d'un champ magnétique perpendiculaire au flux de photons décompose la raie initiale $\lambda_0$ (Fig. I-10) d'intensité $I_0$ en une raie $\pi$ d'intensité $I_0/2$ avec une longueur d'onde $\lambda 0$ et deux raies d'intensité $I_0/4$ de longeur d'onde $\lambda+\Delta\lambda$. L'écart $\Delta\lambda$ entre les longueurs





d'ondes $\sigma$ et $\pi$, pour un champ magnétique, transversal au flux de photon, de 3 tesla, est de quelques centièmes de nm (*Pinta ,1988*).

La composante centrale, $\pi$, transporte des vibrations parallèles au champ magnétique et, par conséquent, perpendiculaires au flux, alors que les deux composantes $\sigma$ possèdent les propriétés opposées. L'intercalation d'un polariseur entre l'atomiseur et le système de mesure (Fig. I-11) permettra d'éliminer la composante centrale $\pi$.

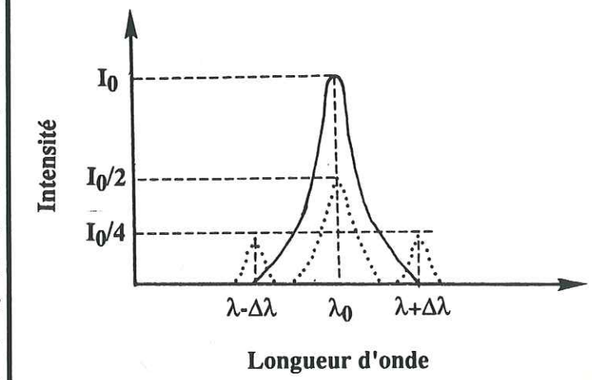



**Fig. I-10:**
Décomposition des spectres par effet Zeeman.
*Lors de l'application d'un champ magnétique, perpendiculaire au flux de photons, au niveau de l'atomiseur, la raie d'absorption initiale (trait plein) de longueur d'onde $\lambda_0$ et d'intensité $I_0$ se décompose en un triplet constitué par une raie de longueur d'onde $\lambda_0$ et d'intensité $I_0/2$ et de deux raies de longueurs d'ondes respectives $\lambda-\Delta\lambda$ et $\lambda+\Delta\lambda$ avec des intensité égales à $I_0/4$.*

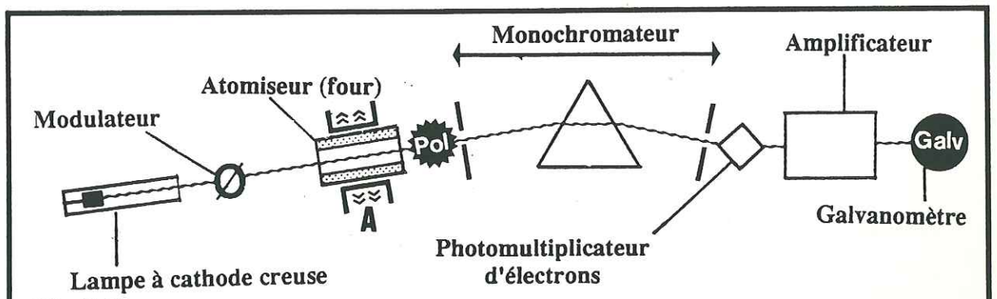



**Fig. I-11:**
Schéma d'un spectrophotomètre d'absorption atomique électrothermique équipé du système de correction de bruit de fond Zeeman. (A), électro-aimant; (Pol), polarisateur.

La méthode d'investigation utilisée par les spectrophotomètres VARIAN (*Skujins 1988 a et b*) consiste à effectuer une mesure de l'absorption totale sur la raie $\lambda_0$ en l'absence de champ magnétique, représentative de l'absorption totale. Une seconde mesure est alors effectuée en présence d'un champ magnétique appliqué au niveau de l'atomiseur. Elle permet la détermination de l'absorption non spécifique après élimination de la raie $\pi$ par le polariseur. L'absorption spécifique est donnée par la différence de ces deux mesures.

D'autres variantes existent pour la correction Zeeman, notamment l'application du champ magnétique au niveau de la source d'émission (effet Zeeman direct) au lieu de l'atomiseur (effet Zeeman indirect) ou l'utilisation d'un champ magnétique parallèle au flux de photons. Elles ne seront cependant pas détaillées dans ce travail.

Si l'intérêt d'une telle méthode de correction du bruit de fond semble évident, il faut cependant signaler qu'elle entraîne une baisse de sensibilité notable au cours du dosage. Le travail d'analyse des PGE aux teneurs géochimiques étant fréquemment effectué au voisinage des limites de détection, cette conséquence nous a conduit à conserver le système de compensation de bruit de fond par lampe au deutérium.

3) Correction du bruit de fond par raies autoabsorbées

Ce troisième dispositif de correction du bruit de fond est basé sur le phénomène d'autoabsorbance dans les sources de photons constituées par les cathodes creuses. En effet, la raie λ émise par la cathode creuse peut être absorbée par les atomes à l'intérieur de la lampe si on augmente fortement la tension d'alimentation. Ce phénomène fait suite à une production plus élevée d'atomes à l'état fondamental (cf. § 1-2-2) qui peuvent absorber les photons émis. On obtient ainsi une raie autoabsorbée (Fig. I-12).

Après avoir mesuré l'absorbance totale dans les conditions opératoires classiques, on augmente brutalement la tension d'alimentation et la raie autoabsorbée permet de mesurer l'absorption non spécifique. L'absorption spécifique résulte, une fois de plus, de la différence entre ces deux mesures.

L'inconvénient majeur de cette méthode est, cependant, de réduire la durée de vie des lampes à cathode creuse qui, de plus, ne supportent pas forcément de tels survoltages.

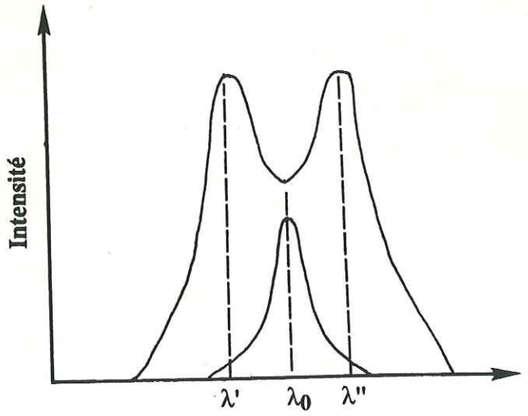



**Fig. I-12:**
Raie autoabsorbée de Smith et Hieftje.
*Si une lampe à cathode creuse produit, dans les conditions standard d' utilisation, une raie d' intensité $\lambda_o$, lorsqu' on lui appliquera une surtension les atomes de la vapeur, alors en plus grand nombre, auront tendance à absorber une grande partie des photons émis. Il s' en suit une auto-absorption de la raie qui conduit à deux raies symétriques λ' et λ» de part et d' autre de la raie $\lambda_o$.*





## 1-3) TECHNIQUE DE DOSAGE

Le dosage en absorption atomique électrothermique est réalisé sur un spectrophotomètre VARIAN AA 875 muni de l'atomiseur à four graphite GTA 95. Cet atomiseur, équipé d'un passeur d'échantillons automatique, permet une grande liberté de programmation, que ce soit au niveau de l'échantillonnage (choix des différents volumes injectés, répétition d'une séquence d'injection-atomisation, injections multiples pour une même atomisation...) ou au niveau de la programmation de la montée en température (20 étapes possibles). Nous avons donc pu élaborer des programmes particulièrement bien adaptés à chacun de ces éléments , avec trois phases principales: séchage, minéralisation et atomisation. Cette dernière phase se déroule dans une **atmosphère confinée**, sans balayage par aucun gaz, afin de **concentrer au maximum la population d'atomes libres dans le four, sur la trajectoire du flux de photons**. La mesure s'effectue sur la hauteur du pic pendant la montée en température et pendant deux secondes à la température d'atomisation optimale. Le tableau Tab. I-3 résume les conditions opératoires, déterminées sur des solutions de sels de métaux purs, pour les cinq éléments considérés.

La première étape étape est constituée par la phase de séchage de la goutte (quelques dizaines de µl). Cette phase s'effectue sous atmosphère d'argon. L'augmentation de la température doit être suffisamment progressive pour empêcher toute projection de solution par ébullition ou par entraînement de matière à la suite d'une vaporisation brutale. Le séchage est complété par une déshydratation du dépôt à 120°C pendant 15 secondes.

La seconde étape consiste en une minéralisation du résidu déshydraté. Elle a pour but d'éliminer le maximum de matrice afin de limiter au mieux les interférences possibles au cours du dosage (traduites par l'absorption non spécifique). La température de minéralisation varie en fonction de l'élément considéré. Pour chaque élément, elle a été déterminée comme la température la plus élevée possible ne provoquant pas une perte de l'élément recherché. Elle est comprise entre 500°C pour Au et 1100°C pour Ir. Le cas de Ru, minéralisé à 1425°C est particulier et fera l'objet d'un développement ci-après. La minéralisation s'effectue sous atmosphère d'argon.

C'est au cours de la troisième étape qu'est réalisée la mesure proprement dite. La température croît brutalement de près de 2 000°C en 1 seconde. La température d'atomisation a été expérimentalement déterminée sur des solutions de sels de métaux purs comme étant la plus basse température donnant le signal d'absorbance le plus élevé. Le détail de la méthode d'étalonnage a été décrit par *Fischer (1988)*. Ces températures

| ETAPE | GAZ | DE-BIT | Ir | | Ru | | Rh | | Pt | | Pd | | Au | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Injection | AZOTE | 3,0 | temp. | 40 | temp. | 40 | temp. | 40 | temp. | 40 | temp. | 40 | temp. | 40 |
| Séchage | AZOTE | 3,0 | *rampe* | *55* | *rampe* | *55* | *rampe* | *55* | *rampe* | *55* | *rampe* | *55* | *rampe* | *55* |
| | AZOTE | 3,0 | temp. | 95 | temp. | 95 | temp. | 95 | temp. | 95 | temp. | 95 | temp. | 95 |
| | AZOTE | 3,0 | *maint.* | *15* | *maint.* | *15* | *maint.* | *15* | *maint.* | *15* | *maint.* | *15* | *maint.* | *15* |
| déshydratation | AZOTE | 3,0 | *rampe* | *10* | *rampe* | *10* | *rampe* | *10* | *rampe* | *10* | *rampe* | *10* | *rampe* | *10* |
| | AZOTE | 3,0 | temp. | 120 | temp. | 120 | temp. | 120 | temp. | 120 | temp. | 120 | temp. | 120 |
| | AZOTE | 3,0 | *maint.* | *15* | *maint.* | *15* | *maint.* | *15* | *maint.* | *15* | *maint.* | *15* | *maint.* | *15* |
| minéralisation | ARGON | 3,0 | *rampe* | *5* | *rampe* | *5* | *rampe* | *5* | *rampe* | *5* | *rampe* | *5* | *rampe* | *5* |
| | ARGON | 3,0 | temp. | 1100 | temp. | 1425 | temp. | 800 | temp. | 800 | temp. | 750 | temp. | 500 |
| | ARGON | 3,0 | *maint.* | *22* | *maint.* | *22* | *maint.* | *22* | *maint.* | *22* | *maint.* | *22* | *maint.* | *22* |
| Atomisation | —— | 0,0 | *rampe* | *1,1* | *rampe* | *1,0* | *rampe* | *1,1* | *rampe* | *1,1* | *rampe* | *1,0* | *rampe* | *1,1* |
| | —— | 0,0 | temp. | 2800 | temp. | 2750 | temp. | 2750 | temp. | 2650 | temp. | 2600 | temp. | 2450 |
| | —— | 0,0 | *maint* | *2* | *maint* | *2* | *maint* | *2* | *maint* | *2* | *maint* | *2* | *maint* | *2* |
| Nettoyage | ARGON | 3,0 | *maint* | *2* | *maint* | *2* | *maint* | *2* | *maint* | *2* | *maint* | *2* | *maint* | *2* |

**Tab. I-3:**
Conditions opératoires de détermination des concentration en PGE par spectrophotométrie d'absorption atomique: programmation de l'atomiseur électrothermique:
Débit du gaz en l/mn
temp. température en degrès celsius
rampe durée de la variation de température, en secondes.
maint. durée pendant laquelle la température est maintenue constante.



d'atomisation élevées (2 800°C pour Ir) reflètent à la fois le caractère réfractaire de ces éléments et la difficulté de travailler à des températures proches de celles de la sublimation du graphite. Les conséquences sur l'usure des fours et certains problèmes d'émission à partir du tube graphite sont inhérents à ce type d'analyse.

La détermination des conditions opératoires sur les solutions de sels de métaux purs, nous a également conduit à étudier les différents paramètres qui gouvernent l'analyse en absorption atomique électrothermique: sensibilité, linéarité et reproductibilité.

* La sensibilité a été considérée comme la plus petite masse détectable de l'élément lors de l'atomisation. Cette quantité, variable pour chaque élément, a été déterminée sur des sels de métaux purs, c'est à dire dans les conditions optimales puisqu'en l'absence totale de matrice. Le tableau Tab. I-4 résume les différentes limites de détection observées.

| SOLUTIONS DE SELS DE METAUX PURS | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Eléments | Essais sur 20 µl | | | Lim. de détection | Lim. de linéarité | |
| | $\lambda$ (nm) | ppb | signal | ppb/20µl ng | ppb/20µl | ng |
| Au | 242,8 | 5 | 90 | 0,2 0,004 | 10 | 0,2 |
| Pd | 244,8 | 10 | 120 | 0,5 0,010 | 25 | 0,5 |
| Pt | 265,9 | 20 | 35 | 0,5 0,010 | >150 | >3 |
| Rh | 343,5 | 5 | 45 | 0,2 0,004 | 30 | 0,6 |
| Ru | 349,9 | 20 | 80 | 0,5 0,010 | 75 | 1,5 |
| Ir | 208,9 | 20 | 27 | 1 0,02 | 125 | 2,5 |

**Tab. I-4:**
Conditions experimentales d'analyse des PGE en absorption atomique électrothermique: longueur d'onde, signal de référence, sensibilité et linéarité.

* La linéarité représente la gamme de teneurs sur laquelle l'absorbance mesurée croît linéairement avec la masse injectée de l'élément considéré (Fig. I-13). La limite inférieure est matérialisée par la limite de détection. Au-delà de cette fourchette de concentrations (concentration de l'élément trop élevée) il sera nécessaire d'effectuer une dilution. La gamme de teneurs utilisables est très variable pour chaque élément. Les valeurs extrêmes de cette gamme de concentrations sont données respectivement pour chaque élément dans le tableau Tab. I-4.

* La reproductibilité des mesures, ou le fait d'obtenir une suite de mesures identiques, est liée à plusieurs paramètres physiques: la forme de la goutte et sa position dans le four de graphite notamment, ont une incidence non négligeable sur le signal mesuré. De

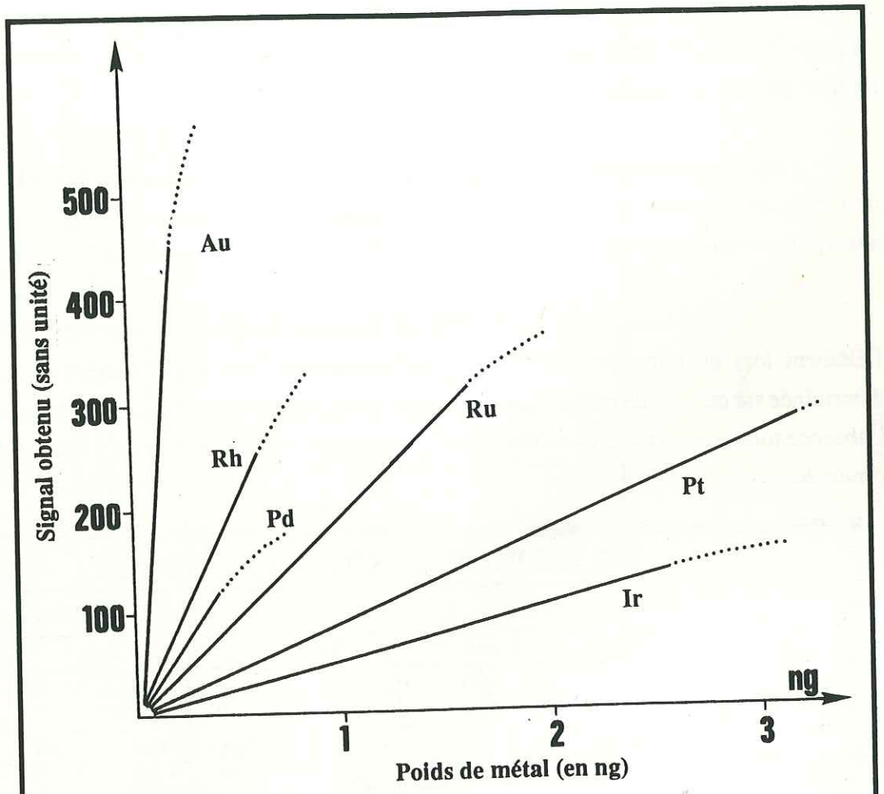



**Fig. I-13:**
Gamme de linéarité du signal d'absorbance en fonction de la concentration de l'élément (*d'après Fischer, 1988*)

même, l'usure du four, entraînant une «porosité» croissante du graphite par altération du recouvrement pyrolitique, peut donner des atomisations plus ou moins complètes et altérer notablement la reproductibilité des mesures. Il sera donc indispensable de contrôler étroitement ces deux paramètres.

La détermination des concentrations en PGE d'une solution établie à partir d'une roche naturelle par la technique d'extraction détaillée ci-dessus, se fait par la méthode des ajouts dosés. Après avoir effectué une mesure d'absorbance sur la solution, une quantité connue de l'élément recherché lui est ajoutée. Une nouvelle mesure pratiquée sur cette solution permet de connaître l'incrément représentatif de l'ajout et, par extrapolation, la teneur de la solution (sous réserve que l'absorption croisse linéairement avec le nombre d'atomes libres sur la gamme de concentrations concernée.





Cependant, la détermination des concentrations en PGE effectuée sur des mises en solution de roches naturelles, basiques et ultrabasiques, à partir de la méthode d'extraction décrite ci-dessus, est plus délicate que celle réalisée sur les solutions de sels de métaux purs à cause de la présence d'une matrice résiduelle, entraînée au cours de la précipitation, qui peut donner des interférences parfois importantes.

* La sensibilité est très affectée par la présence de certains éléments dans la solution. En effet, si le sélénium est très volatil sous la forme $SeO_2$, et donc facilement éliminable pendant la phase de minéralisation, il n'en est pas de même pour d'autres éléments comme le tellure, l'aluminium, le titane, le fer, la silice.... Deux exemples significatifs peuvent être cités:

**La silice**, lorsqu'elle est présente dans la solution, **abaisse considérablement le signal d'absorbance pour le platine** (Fig. I-14). Selon *Kristsotakis et Tobschall (1985)*, cet abaissement serait dû à une hydrolyse du platine dans une solution alcaline riche en silice. Ce problème, maintes fois rencontré, a pu être contourné par une double insolubilisation de la silice et par l'adjonction, avant la coprécipitation avec le sélénium et le tellure, de quelques gouttes d'acide fluorhydrique, permettant une complexation de la silice résiduelle.

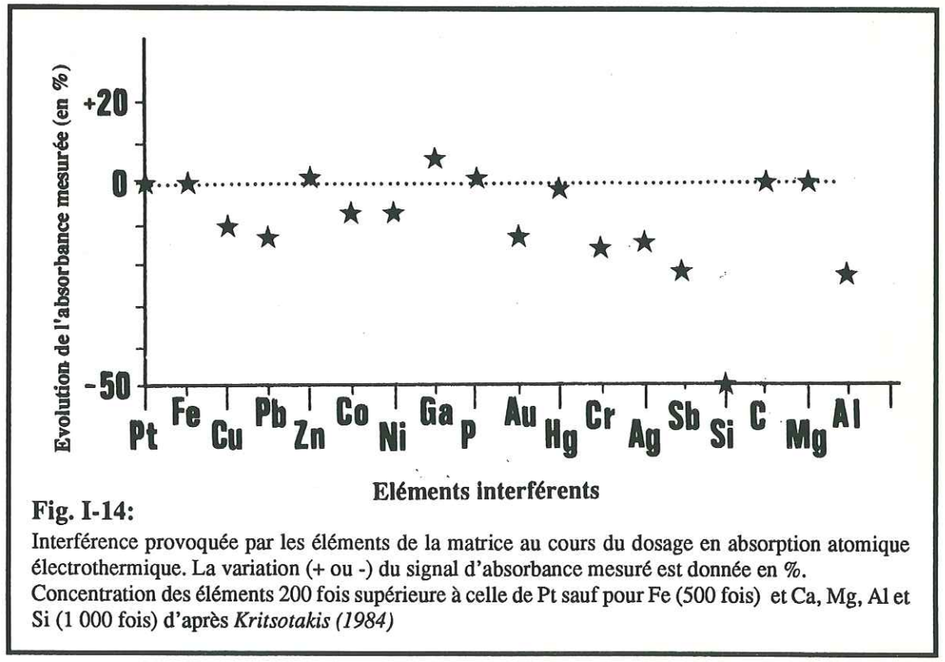



**Fig. I-14:**
Interférence provoquée par les éléments de la matrice au cours du dosage en absorption atomique électrothermique. La variation (+ ou -) du signal d'absorbance mesuré est donnée en %.
Concentration des éléments 200 fois supérieure à celle de Pt sauf pour Fe (500 fois) et Ca, Mg, Al et Si (1 000 fois) d'après *Kritsotakis (1984)*

Le dosage du **ruthénium** est, lui aussi, **sensible à certaines interférences**: la présence de fer dans la solution augmentait considérablement le signal d'absorbance et donnait des résultats totalement erratiques. Le dosage du ruthénium dans une solution de sels de fer purs confirma l'interférence liée à la présence de fer dans la

cathode (elle est constituée d'un dépot de rhuthénium sur un support métallique) et à la présence d'une raie de résonnance du fer très proche de celle utilisée pour le dosage du ruthénium ( 349,9 nm). Le monochromateur ne parvenant pas à dissocier ces deux raies, nous étions en présence d'une interférence spectrale, difficile à éliminer. Ce problème a pu être résolu par l'utilisation d'un modifieur, le chlorure de cadmium $Cl_2Cd$, qui permet l'élimination du fer au cours d'une minéralisation à 1425°C. Le ruthénium, très réfractaire, n'est pas affecté par ce processus.

D'autres éléments, dont la liste n'est pas exhaustive, provoquent aussi des interférences mais avec des conséquences de moindre importance. Des interférences entre les E.G.P. eux mêmes ont été signalées (*Sighinolfi 1984*) cependant, dans la gamme des teneurs observées pour les roches basiques et ultrabasiques, elles sont négligeables.

* La linéarité observée pour les solutions de sels de métaux purs subit elle aussi la loi des interférences liées à la présence d'une matrice résiduelle. L'existence d'interférences non proportionnelles à la quantité de l'élément considéré (lors d'une mesure avec un ajout fixe) impose, en cas de «solutions chargées», l'utilisation d'ajouts multiples: à l'échantillon en solution sont ajoutées des quantités connues croissantes de l'élément

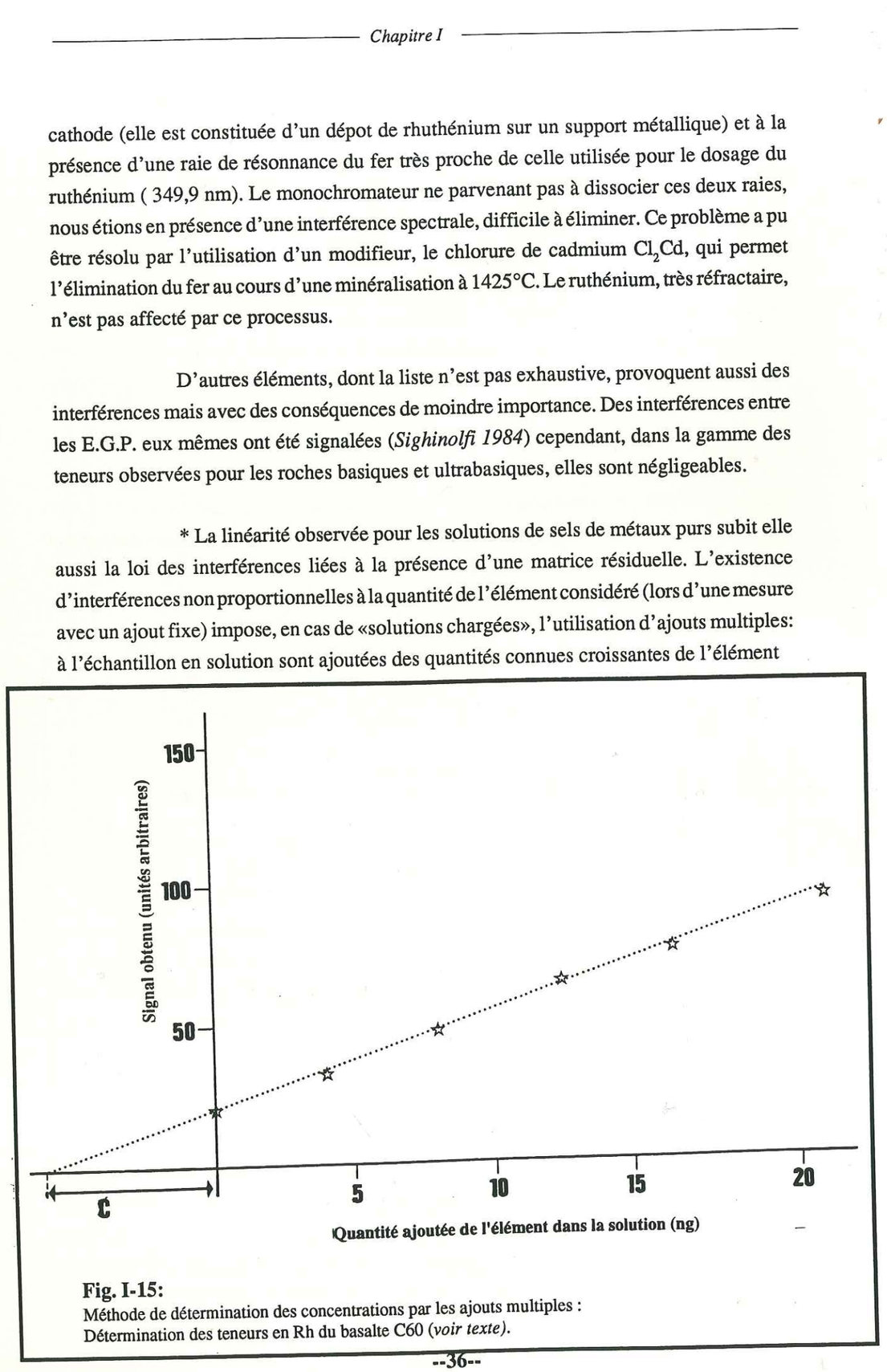



**Fig. I-15:**
Méthode de détermination des concentrations par les ajouts multiples :
Détermination des teneurs en Rh du basalte C60 (*voir texte*).





recherché. Le calcul de la concentration de la solution se fait au moyen d'une simple construction graphique (Fig. I-15).

* La reproductibilité est, elle aussi, beaucoup plus délicate à obtenir pour les solutions élaborées à partir de roches naturelles. Aux paramètres précédemment cités (forme et position de la goutte, usure du four) il faut ajouter ceux de la solution à doser, parfois très différents de ceux des solutions de sels de métaux purs:

La forme de la goutte et son positionnement au sein du four seront nettement plus sujets à des variations, en partie à cause des densités et des viscosités différentes entre la solution établie par extraction à partir d'une roche naturelle et les solutions standard établies à partir de sels de métaux purs.

L'altération du recouvrement pyrolitique du four peut donner lieu à une pénétration de la solution dans le graphite, ce qui engendre une mauvaise atomisation des éléments. Les éléments piégés dans le graphite peuvent être atomisés au cours des mesures suivantes et donner un signal parasite. On parle alors d'effet mémoire du tube. Ce type d'interférence peut être particulièrement important lors du dosage d'un élément très réfractaire (par exemple le rhodium ou l'iridium qui nécessitent des températures d'atomisation très élevées) après un élément demandant une température d'atomisation moins élevée (par exemple l'or). Ce genre d'aléa peut être évité, avec en contre partie une dégradation plus rapide du four graphite, en effectuant un «tube clean» à 2850 - 2900 °C après chaque mesure.

## 2) METHODE D'ETUDE COMPARATIVE DES PGE: LA NORMALISATION.

Nous avons signalé, au début de ce travail, les différentes propriétés des PGE et notamment leurs caractères plus ou moins réfractaires. Leurs affinités chalcophiles et/ou sidérophiles, leurs coefficients de partages entre un liquide silicaté et une phase solide... étant propre à chaque élément, les concentrations respectives en Ir, Ru, Rh, Pt, Pd et Au vont varier dans l'espace et dans le temps. Les phénomènes de concentration à l'origine des gisements d'intérêt économique (ou sub économique) vont donner lieu à des teneurs 1000 à 10 000 fois supérieures à celle des roches encaissantes et rendre difficile toute corrélation.

Dans le but de faciliter l'étude des PGE et de permettre une comparaison pertinente entre les différentes caractéristiques géochimiques qu'ils peuvent traduire, comme pour les terres rares, on utilise généralement une représentation normalisée aux chondrites ( C1 pour les PGE). Ces dernières sont supposées être représentatives d'un manteau primitif. Les teneurs normalisées sont obtenues simplement par le rapport des teneurs de l'échantillon considéré à celles des chondrites C1. Les éléments étant classés par température de fusion décroissante, on obtient un spectre de teneurs normalisées. Il est, par

définition, plat pour les chondrites, c'est à dire pour un matériau non fractionné. Les valeurs de normalisation sont données dans le tableau (Tab. I-5). Ce sont généralement les données de *Naldrett et Duke (1980)* qui sont recommandées et généralement utilisées à ce jour.

| Références | Os | Ir | Ru | Rh | Pt | Pd | Au |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mac Bryde, 1972 | 700 | 500 | 1 000 | 200 | 1 500 | 1 200 | — |
| Nadkarini et Morisson, 1974 | 970 | 830 | 840 | — | 1 020 | 1 560 | — |
| Wasson 1974 | 720 | 800 | 1 900 | 300 | 1 200 | 1 300 | — |
| Janssens et al., 1977 | 757 | 771 | — | — | — | 617 | — |
| **Naldrett et Duke 1980** | **514** | **540** | **690** | **200** | **1 020** | **545** | **152** |

**Tab I-5:**
Données de référence pour les teneurs en PGE des Chondrites C1. Les valeurs recommandées sont celles de *Naldrett et Duke, 1980.*

Les teneurs géochimiques des roches basiques et ultrabasiques sont cependant près de 100 fois inférieures à celles observées dans les météorites et les concentrations normalisées de ces échantillons donnent des spectres nettement au-dessous de ceux des chondrites. De plus, la plupart de ces roches résultent de phénomènes de fusion partielle (et de cristallisation fractionnée) à partir du manteau supérieur. Si les spectres de teneurs normalisées aux chondrites du manteau sont plats (Fig. I-17), ils se situent également très au-dessous des spectres de référence des chondrites C1.

Récemment, *Barnes et al (1988)* ont proposé d'ajouter aux PGE Ni et Cu en plaçant Ni à gauche des éléments les plus réfractaires (puisqu'en cas de fusion partielle d'une roche il possède un caractère réfractaire et se concentre dans les résidus) et Cu à droite des éléments les plus fusibles (sa mobilisation dès les faibles degrés de fusion partielle n'est plus à démontrer). Ils ont cependant remarqué qu'une normalisation aux chondrites, avec ces deux éléments supplémentaires, produisait une distorsion du spectre car les teneurs en Ni et Cu des roches terrestres (par exemple celles du manteau qui possèdent un spectre de teneurs en PGE, normalisées aux chondrites, relativement plat: Fig. I-16) sont, comparativement aux PGE, nettement plus faibles dans les chondrites et conduisent à un spectre de teneurs normalisées en coupelle. A la suite de ces observations *Barnes et al, 1988,* proposent donc **un nouveau système de normalisation, effectué avec les teneurs moyennes du manteau** en PGE+Ni et Cu. Les teneurs en PGE du manteau sont cependant variables. En





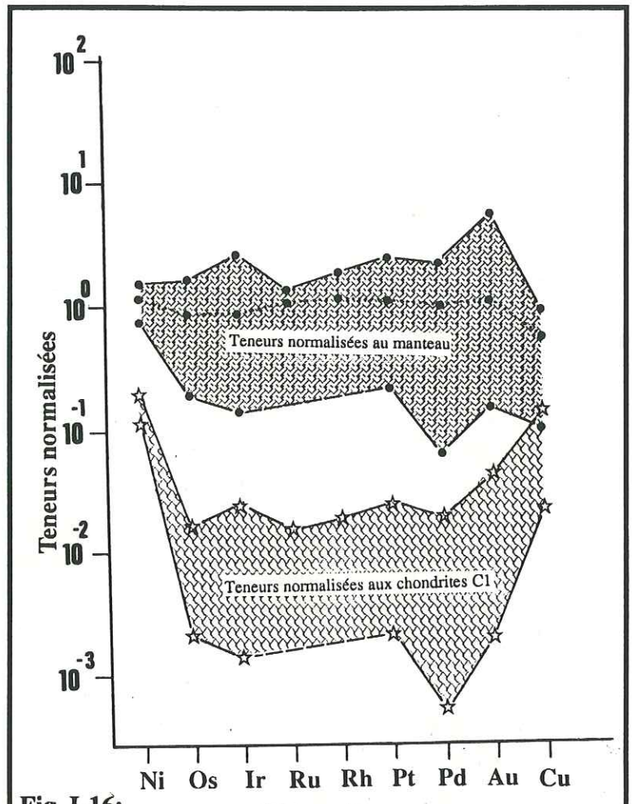



**Fig. I-16:**
Champ des teneurs du manteau normalisé aux chondrites C1 et au manteau moyen (0,0815 fois la chondrite C1 pour les PGE, 28 ppm pour Cu et 2 000 ppm pour Ni) d'après *Barnes et al., 1984.*

fait, **un rapport plus ou moins constant a pu être mis en évidence pour la plupart des PGE entre les concentrations du manteau et celles des chondrites C1: il est de 0,00815.** C'est donc aux valeurs de la chondrite C1, affectées de ce coefficient que seront normalisés les PGE. Les valeurs recommandées sont les suivantes:

**Ni: 2 000 ppm; Os: 4,2 ppb; Ir:4,4 ppb; Ru: 5,6 ppb;**
**Rh: 1,6 ppb; Pt: 8,3 ppb; Pd: 4,4 ppb; Cu: 28 ppm**

L'intérêt de cette normalisation réside dans les coefficients de partage (entre le liquide, les phases silicatées, les spinelles, les sulfures..) différents pour les PGE, pour Ni et pour Cu et le comportement caractéristique de Ni et Cu au cours des phénomènes de fractionnement ou de fusion partielle.

Les sulfures sont un piège particulièrement efficace pour les PGE (*Keays et al. 1981, Crocket et al 1976...etc).* L'individualisation d'une phase sulfurée dans un liquide en cours de fractionnement jouera donc un rôle très important sur le fractionnement des PGE et sa mise en évidence sera indispensable pour une étude du comportement des PGE dans un liquide silicaté en voie de différenciation. Les coefficients de partage entre un liquide silicaté et une phase sulfurée (liquide ou solide) sont très élevés pour les PGE et plus modestes pour Ni et Cu. Ainsi, l'apparition d'une phase sulfurée donnera un spectre en dôme pour les cumulats coprécipités et des spectres en coupelles pour le liquide résiduel. De même la cristallisation de l'olivine et/ou de la chromite s'accompagnera d'une baisse des teneurs en Ir et Os dans le liquide. Elle donnera des spectres à pente négative pour les cumulats, enrichis en Ir et Os pour la précipitation des spinelles et enrichis en Os, Ir et Ni pour la précipitation de l'olivine.

Enfin, au cours des phénomènes de fusion partielle, Cu est préférentiellement assimilé par le magma alors que, pendant les phénomènes de fractionnement, c'est Ni qui est précipité pendant que Cu se concentre dans les liquides résiduels (si aucune phase sulfurée ne le collecte auparavant).

**Ainsi, la normalisation au manteau moyen (*Barnes et al., 1988*) permet de conserver l'aspect des spectres normalisés aux chondrites mais apporte de nouvelles informations sur le contrôle du fractionnement des PGE.** Cette technique sera utilisée tout au long de ce travail pour mettre en évidence les différents phénomènes qui gouvernent le comportement des PGE pendant la fusion partielle d'une roche mantellaire et pendant le fractionnement d'un liquide silicaté.





## 3) CONCLUSION

La technique d'extraction et de concentration des PGE par voie humide à haute température est donc une méthode particulièrement bien adaptée à une détermination des teneurs en PGE par spectrophotométrie d'absorption atomique électrothermique. Elle permet de déterminer couramment 5 des 7 éléments sur de très faibles volumes d'échantillon (quelques grammes) avec des limites de détection inférieures au demi-ppb. Elle est parfaitement adaptée à l'étude du comportement géochimique des PGE dans les roches basiques et ultrabasiques. Cependant, la complexité du matériau analysé nous empêche encore aujourd'hui de maîtriser totalement la détermination de Ir à cause de phénomènes complexes d'interférence et de son caractère particulièrement réfractaire imposant un travail aux limites des possibilités de notre appareillage. Cependant l'état actuel des travaux laisse entrevoir des possibilités prometteuses pour cette étude mais qui dépassent les limites de ce travail.

L'utilisation d'une méthode de normalisation des résultats aux teneurs moyennes du manteau permet de conserver les caractères morphologiques des spectres de PGE tout en y ajoutant la possibilité de mettre en évidence un contrôle du fractionnement par de nombreux phénomènes: fusion partielle, saturation en soufre, fractionnement de la chromite... Elle va permettre une approche plus détaillée et une analyse plus facile du comportement des PGE, que ce soit au niveau de leur distribution dans le manteau supérieur (chapitre 2, § 3), de leur comportement au cours des phénomènes de fusion partielle et de cristallisation fractionnée en système ouvert (s'accompagnant d'un départ de liquide silicaté) (chapitre 2, § 4) ou de cristallisation fractionnée en système «fermé» d'un liquide silicaté ayant une composition de basalte komatiitique (chapitre 3).

# CHAPITRE II

# Distribution des PGE dans le manteau supérieur sous continental:

## Complexe ultrabasique de l'étang de Lherz Ariège, France

## CHAPITRE II

### PLAN DU CHAPITRE


**1)** Introduction
**2)** Contexte Géologique
**3)** Les Lherzolites
- **3-1)** Les roches totales
  - **3-1-1)** Description des échantillons
  - **3-1-2)** Résultats
  - **3-1-3)** Discussion
- **3-2)** Les phases constitutives
  - **3-2-1)** Les silicates
    - * Résultats
    - * Discussion
  - **3-2-2)** Sulfures et spinelles
    - * Résultats
    - * Discussion
- **3-3)** Conclusion des lherzolites

4) Les facies filonniens
- 4-1) les harzburgites
  - 4-1-1) Description des échantillons
  - 4-1-2) Résultats
  - 4-1-3) Discussion
- 4-2) Les pyroxénolites anhydres
  - 4-2-1) Description des échantillons
  - 4-2-2) Résultats
  - 4-2-3) Discussion
- 4-3) Les hornblendites (Lherzite)
  - 4-3-1) Description des échantillons
  - 4-3-2) Résultats
  - 4-3-3) Discussion

5) Résumé et conclusion générale






# RESUME


Le complexe ultrabasique de Lherz (Ariège, France) est constitué par une écaille lherzolitique (*Lacroix, 1917*), mise en place tectoniquement dans les parties les plus superficielles de la croûte continentale. Elle est principalement constituée par une lherzolite massive à spinelle, foliée, associée à des niveaux harzburgitiques (*Conquéré 1978*). Elle est intrudée par des filons de pyroxénite anhydre, concordants avec la foliation, et par des filons discordants de pyroxénite à amphibole et de hornblendite (lherzite selon *Lacroix 1917*). Ces filons ne sont pas issus d'une fusion partielle de la péridotite encaissante (*Bodinier et al., 1987; Vétil et al.,1988; ...*).

L'étude des éléments majeurs et des éléments traces montre que ces **lherzolites** possèdent un caractère plus primitif que les nodules de lherzolite à spinelle remontés par les basaltes alcalins et qu'elles **semblent représentatives d'un manteau supérieur primordial, sous continental**. Les concentrations de PGE montrent une **forte anomalie négative en Pt** (*Bégou et al., 1989, sous presse*) qui semble d'origine primaire et qui milite contre l'hypothèse des spectres «plats» du manteau, basée, à notre connaissance pour les lherzolites à spinelle, sur des extrapolations à partir des autres PGE (Ir, Pd, Au).

**Les harzburgites** permettent d'aborder le comportement des PGE pendant les phénomènes de fusion partielle. Les harzburgites de Lherz ont subi une fusion partielle de l'ordre de 15 à 25% (*Bodinier et al., 1989*). Les spectres de teneurs en PGE montrent une légère pente négative qui souligne une mobilisation des PPGE. Cependant, ces **forts taux de fusion ne remobilisent qu'un faible pourcentage des PGE et donnent des liquides caractérisés par des spectres de teneurs à pente positive marquée.**

Les dikes de pyroxénite (anhydre ou à amphibole) et de lherzite sont représentatifs des **phénomènes de fractionnement.** Ces derniers s'effectuent dans des «conduits nourriciers» (ou un chevelu de petits conduits) caractéristiques d'un **système ouvert** avec divers stades d'évolution.

**Les pyroxénites anhydres** possèdent des spectres à forte pente positive que l'on peut supposer proche de ceux des liquides issus des harzburgites aux dépends d'une lherzolite à spinelle. Certaines présentent des spectres légèrement en «dôme», soulignant ainsi qu'elles ont probablement atteint leur saturation en soufre et collecté les PGE au cours du fractionnement.

Les **pyroxénites à amphibole** et les **lherzites** montrent des spectres en «cuvette» signalant qu'elles ont subi une **extraction des PGE** préalable, probablement à la suite d'une **collecte par une phase (mineure) sulfurée.**

Ainsi l'écaille lherzolitique de l'étang de Lherz permet d'aborder 3 grands points:

**1)** La distribution des PGE dans le manteau supérieur,
**2)** Le comportement des PGE pendant les phénomènes de fusion partielle,
**3)** Le comportement des PGE pendant les phénomènes de cristallisation fractionnée en système ouvert.

Le comportement des PGE pendant la cristallisation fractionnée en système fermé fera l'objet du dernier chapitre.

## 1) INTRODUCTION

L'étude du comportement des éléments du groupe du platine, auxquels on peut rajouter l'or, (P.G.E. s.l. soit: Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd et Au), au cours des phénomènes de fusion partielle ou de cristallisation fractionnée, ne peut se concevoir sans la connaissance du comportement géochimique de ces éléments dans les roches sources constituant le manteau supérieur. Peu de données sont actuellement disponibles sur ces éléments (*Morgan, 1986; Stockman, 1982; Sun, 1981; Mitchell et Keays, 1981; Morgan et al., 1980; Jagoutz et al., 1979; Ivanov et al., 1977*). La plupart d'entre elles concernent soit des xénolites lherzolitiques remontés par les basaltes intraplaques, soit des tectonites ultrabasiques mantellaires. Le caractère primitif de ces échantillons est difficile à établir puisqu'il s'agit le plus souvent de restes réfractaires d'un manteau supérieur, ayant subi une ou plusieurs extractions de liquides silicatés par fusion partielle. De plus, ces données ne concernent que 4 des 7 éléments considérés: Os, Ir, Pd et Au. Les concentrations des autres P.G.E. résultent pour leur plus grande part d'extrapolations.

Le massif de péridotites à spinelle de l'étang de Lherz (Ariège, France), décrit pour la première fois par *Lacroix (1901 et 1917)* constitue une occurence tout à fait remarquable puisqu'il s'agit d'une écaille ultramafique mise en place tectoniquement à la suite d'une distension intracontinentale: il permet un échantillonnage privilégié du manteau supérieur sous continental.

## 2) CONTEXTE GEOLOGIQUE:

Le complexe ultramafique de Lherz (*Conquéré, 1978*) est localisé, comme tous les complexes ultramafiques lherzolitiques pyrénéens, dans la Zone Nord Pyrénéenne (Fig. II-1). Cette zone est limitée, au nord, par le chevauchement frontal nord pyrénéen, et, au sud, par la faille nord pyrénéenne. Principalement constituée de terrains mésozoïques marno-calcaires métamorphisés, elle est le siège d'une importante activité magmatique dès le trias avec les ophites (*Debelmas, 1974; Azambre et al., 1987...*) qui se prolonge jusqu'à l'infra-lias par la mise en place de coulées basaltiques et le dépôt de tufs (*Le Fur Balouet et Cabanis, 1988*). Le massif de Lherz est le plus grand corps de lherzolite à spinelle (environ 1 $Km^2$) recensé dans les Pyrénées. Après un premier équilibrage à haute température (1400 - 1500 °C) et haute pression dans le manteau supérieur, ces lherzolites ont connu deux grandes étapes de déformation - recristallisation (*Conquéré et Fabriès, 1984*): 900 à 1000 °C et 12 à 15 Kb pour la première, 650 - 700 °C et moins de 8 Kb pour la seconde. Ces phases tardives de rééquilibrage sont reliées à l'ascension et à la mise en place de cette écaille à la base de la croûte continentale amincie.

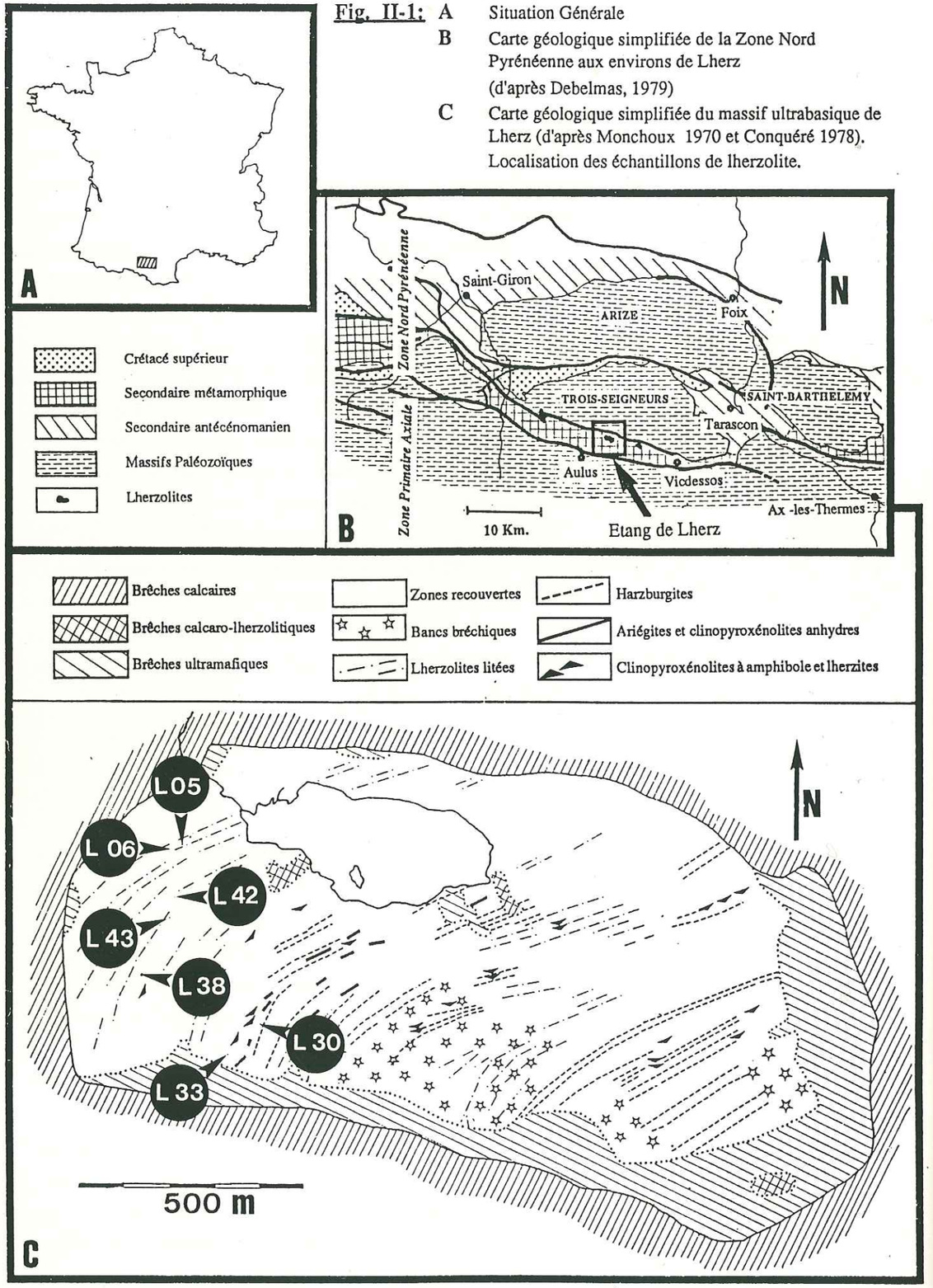



**Fig. II-1:** A Situation Générale
B Carte géologique simplifiée de la Zone Nord Pyrénéenne aux environs de Lherz (d'après Debelmas, 1979)
C Carte géologique simplifiée du massif ultrabasique de Lherz (d'après Monchoux 1970 et Conquéré 1978). Localisation des échantillons de lherzolite.





Les péridotites de Lherz sont "litées" en raison de la présence de bancs parallèles, centimétriques à pluridécimétriques, de pyroxénolites anhydres à bords diffus et d'intercalations pluridécamétriques de harzburgite. La foliation, parallèle à ce litage, est recoupée par des filons centimétriques à pluridécimétriques de hornblendites et de pyroxénolites à amphiboles (*Lacroix, 1917; Conquéré, 1978; Bodinier, 1987*). Les différents faciès filoniens, pyroxénolitiques ou amphibolitiques, intercalés ou recoupant la lherzolite ne sont pas cogénétiques de la péridotite: il ne s'agit pas de ségrégats fractionnés à partir d'un liquide issu de la fusion partielle de la péridotite encaissante. Ils seraient, par contre, subcogénétiques des dolérites triasiques, pour les pyroxénolites anhydres (*Bodinier et al., 1986*), et des basaltes alcalins crétacés pour les pyroxénolites à amphibole et les lherzites (*Vétil et al., 1988; Le Fur-Balouet et Cabanis, 1988; Bodinier et al., 1987*).
La pétrologie de ce massif ayant fait l'objet d'une étude particulièrement détaillée (*Conquéré 1978*), nous nous limiterons ici à une brève description pétrographique des échantillons analysés.

## 3) LES LHERZOLITES:

### 3-1) LES ROCHES TOTALES

#### 3-1-1) DESCRIPTION DES ECHANTILLONS

Sept échantillons de lherzolite ont été prélevés sur le gisement (Fig. II-1c). Certains échantillons présentent une paragenèse primaire alors que d'autres montrent des minéraux de néoformation attestant de phénomènes d'altérations secondaires très développés (serpentinisation....). Les péridotites à spinelle constituent le faciès lithologique le plus fréquent. Elles montrent généralement des textures protogranulaires, fréquemment déformées, avec localement d'importantes rétromorphoses. Les conpositions modales sont variables d'un échantillon à l'autre ainsi que dans un même échantillon.

Ces lherzolites, lorsqu'elles sont peu altérées, (éch. **L06** et **L43**) sont principalement constituées d'olivine. Les orthopyroxènes (enstatite-bronzite) et les clinopyroxènes (diopside - endiopside) peuvent être abondants (*Conquéré 1978*). Ces trois phases sont représentées par des grands clastes plurimillimétriques xénomorphes, souvent intensement déformés comme en témoignent les kinks et les extinctions roulantes observables au microscope optique. Les pyroxènes montrent de fréquentes exsolutions, de clinopyroxène dans les orthopyroxènes et inversement. Des exsolutions de spinelle se rencontrent

également dans ces deux phases: elles sont de loin les plus développées dans les orthopyroxènes. L'amphibole, une hornblende brune, est très localement observée. La matrice recristallisée intergranulaire peut être abondante (éch **L06**) mais présente de grandes fluctuations quantitatives au sein d'un même échantillon.

Les lherzolites altérées (éch. **L30** et **L38**) montrent toujours les grands clastes poecilitiques des orthopyroxènes (inclusions d'olivine...), riches en exsolutions de spinelle. Les déformations de ces phases sont importantes. Les olivines présentent une altération débutante soulignant le morcellement des clastes et caractérisée par l'apparition de phases secondaires hydratées dans les fractures. L'échantillon **L38**, sensiblement plus altéré, présente une texture protogranulaire typique avec des clastes d'olivine et de pyroxène très fracturés. La matrice y est extrêmement rare.

L'échantillon **L33** est une lherzolite très riche en micas (phlogopite). Elle montre un stade de serpentinisation avancé avec des minéraux serpentineux abondants. Enfin, les deux derniers échantillons (**L05** et **L42**) présentent le degré d'altération le plus poussé. Dans l'échantillon **L05** la matrice est abondante et des filonnets millimétriques de minéraux serpentineux font leur apparition. Ils deviennent très abondants dans **L42** où ils sont associés à des carbonates.

Les spinelles sont des phases intergranulaires ubiquistes dans toutes ces lherzolites. Il s'agit d'une picotite brun-jaune, optiquement très homogène, localement abondante (éch. **L06**). Dans les échantillons les plus serpentinisés, le spinelle offre une fracturation marquée. Ces phases, essentiellement en position intergranulaire entre les silicates, sont parfois poécilitiques avec des inclusions d'olivine et de pyroxène. Seule l'olivine parait dépourvue de toute inclusion.

Les minéraux opaques, sulfures et oxydes, sont extrêmement rares. Généralement de petite taille, ces phases sont disséminées et intersticielles, ou, plus rarement, incluses dans les silicates. Elles sont alors fréquemment localisées à proximité des fractures. Les teneurs en sulfures des lherzolites à spinelle de l'Ariège ont été estimées entre 0,01 et 0,05 % (*Lorand ,1983*) avec quatre phases primaires principales: Pentlandite (62 à 90%), Pyrrhotite (2 à 24%), Pyrite (1 à 3%) et Chalcopyrite (7 à 11%). Les minéraux opaques sont plus fréquents dans les lherzolites fortement serpentinisées, avec de la magnétite et, très localement au contact des faciès filoniens hydratés, de l'ilménite (*Lorand, 1983*).

**Les caractères pétrographiques généraux de ces lherzolites en font des péridotites massives à spinelle, pauvres en fer** par opposition aux péridotites riches en fer des séries rubanées (*Conquéré, 1978*).





### 3-1-2) RESULTATS

Devant l'hétérogénéïté des données bibliographiques, exprimées soit totalement en pourcentage poids d'oxyde pour les éléments majeurs et traces dans *Conquéré (1978)* soit en pourcentage poids d'oxyde pour les éléments majeurs et en pourcentage poids de cation pour les traces (*nos résultats analytiques*) soit totalement en pourcentage poids

| Echantillons | lherzolites à spinelle (Lherz, 25 échantillons) Conquéré 1978 | | | Analyses réalisées au cours de cette étude | | | | | | | 6 xénolites Jagoutz et al 1979 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Eléments | Moyenne | Minimum | Maximum | L 06 | L 43 | L 30 | L 38 | L 33 | L 42 | L 05 | Moyenne |
| Si* | 19,89 | *18,09* | *21,53* | 20,43 | 20,41 | 20,55 | 18,97 | 19,20 | 19,82 | 19,50 | 21,14 |
| Al* | 1,11 | *0,16* | *0,89* | 1,78 | 1,48 | 1,75 | 1,63 | 1,86 | 7,77 | 1,62 | 2,10 |
| Fe* | 6,90 | *4,6* | *11,3* | 7,07 | 6,62 | 6,57 | 6,33 | 6,28 | 4,45 | 6,27 | 6,08 |
| Mg* | 24,66 | *20,86* | *27,68* | 23,70 | 23,76 | 22,13 | 24,08 | 22,95 | 11,26 | 22,84 | 23,08 |
| Ca* | 1,19 | *0,21* | *2,68* | 2,21 | 2,81 | 2,26 | 2,02 | 2,54 | 8,91 | 2,22 | 2,50 |
| Na* | 0,15 | *0,04* | *0,34* | n.d. | n.d. | 0,20 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0,24 |
| K* | 0,21 | *traces* | *0,058* | n.d. | n.d. | n.d. | 0,13 | 0,16 | 0,11 | n.d. | <0,01 |
| Ti* | 0,08 | *traces* | *0,27* | 0,09 | 0,07 | 0,09 | 0,07 | 0,08 | 0,16 | 0,06 | 0,08 |
| Mn* | 0,09 | *traces* | *0,15* | 0,13 | 0,11 | 0,11 | 0,11 | 0,12 | 0,12 | 0,11 | 0,10 |
| P* | n.a. | *n.a.* | *n.a.* | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,07 | 0,09 | 0,06 | 0,07 | n.a. |
| P.F.* | 2,34 | *0,20* | *6,50* | 0,06 | 0,44 | 2,39 | 4,39 | 4,71 | 4,82 | 4,97 | n.a. |
| Ni** | 2670 | *1960* | *3930* | 1974 | 2069 | 1853 | 1960 | 1809 | 1915 | 1915 | 2108 |
| Cu** | n.a. | *n.a.* | *n.a.* | 11 | 12 | 8 | 15 | 5 | 10 | 8 | 12 |
| Cr** | 1980 | *550* | *3150* | 777 | 903 | 718 | 650 | 649 | 682 | 686 | 3140 |
| S** | n.a. | *n.a.* | *n.a.* | 329 | 903 | 421 | 993 | 694 | 295 | 582 | n.a. |
| Co** | n.a. | n.a. | n.a. | 72 | 66 | 68 | 66 | 65 | 64 | 69 | 105 |

**Tab.II-1:** Composition chimique des lherzolites à spinelle
*Caratères gras: Composition des 7 échantillons de lherzolite à spinelle de l'étang de Lherz.*
*Colonne de gauche: Moyenne calculée d'après les données de Conquéré (1978) pour 25 échantillons de lherzolite à spinelle. Les valeurs extrêmes sont notées en italique.*
*Colonne de droite: Teneurs moyennes calculées d'après les 6 analyses de xénolites primitifs de lherzolite à spinelle, remontés par les basaltes alcalins (données in Jagoutz et al. 1979)*
** en % ** en ppm.*
*Dans le but de permettre une comparaison avec les données existantes, les anlyses des lherzolites étudiées dans ce travail ont été recalculées en % poids de cations. Le % poids des anions d'oxygène n'étant pas indiqué, la somme des analyses ne totalise pas 100%.* ***Le lecteur trouvera en annexe n°1 les analyses des 7 échantillons de lherzolite exprimées en % poids d'oxyde.***

de cation *(Jagoutz et al., 1979...)* **nous avons choisi**, également par soucis d'homogénéïté du présent travail **de recalculer toutes les valeurs en pourcentage poids de cation.** Le lecteur trouvera néanmoins les valeurs initiales des concentrations déterminées pour les éléments majeurs exprimées en pourcentage poids d'oxyde en annexe n°1.

Les analyses chimiques des 7 échantillons sont reportées dans le tableau (Tab. II-1). Nous y avons figuré les teneurs minimales, moyennes et maximales, de chaque élément, calculées à partir des analyses effectuées par *Conquéré (1978 p. 70 à 72)* pour les 25 échantillons de lherzolite à spinelle (et harzburgites) provenant du même gisement. A l'exception de l'échantillon **L42** qui est fortement altéré (voir ci dessus) nos analyses sont en parfait accord avec ses résultats. Nous avons également figuré, dans la partie droite du tableau (Tab. II-1), les teneurs moyennes calculées pour 6 xénolites de lherzolite à spinelle, remontés par des basaltes alcalins intraplaques. Ils sont supposés caractériser un manteau supérieur sous continental primitif (*Jagoutz et al ,1979*). Ces dernières analyses mettent en évidence une similitude géochimique marquée, pour les éléments analysés, entre nos échantillons et ces xénolites. Il nous est donc permis, sur la base de ces analyses, de considérer les lherzolites à spinelle de l'étang de Lherz comme représentatives d'un manteau supérieur sous continental primitif.

Les teneurs en PGE de nos 7 échantillons de lherzolite à spinelle sont très homogènes quelque soit le degré d'altération des échantillons (Tab. II-2). Elles se situent autour des valeurs habituellement observées dans les xénolites de lherzolites à spinelle remontés par les basaltes alcalins (*Morgan, 1986; Mitchell et Keays, 1981; Jagoutz et al., 1979...*) . Pd, et surtout Au, montrent des variations de concentration importantes.

| Ref. | Type d'échantillon | Ru ppb | Rh ppb | Pt ppb | Pd ppb | Au ppb |
|---|---|---|---|---|---|---|
| L 06 | Lherzolite saine à sulfures | 5,6 | 1,3 | <0,5 | 10,5 | 8,1 |
| L 43 | Lherzolite saine | 5,3 | 1,8 | <0,5 | 2,2 | 6,7 |
| L 30 | Lherzolite en voie d'altéra. | 4,0 | 1,4 | <0,5 | 8,8 | 1,7 |
| L 38 | Lherzolite altérée | 5,7 | 1,3 | <0,5 | 3,5 | 15,2 |
| L 33 | Lherzolite à phlogopite | 5,0 | 1,7 | <0,5 | 4,1 | 2,9 |
| L 42 | Lherzolite très altérée | 5,0 | 1,9 | <0,5 | 2,5 | 2,9 |
| L 05 | Lherzolite très altérée | 5,5 | 3,0 | <0,5 | 4,0 | 1,5 |

**Tab. II-2**

Concentration en PGE des lherzolites à spinelle de l'étang de Lherz (Ariège).
*données en ppb*

Les teneurs en Rh et Ru présentent, par contre, de très faibles variations et sont étroitement confinées autour des teneurs théoriques d'un manteau de type chondritique (*Barnes et al., 1988*). A Lherz, Pt n'a jamais été décelé dans les péridotites massives à spinelle et ses teneurs sont inférieures à nos limites de détection (0,5 ppb). Il n'existe pas, à notre connaissance, de données comparatives pour ces 3 derniers éléments: les teneurs en Ru, Rh et Pt constituent donc les premières données analytiques sur ce type de roche. Les spectres des teneurs





normalisées au manteau théorique (Fig. II-2) de ces péridotites à spinelle définissent un champ étroit qui met en évidence des variations de concentrations très limitées d'un échantillon à l'autre. Ces variations ne sont pas corrélables avec les degrés d'altération très variables: P.F.= 0,06 à 4,97 %.

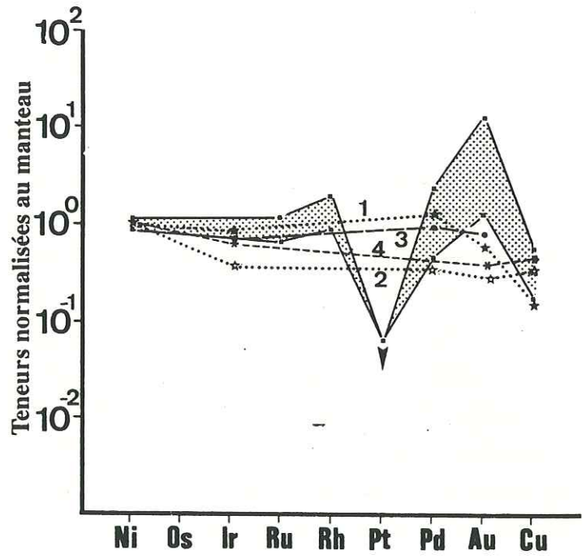



**Fig. II-2**

Spectres de teneurs en PGE normalisées au manteau (Barnes et al., 1988) des lherzolites à spinelle.
En grisé: *Champ des teneurs des 7 échantillons de lherzolite à spinelle de l'étang de Lherz.*
1) *Xénolites de lherzolite à spinelle de Mont Pordon, Victoria (Mitchell et Keays, 1981)*
2) *Xénolites de lherzolite à spinelle de Kilbourne Hole, USA (Mitchell et Keays, 1981)*
3) *Teneurs estimées du manteau supérieur (Morgan 1986)*
4) *Teneur moyenne de 6 xénolites primitifs de lherzolite à spinelle (Jagoutz et al. 1979)*
▼ *Non détecté. La valeur figurée représente la limite de détection pour cet échantillon*

**Les spectres des PGE semblent donc être le reflet d'un héritage pétrogénétique primaire des lherzolites à spinelle, antérieur à la serpentinisation. Il n'a pas été oblitéré pendant les phases d'altérations tardives.**

### 3-1-3) DISCUSSION

Les analyses chimiques (majeurs et traces) des 7 lherzolites à spinelle prélevées dans le massif de l'étang de Lherz permettent de mettre en évidence une forte similitude entre ces roches et les xénolites les plus primitifs de lherzolite à spinelle remontés par les basaltes alcalins intraplaques (*Jagoutz, 1979*). La pente des spectres est très faible avec des rapports $Pd_{normalisé}/Ru_{normalisé}$ compris entre 0,5 et 2,8 (moyenne: 1,3). Elle est en accord avec les données préexistantes (Fig. II-2 et *Morgan, 1986; Mitchell et Keays, 1981; Jagoutz et al., 1979...*). Elle caractérise un matériau primitif, peu ou pas fractionné, avec des rapports de teneurs chondritiques. Tous les spectres montrent cependant un fort appauvrissement en Pt et un léger enrichissement en Au par rapport au manteau théorique (*Barnes et al., 1988*) et par rapport aux données de référence citées (Fig. II-2). Les teneurs

en Au sont jusqu'à 10 fois supérieures à celles qui ont été déterminées dans les xénolites de lherzolites à spinelle de Mt Pordon et du maar de Kilbourne Hole (*Mitchell et Keays, 1981*), dans 19 xénolites de lherzolites à spinelle (*Morgan et al., 1980*) ou dans 6 xénolites «primitifs» de lherzolites à spinelle (*Jagoutz et al., 1979*). L'appauvrissement en Pt est caractéristique de toutes les péridotites massives de notre étude. C'est la première fois qu'un tel caractère géochimique est mis en évidence pour ce type de roches. Il remet en question l'extrapolation des teneurs en Pt, supposées chondritiques dans le manteau supérieur, établie à partir de données incomplètes. De plus, ces spectres mettent en évidence le comportement géochimique différent des IPGE (ici représentés uniquement par Ru) et des PPGE (Rh, Pd et Au puisque Pt n'a pas été détecté dans nos échantillons). Les teneurs en Ni, élément réfractaire, et Ru sont très homogènes alors que les teneurs en Pd, Au et Cu sont beaucoup plus variables (Fig. II-2, Tab. II-1 et Tab. II-2). Rh possède un comportement intermédiaire.

Les IPGE, au même titre que Ni, ont tendance à être assimilés dans, ou à former, les premières phases de liquidus. Leur affinité pour les positions octaèdriques dans les silicates en fait des éléments peu magmaphiles (*Stockman, 1982*). De même, leur solubilité dans les magmas silicatés décroit rapidement avec l'augmentation des fugacités en oxygène du liquide résiduel (*Fischer 1988 et Amossé et al. à paraître*) au cours de la cristallisation des silicates et notamment de l'olivine qui absorbe préférentiellement FeO à $Fe_2O_3$. Il s'en suit une précipitation précoce des IPGE sous la forme de minéraux du groupe du platine. Les PPGE, par contre, rentrent plus difficilement dans les silicates à cause d'une moins grande affinité pour les positions octaèdriques (*Stockman 1982*). Leur solubilité dans les liquides silicatés, en l'absence de phases fluides, est supérieure à celle des IPGE (*Fischer 1988, Amossé et al. à paraître*). Ils auront donc peu de chances d'être assimilés dans les silicates ou de précipiter sous la forme de PGM. Leur tendance à s'accumuler dans les magmas résiduels les caractérise comme des éléments magmaphiles.

Si une phase sulfurée s'individualise pendant la cristallogenèse, elle peut piéger les PGE, en solution dans le liquide silicaté, en raison de leur comportement chalcophile très développé. Cependant, dans le cas des lherzolites à spinelle, le faible volume de sulfure exprimé vis à vis de la masse silicatée, 0,01 à 0,05 % (*Lorand 1983*), peut inhiber cette collecte et amener les PGE à jouer un rôle d'élément incompatible, comme le définit *Barnes (1985)*, pendant la cristallogenèse.
Une fusion partielle de faible intensité (5 à 10%) a été proposée par *Bodinier et al. (1989)* pour ces lherzolites. Elle pourra avoir localement remobilisé les éléments les plus incompatibles, piégés dans les phases intersticielles, auquels doit être associée une partie des PPGE, provoquant, à l'échelle du gisement, une distribution plus hétérogène de ces éléments.





## 3-2) LES PHASES CONSTITUTIVES DES LHERZOLITES:

Deux échantillons ont été sélectionnés pour effectuer une séparation des phases. Le premier est l'échantillon **L42** qui représente le pôle altéré de notre échantillonnage (P.F.=4,82%): plus de 50% de cette roche sont constitués par des minéraux serpentineux associés à des carbonates et des filonets d'opale. Les reliques d'olivine et de pyroxènes sont abondantes. Ces reliques et le spinelle brun jaune typiquement observé dans les lherzolites (voir à titre de comparaison la description des faciès filoniens § 3 et 4) permettent de rapprocher cette roche très altérée des lherzolites à spinelle. Le second échantillon (éch. **L06**) représente, en terme d'altération, le pôle opposé, avec une paragénèse primaire extrêmement bien conservée (P.F.=0,06%).

La séparation des minéraux a été effectuée sur la fraction granulométrique 100-125µ tout d'abord au moyen de liqueurs denses (bromophorme d=2,9 et diiodométhane d=3,3) puis à l'aide d'un séparateur magnétique Frantz. Les limites de détection obtenues pour la détermination des PGE sont variables pour chaque phase minérale. Elles sont très élevées pour les sulfures en raison du faible volume d'échantillon recueilli: quelques milligrammes pour **L06** (lherzolite «saine» à sulfures) et quelques dizaines de milligrammes pour **L42** (lherzolite très altérée, riche en pyroxènes). Les matrices de ces échantillons, beaucoup plus simples que celles des roches totales, nous ont permis de doser également Ir par absorption atomique électrothermique avec une limite de détection de 1 ppb sur la solution analysée.

### 3-2-1) LES SILICATES

Le tri des phases silicatées n'a été réalisé que sur l'échantillon le moins altéré (**L06**: P.F.=0,06%) dans le but d'obtenir une étude représentative d'une distribution des PGE aussi primitive que possible. Nous avons analysé les orthopyroxènes, les clinopyroxènes et les olivines. Pour chaque échantillon, Mg, Fe, Al, Ti, Cr, Mn, Ni et Cu ont été déterminés par absorption atomique en flamme. Ir, Ru, Rh, Pt, Pd et Au ont été déterminés par absorption atomique électrothermique.

## *RESULTATS

Les éléments majeurs (Tab. II-3):

| Phase minérale | Référence | Al | Fe | Mg | Ti | Na | Mn | Cu | Ni | Cr |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Olivine | *Minimum*[1] | *traces* | *6,50* | *26,83* | *traces* | *traces* | *0,054* | *n.a.* | *0,275* | *n.d.* |
| | Moyenne[1] | traces | 8,93 | 29,12 | traces | 0,001 | 0,070 | n.a. | 0,322 | n.d. |
| | *Maximum*[1] | *0,09* | *12,28* | *30,45* | *0,120* | *0,002* | *0,108* | *n.a.* | *0,432* | *traces* |
| | **Ce travail (éch. L06)** | **1,5** | **9,2** | **32,9** | **n.d.** | **n.a.** | **0,109** | **0,006** | **0,303** | **0,250** |
| Orthopyroxène | *Minimum*[2] | *0,97* | *2,75* | *20,05* | *traces* | *traces* | *0,023* | *n.a.* | *traces* | *0,089* |
| | Moyenne[2] | 1,47 | 5,17 | 21,17 | 0,084 | 0,04 | 0,085 | n.a. | 0,031 | 0,014 |
| | *Maximum*[2] | *1,83* | *6,92* | *22,00* | *0,174* | *0,09* | *0,116* | *n.a.* | *0,134* | *0,185* |
| | **Ce travail (éch. L06)** | **1,3** | **6,0** | **25,1** | **n.d.** | **n.a.** | **0,097** | **0,009** | **0,147** | **0,110** |
| Clinopyroxène | *Minimum*[3] | *1,81* | *1,49* | *9,29* | *0,060* | *1,11* | *traces* | *n.a.* | *n.d.* | *0,178* |
| | Moyenne[3] | 2,88 | 2,43 | 9,89 | 0,384 | 1,34 | 0,043 | n.a. | n.d. | 0,397 |
| | *Maximum*[3] | *3,55* | *3,92* | *10,61* | *0,659* | *1,56* | *0,077* | *n.a.* | *n.d.* | *0,766* |
| | **Ce travail (éch. L06)** | **2,5** | **2,0** | **11,8** | **0,46** | **n.a.** | **0,049** | **0,007** | **0,146** | **0,400** |
| Spinelle | *Minimum*[4] | *17,89* | *10,98* | *8,14* | *n.a.* | *n.a.* | *0,062* | *n.a.* | *0,118* | *4,345* |
| | Moyenne[4] | 9,85 | 11,95 | 11,34 | n.a. | n.a. | 0,085 | n.a. | 0,299 | 11,071 |
| | *Maximum*[4] | *30,17* | *13,99* | *12,06* | *n.a.* | *n.a.* | *0,116* | *n.a.* | *0,511* | *23,181* |
| | **Ce travail (éch. L06)** | **30,7** | **11,7** | **10,5** | **n.d.** | **n.a.** | **0,060** | **<0,005** | **0,327** | **7,10** |
| | **Ce travail (éch. L42)** | **30,5** | **11,4** | **10,7** | **n.d.** | **n.a.** | **0,057** | **<0,005** | **0,311** | **5,20** |

**Tab. II-3** Composition chimique des phase constitutives des lherzolites à spinelle de Lherz.
*Données en %.*
Caractères gras: *Analyses réalisées au cours de cette étude par voie humide. Détermination effectuée par nos soins par absorption atomique en flamme.*
Caractères normaux: *Composition chimique moyenne des phases constitutives des lherzolites à spinelle de Lherz (d'après les valeurs de Conquéré, 1978, p. 73 à 78). Les chiffres en italique indiquent les valeurs maximales et minimale.*
(1) *10 échantillons* (2) *8 échantillons* (3) *12 échantillons* (4) *5 échantillons*
**nd** *non détecté*
**na** *non analysé*
*Données en % poids.*





L'olivine est de type magnésienne ($Mg/(Mg+Fe)_{poids}$ = 0,78). Le rapport $MgO/FeO^{total}$, défini par *Conquéré (1978)*, est de 4,96 pour ces phases. Il confirme l'appartenance de l'échantillon **L06** aux péridotites massives (voir la description des roches) pauvres en fer qui possèdent des rapports $MgO/FeO^{total}$, pour les olivines, de 4,3 à 6,3 (*Conquéré 1978 p 44*). Ces olivines présentent des traces notables de Cr (0,25%), Ni (3030 ppm) et Mn (1091 ppm). La pureté du tri a été optiquement estimée comme supérieure à 95%. Les impuretés sont principalement du spinelle. Elle peuvent expliquer la légère teneur en Al et, de même, être à l'origine d'un léger enrichissement en Cr et Fe des olivines analysées. La confrontation de ces valeurs avec celles observées par *Conquéré (1978)* montre la bonne représentativité de ces analyses. Le rapport cationique Mg/Mg+Fe caractérise ces olivines comme des forstérites ($Fe_{0,09}$,$Mg_{0,91}$ at. %). L'analyse de 10 échantillons provenant du massif de Lherz, par *Conquéré (1978)*, a donné ($Fe_{0,08 à 0,17}$, $Mg_{0,84 à 0,93}$) avec, comme valeur moyenne, ($Fe_{0,11}$, $Mg_{0,89}$). Nos observations sont en accord avec ces valeurs.

L'orthopyroxène est, lui aussi, très magnésien ($Mg/Mg+Fe_{poids}$ =0,81). Il contient des traces de Ni, Cr, Mn et Al. La présence de ces éléments peut ici encore être liée à la présence de quelques impuretés, principalement représentées par des traces de spinelle et d'olivine. Les concentrations observées par *Conquéré (1978)* sur 8 échantillons d'othopyroxènes triés, en provenance du même massif (Tab.II-3), sont en accord avec nos déterminations. Les rapports cationiques Mg/Mg+Fe classent ces orthopyroxènes dans les enstatites, à la limite des bronzites: ($Fe_{0,09}$, $Mg_{0,91}$).

Enfin, les clinopyroxènes présentent le rapport Mg/Mg+Fe le plus élevé: 0,86. Les teneurs en Ni sont très proches de celles des orthopyroxènes. Les teneurs en Fe et Mn sont très faibles (respectivement 2% et 491ppm) contrairement à Cr (0.4%) et Al (2,5%). Ca n'a pas été déterminé. La comparaison avec les teneurs observées par *Conquéré (1978)* pour 12 échantillons de clinopyroxène, provenant des péridotites à spinelle de l'étang de Lherz, confirme, ici encore, la représentativité de notre échantillonnage. Ces teneurs sont en accord avec la détermination optique de ces clinopyroxènes comme des diopsides chromifères.

**Les PGE:**

Les PGE montrent des concentrations très variables (tab. II-4). Elles sont très faibles pour l'olivine mais dépassent la centaine de ppb dans les clinopyroxènes pour le Pd. Les IPGE n'ont jamais été détectés et il est important de noter que, dans ces roches pauvres en sulfures, ce ne sont pas les phases silicatées qui concentrent les IPGE comme

l'ont proposé *Naldrett et al., (1979) et Crocket, (1979).* L'ensemble des valeurs observées dans ces phases, en accord avec les teneurs de la roche totale, montrent des concentrations en PGE croissantes depuis l'olivine jusqu'au clinopyroxène avec des valeurs intermédiaires pour l'orthopyroxène. Ces observations sont en accord avec celles de *Mitchell et Keays (1981)*, effectuées sur les silicates des xénolites de lherzolites à spinelle des basaltes alcalins. Cependant, les valeurs observées dans les silicates des péridotites à spinelle de Lherz sont très élevées et sont, pour Pd, Au et Cu (176 ppb de Pd dans les clinopyroxènes), plus de 100 fois supérieures à celles observées dans les silicates des xenolites lherzolitiques.

| Roche | Phase minérale | Ir ppb | Ru ppb | Rh ppb | Pt ppb | Pd ppb | Au ppb |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| L 06 | **Sulfures** | *< 1000* | *< 500* | *12800* | *< 500* | 28000 | 18000 |
| L 06 | **Spinelles** | 18,5 | < 2 | 17,0 | 16,5 | 8,0 | 7,5 |
| L 06 | **Olivines** | *< 1* | *< 0,5* | *< 0,1* | *< 0,5* | 4,0 | 7,0 |
| L 06 | **Orthopyroxènes** | *< 4* | < 2 | *< 0,5* | *< 0,2* | 67,0 | 10,0 |
| L 06 | **Clinopyroxènes** | *< 4* | < 2 | *< 0,5* | 30,8 | 176 | 3,5 |
| L 42 | **Sulfures** | *< 500* | *< 250* | 1100 | *< 250* | 1300 | 700 |
| L 42 | **Spinelles** | 13,5 | < 2 | 15,5 | 13,5 | 6,0 | 5,5 |

**Tab. II-4** Concentration en PGE des phases constitutives des lherzolites à spinelle de l'étang de Lherz (Ariège)

## *DISCUSSION

La distribution des PGE dans les phases silicatées des péridotites à spinelle de l'étang de Lherz (Fig. II-3) reflète fidèlement la cristallogénèse mise en évidence par *Conquéré (1978).* Selon cet auteur, un ordre de cristallisation peut être esquissé: les olivines constitueraient les phases les plus précoces (*elles sont dépourvues d'inclusion*) précédant les spinelles primaires. Les orthopyroxènes puis les clinopyroxènes, riches en inclusions de spinelles automorphes, seraient des phases de cristallisation tardive. **Les IPGE** sont généralement des phases de «précipitation» très précoce, probablement du fait de leurs propriétés réfractaires et de leur grande affinité à former des alliages (Os-Ir-Ru) ou des sulfures de haute température ($RuS_2$). Le fait qu'ils n'entrent pas dans les silicates, que ce soit en inclusion ou en solution solide, montre qu'ils **forment des phases indépendantes** dans cette péridotite, puisque des teneurs notables de Ru ont été détectées dans la roche totale. **Les PPGE** montrent par contre un fractionnement croissant avec l'évolution de la "cristallogenèse" des péridotites. Les teneurs en PPGE sont faibles dans les olivines et nettement plus





élevées dans les clinopyroxènes. Seuls ces derniers montrent des concentrations décelables en Pt. Les orthopyroxènes montrent des teneurs intermédiaires en PPGE. Ainsi, sur la base des hypothèses établies pour la genèse de ces faciès par *Conquéré (1978)* on peut mettre en évidence le **comportement magmaphile des PPGE.** Le faible volume des phases sulfurées (0,01 à 0,05%) empêche probablement une collecte totale par les sulfures et permet une concentration résiduelle de ces éléments dans les dernières phases exprimées. Au semble beaucoup plus ubiquiste et ses concentrations évoluent peu.

Les concentrations élevées en PPGE des silicates de ces péridotites par rapport aux silicates des xénolites de lherzolite à spinelle des basaltes alcalins peuvent également être prises en compte par leur caractère magmaphile. Les xénolites de lherzolite à spinelle des basaltes intraplaques sont souvent considérés comme des résidus réfractaires: ils ont en effet subi une fusion partielle, estimée faible, avant d'être entraînés mécaniquement vers la surface. Cette fusion partielle pourrait être à l'origine d'un rapide appauvrissement en éléments les plus magmaphiles de ces xénolites. L'écaille tectonique de péridotite à spinelle de l'étang de Lherz n'a, par contre, subi qu'une fusion partielle très modeste: 5 à 10% selon Bodinier et al 1989. Le lecteur peut se reporter, à ce sujet, au tableau (Tab. II-6, § 4-1-2) où est comparée la moyenne de ces 7 analyses avec les analyses de xénolites de lherzolites à spinelles définis comme primitifs et des xénolites déprimés par fusion partielle. Ces résultats (*commentés dans la partie consactrée aux harzburgites*) font apparaître pour nos échantillons un enrichissement en éléments incompatibles et un appauvrissement en élément réfractaires qui semblent souligner un caractère très primitif pour les échantillons de Lherz. Ces spectres de teneurs élevées sont donc probablement plus représentatifs d'un manteau supérieur non déprimé que ceux des xénolites.

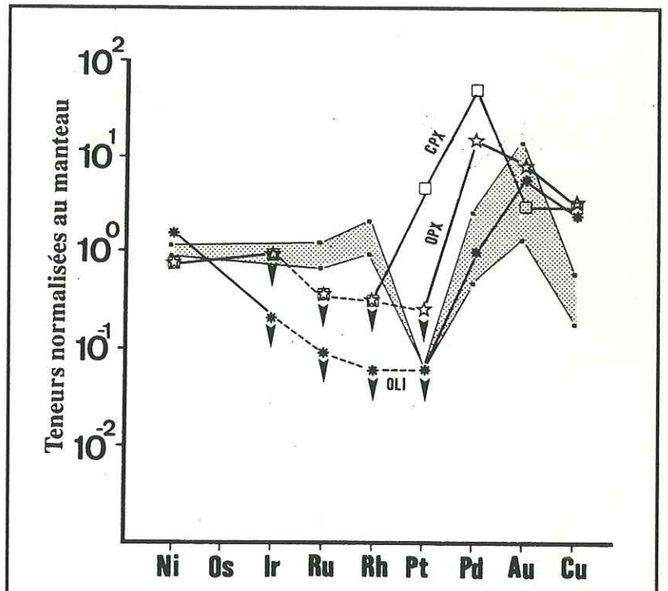



**Fig. II-3** Spectres des teneurs normalisées au manteau (*Barnes 1988*) des phases silicatées de la lherzolite à spinelle **L06**
▼ *Non détecté. La valeur indiquée représente la limite de détection sur cet échantillon.*

Ces dernières remarques soulèvent le problème de l'estimation des taux de fusion qui ne semble pas en accord avec ces observations puisqu'ils sont généralement considérés comme <2% dans les matériaux source des basaltes alcalins.

### 3-2-2) SULFURES ET SPINELLES:

Après avoir mis en évidence le rôle des silicates sur le contrôle de la distribution des PGE dans les péridotites à spinelle de Lherz, nous nous sommes intéressé aux phases intergranulaires: les spinelles et les sulfures. Deux échantillons ont été utilisés: **L42** (lherzolite très altérée à spinelle) et **L06** (lherzolite fraîche à spinelle) (voir Tab. II-1). Les phases intergranulaires ont été séparées par la méthode utilisée précédemment pour les silicates (voir ci dessus).

### *RESULTATS:

Nous avons déterminé les concentrations en Al, Fe, Mg, Mn, Ni et Cr des spinelles par spectrometrie d'absorption atomique en flamme. Les teneurs sont regroupées dans le tableau (Tab. II-3) où elle sont comparées aux valeurs minimales, moyennes et maximales calculées à partir des analyses effectuées par *Conquéré (1978, p.78)* pour 5 échantillons provenant des péridotites à spinelle de Lherz. Nos analyses sont en parfait accord avec ces résultats et montrent la bonne représentativité de notre échantillonnage. Les spinelles ont été déterminés comme des picotites. Leur teneurs en Cr varie de 5 à 7 % (Tab.II-3) .

Les spinelles analysés (Tableau II-4) présentent une remarquable homogénéïté des concentrations en PGE. Les spectres de teneurs normalisés au manteau théorique (Fig. II-4) sont identiques. Ils montrent une très légère pente négative (Pd/Ir=0,45) . Le Ru n'a pas été détecté (<2 ppb dans l'échantillon). Rh et Au sont légèrement enrichis.

Les sulfures montrent également une forte corrélation des concentrations en PGE entre les 2 échantillons. L'écart observé entre les spectres des deux échantillons (Fig. II-4) semble uniquement dû à une dilution des teneurs en P.G.E. dans une matrice altérée beaucoup plus riche en sulfures (*une partie provenant probablement de la serpentinisation*): l'écart des teneurs est inversement proportionnel au volume d'échantillon recueilli au cours de la séparation. Ces spectres montrent en outre des teneurs élevées en Rh (1,1 à 12,8 ppm), Pd (1,3 à 28 ppm) et Au(0,7 à 18 ppm). Ir, Ru et Pt n'ont pas été détectés (< 0,5 ppm).





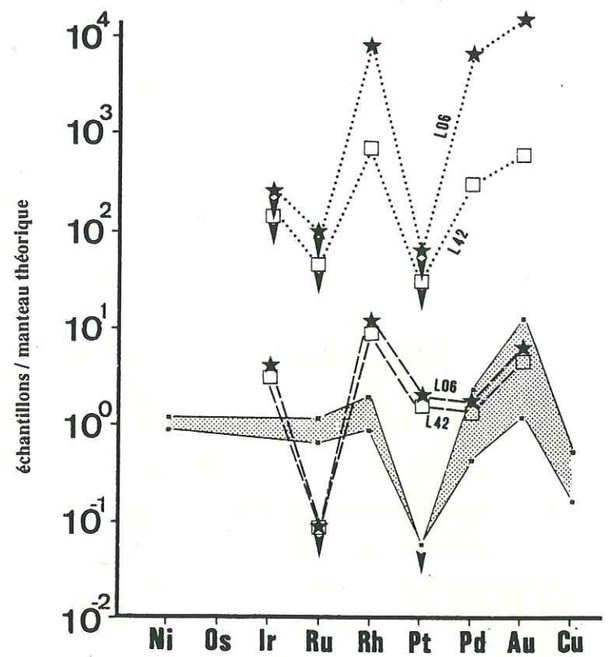



**Fig. II-4**

Spectre des teneurs normalisées au manteau (*Barnes et al., 1988*) des phases non silicatées des lherzolites à spinelle de l'étang de Lherz.
..... *Sulfures*
---- *Spinelles*
En grisé: *champ des lherzolites à spinelle (roches totales).*
▼ *non détecté: la valeur figurée représente la limite de détection de notre appareillage pour l'échantillon considéré. Les limites de détection sont ici élevées pour les sulfures en raison d'un très faible volume d'échantillon recueilli au cours du tri des minéraux.*

### *DISCUSSION

*Keays (1981)* a mis en évidence le rôle des sulfures comme collecteurs de Pt et Pd, dans les xénolites de lherzolite à spinelle, sous forme de minéraux du groupe du platine (PGM). Les analyses de la phase sulfurée des péridotites à spinelle de Lherz vont dans le même sens avec des teneurs en PPGE et Au plus de 1 000 fois supérieures à celles de la roche totale. Ces phases agissent donc comme un véritable collecteur pour les PPGE et Au.

*Amossé et al (1987)* et *Fischer (1988)* ont montré expérimentalement la solubilité de Pt et Ir (et probablement des autres PGE) dans un liquide silicaté soumis à de faibles fugacités en oxygène (de l'ordre de $10^{-7}$atm). Ces expérimentations ont été réalisées en l'absence de phase fluide. *Besson (1975)* a proposé l'existence d'une phase fluide, à Ni, Cu, Fe et S, immiscible au cours de l'évolution de ces lherzolites. Liquide à 1100°C, cette phase donnerait par la suite des assemblages primaires à pentlandite dominante, soit en inclusions dans les silicates (habitus peu répandu à Lherz d'après *Lorand, 1983*) soit piégés en position intergranulaire. Ainsi les forts coefficients de partage pour les PGE entre une phase sulfurée et le liquide silicaté (*Naldrett et Von Gruenewaldt, 1989*) au moment de la saturation en soufre du magma expliquent dès lors la forte assimilation des PGE et de Au

par les sulfures. Ces phénomènes de concentration sont cependant inhibés par la faible proportion de cette phase sulfurée (0,01 à 0,05%) dans l'environnement silicaté. Pour cette raison une quantité importante des PGE résiduels pourra être assimilée par les silicates tardifs.

Sur la base du comportement des terres rares, *Bodinier et al (1989)* ont mis en évidence l'existence d'une fusion partielle, de l'ordre de 5 à 10%, pour ces péridotites à spinelle. Au cours d'une fusion partielle, peu importante, les sulfures intergranulaires sont préférentiellement remobilisés. Si le degré de fusion partielle est suffisament élevé, l'ensemble des sulfures intergranulaires (soit la presque totalité des sulfures puisqu'à Lherz les sulfures inclus dans les silicates sont extrêmement rares) sera mobilisé. Il s'en suivra un appauvrissement en Rh, Pd et Au des lherzolites. De fait, la présence des sulfures intergranulaires et les teneurs élevées en PPGE observées dans ces roches comparativement aux xénolites de lherzolite à spinelle des basaltes intraplaques, semblent démontrer que la fusion partielle, mise en évidence par l'étude du comportement des terres rares, n'a que très partiellement remobilisé ces phases. Dans ce cas, si les coefficients de partage des PGE entre les sulfures et le liquide silicaté sont élevés, il doit exister un phénomène de concentration des PGE dans les phases sulfurées «réfractaires». Ce phénomène sera d'autant plus net que le volume de liquide silicaté est faible et qu'il n'inhibera pas, ou peu, le contrôle par les coefficients de partage.

Une saturation des sulfures en PGE pourra avoir comme conséquence une exsolution des PGE sous la forme de minéraux du groupe du platine dans les sulfures *(Stockman 1982)*. Le fait que les sulfures des péridotites à spinelle de Lherz soient dépourvus de Pt, Ru et Ir impose une concentration de ces trois éléments dans une ou plusieurs phases particulières avant l'individualisation de la phase sulfurée primaire. En effet, si les IPGE étaient présents dans les phases sulfurées, leur caractère très réfractaire devraient conduire à une concentration de ces éléments (voire même à l'exsolution de minéraux du groupe du platine mettant en jeu ces éléments) dans les sulfures «résiduels» des faciès ayant subi une fusion partielle de faible intensité. Cette ségrégation des IPGE dans des phases indépendantes des sulfures est donc un phénomène précoce, vraisemblablement situé avant (ou au début de) l'individualisation des lherzolites à spinelle dans le manteau supérieur.

L'étude des spinelles n'a pas montré de phénomènes de concentration très importants pour les PGE (Tab. II-4). Ils ont donc un faible pouvoir collecteur. Dans la roche la plus serpentinisée (**L42**) le spinelle offre une fracturation plus marquée. Cependant, la forte similitude des deux spectres montre que la serpentinisation n'affecte pas la distribution des PGE dans les spinelles. Les caractères géochimiques transmis par ces spectres sont donc, eux aussi, des caractères primaires liés à la pétrogenèse des lherzolites à spinelle. Les PPGE





sont tous présents dans les spinelles et l'anomalie négative en Pt n'existe pas. Le spectre de teneurs normalisées au manteau est un spectre plat, uniquement marqué par un fort appauvrissement en Ru. L'interprétation des spectres de teneurs en PGE des spinelles est cependant rendue difficile par leur double origine. En effet, une faible part des spinelles observés dans les lherzolites massives sont des phases primaires. La majeure partie des spinelles résulte d'une exsolution à partir des pyroxènes par rééquilibrage subsolidus *(Conquéré 1978)*. Les caractères de ces spinelles, en ce qui concerne la distribution des PGE, sont donc probablement hérités des silicates hôtes et sont plus représentatifs des phénomènes d'exsolution et de rééquilibrages subsolidus que de l'histoire pétrogénétique des lherzolites. Ils auraient donc drainé, lors de l'exsolution, une partie des PGE présents dans les pyroxènes.

## 3-3) CONCLUSION DE L'ETUDE DES LHERZOLITES:

**«sur l'appauvrissement en Pt des péridotites à spinelle de l'étang de Lherz:»**

Les lherzolites à spinelle de l'étang de Lherz sont représentatives d'un manteau supérieur sous continental primitif. L'étude du comportement des terres rares *(Bodinier et al 1989)* a montré qu'une fusion partielle de faible intensité (5 à 10%) a affecté ces lherzolites. Cependant, ce phénomène n'a pas oblitéré la distribution globale des PGE dans ces roches. En fait, la comparaison de ces échantillons avec les analyses de xénolites remontés par les basaltes alcalins semble militer en faveur d'un taux de fusion partielle nettement plus faible.

Les lherzolites à spinelle du massif ultrabasique de Lherz sont caractérisées par un spectre de teneurs en PGE normalisées au manteau *(Barnes 1988)* relativement plat (Pd/Ru # 1,3), marqué par un fort appauvrissement en Pt. Nous avons vu que ni les faciès filoniens ni les faciès éruptifs connus dans la Zone Nord Pyrénéenne ne peuvent prendre en compte l'anomalie négative en Pt des lherzolites à spinelle puisque aucune relation avec les péridotites n'a pu être mise en évidence par la géochimie (*Vétil et al 1988, Le Fur-Bloquet 1988, Bodinier 1987*). Une extraction tardive du Pt au cours de la serpentinisation est peu probable en raison de l'absence de corrélation entre les teneurs en PGE et le degré d'altération des échantillons. De plus, les sulfures sont des phases très sensibles à ces phénomènes et l'étude a montré que la serpentinisation ne provoquait qu'une dilution des teneurs en PGE (§ 3-2-2), sans doute par l'apparition de phases sulfurées secondaires exemtes de PGE (Fig. II-4). Il est donc nécessaire d'envisager une ségrégation et une extraction précoce du Pt dans un manteau supérieur chondritique au moment de l'individualisation des lherzolites à spinelle, par des mécanismes très sélectifs.

L'étude de la distribution des PGE dans les phases constitutives des lherzolites à spinelle a permis de confirmer le rôle de collecteur des sulfures pour les PPGE. Les spinelles ont un rôle beaucoup plus limité et montrent des teneurs en PPGE inférieures à celles des pyroxènes. Ces teneurs sont sans doute plus représentatives des phénomènes de rééquilibrage subsolidus que de la cristallogenèse antérieure des lherzolites puisque les spinelles ont, selon *Conquéré (1978)*, une origine principalement secondaire, par exsolution à partir des pyroxènes primaires riches en Al. Bien que les clinopyroxènes et les spinelles montrent des teneurs en Pt détectables, compte tenu de l'abondance estimée de ces deux phases (du fait de variations modales importantes), les teneurs en Pt restent inférieures aux limites de détection dans la roche totale. La distribution des PPGE dans les phases silicatées peut être directement reliée à la cristallogénèse des péridotites; les clinopyroxènes, qui sont les phases les plus tardives, absorbent les éléments résiduels les plus incompatibles (Pt et Pd). Les silicates qui cristallisent le plus tardivement montrent les plus fortes teneurs en PPGE, sans doute du fait de l'absence d'une phase sulfurée suffisamment abondante pour être capable de les collecter.

Si l'ensemble des phases constitutives peut prendre en compte la distribution des PPGE, il est à noter que les IPGE, et principalement le Ru, n'y ont jamais été détectés. La présence de cet élément, avec des teneurs constantes dans l'ensemble des échantillons de lherzolite à spinelle de notre étude, impose de le localiser en position intergranulaire, probablement au contact des grains, sans doute sous la forme d'alliages Os-Ir-Ru ou sous la forme de sulfures de haute température (laurite).

De nombreuses experimentations analytiques ont montré le rôle des sulfures comme collecteurs de PGE. Les capacité de ces phases à dissoudre les PGE ont été étudiées expérimentalement par de *Distler (1977), Malevskiy (1977), Makoviky (1986)*.... Elles sont résumées dans le tableau (Tab.II-5). Les forts coefficients de partage qui en découlent indiquent que 0,01% de sulfures seulement sont théoriquement nécessaires pour prendre en compte les teneurs en PGE des roches mantellaires (*Stokman 1982*) alors qu'a Lherz ces teneurs atteignent 0,05% dans les lherzolites à spinelle. Ces concentrations élevées seraient suffisantes pour empêcher la formation, dans le manteau, d'alliage Pt-Fe et Os-Ir-Ru. Cependant, *Jones et Drake (1981)* ont montré que pour Ir les coefficients de partage, entre le fer métallique et le liquide sulfuré, sont très supérieurs à 1. *Kinloch (1982)* a mis en évidence, pour Pt, un comportement sidérophile nettement supérieur à celui de tout les autres PGE. Il y a donc un enrichissement de Ir (et sans doute de Os et Ru) et de Pt sous forme d'alliages, soit de PGE (osmiridium, rhuteniridosmine...) soit avec des métaux de base (alliages Pt-Fe), plutôt que dans les sulfures. Les alliages Pt-Fe,





| REFERENCE | SULFURES | Os % | Ir % | Ru % | Rh% | Pt % | Pd % | Au % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Distler 1977 | Pentlandite T>700°C | — | — | > 10 | 1,1 | — | 0,16 | — |
| Malevskiy 1977 | Pyrrhotite riche en S | 0,5 | 8,7 | 2,1 | 9,8 | — | 2,2 | — |
| Skiner 1976 | Sulfures à 1000°C | — | — | — | — | >1 | — | — |
| Makoviky 1986 *Système Fe-Pt-S* | Pyrrhotite riche en S 900°C | — | — | 0,1 à 0,36 | 10 à 44 | 2,2 | 1,5 à 11 | — |
| | Pyrrhotite riche en S 500°C | — | — | n.d. | >6,7 | n.d. | 0,4 à 0,5 | — |
| | Pyrite 500°C | — | — | — | n.d. | n.d. | < 0,01 | — |
| Makoviky 1986 *Système Fe-Ni-Pt-S* | Pentlandite 500°C | — | — | 13 | 12,4 | n.d.[1] | 12,5 | — |
| | Pyrrhotite riche en Ni 500°C | — | — | < 1 | 0,6 | n.d. | 0,3 à 0,5 | — |
| Makoviky 1986 *Système Fe-Cu-Pt-S* | Chalcopyrite 500°C | — | — | n.d.[2] | — | n.d.[3] | n.d.[4] | — |

**Tab. II-5** Solubilité expérimentale des PGE dans les sulfures de métaux de base.
**n.d.** *Non détecté*
— *Non expérimenté*
(1) *Présence d'alliages Pt-Fe;* (2) *Présence de $RuS_2$ et d'une pyrrhotite riche en Cu avec 1,3%(poids) de Ru;* (3) *Présence d'un liquide sulfuré avec 15 à 16%(poids) de Pt (+ PtS s'il existe un excès de Pt);* (4) *Présence de PdS*

non seulement connu dans les tectonites péridotitiques serpentinisées, où leur origine primaire peut être mise en doute *(Fischer 1988...)* sont connus dans les nodules lherzolitiques des kimberlites qui possèdent des origines plus profondes (300 km et plus) que les nodules de lherzolites à spinelle (*Haggerty 1975* ). *Amossé et al (à paraitre)* et *Fischer (1988)* ont montré expérimentalement, en l'absence de phase sulfurée, la possibilité de former des alliages Pt-Fe dans un liquide silicaté à des fugacités en oxygène de l'ordre de $10^{-6}$ bars. Les fugacités en soufre et en oxygène de ces lherzolites ont été estimées, respectivement, de $10^{-3}$ et $10^{-6}$ atm et de $10^{-10,4}$ à $10^{-13,4}$ atm (*Besson 1975*) pour une température de 1100°C. Cette température correspond aproximativement à la fermeture des sytèmes minéraux. Les rares sulfures, supposés représentés par le système Cu-Ni-Fe-S, sont à l'état liquide et seront piégés, soit en inclusion dans les silicates, soit en position intergranulaire.

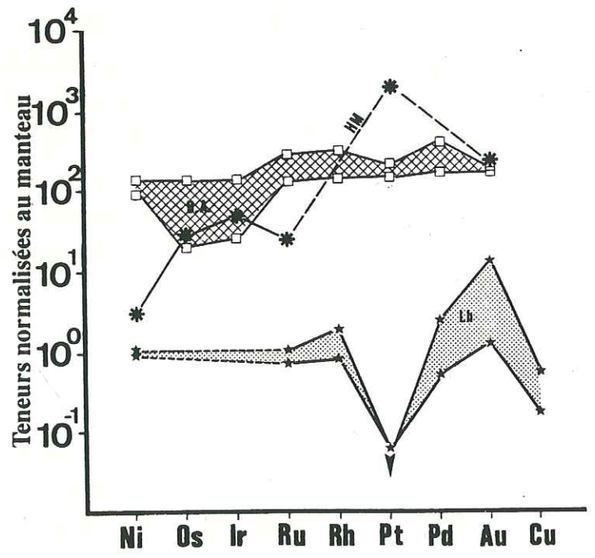
L'étude expérimentale d'un magma silicaté, en l'absence de phases fluides, a montré le contrôle important exercé par les fugacités en soufre et en oxygène sur la solubilité de Pt (*Amossé et al, 1987; Fischer, 1988*). Les plus basses fugacités en oxygène étudiées ($10^{-7}$ atm) ont conduit à une très forte solubilité du Pt dans le bain silicaté. Le diagramme logarithmique de la fugacité en oxygène en fonction des teneurs en Pt observées dans le liquide silicaté à 1400°C ( *in Fischer 1988 p. 65*) montre une bonne linéarité qui permet d'extrapoler des solubilités de Pt très élevées pour les fugacités en oxygène relevées

pendant la cristallogenèse des lherzolites étudiées. L'étude des verres analysés a montré, de plus, que cette forte solubilité résidait dans la formation d'alliages Pt-Fe. Cette droite, de pente 1/2, pourrait caractériser la réduction de FeO en fer métal, suivie par la formation d'alliages Pt-Fe. Les faibles fugacités en soufre $10^{-3}$ à $10^{-6}$ atm ne permettent pas l'apparition de sulfure de Pt. Ainsi, l'anomalie négative en Pt des lherzolites à spinelle de l'étang de Lherz peut s'expliquer par l'existence de conditions réductrices qui auraient provoqué la précipitation et la ségrégation précoce du Pt sous la forme d'alliage Pt-Fe.
Cette hypothèse est également soutenue par la très faible solubilité du Pt dans les sulfures (Tab.II-5) vis à vis des autres PGE. Elle se traduit expérimentalement par une fréquente apparition soit d'alliages Pt-Fe, soit de coopérite (*Makoviky 1986*) en fonction des activités en soufre du milieu.

Récemment, dans le complexe ultramafique de Bon Accord (Afrique du sud) *Trédoux et al (1989)* ont mis en évidence un corps ultramafique riche en Ni présentant un spectre chondritique de teneurs en PGE légèrement déprimé en Pt, proche de celui des péridotites à spinelle de Lherz mais avec des teneurs en Ni et PGE beaucoup plus élevées. Nous ne disposons malheureusement pas des analyses en Os et Ir pour Lherz. Ces péridotites riches en Ni sont associées à un corps ultramafique très riche en fer, de faible volume, qui présente un spectre de teneurs en PGE complémentaire avec une forte anomalie positive en Pt (Fig. II-5) Il serait représentatif, selon les auteurs, des parties les plus profondes du manteau supérieur et serait dû à une ségrégation incomplète du noyau, riche en Ni et Fe.

**Fig. II-5**

Comparaison entre le champ des spectres de teneurs en PGE des lherzolites à spinelle de l'étang de Lherz (Lh), le champ des spectres de teneurs en PGE de la péridotite nickélifère de Bon Accord (B.A.) et le spectre du corps ultramafique riche en fer (HM) qui lui est associé *(Trédoux et al. 1989).*
*Normalisation au manteau (Barnes 1988). Le spectre du corps riche en fer apparaît comme complémentaire de ceux des lherzolites à spinelle (voir texte).*








Il aurait été entraîné mécaniquement vers les parties les plus superficielles du manteau supérieur avant d'être incorporé à la base d'une formation ophiolitique, aujourd'hui en position obductée. Ces observations confirment ainsi l'hypothèse de l'existence de ce type de matériaux dans les parties les plus profondes du manteau supérieur. Ils peuvent représenter un piège très sélectif pour le Pt qui peut s'y concentrer sous forme d'alliages Pt-Fe.
Si nous considérons les teneurs en PGE comme acquises au cours des phénomènes à l'origine de l'individualisation des lherzolites à spinelle dans le manteau supérieur, alors, sur la base de l'homogénéïté pétrographique (*Conquéré 1978)* et géochimique (*Jagoutz et al 1979*) de ces faciès, il est envisageable d'étendre leurs caractéristiques aux lherzolites à spinelle du manteau supérieur sous-continental pyrénéen et même, peut être, à l'ensemble des lherzolites à spinelle du manteau supérieur sous-continental. Cette hypothèse a déjà été confirmée par l'analyse de plusieurs échantillons de péridotites tectoniques à spinelle du Massif Central et d'un échantillon d'enclave lherzolitique à spinelle en provenance du massif du Lubéron (*W. Fischer, comm. orale*). Cependant, des analyses concernant les teneurs en Pt de lherzolites à spinelle d'autre provenance sont indispensables dans le but de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

## 4) LES FACIES FILONIENS

### 4-1) LES HARZBURGITES

Les harzburgites sont représentées, dans le massif de Lherz, par d'épais «filons» sub-parallèles, concordant avec la foliation et le litage de la lherzolite encaissante. Ils affleurent principalement dans le centre et la moitié EST du gisement (Fig. II-6).

#### 4-1-1) DESCRIPTION DES ECHANTILLONS

Deux échantillons de harzburgite ont été prélevés au sud de l'étang (Fig. II-6). Ils présentent une texture protogranulaire en voie d'oblitération par des produits d'altération tardive. Les grands clastes de pyroxène et d'olivine sont recoupés par un maillage serré et régulier de fissures ouvertes, occupées par des minéraux secondaires. La matrice est localement abondante.

L'olivine est le constituant majeur de la roche. La taille des cristaux, très fracturés, peut dépasser 2 mm. Les orthopyroxènes (enstatite), abondants, présentent différents faciès. Ce sont, pour une part, des phénoclastes xénomorphes plurimillimétriques, fracturés, qui possèdent de nombreuses exsolutions de spinelle et de clinopyroxènes. Ils montrent généralement des signes de déformation avec des extinctions roulantes.

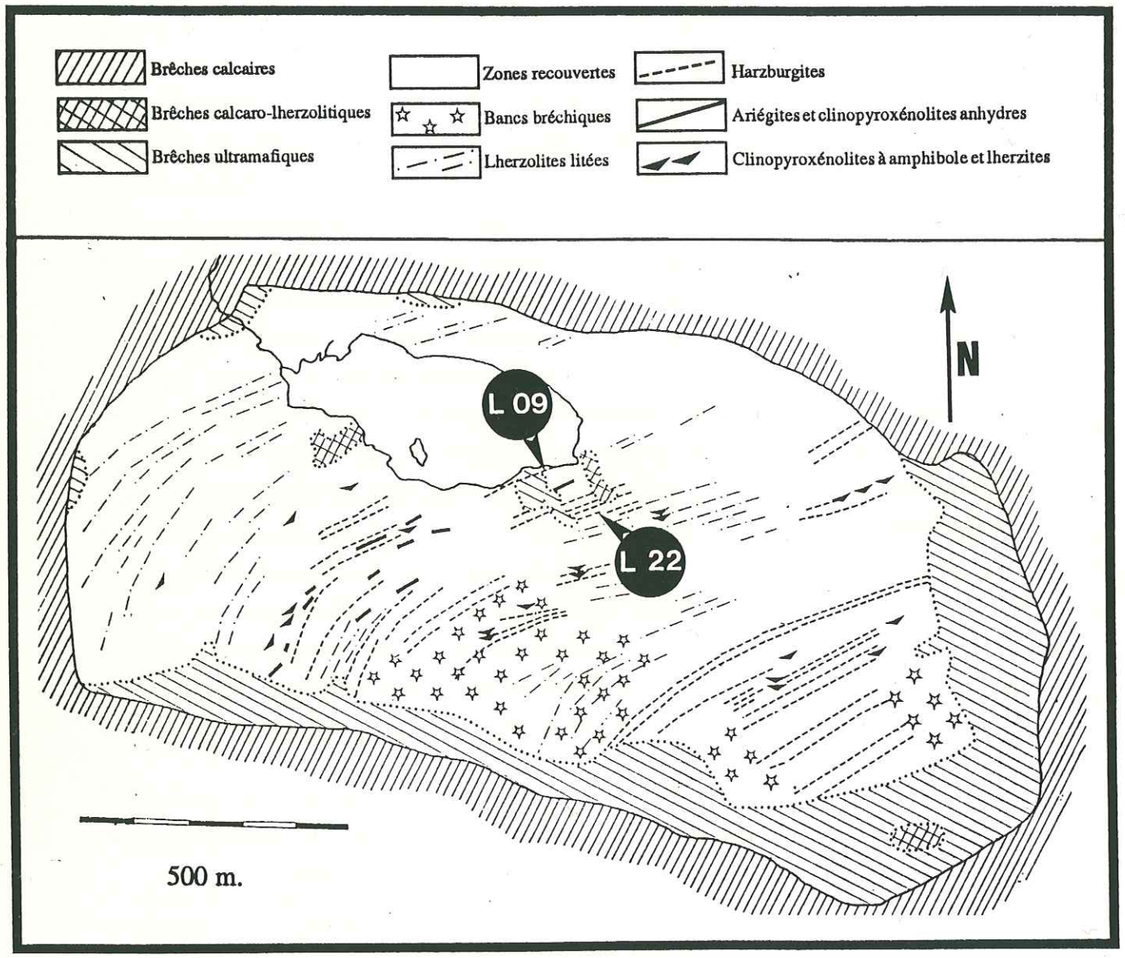



**Fig. II-6** Carte simplifiée du massif ultrabasique de Lherz (Ariège, France) *(d'après Monchoux 1970 et Conquéré 1978).*
*Localisation des échantillons de harzburgite prélevés sur le gisement*

Les clivages sont peu nets. D'autre part, les orthopyroxènes existent en petits cristaux xénomorphes inframillimétriques, regroupés en agrégats. Ils ne présentent alors pas d'exsolution et les clivages sont nets. Enfin, on rencontre les orthopyroxènes en très petits cristaux, de l'ordre du 1/10ème de millimètre, dans la matrice. Les clinopyroxènes (diopside chromifère) sont extrêmement rares. Les spinelles sont intersticiels et craquelés mais l'envahissement des fissures par des minéraux secondaires est très limité. Leur teinte brun-rouge à opaque en fait des picotites probablement plus riches en chrome que dans les





lherzolites. Les quantités de spinelle sont beaucoup plus importantes dans **L09** (environ 10%) que dans **L22** (<1%). Ces dernières phases constituent les seuls minéraux opaques des harzburgites. Elles sont, en effet, dépourvues de sulfures (*Lorand,1983* et ce travail). Le grenat n'a jamais été observé.

Ces harzburgites sont donc des roches pétrographiquement très proches des lherzolites à spinelle. Elles n'en diffèrent que par l'absence (ou la rareté) des clinopyroxènes, par l'évolution des spinelles qui prennent ici une teinte rougeâtre à opaque et par l'absence des sulfures.

### 4-1-2) RESULTATS

Les analyses chimiques de ces deux échantillons (Tab. II-6) confirment l'altération décrite précédemment dans ces roches avec des pertes au feu de 2,17 et 5,36% respectivement pour **L22** et **L09**. Les teneurs en Al, Fe, Mg et P sont identiques pour les deux échantillons. Cu n'a pas été détecté.

Si l'on compare les analyses chimiques de ces deux échantillons aux teneurs moyennes observées dans les 7 échantillons de lherzolite à spinelle étudiés précédemment (Tab.II-1 et II-6) on observe une perte en éléments magmaphiles (Si, Al, Ca, Ti, Cu et S) et un enrichissement en éléments réfractaires (Mg, Ni et Cr) dans ces harzburgites. Nous avons montré la forte similitude qui existe entre les lherzolites à spinelle de l'étang de Lherz et les xénolites «primitifs» (ou non- appauvris en éléments magmaphiles à la suite d'une fusion partielle) analysés par *Jagoutz et al (1979)*. Ces valeurs sont reportées dans le tableau (Tab.II-6) avec les valeurs moyennes déterminées par *Morgan (1986)* sur des xénolites réfractaires de lherzolite à spinelle ayant subi un appauvrissement par des fusions partielles de degrés variables (faiblement, modérément ou fortement déprimés). Les harzburgites de cette étude se placent tout à fait dans la même évolution mais semblent cependant montrer un degré d'évolution, par fusion partielle d'une lherzolite primitive, plus élevé que ceux mis en évidence par *Morgan (1986)*.

Les PGE et Au montrent des concentrations très supérieures dans la roche la plus déprimée en éléments magmaphiles: **L09** (Tab.II-6). Ces teneurs, comparées aux teneurs moyennes des 7 échantillons de lherzolite à spinelle, se situent de part et d'autre du champ des lherzolites avec **L09** qui est enrichie et **L22** qui est appauvrie. Les teneurs moyennes observées dans les xénolites réfractaires de lherzolite à spinelle (Tab.II-7, *valeurs in Morgan 1986*) montrent, avec un taux de fusion partielle croissant, un appauvrissement sensible en Pd et Au. Ir semble avoir un comportement plus aléatoire, souligné par les plus

| | Analyses réalisées au cours de cette étude | | | Xénolites "primitifs" Jagoutz et al 1979 | Xénolites "déprimés" de lherzolite à spinelle Morgan 1986 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Lherzolites (Etang de Lherz) | Harzburgites | | | Xénolites faiblement déprimés | Xénolites modérément déprimés | Xénolites fortement déprimés |
| | | à spinelle | fine | | | | |
| Eléments | Moyenne (7 ech.) | L 09 | L 22 | Moyenne (6 éch.) | Moyenne (9 éch.) | Moyenne (43éch.) | Moyenne (2 éch.) |
| Si* | 19,84 | 17,61 | 18,78 | 21,14 | 20,98 | 20,93 | 20,26 |
| Al* | 2,55 | 0,55 | 0,40 | 2,10 | 1,75 | 1,28 | 0,77 |
| Fe* | 6,23 | 7,12 | 6,95 | 6,08 | n.a. | n.a. | n.a. |
| Mg* | 21,50 | 27,02 | 26,53 | 23,08 | 23,80 | 25,05 | 26,58 |
| Ca* | 3,28 | 0,47 | n.d. | 2,50 | 2,12 | 1,49 | 0,91 |
| Na* | — | n.d. | n.d. | 0,24 | n.a. | n.a. | n.a. |
| K* | — | n.d. | 0,025 | <0,01 | n.a. | n.a. | n.a. |
| Ti* | 0,09 | 0,012 | 0,078 | 0,08 | n.a. | n.a. | n.a. |
| Mn* | 0,115 | 0,116 | 0,116 | 0,10 | n.a. | n.a. | n.a. |
| P* | 0,066 | 0,074 | 0.065 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| P.F.* | 3,11 | 5,36 | 3.88 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| Ni** | 1928 | 2437 | 2282 | 2108 | n.a. | n.a. | n.a. |
| Cu** | 10 | n.d. | n.d. | 12 | n.a. | n.a. | n.a. |
| Cr** | 724 | 1399 | 742 | 3140 | n.a. | n.a. | n.a. |
| S** | 602 | 295 | 318 | n.a. | 135*** | 58 | 53 |
| Co** | 67 | 79 | 75 | 105 | n.a. | n.a. | n.a. |

**Tab. II-5** Composition chimique (majeurs et traces) des harzburgites

***Caractères gras:***

*Colonnes de droite: analyse des éléments majeurs et traces des harzburgites de l'étang de Lherz*

*Colonne de gauche: teneurs moyennes des 7 échantillons de lherzolite à spinelle prélevés sur le même site (détail des 7 analyses Tab. II-1).*

***Caractères normaux:***

*Colonne de gauche: moyenne des six échantillons de xénolites primitifs de lherzolite à spinelle (données in Jagoutz et al. 1979).*

*Colonnes de droite: moyennes des analyses chimiques de xénolites de lherzolite à spinelle ayant subi un appauvrissement par fusion partielle de différents degrés (données in Morgan 1986).*

** en %; ** en ppm; *** 8 échantillons*

fortes variations de teneurs dans 2 des 3 groupes de xénolites définis par *Morgan (1986)*: ± 50% et ± 53%. *Stokman (1982)* a également observé un appauvrissement en Pt et Pd dans les harzburgites par rapport aux lherzolites associées dans le massif ultrabasique de Ronda (Espagne).





| | Analyses réalisées au cours de cette étude | | | Xénolites de lherzolite à spinelle (Morgan 1986) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Lherzolites (Etang de Lherz) | Harzburgites | | Peu déprimés | Modérément déprimés | fortement déprimés |
| | | a spinelle | fine | | | |
| Eléments | Moyenne (7 éch.) | L 09 | L 22 | Moyenne (8 éch.) | Moyenne (3 éch.) | Moyenne (2 éch.) |
| Ir | — | n.a. | n.a. | 3,4 | 4,2 | 2,8 |
| Ru | 5,2 | 12,5 | 2 | n.a. | n.a. | n.a. |
| Rh | 1,8 | 3,5 | 0,9 | n.a. | n.a. | n.a. |
| Pt | — | 6,0 | <0,5 | n.a. | n.a. | n.a. |
| Pd | 5,1 | 7 | 0,7 | 5,5 | 4,3 | 2,4 |
| Au | 5,6 | 4,1 | 1,3 | 0,47 | 0,38 | 0,09 |

**Tab. II-7** Distribution des PGE dans les harzburgites. *Données en ppb.*

***Caractères gras:***

*Colonnes de droite:*

*distribution des PGE dans les harzburgites de l'étang de Lherz.*

*Colonne de gauche:*

*Distribution moyenne des PGE dans les 7 échantillons de lherzolite à spinelle (cf. Tab. II-2).*

***Caractères normaux:***

*Distribution des PGE dans les xénolites de lherzolite à spinelle remontés par les basaltes intraplaques et déprimés à la suite de fusions partielles de degrès variables (Morgan 1986).*

n.d. *non déterminé*; n.a. *non analysé*

Les spectres de teneurs normalisées au manteau (*Barnes 1988*) des harzburgites de Lherz (Fig. II-7) sont très proches des spectres des lherzolites. Ils sont relativement plats avec une faible pente négative: Pd/Ru = 0,7 et 0,4 respectivement pour **L09** et **L22**.

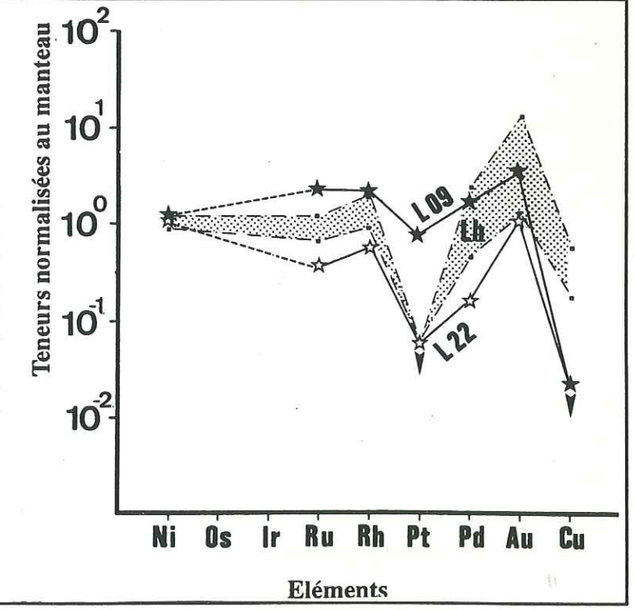



**Fig. II-8**

Spectres de teneurs en PGE normalisées au manteau (*Barnes 1988*) des harzburgites de l'étang de Lherz (Ariège, France). La zone en pointillés (Lh) représente le champ des 7 échantillons de lherzolites à spinelle analysés précédemment.

▼ Non détecté. La valeur figurée correspond à la limite de détection sur cet échantillon.

Quelque soit l'ordre de grandeur des teneurs en PGE de ces roches, les deux échantillons montrent clairement une anomalie négative en Pt voisine de celle observée dans les lherzolites. Si, du Ni au Pt, les deux spectres sont sensiblement parallèles au champ des lherzolites, ils ont par contre tendance à montrer une convergence vers des teneurs relatives plus faiblespour Pd, Au et surtout Cu qui n'a pas été détecté dans ces échantillons (< 1 ppm): le spectre de **L09,** qui possède de fortes teneurs en Ru et Rh, se situe dans le champs (*et même au dessous pour Cu*) des lherzolites pour Pd, Au et Cu; celui de **L22** est localisé sous le champ des lherzolites.

## DISCUSSION

Les spectres de teneurs en PGE des harzburgites interstratifiées montrent une ressemblance marquée avec les spectres des lherzolites (Fig. II-8). Cependant, les concentrations en PGE des harzburgites sont sensiblement moins élevées en Pd, Au (Pd/Ru= 0,7 et 0,4) et surtout Cu. Ces trois éléments étant considérés comme magmaphiles (*Barnes et al., 1985; Stokman, 1982...*), il est alors possible d'envisager leur appauvrissement par fusion partielle d'un matériau primitif, géochimiquement très voisin de la lherzolite encaissante. Dans cette hypothèse, Ru est localisé en position intergranulaire (voir les observations sur les lherzolites) sous la forme de sulfures de haute température ou, plus probablement, d'alliages Os-Ir-Ru. Ru aura par conséquent un comportement réfractaire et aura tendance à être concentré dans le resta pendant la fusion partielle. Rh et Pt possèdent un comportement intermédiaire entre les éléments réfractaires et les éléments magmaphiles. Il est possible que la fusion partielle subie par les harzburgites ait eu pour effet de concentrer ces éléments dans les minéraux réfractaires. Les teneurs en Pt décelées dans la roche la plus déprimée en éléments incompatibles pourraient dès lors être dues à la concentration de cet élément dans les phases porteuses réfractaires, principalement les spinelles, dans la harzburgite résiduelle au cours des phénomènes de fusion partielle. Le rôle des spinelles est souligné par leur abondance et la forte teneur en Cr de l'échantillon **L09** dans lequel Pt a été détecté (**L09**).

L'hypothèse d'une origine des harzburgites par fusion partielle de la lherzolite encaissante est également soulignée par des teneurs sensiblement plus faibles en éléments incompatibles dans les harzburgites que dans les lherzolites, ainsi que par l'absence des sulfures intersticiels (*Lorand 1983* et ce travail). Ces phases sont très sensibles aux phénomènes de fusion partielle et, par conséquent, facilement remobilisables. De plus, les spectres de teneurs en PGE des harzburgites et des lherzolites ne montrent pas une limite nette entre ces deux types de roche. Ils montrent, par contre, une évolution depuis les lherzolites à spinelle jusqu'aux harzburgites, soulignée par une diminution progressive des





rapports Pd/Ru. L'appauvrissement en éléments magmaphiles est également souligné dans ces harzburgites par l'absence de Cu.

L'existence d'une individualisation des harzburgites à partir des lherzolites a été également proposée par *Bodinier et al. (1989)* sur la base du comportement des terres rares. Il envisage une fusion partielle de 15 à 25% de la lhezolite encaissante pour former ces harzburgites (contre 5 à 10% pour l'encaissant). *Bédart (1989)* a montré qu'il peut exister, dans le manteau, des perméabilités anisotropes qui provoquent des circulations préférentielles pour les fluides dans des veines, dykes... etc. Le passage de ces fluides peut provoquer une augmentation locale de la température et engendrer une fusion partielle plus importante. La vitesse élevée des circulations dans ces veines empêcherait un rééquilibrage entre le liquide en cours d'expulsion et la partie réfractaire. L'inhomogénéïté de ces circulations, et des fusions partielles qui peuvent en résulter, seraient à l'origine des nombreux faciès intermédiaires entre les lherzolites s. str. et les harzburgites s. str. dans le complexe ultramafique de Lherz.

## CONCLUSIONS

Les observations pétrologiques et géochimiques (majeurs, traces, terres rares et PGE) effectuées sur les harzburgites sont en faveur d'un cogénétisme entre ces faciès et la lherzolite à spinelle encaissante. Les harzburgites résulteraient d'une fusion partielle plus importante (15 à 25%), réalisée à la faveur de circulations anisotropes de fluides, de la lherzolite encaissante. Vis a vis des spectres de PGE cette fusion partielle provoque une augmentation de la pente négative liée à une concentration des éléments réfractaires (Ni et Ru) et modérément réfractaires (Rh et Pt) et à une extraction des éléments magmaphiles (Pd, Au et Cu). En ce qui concerne les PGE le liquide expulsé à la suite de la fusion partielle aura donc une signature très différente de la roche initiale, marquée probablement par une forte pente positive, un appauvrissement en IPGE et de fortes teneurs en PPGE.

Ces conclusions soulèvent donc une remarque très importante au niveau des conséquences de la fusion partielle d'un manteau supérieur «primitif». En effet, il est évident qu'une fusion partielle de 25% ne remobilise pas les PGE avec des rapports de teneurs chondritiques. Elle provoque par contre un fractionnement des PGE en enrichissant le liquide exprimé en Pt, Pd et Au. Le résidu réfractaire est enrichi en Ru, Rh.

## 4-2) LES PYROXENOLITES ANHYDRES

Les pyroxénolites anhydres sont représentées, à Lherz, par des filons centimétriques à pluridécimétriques,intrusifs dans la lherzolite à spinelle. Ils sont concordants avec la foliation et le litage. Le contact avec l'encaissant peut être net ou diffus. Dans ce dernier cas, les filons présentent des épontes de webstérite à olivine. Lorsqu'ils montrent une puissance suffisamment développée, Ces filons de pyroxénolite anhydre sont zonés symétriquement (*Conquéré, 1978*). L'orthopyroxène et le spinelle, abondants aux épontes, laissent de façon tranchée la place aux clinopyroxènes et aux grenats vers le coeur des filons. Cependant, ces zonations ne sont pas obligatoirement complètes et le massif de Lherz montre de nombreuses associations intermédiaires.

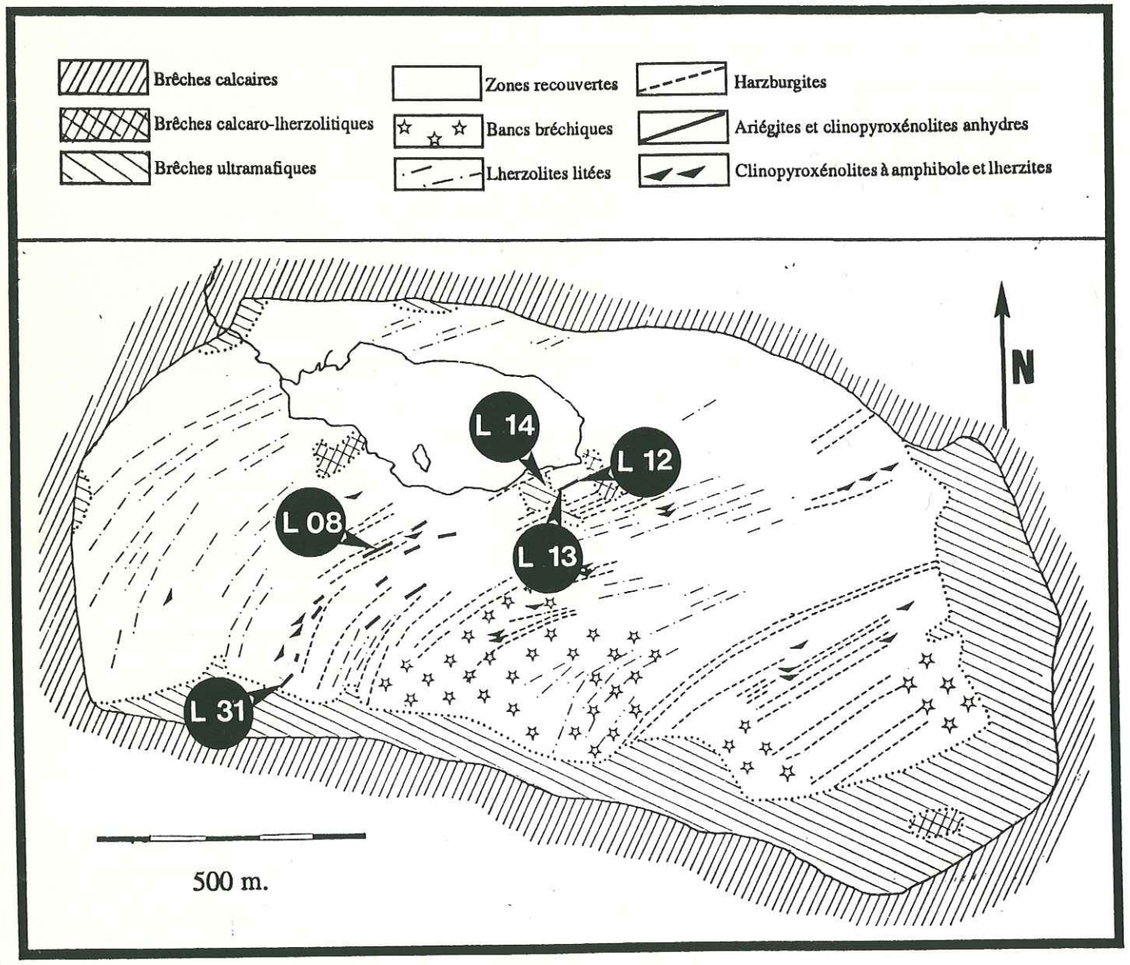



**Fig. II-8** *Carte simplifiée du complexe ultrabasique de Lherz (Ariège, France) (d'après Monchoux 1970 et Conquéré 1978). Localisation des échantillons de pyroxénolites anhydres.*





### 4-2-1) DESCRIPTION DES ECHANTILLONS:

Les filons de pyroxénolite anhydre affleurent principalement dans la partie centrale-sud du massif de Lherz (Fig. II-8). Cinq échantillons ont été prélevés dans le but de mettre en évidence le comportement des PGE dans ces horizons. La pétrographie de ces faciès a été largement décrite (*Conquéré, 1978; Kornprobst et al., 1987...*) aussi nous nous limiterons ici à n'en rappeler que les grandes lignes. Les caractères pétrographiques particuliers à nos 5 échantillons sont résumés dans un tableau synthétique (Tab.II- 8).

Selon *Conquéré (1978),* ces filons sont le produit d'une rééquilibration subsolidus d'un ségrégat primaire à bronzite alumineuse et augite riche en aluminium et magnésium, parfois accompagnées de spinelle ou de grenat primaire. Ces phases initiales résultent de la cristallisation d'un liquide ayant déjà fractionné l'olivine au liquidus. Les spinelles «primaires» s'observent parfois en inclusions automorphes dans les pyroxènes (éch. **L14**). Les grenats primaires se présentent sous la forme de grands cristaux arrondis plurimillimétriques, disposés en chapelet entre les pyroxènes (éch. **L31**). Les rééquilibrages subsolidus de ces pyroxènes primaires seraient à l'origine des grenats et spinelles secondaires, d'exsolution. L'amphibole, toujours selon *Conquéré (1978)*, est une phase tardive qui est apparue après les rééquilibrages et recristallisations des pyroxènes primaires.

Les minéraux opaques ont été particulièrement étudiés par *Lorand (1983)* et, comme pour la pétrographie de ces filons, nous nous limiterons aux grandes lignes de ses nombreuses observations, statistiquement plus représentatives du fait de la rareté de ces phases. Les minéraux opaques des pyroxénolites sont principalement représentés par les sulfures. Ils sont accompagnés de magnétite secondaire et parfois d'ilménite. Cette dernière est liée, d'une part, à la présence d'amphibole, et, d'autre part, à la déstabilisation du rutile contenu dans la kélyphite qui borde les grenats altérés.

Dans les webstérites à spinelle (du type de l'échantillon **L14**) le volume des sulfures (0,05 à 0,15%) est très supérieur à celui des des lherzolites (0,01 à 0,05%). La paragenèse sulfurée est par contre identique avec 4 phases primaires: pentlandite, pyrite, chalcopyrite et pyrrhotite. Cependant ces deux derniers sulfures sont relativement plus abondants que dans la lherzolite. D'après *Lorand (1983)*, ces variations de proportions semblent suivre les rapports MgO/FeO de la roche totale: une baisse de ce rapport impliquerait un appauvrissement en pentlandite et un enrichissement en pyrrhotite dans la phase sulfurée.

| L 14 | L 13 | L 12 | L 31 | L 08 | |
|---|---|---|---|---|---|
| Protogranulaire | Protogranulaire à porphyroclastique | | Porphyroclastique | Porphyroclastique | **Structure** |
| * Abondant<br>* Subautomorphe<br>* Déformé<br>* Riche en exsolutions de spinelle | * Abondant<br>* Xénomorphe<br>* Clastes plurimillimétriques<br>* Extinction roulante<br>* Inclusions de grenat et spinelle<br>* Exsolutions rares | * Peu abondant<br>* Xénomorphe<br>* Clastes plurimillimétriques<br>* Très déformés (kinks) | * Peu abondant<br>* Xénomorphe<br>* Extinction roulante<br>* Exsolutions de grenat et de clinopyroxène | * Très rare<br>* Xénomorphe<br>* Extinction roulante<br>* Clivages peu nets<br>* Pas d'exsolution décelable | **Orthopyroxène** |
| * Très abondant<br>* Grands clastes (2 à 3mm)<br>* Xénomorphe et déformé<br>* Inclusions de spinelle | * Abondant<br>* Clastes plurimillimétriques<br>* Extinction roulante<br>* Exsolutions de grenat<br>* Parfois inclu dans le grenat | * Très abondant<br>* Xénomorphe<br>* Clastes plurimillimétriques<br>* Exsolutions de grenat | * Très abondant<br>* Xénomorphe<br>* Clastes plurimillimétriques<br>* Extinction roulante<br>* Exsolutions d'orthopyroxène et de grenat | * Très abondant<br>* Jusqu'à 2 ou 3 mm<br>* Xénomorphe<br>* Très déformé<br>* Pas d'exsolution décelable | **Clinopyroxène** |
| * Très abondant (15 à 20%)<br>* Vert pomme<br>* En inclusions automorphes dans les pyroxènes<br>* Principalement en grand clastes xénomorphes intergranulaires<br>* En exsolution dans les pyroxènes | * Abondant<br>* Vert pomme<br>* Intergranulaire<br>* Cimente les silicates<br>* En rares inclusions dans les grenats | * Peu fréquent<br>* Vert pomme<br>* Bordé par du grenat ou de la kélyphite<br>* Inclusions de pyroxène | * Rare<br>* Vert pomme<br>* En petites inclusions ovoïdes dans le grenat et la Kélyphite | * Non décelé | **Spinelle** |
| * Très rare<br>* En coronite autour du spinelle<br>* En exsolution dans les clinopyroxènes | * Abondant<br>* Clastes arrondis de 2 à 4 mm<br>* Inclusions de pyroxène<br>* Début de kélyphitisation | * Abondant<br>* Clastes arrondis de 1 à 2 mm<br>* Auréole de kélyphite | * Très abondant<br>* Clastes arrondis de 1 à 2 mm<br>* Kélyphitisé | * Très abondant<br>* Clastes millimétriques à plurimillimétriques<br>* Arrondi et craquelé<br>* Kélyphite développée dans les ombres de pression | **Grenat** |
| * Fréquents<br>* Intergranulaires<br>* Dans les fractures des pyroxènes<br>* Près du spinelle ou de l'amphibole | * Très rares | * Fréquents<br>* Intergranulaires<br>* Plages digitées de 1 à 2 mm | * Très rares | * Non décelés | **Opaques** |
| * Rare<br>* Xénomorphe | * Très rare | * Non décelée | * Non décelée | * Non décelée | **Hornblende** |
| * Rares olivines | * Déformation de la roche et quantité de matrice très variables | | * Filonnets tardifs de minéraux secondaires | | **Divers** |

**Tab. II-8** *Synthèse des caratères pétrographiques respectifs des 5 échantillons de pyroxénolites anhydres analysés. Massif de Lherz, Ariège, France.*





Dans les pyroxénolites à grenat, le rapport pentlandite/pyrrhotite est nettement plus faible que dans les lherzolites. Ces deux phases représentent parfois plus de 80% des sulfures et la chalcopyrite et la pyrite deviennent extrêmement rares. Les teneurs en pyrite secondaire sont très variables et dépendent principalement du degré de serpentinisation de la roche.

### 4-2-2) RESULTATS:

Les analyses de nos 5 échantillons (Tab. II-9) montrent une augmentation des teneurs en Fe et Mn corrélable à une baisse des teneurs en Mg. Les autres éléments possèdent des teneurs qui peuvent être très variables et difficiles à corréler avec un quelconque degré d'évolution qui pourrait caractériser le fractionnement de ces pyroxénolites.

| | Pyroxénolites anhydres de l'ariège (Conquéré 1978) | | | | | Analyses réalisées au cours de cette étude | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Wébstérites à spinelle, 16 éch. | Wébstérites à spinelle pauvres en grenat, 4 éch. | Wébstérites à spinelle et grenat, 3 éch. | Ariégites à grenat, 4 éch. | Clinopyroxénolites à grenat, 2éch. | L 14 | L 31 | L 08 | L 12 | L 13 |
| **Si*** | 21,70 | 22,45 | 21,84 | 20,95 | 21,32 | **20,76** | **19,87** | **21,47** | **21,16** | **20,05** |
| **Al*** | 5,45 | 4,77 | 6,25 | 6,34 | 6,91 | **8,25** | **8,70** | **6,98** | **7,48** | **8,98** |
| **Fe*** | 5,22 | 5,71 | 5,46 | 5,21 | 5,52 | **4,46** | **3,75** | **4,79** | **6,05** | **6,26** |
| **Mg*** | 14,63 | 13,92 | 12,26 | 11,87 | 10,49 | **11,55** | **10,85** | **10,84** | **10,84** | **9,53** |
| **Ca*** | 6,15 | 5,75 | 7,52 | 8,62 | 10,37 | **9,48** | **10,79** | **9,88** | **8,54** | **9,45** |
| **Na*** | 0,56 | 0,52 | 0,66 | 0,58 | 0,69 | **0,56** | **n.d.** | **0,47** | **0,61** | **0,71** |
| **K*** | 0,025 | 0,014 | traces | traces | traces | **n.d.** | **0,149** | **n.d.** | **n.d.** | **n.d.** |
| **Ti*** | 0,25 | 0,26 | 0,25 | 0,34 | 0,24 | **0,14** | **0,08** | **0,05** | **0,11** | **0,10** |
| **Mn*** | 0,11 | 0,12 | 0,11 | 0,12 | 0,13 | **0,10** | **0,10** | **0,12** | **0,18** | **0,19** |
| **P*** | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | **0,07** | **0,08** | **0,05** | **0,09** | **0,04** |
| **P.F.*** | 1,20 | 1,08 | 1,90 | 1,93 | 1,04 | **0,35** | **1,97** | **1,62** | **0,29** | **0,45** |
| **Ni**** | 2040 | 1730 | 1650 | 1810 | 2040 | **1245** | **446** | **352** | **478** | **200** |
| **Cu**** | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | **183** | **n.d.** | **n.d.** | **41** | **n.d.** |
| **Cr**** | 2670 | 1570 | 1510 | 1570 | 1780 | **551** | **315** | **488** | **315** | **294** |
| **S**** | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | **1859** | **151** | **87** | **534** | **48** |
| **Co**** | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | **49** | **39** | **41** | **39** | **36** |

**Tab. II-9** Composition chimique (majeurs et traces) des pyroxénolites anhydres de l'étang de Lherz.
***Caractères gras:*** *Pyroxénolites anhydres de cette étude.*
***Caractères normaux:*** *Moyenne des teneurs calculées pour les différents faciès de pyroxénolites anhydres (valeurs in Conquéré 1978 p. 176 à 178) mis en évidence dans l'Ariège.*

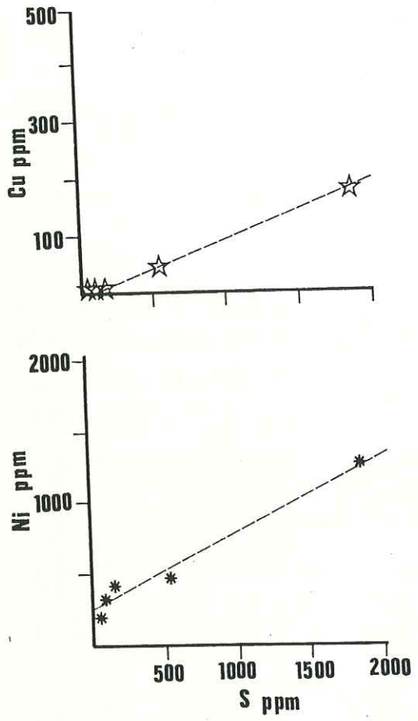



**Fig. II-9**
Corrélations Ni/S et Cu/S des faciès filoniens pyroxénolitiques anhydres du massif ultrabasique de Lherz (Ariège, France) *(données dans Tab. II-9)*

La perte au feu est généralement très faible: elle ne dépasse pas 2% dans les échantillons les plus altérés (éch. **L08** et **L31**). Les teneurs en Ni, Cu et S semblent adopter un même type de comportement, indépendant (dans le cas de ces analyses) de l'évolution des teneurs en Mg et Fe de la roche totale. Ces corrélations (Fig. II-9) semblent indiquer un contrôle de ces éléments, moins net pour Ni que pour Cu, par les sulfures. Ces phases sulfurées sont très abondantes dans la webstérite à spinelle (éch **L14**) qui possède 1859 ppm de soufre. Les teneurs en Co et Cr semblent également adopter un comportement voisin mais les faibles écarts de concentration ne permettent pas de mettre en évidence une tendance évolutive précise.

Dans le tableau (Tab. II-9) nous avons également indiqué les teneurs moyennes, calculées d'après les analyses de *Conquéré (1978)*, pour l'ensemble des pyroxénolites anhydres de l'Ariège. Nos échantillons présentent des teneurs sensiblement plus élevées en Al et Ca et des teneurs plus faibles en Si, Ni et Cr. Cet enrichissement plus marqué en éléments modérément incompatibles, par rapport aux éléments réfractaires peut exprimer un degré de fusion partielle plus faible des roches sources de ces pyroxénolites, ou un fractionnement précoce, par exemple celui de l'olivine, avant l'intrusion de ces magmas dans la péridotite encaissante. Les fortes teneurs en Al, Fe, Cr et Co de l'échantillon **L14** peuvent être expliquées par l'abondance des spinelles dans cette roche (15 à 20%; cf tab. II-8). De même, les teneurs relatives élevées en Ni, Cu et S reflètent l'abondance des sulfures dans cet échantillon.

Cependant, si, comme le propose *Conquéré (1978)*, le rapport Fe/Mg reflète le degrè d'évolution de ces pyroxénolites, il prend difficilement en compte l'évolution des associations minéralogiques de nos échantillons et notamment des rapports (othopyroxène/clinopyroxène) et (spinelle/ grenat.)





Les teneurs en PGE de ces 5 échantillons sont reportées dans le tableau (Tab.II-10). Elles montrent des concentrations élevées pour la websterite **L14**, riche en spinelle et sulfure: Σ PGE= 64 ppb. Les teneurs sont nettement plus faibles dans les webstérites pauvres en grenat (**L12** et **L13**) où elles atteignent difficilement 10 ppb. Enfin, dans les clinopyroxénolites, on observe des teneurs identiques à celles des webstérites pauvres en grenat pour Ru et Rh avec un enrichissement relatif en Pt et Pd. Les teneurs en Au sont elles aussi plus élevées. La faible teneur en Au de l'échantillon **L08** peut avoir une origine secondaire: en effet cette roche est intensément déformée et recristallisée avec une auréole kélyphitique qui se développe dans les ombres de pression autour des grenats. Par conséquent, le caractère déprimé en Au est probablement lié à la déformation chaude qui a affecté ce matériau et, peut être, facilité son déplacement.

| Ref. | Type d'échantillon | Ru ppb | Rh ppb | Pt ppb | Pd ppb | Au ppb |
|---|---|---|---|---|---|---|
| L 14 | Webstérite à spinelle | 2,5 | 4 | 10,9 | 27 | 19,4 |
| L 12 | Webstérite à grenat | 0,5 | 1,2 | n.d. | 3,3 | 6 |
| L 13 | Webstérite à grenat | 0,5 | 1,6 | n.d. | 0,9 | 5,6 |
| L 31 | Clinopyroxénolite à grenat | n.d. | n.d. | 3,5 | 20,1 | 8,5 |
| L 08 | Clinopyroxénolite à grenat | 0,9 | 1,3 | 6 | 18,9 | 2,2 |

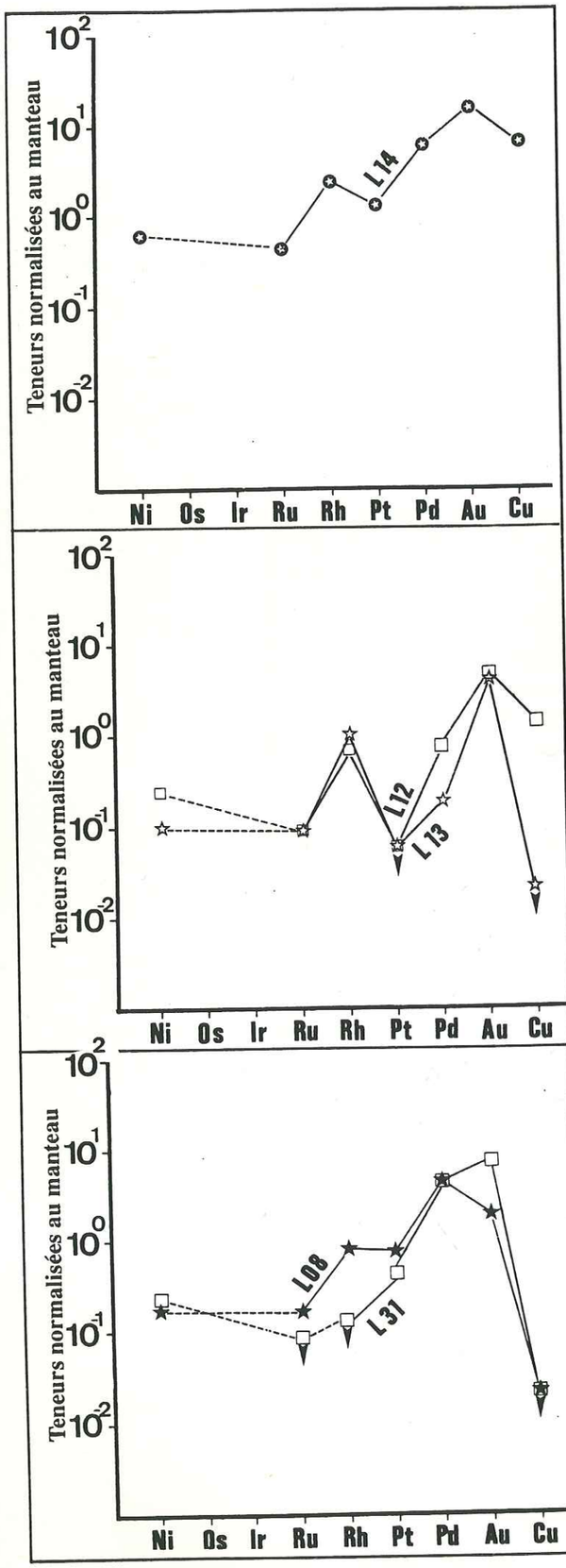
**Tab. II-10** Distribution des PGE dans les pyroxénolites anhydres filoniennes du massif ultrabasique de Lherz (Ariège, France)

Les spectres de teneurs normalisées au manteau de ces roches (*Barnes et al., 1988*) sont représentés Fig. II-10.

La pyroxénolite à spinelle **L14** (Fig. II-10-a) montre un spectre à pente positive: Pd/Ru= 13,7. Il est marqué par une légère anomalie négative en Pt et un enrichissement en Pd et Au. Les teneurs en Ru sont inférieures à celles des lherzolites ainsi qu'aux teneurs moyennes du manteau (*Barnes et al., 1988*).

Les webstérites à grenat, **L12** et **L13**, présentent deux spectres très voisins (Fig. II-10-b). Les valeurs plus élevées en Cu et Ni de **L12** proviennent sans doute de la présence de sulfures (cf Tab.II-8) soulignée par les plus fortes teneurs en S de **L12**: 534 ppm contre seulement 43 ppm dans **L13**.

Les deux clinopyroxénolites à grenat montrent des spectres qui possèdent une pente beaucoup plus marquée: Pd/Ru= 26,7 et >50 respectivement pour **L08** et **L31** (Fig. II-10-c). Les faibles teneurs en Ni et Cu soulignent l'absence de sulfures dans ces




échantillons. L'anomalie négative en Pt est à peine marquée, sans doute à cause du fort déficit en Ru et, à un degré moindre, en Rh.

### 4-2-3) DISCUSSION

Si l'on se réfère aux résultats de *Conquéré (1978)*, le degré de fractionnement des pyroxénolites anhydres est fonction de la décroissance du rapport Mg/Fe. Les données générales sur les PGE ont tendance à montrer que la pente des spectres, et donc le rapport Pd/Ru, sont proportionnels à l'importance du fractionnement. Cependant, les observations effectuées sur les harzburgites ont montré que pour un degré de fusion partielle de 15 à 25% (estimé sur la base du comportement des terres rares par *Bodinier et al., 1989)*, les spectres de teneurs normalisées au manteau du liquide exprimé ne sont pas représentatifs de la roche mantellaire originelle. Les spectres de la phase liquide extraite du restat harzburgitique possèderont déjà une pente positive marquée, liée à la remobilisation préférentielle des PPGE et du Cu. Un fractionnement ultérieur de cette phase liquide pourra conduire à des spectres de pentes différentes:

**Fig II-10**

Spectres de teneur en PGE normaliseés au manteau (Barnes 1988) des pyroxénlites anhydres de Lherz.

A *Pyroxénolite à spinelle* ***L14***
B *Webstérites à grenat* ***L12*** *et* ***L13***
C *Clinopyroxénolites à grenat* ***L08*** *et* ***L31***
▼ *Non détecté. La valeur figurée correspond à la limite de détection pour l'échantillon concerné.*



* plus faible si une faible quantité de précipitat s'individualise et piège les éléments les moins incompatibles. Les éléments les plus magmaphiles (Pt, Pd, Cu...) seront concentrés dans le liquide résiduel et éliminés.

* identique si la cristallisation in situ est totale.

* plus élevée si une partie du ségrégat a déjà été exprimée et séparée avant la mise en place et le fractionnement du ségrégat final. Elle aura pu piéger les éléments les plus réfractaires comme les IPGE et le ségrégat formé à partir du liquide résiduel en sera appauvri.

Cependant, la présence d'une phase sulfurée peut jouer un rôle de collecteur pour les PGE pendant le fractionnement et modifier, en partie ou totalement, les spectres de teneurs en PGE du ou des ségrégats.

Selon *Bodinier et al. (1986)*, ces pyroxénolites anhydres ne seraient pas cogénétiques de la péridotite encaissante. Elles seraient par contre cogénétiques des dolérites triasiques de la Zone Nord Pyrénéenne. A l'échelle du gisement de Lherz, il est permis de supposer que le magma initial, à l'origine de ce réseau filonien intrusif, est homogène et que les différents faciès observés sont représentatifs des divers degrés d'evolution du fractionnement des ségrégats. Ces ségrégats sont, rappelons-le, initialement à bronzite alumineuse, augite alumineuse et magnésienne, grenat et/ou spinelle (*Conquéré 1978*).

L'échantillon **L14** possède les plus fortes teneurs en PGE observées dans les pyroxénolites anhydres. Il présente également les plus fortes teneurs en S, Cu, Ni, Cr et Co qui reflètent l'abondance des sulfures et des spinelles. Le spectre de teneurs normalisées montre un appauvrissement sensible en éléments réfractaires (Ru et Ni). Cet appauvrissement peut provenir d'un héritage de la roche source à la suite des phénomènes de fusion partielle. La pente de ce spectre est faible et ne montre pas un fractionnement important. Il est possible d'envisager ici, sur la base, d'une part de l'abondance des spinelles et des sulfures et, d'autre part, des coefficients de partage élevé des PGE en faveur de ces phases, une collection et une concentration précoce des PGE, remobilisés par la fusion partielle, dans ces spinelles et ces sulfures. Ce spectre serait donc représentatif du liquidus à l'instant de l'individualisation de ces phases et de la collecte simultanée des PGE.

Les échantillons **L12** et **L13** (Fig. II-10-b) montrent des spectres à pente plus faible avec des teneurs nettement plus basses (Tab.II-10). Les sulfures observés dans **L12** (Tab.II-10) se traduisent ici par la présence de Cu. Cependant, l'homogénéité des deux spectres, alors que les sulfures sont très rares dans **L13**, met en doute, dans l'échantillon **L12**, un hypothétique rôle de collecteur de PGE pour ces phases. De plus, si, dans les

pyroxénolites anhydres, les teneurs en Cu croissent avec les teneurs en S, on observe, pour cet échantillon, un déficit en Ni par rapport à S (Fig. II-9 et Tab. II-9). Il est donc possible, vu également le degré d'altération de cette roche, de proposer une origine secondaire pour ces sulfures et d'expliquer ainsi que leur présence n'affecte pas les teneurs en PGE de cet échantillon (voir à ce sujet les observations effectuées sur les lherzolites § 3-2-2).

Enfin les échantillons **L08** et **L31** montrent des spectres à pente positive beaucoup plus marquée (Fig. II-10-c). Ces roches, enrichies en PPGE, sont totalement dépourvues de phases sulfurées et très pauvres en spinelle (Tab.II-8). Il n'y a donc pas eu de collection et de concentration des PGE au cours du fractionnement. Le fort appauvrissement en Ru, Rh et Ni par rapport aux teneurs moyennes du manteau peut s'expliquer de 2 façons:

- par l'évolution du fractionnement: ces éléments, du fait de leur caractère plus compatible que Pd ou Cu, auraient été incorporés prioritairement dans les premières phases minérales individualisées. La ségrégation de ces phases et leur séparation du liquide résiduel ayant donné nos échantillons provoqueraient alors l'enrichissement observé en PPGE et Cu, plus magmaphiles. Cette hypothèse est soutenue par la paragénèse de ces roches (Tab.II-8) qui les caractérise comme des clinopyroxénolites à grenat, représentatives des coeurs de filons de pyroxénolites anhydres. La pétrogénèse montre qu'elles représentent la ségrégation des magmas les plus évolués ayant conduit aux différents faciès de pyroxénolites anhydre.

- par un héritage de la roche originelle, soumise à une fusion partielle, à l'origine de ces liquides. En effet les éléments déprimés possèdent tous un net caractère réfractaire. Si un contrôle de la distribution des PGE par ce phénomène est indéniable, il explique difficilement à lui seul la présence de ces éléments réfractaires en plus fortes teneurs dans les autres échantillons analysés. Il est donc nécessaire d'envisager un fractionnement de l'ensemble de ces éléments (PGE, Ni et Cu) par ces deux processus: la fusion partielle de la roche source et la cristallisation fractionnée de ces faciès pyroxénolitiques anhydres.

## CONCLUSION A L'ETUDE DES PYROXENOLITES ANHYDRES:

L'étude des pyroxénolites anhydres a permis d'aborder ici, après les phénomènes de fusion partielle mis en évidence dans les harzburgites, le comportement des PGE au cours des phénomènes de cristallisation fractionnée. La ségrégation d'une phase sulfurée, même mineure, joue un rôle important du fait de son caractère de collecteur pour les PGE (voir à ce sujet le chapitre 3). Elle enregistrera les caractères du liquide en équilibre





avec le ségrégat au moment de son individualisation en déprimant fortement les liquides résiduels en PGE. En l'absence de ces collecteurs, les spectres de PGE reflèteront fidèlement les phénomènes de cristallisation fractionnée et permettront de mettre en évidence l'existence de ségrégats et l'évolution des liquides résiduels. Ces hypothèses s'appuient principalement sur le fait que les PGE, à Lherz, n'ont pas été remobilisés au cours des phénomènes d'altération tardive.

L'observation selon laquelle l'évolution de ces spectres n'est pas en accord avec les variations des rapports Mg/Fe des roches totales montre, du fait de l'étroite correspondance entre ces spectres et la minéralogie des échantillons, que les PGE sont sans doute beaucoup plus adaptés, dans ce cas particulier, à l'étude des phénomènes de fractionnement parce que plus difficilement remobilisables au cours des phénomènes d'altération tardifs.

## 4-3) LES PYROXENOLITES A AMPHIBOLE ET LES LHERZITES:

Les pyroxénolites à amphibole et les lherzites, en filons ou en rubanements, constituent le faciès hydraté qui recoupe les péridotites massives à spinelle de l'étang de Lherz. Il s'agit de filons pluricentimétriques à pluridécimétriques sécants sur le litage de la péridotite encaissante. La direction, le pendage et l'épaisseur de ces filons peut varier très rapidement. On observe même localement des ramifications qui conduisent *Conquéré (1978)* à les comparer à un «réseau hydrographique». Ils sont affectés par la même foliation que la lherzolite, ce qui situe leur mise en place avant l'épisode de déformation plastique qui en est responsable. Leur injection dans la lherzolite s'est effectuée de manière intrusive à haute température, 900 à 1000°C, et haute pression, 10 à 15 kb (*Vétil et al., 1988*).

Dans ces faciès, l'amphibole devient un minéral essentiel de la paragenèse. Localement, elle constitue la phase minérale principale et la roche peut alors être définie comme une lherzite (*Lacroix, 1917*). Le comportement des terres rares montre que ces cumulats peuvent être reliés au magmatisme crétacé pyrénéen (*Bodinier et al., 1987 et 1988; Le-Fur-Balouet et Cabanis, 1989*) et qu'ils résultent d'une ségrégation au dépend de magmas alcalins.

Dans la Zone Nord Pyrénéenne les faciès hydratés filoniens n'ont été identifiés que dans les massifs de Lherz et de Freychinède. Le massif de Caussou (*Conquéré 1978*) montre cependant des péridotites à amphibole qui peuvent être rapprochées de ces faciès hydratés. Enfin, il faut savoir qu'un certain nombre d'enclaves ultramafiques, remontées par les basaltes alcalins intraplaques, peuvent également présenter ces paragenèses à amphibole, parfois directement associées aux lherzolites à spinelle (*Francis, 1976; Witt et Seck, 1989*).

### 4-3-1) DESCRIPTION DES ECHANTILLONS:

Quatre échantillons représentatifs des faciès hydratés ont été prélevés dans le but de connaître le comportement des PGE dans ces ségrégats. La localisation des prélèvements est précisée sur la figure (Fig. II-11). Deux échantillons, **L23** et **L27**, proviennent du centre du massif, dans un secteur où les filons harzburgitiques sont abondants. Les deux autres échantillons, **L36** et **L37**, ont été prélevés dans la partie ouest du massif, principalement constituée de lherzolite massive à spinelle.

L'étude au microscope optique des échantillons a permis de les classer en 3 groupes pétrographiques:

* **L23** est une pyroxénolite à amphibole pauvre en grenat provenant d'un filon pluricentimétrique (env. 4 cm). L'une des épontes, au contact de la lherzolite à spinelle encaissante, montre une zonation avec, de la lherzolite encaissante vers la pyroxénolite à amphibole, un mince liseré de 3 mm essentiellement constitué par une orthopyroxénolite protogranulaire à spinelle suivit d' une zone de même puissance, environ 3 mm, uniquement constituée de hornblende avec une structure protogranulaire. La majeure partie de ce filon pluricentimétrique est constituée par une pyroxénolite à amphibole porphyroclastique. La matrice est abondante. Le grenat, rare, est uniquement en position intergranulaire: il borde localement les pyroxènes et l'amphibole. Il semble avoir une origine secondaire et provenir de l'exsolution du clinopyroxène. En effet les clastes de clinopyroxène montrent fréquemment des inclusions trapues de grenat qui rappellent les exsolutions observées dans les faciès anhydres. Notre échantillonnage ne nous a malheureusement pas permis d'observer l'existence d'une éventuelle symétrie dans la zonation de cet échantillon.

*Lorand (1983)* a effectué une étude détaillée des phases opaques du faciès filonien hydraté de Lherz. Les remarques qui suivent sont donc une synthèse de ses observations, statistiquement plus représentatives. Les sulfures, dans les pyroxénolites à amphibole pauvres en grenat, représentent un volume d'environ 0,09 à 0,5%. L'étude minéralogique des inclusions sulfurées primaires a permis de mettre en évidence une





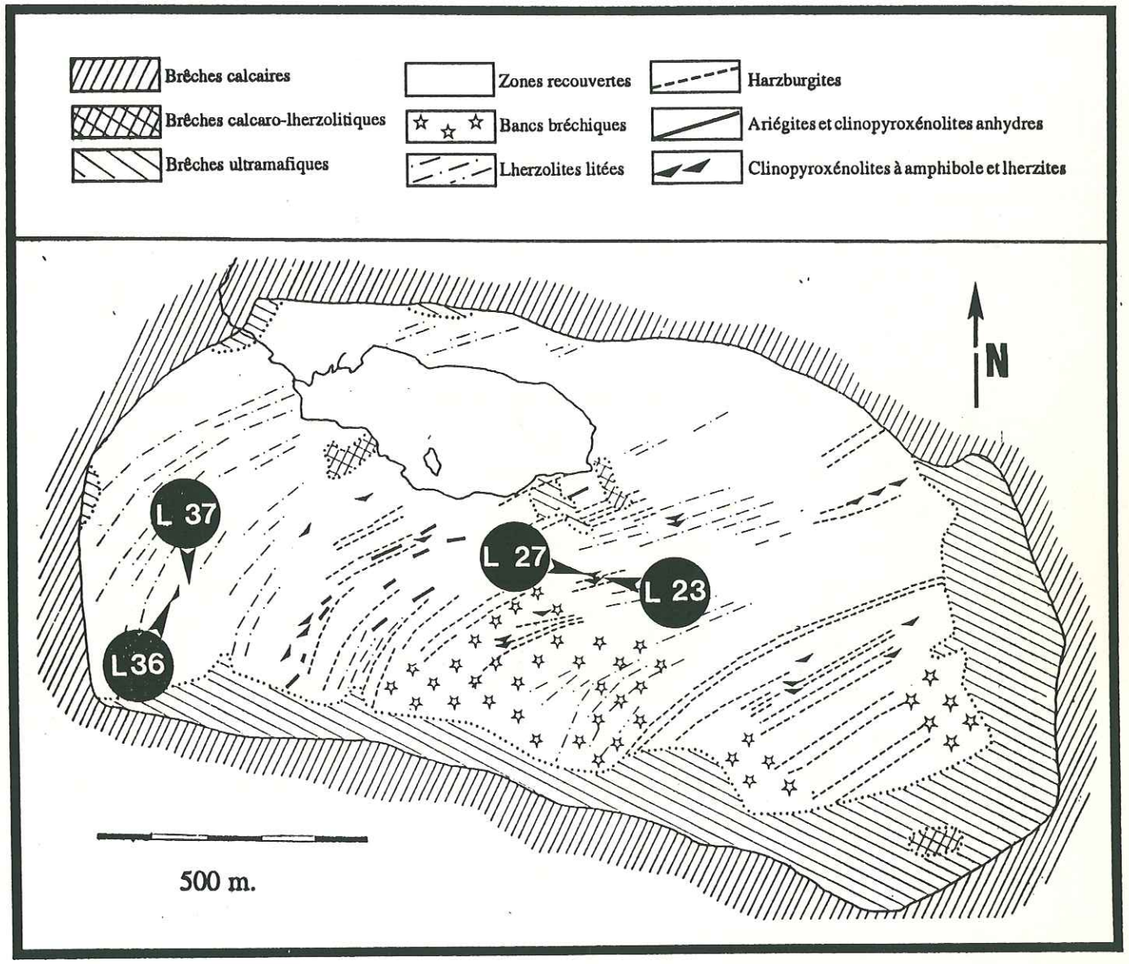



**Fig. II-11** Carte géologique simplifiée du massif ultrabasique de Lherz (*d'après Monchoux 1970 et Conquéré 1978*). *Localisation des échantillons de Lherzite et de pyroxénolite à amphibole*

évolution des paragenèses depuis des associations à pentlandite (61%), pyrrhotite (26,5%) et chalcopyrite (12,5%), dans les faciès les plus magnésiens, jusqu'à pentlandite (17%), pyrrhotite (76%) et chalcopyrite (7%), dans les faciès les plus riches en fer. Localement, des grains exclusivement constitués de pentlandite ont été observés. Les inclusions sulfurées sont généralement ovoïdes dans l'olivine, le spinelle et, lorsqu'il existe, le grenat. Elles sont polyèdriques dans les pyroxènes et l'amphibole. L'observation des sulfures intersticiels a montré la même évolution des paragenèses entre les faciès riches en Mg et les faciès riches en Fe. La pyrite est extrêment rare cependant certaines pyroxénolites à amphibole montrent des teneurs importantes dans les sulfures intersticiels. Ces teneurs en pyrite peuvent atteindre 40% du volume total des sulfures. Elle est transformée en pyrrhotite secondaire. Ces teneurs en sulfures témoigneraient d'un enrichissement précoce en soufre de la phase sulfurée intersticielle.

L'étude d'un banc de pyroxénolite à amphibole présentant une zonation identique à celle de l'échantillon **L23** (Fig. II-12) n'a pas montré de variations importantes de la paragenèse sulfurée. Les teneurs en pyrrhotite sont sensiblement plus élevées au coeur du filon mais la pentlandite reste nettement la phase sulfurée dominante.

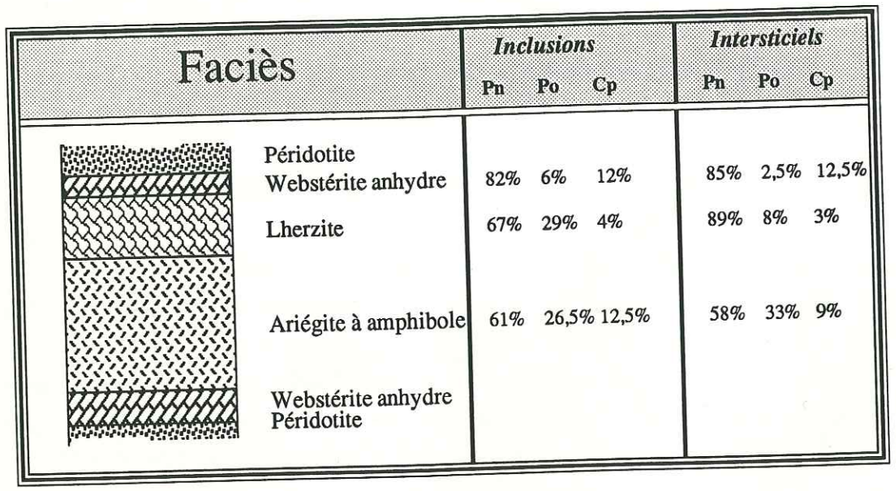



**Fig. II-12** Evolution de la paragenèse sulfurée dans un banc de pyroxénolite à amphibole zoné *(d'après Lorand 1983).*
**Pn**: *pentlandite,* **Po**: *pyrrhotite,* **Cp**: *chalcopyrite. La pyrite n'a pas été observée.*

Les oxydes, principalement l'ilménite, sont rares et toujours intersticiels. Ils sont absents des faciès les plus magnésiens considérés comme les plus précoces. Ce ne sont pas des phases de liquidus.

* **L27** est une pyroxénolite à amphibole riche en grenat primaire. Cette roche est également zonée (cf. éch **L23**) et présente, au contact de la lherzolite harzburgitique encaissante, un liseré d'orthopyroxénolite à spinelle subprotogranulaire. En effet, cet échantillon a subi une intense déformation et l'orthopyroxénolite est limitée à quelques lentilles plus ou moins envahies par une matrice très fine. Le filonet de lherzite, s'il existe, est très difficile à mettre en évidence. La pyroxénolite centrale à amphibole, qui occupe la plus grande partie de ce filon pluricentimétrique, est une webstérite riche en amphibole et grenat. Ce dernier existe sous trois faciès pétrographiques:

- en position intergranulaire, xénomorphe, au contact des silicates. On le trouve principalement au contact des pyroxènes qu'il couronne,
- en inclusions, ou exsolutions, ovoïdes dans les clinopyroxènes,
- en grands clastes plurimillimétriques, parfois riches en inclusions ovoïdes de pyroxène, amphibole et olivine.





Il est donc possible de mettre en évidence 2 générations de grenat: les grands clastes et les inclusions seraient des phases minérales précoces, primaires, alors que les grenats xénomorphes, intergranulaires ou en exsolutions dans les clinopyroxènes, seraient d'origine secondaire (démixion subsolidus).
Cette webstérite centrale est également très déformée et la matrice est abondante.

Les minéraux opaques sont extrêmement fréquents, soit en petites inclusions dans les silicates, soit en plages localement millimétriques. L'étude des phases, effectuée par *Lorand (1983)*, a montré que les sulfures représentent 0,09 à 0,48% de la roche totale dans les pyroxénolites à grenat riches en clinopyroxène. Les inclusions primaires montrent une paragenèse à pentlandite (9%), pyrrhotite (86%) et chalcopyrite (5%), très différente du faciès précédent. Localement on peut observer des plages essentiellement constituées de pyrrhotite. La pyrite n'a jamais été observée. Les sulfures intersticiels sont totalement transformés en hydroxydes. Cependant, l'étude des sulfures intersticiels des clinopyroxénolites à amphibole et grenat du gisement voisin (Freychinède) a montré, comme pour les faciès précédents pauvres en grenat, une augmentation des teneurs en soufre traduite par la présence de pyrite ultérieurement destabilisée en pyrrhotite secondaire.

Les oxydes ferrotitanés sont plus abondants que les sulfures. Ils sont toujours en position intersticielle. Localement, dans un faciès à plagioclase de Lherz et, plus généralement, à Freychinède, des associations ilménite + magnétite + spinelle ont été observées. Elles résulteraient de phénomènes d'exsolution et d'oxydation de titanomagnétites de haute température.
La présence des oxydes serait liée, selon *Lorand (1983)* à l'augmentation des teneurs en fer des liquides résiduels hydratés. Une augmentation de la $f(O_2)$ contribuerait à favoriser le développement préférentiel de magnétite.

Le spinelle, vert pomme, est abondant dans ces pyroxénolites. Par ses caractères optiques, il rappelle le spinelle qui a été décrit dans les webstérites à grenat du faciès anhydre. Il est généralement en position intergranulaire mais on le trouve également en exsolutions fréquentes dans les pyroxènes. A l'exception de sa bordure orthopyroxénolitique, cet échantillon est le seul faciés hydraté à spinelle que nous ayons échantillonné.

* **L36** et **L37** sont des lherzites telles qu'elles ont été définies par *Lacroix (1917).* Ces deux échantillons sont essentiellement constitués de hornblende (>90%). Elle s'observe aussi bien en grands clastes subautomorphes, parfois centimétriques, qu'en fine mosaïque dans la matrice, localement abondante. Les minéraux opaques, rares dans **L36**, sont très abondants dans **L37**. Leur étude, effectuée sur un grand nombre de sections polies

| | L 23 | L 27 | L 36 | L 37 |
|---|---|---|---|---|
| **Structure** | Porphyroclastique<br>Matrice peu abondante | Porphyroclastique<br>Matrice abondante | Porphyroclastique<br>Matrice abondante | Porphyroclastique<br>Matrice abondante |
| **Encaissant** | Lherzolite à spinelle altérée | Lherzolite harzburgitique à spinelle | Non connu | Lherzolite à spinelle |
| **Zonation** | Oui:<br>* Orthopyroxénolite à spinelle (# 3 mm aux épontes)<br>* Lherzite (# 3 mm)<br>* Pyroxénolite à amphibole (au coeur du filon) | Oui mais très déformée<br>* Orthopyroxénolite<br>* Pyroxénolite à amphibole | Non | Non |
| **Orthopyroxène** | Dans l'orthopyroxénite au contact de l'encaissant:<br>* Très abondant<br>* Structure locale protogranulaire<br>* Clivages peu nets<br>* Golfes de corrosion par le spinelle<br>* Inclusions subautomorphes de spinelle<br>* Pas d'exsolution<br><br>Dans le liseré de Lherzite<br>* Non observé<br><br>Dans la pyroxénolite à amphibole:<br>* Peu abondant à abondant<br>* Millimétrique<br>* Xénomorphe<br>* Déformé<br>* Rares inclusions d'opaque<br>* Pas d'exsolution | Dans les lentilles d'orthopyroxénolite à spinelle:<br>* Très abondant<br>* Subautomorphe<br>* Déformé<br>* Riche en inclusions de spinelle et d'opaque<br><br>Dans la pyroxénolite à amphibole et grenat:<br>* Abondant<br>* Inframillimétrique<br>* Clastes arrondis<br>* Inclusions subautomorphes de | Non observé | Non observé |
| **Clinopyroxène** | Dans l'orthopyroxénite au contact de l'encaissant:<br>* Non observé<br><br>Dans le liseré de Lherzite<br>* Non observé<br><br>Dans la pyroxénolite à amphibole:<br>* Très abondant<br>* Xénomorphe<br>* Clastes millimétriques<br>* Pas d'exsolution<br>* Inclusions de grenat, amphibole et opaques | Dans les lentilles d'orthopyroxénolite à spinelle:<br>* Uniquement dans la matrice<br><br>Dans la pyroxénolite à amphibole et grenat:<br>* Abondant à très abondant<br>* Xénomorphe à subautomorphe<br>* Clastes millimétriques<br>* Riche en exsolutions<br>* Golfes de corrosion par le grenat | Non observé | Non observé |
| **Amphibole (Hornblende)** | Dans l'orthopyroxénite au contact de l'encaissant:<br>* Très rare<br>* Intergranulaire<br><br>Dans le liseré de Lherzite<br>* Phase principale<br>* Structure locale protogranulaire<br>* Subautomorphe<br>* Clastes plurimillimétriques<br>* Riche en inclusions d'opaque<br><br>Dans la clinopyroxénolite à amphibole<br>* Très abondante<br>* Subautomorphe<br>* Plurimillimétrique<br>* Peu d'inclusion (pyroxènes et rares opaques) | Dans les lentilles d'orthopyroxénolite à spinelle:<br>* Très rare<br>* Uniquement dans la matrice<br><br>Dans la pyroxénolite à amphibole et grenat:<br>* Très abondante<br>* Plurimillimétrique<br>* Clastes fragmentés<br>* Riche en inclusions (Pyroxènes, spinelles, opaques) | * Phase principale<br>* Xénomorphe<br>* Porphyroclastes et matrice<br>* Clastes centimétriques<br>* Déformée<br>* Morcelée et fracturée | * Phase principale<br>* Xénomorphe<br>* Clastes centimétriques<br>* Clastes peu déformés<br>* Peu d'opaques en inclusion |

**Tab II-11** Synthèse des caractères pétrographiques respectifs des échantillons de pyroxénolite à amphibole et de lherzite *(Etang de Lherz, Ariège, France). Pour plus de détails, voir texte.*





| | L 23 | L 27 | L 36 | L 37 |
|---|---|---|---|---|
| **Spinelle** | Dans l'orthopyroxénite au contact de l'encaissant:<br>* Abondant<br>* Brun-jaune<br>* En rares petites inclusions automorphes<br>* Xénopmorphe et intergranulaire<br><br>Dans le liseré de Lherzite<br>* Non observé<br><br>Dans la pyroxénolite à amphibole:<br>* Non observé | Dans les lentilles d'orthopyroxénolite à spinelle:<br>* Brun Jaune<br>* Intergranulaire<br><br>Dans la pyroxénolite à amphibole et grenat:<br>* Abondant<br>* Vert pomme<br>* Inframillimétrique Morcelé<br>* En exsolution dans les clinopyroxènes<br>* Principalement dans les zones riches en clinopyroxène et grenat | Non observé | Non observé |
| **Grenat** | Dans l'orthopyroxénite au contact de l'encaissant:<br>* Non observé<br><br>Dans le liseré de Lherzite<br>* Non observé<br><br>Dans la pyroxénolite à amphibole:<br>* Peu abondant<br>* Clastes inframillimétriques<br>* Vert très pâle<br>* Grands clastes au coeur du filon<br>* Parfois intersticiel au contact des pyroxènes<br>* Pas d'inclusion | Dans les lentilles d'orthopyroxénolite à spinelle:<br>* Non observé<br><br>Dans la pyroxénolite à amphibole et grenat:<br>* Abondant<br>* Localement intergranulaire<br>* En clastes plurimillimétriques<br>* Nombreuses inclusions ovoïdes (amphibole, pyroxènes, olivine)<br>* Présence d'opaques au contact Grenat-inclusion<br>* En inclusion demi-millimétriques dans les clinopyroxènes | Non observé | Non observé |
| **Opaques** | * Rares<br>* En inclusions dans les pyroxènes et l'amphibole<br>* En plages intersticielles décimillimetriques | * Abondants à très abondants<br>* En petites inclusions dans les silicates<br>* En position intergranulaire (rare)<br>* En plage millimétriques associées au spinelle et à l'amphibole | * Peu abondants<br>* Essentiellement dans la matrice<br>* Associés aux fractures de la roche | * Très abondants<br>* Intergranulaires<br>* Plurimillimétriques<br>* Associés aux fractures de la roche<br>* Rarement en inclusion dans l'amphibole |

**Tab II-11 (suite)** Synthèse des caractères pétrographiques respectifs des échantillons de pyroxénolite à amphibole et de lherzite *(Etang de Lherz, Ariège, France). Pour plus de détails, voir texte.*

(*Lorand 1983*) a montré statistiquement une paragenèse sulfurée moyenne à pentlandite (10%), pyrrhotite (77,5%) et chalcopyrite (4,5%) très proche de celle des faciès pyroxénolitiques à amphibole et grenat. Cependant, des grains isolés de pentlandite, pouvant atteindre 3 mm, sont localement observables.

Les teneurs en oxydes (0,3%) sont supérieures à celles en sulfure (0,03%). Il s'agit principalement d'ilménite, avec un peu de rutile, en rares inclusions dans l'amphibole ou, plus généralement, intersticielle. La position de l'ilménite souligne, une fois de plus, la cristallisation tardive de ces phases.

Les contacts entre ces différents filons et l'encaissant sont nets. On observe, tout au plus, une altération plus marquée de l'encaissant lorsqu'il est déformé et riche en matrice. L'amphibole y est rarement observée.

Les caractères pétrographiques particuliers des quatre échantillons analysés, ainsi que les relations entre les phases constitutives, sont résumés dans un tableau synthétique (Tab. II-11). Selon *Conquéré (1978)*, L'évolution pétrogénétique des faciès hydratés serait identique à celle des faciès anhydres avec une ségrégation, à partir d'un liquide résiduel, débutant par les orthopyroxénolites à spinelle, observées au contact de l'encaissant, et s'achevant par les clinopyroxénolites à amphibole et grenat qui occupent généralement les coeurs des filons. La similitude pétrogénétique entre ces faciès hydratés et les faciès anhydres le conduit à proposer une origine endogène pour ces pyroxénolites à amphibole et ces lherzites: elles résulteraient de l'ultime différenciation des pyroxénolites anhydres. Cependant, pour la plupart des autres auteurs, (*Francis, 1976; Dawson et Smith, 1982...*) ces faciès proviendraient de la cristallisation d'un liquide issu d'une fusion partielle, peu développée, dans la «Low Velocity Zone» qui marque, entre 80 et 120 km de profondeur, la limite entre la lithosphère et l'asthénosphère.

### 4-3-2)RESULTATS

Les analyses de ces échantillons ont été effectuées à l'Institut Dolomieu, pour les éléments majeurs, et à l'Université C. Bernard (Lyon), pour Ni, Cu, Cr, S et Co, par XRF. Les résultats sont reportés dans le tableau (Tab.II-12). Si l'on compare ces faciès hydratés aux faciès anhydres (Tab. II-9) on peut mettre en évidence un enrichissement en alcalins (Na et K), ainsi qu'en Ti, Cu et Ni. Les teneurs en Si, Al, Ca et Cr sont, par contre, sensiblement plus basses. D'autres éléments comme Mn, P ou Co montrent des teneurs identiques dans les deux faciès.

Les quatre échantillons analysés montrent également une homogénéïté remarquable en ce qui concerne leurs teneurs respectives en Si, Al, Mg, Ca, Na, Mn, Cr et Co quelle que soit la nature de la paragenèse observée. Les teneurs en S, très variables, reflètent fidèlement les volumes de minéraux opaques observés au microscope optique. Les analyses chimiques de ces sulfures (ou oxydes), montrent d'ailleurs une constance remarquable, pour une même espèce minérale, dans ces différents faciès hydratés *(Lorand 1983)*. Cependant, les compositions chimiques des minéraux opaques intersticiels présentent une variabilité plus prononcée que celle des minéraux opaques en inclusion dans les silicates ou le spinelle.

Dans le tableau (tab. II-12) nous avons également reporté les valeurs moyennes des analyses effectuées par *Conquéré (1978)* sur des échantillons provenant de ce même gisement. Les valeurs minimales et maximales ont été figurées lorsque le nombre d'échantillons était significatif: elles illustrent, à l'échelle du gisement de Lherz, les





| | Analyses réalisées au cours de cette étude | | | | Pyroxénolites à amphibole et lherzites Etang de Lherz, (Conquéré 1978) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Pyroxénolites à amphibole: 12 échantillons | | | Pyroxénolites à amphibole et grenat: 7 échantillons | | | Rubans de lherzite 2 éch. |
| | L 23 | L 27 | L 36 | l 37 | *Minimum* | Moyenne | *Maximum* | *Minimum* | Moyenne | *Maximum* | Moyenne |
| **Si*** | **19,84** | **20,42** | **18,81** | **19,45** | *19,45* | 20,43 | *21,57* | *19,17* | 20,34 | *21,65* | 19,40 |
| **Al*** | **7,23** | **6,30** | **6,94** | **6,95** | *4,52* | 6,09 | *7,11* | *5,24* | 6,14 | *6,99* | 6,78 |
| **Fe*** | **3,22** | **6.80** | **4,80** | **5,47** | *2,98* | 4,05 | *5,26* | *6,08* | 7,91 | *8,92* | 3,72 |
| **Mg*** | **11,71** | **11,21** | **12,17** | **10,29** | *11,14* | 12,12 | *13,9* | *9,17* | 9,89 | *11,61* | 11,2 |
| **Ca*** | **8,58** | **7,06** | **6,33** | **7,28** | *6,55* | 8,29 | *9,16* | *7,15* | 8,15 | *10,51* | 7,18 |
| **Na*** | **1,63** | **0,94** | **1,00** | **1,41** | *0,94* | 1,34 | *1,62* | *1,05* | 1,22 | *1,42* | 2,02 |
| **K*** | **0,52** | **0,42** | **0,08** | **1,29** | *0,03* | 0,27 | *0,71* | *0,08* | 0,32 | *0,51* | 1,32 |
| **Ti*** | **1,63** | **1,42** | **3,29** | **2,90** | *0,88* | 1,47 | *2,20* | *0,84* | 1,32 | *1,65* | 2,83 |
| **Mn*** | **0,07** | **0,13** | **0,09** | **0,09** | *0,03* | 0,09 | *0,21* | *0,08* | 0,12 | *0,14* | 0,05 |
| **P*** | **0,096** | **0,096** | **0,044** | **0,087** | *traces* | traces | *traces* | *traces* | traces | *traces* | traces |
| **P.F.*** | **2,17** | **1,66** | **4,25** | **2,37** | *0,78* | 2,06 | *3,07* | *1,20* | 1,65 | *1,90* | 2,00 |
| **Ni**** | **872** | **568** | **902** | **909** | *780* | 1490 | *1960* | *traces* | 860 | *1570* | 1730 |
| **Cu**** | **53** | **77** | **213** | **128** | *n.a.* | n.a. | *n.a.* | *n.a.* | n.a. | *n.a.* | n.a. |
| **Cr**** | **247** | **273** | **142** | **229** | *680* | 1160 | *1850* | *680* | 890 | *1510* | 1980 |
| **S**** | **372** | **1093** | **248** | **1388** | *n.a.* | n.a. | *n.a.* | *n.a.* | n.a. | *n.a.* | n.a. |
| **Co**** | **40** | **48** | **47** | **49** | *n.a.* | n.a. | *n.a.* | *n.a.* | n.a. | *n.a.* | n.a. |

**Tab. II-12** Composition chimique (majeurs et traces) des faciès filoniens hydratés du massif de Lherz (Ariège, France)
**Caractères gras:** *Analyses des échantillons de cette étude.*
**Caractères normaux:** *Valeurs minimales, moyennes et maximales (lorsqu'elles sont significatives) des différents faciès pétrographiques de pyroxénolite à amphibole et de lherzite (données in Conquéré 1978, p. 261 à 263).*
**n.a.**: *non analysé*, * *données en %*, ** *données en ppm.*

variations parfois importantes de certains éléments (Ti, K...) dans un même grand type pétrographique. Cependant, les analyses de nos échantillons montrent des teneurs et des évolutions tout à fait analogues à celles mises en évidence par le calcul des teneurs moyennes à partir des analyses de Conquéré. Les teneurs en Fe, faibles dans la pyroxénolite à amphibole pauvre en grenat (Tab.II-12), sont nettement plus élevées dans les faciès à grenat primaire (en grands clastes morcelés et poecilitiques dans **L37**, Tab.II-11) . De même les teneurs en Ti et Ni, modérées dans la pyroxénolite à amphibole pauvre en grenat, sont minimales dans la pyroxénolite à amphibole et grenat primaire et maximales dans les faciès lherzitiques. Une même evolution est indiquée par les teneurs moyennes des roches

analysées par *Conquéré (1978)*. Par conséquent, nos 4 échantillons peuvent être considérés comme représentatifs des différentes paragenèses des faciès filoniens hydratés de Lherz. Les observations qui en découlent pourront être logiquement étendues à l'ensemble des filons à amphibole de ce gisement.

Les concentrations en Ru, Rh, Pt, Pd et Au de ces 4 échantillons (Tab. II-13) montrent des concentrations en PGE décroissantes depuis la pyroxénolite à amphibole et grenat primaire (Σ PGE = 14,1 ppb) jusqu'aux lherzites (Σ PGE = 2 et 1,2 ppb respectivement pour **L36** et **L37**). La pyroxénolite à amphibole pauvre en grenat possède des teneurs intermédiaires (Σ PGE = 7 ppb). Pt n'a jamais été détecté.

| Ref. | Type d'échantillon | Ru ppb | Rh ppb | Pt ppb | Pd ppb | Au ppb |
|---|---|---|---|---|---|---|
| L 23 | Webstérite à amphibole | 0,5 | 1,8 | <0,5 | 1,5 | 2,7 |
| L 27 | Webstérite à amph. et grenat | 0,7 | 2,1 | <0,5 | 7,3 | 4,0 |
| L 36 | Lherzite | <0,5 | 0,5 | <0,5 | 1,0 | 0,5 |
| L 37 | Lherzite | <0,5 | <0,2 | <0,5 | 1,2 | <0,2 |

**Tab. II-13** Distribution des PGE dans les faciès filoniens à amphibole. *Massif ultrabasique de Lherz, Ariège, France.*

Si les teneurs supérieures en PGE de l'échantillon **L27** peuvent être corrélées avec les fortes teneurs en S et l'abondance des phases opaques, cette observation ne peut être étendue à **L37**. Cette lherzite riche en S et très riche en minéraux opaques possède en effet les plus basses teneurs en PGE.

Les spectres de teneurs normalisées au manteau (*Barnes et al., 1988*) reflètent également la division en deux groupes de nos échantillons. Les deux pyroxénolites à amphibole, avec ou sans grenat primaire, montrent des spectres identiques (Fig. II-13) caractérisés par une pente positive modérée. Les rapports Pd/Ru sont respectivement de 3,7 et 13,3 pour **L23** (Pyroxénolite à amphibole pauvre en grenat) et **L27** (pyroxénolite à amphibole et grenat primaire). Ils sont marqués par une forte anomalie négative en Pt, Ru et Ni. Le faciès le plus riche en S présente un spectre de teneurs légèrement plus élevé, à l'exception du Ni, mais dont le parallélisme général est conservé. C'est le Pd qui semble le plus affecté par cet enrichissement en S.





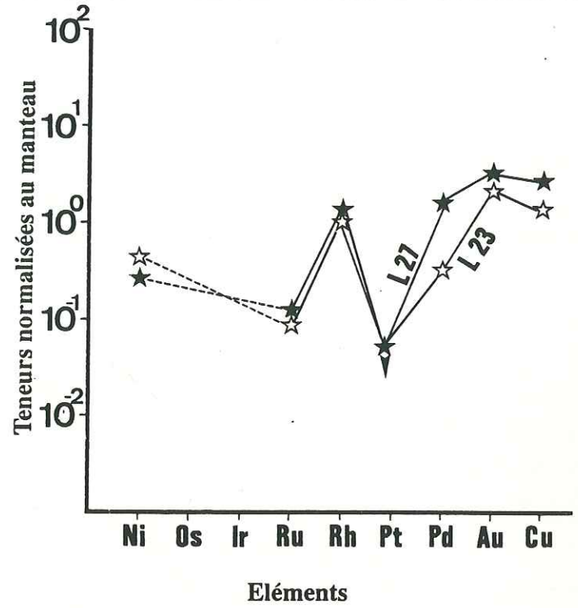



**Fig. II-13**

Spectres de teneurs en PGE normalisées au manteau (Barnes et al., 1988) des pyroxénolites à amphibole (Lherz, Ariège, France).
✳ *Non détecté. La valeur figurée correspond à la limite de détection pour cet échantillon.*

Les deux échantillons de lherzite présentent également des spectres identiques (Fig. II-14) mais très différents des spectres des pyroxénolites à amphibole (Fig. II-13). La pente de ces spectres n'a pu être estimée puisque Ru n'a jamais été détecté. Cependant, les faibles teneurs en Ru, Rh et Pt, généralement non détectés, permettent de supposer un rapport Pd/Ru élevé. Une caractéristique de ces spectres est, également, de

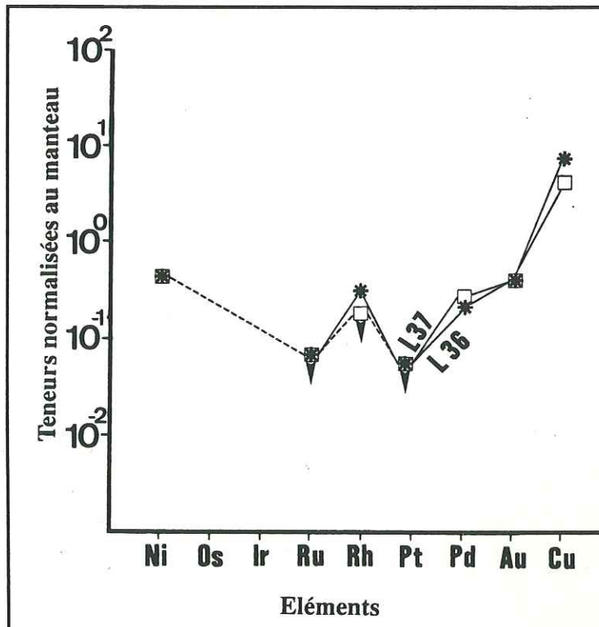



**Fig. II-14**

Spectres de teneurs en PGE normalisées au manteau (Barnes et al., 1988) des Lherzites (Lherz, Ariège, France).
▼ *Non détecté. La valeur figurée correspond à la limite de détection de notre appareillage.*

présenter une forme générale «en coupelle». On peut en effet observer un enrichissement relatif en Ni et Cu par rapport aux PGE. Les valeurs figurées pour Ru, Pt et, pour **L37**, Rh représentent les limites de détection de notre appareillage (respectivement 0,5, 0,5 et 0,1 ppb). Des seuils de détection plus performants amplifieraient sans doute la forme de ces spectres. Le fort enrichissement en S de **L37** se traduit également ici par des teneurs sensiblement plus élevées en Pd alors que les autres éléments présentent des valeurs égales ou inférieures. Dans l'ensemble, le parallélisme des deux spectres est conservé.

### 4-3-3)DISCUSSION

L'étude du comportement des PGE dans les faciès hydratés (pyroxénolites à amphibole et lherzites) se place en continuité avec la précédente, consacrée aux faciès anhydres (§ 4-2). A ce titre, on peut voir que la pente des spectres suit l'évolution du fractionnement avec respectivement des rapports Pd/Ru de 3,7 et 13,3 dans la pyroxénolite à amphibole pauvre en grenat et dans la pyroxénolite à amphibole à grenat primaire. Ce rapport est sans doute beaucoup plus élevé dans les lherzites.

L'anomalie négative en Pt observée dans les faciès hydratés rappelle celle des péridotites et des pyroxénolites anhydres (Fig. II-2, et II-10). Ce caractère est probablement hérité de la roche source, sans doute géochimiquement proche des péridotites à spinelle encaissantes.

Les spectres de teneurs en PGE des deux pyroxénolites à amphibole rappellent étroitement, pour Ru, Rh, Pt, Pd et Au, les spectres mis en évidence dans les sulfures des lherzolites à spinelle (Fig. II-4). *Besson (1975)* et *Lorand (1983)* ont montré l'existence d'une phase sulfurée immiscible au liquidus des pyroxénolites à amphibole c'est à dire à des températures de 900 à 1000°C et des pressions de 10 à 15 kb (*Vétil et al., 1988*) du fait de la présence d'inclusions ovoïdes de sulfures dans les spinelles, qui sont ici des phases de liquidus, et/ou les grenats primaires. Les propriétés chalcophiles des PGE et leur forte assimilation dans les phases sulfurées (*Distler et al., 1977; Malevskiy et al., 1977; Keays, 1981; Makoviky, 1986*....et Tab.II-5) peuvent conduire à leur concentration dans ces phases et à leur appauvrissement dans les liquides résiduels. Ce liquide sulfuré peut être lié à la remobilisation facile des sulfures dans la roche source au cours d'une fusion partielle de faible intensité. Dans les péridotites à spinelle, le Ru est probablement en position intergranulaire (cf § 3-2) soit sous la forme de sulfures de haute température, soit sous la forme d'alliages Os-Ir-Ru. Son comportement réfractaire, au même titre que celui du Ni conduit à une remobilisation très faible, voire inexistante si le degré de fusion partielle est bas. L'absence de Ru et les basses teneurs en Ni observées ici reflètent probablement une fusion partielle originelle peu développée, incapable de remobiliser les éléments les plus réfractaires.





Les teneurs en PGE sont sensiblement plus élevées dans la pyroxénolite à amphibole et grenat primaire **L27** que dans la pyroxénolite à amphibole pauvre en grenat **L23**. Cet écart est à l'image des variations de teneurs en S (Tab.II-12) et en minéraux opaques (Tab.II-11) de ces échantillons. Il est donc possible de voir ici une conséquence directe de l'abondance de la phase sulfurée. Cet argument milite également en faveur d'une collecte des PGE par une phase sulfurée précoce, en partie piégée au liquidus par la cristallisation des silicates. Les spectres de teneurs en PGE des pyroxénolites à amphibole seraient donc représentatifs de la phase liquide initiale à l'instant où débute la ségrégation de ces faciès.

Les teneurs normalisées en Ni et Cu provoquent, par rapport aux teneurs normalisées des PGE un léger infléchissement du spectre et lui donnent une apparence en dome. Selon *Barnes et al. (1988)* cette forme serait caractéristique des phénomènes de concentration des PGE par un collecteur comme les sulfures. En effet, les PGE ont un plus fort coefficient de partage en faveur des sulfures que Ni et Cu. L'individualisation d'une phase sulfurée ayant collecté le PGE provoquera un enrichissement en PGE du ségrégat par rapport à Ni et Cu. Ces observations sont en accord avec notre précédente interprétation.

La pente marquée du Ni au Cu peut illustrer, du fait des fortes teneurs en Ni de l'olivine dans les péridotites (que l'on peut (peut-être) considérer comme roches sources de ces faciès) et de la principale localisation du Cu dans les sulfures, les remobilisations respectives de ces éléments au cours de la fusion partielle et leur concentration au cours des phénomènes de fractionnement.

Les spectres de teneurs en PGE des lherzites (Fig. II-12) sont également très proches de ceux observés dans les sulfures des péridotites pour Ru, Rh, Pt, Pd et Au (Fig. II-4). Cependant les teneurs en PGE sont nettement plus faibles que celles observées dans les pyroxénolites à amphibole (Tab.II-13). L'aspect général de ces spectres, en forme de coupelle dissymétrique, souligne, selon *Barnes et al. (1988)*, une extraction précoce des PGE au cours du fractionnement, probablement à la suite de leur collecte par une phase sulfurée. Les PGE ayant un coefficient de partage entre le liquide silicaté et une phase sulfurée nettement plus élevé que Ni et Cu, ils seront piégés dans ces phases lors de leur individualisation. Le liquide résiduel sera déprimé en PGE et corrélativement enrichi en Ni et Cu. Cette hypothèse est confortée par la rareté des sulfures dans ces faciès riches en amphibole (environ 0,03% selon *Lorand 1983*) et l'abondance des oxydes (ilménite, rutile et localement magnétite). Les fortes teneurs en S de **L37** sont peut-être à l'origine des concentrations légèrement plus élevées en Pd de cet échantillon. En effet les observations effectuées sur les pyroxénolites à amphibole ont montré qu'il était le principal élément affecté par de telles variations. Il est donc possible d'avancer l'existence d'une **extraction des PGE, concentrés dans une phase sulfurée précoce au cours du fractionnement**

**initial des pyroxénolites à amphibole**. La précipitation d'une phase sulfurée résiduelle, à la suite des fortes fugacités en oxygène atteintes par le liquide (abondance des oxydes et présence de magnétite) pourrait avoir entraîné le résidu magmaphile des PGE, principalement Pd, non collecté par les sulfures en raison du faible volume de ces phases et concentré dans ces derniers liquides en voie de fractionnement. Le volume beaucoup plus important de liquide silicaté peut probablement inhiber la collecte des PGE sous l'action des forts coefficients de partage. Le lecteur peut se reporter, à ce sujet, au chapitre 3.

## CONCLUSION

L'étude des faciès hydratés met en évidence le fractionnement des PGE au cours des phénomènes de fusion partielle et de cristallisation fractionnée. Elle montre respectivement:

* Le rôle de **la roche source** avec l'héritage de certains de ses caractères géochimiques, transmis aux liquides exprimés au cours de la fusion partielle: L'anomalie négative en Pt des pyroxénolites à amphibole et des lherzites illustre parfaitement cet héritage.
* Le rôle de **la fusion partielle**, principalement si elle est peu développée, qui effectue un premier fractionnement des PGE . Le Ru, réfractaire, n'est pas remobilisé. A l'opposé, des éléments plus magmaphiles (Rh, Pd et Au) sont concentrés dans les liquides.
* Le rôle du fractionnement avec l'importance de l'apparition d'une phase sulfurée immiscible au liquidus qui piège les PGE (**L23** et **L27**) et qui appauvrit les liquides résiduels (**L36** et **L37**). Les spectres de teneurs en PGE de ces sulfures seront représentatifs de l'état du liquide au moment de l'individualisation de cette phase sulfurée.

Cependant, un fractionnement précoce, précédant la mise en place de ces filons peut appauvrir le liquide résiduel en piégeant les éléments les moins magmaphiles remobilisés par la fusion partielle. Ce fractionnement aura pour conséquence d'augmenter la pente du spectre et de minimiser les effets liés au degré de fusion partielle de la roche source par un appauvrissement en éléments réfractaires.





## 5) RESUME ET CONCLUSION GENERALE

Le massif ultrabasique de Lherz, du fait de sa similitude pétrographique et géochimique (éléments majeurs et traces) avec les nodules les plus primitifs des lherzolites à spinelle (*Conquéré 1978, Jagoutz et al 1979* et Tab.II-1) peut être considéré comme représentatif d'un manteau supérieur sous continental non déprimé. Les analyses effectuées sur les lherzolites à spinelle ont montré que les altérations tardives, comme la serpentinisation, n'avaient pas oblitéré les caractères géochimiques des PGE dans ces roches. Les distributions observées peuvent donc être considérées comme primaires. Les spectres de teneurs en PGE normalisées au manteau ont montré que ces lherzolites à spinelle possédaient une signature chondritique fortement déprimée en Pt. Cette anomalie négative peut être attribuée à la faible assimilation du Pt dans les phases sulfurées (Tab.II-5), principal collecteur pour les PGE dans le manteau supérieur, et à son affinité plus sidérophile qui le conduirait à s'exprimer sous forme d'alliages Pt-Fe. Ces alliages sont connus dans les nodules kimberlitiques qui proviennent de zones plus profonde. Ces zones pourraient être le lieu de concentration du Pt au cours de l'individualisation des lherzolites à spinelle. Leur existence a été démontrée par *Trédoux et al. 1989* qui ont décrit et analysé, dans une péridotite nickélifère très altérée, un corps ultrabasique très riche en fer (Fe>40%) . Ce corps ultrabasique riche en fer montre une forte anomalie positive en Pt et un spectre de teneurs en PGE qui peut être considéré comme complémentaire de celui des lherzolites à spinelles de cette étude (Fig. II-5).

Les harzburgites interstratifiées illustrent le comportement des PGE au cours d'une fusion partielle de faible intensité (15 à 25% selon *Bodinier et al 1989*). Elles montrent une mobilisation préférentielle de Rh, Pd et Au ainsi que de Cu. Ces éléments possèdent donc un caractère magmaphile. L'étude des lherzolites à spinelle a également montré le rôle collecteur des sulfures pour les PPGE. Ces phases sont très facilement remobilisables lors d'une fusion partielle, même peu développée. Le Ru n'a pas été observé ni dans les silicates ni dans les sulfures. Il se place donc en position intergranulaire, soit sous forme de sulfures de haute température, soit sous forme d'alliages Os-Ir Ru. Sa non-remobilisation et son enrichissement dans dans les harzburgites illustrent parfaitement son caractère réfractaire.

Les faciès filoniens des pyroxénolites anhydres, à amphibole ou des lherzites ne sont pas cogénétiques de la lherzolite et un constituent un "chevelu de conduits nourriciers par où ont transité des liquides en "route vers la surface" (*le Fur Balouet et Cabanis 1989...ect*). Ils montrent l'évolution de la distribution des PGE au cours des phénomènes de cristallisation fractionnée en système ouvert. Ils se caractérisent par une accentuation de la pente des spectres dans les liquides résiduels les plus différenciés. L'apparition d'une phase sulfurée peut jouer un rôle de collecteur pour les PPGE et donner une image «instantanée» des teneurs en PGE du magma, au moment de son individualisation. Le piégeage des PGE par cette phase sera caractérisé par un spectre bombé en «dôme» (cf. les pyroxénolites à amphibole Fig. II-13) alors que le liquide résiduel, fortement déprimé en PGE montrera des spectres en «coupelle» (cf. les lherzites Fig. II-14). Les spectres des ségrégats seront également tributaires du spectre original du liquide initial avant le début du fractionnement.

Les spectres de teneurs en PGE normalisés au manteau des ségrégats pyroxénolitiques, anhydres ou hydratés, de Lherz sont donc représentatifs d'une histoire relativement complexe qui peut se résumer par:

1) Un **manteau supérieur** avec un spectre de teneurs en PGE de type chondritique mais avec une **forte anomalie négative en Pt.**
2) L'**héritage**, pour les magmas silicatés, d'une partie des caractéristiques géochimiques des roches sources (le manteau supérieur) **au cours des phénomènes de fusion partielle:** c'est l'anomalie négative en Pt des faciès filoniens
3) Un **premier fractionnement des PGE au cours de la fusion partielle.** Les liquides montreront des spectres à pente positive, déprimés en IPGE. Le restat réfractaire possèdera un spectre à pente négative (Pd/Ru<1), déprimé en PPGE.
4) Un **second fractionnement des PGE au cours de la ségrégation des différentes phases cumulatives.** Ce second fractionnement est sujet à l'**influence de phases collectrices**, principalement les sulfures, qui piègent les PGE.

L'ensemble de ces évènements sera donc à prendre en compte au cours de toute étude du comportement des PGE dans les phénomènes de ségrégation à partir de magmas basiques ou ultrabasiques.

L'histoire complexe du comportement des PGE dans le massif ultrabasique de Lherz est résumé sur la figure synthétique (Fig. II-15):





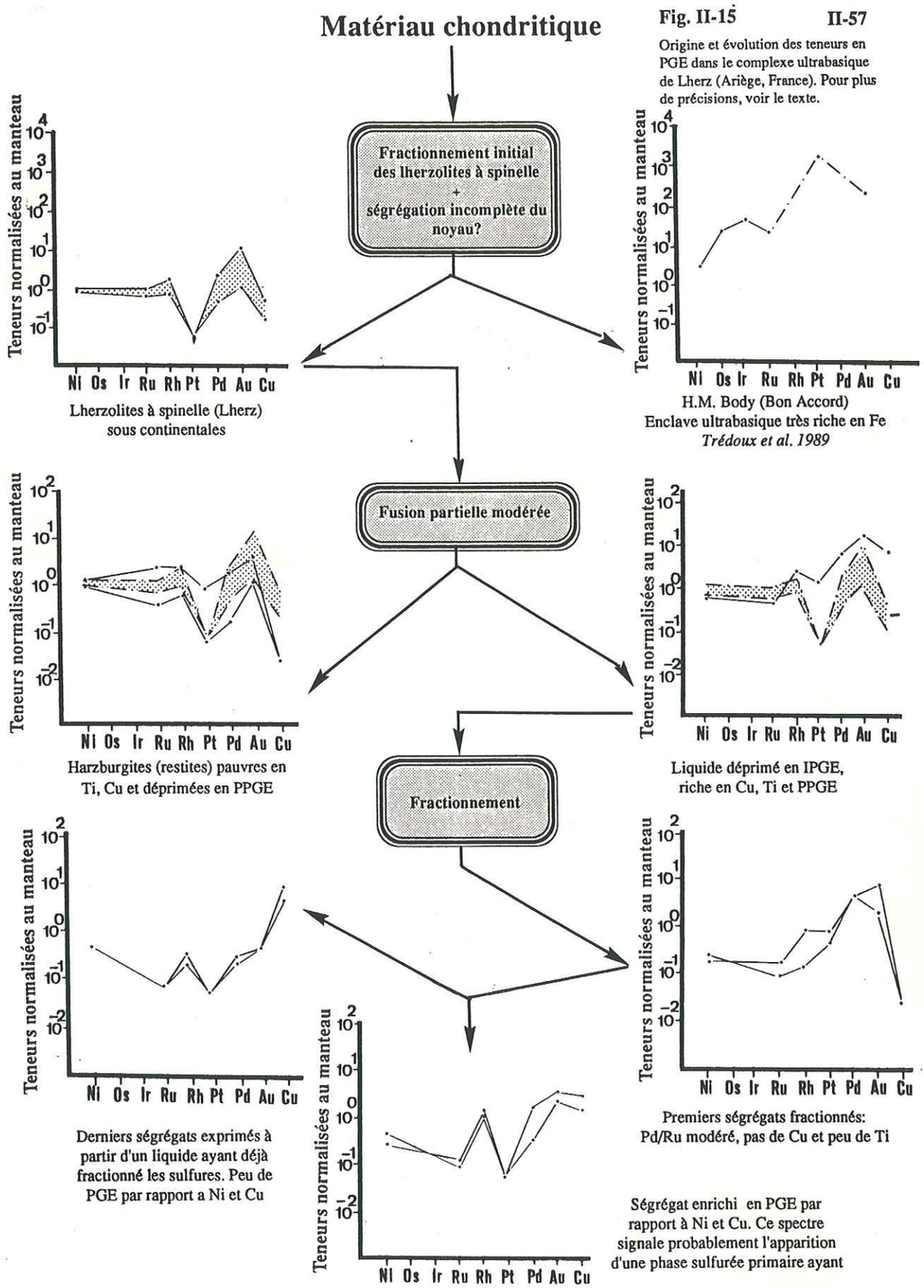



**Fig. II-15** **II-57**

Origine et évolution des teneurs en PGE dans le complexe ultrabasique de Lherz (Ariège, France). Pour plus de précisions, voir le texte.

BIBLIOTHÈQUE GRENOBLE INTERUNIVERSITAIRE

Un «protomanteau» de type chondritique peut donner, pendant la cristallogenèse du manteau supérieur, des lherzolites à spinelles associées à des corps ultrabasiques enrichis en fer. Ces corps apparaîtraient par des processus identiques à ceux qui sont à l'origine de l'individualisation du noyau, riche en Ni et Fe. Le spectre de teneurs normalisées en PGE, initialement horizontal dans le protomanteau, se décomposerait en deux spectres complémentaires:

* Un spectre fortement déprimé en Pt (PGE le plus sidérophile) pour les lherzolites à spinelle (A).
* Un spectre possédant une forte anomalie positive en Pt pour les corps ultrabasiques riches en fer, supposés associés à ces lherzolites (B).

La fusion partielle de ces lherzolites à spinelle conduit, par remobilisation des PGE les plus magmaphiles, à un restat harzburgitique (C) déprimé en Pd, Au et Cu. Le liquide exprimé (D) sera enrichi en éléments magmaphiles et corrélativement appauvri en IPGE. Les harzburgites et le liquide résultant de la fusion partielle de ces herzolites héritent de l'anomalie négative en Pt des roches parentes. Cependant, il est possible d'envisager ici une remobilisation du Pt contenu dans les clinopyroxènes (Fig. II-3 et Tab.II-4) pendant cette fusion partielle et sa concentration non négligeable dans le liquide exprimé.

Le spectre figuré en (D) est celui de la pyroxénolite anhydre **L14**, supposé représentatif de la phase liquide intrusive dans les lherzolites à spinelle de Lherz (cf. § 4-2-2 et 4-2-3).

Le fractionnement de ce liquide conduit:

* à des spectres à pente faible mais déprimés en éléments les plus magmaphiles pour les premiers ségrégats fractionnés (E).
* à des spectres à pente positive, légèrement bombés, sans anomalie négative en Pt (F), si le volume de ségrégat exprimé est plus important. L'absence de concentration très élevée en fer et, surtout, une activité en soufre plus importante (les sulfures intersticiels sont facilement remoblisables par des fusions partielles de faible degré) que dans la lherzolite peuvent conduire à un collecte des PGE par une phase sulfurée, même peu abondante. Le spectre légèrement en «dome» illustre le caractère chalcophile plus marqué pour les PGE que pour Ni et Cu..
* à des spectres en «coupelle» (G) pour les derniers liquides résiduels, représentés par les lherzites. Les PGE ont été piégés dans les premiers ségrégats exprimés et les liquides résiduels expulsés donnent des ségrégats «tardifs» déprimés en PGE.



# CHAPITRE III

# Comportement géochimique des PGE pendant le fractionnement d'un liquide silicaté ultrabasique.

## Le filon Robert, Ceinture de Cape Smith Québec, Canada.

# RESUME

Le filon Robert est représenté par une **intrusion différenciée**, à partir d'un liquide de type **basalte komatiitique**, dans les formations volcano-sédimentaires du groupe de Povungnituk de la Bande de Cape Smith (Québec, Canada). Le contexte géodynamique de cette intrusion est caractérisé par un stade intermédiaire entre un rift intracontinental et une océanisation (*Picard et al. 1989, sous presse*). Le fractionnement s'effectue en système fermé dans un contexte sub-horizontal et donne une succession avec, de bas en haut, une **webstérite** basale, une **péridotite** cumulative et un niveau de **clinopyroxénolite** pour la partie ultramafique; la partie mafique sus-jacente est constituée par des **mésogabbros**, des **mésogabbros à quartz** et des **leucogabbros**. Cette zonation verticale suggère une ségrégation à tendance gravitaire (*Banville, 1985*).

Une approche du fractionnement des PGE a été tentée en estimant la composition du liquide en équilibre avec ces cumulats par l'intégration des courbes de teneur le long du profil du filon. Elle met en évidence:

1) une **précipitation précoce des IPGE** dans les conduits nourriciers, anté ou syn-intrusion,
2) un **contrôle de la précipitation du platine par les spinelles** et, sans doute, l'apparition d'alliages Pt-Fe,
3) une **précipitation tardive des sulfures** collectant les PGE résiduels lors de la saturation en soufre,
4) la forte **chute des teneurs en PGE dans le liquide résiduel qui va fractionner les faciès mafiques.**

Ces résultats montrent la complexité des mécanismes pouvant contrôler le fractionnement des PGE et soulignent l'incohérence, dans le cas des systèmes différenciés, d'une étude uniquement basée sur des diagrammes binaires de corrélation (entre métaux de base et PGE) ou sur une normalisation à 100% de sulfures.

# Chapitre 3

PLAN DU CHAPITRE

1) Introduction
2) Cadre régional
    2-1) Géologie Régionale
    2-2) Interprétation géotectonique du sillon du Cape Smith
    2-3) Les faciès intrusifs
3) Le filon Robert: Présentation et résultats
    3-1) Contexte géologique
    3-2) Description des échantillons
    3-3) Géochimie des éléments majeurs et des éléments traces
        3-3-1) Les éléments majeurs
        3-3-2) Les éléments traces
        3-3-3) Discussion: Contexte géochimique du filon Robert
    3-4) Les PGE
4) Discussion
    4-1) Origine de la succession lithologique
    4-2) Les teneurs en PGE
    4-3) Calcul de la composition du liquide fractionné
        4-3-1) Les éléments majeurs
        4-3-2) Les éléments traces
        4-3-3) Les PGE
    4-4) Analyse détaillée du fractionnement des PGE
        4-4-1) Le liquide initial
        4-4-2) Le fractionnement des PGE
5) Récapitulatif
6) Conclusion





## 1) INTRODUCTION

Après avoir mis en évidence la distribution des PGE dans le manteau supérieur sous continental pyrénéen et détaillé le comportement des PGE pendant les phénomènes de fusion partielle qui l'on affecté (Chapitre II) ce troisième chapitre sera consacré à l'étude du fractionnement d'un liquide silicaté, de type basalte komatiitique, et des PGE qu'il contient. Le filon Robert (bande de Cape Smith, Québec) a été choisi pour cette étude car il offre un fractionnement magmatique, sans contamination par l'encaissant, d'un liquide issu de la fusion partielle d'un manteau supérieur possédant des affinités sous continentales.

## 2) CADRE REGIONAL

Les formations volcanosédimentaires de la ceinture de Cape Smith constituent un vaste plateau compris entre 150 et 700 mètres d'altitude, dénudé et vallonné, dans le grand nord Québecois au Canada (Fig. III-1). Il s'étend sur environ 350 Km, avec une orientation grossièrement WSW-ENE, depuis le Cape Smith à l'ouest jusqu'a Wakeham Bay à l'est. Sa largeur maximale, au centre, est de 90 Km.

### 2-1) GEOLOGIE REGIONALE

Il s'agit d'une bande volcanosédimentaire d'âge aphébien (1960 à 1840 millions d'années( *St Onge et al. 1986 et 1987*), recoupée par de nombreuses intrusions à dominante ultramafique, qui repose en discordance sur un socle gneissique à granulitique. Dans le détail, on distingue du sud au nord:

1) **Le socle granodioritique** de la province du Supérieur (2700 millions d'années).

2) **Le groupe de Povungnituk**, stratigraphiquement discordant sur le socle sous jascent, se divise en:

* Le sous groupe de Lamarche (*Lamothe et al. 1984*), au sud, constitué de phyllades, de quartzites et de dolomies.
* Le sous groupe de Beauparlant inférieur (*Lamothe et al 1984*), représenté par des horizons sédimentaires, de siltstones et de quartzites, interlités avec des horizons basaltiques d'affinité tholéïtique continentale. Ces derniers deviennent prépondérants dans sa partie nord.

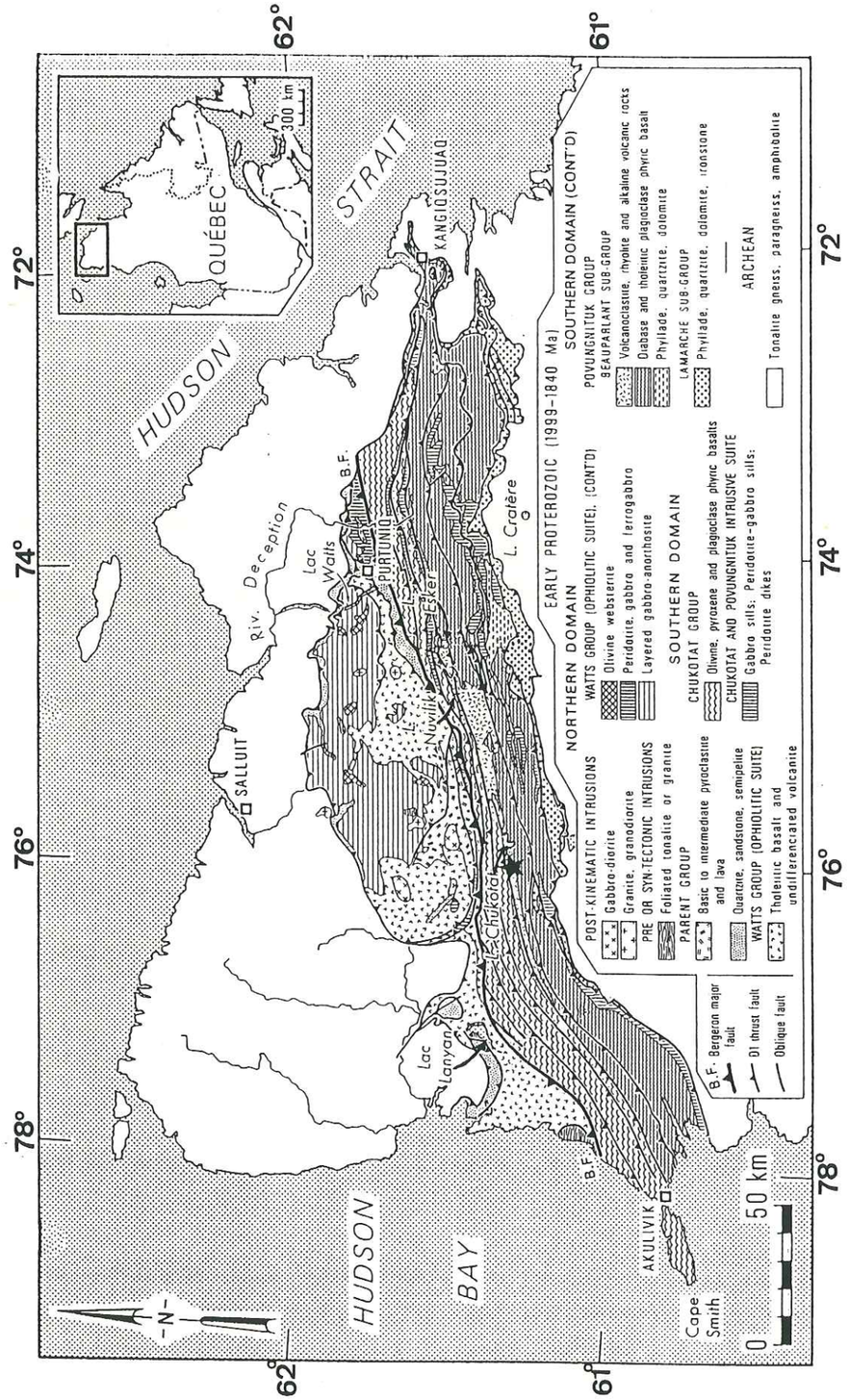



**Fig. III-1:**
Carte géologique simplifiée de la fosse de l'Ungava *(d'après Bergeron 1957 et 1959, et Picard 1986 et 1989).*
★ *Emplacement du filon Robert*





* Le sous groupe de Beauparlant supérieur, au nord, constitué par des basaltes à plagioclase, à débit en coussin et qui possèdent une affinité tholéïtique continentale, ainsi que par des roches volcaniques alcalines (basanites, phonolites...) (*Picard et al., 1989, sous presse*).

Le sous groupe de Beauparlant est surmonté par plusieurs dômes rhyolitiques. L'un d'eux a été daté par Parrish, avec la méthode U-Pb sur zircon, à 1960 ± 5 millions d'années (*in Picard et al. 1987*). Il comprend également dans sa partie sommitale plusieurs complexes volcaniques d'affinité alcaline (basanites et phonolites) interprétés par *Picard et al. (1989)* comme d'anciennes îles de marge continentale. Le groupe de Povungnituk a subi un métamorphisme de type schistes verts.

3)**Le groupe de Chukotat** est séparé du groupe précédent par une faille et le chevauche tectoniquement. Il est principalement constitué de laves (90%) et forme une série monoclinale fortement pentée vers le nord. On y distingue, du sud au nord:

* plusieurs séquences superposées évoluant depuis des basaltes à olivine à affinité komatiitique (Mg =6,5 à 11,5 %) jusqu'a des basaltes à pyroxène, à affinité tholéïtique (Mg <5%).
* des séquences de basalte à plagioclase de type N MORB(Mg <5%).

Ces roches n'ont subi qu'un métamorphisme de faible degré et sont particulièrement préservées de toute déformation.

4) **Le groupe de Watts** est tectoniquement séparé du groupe précédent par la faille Bergeron. On y distingue:

* à l'ouest, entre le lac Nuvilik et le lac lanyan: des volcanoclastites (tufs à lapillis, à cristaux ou à blocs) interlités avec des coulées de lave et des formations détritiques (grès, grauwackes...). Ce premier sous groupe porte le nom de «Formation de Parrent».Dans les zones où les basaltes à plagioclase, qui terminent le groupe de Chukota, sont absents, il semble exister une continuité stratigraphique entre ce dernier groupe et la formation de Parrent (*Moorhead 1986*).

* à l'est, dans la région de Purtuniq, des métagrès quartzeux et des pélites graphiteuses, discordants sur le socle sous-jacent au nord de ces formations.

* au nord: un vaste complexe volcanoplutonique qui représenterait une des plus anciennes ophiolites du monde (*St Onge et al., 1987, 1988; St Onge et Lucas, 1989; Scott et al., 1988, 1989* in *Picard et al. 1989*), datée de 1999 ± 2 millions d'années par *Parrish (1989).*

Le goupe de Watt a subi un métamorphisme qui s'étend du faciès schistes verts au faciès amphibolite.

5) **Les gneiss et granulites du socle**, au nord du sillon du Cape Smith, chevauchent localement les formations volcanosédimentaires. Ils sont datés de 3200 à 2600 millions d'années ( *Doig, 1983 et 1987*). Selon des données récentes (*Picard et al., 1989, sous presse)* ce socle représenterait la partie la plus septentrionale du socle de la province du Supérieur et non pas celui de la province de churchill. Ce dernier se situerait au delà d'une suture localisée plus au nord, au niveau du fjord de Saluit (Fig. III-1).

## 2-2) INTERPRETATION GEOTECTONIQUE DU SILLON DU CAPE SMITH

*Picard et al. (1989, sous presse)* interprètent la ceinture de Cape Smith comme résultant d'une distension intracontinentale, ayant donné respectivement les formations de Povungnituk, à caractère continental, puis les formations de Chukotat représentatives de l'océanisation de ce rift. L'ophiolite du groupe de Watts serait par contre allochtone et serait due à un phénomène d'obduction dont l'origine se situerait, peut être, au niveau de la suture entre les socles des provinces du Supérieur et de Churchill.

## 2-3) LES FACIES INTRUSIFS

Le groupe de Povungnituk est recoupé par de nombreuses intrusions mafiques et ultramafiques. Quatre principaux types d'intrusions ont été mis en évidence (*Picard et al. 1987*). Les deux premiers, représentés par **(1)** des intrusions non différenciées de microgabbros et par **(2)** des filon-couches différenciés de gabbros et ferro-gabbros, se rencontrent essentiellement dans la partie méridionale du groupe de Povungnituk dont ils sont cogénétiques. Les deux derniers, **(3)** des filon-couches différenciés à péridotite-pyroxénite-gabbros-ferrogabbros et **(4)** des sills ou dikes ultramafiques à pyroxénite-péridotite-dunite, se rencontrent surtout dans la partie nord du groupe de Povungnituk et sont comagmatiques des basaltes du groupe de Chukotat (*Picard et al. 1987 et 1989*). Ces deux derniers types d'intrusions peuvent être, de plus, porteurs d'indices minéralisés sulfurés à nickel-cuivre et PGE (*Picard et al. à paraitre, 1989)*. C'est au troisième type de ces faciès intrusifs que nous nous sommes intéressés au cours de ce travail.





# 3) LE FILON ROBERT: PRESENTATION ET RESULTATS

## 3-1) CONTEXTE GEOLOGIQUE

Le filon Robert est localisé dans la partie centrale ouest de la ceinture deCape Smith (Fig. III-1). Il s'agit d'un filon-couche différencié à péridotite-pyroxénite-gabbros,sans minéralisation reconnue, intrusif dans le groupe de Povungnituk à quelques Kilomètres seulement au sud du groupe de Chukotat. Il semble en concordance avec les formations volcanosédimentaires encaissantes (*Banville 1985*). Ce filon affleure de manière presque continue sur près de 2,5 km mais pourrait se prolonger au delà de la dizaine de Km. Son épaisseur réelle est de 245 m. La géologie et la pétrographie de ce filon ont fait l'objet d'une étude détaillée par *Banville (1985)*. Les caractères généraux de ce filon seront donc tirés de son travail. La succession lithologique montre, de haut en bas (Fig. III-2), une webstérite basale au contact d'un mince horizon sédimentaire avec, localement, une bordure de cuisson millimétrique de l'encaissant. La puissance de cette webstérite est de 9m. L'augmentation rapide des teneurs en olivine marque le passage à l'unité péridotitique sus-jacente, épaisse de 60 m. Cette seconde unité passe graduellement, par augmentation de la fraction de pyroxène et la raréfaction de l'olivine, à un horizon de clinopyroxénolite de 17 m de puissance.

Le passage des formations ultramafiques aux formations mafiques est brutal: en quelques mètres l'olivine disparaît totalement, le plagioclase et les pyroxènes forment les principales phases constitutives. La base de cette unité gabbroïque est marquée par le développement d'une prismation grossière. Ce phénomène est fréquemment observé dans les sills et coulées ultrabasiques épaisses (*Hynes et Francis, 1982; Picard et Piboule, 1989*). Cette formation mafique, d'une puissance totale de 158 m, est subdivisée en:

* un horizon inférieur de mésogabbro (66 m),
* un horizon intermédiaire de mésogabbro à quartz (75 m),
* un horizon supérieur (17 m) de leucogabbro à grain fin.

Enfin, la partie supérieure du filon possède une bordure figée de quelques centimètres au contact de l'encaissant.

Cette succession lithologique est comparable à celle des coulées litées de basaltes komatiitiques mises en évidence par (*Hynes et Francis, 1982; Picard et Piboule 1989...*) à la base du groupe de Chukotat et des sills différenciés intrusifs dans cette même formation.

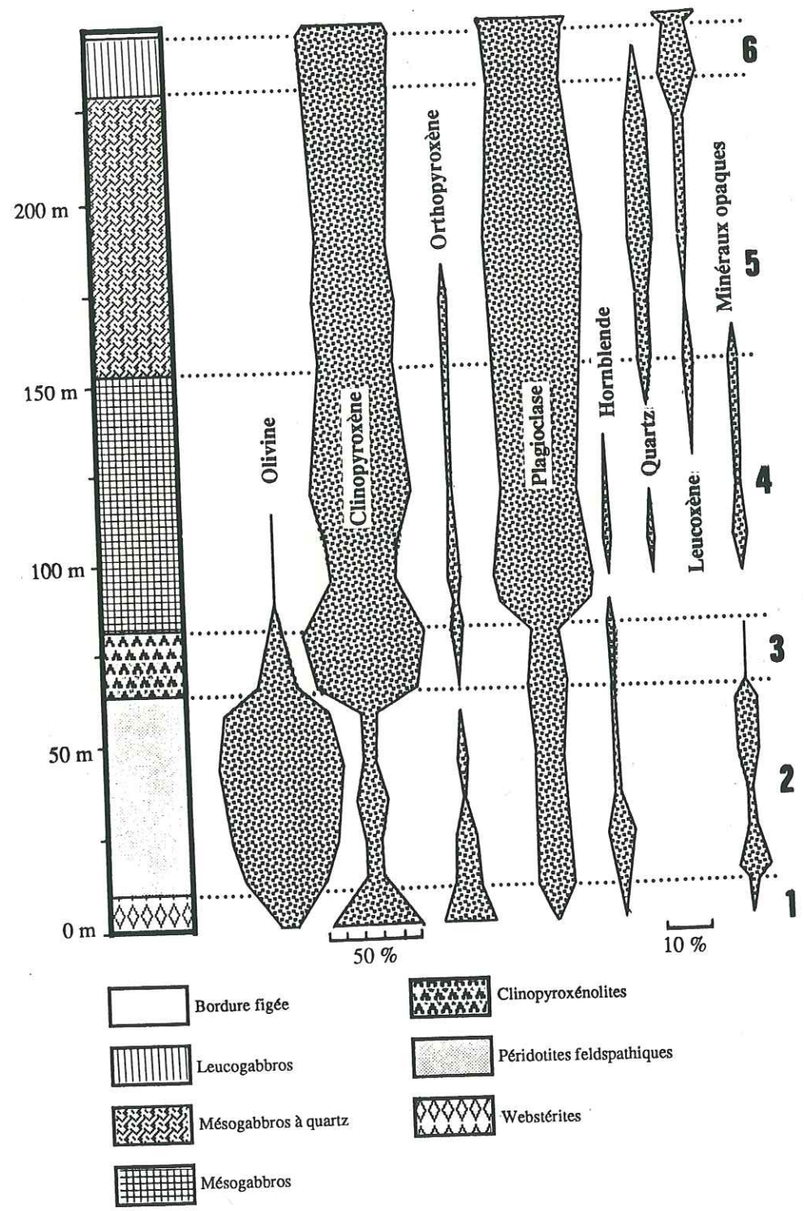



**Fig. III-2:**
Evolution de la composition minéralogique du filon Robert *(d' après Banville 1985)* et caractérisation des différents faciès.
*Les numéros 1 à 6 correspondent aux 6 faciès de ségrégats fractionnés et sont identiques à ceux qui sont utilisés dans les figures Fig. III-9, Fig. III-10 et Fig. III-11*





## 3-2) DESCRIPTION DES ECHANTILLONS

Au cours d'une campagne d'étude en 1984, 21 échantillons ont été prélevés sur le filon Robert par C. Picard et R Banville afin d'en fournir une coupe aussi représentative que possible. Ce sont ces échantillons qui ont fait l'objet de l'étude géochimique suivante et nous en donnons ici une brève description pétrographique. Pour plus de précision le lecteur pourra se reporter aux travaux de *Banville (1985)*, consacrés à la pétrographie de ce sill, qui s'appuient sur ce même échantillonnage. Les numéros de référence initiaux des roches prélevées ont été conservés dans ces deux travaux afin de permettre une liaison facile entre nos observations et les siennes.

L'ensemble de ces roches a subi un métamorphisme dans le faciès des schiste vert inférieur et, bien souvent, les phases primaires sont remplacées par des phases minérales d'altération postmagmatiques. Dans les descriptions qui suivent nous nous refèrerons, autant que possible, aux phases primaires magmatiques en donnant une brève description des phases d'altération.

La **webstérite RB1005** (*détermination Banville 1985*) est un mésocumulat très altéré montrant quelques rares reliques de clinopyroxène (diopside?) et d'orthopyroxène (bronzite?). Ces deux phases sont généralement remplacées par des phases secondaires: une hornblende verte et/ou de l'actinote pour la première et des associations à chlorite-talc pour la seconde. L'amphibole primaire (hornblende brune) est abondante en petits clastes de quelques dixièmes de millimètre. L'olivine, en petits grains ovoïdes, est totalement rétromorphosée en anrigorite. Elle est rare dans la lame mince que nous avons pu étudier.
Les minéraux opaques, globuleux et inframillimétriques, sont peu abondants. Certains d'entre eux montrent cependant des teintes brun-rouge très foncées sous un fort éclairage en lumière transmise et signalent ainsi l'existence probable de spinelle chromifères. Nous n'avons pas fait d'observations en lumière réfléchie sur ce faciès.

Les **péridotites** sont essentiellement constituées d'olivine en grains arrondis et subautomorphes. Elle représente la phase cumulus. La taille des grains varie depuis des cristaux submillimétriques au contact des webstérites (lame **RB1016**) jusqu'à des cristaux plurimillimétriques dans les niveaux supérieurs (lame **RB1060**). Si au contact des webstérites l'olivine est totalement rétromorphosée en antigorite, elle est par contre beaucoup moins altérée dans les niveaux au contact des gabbros et les reliques sont très abondantes. *Banville (1985)* a même pu mesurer un 2V de 85°, et propose, pour ces olivines une composition hautement magnésienne.

Les phases postcumulus sont essentiellement constituées par des pyroxènes et des amphiboles. Ces phases sont poécilitiques, xénomorphes et millimétriques à plurimillimétriques. La biotite est également observée: Il s'agit d'une biotite très colorée et très pléochroïque, ce qui peut indiquer une forte teneur en fer. Les proportions de la phase cumulus et des phases postcumulus varient largement au sein d'une même lame mince.

Nous avons également observé, aux joints des silicates, des agrégats cryptocristallins de chlorite et d'épidote avec des structures en «étoile». Selon *Banville (1985)* ces agrégats représenteraient les résidus rétromorphosés de plagioclase. Malheureusement aucune relique des phases primaires n'a pu être observée et la morphologie de ces agrégats de chlorite suggère qu'il puisse également s'agir d'une matrice finement grenue et altérée. Selon *Picard* (communication orale) ils seraient représentatifs d'un liquide résiduel riche en Ca piégé entre les phases cumulus de ces péridotites. Ainsi, les teneurs en plagioclase des péridotites (Fig. III-2) seraient uniquement représentatives du volume de ce liquide intersticiel.

Les minéraux opaques sont très abondants dans ces péridotites, principalement dans les faciès au contact de la webstérite. Deux lames minces (**RB1016** et **RB1018**), riches en phases opaques et représentatives de la base de ce faciès ainsi que la lame **RB1100** représentative de la partie la plus évoluée de ce faciès, ont été polies et étudiées au microscope métallographique. Les sulfures, en position intergranulaire et de très petite taille, sont extrêment rares. La majeure partie des minéraux opaques (plus de 95 %) est représentée par des spinelles. On observe systématiquement une chromite automorphe, parfois millimétrique, bordée par une auréole xénomorphe de magnétite qui confère un aspect globuleux à l'ensemble. L'absence de réflexions internes dans la chromite en fait un terme riche en Fe (*détermination M^me^ Oudin-Dunlop*). Les sulfures semblent constitués de pentlandite; cependant, leur petite taille et leur rareté n'ont pas autorisé une étude suffisamment détaillée.

Les **clinopyroxénolites** marquent le passage rapide entre les péridotites et la zone mafique du filon. L'olivine est abondante à la base de ce faciès (lame **RB1120**) où elle se présente en petits grains arrondis infra à plurimillimétriques. Elle est totalement rétromorphosée en serpentine et aucune relique n'a pu être observée. Dans le faciès au contact des formations mafiques (lame **RB1140**) nous n'avons pas observé d'olivine bien que sur d'autres sections provenant du même échantillonnage *Banville (1985)* ait observé des concentrations modales atteignant 9%.

Les pyroxènes sont très abondants. Les orthopyroxènes sont généralement plurimillimétriques et totalement remplacés par des assemblages à talc-chlorite. Ils sont xénomorphes, poécilitiques et en position postcumulus. Ils sont relativement peu fréquents. Les clinopyroxènes, par contre, sont les pyroxènes les plus répandus dans les deux





sections observées. Au contact des péridotites feldspatiques, ils se présentent sous deux faciès:

* En phase postcumulus (comme dans les péridotites feldspathiques), en cristaux millimétriques, xénomorphes et poécilitiques (inclusions d'olivine et de minéraux opaques). L'altération est peu développée.
* En phase cumulus avec des cristaux plurimillimétriques peu altérés et subautomorphes. C'est cet habitus, de loin le plus développé, qui marque le passage des péridotites aux clinopyroxénolites.

L'amphibole brune (hornblende brune) abondante au contact des péridotites avec un habitus similaire à celui décrit précédemment, n'a pas été observée dans l'échantillon **RB1140**.

La biotite est encore localement observée dans le faciès inférieur (lame **RB1120**) où elle est riche en inclusions de minéraux opaques. C'est une biotite toujours très foncée et très pléochroïque, probablement riche en fer. Elle n'apparaît pas au contact des gabbros.

Si les plagioclases n'ont pas été observés dans la lame **RB1120**, ils deviennent très abondants dans les faciès au contact des gabbros. Ce sont de petits prismes très automorphes, quelque-fois en inclusions dans les pyroxènes postcumulus. Ils constituent donc une phase cumulus avec les clinopyroxènes. Pétrographiquement, cette roche (**RB1140**) se situe à la limite entre une clinopyroxénolite et un gabbro.

Les minéraux opaques se présentent soit en inclusions inframillimétriques dans les silicates, soit en agrégats millimétriques intergranulaires dans le faciès à olivine. Ils se raréfient considérablement dans le faciès à plagioclase.

La matrice, enfin, constituée d'agrégats cryptocristallins de chlorite dans l'échantillon **RB1120**, est principalement constituée d'amphiboles aciculaires vertes (actinote?) dans l'échantillon **RB1140**.

**Les mésogabbros** (détermination *Banville 1985*) marquent le début de la zone mafique. Les plagioclases sont abondants, en petites tablettes, inframillimétriques à la base de l'unité à millimétriques au contact des mésogabbros à quartz sus-jascents. Ils sont considérablement altérés et remplacés par un assemblage à chlorite-épidote-quartz à la base et au sommet de ce faciès. Cependant, 2 échantillons (**RB2160** et **RB2180**), stratigraphiquement situés au milieu de cette formation de mésogabbros, montrent des textures relativement peu altérées et ont permis à *Banville (1985)* de déterminer la composition moyenne des plagioclases (An60).

L'olivine, totalement rétromorphosée en serpentine, a été observée uniquement dans l'échantillon **RB1150**, à la base des mésogabbros. Il s'agit de cristaux millimétriques, arrondis et très peu abondants.

L'amphibole brune (hornblende ou kearsutite), xénomorphe, est confinée dans les interstices intergranulaires. Elle est peu abondante mais systématiquement présente dans tous les échantillons. L'amphibole verte (actinote) est abondante, principalement dans les échantillons les plus transformés où elle représente le produit «d'altération métamorphique» des clinopyroxènes.

Les pyroxènes sont abondants et n' apparaissent plus qu'en phase postcumulus contrairement aux pyroxènes des clinopyroxénolites. Leur mode tend à s'accroitre depuis la base des mésogabbros jusqu'aux échantillons intermédiaires pour décroitre ensuite au contact des mésogabbros à quartz. L'orthopyroxène est rare, plurimillimétrique, poécilitique (inclusions de clinopyroxène, de plagioclase...) et altéré (échantillons **RB2160** et **RB2180**) à très altéré (autres échantillons) en talc et chlorite.

Les faciès supérieurs, au contact des mésogabbros à quartz (échantillons **RB2203** et **RB2232**) montrent l'apparition du quartz, xénomorphe et intersticiel, toujours lié au plagioclase. Le sphène (leucoxène) est également présent dans ces mêmes sections.

Les minéraux opaques sont peu abondants dans les mésogabbros. Leur étude au microscope métallographique a montré qu'il s'agissait essentiellement de chromite, plus ou moins automorphe, parfois finement bordée d'une auréole de magnétite. Les sulfures sont peu abondants dans ces faciès. Ils sont de petite taille et principalement constitués d'assemblages à pentlandite-pyrrhotite (*détermination par M^me^ Oudin-Dunlop*).

Dans **les mésogabbros à quartz** (détermination *Banville 1985*) on peut noter une nette augmentation des teneurs en quartz. A la base de ce faciès (échantillons **RB2265** et **RB3295**) le quartz se présente en larges clastes xénomorphes souvent poécilitiques (inclusions de plagioclase, de minéraux opaques...) localisés dans les interstices entre les plagioclases et les pyroxènes. Ces derniers sont très altérés.

Les échantillons au contact des leucogabbros montrent des plages de quartz de taille plus réduite. Ces quartz ne montrent pas d'extinction roulante marquée comme certains phénocristaux de pyroxène et semblent ne pas avoir subi de déformations. Enfin, dans l'échantillon **RB3377** le quartz offre des inclusions d'apatites automorphes.

Les amphiboles (hornblende vertes) sont également abondantes dans ce faciès à quartz. Au contact des leucogabbros, leur volume dépasse nettement les 1% signalés par *Banville (1985)*.

Les minéraux opaques, rares dans **RB2265** au contact des mésogabbros, deviennent très rares dans les autres échantillons. Le sphène et le leucoxène deviennent par contre abondants.

Enfin **les leucogabbros** (détermination *Banville 1985*) montrent des assemblages à quartz, épidote, chlorite et amphibole verte avec une texture lépidoblastique fine.





Quelques reliques inframillimétriques de pyroxènes et de plagioclases sont parfois observables (échantillon **RB3420**).

Les minéraux opaques sont abondants et généralement bordés de leucoxène. Leur détermination précise n'a pas été effectuée dans ce travail.

Les principaux caractères pétrographiques de tous ces échantillons sont résumés dans le tableau (Tab. III-1).

Sur la base des caractères pétrographiques et de l'étude de terrain, *Banville (1985)* propose une mise en place de ce filon dans un contexte sub-horizontal, suivie d'une ségrégation à tendance gravitaire, conduisant au fractionnement des différents faciès aujourd'hui observables.

## 3-3) GEOCHIMIE DES ELEMENTS MAJEURS ET DES ELEMENTS TRACES

Les analyses chimiques des 21 échantillons ont été réalisées au Québec par le Centre de Recherche Minérales (Sainte foy) pour les éléments majeurs et les éléments traces par les soins de C. Picard (IREM-MERI). Les PGE et Au ont été déterminés par nos soins en absorption atomique électrothermique, après concentration hydrochimique de ces éléments.

### 3-3-1) LES ELEMENTS MAJEURS

Par souci de l'homogénéïté des données dans ce travail (cf. chapitre précédent), les analyses ont été, comme pour les lherzolites Pyrénéennes, recalculées en pourcentage poids de cations. Elles sont données dans le tableau (Tab. III-2). Le lecteur trouvera cependant ces mêmes analyses en poucentage poids d'oxydes en annexe n°2.

Les teneurs élevées en Mg des péridotites varient de 15 à plus de 20 %. Les fortes pertes au feu des termes magnésiens soulignent l'importance du phénomène de rétromorphose des olivines en serpentine. Les teneurs en Ti, relativement faibles (0,1 à 0,4 %) dépassent nettement 1 % dans les leucogabbros. La bordure figée supérieure offre la teneur extrême de 1,25% de Ti et se trouve, de fait, peu représentative de la composition initiale du liquide. Le passage du faciès ultramafique au faciès mafique est géochimiquement souligné par une chute des teneurs en Mg et par une rapide augmentation des teneurs en Al et Na qui reflettent à la fois la disparition de l'olivine et l'abondance des plagioclases.

Les résultats de ces analyses sont reportés dans le diagramme cationique de *Jensen (1976)* qui permet de mettre en évidence le caractère komatiitique, tholéïtique ou

| | WEBSTERITE | PERIDOTITE FELDSPATHIQUE | CLINOPYROXENITE | MESOGABBROS | MESOGABBROS A QUARTZ | LEUCOGABBROS |
|---|---|---|---|---|---|---|
| STRUCTURE | Mésocumulat | Mésocumulat | Mésocumulat à ophitique | Ophitique | Subophitique | Lépidoblastique |
| OLIVINE | * peu abondante<br>* en petits grains ovoïdes<br>* rétromorphosée en antigorite | * très abondante<br>* en phase cumulus<br>* grains ovoïdes<br>* rétromorphosée en serpentine<br>* présence de reliques (olivine très magnésienne) | * abondante à peu abondante<br>* en phase cumulus<br>* grains ovoïdes<br>* rétromorphosée en serpentine<br>* pas de reliques | * très rare<br>* uniquement au contact des clinopyroxénolites<br>* rétromorphosée en serpentine | *non observée | * non observée |
| ORTHOPYROXENE | * abondant<br>* grands clastes plurimillimétriques<br>* altéré en chlorite et talc | * peu abondant<br>* phase postcumulus<br>* xénomorphe<br>* poécilitique | * peu abondant<br>* phase postcumulus<br>* xénomorphe<br>* poécilitique | * rare<br>* phase postcumulus<br>* poécilitique<br>* altéré en chlorite et talc | * rare<br>* altéré en chlorite et talc | *quelques rares reliques |
| CLINOPYROXENE | * très abondant<br>* infra à plurimillimétrique<br>* altéré en amphibole verte | * abondant<br>* phase post cumulus<br>* poécilitique<br>* xénomorphe | * très abondant<br>* en phase post cumulus<br>- xénomorphe<br>- poécilitique<br>* en phase cumulus<br>- peu altéré<br>- subautomorphe | * abondant<br>* postcumulus<br>* poécilitique<br>* altéré en amphibole verte | * abondant<br>* postcumulus<br>* poécilitique<br>* altéré | * rares reliques |
| PLAGIOCLASE | * non observé | * agrégats cryptocristallins à chlorite, en étoile entre les silicates (plagioclases d'après Banville 1985) | * absent dans RB 1120<br>* abondant dans RB 1140<br>- automorphe<br>- baguettes inframuillimétriques<br>- phase cumulus<br>- très altéré | * abondant<br>* phase cumulus<br>* automorphe<br>* An 60<br>* inframillimétrique à millimétrique<br>* degrè d'altération variable | * abondant<br>* phase cumulus<br>* automorphe<br>* inframillimétrique à millimétrique<br>* très altéré | * rares reliques |
| QUARTZ | * non observé | * non observé | * non observé | * uniquement dans RB 2203 et RB 2232<br>* intersticiel<br>* associé au plagioclase | * abondant<br>* larges clastes xénomorphes<br>* inclusions d'apatite, de plagioclase | * abondant |
| DIVERS | * hornblende brune abondante<br>* biotite | * hornblende brune en grands clastes poécilitiques millimétriques.<br>* biotite | * hornblende brune rare à absente<br>* peu de biotite | * hornblende brune rare à absente | * amphiboles vertes rares à abondantes | * assemblage à quartz, épidote, chlorite et amphibole |
| MINERAUX SUB-OPAQUES | * non observés | * non observés | * non observés | * sphène et leucoxène peu abondants | * sphène et leucoxène abondants | * sphène et leucoxène abondants autour des opaques |
| MINERAUX OPAQUES | * peu abondants<br>* globuleux<br>* non déterminés | * abondants<br>* chromite automorphe bordée de magnétite<br>* peu de sulfures (pentlandite?) | * abondants<br>* non déterminés | * peu abondants<br>* chromite automorphe parfois bordée de magnétite<br>* sulfures rares (pentlandite?) | * rares | * en petits agrégats au coeur du leucoxène<br>* non déterminés |
| LAMES MINCES N° | * RB 1005 | * RB 1018<br>* RB 1020<br>* RB 1060(1)<br>* RB 1100 | * RB 1120<br>* RB 1140 | * RB 1150<br>* RB 2160<br>* RB 2180<br>* RB 2203<br>* RB2232 | * RB 2265<br>* RB3295<br>* RB 3334<br>* RB 3377 | * RB 3395<br>* RB 3420<br>* RB 3425 |

(1) *échantillon non analysé*

**Tab. III-1:**
Résumé des principales caractéristiques pétrologiques et minéralogiques des différents faciès du filon Robert.





| Référence | H | Si % | Al % | Fe % | Mg % | Ca % | Na % | K % | Ti % | Mn % | P % | PF % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Webstérite basale** | | | | | | | | | | | | |
| RB 1005 | 3 | 20,90 | 4,45 | 9,25 | 12,30 | 6,16 | 0,27 | 0,19 | 0,29 | 0,17 | 0,03 | 4,59 |
| **Péridotites feldspathiques** | | | | | | | | | | | | |
| RB 1016 | 9 | 20,10 | 3,63 | 8,28 | 15,38 | 4,68 | 0,22 | 0,17 | 0,22 | 0,13 | 0,02 | 6,15 |
| RB 1018 | 10 | 19,59 | 2,86 | 8,28 | 17,49 | 3,52 | 0,30 | 0,08 | 0,16 | 0,10 | 0,01 | 7,59 |
| RB 1040 | 23 | 19,03 | 2,52 | 8,43 | 18,99 | 3,07 | 0,30 | 0,07 | 0,17 | 0,13 | 0,02 | 6,64 |
| RB 1080 | 46 | 18,52 | 1,78 | 9,77 | 20,44 | 2,12 | 0,16 | 0,06 | 0,11 | 0,15 | 0,01 | 7,21 |
| RB 1100 | 57 | 18,94 | 2,42 | 10,82 | 18,99 | 2,78 | 0,2 | 0,14 | 0,12 | 0,16 | 0,01 | 5,23 |
| **Clinopyroxénolites** | | | | | | | | | | | | |
| RB 1120 | 69 | 21,28 | 2,85 | 8,21 | 13,63 | 7,58 | 0,25 | 0,07 | 0,19 | 0,15 | 0,01 | 4,65 |
| RB 1140 | 80 | 22,16 | 3,07 | 7,83 | 11,76 | 9,01 | 0,19 | 0,05 | 0,24 | 0,15 | 0,01 | 3,34 |
| **Mésogabbros** | | | | | | | | | | | | |
| RB 1150 | 86 | 22,12 | 8,74 | 4,98 | 5,57 | 10,86 | 0,85 | 0,30 | 0,20 | 0,09 | 0,01 | 2,32 |
| RB 2160 | 92 | 22,54 | 7,62 | 5,30 | 7,24 | 10,22 | 0,92 | 0,37 | 0,18 | 0,09 | <0,01 | 2,65 |
| RB 2180 | 103 | 22,96 | 7,15 | 5,71 | 7,30 | 11,01 | 0,66 | 0,18 | 0,20 | 0,10 | 0,01 | 1,81 |
| RB 2203 | 116 | 22,63 | 8,21 | 5,48 | 5,81 | 10,72 | 0,74 | 0,25 | 0,20 | 0,10 | 0,01 | 2,21 |
| RB 2232 | 133 | 22,82 | 8,10 | 5,81 | 6,01 | 10,72 | 0,93 | 0,20 | 0,23 | 0,10 | 0,02 | 2,20 |
| **Mésogabbros à quartz** | | | | | | | | | | | | |
| RB 2265 | 152 | 23,42 | 9,58 | 5,95 | 4,24 | 9,36 | 1,26 | 0,13 | 0,29 | 0,10 | 0,01 | 2,45 |
| RB 3295 | 169 | 23,28 | 8,42 | 6,83 | 5,07 | 9,29 | 0,96 | 0,56 | 0,34 | 0,12 | 0,03 | 2,46 |
| RB 3334 | 186 | 23,10 | 8,68 | 6,44 | 4,67 | 9,58 | 0,98 | 0,39 | 0,31 | 0,11 | 0,01 | 2,23 |
| RB 3377 | 216 | 22,54 | 7,57 | 7,28 | 5,12 | 9,44 | 1,15 | 0,25 | 0,37 | 0,12 | 0,03 | 2,18 |
| **Leucogabbros** | | | | | | | | | | | | |
| RB 3395 | 227 | 22,58 | 6,83 | 12,16 | 3,76 | 7,93 | 1,45 | 0,05 | 1,08 | 0,18 | 0,11 | 2,03 |
| RB 3420 | 241 | 22,44 | 6,99 | 12,23 | 3,82 | 7,22 | 2,54 | 0,07 | 1,10 | 0,16 | 0,07 | 1,95 |
| RB 3425 | 244 | 22,35 | 7,15 | 10,82 | 3,99 | 8,65 | 1,86 | 0,04 | 1,07 | 0,16 | 0,08 | 1,74 |
| **Bordure figée supérieure** | | | | | | | | | | | | |
| RB 1000 | 245 | 21,04 | 8,21 | 9,62 | 4,95 | 6,87 | 2,24 | 0,22 | 1,25 | 0,12 | 0,13 | 2,32 |

**Tab. III-2**
Composition chimique (éléments majeurs) des 21 échantillons étudiés. *Les résultats sont recalculés en pourcentage poids de cation. Ces résultats ne prennent pas en compte l'oxygène et, de ce fait, ne totalisent pas à 100%. Le lecteur trouvera en annexe n°2 les résultats en pourcentage poids d'oxyde.*
H: *hauteur réelle (ramenée à l'épaisseur du filon) de prélèvement de l'échantillon.*
*Analyses réalisées en 1985 par le CRM de Québec par fluorescence X.*

calcoalcalin des roches magmatiques (Fig. III-3). L'ensemble des échantillons du faciès ultramafique (wèbstérites, péridotites et clinopyroxénolites) se localise à la limite entre le champ des komatiites et celui des basaltes komatiitiques. Les formations mafiques, qui représentent une ségrégation à partir d'un liqide plus différenciés montrent une évolution depuis le champ des tholéïtes magnésiennes, pour les mésogabbros et les mésogabbros à quartz, jusqu'à celui des tholéïtes riches en Fe et Ti pour les leucogabbros qui représentent les termes les plus différenciés.

Sur ce diagramme ont également été reportés les champs caractéristiques des différents faciès pétrographiques d'une coulée litée du groupe de Chukotat (Upper Samos

Flow, *Hynes et Francis 1982*) et d'une intrusion litée appartenant également au groupe de Chukotat (No Name Sill, *Hynes et francis, 1982*). Comme le filon Robert, ces deux formations montrent également un hiatus marqué entre les niveaux ultramafiques, localisés à proximité du pôle Mg, et les niveaux mafiques situés dans le champ des tholéïtes. Ce hiatus peut être le reflet des phénomènes de fractionnement, caractérisés, rappelons le dans le cas du filon Robert, par une ségrégation à tendance gravitaire dans un contexte subhorizontal. La précipitation de l'olivine et sa «sédimentation» à la base du filon provoquent un enri-

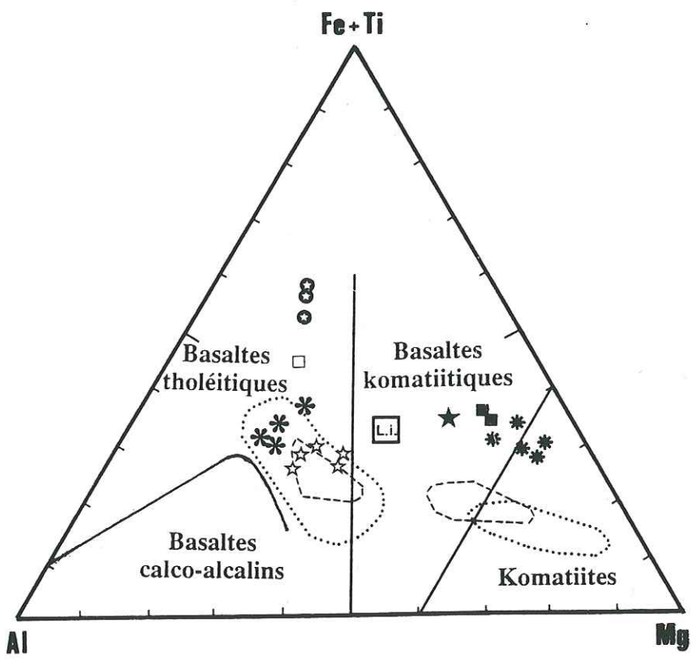



**Fig. III-3**
Diagramme cationique de Jensen (1976):
*Caractérisation géochimique des différents faciès du filon couche différentié Robert.*

| | |
|---|---|
| ★ | *Websterite basale* |
| ✱ | *Peridotites feldspathiques* |
| ■ | *Clinopyroxénolites* |
| ☆ | *Mésogabbros* |
| ✱ | *Mésogabbros à quartz* |
| ✪ | *Leucogabbros* |
| ❑ | *Bordure figée supérieure* |
| LI | *liquide initial (voir texte)* |
| En pointillé: | *Champ des teneurs des différents faciès cumulatifs du filon différentié No-Name-Sill, groupe de Chukotat, fosse de l'Ungava, Québec (Hynes et Francis 1982)* |
| En tiretés: | *Champ de teneurs des différents faciès de la coulée différentiée Upper Samos Flow, base du groupe de Chukotat, fosse de l'Ungava, Québec (Hynes et Francis, 1982)* |





chissement en Mg des faciès cumulatifs ultrabasiques puisque l'olivine appartient au type hautement magnésien (*Banville 1985*). Ces faciès se trouveront, de fait, décalés vers le pôle Mg. Ce phénomène est observable sur le diagramme de Jensen (Fig. III-3) où nous avons également reporté la composition initiale du liquide (L.i.): elle a été calculée par intégration des variations de teneurs le long du profil de l'intrusion (voir annexe n°3 et Tab. III-5)

Il est possible que les plagioclases apparaissent avant la fin du phénomène de «sédimentation» de l'olivine puisque l'on retrouve des traces d'olivine dans les mésogabbros. Cependant, la densité plus faible des plagioclases peut conduire à un phénomène inverse, c'est à dire à une flottation plus au moins développée de ces phases. Il s'en suivra un enrichissement en Al des faciès mafiques (Na n'intervenant pas dans le diagramme) et un déplacement du champs occupé par ces faciès vers le pôle Al du diagramme de *Jensen (1976)*. Ainsi, le hiatus observé entre les faciès mafiques et ultramafiques du filon Robert n'est qu'un artéfact lié aux phénomènes de ségrégation à l'intérieur même de l'intrusion.

Il faut également souligner ici les teneurs élevées en Fe + Ti de nos échantillons. Le champ occupé par les faciès ultramafiques est nettement au-dessus des domaines habituels pour ces coulées ou filons différenciés (Fig. III-3). Les faciès mafiques montrent une même tendance, peu marquée pour les mésogabbros mais très nette pour les leucogabbros. Ces tendances sont le fidèle reflet de l'abondance de la chromite (variété riche en Fe, sans réflexions internes, *cf les descriptions pétrographiques*) dans les péridotites et pyroxénolites ( Tab. III-1) et l'abondance du leucoxène dans les leucogabbros.

En conclusion, on peut donc dire que les données sur la géochimie du filon Robert, à partir des éléments majeurs, montrent que le fractionnement, par ségrégation à tendance gravitaire en contexte subhorizontal, d'un magma de type basalte komatiitique donne:

- à la base:

**Des faciès ultramafiques enrichis en Mg et Fe à olivine, orthopyroxène, clinopyroxène et chromite.** Ils possèdent un caractère komatiitique marqué.

- au sommet:

Des **faciès mafiques** plus évolués, **enrichis en Al, Fe et Ti, à plagioclase, clinopyroxène et leucoxène.** Ils possèdent un caractère géochimique de tholéïte magnésienne ou de ferro-tholéïte riche en Ti.

Le caractère de **basalte komatiitique** du liquide initial implique des **taux de fusion partielle importants** des roches sources. Ils seront à prendre en compte dans l'interprétation des phénomènes de remobilisation et de distribution des PGE au cours des processus de fusion partielle et de cristallisation fractionnée.

### 3-3-2) LES ELEMENTS TRACES

Les teneurs en Co, Cu, Cr, Ni et S des 21 échantillons du filon Robert sont données dans le tableau (Tab. III-3).

Les teneurs en Cr sont élevées dans le faciès à olivine cumulative et elles confirment ainsi la présence des spinelles observés au microscope métallographique. Dans la zone mafique du filon, les teneurs en Cr montrent un second maxima, après celui observé dans les péridotites sous jacentes, au niveau des mésogabbros **RB2160** et **RB2180**. Cette anomalie positive semble coincider avec l'apparition du quartz dans les mésogabbros (*cf. la description pétrographique de ces échantillons*). Cependant, hormis ces deux échantillons, les teneurs en Cr du faciès mafique sont faibles. Elles ne semblent constituer qu'un «bruit de fond» résiduel dans les mésogabbros à quartz et dans les leucogabbros.

Les teneurs en Ni présentent également deux maximum. Le premier se trouve à la base des péridotites et les teneurs atteignent 0,11%. Elles décroissent ensuite rapidement vers des valeurs plus faibles: environ 0,008 % dans les clinopyroxénolites. Le deuxième maxima, avec des teneurs cependant près de 4 fois plus faibles (0,03% ) est observé dans le mésogabbros **RB2160** à la cote 92 m.

Les teneurs en Cu suivent plus ou moins nettement l'évolution des teneurs en Ni mais restent toujours très faibles (< 150 ppm).

| Référence | H | Co | Cr | Cu | Ni | S |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Webstérite basale** | | | | | | |
| RB 1005 | 3 | 73 | 548 | 150 | 676 | 500 |
| **Péridotites feldspathiques** | | | | | | |
| RB 1016 | 9 | 90 | 696 | 43 | 1100 | 200 |
| RB 1018 | 10 | 36 | 843 | n.d. | 428 | 300 |
| RB 1040 | 23 | 38 | 1300 | 13 | 459 | 300 |
| RB 1080 | 46 | 14 | 445 | 7 | 172 | 200 |
| RB 1100 | 57 | 15 | 314 | 11 | 164 | 300 |
| **Clinopyroxénolites** | | | | | | |
| RB 1120 | 69 | 8 | 199 | 31 | 83 | 800 |
| RB 1140 | 80 | 8 | 229 | 32 | 77 | 700 |
| **Mésogabbros** | | | | | | |
| RB 1150 | 86 | 8 | 68 | 20 | 20 | n.a. |
| RB 2160 | 92 | 40 | 478 | 101 | 302 | 500 |
| RB 2180 | 103 | 43 | 412 | 90 | 236 | 700 |
| RB 2203 | 116 | 38 | 113 | 99 | 169 | 600 |
| RB 2232 | 133 | 36 | 132 | 80 | 148 | 700 |
| **Mésogabbros à quartz** | | | | | | |
| RB 2265 | 152 | 29 | 49 | 45 | 69 | 200 |
| RB 3295 | 169 | 32 | 93 | 68 | 82 | 500 |
| RB 3334 | 186 | 33 | 145 | 62 | 92 | 400 |
| RB 3377 | 216 | 36 | 86 | 66 | 112 | 200 |
| **Leucogabbros** | | | | | | |
| RB 3395 | 227 | 49 | 76 | 34 | 63 | <100 |
| RB 3420 | 241 | 56 | 86 | 21 | 67 | <100 |
| RB 3425 | 244 | 51 | 84 | 55 | 64 | <100 |
| **Bordure figée supérieure** | | | | | | |
| RB 1000 | 245 | 46 | 88 | 4 | 117 | 100 |

**Tab. III-3:**
Teneurs en Ni, Cr, Cu, Co et S des 21 échantillons étudiés. *Les résultats sont donnés en* ***ppm***.
H: *hauteur réelle (ramenée à l'épaisseur du filon) de prélèvement de l'échantillon.*
*n.a.* *non analysé*
*Analyses réalisées en 1985 par le CRM de Québec par fluorescence X.*

Sur la base de ces analyses, nous avons calculé la norme en sulfures de ces roches: l'ensemble du Cu a été transformé en chalcopyrite et le soufre résiduel en pentlandite. Les masses des sulfures calculés (Tab. III-4) sont extrêmement faibles puisqu'ils ne dépassent pas 0,25% (valeur maximale 0,245% de chalcopyrite + pentlandite dans la pyroxénolite **RB1120**). Ce calcul confirme ainsi la grande domination du spinelle parmi les opaques.

Une seconde remarque découle des très faibles teneurs en Ni qui, à l'exception des deux premiers échantillons situés à la base du filon (**RB1005** et **RB1016**) ne dépasse pas les 500 ppm. Le calcul d'une pentlandite, avec un rapport molaire Fe/Ni de 1, met en évidence un déficit en Ni particulièrement net dans les clinopyroxénolites: dans **RB1120**, par exemple, les 0,236% de pentlandite nécéssiteraient environ 800ppm de Ni alors que l'échantillon en contient dix fois moins (83 ppm de Ni dans **RB1120**, cf Tab. III-3). Il est donc possible qu'une grande partie des sulfures soit représentée par d'autres phases comme la pyrrhotite ou la pyrite. Cependant, la rareté et la petite taille des sulfures ne nous a pas permis d'en effectuer une étude plus détaillée.

Le fait que la phase sulfurée soit une pyrrhotite plutôt qu'une pentlandite affecte peu le calcul du volume de sulfure du fait des poids molaires très proches du Ni et du Fe et des rapports stoechiométriques (Fe + Ni)/S voisins entre la pentlandite et la pyrrhotite (respectivement 1,125 et 1 pour une pyrrhotite de type troïlite)

Les teneurs calculées en sulfure sont très basses dans la partie inférieure de la zone ultramafique et elles atteignent leur maximum dans les clinopyroxénolites. Un deuxième maximum apparaît dans la moitié supérieure des mésogabbros et semble coincider avec l'apparition du quartz intersticiel.

| Référence | H | $CuFeS_2$ | $(Fe,Ni)_9S_8$ |
|---|---|---|---|
| **Webstérite basale** | | | |
| RB 1005 | 3 | 0,043 | 0,0128 |
| **Péridotites feldspathiques** | | | |
| RB 1016 | 9 | 0,012 | 0,054 |
| RB 1018 | 10 | 0,000 | 0,090 |
| RB 1040 | 23 | 0,004 | 0,088 |
| RB 1080 | 46 | 0,002 | 0,059 |
| RB 1100 | 57 | 0,003 | 0,089 |
| **Clinopyroxénolites** | | | |
| RB 1120 | 69 | 0,009 | 0,236 |
| RB 1140 | 80 | 0,009 | 0,206 |
| **Mésogabbros** | | | |
| RB 1150 | 86 | n.d. | n.d. |
| RB 2160 | 92 | 0,029 | 0,135 |
| RB 2180 | 103 | 0,026 | 0,197 |
| RB 2203 | 116 | 0,029 | 0,166 |
| RB 2232 | 133 | 0,023 | 0,199 |
| **Mésogabbros à quartz** | | | |
| RB 2265 | 152 | 0,013 | 0,053 |
| RB 3295 | 169 | 0,020 | 0,140 |
| RB 3334 | 186 | 0,018 | 0,111 |
| RB 3377 | 216 | 0,019 | 0,050 |
| **Leucogabbros** | | | |
| RB 3395 | 227 | n.d. | n.d. |
| RB 3420 | 241 | n.d. | n.d. |
| RB 3425 | 244 | n.d. | n.d. |
| **Bordure figée supérieure** | | | |
| RB 1000 | 245 | 0,001 | 0,029 |

**Tab. III-4:**
Normes en chalcopyrite et pentlandite des 21 échantillons étudiés. *Les résultats sont sont donnés en* ***pourcentage poids*** **.**
H: *hauteur réelle (ramenée à l'épaisseur du filon) de prélèvement de l'échantillon.*
n.d. *non déterminé*

L'étude des teneurs en Ni, Cr, Cu, Co et S permet donc de mettre en évidence les points suivants:

- l'**abondance des spinelles dans les peridotites**: en effet les teneurs en Cr sont les plus élevées dans ce faciès et les teneurs calculées en sulfure sont les plus faibles de tout le filon, à l'exception de la bordure figée supérieure.

- **Deux stades dans la précipitation des sulfures**: ils donnent deux légères anomalies positives qui se démarquent du bruit de fond des teneurs en S des autres échantillons.

  * Le premier se situe au niveau des clinopyroxénolites (0,245% dans l'échantillon **RB1120**)

  * Le second (0,223 % dans **RB2180**) se situe juste avant l'apparition du quartz dans les mésogabbros (il a été observé dans l'échantillon **RB2203** situé 3 m au dessus).

- **Un caractère pauvre en Ni pour la phase sulfurée** dans les clinopyroxénolites et dans l'ensemble du faciès mafique. Ne possédant pas de données sur les teneurs en Ni des olivines dans les péridotites il n'est pas possible d'avancer d'hypothèse pour les rares sulfures qu'elles contiennent.

### 3-3-3) DISCUSSION: CONTEXTE GEOCHIMIQUE DU FILON ROBERT

Les analyses des éléments majeurs et des éléments traces nous ont permis de calculer une composition théorique pour le liquide initial du filon Robert en effectuant une intégration par partie des concentrations de chaque élément le long du profil du filon (cf annexe n°3).

Si l'on compare la composition du liquide initial calculé pour le filon Robert (Tab. III-5) avec les compositions moyennes calculées pour les différents faciès éruptifs de la bande de Cape Smith (*Picard et al, sous presse, 1989*) on remarque la forte analogie entre le Filon Robert et les liquides qui caractérisent la base du groupe de Chukotat. La composition moyenne des basaltes à olivine du groupe de Chukotat (Tab. III-5), que ce soit la zone est ou la zone ouest, possèdent des teneurs identiques en Si, Mg, Ca et Ti. Le liquide initial du filon Robert est cependant plus riche en Al et plus pauvre en Fe. Ce caractère souligne peut-être une précipitation précoce des spinelles et des pyroxènes dans les conduits nourriciers.





| Faciès pétrographique | Si | Al | Fe | Mg | Ca | Ti | Cr | Ni | Cu | S |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Groupe de Povungnituk:** | | | | | | | | | | |
| *basaltes et diabases du lac Esker* | 22,4 | 7,44 | 10,95 | 3,8 | 6,97 | 1,19 | 146 | 58 | 60 | — |
| *basaltes et diabases du lac Lanyan* | 22,3 | 6,95 | 10,90 | 3,75 | 7,56 | 1,19 | 115 | 68 | 91 | — |
| *basanites du lac Esker* | 19,6 | 5,49 | 12,14 | 5,01 | 9,10 | 3,08 | 309 | 174 | 46 | — |
| *phonolites du lac Esker* | 28,3 | 10,66 | 1,66 | 0,99 | 1,06 | 0,09 | 9 | 19 | 15 | — |
| *phonolites du lac Nuvilik* | 26,8 | 10,30 | 4,38 | 1,27 | 1,63 | 0,14 | 8 | 8 | 10 | — |
| **Groupe de Chukotat:** | | | | | | | | | | |
| *basaltes à olivine (zone est)* | 22,5 | 5,85 | 9,13 | 7,99 | 7,84 | 0,38 | 1314 | 433 | 92 | — |
| *basaltes à olivine (zone ouest)* | 22,1 | 5,75 | 8,83 | 8,46 | 6,85 | 0,44 | 1232 | 466 | 84 | — |
| *basaltes à Pyroxène (zone est)* | 23,1 | 7,12 | 9,32 | 5,59 | 7,21 | 0,49 | 543 | 166 | 119 | — |
| *basaltes à Pyroxène (zone ouest)* | 22,7 | 7,08 | 8,81 | 5,41 | 7,53 | 0,53 | 485 | 166 | 113 | — |
| *basaltes à Plagioclase (zone est)* | 22,8 | 7,30 | 10,22 | 4,09 | 7,55 | 0,73 | 165 | 98 | 143 | — |
| *basaltes à Plagioclase (zone ouest)* | 22,3 | 7,19 | 11,6 | 3,79 | 6,83 | 0,91 | 140 | 92 | 148 | — |
| **Groupe de Watts:** | | | | | | | | | | |
| *basaltes et diabases (région du lac Watts)* | 22,6 | 7,43 | 10,50 | 4,73 | 7,97 | 0,76 | 168 | 86 | 82 | — |
| *basaltes et diabases (rivière Déception)* | 23,5 | 6,79 | 11,32 | 4,04 | 7,49 | 0,55 | 106 | 51 | 71 | — |
| **Groupe de Parent:** | | | | | | | | | | |
| *Basaltes* | 23,9 | 8,36 | 8,38 | 2,8 | 5,95 | 0,85 | 57 | — | — | — |
| *tufs andésitiques* | 27,4 | 8,30 | 5,59 | 1,69 | 4,36 | 0,61 | 50 | — | — | — |
| *tufs rhyolitiques* | 34,9 | 6,80 | 0,91 | 0,27 | 1,38 | 0,09 | 25 | — | — | — |
| **Liquide initial calculé du filon Robert** | | | | | | | | | | |
| ***L.I.*** | **21,2** | **6,09** | **7,54** | **8,85** | **7,55** | **0,32** | **279** | **180** | **52** | **404** |

**Tab. III-5:**
**Comparaison des compositions du liquide initial calculé pour le filon Robert avec les compositions des différents faciès éruptifs connus dans la bande de Cape Smith: teneurs recalculées en % poids de cations (valeurs d'après *Picard et al., sous presse, 1989*). *Le filon Robert s'apparente aux basaltes à olivine du groupe de Chukotatt avec, pour Ni, Cr et Cu, une forte similitude avec le groupe de Povungnituk.***

Les teneurs en Cr, Ni et Cu du filon Robert sont également plus basses que celles observées dans les basaltes à olivine du groupe de Chukotat et peuvent également suggérer une ségrégation précoce des spinelles. Elles sont cependant très proches de celles observées dans les différents faciès du groupe de Povungnituk (Tab. III-5) qui constitue l'encaissant de ce filon. Ces caractères sont en accord avec le contexte géodynamique de cette intrusion puisqu'elle se met en place précocement dans le faciès de Povungnituk, contemporainement

à l'apparition du groupe de Chukotat. Ce dernier marque le début de la phase d'océanisation de ce rift intracontinental (*Picard et al., sous presse, 1989*). Ainsi le magma initial du filon Robert possède probablement un cachet intracontinental «évolué», intermédiaire entre les basaltes strictement intracontinentaux et les MORB du fait d'une océanisation débutante de ce rift.

Ainsi, **s'il est possible d'envisager un manteau sous-continental comme matériau source du liquide initial du filon Robert, il sera nécessaire de prendre en compte un caractère relativement déprimé de ce dernier**, reflétant un système dynamique de fusion partielle. Ce contexte permet une ascension rapide de magmas peu évolués vers la surface, probablement sans fractionnement dans une chambre magmatique, et autorise ainsi un caractère de basalte komatiitique pour ces liquides.

Sur la figure (Fig. III-4) ont été reportés les champs des différents faciès éruptifs connus dans la bande de Cape Smith ainsi que les liquides initiaux des intrusions mafiques et ultramafiques qui les accompagnent (*d'après Picard et al, 1989b, à paraitre*). Le filon Robert se situe dans le champ des compositions des basaltes à olivine du groupe de Chukotat mais se localise nettement au-dessous de l'ensemble des faciès intrusifs étudiés. Il montre ainsi un caractère continental sensiblement plus marqué que les autres intrusions.

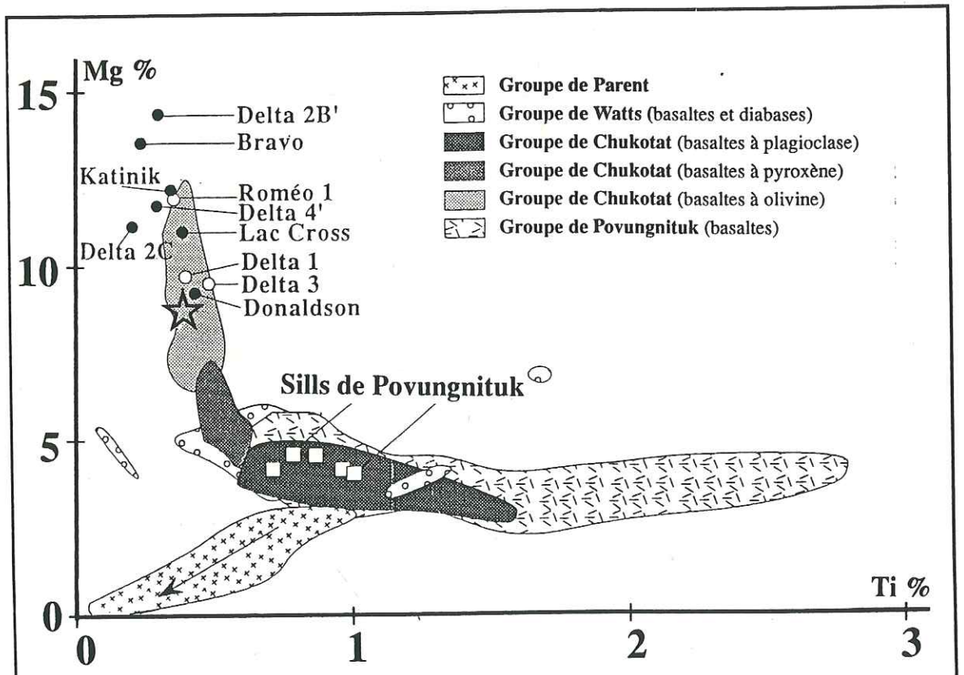



**Fig. III-4:**
Localisation du liquide initial du filon Robert (☆) dans le diagramme Mg versus Ti en % poids de cations *(d'après Picard et al., 1989, sous presse). Comparaison avec les différents faciès éruptifs et intrusifs observés dans la bande du Cape Smith.*
*Le filon Robert se situe dans le champs des basaltes à olivine de Chukotatt. Il est localisé nettement au dessous des faciès intrusifs comagmatiques de ce groupe.*





En conclusion, les caractères géochimiques du filon Robert définissent, dans le cadre de la bande de Cape Smith, un contexte géodynamique de rift intracontinental en voie d'océanisation. **Le liquide initial est probablement engendré par une importante fusion partielle d'un manteau qui possède encore un cachet sous-continental mais qui évolue rapidement vers un manteau sous-océanique.**

### 3-4) LES PGE

Nous avons déterminé les concentrations en Ru, Rh Pt, Pd et Au dans les 21 échantillons. Les résultats sont donnés dans le tableau (Tab. III-6) en fonction des différents faciès pétrographiques. Les teneurs moyennes globales en PGE + Au (Os et Ir exceptés) varient, selon les faciès, avec un rapport de 1 à 4. Elles sont peu élevées dans la wèbstérite basale (1 seul échantillon) où elles atteignent seulement 24,6 ppb. Elles sont les plus élevées dans le faciès ultrabasique avec respectivement 86,7 et 57,5 ppb pour les péridotites et pour les clinopyroxénolites. Une remarque importante, basée sur les observations précédentes et sur ces analyses, est que **ce ne sont pas les faciès riches en S (et potentiellement riches en sulfures) qui possèdent les plus fortes teneurs en PGE+Au.**

| Référence | H | Ru | Rh | Pt | Pd | Au |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Webstérite basale** | | | | | | |
| RB 1005 | 3 | 2,6 | 3,4 | 5,3 | 7,2 | 6,1 |
| **Péridotites feldspathiques** | | | | | | |
| RB 1016 | 9 | 5,4 | 2,8 | 41,7 | 7,7 | 16,5 |
| RB 1018 | 10 | 6,9 | 1,8 | 44,1 | 14,8 | 53,3 |
| RB 1040 | 23 | 6,6 | 1,8 | 10,2 | 7,0 | 21,4 |
| RB 1080 | 46 | 7,0 | 2,3 | 8,6 | 18,0 | 15,1 |
| RB 1100 | 57 | 6,6 | 4,3 | 67 | 51 | 11,8 |
| **Clinopyroxénolites** | | | | | | |
| RB1120 | 69 | 2,9 | 1,2 | 20,0 | 16,5 | 34,3 |
| RB 1140 | 80 | 5,3 | 6,7 | 14,9 | 8,0 | 5,2 |
| **Mésogabbros** | | | | | | |
| RB 1150 | 86 | 0,7 | 6,6 | 16,1 | 3,1 | 8,1 |
| RB 2160 | 92 | 0,8 | 2,1 | 0,9 | 1,8 | 5,1 |
| RB 2180 | 103 | 1,5 | 3,5 | 1,0 | 1,8 | 3,9 |
| RB 2203 | 116 | 0,5 | 1,8 | 4,0 | 1,6 | 36,5 |
| RB 2232 | 133 | 1,4 | 2,4 | 5,1 | 2,7 | 20,7 |
| **Mésogabbros à quartz** | | | | | | |
| RB 2265 | 152 | 0,4 | 5,3 | 4,6 | 2,5 | 18,1 |
| RB 3295 | 169 | 13,5 | 0,5 | 0,5 | 1,4 | 13,5 |
| RB 3334 | 186 | 8,5 | 0,9 | 0,7 | 1,3 | 5,1 |
| RB 3377 | 216 | 1,7 | 2,1 | 1,8 | 1,1 | 3,6 |
| **Leucogabbros** | | | | | | |
| RB 3395 | 227 | 5,0 | 0,2 | 2,2 | 0,8 | 17,8 |
| RB 3420 | 241 | 2,0 | 0,2 | 4,5 | 1,7 | 8,6 |
| RB 3425 | 244 | 3,7 | 0,2 | 5,1 | 1,1 | 14,5 |
| **Bordure figée supérieure** | | | | | | |
| RB 1000 | 245 | 7,5 | 2,6 | 3,0 | 3,4 | 16,0 |

Les faciès mafiques montrent des teneurs moyennes globales en PGE+Au nettement plus faibles avec respectivement 26,7 ppb, 21,5 ppb, 22,5 ppb et 32,5 ppb pour les mésogabbros, les mésogabbros à quartz, les leucogabbros et la bordure figée supérieure. Dans les faciès mafiques les teneurs élevées de certains échantillons sont généralement, mais pas exclusivement, liées à de fortes teneurs en Au (jusqu'à 37 ppb).

Les variations respectives des concentrations, pour chaque élément, sont représentées sur la figure (Fig. III-5). On peut ainsi mettre en évidence une excellente corrélation entre le comportement de Pt et celui de Pd. Ces deux éléments, qui appar-

**Tab. III-6:**
Teneurs en Ru, Rh, Pt, Pd, Au des 21 échantillons étudiés. *Les résultats sont donnés en ppb.*
H: *hauteur réelle (ramenée à l'épaisseur du filon) de prélèvement de l'échantillon.*

tiennent au groupe des PPGE, sont essentiellement localisés dans la partie ultrabasique du filon. Les teneurs observées dans la partie mafique ne constituent qu'un «bruit de fond» résiduel. Les deux teneurs anomaliques se situent dans le faciès des péridotites. La première anomalie marque le début de ce faciès alors que la seconde, nettement plus développée pour Pd, précède le passage aux clinopyroxénolites.

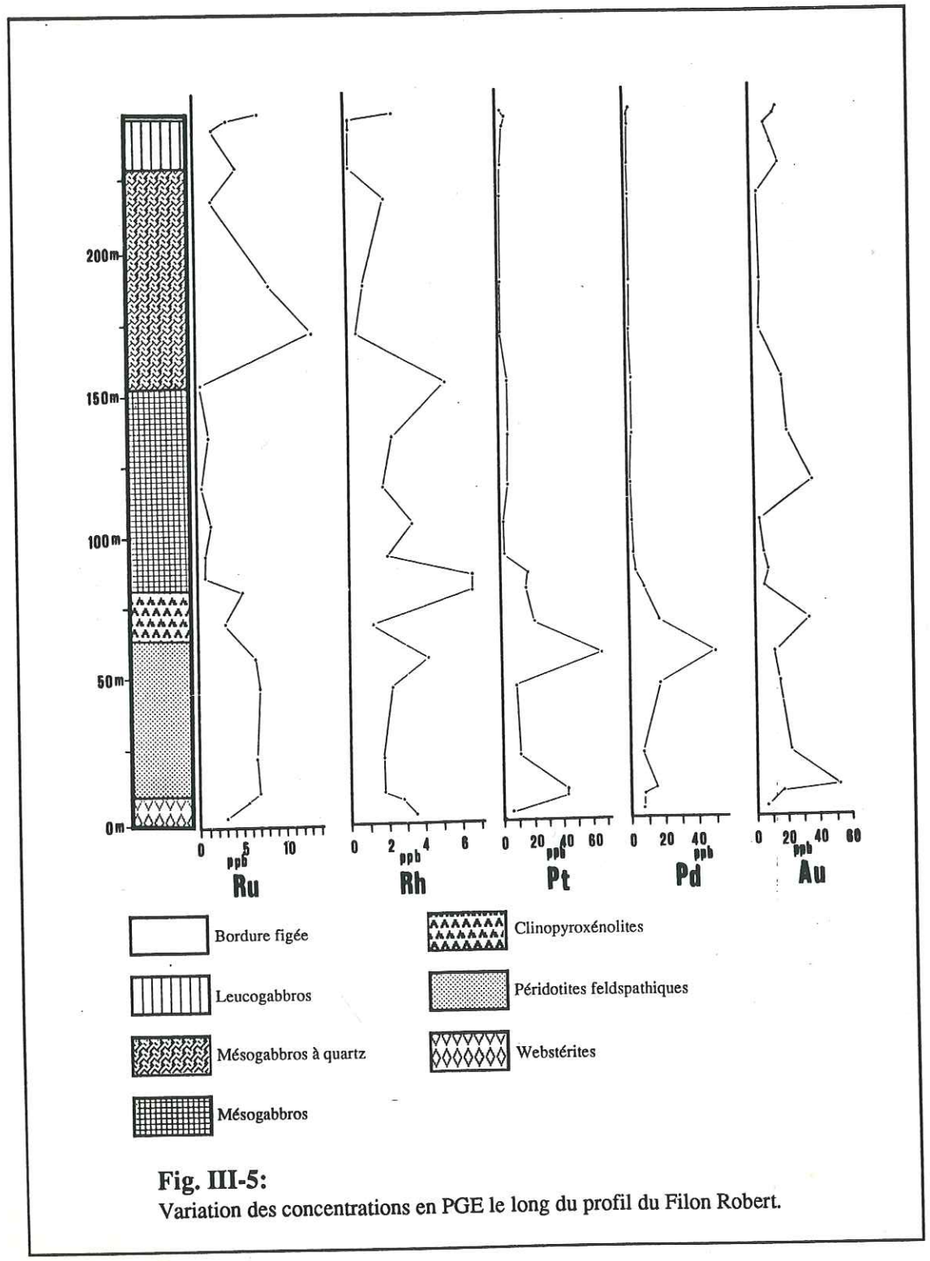



**Fig. III-5:**
Variation des concentrations en PGE le long du profil du Filon Robert.





Ru, seul représentant analysé du groupe des IPGE, adopte un comportement tout à fait différent. Les péridotites montrent des teneurs relativement constantes, de l'ordre de 5 à 7 ppb, sensiblement équivalentes aux teneurs théoriques du manteau (5,6 ppb selon *Barnes et al, 1988*). Ces teneurs chutent assez rapidement aux alentours de 1 ppb dans les mésogabbros pour ensuite atteindre des valeurs élevées dans les mésogabbros à quartz (13,5 ppb dans **RB3295**).

Rh possède un comportement intermédiaire entre les IPGE et les PPGE: dans les péridotites, il suit approximativement les variations de Pt et Pd alors que dans les clinopyroxénolites et les gabbros il se calque, avec parfois un léger décalage, sur le comportement du Ru.

Au, enfin, est difficile à corréler avec les variations des PGE. La première anomalie positive correspond aux premiers pics de teneurs de Pd et Pt mais les suivantes ne se corrèlent à aucun enrichissement significatif en PGE. Un début de redistribution de cet élément, très sensible, au cours des faibles phénomènes de métamorphisme qui ont affecté ces roches peut être invoqué: elles appartiennent en effet au faciès des schistes verts.

## 4) DISCUSSION

### 4-1) ORIGINE DE LA SUCCESSION LITHOLOGIQUE

Les complexes basiques-ultrabasiques sont les principaux porteurs de gisements économiques de PGE . Ils ont, par conséquent, fait l'objet de nombreuses études et recherches qui ont permis de mieux en comprendre la genèse .

Ils se présentent comme des successions de séquences cumulatives à péridotites, pyroxénolites, gabbros et parfois anorthosites. Chaque séquence, de l'ordre de la dizaine de mètres, s'individualise par une ségrégation -éventuellement gravitaire- au sein d'une chambre magmatique. Cette sucession représente, selon *Jackson ( 1970)*, les séquences des minéraux de liquidus observés expérimentalement dans les liquides basaltiques. On rencontre fréquemment une répétition plus ou moins développée de ces séquences, comme dans le cas du Bushweld ou de Stillwater. *Lambert et Simmons (1983)*, dans une étude pétrologique et géochimique de ces récurences, appliquée au Stillwater (Montana) , font une synthèse des hypothèses en vigueur sur leur origine. Trois modèles, qui peuvent être complémentaires, sont proposés:

- une variation de pression dans la chambre magmatique (*Cameron 1977 et 1980*)
- une variation de la pression partielle des éléments volatiles (*Bow et al. 1981*)
- des injections multiples et successives de magma dans la chambre en cours de fractionnement (*Irvine 1977*).

Le filon Robert, qui fait l'objet de cette étude, ne montre pas cette répétition de séquences mais une succession simple à webstérite, péridotite, clinopyroxénolite et gabbros-leucogabbros. Selon *Banville (1985)* la webstérite à olivine située à la base du filon serait représentative d'un premier cumulat à olivine (16% d'olivine selon ses observations). Cette dernière constitue la phase solide au liquidus, emballée dans un assemblage à clinopyroxène et orthopyroxène postcumulus. Cet assemblage pourrait être représentatif du liquide en équilibre avec l'olivine cumulus. Ainsi, la succession observée serait, selon cet auteur, typiquement représentative des phénomènes de fractionnement d'un liquide basaltique (ici un basalte komatiitique cf. Fig. III-3) par ségrégation gravitaire avec, par ordre d'apparition des phases:

**1)** olivine
**2)** clinopyroxène et orthopyroxène
**3)** clinopyroxène et plagioclase
**4)** clinopyroxène, plagioclase et phase titanée.

Cependant, sur la base de nos observations, nous pensons que du fait de:

**1)** la rareté de l'olivine dans la wèbstérite **RB1005**,
**2)** la présence de pyroxènes subautomorphes et possédant les caractères d'une phase cumulus,
**3)** l'abondance des olivines en phase cumulus dans les échantillons sus-jascents,
**4)** l'abondance de la chromite dans le faciès à olivine sus jacent,

il est possible d'envisager une précipitation précoce des pyroxènes. L'apparition de l'olivine, hautement magnésienne, pourrait résulter dès lors, des phénomènes à l'origine des répétitions séquentielles observées dans les grands complexes comme le Bushweld. Sans parler ici ni d'injections multiples de magma (peu probables?) ni de variation de la pression partielle des fluides (difficile à estimer) il est possible d'envisager une baisse sensible de la pression totale du système pendant la mise en place de l'intrusion (décompression d'un magma ayant commencé à se fractionner soit dans la chambre magmatique en profondeur soit dans les conduits nourriciers...). La figure Fig. III-6, établie dans le système quartz-olivine-plagioclase (*Osborn 1978* dans *Lambert et Simmons 1983*) montre comment une variation de pression peut induire une variation de la nature des phases de liquidus: un liquide A situé dans le champ de l'orthopyroxène et très proche de la limite des champs bronzite-olivine sera très sensible à une variation de pression. Après une première précipitation de pyroxène dans la chambre magmatique, dans le système nourricier ou même pendant la mise en place du filon, une faible baisse de pression pourra conduire à une précipitation d'olivine (± spinelle ± pyroxène) puis à nouveau de pyroxène (± spinelle) puis de pyroxène + plagioclase. Ce schéma, bien qu'il soit établi pour des pressions très élevées





et nettement supérieures à celles de la mise en place du filon Robert, excepté si la première ségrégation a eu lieu en profondeur, dans la chambre magmatique ou, plus probablement dans les conduits nourriciers, et a été entraînée lors de l'ascension du magma. Il est en accord avec la succession lithologique observée.

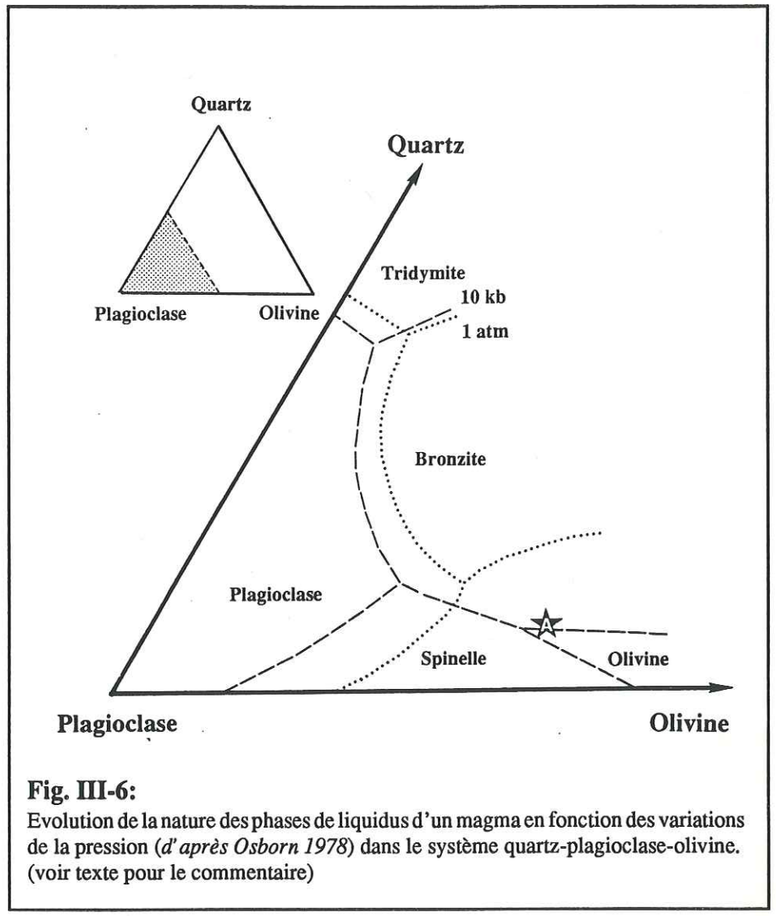



**Fig. III-6:**
Evolution de la nature des phases de liquidus d'un magma en fonction des variations de la pression (*d'après Osborn 1978*) dans le système quartz-plagioclase-olivine. (voir texte pour le commentaire)

Ainsi, au stade précoce de sa mise en place, le filon Robert pourrait être le siège d'un fractionnement par ségrégation à dominante gravitaire, probablement marqué par une variation de pression à l'origine de la base webstéritique et des péridotites sus-jacentes.

Une autre explication possible à la précipitation précoce des pyroxènes, avant celle de l'olivine, pourrait être, selon *Amossé (communication orale)*, une activité importante de Ca dans le liquide initial. Elle est probablement supérieure à celle qui doit régner dans le liquide initial calculé (L.i.) puisqu'il est possible d'envisager une précipitation très précoce des pyroxènes dans le magma en cours d'ascension, dans les conduits nourriciers.

## 4-2) LES TENEURS EN PGE

Les complexes intrusifs basiques-ultrabasiques montrent localement des concentrations élevées en chromite et/ou sulfures de métaux de base. Ces concentrations peuvent même conduire à l'individualisation de niveaux massifs à chromite et/ou sulfures. Ces niveaux sont généralement porteurs de minéralisation à PGE. Pour justifier l'existence de ces niveaux enrichis, *Naldrett et Von Gruenewaldt (1989)* et *Naldrett et Wilson (1989)* propose une théorie basée sur l'injection d'une nouvelle venue de magma, carctérisée par un stade de fractionnement différent. Elle provoquerait une sursaturation en S (et/ou en Cr) du mélange et la précipitation consécutive d'une grande quantité de sulfure de métaux de base et/ou de chromite. L'association de cette importante précipitation de sulfures de métaux de base et/ou de chromite à une nouvelle venue de magma permet, de plus, de proposer une certaine dynamique de mise en place qui favorise la diffusion et la collecte des PGE par ces phases.

Dans le cas particulier du filon Robert, il n'est pas possible de mettre en évidence un tel phénomène. De ce fait, au cours du fractionnement, les teneurs en Cr et en S reflettent uniquement la solubilité de ces éléments dans le magma en cours de fractionnement. Nous rappellerons ici qu'aucun niveau minéralisé associé au filon Robert n'a été reconnu. Dans ces conditions, en l'absence de phénomènes majeurs de concentration, nous allons pouvoir mettre en évidence **l'évolution du fractionnement des PGE au cours du phénomène de différenciation** qui caractérise ce filon.

La figure (Fig. III-7) permet de visualiser le champ de teneurs en PGE normalisées au manteau du filon Robert et de le comparer aux spectres caractéristiques des principaux complexes intrusifs différenciés et à leurs minéralisations. Les spectres de teneurs des complexes inrusifs différenciés se caractérisent par un enrichissement relatif en PPGE (Rh, Pt, Pd) et Au par rapport aux IPGE (Os, Ir, Ru) que ce soit dans les faciès supposés représentatifs de la composition du magma initial (Fig. III-7, spectres A, B et E) ou que ce soit dans les niveaux minéralisés (Fig. III-7, spectres C, D, F et G). Dans ces derniers on observe des rapports de teneurs variables entre les deux groupes de PGE. Ils sont minimum dans les niveaux à chromite (Fig. III-7, spectre G) et maximum dans les niveaux à sulfures de métaux de base (Fig. III-7, spectre F). Ce phénomène s'explique par le fait que les chromites sont généralement associées à des sulfures de Ru (Laurite), qui sont des sulfures de haute température, ou à des alliages Os-Ir-Ru, qui coprécipitent avec ces spinelles (*ex: Stokman 1982, Fisher 1988...*). Les PPGE sont, eux, préférentiellement associés aux sulfures de métaux de base, soit en solution solide pour Pd, Rh (*Makoviky, 1986...*) soit sous la forme de sulfures (coopérite...). Notons cependant que la présence d'alliages Pt-Fe a été observée dans les chromites podiformes des complexes ophiolitiques (*Naldrett et Wilson, 1989*).





Le filon Robert montre des concentrations en PGE relativement faibles puisque les plus fortes teneurs dépassent à peine celles des bordures figées du complexe du Bushweld (Fig. III-7 spectres A et B) ou du complexe de Stillwater (Fig. III-7 spectre E). Cependant, l'allure générale des spectres est en accord avec ces données et permet de proposer une origine magmatique pour la distribution observée. En effet, Au et Pd sont des éléments très sensibles aux phénomènes de remobilisation (*Dillon Leitch et al., 1986*) et leurs teneurs respectives ne signalent pas ici l'existence d'une remobilisation.

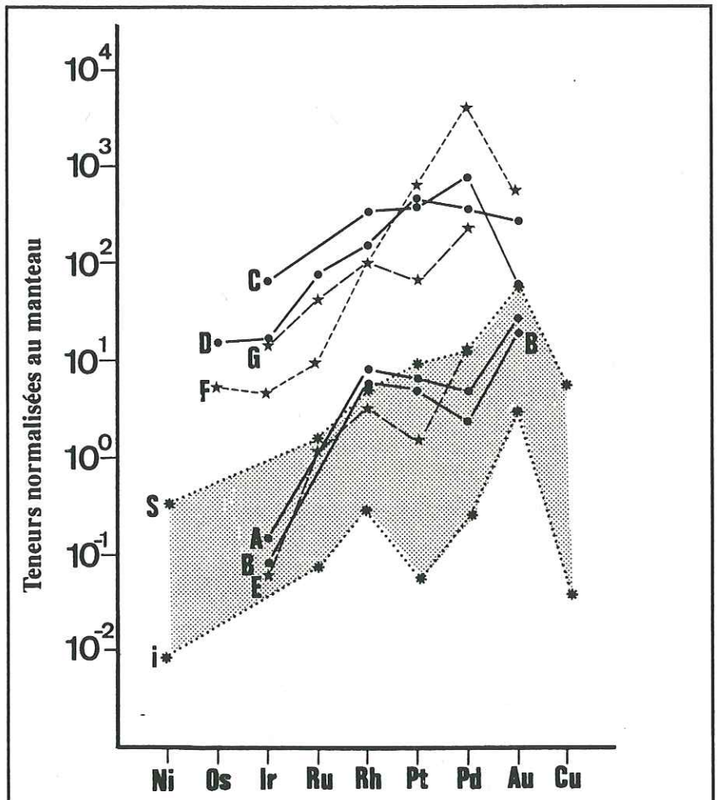



**Fig. III-7:**
Spectres de teneur en PGE normalisées au manteau des principaux complexes stratifiés et du filon Robert

| | |
|---|---|
| **A** | *Basal Zone, bordure Figée, Bushweld (Sharpe 1982)* |
| **B** | *Middle Zone, bordure Figée, Bushweld (Sharpe 1982)* |
| **C** | *UG2 , Bushweld (Mc Laren et De Villers 1982)* |
| **D** | *Merensky Reef, Bushweld (Hiemstra 1979)* |
| **E** | *Basal Zone, bordure figée, Stillwater (Page et al. 1972 et 1976)* |
| **F** | *J.M. Reef, Stillwater (Barnes 1983)* |
| **G** | *Chromitites, Stillwater (Page et al. 1972 et 1976)* |
| **I** | *Filon Robert, limite supérieure (ce travail)* |
| **S** | *Filon Robert, limite inférieure (ce travail)* |

Afin de mettre en évidence le contrôle de la distribution des PGE par les spinelles ou par les sulfures de métaux de base nous avons construit des diagrammes de corrélation

pour chacun d'eux (Ru, Rh, Pt, Pd, Au) en fonction:

- du pourcentage de sulfures théoriques (représentatif des teneurs globales en S)
- du pourcentage de chalcopyrite théorique (représentatif des teneurs en Cu)
- des teneurs en Ni (considérées comme représentatives des teneurs en pentlandite bien qu'une partie puisse également être assimilée par l'olivine)
- des teneurs en Cr (supposées représentatives des teneurs en chromite).

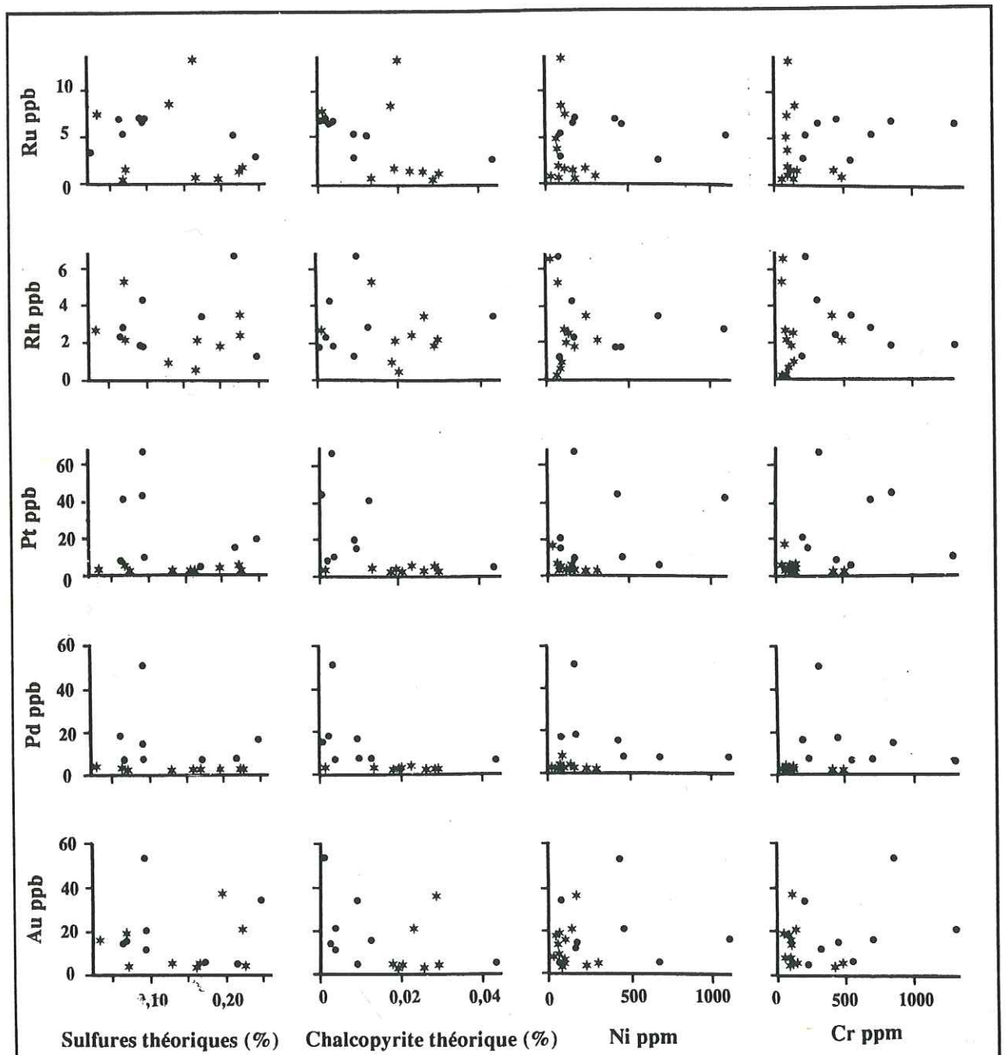



**Fig. III-8:**

Diagrammes de corrélation binaires entre les PGE et Ni, Cr, sulfures théoriques et chalcopyrite théorique

● *Faciès ultramafique*

★ *Faciès mafique*

*Ces diagrammes montrent nettement l'absence de corrélation entre S, Cu, Cr, Ni et les PGE. Il est donc difficile d'envisager le contrôle total du fractionnement des PGE par l'un de ces éléments ou par l'une des phases qu'il représente.*





Dans ces diagrammes (Fig. III-8), nous avons distingué les échantillons provenant de la zone ultramafique (points) de ceux prélevés dans la zone mafique (étoiles). Si l'on considère l'ensemble des échantillons, on remarque immédiatement une dispersion notable des valeurs: aucune corrélation entre les différents PGE et Ni, Cu, S ou Cr ne se dégage nettement. Le contrôle du fractionnement des PGE pendant la différenciation du filon Robert semble donc être un phénomène complexe et nécessite une approche détaillée pour en permettre la caractérisation.

## 4-3) CALCUL DE LA COMPOSITION DU LIQUIDE FRACTIONNE

Il semble donc très difficile de mettre en évidence un contrôle général de la distribution des PGE par les spinelles ou par les sulfures sur l'ensemble du filon Robert. Il est donc nécessaire d'effectuer une approche plus détaillée du comportement des PGE pendant le fractionnement. Pour cela nous avons établi les courbes de variation des teneurs de chaque élément (majeurs, traces et PGE) le long du profil du filon. L'intégration de ces courbes nous a permis d'établir la composition chimique du liquide initial et de suivre pas à pas son évolution ainsi que le comportement des PGE. Ce calcul impose cependant d'émettre l'hypothèse selon laquelle ce fractionnement s'effectue strictement en système fermé, sans apport ou départ de magma au cours de la différenciation. Le détail du calcul est donné en annexe n°3.

Nous avons reporté l'évolution des teneurs de chaque élément dans le liquide résiduel en fonction de la hauteur de liquide résiduel au dessus des cumulats( Fig. III-9, Fig. III-10 et Fig. III-11). Si l'on suppose que le fractionnement est de type ségrégation gravitaire (*Banville 1985*), alors la hauteur de liquide résiduel au-dessus du cumulat fractionné est représentative du volume de liquide résiduel. Ce liquide est en équilibre avec les dernières phases exprimées, en cours de «sédimentation».

L'utilisation d'une double échelle logarithmique permet de représenter linéairement l'évolution d'un élément qui serait continuellement concentré dans le liquide, sans jamais participer au cumulat. Cet enrichissement théorique, noté E.T. sur les diagrammes, permet de mettre en évidence l'absence totale de précipitation d'un élément à un instant précis. Une courbe d'évolution verticale signifiera que la concentration de l'élément considéré est identique dans le liquide et dans le précipita qui s'individualise. Une pente négative traduira l'appauvrissement du liquide et l'enrichissement respectif du cumulat exprimé en équilibre avec lui.

### 4-3-1) LES ELEMENTS MAJEURS

L'évolution des teneurs en Si, Al, Fe, Mg et Ca dans le liquide résiduel est représentée sur la figure (Fig. III-9). Elle permet d'observer, pendant la cristallisation de

la websterite basale (zone 1) et des cumulats péridotitiques (zone 2), un enrichissement du magma en Si, Ca et Al. Cet enrichissement est très marqué pour Ca et Al et la pente de la courbe d'évolution des teneurs permet de dire que la presque totalité de Ca et Al reste dans le liquide en équilibre avec un précipitat fortement déprimé. L'évolution des teneurs en Si

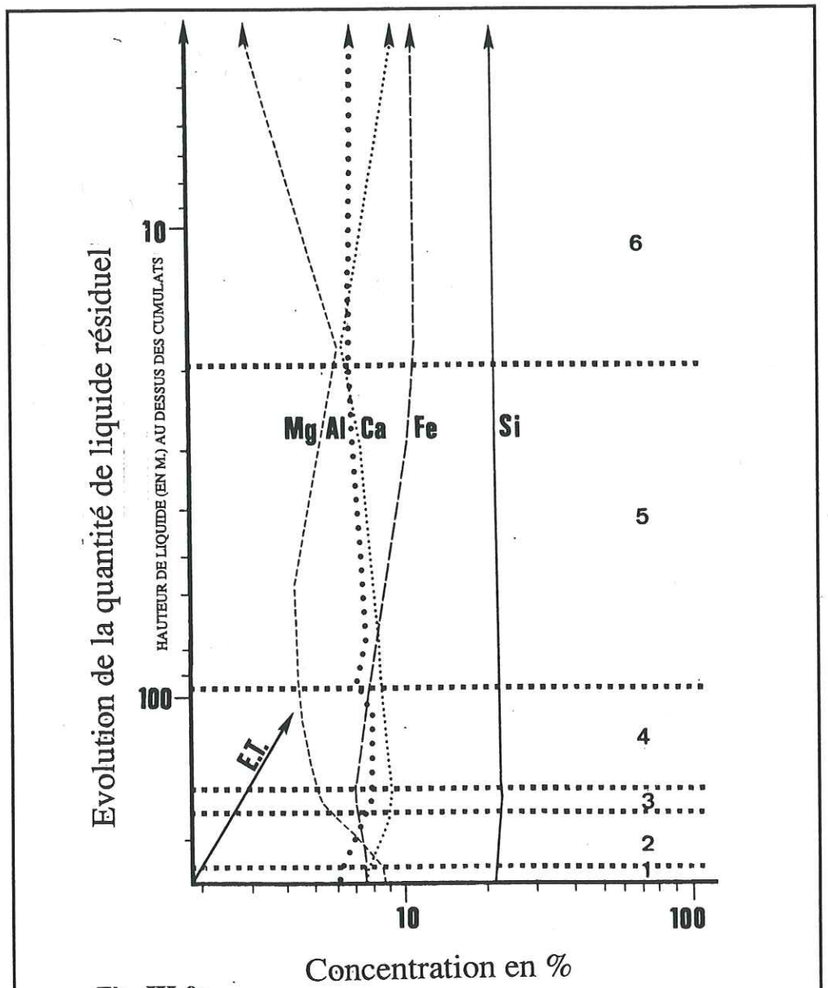



**Fig. III-9:**
Evolution des teneurs en Mg, Al, Ca, Fe et Si dans le liquide résiduel calculé:
1 *liquide en équilibre avec les websterites*
2 *liquide en équilibre avec les péridotites*
3 *liquide en équilibre avec les clinopyroxénolites*
4 *liquide en équilibre avec les mésogabbros*
5 *liquide en équilibre avec les mésogabbros à quartz*
6 *liquide en équilibre avec les leucogabbros*
***L'évolution de la quantité de liquide résiduel est représentée** en ordonnée par la **variation de la hauteur de liquide au dessus du ségrégat** fractionné. L'évolution de la composition minéralogique des ségrégats fractionnés, en équilibre avec le liquide, peut être suivi pour chaque stade sur la figure Fig. III-2. Les compositions des différents liquides en équilibre sont données en annexe n°4*





est nettement moins marquée et, après avoir atteint un maxima dans les liquides résiduels au cours de la précipitation des mésogabbros (zone 4), les teneurs vont décroître progressivement. Ces faibles variations proviennent du fait que les teneurs en Si dans les précipitats varient peu (en variation absolue) vis à vis des teneurs en Al et Ca.

Les teneurs en Fe du liquide résiduel sont anticorrélées avec les teneurs en Ca. On observe en effet un appauvrissement du liquide en Fe, pendant la précipitation de la webstérite, des péridotites et des pyroxénolites, suivi d'un enrichissement progressif jusqu'aux leucogabbros (Fenner trend).

Enfin, Mg montre une décroissance rapide des teneurs pendant la ségrégation des péridotites. Cet appauvrissement est plus modéré pendant la cristallisation des mésogabbros.

Le lecteur trouvera le détail des valeurs calculées des concentrations de ces 5 éléments en annexe n°4.

### 4-3-2) LES ELEMENTS TRACES

L'étude du comportement des éléments traces dans le liquide est aussi très révélatrice de ses capacités à précipiter ou à conserver en solution les PGE. Elle peut donner des indications sur les fugacités en oxygène et en soufre qui règnent dans le liquide et sur les phénomènes de saturation du magma.

On remarque (Fig. III-10) que les teneurs en S et en Cu ont tendance à augmenter dans le liquide pendant la précipitation des péridotites (zone 2). La pente de la courbe est proche de celle de l'enrichissement théorique calculé et on peut en déduire que l'ensemble du S et du Cu se concentre dans les liquides résiduels en équilibre avec ces ségrégats. Les rares sulfures observés en lame mince (et les faibles teneurs en S de ces échantillons) sont sans doute le reflet des sulfures exprimés par le liquide intersticiel piégé en position postcumulus et ils justifient ainsi l'écart entre les courbes d'évolution de S et Cu et celle de l'enrichissement théorique.

Les teneurs en Cu et S atteignent pratiquement en même temps leur maxima dans les clinopyroxénolites (zone 3) et leur tendance évolutive s'inverse au niveau de ce faciès: Les teneurs du liquide résiduel vont alors décroître plus ou moins régulièrement depuis la fin du faciès des clinopyroxénolites jusqu'à celui des leucogabbros (zones 4 à 6).

Cr et Ni adoptent un même comportement avec un appauvrissement important des teneurs dans le liquide dès le fractionnement de la websterite basale (zone 1). Leur fractionnement s'effectue en deux grandes étapes: la première se situe au tout début de la précipitation des péridotites (zone 2) et la seconde, moins développée, débute avec la cristallisation des mésogabbros (zone 4). Ainsi, au moment où vont apparaître les premiers quartz (*cf. Tab. III-1*) dans les mésogabbros en cours de fractionnement (fin de la zone 4) le liquide résiduel aura perdu la plus grande partie de son Cr et de son Ni.

Le lecteur trouvera le détail des valeurs calculées des concentrations de ces 4 éléments en annexe n°5.

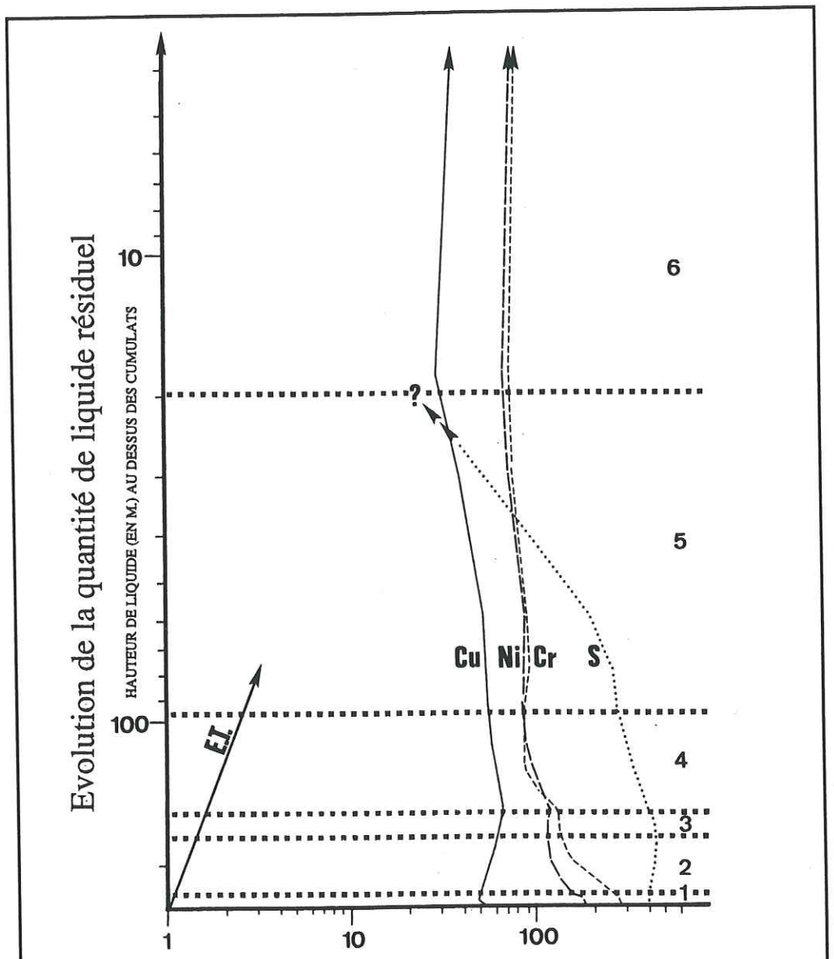



**Fig. III-10:** Evolution des teneurs en Cu, Ni, Cr et S dans le liquide résiduel calculé:

**1** *liquide en équilibre avec les websterites*
**2** *liquide en équilibre avec les péridotites*
**3** *liquide en équilibre avec les clinopyroxénolites*
**4** *liquide en équilibre avec les mésogabbros*
**5** *liquide en équilibre avec les mésogabbros à quartz*
**6** *liquide en équilibre avec les leucogabbros*

*L'**évolution de la quantité de liquide résiduel** est représentée en ordonnée par la **variation de la hauteur de liquide au dessus du ségrégat** fractionné. l'évolution de la composition minéralogique des ségrégats fractionnés , en équilibre avec le liquide, peut être suivi pour chaque stade sur la figure Fig. III-2. Les compositions des différents liquides en équilibre sont données en annexe n°5*





### 4-3-3) LES PGE

Les PGE (Fig. III-11) sont les éléments qui nous intéressent plus particulièrement et comme le laissaient prévoir les diagrammes de corrélation des PGE avec Ni, Cu, Cr et S (Fig. III-8), leurs évolutions au cours du fractionnement sont beaucoup plus complexes que celles des éléments majeurs ou des éléments traces (Fig. III-9et Fig. III-10). Quatre grandes étapes peuvent être mises en évidence:

**1)** Une précipitation précoce de Pt et, plus modestement, de Au et Rh et Pd, dans la webstérite basale (zone 1) et la base des péridotites cumulatives (zone 2). Ce premier appauvrissement du liquide résiduel en PGE se corrèle avec le premier pic de teneurs en Pt (Fig. III-5) dans les échantillons **RB1016** et **RB1018**. Il faut cependant noter que **cette première extraction de Pt abaisse peu les teneurs du liquide** et les fortes concentrations observées dans ces deux échantillons (Tab. III-6) résident en fait de la quantité importante de liquide résiduel en équilibre avec un volume beaucoup plus modeste de ségrégat.

**2)** Une seconde étape est constituée par le passage des péridotites (zone 2) aux clinopyroxénolites (zone 3) ou l'on observe que le liquide résiduel est appauvri de manière plus significative de tout ses PGE: Ru, Rh, Pt, Pd et Au.

**3)** Le passage de la seconde à la troisième étape de précipitation des PGE est marqué, dans le liquide résiduel, par un net enrichissement en Ru, Pt et Au. Pendant le passage, pour le ségrégat, du faciès des mésogabbros (zone 4) au faciès des mésogabbros à quartz (zone 5), une troisième précipitation ne remobilise que partiellement les PGE. En effet, si Au, Pt et Rh offrent des teneurs décroissantes dans le liquide, ce dernier s'enrichit en Ru. Les teneurs en Pd restent constantes et marquent ainsi une très faible précipitation de cet élément.

**4)** Enfin, la quatrième et dernière étape, située à la fin de la phase de ségrégation des mésogabbros (zone 5) à quartz est marquée par une précipitation de Ru puis de Ru+Rh.

Le lecteur trouvera le détail des valeurs calculées des concentrations de ces 5 éléments en annexe n°6.

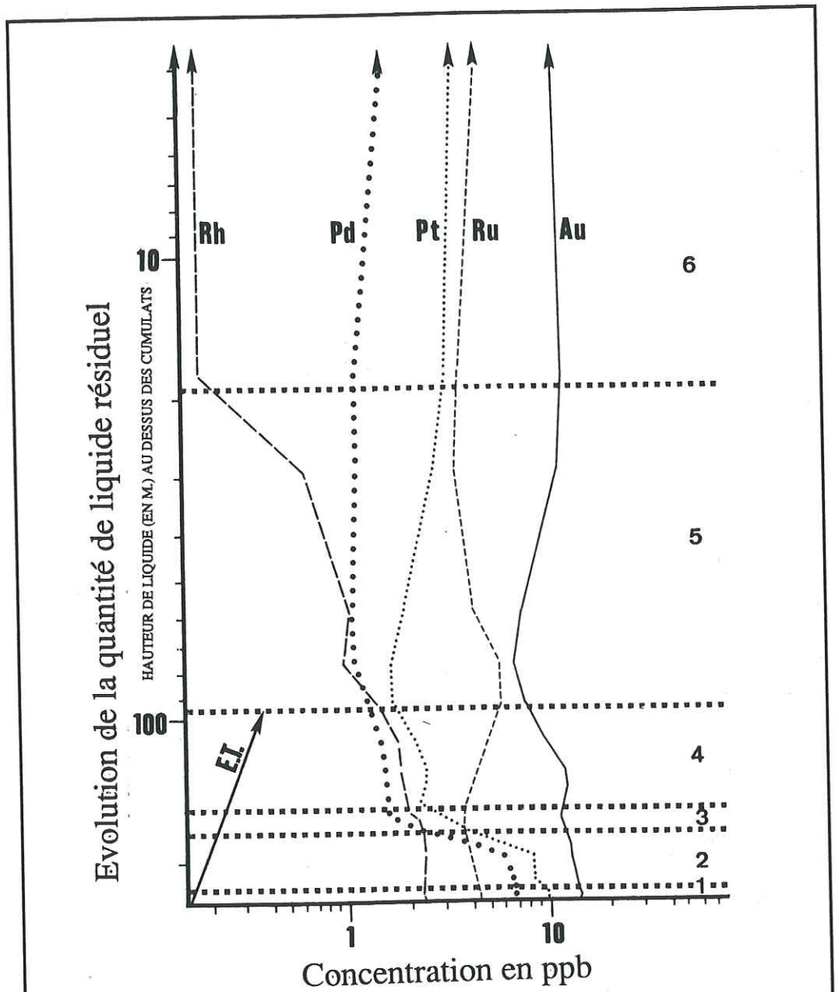



**Fig. III-11:**

Evolution des teneurs en Ru, Rh, Pt, Pd et Au dans le liquide résiduel calculé:

1 *liquide en équilibre avec les websterites*
2 *liquide en équilibre avec les péridotites*
3 *liquide en équilibre avec les clinopyroxénolites*
4 *liquide en équilibre avec les mésogabbros*
5 *liquide en équilibre avec les mésogabbros à quartz*
6 *liquide en équilibre avec les leucogabbros*

*L'**évolution de la quantité de liquide résiduel** est représentée en ordonnée par la **variation de la hauteur de liquide au dessus du ségrégat fractionné**. L'évolution de la composition minéralogique des ségrégats fractionnés, en équilibre avec le liquide, peut être suivi pour chaque stade sur la figure Fig. III-2. Les compositions des différents liquides en équilibre sont donnés en annexe n°6.*





## 4-4) ANALYSE DETAILLEE DU FRACTIONNEMENT DES PGE:

### 4-4-1) LE LIQUIDE INITIAL

Après avoir mis en évidence le comportement complexe du fractionnement des PGE dans le filon Robert nous allons essayer de le relier aux conditions générales du fractionnement (notamment le fractionnement de Ni, S, Cr, Cu et des éléments majeurs) et à la solubilité des PGE dans les magmas silicatés. La figure (Fig. III-12) représente le spectre de teneurs normalisées au manteau du liquide initial calculé pour le filon Robert (toujours sur la base d'un fractionnement en système fermé, cf. ci dessus). Il montre un spectre à forte pente positive, du Ni au Rh, puis relativement plat du Rh au Cu avec un enrichissement marqué en Au. Plusieurs reflexions peuvent être faites:

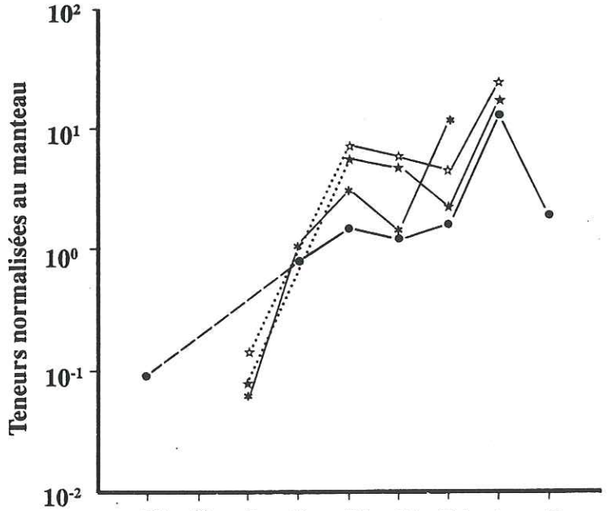



**Fig. III-12**

Spectres de teneurs normalisées au manteau:

- ● *du liquide initial calculé pour le filon Robert*
- ☆ *De la bordure figée, Basal Zone, Bushweld (Sharpe 1982)*
- ★ *De la bordure figée, Middle Zone, Bushweld (Sharpe 1982)*
- ✱ *De la bordure figée, Basal Zone, Stillwater (Page et al., 1972 et 1976)*

*Les spectres de teneurs en PGE normalisées au manteau du liquide initial calculé pour le filon Robert est très proche des spectres observés pour les liquides initiaux des grands complexes différenciés. Les teneurs sont cependant sensiblement plus basses pour le filon Robert.*

*1)* Les fortes pentes positive du Ni au Rh marquent un appauvrissement du magma en IPGE. Les teneurs observées en Ru sont inférieures aux teneurs théoriques du manteau et à celles observées dans les lherzolites à spinelle ariégeoises (cf. chap. II). Deux explications, qui ne s'excluent pas, peuvent être proposées pour ces faibles teneurs.

*1-1)* Une non-remobilisation des IPGE, plus réfractaires, et leur concentration dans les résidus solides au cours de la fusion partielle (*Stockman, 1982*). On peut se reporter, à ce sujet, aux observations effectuées sur le gisement de Lherz (Chap. II) en ce qui concerne les

harzburgites et les faciès de clinopyroxénolites anhydres: il y est démontré qu'une fusion partielle de l'ordre de 20 à 25 %, sensiblement inférieure à celle envisagée pour les basaltes komatiitiques, n'a pas remobilisé les IPGE qui sont concentrés dans les harzburgites résiduelles.

*1-2)* Une précipitation précoce des IPGE (dans le cas où ceux ci sont remobilisés par la fusion partielle), avant ou au cours de la phase intrusive du filon, et leur extraction du liquide silicaté. En effet, la ségrégation des pyroxènes dans un magma silicaté absorbe préférentiellement $Fe^{2+}$ provoquant une augmentation de la fugacité en oxygène du liquide résiduel. Cette cristallisation précoce de pyroxènes pourrait être celle proposée précédemment comme étant à l'origine des webstérites et localisée soit dans la chambre magmatique, soit amorcée avant l'intrusion dans les conduits nourriciers du filon. L'augmentation résultante de la fugacité en oxygène aurait provoqué une chute importante de la solubilité des IPGE (Fig. III-13 d'après *Amossé et al., 1987 et Fischer, 1988*) qui serait à l'origine de cet appauvrissement du liquide initial. On remarque (Fig. III-13) que la solubilité résiduelle de Pt, en cas d'augmentation de la fugacité en oxygène, reste élevée alors que celle de Ir atteint plus rapidement des valeurs nulles. Pour cette raison les PPGE ne seraient pas affectés et leur enrichissement relatif est ainsi justifié.

**Si cette seconde hypothèse s'avère exacte, il peut, dès lors, être intéressant de prospecter les hypothétiques cumulats pyroxénolitiques dans les conduits nourriciers ou à proximité de ceux ci: ils pourraient être, en effet, porteurs de minéralisations à Ir-Os-Ru.**

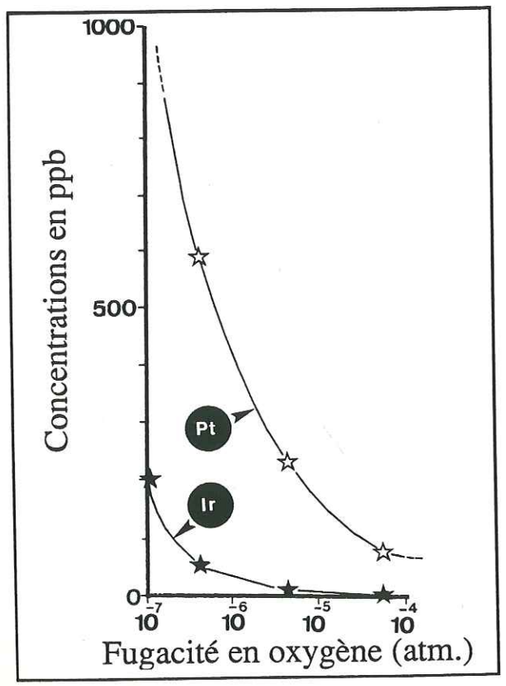



**Fig. III-13**
*Variation de la solubilité de Pt et Ir dans un liquide silicaté en fonction de la fugacité en oxygène à 1400 °C (d'après Amossé et al.,1987 et Fischer 1988)*
*L'augmentation de la fugacité en oxygène dans un liquide silicaté provoque rapidement une chute des solubilités de Ir vers des valeurs nulles alors que Pt conserve une solubilité résiduelle importante.*





*2)* Les teneurs en PPGE et Cu montrent des rapports de teneurs chondritiques avec une légère anomalie négative en Pt. Les teneurs ne montrent cependant qu'un faible enrichissement par rapport aux teneurs moyennes théoriques du manteau (1 à 2 fois les teneurs du manteau). Cette remarque, associée à l'existence de fortes teneurs en Au, pose un double problème:

*2-1)* **Soit** le liquide silicaté qui donne ce magma initial est engendré par un taux de fusion partielle modérée et on peut alors supposer que les teneurs en Au ne sont pas anomales: la pente initiale du spectre était continue de Ni à Au. *Stokman (1982), Morgan (1986)* et ce travail (chap. II) montrent que les fusions partielles de faibles degrés remobilisent préférentiellement les PPGE concentrés par les sulfures dans le manteau supérieur (*Keays et al, 1981*, ce travail chap II, Fig. II-4). Dans ces conditions il est nécessaire d'envisager une précipitation précoce de ces PPGE, antérieurement à la mise en place de l'intrusion. Cette précipitation, dans les conduits nourriciers ou dans la chambre magmatique, a également dû s'accompagner d'une précipitation des sulfures puisque les teneurs en S sont également très faibles. Dans cette hypothèse il doit être possible de mettre en évidence, au sein ou à proximité des conduits nourriciers, des amas sulfurés à PPGE.

*2-2)* **Soit** le liquide silicaté initial est engendré, comme ses fortes teneurs en Mg le suggèrent, par un fort degré de fusion partielle (30% pour les basaltes komatiitiques et 40 à 50% pour les liquides komatiitiques d'après *Beswick, 1982*). Les teneurs en PPGE sont alors représentatives de la roche source. Les teneurs en Au constituent une anomalie positive. Il est à noter ici que des anomalies positives de teneurs en Au sont également observées dans les bordures figées du complexe du Bushweld qui sont supposées représenter la composition initiale du magma (Fig. III-12). Cet argument milite donc en faveur d'une origine magmatique pour cet enrichissement et pose le problème de sa justification.

Ainsi, l'origine même des teneurs en PGE du magma initial est sujette à plusieurs hypothèses génétiques. Cependant, les forts taux de fusion partielle supposés être à l'origine des basaltes komatiitiques (30 à plus de 50% selon *Beswick, 1982*) et l'évolution des fugacités en oxygène provoquée par une précipitation précoce des pyroxènes, sans doute dans les conduits nourriciers, favorise l'hypothèse d'une **ségrégation des IPGE en profondeur**. Les teneurs en S calculées dans ce liquide initial (404 ppm) permettent de calculer un volume théorique de sulfures de 0,13%. Si l'on suppose que la remobilisation

des sulfures dans le manteau à ces taux de fusion partielle est totale et que les teneurs initiales du manteau en sulfures sont de l'ordre de celles observées dans les lherzolites à spinelle sous continentales ( environ 0,05%, cf. chap. II), ces teneurs sont en accord avec le taux de fusion évoqué pour les basaltes komatiitiques (environ 40%).

Les teneurs calculées en Rh et Pd sont pratiquement deux fois plus élevées que les teneurs théoriques du manteau. Les faibles teneurs en Pt peuvent révéler l'existence d'une anomalie négative en Pt dans les roches sources. Cependant, les pyroxènes ont tendance à être enrichis en platine (cf les lherzolites à spinelle, chap. II). Par conséquent, leur remobilisation préférentielle par fusion partielle peut conduire à un enrichissement relatif du liquide exprimé et conduire à une anomalie négative des teneurs en Pt moins marquée que dans les roches sources.

### 4-4-2) LE FRACTIONNEMENT DES PGE

A partir du magma initial décrit ci dessus va s'individualiser un précipitat par cristallisation fractionnée. Tout au long du fractionnement la teneur globale en PGE du liquide résiduel va évoluer. Nous allons donc détailler cette évolution et tenter de la relier, tout au long des 4 étapes principales énumérées ci dessus, au fractionnement complexe des PGE.

**Etape n°1**

La première des 4 grandes étapes du fractionnement des PGE se localise au moment du passage du faciès des websterites aux péridotites sus-jascentes (zone 1 et 2, Fig. III-11). Si l'on observe l'évolution des spectres de teneurs en PGE, normalisées au manteau, du liquide en équilibre avec ces phases on peut remarquer une très faible variation des teneurs en PGE (Fig. III-14). Seuls, les IPGE, ici représentés uniquement par Ru, et Pt semblent subir un léger appauvrissement. Les teneurs en Pt, qui montrent les plus grandes variations, décroissent de 9,8 à 8,4 ppb et Au passe de 14,6 à 13,5 ppb. Les autres PPGE gardent des teneurs pratiquement constantes bien que faiblement décroissantes. Les teneurs anormalement élevées, observées dans les échantillons **RB1016** et **RB1018** proviennent d'un phénomène de concentration de Pt dans le cumulat, lié à un rapport élevé «liquide résiduel/volume de ségrégat». Ainsi, une faible quantité (en %) de Pt extraite du liquide sera multipliée par un facteur de concentration égal à ce rapport dans les segrégats exprimés.

Parallèlemment à ce fractionnement, les teneurs en S (Fig. III-10) montrent une tendance à l'accroissement dans le liquide résiduel. Cette tendance est nettement marquée dans les liquides résiduels en équilibre avec les péridotites cumulatives et le très faible écart





entre la courbe des teneurs et celle de l'enrichissement théorique peut sans doute être supposé comme uniquement représentatif des rares sulfures observés. Ils sont probablement exprimés par le liquide intersticiel piégé dans ces premiers cumulats. **Il n'y a donc pas, au moment de la précipitation des premières péridotites, individualisation d'une phase sulfurée capable de piéger les PGE.**

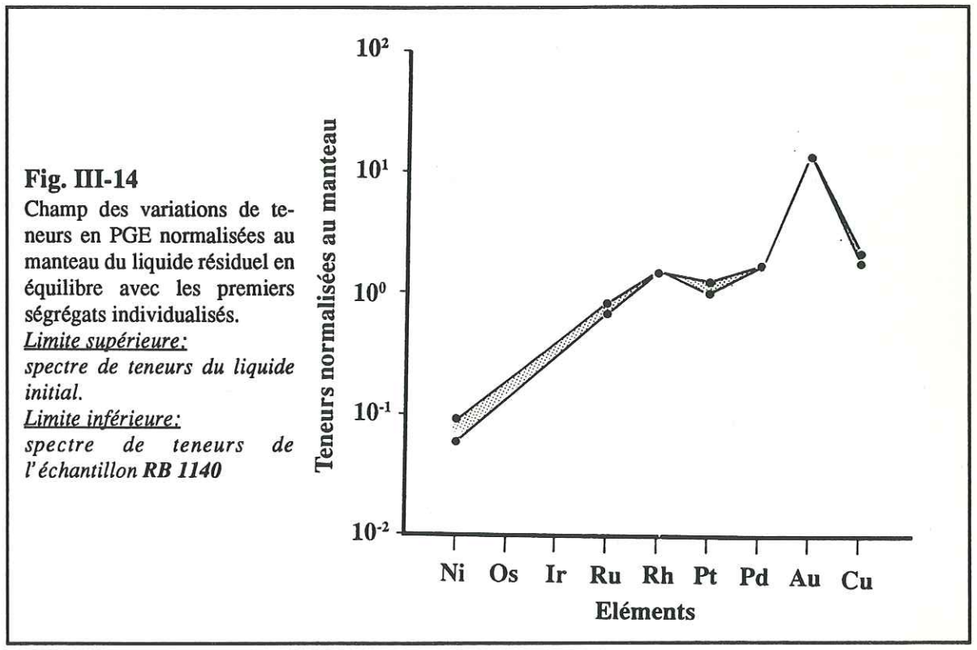



**Fig. III-14**
Champ des variations de teneurs en PGE normalisées au manteau du liquide résiduel en équilibre avec les premiers ségrégats individualisés.
*Limite supérieure:*
*spectre de teneurs du liquide initial.*
*Limite inférieure:*
*spectre de teneurs de l'échantillon* ***RB 1140***

Les teneurs en Ni et Cr montrent, contrairement à S et Cu, une chute significative des teneurs dans le liquide résiduel. Cette chute de teneurs est en accord avec l'existence de chromite (pour Cr) et d'olivine (pour Ni) dans le ségrégat. La précipitation des pyroxènes et de l'olivine ainsi que celle de la chromite déprime le magma en $Fe^{2+}$. Cet appauvrissement du liquide résiduel provoque une augmentation de la fugacité en oxygène (*Amossé et al., à paraitre*) alors que les fugacités en S, du fait des faibles teneurs, doivent être relativement faibles. Ainsi, les conditions sont réunies pour abaisser la solubilité des PGE dans le magma. Cette baisse de solubilité a sans doute déjà affecté les IPGE puisque leur solubilité atteint rapidement des valeurs nulles (Fig. III-13) pour une fugacité en oxygène croissante (*Amossé et al., 1987 et Fischer 1988*). C'est elle qui doit être à l'origine de l'appauvrissement précoce du magma en IPGE au cours de son ascension (cf. ci dessus). Par contre, du fait d'une solubilité résiduelle importante des PPGE, même à fugacité en oxygène «élevée», il est nécessaire de faire intervenir un autre processus pour la précipitation du Pt. *Crocket et al. (1976)* ont montré que les spinelles pouvaient jouer un role de collecteurs pour Pt et que localement ils pouvaient le concentrer de manière plus importante

que les sulfures. Il est probable que sous les faibles fugacités en S observées et du fait du caractère sidérophile marqué du Pt (*Kinloch, 1977*) de proposer une précipitation de Pt, probablement sous la forme d'alliages Pt-Fe. En effet, le diagramme de phases dans le système Pt-Fe-S (Fig. III-15) montre, surtout pour les faibles teneurs en S, la prépondérance de ces alliages par rapport aux sulfures comme la coopérite (*Skinner et al. 1976*).

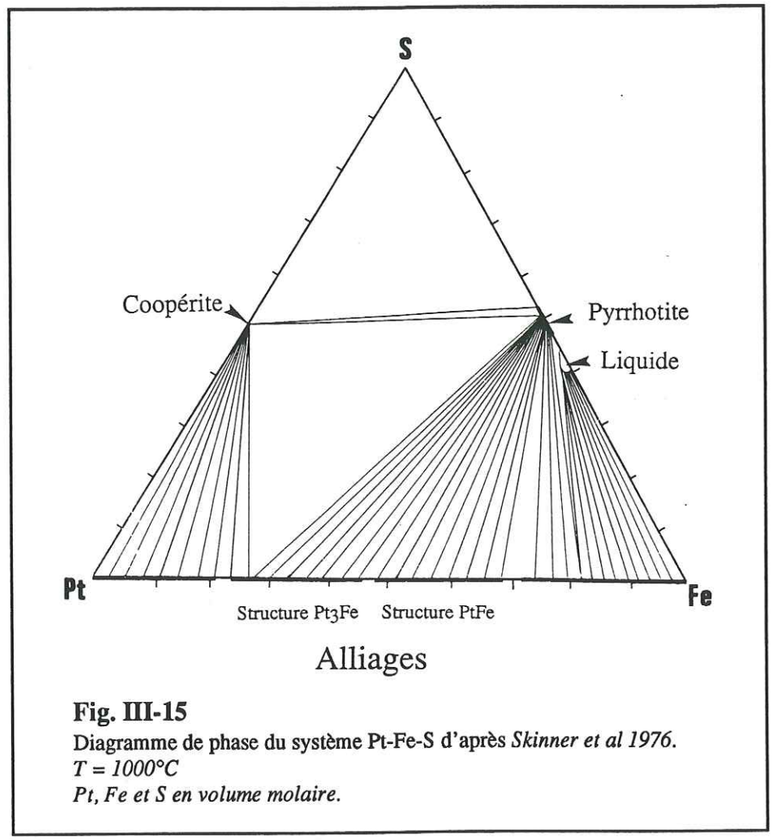



**Fig. III-15**
Diagramme de phase du système Pt-Fe-S d'après *Skinner et al 1976.*
*T = 1000°C*
*Pt, Fe et S en volume molaire.*

Les spectres de teneurs en PGE (+ Ni et Cu) des ségrégats montrent, pour la webstérite basale **RB1005** un spectre de teneurs très proche de celui du liquide initial mais déprimé en Pt (Fig. III-16). Il est possible, en raison de la quantité de minéraux opaques très modeste dans cet échantillon (Fig. III-2) que Pt ait été retenu en solution dans un liquide où commence à s'exprimer la chromite et la magnétite. Cependant, le manque de données sur les caractèristiques des rares minéraux opaques contenus dans de cet échantillon, ne nous permet pas d'établir d'affirmation.

Les fortes teneurs en Pt des péridotites sus-jascentes **RB1016** et **RB1018** reflètent, par contre, à la fois l'abondance des minéraux opaques (Fig. III-2 et Tab. III-1) et principalement celle de la chromite. La décroissance rapide du taux de phases opaques en **RB1040** peut être à l'origine de la baisse relative des teneurs en Pt.





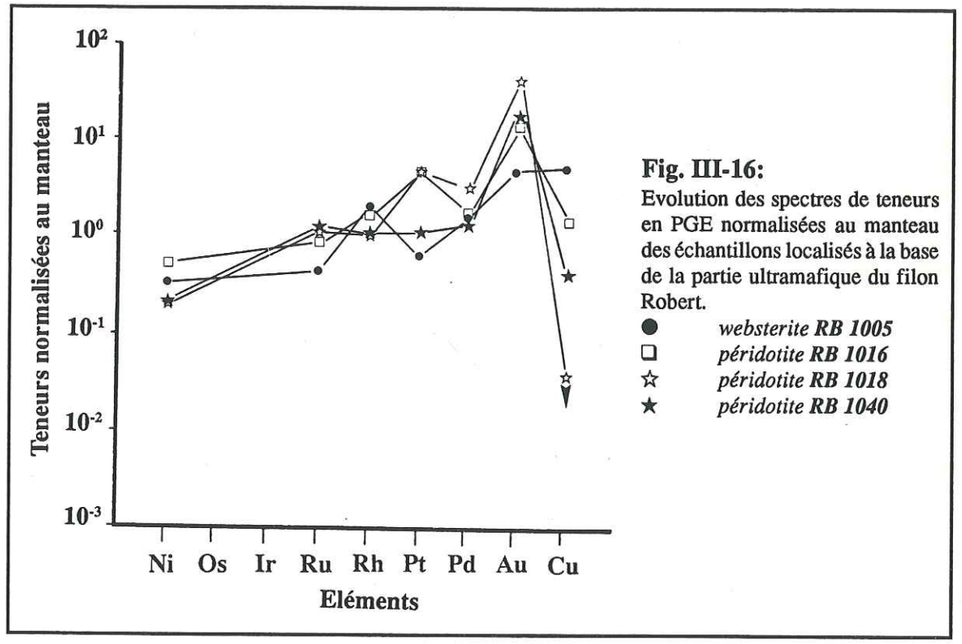



**Fig. III-16:**
Evolution des spectres de teneurs en PGE normalisées au manteau des échantillons localisés à la base de la partie ultramafique du filon Robert.

Ainsi, comme le montrent les spectres de teneurs de ces roches (Fig. III-16), **le Pt**, élément qui montre les plus fortes variations de teneurs, **doit être essentiellement contrôlé par les spinelles au cours de cette première étape**, probablement du fait de son caractère sidérophile plus développé que celui des autre PGE et de la prépondérance des alliages Pt-Fe favorisée par une faible activité de S dans le magma.

**Stade n°2**

Le second stade de précipitation des PGE correspond au passage de la zone ultramafique à la zone mafique. Une précipitation importante des PGE s'amorce dès la fin de la ségrégation des olivines (zone 2, Fig. III-11) et se poursuit pendant celle des pyroxénolites (zone 3) pour s'achever au début de l'individualisation des premiers gabbros (zone 4). Cette précipitation affecte tous les PGE mais avec une intensité variable: Pd et Pt sont les deux éléments les plus appauvris dans le liquide résiduel qui, après ce second stade, se retrouvera fortement déprimé en PPGE.

Le comportement des éléments majeurs dans le liquide résiduel (Fig. III-10) permet d'observer deux phénomènes.

*1)* Cette étape correspond à un appauvrissement en Mg et Fe du liquide, suite à la cristallisation de l'olivine. Cet appauvrissement se prolonge jusqu'à l'apparition des ségrégats de la zone mafique (zone 4), pour Fe, et nettement au delà pour Mg.

*2)* Cette étape marque la fin de l'enrichissement du liquide résiduel en Ca et Al et l'amorce de la précipitation de ces éléments dès le début de la ségrégation de la zone mafique (zone 4), voire même, pour Ca, pendant l'individualisation des clinopyroxénolites (zone 3).

Les éléments traces (Ni, Cr, Cu et S) montrent également deux phénomènes marquants:

*1)* une très faible précipitation de Ni et Cr pendant cette étape. Elle devient à nouveau importante dès l'apparition des premiers ségrégats mafiques et provoque un appauvrissement du liquide résiduel.

*2)* la fin de l'enrichissement du liquide résiduel en Cu et S. Les teneurs maximales en Cu du liquide résiduel sont atteintes à la base du faciès mafique (zone 3) et leur décroissance souligne l'existence d'une précipitation de Cu, probablement sous la forme de sulfures. Les teneurs maximale en S du liquide résiduel sont atteintes, par contre, dès la ségrégation des premières clinopyroxénolites (zone 3) et la précipitation des sulfures peut dès lors être envisagée.

L'ensemble de ces observations fait ici appel à la notion de capacité en soufre du liquide. La capacité en soufre d'un liquide représente son aptitude à «dissoudre» et à garder en solution une certaine quantité de soufre. Elle s'exprime par l'équation:

$$Cs = S\,(\%) * (f(O_2)/f(S_2))^{1/2}$$

pour une capacité pondérale (*Saint-Jours, 1988*) en soufre, avec:

S (%) : Teneur en S du liquide (pourcentage pondéral)
$f(O_2)$ : Fugacité en oxygène
$f(S_2)$ : Fugacité en soufre

Ne connaissant pas ici les valeurs des fugacités en soufre et en oxygène au moment de la précipitation de ces faciès, il ne nous est pas possible de calculer la capacité en soufre du liquide. Par contre, il a été démontré que la capacité en soufre d'un liquide croit avec ses teneurs en MgO, FeO, $Fe_2O_3$ et CaO. (*Saint-Jours, 1988, Amossé et al., à paraitre*). $SiO_2$, par contre, joue un rôle négatif sur cette capacité en l'abaissant (*Schlagenatlas, 1981*).

Ainsi, l'évolution des teneurs observées ci-dessus est en accord avec une inversion de l'évolution des capacités en soufre du liquide résiduel puisque les teneurs en Ca et Al du liquide résiduel commencent à décroître et que les teneurs en Mg sont également





très déprimées à ce stade du fractionnement. Lorsque le volume de S en solution autorisé par la capacité en S est inférieur à la concentration en S du liquide, on parle de **saturation du liquide**. Il se produit alors une précipitation de S, généralement sous la forme de gouttelettes dispersées de liquide sulfuré immiscible. Ce phénomène peut être mis en évidence au niveau des clinopyroxénolites .

**Les faibles teneurs en S du liquide initial du filon Robert ont eu 2 conséquences:**

*** Retarder l'apparition de la saturation en soufre** qui n'autorisera qu'une collecte des concentrations résiduelles en PGE par les sulfures.

*** Provoquer la précipitation d'un volume restreint de gouttelettes de sulfures immiscibles,** ne conduisant pas à un niveau minéralisé massif comme on peut en observer quelques fois dans les complexes intrusifs différenciés.

La figure (Fig. III-17) nous montre l'évolution des teneurs en PGE du liquide résiduel en équilibre avec ces ségrégats. On remarque que Pt et Pd sont principalement affectés et que le liquide est appauvri pour ces 2 éléments. Ru et Au semblent conserver des teneurs constantes qui paraissent signaler qu'il n'existe pas de phénomène de concentration de ces éléments dans les ségrégats (ou dans la phase sulfurée) exprimés. Il faut enfin remarquer que l'appauvrissement du liquide en Rh ne devient significatif que lorsque la plus grande partie de Pt et Pd a précipité et que le liquide résiduel se trouve donc très déprimé.

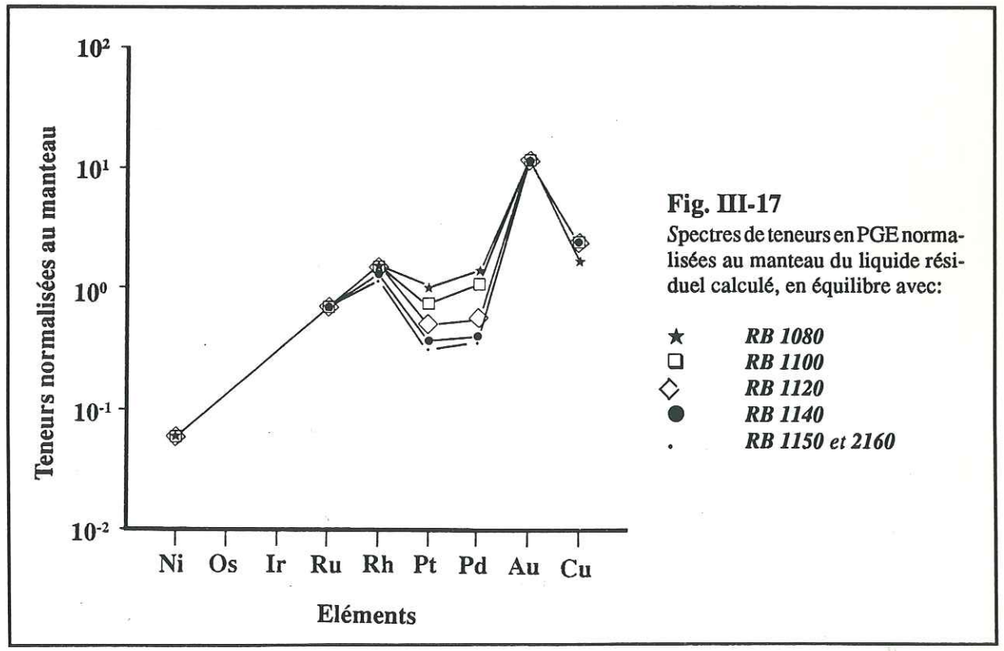



**Fig. III-17**
*Spectres de teneurs en PGE normalisées au manteau du liquide résiduel calculé, en équilibre avec:*

*Amossé et al. (1987) et Fischer (1988)* ont étudié l'évolution de la solubilité de Pt et Ir dans un liquide silicaté en fonction de la fugacité en S. La précipitation des sulfures (fig. III-18) abaisse la fugacité en soufre du liquide résiduel et provoque une précipitation synchrone des PPGE et donc de Pt et Pd. Les forts coefficients de partage des PPGE dans les sulfures conduisent à leur enrichissement dans ces phases.

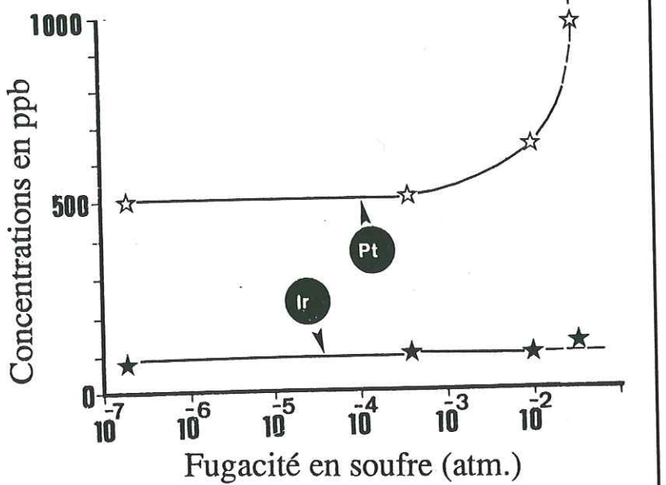



**Fig. III-18**
Variation de la solubilité de Pt et Ir dans un liquide silicaté en fonction de la fugacité en soufre à 1400 °C *(d'après Amossé et al., 1987 et Fischer, 1988)*

Sur la figure (Fig. III-19) nous avons reporté les spectres de teneurs en PGE, normalisés au manteau, des deux derniers faciès péridotitiques. Si l'échantillon **RB1080**

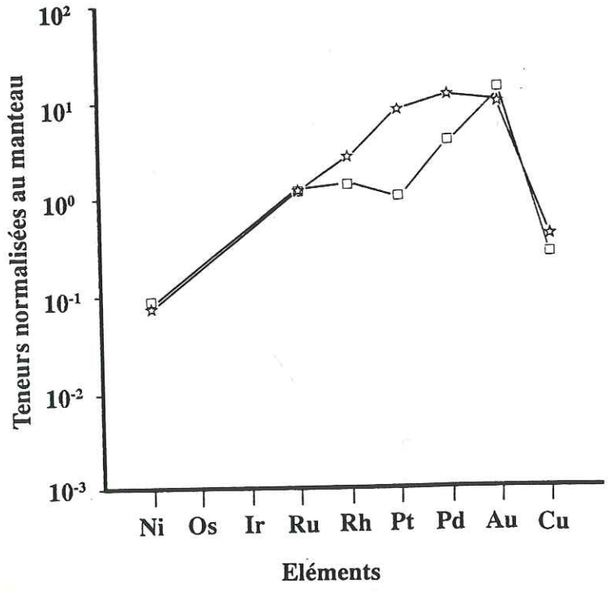



**Fig. III-19**
Spectres de teneurs en PGE normalisées au manteau des échantillons de la partie supérieure des péridotites:
❑ ***RB 1080***
☆ ***RB 1100***

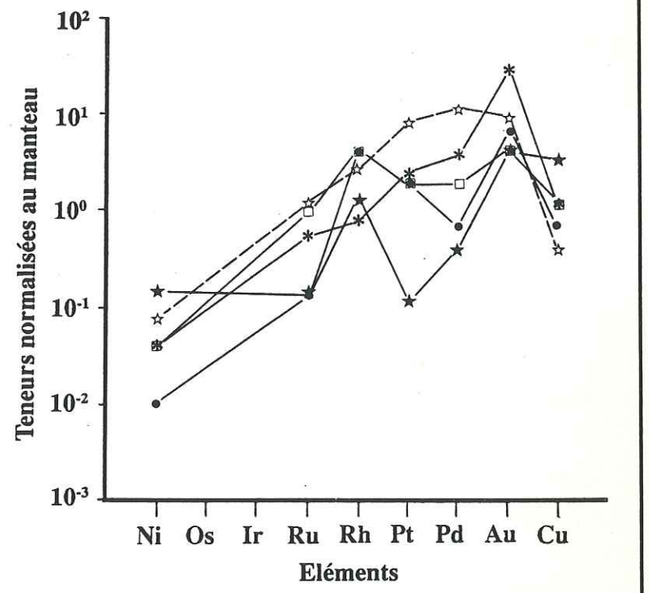




possède un spectre très proche de l'échantillon **RB1040** (du stade 2) c'est qu'il se trouve encore en équilibre avec un magma sous saturé en S et ses teneurs en PGE reflètent assez fidèlement celles du liquide en équilibre avec ce dernier. Il est possible qu'elles soient exprimées par les liquides postcumulus piégés dans le cumulat. Par contre, l'échantillon **RB1100** se trouve juste au niveau du fléchissement de la courbe de teneurs en S (Fig. III-10). **Il est donc le premier faciès potentiellement porteur de sulfures en quantité supérieure à celles observées précédemment**. Comme on peut le constater, cette précipitation des sulfures se traduit également par celle des PPGE pour les raisons évoquées ci dessus et on observe un enrichissement net de cette péridotite puisque ses teneurs en Rh+Pt+Pd culminent à 122 ppb.

Cet échantillon a été reporté sur la figure (Fig. III-20) où ont été ajoutés les 4 échantillons sus-jacents. On observe une chute rapide des teneurs en Pt et Pd au niveau des échantillons suivant, corrélable à une augmentation des teneurs en Rh dans les ségrégats.

**Fig. III-20:**
Evolution des spectres de teneurs en PGE normalisées au manteau dans les échantillons de la partie supérieure de la zone ultramafique et la base de la zone mafique du filon Robert.
☆ ***RB 1100***
✳ ***RB 1120***
❑ ***RB 1140***
● ***RB 1150***
★ ***RB 2160***




Il est donc permis d'avancer l'hypothèse suivante sur l'origine et la genèse de ce second niveau enrichit en PGE:

Le liquide résiduel, ayant déjà fractionné les IPGE et une partie du Pt atteint sa saturation en S (échantillon **RB1100**) et les premières gouttelettes de sulfures immiscibles apparaissent. Ce phénomène provoque parallèlement la précipitation des PPGE et notamment de Pt et Pd qui sont piégés dans ces phases, probablement sous la forme de sulfures (PtS,...) ou en solution solide. Le liquide résiduel (Fig. III-17) est alors fortement appauvri en Pt et Pd et la précipitation plus importante des sulfures dans les clinopyroxénolites ne

«drainera» qu'un résidu décroissant de PPGE. Pour cette raison, Rh qui possède des propriétés intermédiaires entre celles des IPGE et celles de PPGE ne sera précipité que tardivement par une baisse plus marquée de la capacité en soufre du liquide et l'augmentation relative de la fugacité en oxygène.

En conclusion, on peut dire que 3 phénomènes peuvent être avancés pour expliquer le contrôle de la précipitation de ce second niveau enrichi en PGE:

-Le **controle des PGE par une phase sulfurée**

-Une **précipitation massive de Pt et Pd dès l'apparition de la saturation en S.**

- L'existence d'un **liquide résiduel** fortement **déprimé en Pt et Pd** lorsque les sulfures vont s'individualiser de manière plus marquée. **Ce dernier phénomène explique l'absence de corrélation entre le volume de sulfures et les teneurs en PGE dans le filon Robert.**

**Stade n°3**

La troisième étape de la précipitation des PGE au cours du fractionnement du filon Robert a lieu pendant la cristallisation des mésogabbros (échantillons **RB1150** à **RB2232**) et le début de l'apparition des mésogabbros à quartz (échantillon **RB2265**). Le liquide résiduel est alors appauvri en Rh, Pd, Pt et Au (Fig. III-11). Il est important de souligner l'aspect relatif de cet appauvrissement en ce qui concerne les teneurs en Pt et Pd puisque ces éléments, après l'étape n°2 ne présentent plus que des teneurs résiduelles dans le liquide (Pt<3 ppb et Pd<2ppb, cf Fig. III-11). Au cours de cette troisième étape le liquide est seulement appauvri d'environ 1 ppb de Pt, Pd et Rh. Le faible volume de liquide résiduel fait que ces variations de teneurs ne conduisent pas, comme pour Pt lors de l'étape n°1, à des pics de teneurs anomaliques dans les ségrégats exprimés, mais simplement à une légère augmentation des concentrations globales en PGE (Fig. III-5 et Tab. III-6).

Ce troisième stade du fractionnement des PGE s'accompagne également d'une précipitation de S et de Cu qui sont déprimés dans le liquide résiduel: les teneurs chutent de 378,5 ppm de S et 107,5 ppm de Cu dans le liquide résiduel en équilibre avec **RB2180** à 276,1 ppm de S et 86 ppm de Cu dans le liquide résiduel en équilibre avec **RB2265**. Ces variations mettent en évidence une précipitation continue des sulfures au cours de cette étape.

L'observation des spectres de teneur en PGE normalisées au manteau des liquides en équilibre avec les ségrégats formés pendant le stade n°3 (Fig. III-21) met en évidence des variations de concentration très limitées pour l'ensemble des PGE. L'enrichissement progressif du liquide en IPGE et son appauvrissement en Rh, Pt, Pd et Au semble souligner une collecte des PPGE par une phase sulfurée.





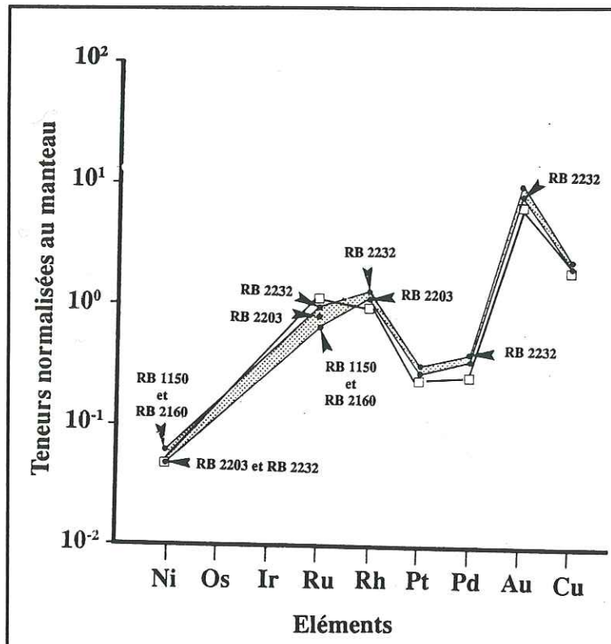



**Fig. III-21:**
Spectres de teneurs en PGE, normalisées au manteau, du liquide résiduel calculé en équilibre avec:
Zone en pointillés: *Les mésogabbros (Champ de l'évolution des spectres)*
❑ ***RB 2265*** *(mésogabbros à quartz).*
*On peut observer un enrichissement en Ru et un appauvrissement en PPGE des liquides les plus évolués.*

Les spectres de teneur en PGE normalisées au manteau des ségrégats individualisés (Fig. III-22) montrent, avec l'évolution du fractionnement, des teneurs décroissantes en Ni et Ru et une augmentation des concentrations en Rh, Pt, Pd et Au. Le spectre de l'échantillon **RB2180** est identique à celui de l'échantillon **RB2160** prélevé juste au dessous. Il est représenté sur la figure Fig. III-20.

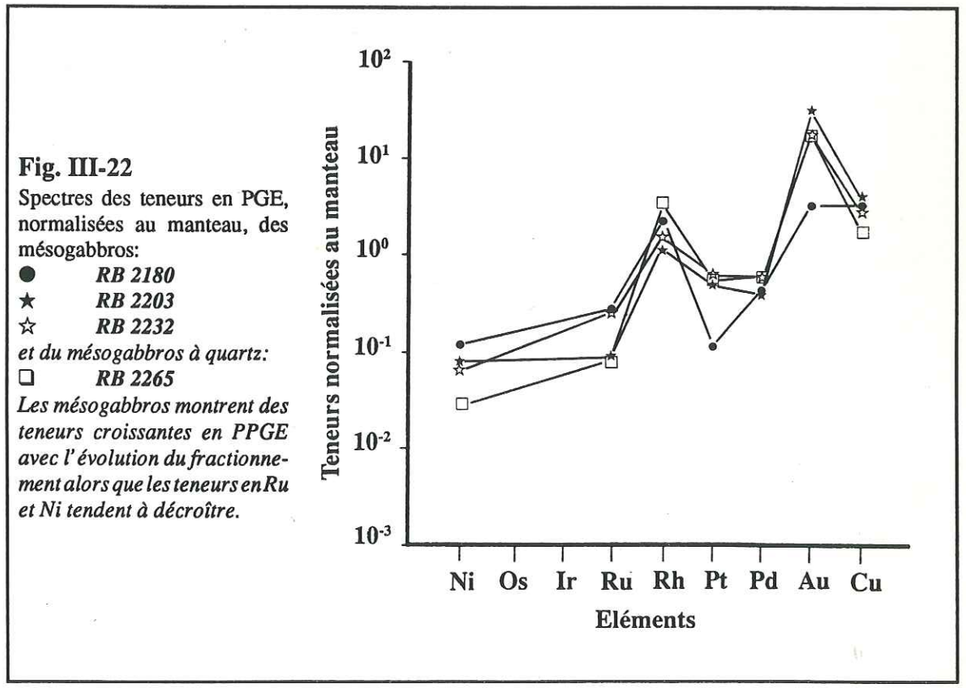



**Fig. III-22**
Spectres des teneurs en PGE, normalisées au manteau, des mésogabbros:
● ***RB 2180***
★ ***RB 2203***
☆ ***RB 2232***
*et du mésogabbros à quartz:*
❑ ***RB 2265***
*Les mésogabbros montrent des teneurs croissantes en PPGE avec l'évolution du fractionnement alors que les teneurs en Ru et Ni tendent à décroître.*

Ce spectre marque la limite entre les deux étapes de fractionnement des PGE:

**1)** Une précipitation des PGE **lors de la saturation en S d'un liquide silicaté** initialement sous-saturé (étape n°2).

**2)** Une précipitation des PGE avec collecte de ces éléments par une phase sulfurée qui s'exprime aux dépends d'un **liquide silicaté qui a déjà atteind sa saturation en S.**

Pt et Pd dessinent ici une nette anomalie négative qui reflète leur appauvrissement dans le liquide au cours de l'étape précédente à la suite de leur collecte par les sulfures exprimés au moment de la saturation en soufre. Cette remarque **suggère des coefficients de partage entre une phase sulfurée et un liquide silicaté beaucoup plus élevés pour Pt et Pd que pour Rh** qui sera collecté plus significativement au cours de cette troisième étape.

On peut donc dire, en conclusion, que cette nouvelle étape met en évidence un troisième phénomène dans le fractionnement des PGE: c'est le **fractionnement des PGE par un magma en cours de différenciation, mais qui a déjà atteint sa saturation en soufre.** Ainsi, après que le magma ait atteint sa saturation en soufre, il va progressivement précipiter des sulfures (ou exprimer un liquide sulfuré immiscible) en raison de la décroissance de sa capacité en S. Cette dernière, tributaire des teneurs en Ca, Mg, Fe, Si... du liquide (*De Saint-Jour, 1988; Buchanan 1988; Amossé et al. à paraître*) va décroître progressivement au cours du fractionnement du liquide silicaté. Cette étape n°3 semble donc être représentative de l'individualisation d'une phase sulfurée, dans un magma déjà saturé en S. Elle collecte les PPGE résiduels. Elle suggère l'**existence simultanée** :

**1) d'un équilibre entre** un liquide silicaté saturé en S et une phase sulfurée (probablement sous la forme de liquide sulfuré immiscible),

**2) d'une solubilité des PPGE dans le liquide silicaté,**

**3) d'une évolution de la capacité en S** du liquide résiduel.

**Stade n°4**

Cette 4ème et dernière étape du fractionnement des PGE possède des caractères très différents des précédentes. Cependant, les très faibles variations de teneurs, découlant du caractère résiduel des concentrations en PGE du liquide, et le faible volume de liquide résiduel ne pourront pas conduire ici à la précipitation d'un niveau à forte teneur en PGE.





L'évolution des concentrations en PGE du liquide résiduel (Fig. III-11) montre un enrichissement en Au, Pt et, plus modestement, en Pd. Rh, après un enrichissement marqué au début de cette étape, précipite avec les ségrégats fractionnés. Ces teneurs chutent de 1,1 ppb dans **RB3334** à 0,2 ppb dans **RB3420.** Ru est précipité tout au long de cette étape.

Il semble donc que cette 4ème étape du fractionnement des PGE montre un inversion de la tendance observée précédemment: les PPGE sont concentrés dans le liquide résiduel alors que Ru (et les IPGE ?) sont précipités. Le caractère intermédiaire de Rh est souligné par l'existence d'un phénomène de concentration de cet élément dans le liquide, suivi par sa précipitation avec Ru.

Les teneurs en Cu et S du liquide résiduel continuent à décroître pendant cette 4ème étape. Elles atteignent rapidement de très basses valeurs pour S qui n'a pas été détecté dans les leucogabbros (< 100 ppm). Ni et Cr, après avoir montré un enrichissement dans les liquides en équilibre avec **RB2265** et **RB3295** vont à nouveau décroître (Fig. III-10). Enfin, les teneurs en Fe et Mg du liquide résiduel montrent une nette augmentation alors que celles en Al et Ca continuent à décroître. Il semble donc que l'inversion de la tendance du fractionnement des PGE soit corrélable au fractionnement de Ni et Cr, à l'enrichissement du liquide résiduel en Fe et Mg ainsi qu'à la fin du phénomène de précipitation des sulfures.

Les spectres de teneurs en PGE normalisées au manteau des liquides résiduels (Fig. III-23 et Fig. III-24) montrent nettement l'enrichissement en Pt, Pd et Au. Sur chaque diagramme est reporté en pointillé le spectre du dernier liquide résiduel, en équilibre avec les faciès cristallisés, que l'on a observé sur la figure précedente: cela permet ainsi au lecteur de suivre plus aisément l'évolution du liquide pendant le fractionnement. L'enrichissement en Rh est très modeste (Fig. III-23) et précède un important appauvrissement de cet élément au cours de cette 4ème étape. Les teneurs en Ru décroissent rapidement dans les liquides en équilibre avec les mésogabbros à quartz (Fig. III-23) puis deviennent stables et montrent même une tendance à l'enrichissement dans les derniers liquides résiduels qui coexistent avec les leucogabbros (Fig. III-24). Ces observations permettent de mettre en évidence un fractionnement et une concentration de Ru, puis de Ru et Rh dans les premiers ségrégats exprimés au dépend du liquide résiduel pendant cette 4ème étape.

Pt, Pd et Au sont enrichis dans le liquide comme le montre l'évolution des spectres de teneurs normalisées (Fig. III-23 et Fig. III-24). Les teneurs en PGE du liquide restent cependant faibles et, à l'exeption de Au, sont au dessous des teneurs moyennes du manteau théorique (Barnes et al., 1988).

**Fig. III-23**
Spectres de teneurs en PGE, normalisées au manteau, du liquide résiduel calculé en équilibre avec les mésogabbros à quartz:
❑ *RB 2265*
☆ *RB 3295*
● *RB 3334*
★ *RB 3425*
*Le liquide est progressivement déprimé en Ni, Ru et Rh et il est enrichi en Pt, Pd et Au pendant le fractionnement des mésogabbros à quartz.*

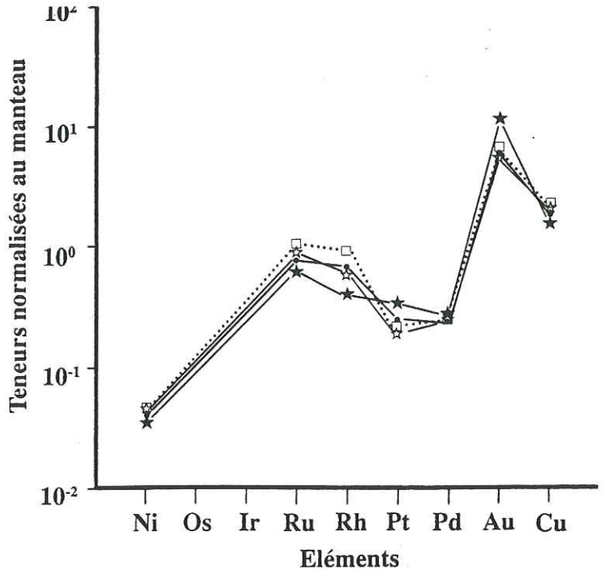
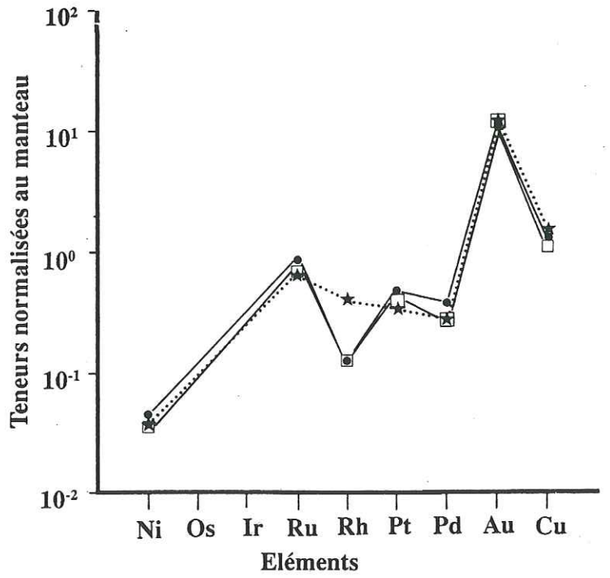



**Fig. III-24**
Spectres de teneurs en PGE, normalisées au manteau, du liquide résiduel calculé en équilibre avec:
le dernier faciès des mésogabbros à quartz:
★ *RB 3425*
*les leucogabbros:*
❑ *RB 3395*
● *RB 3420*
*Le liquide résiduel est totalement déprimé en Rh après la précipitation des mésogabbros. L'évolution des teneurs est ensuite très limitée et marque simplement un léger enrichissement.*




Les spectres de teneurs en PGE normalisées au manteau des ségrégats exprimés montrent des concentrations élevées en Ru dans **RB3295** et **RB3334** (Fig. III-25). Ces teneurs vont progressivement décroître, suivant ainsi l'évolution des teneurs en Ru du





liquide résiduel, source de ces ségrégats. On a donc une concentration de Ru dans dans les premiers ségrégats (**RB3295** et **RB3334**) qui va conduire à son appauvrissement dans le liquide résiduel. Cette précipitation est à l'origine du pic de teneurs élevées en Ru observé dans les mésogabbros à quartz (Fig. III-5).

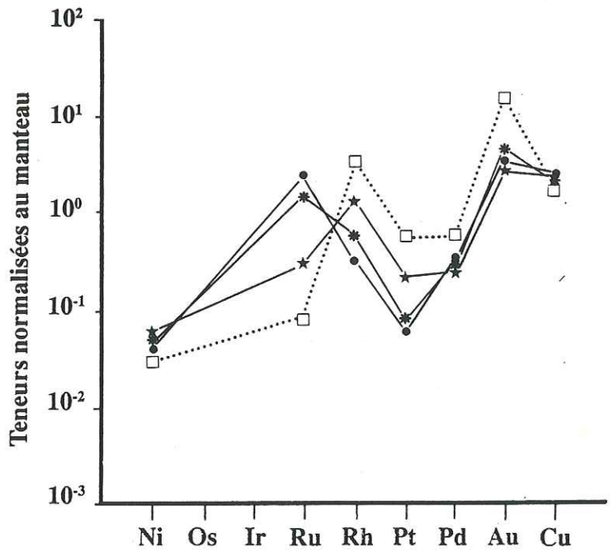
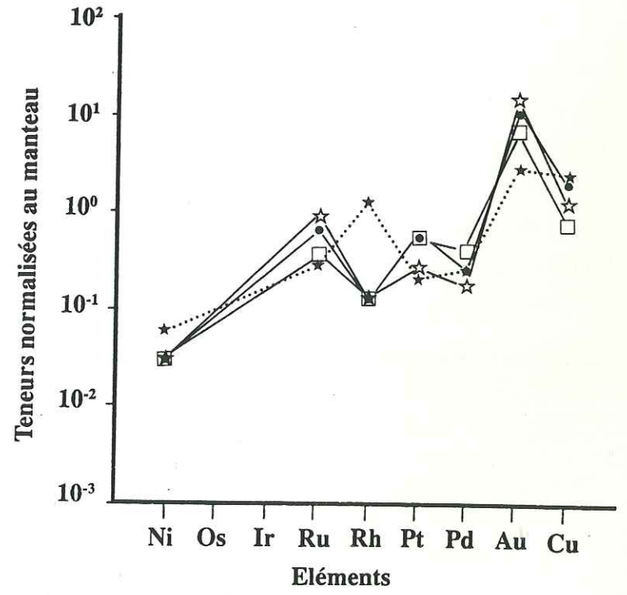



**Fig. III-25**
Spectres des teneurs en PGE, normalisées au manteau, des mésogabbros à quartz:
❑ *RB 2265*
● *RB 3295*
✱ *RB 3334*
★ *RB 3377*
*Ces spectres montrent une précipitation importante de Ru suivie par celle de Rh. Ces PGE sont concentrés dans les faciès intermédiaires (pour Ru) et supérieurs (pour Rh) des mésogabbros à quartz. L'échantillon **RB 2265** marque la fin de «l'étape 3» caractérisée par une collecte sélective des PPGE.*

Sur la figure (Fig. III-26) l'évolution des teneurs en Ru semble sujette à une certaine oscillation. Cependant, compte tenu du très faible volume de liquide résiduel et des concentrations submantellaires de Ru dans celui ci (relativement plus élevées que celle des autres PGE) la signification de ces variations est difficile à mettre en évidence.

**Fig. III-26:**
Spectres de teneurs en PGE, normalisées au manteau, des derniers ségrégats fractionnés:
*Dernier faciès des mésogabbros à quartz:*
★ *RB 3377*
☆ *RB 3395*
❑ *RB 3420*
● *RB 3425*
*Ces échantillons sont déprimés en PPGE qui ont été collectés au cours des étapes précédentes. L'évolution des teneurs en Pt et Pd de ces ségrégats suit assez fidèlement celle observée dans les liquides résiduels.*



Cette quatrième étape met en évidence un phénomène tardif de concentration et de précipitation de Ru et de Rh alors qu'aucun phénomène de concentration n'existe pour Pt, Pd et Au dans les ségrégats exprimés. Elle marque également l'arrêt de la précipitation des sulfures à partir du liquide silicaté puisque dans les derniers faciès fractionnés par ce liquide résiduel S n'a pas été détecté (<100 ppm). Deux raisons, qui ne s'excluent pas, peuvent expliquer ce phénomène:

**1)** Un liquide résiduel fortement déprimé en S comme semblent l'indiquer les très faibles teneurs des derniers ségrégats exprimés.
**2)** Une nouvelle augmentation probable de la capacité en soufre du liquide résiduel, controlée par l'augmentation des concentration en Fe et Mg de celui ci (*Buchanan, 1988; Saint-Jours, 1988; Amossé et al., à paraître et 1987*).

Si l'on considère que les teneurs en S sont très faibles dans le liquide résiduel, comme le montrent les faibles teneurs observées dans les ségrégats individualisés au cours de cette 4ème phase, alors l'augmentation de la capacité en S nécessite, selon l'équation précédemment citée, une augmentation du rapport $f(O_2)/f(S_2)$. Elle peut s'obtenir de 2 manières:

**1)** Par une baisse de la fugacité en soufre: elle n'aura que peu de conséquences sur la solubilité des PPGE dans le liquide résiduel car, comme le montre la figure (Fig. III-18) les solubilités résiduelles sont très élevées pour Pt et, probablement, pour Pd et Au.
**2)** Par une augmentation de la fugacité en oxygène: elle jouera également peu sur la solubilité des PPGE, d'une part, à cause d'une solubilité résiduelle importante de ces éléments pour des $f(O_2)$ élevées (Fig. III-13) et, d'autre part, du fait des concentrations résiduelles très faibles de ces éléments dans les derniers liquides en cours de fractionnement pendant cette ultime étape.

Ce comportement de la capacité en S est donc tout a fait compatible avec celui des concentrations en Pt, Pd et Au. En ce qui concerne les IPGE résiduels, et notamment les éléments ayant un comportement intermédiaire entre Ir (*sans doute en grande partie précipité de manière précoce à cause de sa sensibilité aux variations de la $f(O_2)$*) et Pt (Fig. III-13) précipiteront successivement et seront déprimés dans le liquide résiduel par la chute de leur solubilité vers des valeurs très faibles. C'est ce phénomène que nous pouvons mettre





en évidence au cours de cette 4ème étape où Ru est l'élément le premier précipité (en l'absence de données sur Ir) alors que Rh, tout d'abord concentré dans le liquide du fait d'un comportement probablement intermédiaire entre Ru et Pt, sera précipité et concentré dans les ségrégats fractionnés plus tardivement (Fig. III-5). Les autres PPGE et Au sont enrichis dans les liquides résiduels et, en l'absence de phénomènes de concentration de ces derniers dans les ségrégats (par des phases collectrices, par une chute de leur solubilité...) leur teneurs dans les derniers faciès qui cristallisent reflettent uniquementl'évolution des teneurs dans le liquide coexistant.

## 5) RECAPITULATIF

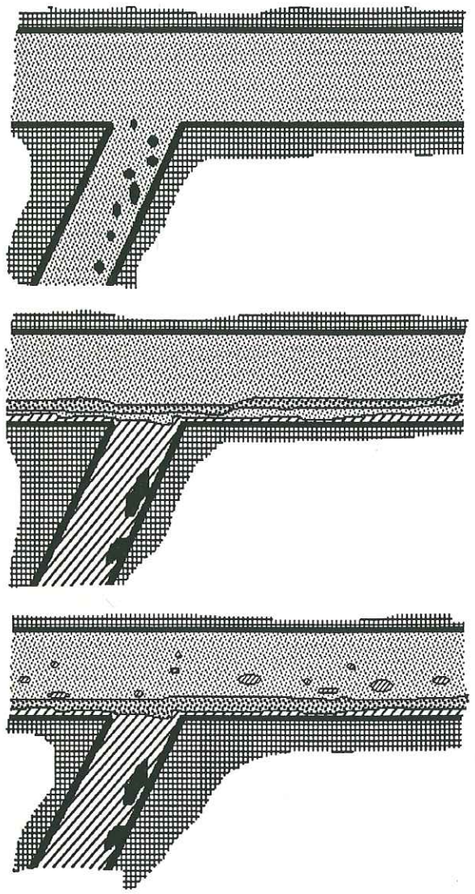
Le filon robert constitue un site privilégié particulièrement bien adapté à l'étude du fractionement des PGE. Il s'agit en effet d'un liquide basaltique komatiitique, intrusif dans un encaissant volcanosédimentaire qui l'a préservé de tout phénomène de contamination (notament par des sulfures). Le liquide magmatique initial, sous saturé en S, a subi un fractionnement in situ, en systême fermé. Au cours de ce fractionnement, 4 grandes étapes de précipitation des PGE ont pu être mises en évidence.

**1)** Une **précipitation des PGE dans un système sous saturé en S**, controlée par les spinelles et, probablement, par la solubilité des PGE en fonction de l'évolution de la $f(O_2)$; Elle conduit à une **ségrégation précoce des IPGE** ante ou syn intrusion (Fig. III-27A) et, plus tardivement, à une **précipitation sélective de Pt**, sans doute sous forme d'alliages (Fig. III-27B). Cette dernière affecte peu les teneurs en Pt du liquide résiduel.

**2)** Une précipitation et une concentration des PGE dans **les premières phases sulfurées exprimées dès la saturation en soufre** (Fig. III-27C). Elle provoque un fort appauvrissement du magma résiduel en Pt, Pd et, plus modestement, Rh. La précipitation plus massive des sulfures qui suit la saturation en S du liquide résiduel ne drainera que de faibles teneurs en PGE du fait des faibles concentrations observées dans le liquide initial. Ainsi **ce ne seront pas les roches les plus riches en S qui possèderont les plus fortes teneurs en PGE mais les cumulats exprimés à l'instant même de la saturation en S.**

**3) Un entraînement et une concentration des PPGE par les sulfures précipitant à partir d'un magma saturé en S** (Fig. III-27D). On peut ici mettre en évidence une compétition entre la solubilité des PGE dans un magma riche en S et leur forte affinité pour une phase sulfurée, quantifiée par leur fort coefficient de partage en faveur de cette dernière.

**Fig III-27:** *Modélisation du fractionnement des PGE pendant la différenciation du filon Robert. Seuls, les caractères du fractionnement des PGE ont été représentés en faisant abstraction des faciès pétrographiques (cités en légende). Figure sans échelle.*



**A** *Un liquide basaltique komatiitique (pointillés), riche en phénocristaux de pyroxènes est injecté dans un encaissant volcanosédimentaire (quadrillage) pauvre en sulfure et ne pouvant pas contaminer significativement le magma. Les IPGE précipitent précocement (en noir) dans la chambre magmatique ou dans les conduits nourriciers...*

**B** *...où ils peuvent donner des amas minéralisés. La baisse de pression du système consécutive à la phase dynamique de l'intrusion provoque une précipitation de l'olivine et de la chromite (en pointillés gras) qui entraîne une partie de Pt, probablement sous forme d'alliages. Ces phases s'accumulent au plancher du filon par "gravity ségrégation" (Banville 1985)...*

**C** *... et forment le faciès sus-jacent à la websterite basale. L'évolution du fractionnement conduit à une saturation en soufre du liquide juste avant la cristallisation des clinopyroxénolites. Une phase sulfurée immiscible s'individualise (hachures)et piège la plus grande partie des PGE en solution dans le liquide.*

**D** *Elle constitue, après «sédimentation» le niveau enrichi en PGE situé à la limite des faciès péridotitiques et clinopyroxénolitiques. Le liquide saturé en S continue à fractionner des sulfures (liquides immiscibles, en hachures horizontales), en quantité respectivement plus importante dans les clinopyroxénolites que dans les derniers faciès péridotitiques ou dans les gabbros, mais ceux-ci ne drainent que les PGE résiduels du liquide...*

**E** *...et expliquent ainsi les teneurs plus faibles observées dans les clinopyroxénolites et dans les mésogabbros (hachures alternées). Pendant le fractionnement des mésogabbros à quartz, l'évolution de la composition du liquide résiduel suggère une augmentation de sa capacité en S (voir texte). Les sulfures ne précipitent plus et ne peuvent plus collecter les PPGE. Par contre, l'augmentation de la fugacité en oxygène du liquide (voir texte) provoque une chute de la solubilité des IPGE résiduels et un enrichissement des ségrégats en Ru puis Rh aux dépends du liquide.*

*Les teneurs en PGE des ultimes ségrégats fractionnés (les leucogabbros) reflètent uniquement la composition des derniers liquides résiduels*





4) Une **précipitation tardive du Ru + Rh résiduel controlé par une nouvelle augmentation de la capacité en soufre du liquide résiduel** (Fig. III-27E). Cette augmentation tardive et liée à celle des teneurs en Mg et Fe du liquide. Les faibles teneurs en S suggèrent alors une variation et une augmentation probable de la fugacité en oxygène qui provoque la précipitation successive de Ru puis de Ru + Rh. Les PPGE, au cours de ce 4ème stade, ne sont pas précipités et sont concentrés dans les derniers liquides à cause d'une solubilité résiduelle élevée (Fig. III-13 et Fig. III-18). L'évolution des teneurs observées dans les ultimes faciès fractionnés reflète fidèlement l'évolution des teneurs dans les liquides coexistants.

Ainsi, l'étude du filon Robert met en évidence l'existence de nombreux paramètres dans le contrôle du fractionnement des PGE. La diversité de ces paramètres est sans doute à l'origine de l'absence de corrélation observée pour l'ensemble du filon entre les PGE et les éléments majeurs ou les éléments traces.

## 6) CONCLUSION

Le fractionnement des PGE pendant la différenciation du filon Robert est donc un phénomène continu. Il est étroitement contrôlé par la solubilité des PGE dans le liquide silicaté et par la présence d'une phase collectrice.

**Les IPGE**, très sensibles aux variations de la fugacité en oxygène, **vont précipiter très précocement et peuvent donner des amas minéralisés dans les conduits nourriciers**, associés à des ségrégats à chromite et pyroxène. Ce phénomène est favorisé par le volume important de magma circulant dans ces conduits, par le rapport élevé «liquide silicaté/ségrégat» et par un temps de séjour important du liquide silicaté en profondeur (dans la chambre magmatique ou dans les conduits nourriciers) permettant une précipitation plus importantes des premières phases silicatées et des IPGE. Dans le cas d'un contexte géodynamique très actif (rides océaniques...) ce phénomène sera probablement beaucoup plus limité et autorisera des ségrégations d'IPGE en milieu sub-aérien (dans les conduits nourriciers, à la base des intrusions...) Dans le cas d'un contexte intracontinental le fractionnement initial du liquide dans la chambre magmatique conduira à une concentration des IPGE en profondeur. Le contexte géodynamique du filon Robert étant très actif (*Picard et al., sous presse, 1989*), ce phénomène présente certaines analogies avec la genèse des chromites podiformes dans les complexes ophiolitiques (*Fischer, 1988*).

**Les spinelles exprimés concentrent également Pt.** Ce phénomène a déjà été signalé par *Crocket et al. (1976)* et l'observation d'alliages Pt-Fe dans les chromites podiformes des ophiolites (*Naldrett et Von Gruenewaldt, 1989*) suggère **une précipitation précoce de cet élément controlée par son caractère sidérophile.**

C'est donc un **liquide déjà fractionné qui se met en place** dans les formations volcanosédimentaires de la bande de Cape Smith. Les PGE résiduels vont ensuite être collectés par l'apparition des premières gouttes de sulfures immiscibles, lors de la **saturation en soufre du magma**. Le moment de l'apparition de cette saturation est étroitement lié à la teneurs en S initiale du magma. **Une saturation très précoce conduira à une collecte des PPGE et des IPGE par la phase sulfurée alors qu'une saturation plus tardive ne conduira qu'à une collecte des PPGE résiduels**, non collectés par l'étape précédente (principalement Rh, Pd et Au). Cette saturation en S provoque la précipitation de la plus grande partie des PGE en solution dans le liquide silicaté.

**Dans le cas d'un liquide initial pauvre en PGE**, les premières phases sulfurées vont fortement appauvrir le liquide résiduel et, par conséquent, **le niveau riche en PGE se situera sous le niveau riche en sulfures** qui résulte d'une précipitation massive des sulfures à partir d'un magma saturé (inflexion de la courbe des teneurs en S, Fig. III-10, zone 3). De ces remarques découlent deux autres conséquences:

**1) Dans le cas de niveaux minéralisés** (où les teneurs élevées en PGE sont liées aux fortes teneurs en sulfures) **générés par le mélange d'un magma évolué** (donc saturé en S) **avec un magma plus primitif** (donc probablement sous saturé en S) **la précipitation brutale des sulfures** (*Naldrett et Von Gruenewaldt 1989*) **ne drainera que les PGE du liquide primitif** (puisqu'ils n'ont pas encore été collectés par une phase sulfurée).

2) Dans le cas d'amas sulfurés minéralisés en PGE il doit être possible d'observer, à l'échelle du centimètre, une **zonation des teneurs en PGE**, reflétant des concentrations élevées pour les premières gouttes de sulfures immiscibles puis de plus en plus modestes avec l'évolution de la saturation en S.

**Après le phénomène de saturation en soufre**, il n'est plus possible d'envisager, dans un système fermé, l'apparition d'une zone enrichie en PGE. **Les teneurs en PGE des ségrégats exprimés n'auront qu'un caractère géochimique.**

La précipitation continuelle des sulfures, à partir d'un liquide qui voit sa capacité en S décroître, va collecter les PGE en respectant un équilibre entre les ségrégats et ce dernier, gouverné par:

-Les coefficients de partage des PGE entre les sulfures immiscibles et le liquide silicaté saturé en S.

-Le volume de liquide résiduel.

-L'évolution de la capacité en S du liquide.

Ce phénomène va principalement drainer les PPGE et le liquide va relativement s'enrichir en IPGE avec la diminution de son volume.





En ce qui concerne le Filon Robert, la précipitation des sulfures s'achève avant que le fractionnement du filon soit terminé. Ainsi, l'ultime stade de cristallisation, marqué par l'absence de phases collectrices et par une augmentation de la fugacité en oxygène, va donner naissance à une nouvelle zone enrichie en IPGE. Elle sera, cependant, loin d'être aussi importante que la première citée ci-dessus pour les raisons évoquées plus haut.

Ainsi, dans le cas du fractionnement d'un magma sans injection multiple, les niveaux minéralisés d'intérêt économique doivent être localisés à la base de la pile ultramafique par une saturation précoce en S, dans un contexte géodynamique actif empêchant une ségrégation en profondeur des IPGE.

# CONCLUSION

# GENERALE

# CONCLUSION GENERALE

La précipitation hydrochimique des PGE, en présence de Te et de Se, par le chlorure d'étain (SnCl2) à haute température permet une extraction quantitative de ces éléments et de Au, à l'exception de Os très volatil sous la forme de $OsO_4$. Leur **détection en spectrophotométrie d'absorption atomique électrothermique** autorise des **limites de détection généralement au-dessous du ppb** pour des prises de 2 à 5 grammes. Les propriétés réfractaires de ces éléments nous conduisent cependant à travailler aux **limites des possibilités** de cette méthode, principalement pour Ru et Ir qui sont atomisés respectivement à 2750 et 2800°C, c'est-à-dire très près des températures de **sublimation du graphite** qui constitue le four d'atomisation. Ces hautes températures s'accompagnent également d'une **émission de photons**, dans l'atomiseur, beaucoup plus importante et plus délicate à compenser. Les interférences chimiques, comme la formation de carbures réfractaires sont sensiblement amplifiées par la méthode d'extraction à haute température qui entraîne une matrice plus abondante. Si les interférences chimiques de la silice (pour Pt) et spectrales du fer (pour Ru) ont pu être résolues, d'autres problèmes persistent pour le dosage de Ir lorsque les solutions sont «chargées» (notamment en Ti...). **De plus amples études physicochimiques et thermodynamiques devraient permettre une nette amélioration.** Elles n'ont pu être entreprises à ce jour principalement du fait des contraintes imposées par ce travail de thèse.

La connaissance des teneurs en PGE du manteau supérieur, source des roches basiques et ultrabasiques échantillonnables à la surface du globe, était une condition nécessaire à tout travail sur le comportement de ces éléments au cours des mécanismes de fractionnement et de fusion partielle. Notre attention s'est portée sur les lherzolites à spinelle sous continentales. L'écaille ultramafique de Lherz (Ariège, France) est représentative de ce type de roche (*Lacroix, 1901 et 1917; Conquéré, 1978...*). **L'ensemble des analyses, majeur + traces + PGE, montrent que ces lherzolites à spinelle possèdent un caractère plus primitif que les xénolites lherzolitiques** (des basaltes alcalins) les moins déprimés de *Morgan 1986* et que les xénolites primitifs des basaltes alcalins décrits par *Jagoutz et al., 1979* (Tab II-5). Par conséquent, il est envisageable de parler ici de **«manteau supérieur sous continental primitif»**. Il est caractérisé par une **forte anomalie négative en Pt** dont l'existence vient d'être récemment **confirmée par *Lorand (1989)*** avec l'analyse de deux échantillons provenant du même gisement mais étudiés par une technique analytique totalement différente (ICPMS). Cette observation a également été **confortée par l'analyse de xénolites lherzolitiques** provenant du Lubéron (Vaucluse, France; données non publiées) **et par l'analyse de**

**lherzolites à spinelle et grenat du Massif Central Français** (*Pellet, 1988;* données non publiées). Ce sont malheureusement les seules données disponibles pour Pt sur les lherzolites à spinelle. Elles permettent cependant d'envisager d'**étendre ce caractère au manteau sous continental Français et, peut-être, à l'ensemble du manteau sous continental** (*Bégou et al. 1989, sous presse)*. Cependant de nouvelles analyses, notamment sur les xénolites, seront nécessaires pour étayer cette hypothèse.

Les sulfures des lherzolites sont des collecteurs très efficaces (*Keays et al. 1981*) pour les PPGE mais ils ne prennent pas en compte l'ensemble des teneurs en PGE de la roche (*voir les analyses des phases silicatées)*. De fait, si les harzburgites (qui ont subi une fusion partielle de l'ordre de 15 à 25% [*Bodinier et al. 1989*]) sont dépourvues de sulfures et appauvries en PPGE, elles conservent des teneurs résiduelles importantes et montrent des spectres à pente négative de Ru à Pd avec des teneurs en Au nettement inférieures à celles des lherzolites. **Il est donc évident qu'un taux de fusion partielle de 15 à 25% ne mobilise pas que très partiellement les PGE** . Les spectres de teneur des liquides fractionnés présenteront un caractère initial fractionné, souligné par une pente positive marquée.

Les faciès filoniens discordants sur la foliation sont constitués par des **ségrégats exprimés dans les conduits nourriciers traversant la lherzolite.** Aucune relation génétique n'a pu être mise en évidence entre ceux-ci et l'encaissant (*A1zambre et al., 1987; Bodinier et al., 1987 et 1988; Le-Fur-Balouet et Cabanis 1989*). Ils caractérisent par conséquent un fractionnement en **système ouvert** de liquides silicatés caractérisés par un stade d'évolution ou générés par des degrès de fusion partielle différents. L'étude des teneurs en PGE a permis de montrer que:

1) **Les filons de pyroxenolites anhydres à spinelle n'ont pas atteint leur saturation en soufre** et montrent des spectres de teneurs à forte pente positive, probablement représentatifs du liquide initial en équilibre avec le résidu réfractaire pendant la fusion partielle.
2) **Les autres filons de pyroxenolites** (anhydres ou à amphibole) **montrent** des spectres en dôme caractéristiques selon *Barnes et al., 1988*) d'**une saturation en soufre** du magma et d'**une collecte des PGE par les rares phases sulfurées exprimées.** Le Cu résiduel, concentré dans le liquide en équilibre avec ces ségrégats, peut être entraîné par celui-ci dans un système de fractionnement ouvert.
3) **Les lherzites** sont caractérisées par des liquides qui **ont déjà atteint leur saturation en soufre.** Leurs spectres en coupelle montrent nettement l'existence d'une collecte précoce des PGE. **Les liquides à l'origine de ces ségrégats ont donc été totalement déprimés en PGE et aucune teneur significative n'est à espérer dans ces faciès.**





Tout ces spectres conservent «l'empreinte» des roches sources avec des spectres à pente positive, pour les faciès intrusifs fractionnés, et des spectres à pente négative pour les harzburgites permettant d'extrapoler des spectres «plats» pour le manteau supérieur sous-continental. **Tous ces faciès possèdent une anomalie négative en Pt** plus ou moins marquée, **héritée des roches initiales** avant la fusion partielle. Il serait particulièrement intéressant, à ce stade de l'étude, de vérifier par de nouveaux travaux s'il est **possible d'étendre ce caractère à l'ensemble des roches du manteau supérieur sous-continental** et d'en faire une typologie géochimique.

Ces mécanismes et le contrôle de la précipitation des PGE ont été détaillés par l'étude du **fractionnement d'un liquide basaltique komatiitique, pauvre en soufre, dans un système fermé: le filon Robert.** Le liquide initial est issu d'une fusion partielle de 20 à 30% d'un manteau supérieur, intermédiaire entre un manteau sous-continental et un manteau sous-océanique. Le spectre de teneurs en PGE normalisé au manteau de ce liquide montre une nette pente positive et une légère anomalie négative en Pt. L'étude détaillée de son fractionnement a permis de montrer que, **dans un liquide pauvre en S, le fractionnement de Pt peut être contrôlé, dans un premier stade, par l'apparition des spinelles.** Il se produit une **coprécipitation précoce et sélective de Pt et des IPGE.** Cette observation est à mettre en relation avec le fractionnement des chromites podiformes des complexes ophiolitiques (*Fischer, 1988; ...etc*) dans lesquelles des alliages Pt-Fe ont également été observés. La possibilité d'une ségrégation de Pt sous la forme d'alliage est aussi soutenue par les observations de *Johan et al (1989)* qui ont montré que dans le cas d'une précipitation tardive des sulfures de métaux de base, Pt était précipité sous la forme d'alliages Pt-Fe. Une étude métallogénique des faciès riches en spinelle du filon Robert a été envisagée: elle devrait permettre de contrôler la présence de ces PGM.

**La saturation en soufre tardive collecte la plus grande partie des PGE** encore en solution et **le liquide résiduel** qui fractionnera les faciès mafiques du filon **ne possède plus que des teneurs négligeables.** Les forts coefficients de partage qui existent pour les PGE entre les sulfures et le liquide silicaté ($10^{4.5}$ pour Pd, $10^{4}$ por Pd...*Naldrett 1989*) vont faire que ce sont les premiers sulfures exprimés qui vont collecter l'ensemble des PGE. De fait, **ce ne sont pas les roches les plus riches en soufre qui montreront les plus fortes teneurs en PGE.** Cette dernière remarque a été récemment confirmée par *Johan et al. (1989)* qui ont montré l'existence possible d'un décalage entre l'apparition des PGM et des sulfures de métaux de base dans les clinopyroxénites du complexe d'Owendale (Australie). De même, *Wilson et al. (1989)* ont montré que les sulfures localisés à la base d'un niveau minéralisé étaient plus riches en PGE que ceux situés dans la partie supérieure.

Une conséquence majeure de cette dernière observation est que dans les niveaux à nickel sulfurés, minéralisés en PGE, des gisements d'intérêt économique, **il doit être possible de mettre en évidence l'hypothèse de leur genèse**, par injections multiples de magma (*Naldrett, 1989; Wilson et al., 1989...*), **par une analyse fine des variations des teneurs en PGE le long du paléoprofil vertical de la minéralisation**. Une telle **analyse séquentielle** n'est réalisable qu'au moyen d'une méthode de dosage ne nécessitant qu'un faible volume d'échantillon. La technique de dosage décrite précédemment se trouve tout à fait adaptée à ce genre d'étude.



# BIBLIOGRAPHIE

**AMOSSE J., ALLIBERT M., FISCHER W. et PIBOULE M.**: Etude de l'influence des fugacités d'oxygène et de soufre sur la différenciation des platinoïdes dans les magmas ultramafiques. Résultats préliminaires. *C. R. Académie des Sciences,* 304, série II, n°19, p. 1183-1185, **1987**.

**AMOSSE J., ALLIBERT M., FISCHER W. et PIBOULE M.**: Experimental Study of the Solubility of Platinum and Iridium in Basic Silicate Melts: Implications for the Differentiation of Platinum-Group Elements during Magmatic processes. *Chemical Geology,* **1989**, sous presse

**AMOSSE J., FISCHER W., ALLIBERT M. et PIBOULE M.**: Méthode de dosage d'ultra-traces de platine, palladium, rhodium et or dans les roches silicatées par spectrophotométrie d'absorption atomique électrothermique. *Analusis,* vol. 14, n°1, p. 26-31, **1986**.

**AZAMBRE B., ROSSY M. et LAGO M.**: Caractéristiques pétrologiques des dolérites tholéiitiques d'âge triasique (ophites) du domaine pyrénéen, *Bulletin de minéralogie,* 110, p. 379-396, **1987**.

**BANVILLE R.**: Etude du processus de ségrégation cristal-liquide et de la mise en place d'un filon ultramafique-mafique dans la bande de Cape Smith. *Projet de fin d'étude,* Université de Laval, Québec, **1985**.

**BARIAND P., CESBROND F. et GEFFROY J.**, Les minéraux, leurs gisements, leurs associations, *edition minéraux et fossiles,* 489 pages, France, **1978**.

**BARNES S.J., NALDRETT A.J. et GORTON M.P.**: The Origin of the Fractionnation of Platinum-Group Elements in Terrestrial Magmas, *Chemical Geology,* 53, p. 303-323, **1985**.

**BARNES S.J., BOYD R., KORNELIUSSEN A., NILSSON L.P., OFTEN M., PEDERSEN R.B., et ROBIN B.**: The Use of Mantle Normalization and Metal Ratios in Discriminating between the Effects of Partial Melting, Cristal fractionation and Sulphide Segregation on Platinum-Group elements, Gold, Nickel and Copper: Examples from Norway, *Geoplatinum 87,* édité par H.M. PRICHARD, P.J. POTTS, J.F.W. BOWLES et S.J. CRIBB, Elsevier applied science, p. 113-143, **1988**.

**BEDARD J.H.**: Disequilibrium mantle melting, *Earth and Planetary Science Letters*, 91, p. 359-366, **1989**.

**BEGOU P.**: Détermination d'ultratraces de métaux précieux dans les roches, *7ème journée d'analyse par spectrométrie d'absorption atomique,* Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (CH), **1988**.

**BEGOU P., AMOSSE J., FISCHER W. et PIBOULE M.**: Détermination d'ultratraces d'iridium et de ruthénium dans les roches silicatés ultrabasiques par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique *12ème Réunion des Sciences de la Terre*, Lille, édité par la Société Géologique de France, Paris, p. 13, **1988**.

**BEGOU P., AMOSSE J., FISCHER W. et PIBOULE M.**: Distribution des éléments du groupe du platine (PGE) dans les péridotites massives à spinelle de l'étang de Lherz (Ariège, france): résultats préliminaires. *C. R. Académie des Sciences,* sous presse, **1989.**

**BERGERON R.**: Cape Smith Wakeham Bay Belt, New Quebec, *Quebec department of mines,* rapport préliminaire 355 et cartes préliminaires 1090 et 1196, 8 pages, **1957.**

**BERGERON R.**: Povungnituk range area, New Quebec, *Quebec department of mines,* rapport préliminaire 392 et carte préliminaire 1279, 9 pages, **1959.**

**BESSON M.**: Les sulfures des Lherzolites et ariégites, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 98, p. 53-64, **1975.**

**BESWICK A.E.**: Some geochemical aspects of alteration and genetic relations in komatiitic suites. in *Komatiites,* édité par ARNDT N.T. et NISBET E.G., Londre, p. 283-308, **1982.**

**BODINIER J.L., DUPUY C. et DOSTAL J.**: Geochemistry and petrogenesis of eastern Pyrenean peridotites, *geochimica et Cosmochimica Acta,* 52, p. 2893-2907, **1989.**

**BODINIER J.L., FABRIES J., LORAND J.P., DOSTAL J. et DUPUY C.**: Geochemistry of amphibole pyroxenite veins from the Lherz and Freychinède ultramafic bodies (Ariège, French Pyrenees), *Bull. Minéral.*, 110, p. 345-358, **1987.**

**BODINIER J.L., GUIRAUD M., FABRIES J., DOSTAL J. et DUPUY C.**: Petrogenesis of the layered pyroxenites from the Lherz, Freychinède and Prades ultramafic bodies (Ariège, French Pyrenees), *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 51, P. 279-290, **1986.**

**BOW C.S., TURNER A.R., BARNES S.J., BOUDREAU A. et WOLFGRAM D.**: The Geology and Petrogenesis of the Minneapolis Platinum-Group Mineral deposit, Stillwater Country, Montana, USA., ABSTRACT, *Third International Platinum Symposium,* geocongress 81, **1981**

**BOWLES J.F.W.** The Properties of Platinum-Group Minerals Formed at Low Temperatures, *5th International Platinum Symposium,* résumés, *Bulletin of the Geological Society of Finland,* n°61, part. 1, p. 52, **1989.**

**BUCHANAN D.L.**: Platinum-group element exploration, *Elsevier,* London, 185 pages, **1988.**

**CAMERON E.N.**: Chromite in the Center Sector of the Eastern Bushveld Complex, South Africa, *American Mineralogist,* 62, p. 1082-1096, **1977.**





**CAMERON E.N.**: Evolution of the Lower Critical Zone, Central Sector, Eastern Bushveld Complex, and its Chromite Deposits, *Econ. Geol.,* 75, P. 845-871, **1980.**

**CONQUERE F.**: Pétrologie des complexes ultramafiques de lherzolite à spinelle de l'Ariège (France), *Thèse de doctorat d'état,* Paris, 333 pages, **1978.**

**CONQUERE F. et FABRIES J.**: Chemical disequilibrium and its thermal significance in spinel-peridotites from the Lherz and Freychinede ultramafic bodies (Ariège, French Pyrenées), *Kimberlites II: The Mantle and crust-Mantle Rlationships,* J. KORNPROBST éditeur, elsevier science publishers B.V., Amsterdam, p. 319-331, **1984.**

**CROCKET J.H.**: Platinum-group elements in mafic and ultramafic rocks: a survey, *canadian mineralogist,* 17, p.391-402, **1979.**

**CROCKET J.H.** Geochemistry of the Platinum-Group Elements, dans *Platinum-Group Elements: Mineralogy, Geology, Recovery.* edité par L.J. CABRI, Canadian Institute of mining and metallurgy, 267 pages, **1982.**

**CROCKET J.H., TERUTA Y. et GARTH J.**: The relative importance of sulfides, spinels, and platinoid minerals as carriers of Pt, Pd, Ir and Au in the Merensky reef at Western Platinum Limited, near Marikana, South Africa. *Economic Geology,* Vol. 71, P. 1308-0323, **1976.**

**DAWSON J.B. et SMITH J.V.**: Upper mantle amphibole: a review, *Mineralogical Magazine,* 45, p.35-46, **1982.**

**DEBELMAS J.**: Les chaînes plissées du cycle alpin et leur avant-pays, *Géologie de la France,* T. 2, éditions Doin, 531 pages, **1978.**

**DILLON LEITCH H.C.H., WATKINSON D.H. et COATS C.J.A.**: Distribution of Platinum-Group Elements in the Donaldson West Deposit, Cape Smith Belt, Quebec. *Economic Geology,* vol n°81, p. 1147-1158, **1986.**

**DISTLER V.V., MALEVSKIY A.Y. et LAPUTINA I.P.**: Distribution of platinoids between pyrrhotite and pentlandite in cristalliation of a sulfide melt, *Geochemistry international,* 14, n°6, p. 30-40, 1977 **traduit de** *Geokhimiya,* n°11, p. 1646-1657, **1977.**

**DOIG R.**: Rb-Sr isotopic study of archean gneisses north of the Cape Smith Fold Belt, Ungava, Quebec. *Journal Canadien des Sciences de la terre*, 20, p. 821-829, **1983.**

**DOIG R.**: Rb-Sr geochronology and metamorphic history of proterozoic to early archean rocks, north of the Cape Smith Fold Belt, Ungava, Quebec. *Journal Canadien des Sciences de la terre*, 24, n°4, p. 813-825, **1987.**

**EVANS D.M. et BUCHANAN D.L.**: PGE and Trace Element Indicators of Contamination in Komatiite Hosted Nickel Sulphides Ores of the Foster Shoot, Kambalda, *5th International Platinum Symposium,* résumés, *Bulletin of the Geological Society of Finland,* n°61, part. 1, p. 24, **1989**.

**FABRIES J., BODINIER J.L., DUPUY C., LORAND J.P. et BENKERROU C.**: Evidence for modal metasomatism in the orogenic spinel lherzolite body from Caussou (Northeastern Pyrenees, France), *Journal of petrology,* 30, part 1, p. 199-228, **1989**.

**FISCHER W.**: Approche expérimentale du fractionnement magmatique et exemples de redistributions hydrothermales des EGP. *Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier,* Grenoble, 160 pages, **1988**.

**FISCHER W., AMOSSE J., LEBLANC M.**: PGE Distribution in some Ultramafic Rocks and Minerals from the Bou-Azzer Ophiolite Complex (Morocco), *Geoplatinum 87,* édité par H.M. PRICHARD, P.J. POTTS, J.F.W. BOWLES et S.J. CRIBB, Elsevier applied science, p. 199-210, **1988**.

**FRANCIS D.M.**: Amphibole pyroxenite xenoliths: cumulate or replacement phenomena from the upper mantle, Nunivak island, Alaska, *Contrib. Mineral. Petrol.* 58, p. 51-61, **1976**.

**GIOVENAZZO D., GUHA J. et BARNES S.J.**: Characteristics of Remobilised Ni-Cu-PGE Deposits: The D-8 and D-9 Zones, Delta Region, Cape Smith Fold Belt, *5th International Platinum Symposium,* résumés, *Bulletin of the Geological Society of Finland,* n°61, part. 1, p. 27, **1989**.

**HAGGERTY S.E.**: The chemistry and genesis of opaque minerals in kimberlites. *Phys. Chem. of the earth,* 9, p. 295-308, **1975**.

**HOCQUELLET P.**: Interaction de la surface de l'atomiseur en spectrométrie d'absorption atomique électrothermique, *7ème journée d'analyse par spectrométrie d'absorption atomique,* Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (CH), **1988**.

**HOCQUELLET P.**: Interaction de la surface de l'atomiseur en spectrométrie d'absorption atomique électrothermique, *SPECTRA 2000,* n° 17, vol 14, **1986.**

**HYNES A. et FRANCIS D.**: Komatiitic basalts of the Cape Smith fold Belt, new quebec, Canada, *dans Komatiites,* édité par ARNDT N.T. et NISBET E.G., p. 159-186, Londre, **1982**.

**IRVINE T.N.**: Origin of Chromitite Layers in the Muscox Intrusion and other Stratiform Intrusions, a New Interpretation *Geology,* vol 5, P273-277, **1977**.

**IVANOV V.V., ILUPIN I.P., STAROZHITSKAYA M.I. et GROSS Y.I.**: Distribution of Cu, Ag, and Au in Yakutia plutonic xenoliths and kimberlites. *Geochemistry international,* p. 48-60, 1977, **traduit de** *Geokhimiya,* n° 7, p. 1038-1051, **1977**.





**JAGOUTZ E., PALME H., BADDENHAUSEN H., BLUM K., CENDALES M., DREIBUS G., SPETTEL B., LORENZ V. et WANKE H.**: The abundance of major, minor and trace elements in the easrth's mantle as derived from primitive ultramafics nodules, *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 10th,* p. 2 031-2 050, **1979**.

**JACKSON E.D.**: The cyclic unit in layered intrusion: a comparison of repetitive stratigraphy in the ultramafic parts of the Stillwater, Muskox, great dyke, and Bushveld complexes, *The geological society of South Africa* , special publication, 1, p. 391-424, **1970**.

**JANSSENS M.J., HERTOGEN J., TAKAHASHI H., ANDERS E. et LAMBERT P.**: Rochechouart meteorit crater: identification of projectile, *Journal of geophysical research,* 82, p. 750-758, **1977**.

**JENSEN L.S.**: A new cation plot for classifying subalkalic volcanic rocks, *Ontario Dept. Mines Misc. paper,* 62, p. 1082-1096, **1976**.

**JOHAN Z., OHNENSTETTER M., SLANSKY E. et BARRON L.**: Late-Stage PGE Mineralization in Clinopyroxenites of the Owendale Intrusive Complexe, Fifield, N.S.W., Australia. *5th International Platinum Symposium,* résumés, *Bulletin of the Geological Society of Finland,* n°61, part. 1, p. 51, **1989**.

**JONES J.H. et DRAKE M.J.**: An experimental approach to core-mantle equilibrium, *EOS,* 62, n°45, **1981**.

**KEAYS R.R., SEWEL D.K.B., MITCHELL R.H.**: Platinum and palladium minerals in upper mantle-derived lherzolites, *Nature,* vol 294, p 646-648, **1981**.

**KEAYS R.R. et MITCHELL R.H.**: Platinum and palladium minerals in upper matle-derived lherzolites, *Nature,* vol.294, p. 646-648, **1981**.

**KINLOCH E.D.**: Regional trends in the platinum group mineralogy of the Critical Zone of the Bushveld Complex, South Africa, *Economic geology,* 77, p. 1328-1347, **1982**.

**KORNPROBST J., PIBOULE M. et TABIT A.**: Diversité des clinopyroxénites à grenat associées aux massifs ultramafiques orogéniques: éclogites, ariégites, grigquaites et grospydites; une discussion, *Bull. Soc. Géol. France,* 8, t III, n°2, p. 345-351, **1987**.

**KRITSOTAKIS K et TOBSCHALL H.J.**: Bestimmung der edelmetalle Au, Pd, Pt, Rh und Ir in Gesteinen und Erzen mit der elektrothermalen Atomabsorptions-Spektrometrie, *fresenius Z. Anal. Chem.*, V 320, n°1, p. 15-21, **1985**.

**LACROIX A.**: Sur un nouveau groupe de roches très basiques (lherzolites, ariégites) (étang de Lherz, vallée de Suc, Prades), *C. R. Académie des Sciences,* 132, p. 358-360, Paris, **1901**.

**LACROIX A.**: Les péridotites des Pyrénées et les autres roches intrusives non feldspathiques qui les accompagnent, *C. R. Académie des Sciences,* n° 12, p. 381-387, Paris, **1917**.

**LAMBERT D.D. et SIMMONS E.C.**: Platinum-Group Element ore-Forming Process in Mafic Layered Intrusions: Geochemival Evidence From the Stillwater Complex, Montana, *Mining Engineering,* technical paper, p. 1291-1298, **1983**.

**LAMOTHE D., PICARD C. et MOORHEAD J.**: Région du lac beauparlant, Bande de Cape Smith-Maricourt, *Ministère de l'énergie et des ressources du Québec,* D.P. 84-39, **1984**.

**LE-FUR-BALOUET S. et CABANIS B.**: Etude géochimique du magmatisme crétacé pyrénéen: sa place dans l'évolution géodynamique de la chaine, *C.R. Académie des Sciences,* t 306, série II, p. 1451-1457, Paris, **1988**.

**LORAND J.P.**: Les minéraux opaques des lherzolites a spinelle et des pyroxénites associées: une étude comparative dans les complexes orogéniques et dans les enclaves des basaltes alcalins. *Thèse de troisième cycle,* Université P. et M. Curie, 258 pages, **1983**

**LORAND J.P.**: Abundance and distribution of Cu-Fe-Ni sulfides, sulfur, copper and platinum group elements in orogenic-type spinel lherzolite massifs of Ariège (Northeastern Pyrenees, France), *Earth and Planetary Science Letter,* 93, p. 50-64, **1989**.

**MAC BRIDE W.A.E.**: Platinum metals in the *encyclopedia of geochemical and environmental sciences,* edition R.W. Fairbridge, Van Nostrand Reinhold Co., New York, **1972**.

**MACDONALD A.J.**: The Platinum-Group Elements Deposits: Classification and Genesis. *Geoscience*, Canada, vol 14, n°3, p. 155-166, **1987**.

**MALEVSKIY A.Y., LAPUTINA I.P. et DISTLER V.V.**: Behavior of the platinum group metals during cristallisation of pyrrhotite from a sulfide melt, *Geochemistry International,* 14, n°5, p. 177-184, 1977 **traduit de** *Geokhimiya,* n°10, p 1534-1542,**1977**.

**MAKOVICKY M., MAKOVICKY E. et ROSE-HASEN J.**: Experimental studies on solubility and distribution of platinum group elements in base metal sulfides in platinum deposits, *dans Metallogeny of basic and ultrabasic rocks,* édité par GALLAGHER M.J., IXER R.A., NEARY C.R. et PRICHARD H.M., Institution of Mining and Metallurgy, london, p. 415-425, **1986**.

**MITCHELL R.H. et KEAYS R.R.**: Abundance and distribution of gold, palladium and iridium in some spinel and garnet lherzolites: Implications for the nature and origin of precious metal-rich intergranular components in the upper mantle, *Géochimica et Cosmochimica Acta,* 45, p.2 425-2 442, **1981**.





**MOORHEAD J.**: Géologie de la région des lacs de Chukotat et hubert, Fosse de l'Ungava, *Exploration en Ungava, données récentes sur la géologie et la gitologie,* séminaire d'information, D.V. 86-16, p. 7-13, **1986**.

**MORGAN J.W.**: Ultramafic Xenoliths: Clues to Earth's Late Accretionary Hystory, *Journal of Geophysical research,* vol 91, n° B12, p. 12 375-12 387, **1986**.

**MORGAN J.W., WANDLESS G.A., PETRIE R.K. et IRVING A.J.**: Composition of the earth's upper mantle -I. Siderophile trace elements in ultramafic nodules, *Tectonophysics,* 75, p. 47-67, **1980**.

**MOUNTAIN B.W.**: Solubility and Transport of Platinum-Group Elements in Hydrothermal Solutions: Thermodynamic and Physical-Chemical Constraints. *Proceeding geoplatinum' 87,* édité par PRICHARD H.M., POTTS P.J., BOWLES J.F.W. et CRIBB S.J., Elsevier Applied Science, Londre, p 57-82, **1988**.

**NADKARINI R.A. et MORISSON G.M.**: Determination of the noble metals in geological materials by neutron activation analysis, *Analytical Chemistry*, n°46, p. 232-236, **1974**.

**NALDRETT A.J. et DUKE J.M.**: Platinum metals in magmatic sulphides ores ; the occurence of these metals is discussed in relation to the formation and importance of these ores, *Science,* vol 208, n° 4451, p.1417-1424, **1980**.

**NALDRETT A.J., HOFFMAN E.L., GREEN A.H., CHOU C.L., NALDRETT S.R. et ALCOCK R.A.**: The composition of Ni-sulfide ores, with particular reference to their content of PGE and Au, *canadian mineralogist,* 17, p. 403-415, **1979**.

**NALDRETT A.J. et VON GRUENEWALDT G.**: Association of platinum-Group Elements with Chromitites in Layered Intrusions and Ophiolite Complexes, *Economic geology,* vol 84, p. 180-187, **1989**.

**NALDRETT A.J., et WILSON A.H.**: Distribution and Controls of Platinum-Group Element Mineralization in Cyclic Unit 1 of the Great Dyke, Zimbabwe, *5th International Platinum Symposium,* résumés, *Bulletin of the Geological Society of Finland,* n°61, part. 1, p. 3, **1989**.

**OSBORN E.F.**: Change in phase relations in response to change in pressure from 1 atm to 10 Kb for the systeme $Mg_2SiO_4$-Iron oxyde-$CaAl_2Si_2O_8$-$SiO_2$, *C.I.W Year Book,* 77, p. 784-790, **1978**.

**PARRISH R.R.**: U-Pb geochronology of the Cape Smith Belt and SUGLUK Block, Northern Quebec, *Geosciences* Can., 16, n°3, sous presse, **1989**.

**PELLET T.**: Origine et évolution des péridotites à grenat des séries cristallophylliennes du massif central français. *Thèse de l'Université J. Fourier,* Grenoble, 326 pages, **1989.**

**PICARD C., GIOVENAZZO D et BARNES S.J.**: Magmatic controls on the platinum-group elements in volcanic and plutonic rocks of the Cape Smith belt (New Québec, Canada) *5th International Platinum Symposium,* résumés, *Bulletin of the Geological Society of Finland,* n°61, part. 1, p. 29, **1989**.

**PICARD C., GIOVENAZZO D., TREMBLAY C., THIBERT F., GAUDARD F et LEFEBVRE C.**: Pétrographie des intrusions ultramafiques et gitologie de la fodde de l'Ungava, phase 1. *Ministère de l'énergie et des ressources du Québec,* 198 pages, **1986**.

**PICARD C., LAMOTHE D., PIBOULE M. et OLIVER R.**: Magmatic and geotectonic evolution of a proterozoic oceanic basin system: the Cape Smith thrust-fold belt (New Quebec), *Precambrian Research,* special issue of the international symposium on geochemistry and mineralizations of protérozoic mobile belts, tianjin, China, sous presse, **1989**.

**PICARD C. et PIBOULE M.**: Les basaltes protérozoïques de la fosse de l'Ungava, Québec: un exemple remarquable de la ves abyssales, *Bull. Soc. Géol. France*, 8, T. V, n°4, p. 723-735, **1989.**

**PINTA M.**: Evolution et récents développements de la spectrométrie d'absorption atomique et de ses applications, *7ème journée d'analyse par spectrométrie d'absorption atomique,* Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (CH), **1988**.

**ROUSSELET F., ROPERT M.E. et BAUDIN G.**:Générateurs de radiations et sources d'atomisation, *Spectrométrie d'absorption atomique,* M. PINTA, vol. 1, p. 85-128, Masson, **1979**.

**SAINT-JOURS C.** Thermodynamique des mélanges polyanioniques liquides a base d'oxydes: Modélisation thermodynamique et mesures de capacités en soufre, *Thèse de l'Institut Polytechnique de Grenoble*, 171 pages, **1988**.

**SAINT-ONGE M.R., LUCAS S.B.**: Evolution of the Cape Smith belt: early proterozoic continental underthrusting, ophiolite obduction and thick skinned folding, dans *The early Proterozoic Trans-Hudson Orogen: lithotectonic correlations and evolution,* édité par LEWRY J.F. et STAUFFER M.R., Geol. Assoc. Can., special paper, sous presse, **1989**.

**SAINT-ONGE M.R., LUCAS S.B., SCOTT D.J. et BEGIN N.J.**: Eastern Cape Smith belt. An early proterozoïc thrust fold belt and basal shear zone exposed in oblique section, Wakeham Bay and Cratere du Nouveau québec map areas, *Current research,* part A, Geological Survey of Canada, paper 86-1A, p. 1-14, **1986**.

**SAINT-ONGE M.R., LUCAS S.B., SCOTT D.J. et BEGIN N.J.**: Tectonostratigraphy and structure of the lac Watt - Lac Cross - Riviere deception area, central Cape Smith Belt, Northern quebec, *Current research,* part A, Geological Survey of Canada, paper 87-1A, p. 619-632, **1987**.





**SCOTT D.J., SAINT-ONGE M.R., LUCAS S.B. et HELMSTAEDT H.**: The 1999 Ma Purtuniq ophiolite: imbricated oceanic crust obliquely exposed in the Cape Smith Thrust-fold belt, northern Quebec, Canada. *Geol. Soc. Am.*, Abstracts with programs, 20, n°7: A158, **1988**.

**SCOTT D.J., SAINT-ONGE M.R., LUCAS S.B. et HELMSTAEDT H.**: The 2.0 Ga Purtuniq ophiolite: imbricated and metamorphosed oceanic crust in the Cape Smith Thrust Belt, northern Quebec. *Geoscience Can.*: 16, n°3, sous presse, **1989**.

**SCHLAKENATLAS** -Slag Atlas- *Verlag Stahleisen MBH,* Düsseldorf, **1981**.

**SHANNON R.D.**: Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallogr.*, 32, p. 751-767, **1976**.

**SIGHINOLFI G.P., GORGONI C. et MOHAMED A.H.**: Compréhensive analysis of precious metals in some geological standarts by flameless A.A. spectroscopy. *Geostandards Newsletters,* V 8, n°1, p.25-29, **1984**.

**SKINNER B.J., LUCE F.D., DILL J.A., ELLIS D.E., HAGAN H.A., LEWIS D.M., ODELL D.A., SVERJENSKY D.A. et WILLIAMS N.**: Phase relations in the ternary portions of the system Pt-Pd-Fe-As-S, *Economic geology,* vol 71, p. 1469-1475, **1976**

**SKUJINS S.(a)**: Zeeman background correction, *7ème journée d'analyse par spectrométrie d'absorption atomique,* Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (CH), **1988**.

**SKUJINS S.(b)**: An Introduction to Background Correction in Atomic Absorption Spectroscopy, 72 pages, *7ème journée d'analyse par spectrométrie d'absorption atomique,* Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (CH), **1988**.

**STOCKMAN W.H.**: Noble metals in the Ronda and Josephine peridotites, *PhD, Massachussetts Institute of Technology*, USA, 236 pages, **1982**.

**SUN S.S.**: Chemical composition and origin of the earth's primitive mantle, *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 46, p. 179-192, **1981.**

**TREDOUX M., DE WIT M.J., HART R.J., ARMSTRONG R.A., LINDSAY N.M. et SELLCHOP J.P.F.**: Platinum group elements in a 3.5 Ga nickel-iron occurence: possible evidence of a deep mantle origin, *Journal of Geophysical research,* 94, B1, p. 795-813, **1989**.

**VETIL J.Y., LORAND J.P. et FABRIES J.**: Conditions de mise en place des filons de pyroxenites à amphibole du massif ultramafique de Lherz (Ariège, France), *C. R. Académie des Sciences,* 307, série II, p. 587-593, **1988**.

**WILSON A.H., NALDRETT A.J. et TREDOUX M.**: Distribution and control of platinum group element and base metal mineralization in the Darwendale subchamber of the Great Dyke, Zimbabwe, *Geology*, 17, p. 649-652, **1989**.

**WASSON J.T.**: Meteorites, *Springer Verlag*, 10, 316 pages, **1974**

**WEAST R.C.**: Hand book of Chemistry and Physics, *Chemical Rubber Company*, Cleveland, Ohio, 56th ed., 912 pages, **1975**.

**WEAST R.C. et SELBY S.M.**: Hand book of Chemistry and Physics, *Chemical Rubber Company*, Cleveland, Ohio, 48th ed., 1818 pages, **1968**.

**WITT G. et SECK H.A.**: Origin of amphibole in recristallized and porphyroclastic mantle xenoliths from the Rhenish Massifs: Implication for the nature of mantle metasomatism, *Earth and planetary Science Letters* , 91, p. 327-340, **1989**.



# LISTES DES TABLES ET DES FIGURES

# LISTE DES TABLES


***INTRODUCTION***

**Tab. 1:** Principales caractéristiques physicochimiques et exemples d'utilisation des PGE.

**Tab. 2 :** Classification des différents types de gisements d'intérêt économique.

***CHAPITRE I***

**Tab. I-1:** Taux d'extraction obtenus à l'ébullition sur une solution synthétique.

**Tab. I-2:** Taux d'extraction obtenus par les différentes méthodes sur rohes synthétiques, solutions de sels de métaux purs ou sur roches naturelles.

**Tab. I-3:** Conditions opératoires de détermination des concentrations en PPGE par spectrophotométrie d'absorption atomique. Programmation de l'atomiseur électrothermique.

**Tab. I-4:** Conditions expérimentales d'analyse en absorption atomique électrothermique. Longueur d'onde, signal de référence, sensibilité et linéarité.

**Tab. I-5:** Données de références pour les teneurs en PGE des chondrites C1.

***CHAPITRE II***

**Tab. II-1:** Composition chimique des lherzolites à spinelles.

**Tab. II-2:** Concentration en PGE des lherzolites à spinelle de l'étang de Lherz (Ariège).

**Tab. II-3:** Composition chimique des phases constitutives des lherzolites à spinelles de lherz.

**Tab. II-4:** Concentration en PGE des phases constitutives des lherzolites à spinelle de l'étang de lherz (Ariège).

**Tab. II-5:** Solubilité expérimentale des PGE dans les sulfures de métaux de base.

**Tab. II-6:** Composition chimique (majeur et traces) des harzburgites.

**Tab. II-7:** Distribution des PGE dans les harzburgites.

**Tab. II-8:** Synthèse des caractères pétrographiques respectifs des 5 échantillons de pyroxénolites anhydres analysés. Massif de Lherz, Ariège, France.

**Tab. II-9:** Composition chimique (majeur et traces) des pyroxénolites de l'étang de Lherz.

**Tab. II-10:** Distribution des PGE dans les pyroxénolites anhydres filoniennes du massif ultrabasique de Lherz.

**Tab. II-11:** Synthèse des caractères pétrographiqes respectifs des échantillons de pyroxénolite à amphibole et de lherzite (Etang de Lerz, Ariège, France).

**Tab. II-12:** Composition chimique (majeur et traces) des faciès filoniens hydratés du massif de Lherz (Ariège, France).

**Tab. II-13:** Distribution des PGE dans les faciès filoniens à amphibole. Massif ultrabasique de Lerz, Ariège, France.

***CHAPITRE III***

**Tab. III-1:** Résumé des principales caractéristiques pétrologiques et minéralogiques des différents faciès du filon Robert.

**Tab. III-2:** Composition chimique (éléments majeurs) des 21 échantillons du filon Robert.

**Tab. III-3:** Teneurs en Ni, Cr, Cu, Co et S des 21 échantillons du filon Robert.

**Tab. III-4:** Normes en chalcopyrite et pentlandite des 21 échantillons du filon Robert.

**Tab. III-5:** Comparaison des compositions du liquide initial calculé pour le filon Robert avec les compositions des différents faciès éruptifs connus dans la bande du Cape Smith.

**Tab. III-6:** Teneurs en Ru, Rh, Pt, Pd, des 21 échantillons du filon Robert.



# LISTE DES FIGURES

***INTRODUCTION***

**Fig. 1 :** Gamme des teneurs en PGE des roches basiques.

**Fig. 2 :** Gamme des teneurs en PGE des roches ultrabasiques.

***CHAPITRE I***

**Fig. I-1 :** Constitution schématique d'un spectrophotomètre d'absorption atomique électrothermique.

**Fig. I-2:** Lampe à cathode creuse.

**Fig. I-3:** Lampe à décharge.

**Fig. I-4:** Four graphite de type Massmann.

**Fig. I-5:** Four à plate- forme de L'Vov.

**Fig. I-6:** Four à plate-forme mobile.

**Fig. I-7:** Interférences spectrales.

**Fig. I-8:** Système de correction du bruit de fond par lampe au deutérium.

**Fig. I-9 :** Spectre à fond continu de la lampe à deutérium.

**Fig. I-10 :** Décomposition des spectres par effet Zeeman.

**Fig. I-11:** Schéma d'un spétrophotomètre d'absorption atomique électrothermique équipé du système de correction de bruit de fond Zeeman.

**Fig. I-12 :** Raie autoabsorbée de Smith et Heifje.

**Fig. I-13:** Gamme de linéarité du signal d'absorbance en fonction de la concentration de l'élément.

**Fig. I-14:** Interférence provoquée par les éléments de la matrice au cours du dosage en absorption atomique électrothermique.

**Fig. I-15:** Méthode de détermination des concentrations par les ajouts multiples.

**Fig. I-16 :** Champ des teneurs du manteau normalisé aux chondrites C1 et au manteau moyen.

## *CHAPITRE II*


**Fig. II-1:** Situation générale, carte géologique simplifiée et localisation des échantillons de lherzolite prélevés sur le massif de Lherz.

**Fig. II-2:** Spectres de teneurs en PGE normalisés au manteau des lherzolites à spinelle.

**Fig. II-3:** Spectres des teneurs normalisées au manteau des phases silicatées de la lherzolite à spinelle LO6.

**Fig. II-4:** Spectres des teneurs normalisées au manteau des phases non silicatées des lherzolites à spinelle de l'étang de Lherz.

**Fig. II-5:** Comparaison entre le champ de teneurs en PGE des lherzolites à spinelle de l'étang de Lherz (Lh), le champ des spectres de teneurs en PGE de la périodite nickélifère de Bon Accord (B.A) et le spectre du corps ultramafique riche en fer (HM) qui lui est associé (*Tredoux et al. 1989*).

**Fig. II-6:** Carte simplifiée du massif ultrabasique de Lherz (Ariège, France). Localisation des échantillons de harzburgite prélevés sur le gisement.

**Fig. II-7:** Spectres de teneurs en PGE normalisées au manteau des harzburgites de l'étang de Lherz.

**Fig. II-8:** Carte simplifiée du complexe ultrabasique de Lherz (Ariège, France). Localisation des échantillons de pyroxènolites anhydres.

**Fig. II-9:** Corrélation Ni/S et Cu/S des faciès pyroxénolitiques anhydres du massif ultrabasique de Lherz (Ariège, France).

**Fig. II-10:** Spectres de teneurs en PGE normalisées au manteau des pyroxénolites anhydres de Lherz.

**Fig. II-11:** Carte géologique simplifiée du massif ultrabasique de Lherz. Localisation des échantillons de Lherzite et de pyroxénolite à amphibole.

**Fig. II-12:** Evolution de la paragenèse sulfurée dans un banc de pyroxénolite à amphibole zoné.

**Fig. II-13:** Spectres de teneurs en PGE normalisées au manteau des pyroxénolites à amphibole (Lherz, Ariège, France).

**Fig. II-14:** Spectres de teneurs en PGE normalisées au manteau des Lherzites (Lherz, Ariège, France).

**Fig. II-15:** Origine et évolution des teneurs en PGE dans le complexe ultrabasique de Lherz ( Ariège, France).




## *CHAPITRE III*


**Fig. III-1:** Carte géologique simplifée de la fosse de l'Ungava .

**Fig. III-2:** Evolution de la composition minéralogique du filon Robert et caractérisation des différents faciès.

**Fig. III-3:** Diagramme cationique de Jensen.

**Fig. III-4:** Localisation du liquide initial du filon Robert dans le diagramme Mg versus Ti en % poids de cations.Comparaison avec les différents faciès éruptifs et intrusifs observés dans la bande du Cape Smith.

**Fig. III-5:** Variation des concentrations en PGE le long du profil du Filon Robert.

**Fig. III-6:** Evolution de la nature des phases de liquidus d'un magma en fonction des variations de la pression dans le système quartz-plagioclase-olivine.

**Fig. III-7:** Spectres de teneur en PGE normalisées au manteau des principaux complexes stratifiés et du filon Robert.

**Fig. III-8:** Diaggrammes de corrélation binaires entre les PGE et Ni, Cr, sulfures théoriques et chalcopyrite théorique.

**Fig. III-9:** Evolution des teneurs en Mg, Al, Ca, Fe, et Si dans le liquide résiduel calculé.

**Fig. III-10:** Evolution des teneurs en Mg, Al, Ca, Fe, et S dans le liquide résiduel calculé.

**Fig. III-11:** Evolution des teneurs en Ru, Rh, Pd et Au dans le liquide résiduel calculé.

**Fig. III-12:** Spectres de teneurs normalisées au manteau.

**Fig. III-13:** Variation de la solubilité de Pt et Ir dans un liquide silicaté en fonction de la fugacité en oxygène à 1400° C.

**Fig. III-14:** Champ des variations de teneurs en PGE normalisées au manteau du liquide résiduel en équilibre avec les premiers ségrégats individualisés.

**Fig. III-15:** Diagramme de phase du système Pt-Fe-S.

**Fig. III-16:** Evolution des spectres de teneurs en PGE normalisées au manteau des échantillons localisés à la base de la partie ultramafique du Filon Robert

**Fig. III-17:** Spectres de teneurs en PGE normalisées au manteau du liquide résiduel calculé, en équilibre.

**Fig. III-18:** Variation de la solubilité de Pt et Ir dans un liquide silicaté en fonction de la fugacité en soufre à 1400 °C.

**Fig. III-19:** Spectres de teneurs en PGE normalisées au manteau des échantillons de la partie supérieure des péridotites.

**Fig. III-20:** Evolution des spectres de teneurs en PGE normalisés au manteau dans les échantillons de la partie superieure de la zone ultramafique et de la base de la zone mafique du filon Robert.

**Fig. III-21:** Spectres de teneurs en PGE normalisées au manteau, du liquide résiduel calculé.

**Fig. III-22:** Spectres de teneurs en PGE normalisés au manteau, des mésogabbros.

**Fig. III-23:** Spectres de teneurs en PGE normalisés au manteau, du liquide résiduel calculé en équilibre avec les mésogabbros à quartz.

**Fig. III-24:** Spectres de teneurs en PGE normalisés au manteau, du liquide résiduel calculé en équilibre avec le dernier faciès des mésogabbros à quartz.

**Fig. III-25:** Spectres de teneurs en PGE normalisés au manteau ,des mésogabbros à quartz.

**Fig. III-26:** Spectres de teneurs en PGE normalisés au manteau, des derniers ségrégats fractionnés.

**Fig. III-27:** Modélisation du fractionnement des PGE pendant la différenciation du filon Robert.



# ANNEXES

# ANNEXE N° 1

| Référence | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | MgO | CaO | $Na_2O$ | $K_2O$ | $TiO_2$ | MnO | $P_2O_5$ | P.F. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **LHERZOLITES** | | | | | | | | | | | |
| L 06 | 44,06 | 3,36 | 9,47 | 39,31 | 3,09 | <0,2 | <0,02 | 0,15 | 0,17 | 0,14 | 0,06 |
| L 43 | 44,02 | 2,79 | 8,88 | 39,41 | 3,93 | <0,2 | <0,02 | 0,12 | 0,14 | 0,14 | 0,44 |
| L 30 | 44,31 | 3,31 | 8,81 | 36,70 | 3,16 | 0,27 | <0,02 | 0,15 | 0,14 | 0,13 | 2,39 |
| L 38 | 40,92 | 3,07 | 8,49 | 39,94 | 2,82 | <0,2 | 0,15 | 0,12 | 0,14 | 0,16 | 4,39 |
| L 33 | 41,41 | 3,51 | 8,42 | 38,06 | 3,55 | <0,2 | 0,19 | 0,14 | 0,16 | 0,20 | 4,71 |
| L 42 | 42,75 | 14,68 | 5,96 | 18,68 | 12,46 | <0,2 | 0,13 | 0,26 | 0,15 | 0,14 | 4,82 |
| L 05 | 42,05 | 3,05 | 8,41 | 37,88 | 3,1 | <0,2 | <0,02 | 0,10 | 0,14 | 0,15 | 4,97 |
| **HARZBURGITES** | | | | | | | | | | | |
| L 09 | 37,98 | 1,03 | 9,54 | 44,82 | 0,66 | <0,2 | <0,02 | 0,02 | 0,15 | 0,17 | 5,36 |
| L 22 | 40,49 | 0,76 | 9,31 | 44,00 | <0,2 | <0,2 | 0,03 | 0,13 | 0,15 | 0,15 | 3,88 |
| **PYROXENOLITES ANHYDRES** | | | | | | | | | | | |
| L 14 | 44,77 | 15,59 | 5,98 | 19,15 | 13,26 | 0,76 | <0,02 | 0,24 | 0,13 | 0,15 | 0,35 |
| L 31 | 42,85 | 16,44 | 5,03 | 18,00 | 15,10 | <0,2 | 0,18 | 0,14 | 0,13 | 0,18 | 1,97 |
| L 08 | 46,29 | 13,18 | 6,42 | 17,97 | 13,82 | 0,63 | <0,02 | 0,09 | 0,16 | 0,11 | 1,62 |
| L 12 | 45,64 | 14,13 | 8,11 | 17,97 | 11,95 | 0,82 | <0,02 | 0,18 | 0,23 | 0,21 | 0,29 |
| L 13 | 43,23 | 16,97 | 8,40 | 15,81 | 13,22 | 0,95 | 0,02 | 0,16 | 0,24 | 0,10 | 0,45 |
| **PYROXENOLITES A AMPHIBOLE** | | | | | | | | | | | |
| L 23 | 42,78 | 13,65 | 4,32 | 19,42 | 12,00 | 2,20 | 0,62 | 2,71 | 0,09 | 0,22 | 2,17 |
| L 27 | 44,04 | 11,90 | 9,12 | 18,59 | 9,87 | 1,27 | 0,51 | 2,37 | 0,17 | 0,22 | 1,66 |
| **LHERZITES** | | | | | | | | | | | |
| L 36 | 40,56 | 13,1 | 6,44 | 20,18 | 8,86 | 1,35 | 0,10 | 5,49 | 0,11 | 0,10 | 4,25 |
| L 37 | 41,95 | 13,12 | 7,33 | 17,07 | 10,19 | 1,90 | 1,55 | 4,84 | 0,11 | 0,20 | 2,37 |

*Composition chimique (éléments majeurs) des ultrabasites de l'étang de Lherz. Les données sont données en % poids.*
*Afin de permettre une comparaison plus facile avec les teneurs publiées, ces valeurs ont été recalculées en % poids de cations dans le texte. Le détail du calcul est donné en 2.*

# ANNEXE N° 2

| Référence | H | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | MgO | CaO | $Na_2O$ | $K_2O$ | $TiO_2$ | MnO | $P_2O_5$ | PF |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Webstérite basale** | | | | | | | | | | | | |
| RB 1005 | 3 | 44,7 | 8,41 | 12,40 | 20,40 | 8,62 | 0,37 | 0,23 | 0,49 | 0,22 | 0,06 | 4,59 |
| **Péridotites feldspathiques** | | | | | | | | | | | | |
| RB 1016 | 9 | 43,00 | 6,86 | 11,10 | 25,50 | 6,55 | 0,29 | 0,21 | 0,36 | 0,17 | 0,04 | 6,15 |
| RB 1018 | 10 | 41,90 | 5,41 | 11,10 | 29,00 | 4,92 | 0,40 | 0,10 | 0,26 | 0,13 | 0,03 | 7,59 |
| RB 1040 | 23 | 40,70 | 4,76 | 11,30 | 31,50 | 4,29 | 0,40 | 0,09 | 0,29 | 0,17 | 0,04 | 6,64 |
| RB 1080 | 46 | 39,60 | 3,36 | 13,10 | 33,90 | 2,97 | 0,21 | 0,07 | 0,19 | 0,19 | 0,02 | 7,21 |
| RB 1100 | 57 | 40,50 | 4,58 | 14,50 | 31,50 | 3,89 | 0,27 | 0,17 | 0,20 | 0,21 | 0,02 | 5,23 |
| **Clinopyroxénolites** | | | | | | | | | | | | |
| RB 1120 | 69 | 45,30 | 5,38 | 11,00 | 22,60 | 10,60 | 0,34 | 0,09 | 0,32 | 0,19 | 0,02 | 4,65 |
| RB 1140 | 80 | 47,40 | 5,79 | 10,50 | 19,50 | 12,60 | 0,26 | 0,06 | 0,40 | 0,20 | 0,03 | 3,34 |
| **Mésogabbros** | | | | | | | | | | | | |
| RB 1150 | 86 | 47,30 | 16,50 | 6,67 | 9,23 | 15,20 | 1,15 | 0,36 | 0,34 | 0,12 | 0,02 | 2,32 |
| RB 2160 | 92 | 48,20 | 14,40 | 7,11 | 12,00 | 14,30 | 1,24 | 0,44 | 0,30 | 0,12 | <0,01 | 2,65 |
| RB 2180 | 103 | 48,90 | 13,50 | 7,66 | 12,10 | 15,40 | 0,89 | 0,22 | 0,33 | 0,13 | 0,02 | 1,81 |
| RB 2203 | 116 | 48,40 | 15,50 | 7,35 | 9,64 | 15,00 | 1,00 | 0,30 | 0,34 | 0,13 | 0,02 | 2,21 |
| RB 2232 | 133 | 48,80 | 15,30 | 7,79 | 9,96 | 15,00 | 1,26 | 0,24 | 0,38 | 0,13 | 0,04 | 2,20 |
| **Mésogabbros à quartz** | | | | | | | | | | | | |
| RB 2265 | 152 | 50,10 | 18,10 | 7,98 | 7,03 | 13,10 | 1,70 | 0,16 | 0,48 | 0,13 | 0,03 | 2,45 |
| RB 3295 | 169 | 49,80 | 15,90 | 9,15 | 8,40 | 13,00 | 1,29 | 0,68 | 0,56 | 0,15 | 0,06 | 2,46 |
| RB 3334 | 186 | 49,40 | 16,40 | 8,63 | 7,75 | 13,40 | 1,32 | 0,47 | 0,51 | 0,14 | 0,03 | 2,23 |
| RB 3377 | 216 | 48,20 | 14,30 | 9,76 | 8,49 | 13,20 | 1,55 | 0,30 | 0,62 | 0,16 | 0,07 | 2,18 |
| **Leucogabbros** | | | | | | | | | | | | |
| RB 3395 | 227 | 48,30 | 12,90 | 16,30 | 6,24 | 11,10 | 1,96 | 0,06 | 1,80 | 0,23 | 0,26 | 2,03 |
| RB 3420 | 241 | 48,00 | 13,20 | 16,40 | 6,33 | 10,10 | 3,42 | 0,08 | 1,83 | 0,21 | 0,16 | 1,95 |
| RB 3425 | 244 | 47,80 | 13,50 | 14,50 | 6,61 | 12,10 | 2,51 | 0,05 | 1,79 | 0,21 | 0,18 | 1,74 |
| **Bordure figée supérieure** | | | | | | | | | | | | |
| RB 1000 | 245 | 45,00 | 15,50 | 12,90 | 8,21 | 9,61 | 3,02 | 0,27 | 2,08 | 0,15 | 0,29 | 2,32 |

*Composition chimique (éléments majeurs) des 21 échantillons du filon différentié Robert.*
*Les teneurs sont données en % poids.*
**H:** *hauteur réelle (ramenée à l'épaisseur du filon) de prélèvement de l'échantillon.*
*Afin de permettre une comparaison plus facile avec les teneurs publiées et celles des lherzolites pyrénéennes, les teneurs ont été recalculées en % poids de cations dans le texte.*



# ANNEXE N° 3

*1) Calcul de la composition du liquide initial:*

*Une estimation de la composition du liquide initial du filon Robert a été effectuée en intégrant par partie les courbes de variation de teneurs le long du profil du filon pour chaque élément. La concentration approchée du liquide initial en un élément i peut être obtenue par la formule suivante:*

$$C_{Li} = (1/H) \times \sum_{i=1}^{i=n} [C_i \times (H_{i+1} - H_i) + (1/2) \times (C_{i+1} - C_i) \times (H_{i+1} - H_i)]$$

*avec:*
n *Nombre d' échantillons prélevés sur la coupe*
H *Hauteur totale du filon*
$C_i$ *Concentration de l' élément i dans l' échantillon prélevé à la hauteur* $H_i$
$H_i$ *Hauteur de prélèvement de l' échantillon, ramenée à l' épaisseur réelle du filon, par rapport à la base du filon*
$C_{Li}$ *Concentration de l' élément i dans le liquide initial.*

*2) Calcul de la composition du liquide en équilibre avec un échantillon donné pendant sa ségrégation.*

*La teneur, en un élément considéré, du liquide résiduel en équilibre avec le ségrégat* A *exprimé (représenté par un des échantillons analysés) peut être donnée par:*

$$C_A^{Liq} = \{[C_{Li} \times H] - \sum_{i=1}^{i=n'} [C_i \times (H_{i+1} - H_i) + (1/2) \times (C_{i+1} - C_i) \times (H_{i+1} - H_i)]\} \times 1/(H-H_i)$$

*avec:*
$C_A^{Liq}$ *Concentration de l' élément considéré dans le liquide en équilibre avec l' échantillon* A
n' *Nombre d' échantillons prélevés sur la coupe au dessous de l' échantillon* A, *y compris l' échantillon* A
H *hauteur totale du filon*
$C_i$ *Concentration de l' élément i dans l' échantillon prélevé à la hauteur* $H_i$
$H_i$ *Hauteur de prélèvement de l' échantillon, ramenée à l' épaisseur réelle du filon, par rapport à la base du filon*
$C_{Li}$ *Concentration de l' élément* i *dans le liquide initial.*

*Les résultats sont donnés en annexe n°4, 5 et 6. Ils sont reportés sur les courbes des figures Fig. III-9, 10 et 11 du chapitre III.*

# ANNEXE N° 4

| Référence | hauteur de liquide | Si | Al | Fe | Mg | Ca |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Liquide initial du filon Robert** | | | | | | |
| L.I. | 245 | 21,2 | 6,1 | 7,5 | 8,9 | 7,6 |
| **Liquide en équilibre avec la webstérite** | | | | | | |
| RB 1005 | 242 | 21,2 | 6,1 | 7,5 | 8,8 | 7,6 |
| **Liquides en équilibre avec les péridotites** | | | | | | |
| RB 1016 | 236 | 21,3 | 6,2 | 7,5 | 8,7 | 7,6 |
| RB 1018 | 235 | 21,2 | 6,2 | 7,5 | 8,7 | 7,6 |
| RB 1040 | 222 | 21,4 | 6,4 | 7,4 | 8,2 | 7,9 |
| RB 1080 | 199 | 21,7 | 6,9 | 7,3 | 7,0 | 8,5 |
| RB 1100 | 188 | 21,9 | 7,2 | 7,2 | 6,3 | 8,9 |
| **Liquides en équilibre avec les clinopyroxénolites** | | | | | | |
| RB 1120 | 176 | 22,1 | 7,5 | 7,0 | 5,7 | 9,2 |
| RB 1140 | 165 | 22,2 | 7,8 | 7,0 | 5,2 | 9,3 |
| **Liquides en équilibre avec les mésogabbros** | | | | | | |
| RB 1150 | 159 | 22,1 | 7,9 | 7,0 | 5,1 | 9,2 |
| RB 2160 | 153 | 22,2 | 7,9 | 7,0 | 5,1 | 9,2 |
| RB 2180 | 142 | 22,3 | 8,0 | 7,2 | 4,9 | 9,1 |
| RB 2203 | 129 | 22,3 | 8,0 | 7,4 | 4,8 | 9,0 |
| RB 2232 | 112 | 22,3 | 8,0 | 7,6 | 4,6 | 8,8 |
| **Liquides en équilibre avec les mésogabbros à quartz** | | | | | | |
| RB 2265 | 93 | 22,4 | 7,1 | 8,0 | 4,5 | 8,6 |
| RB 3295 | 76 | 22,1 | 7,8 | 8,3 | 4,5 | 8,5 |
| RB 3334 | 59 | 21,8 | 7,5 | 8,9 | 4,4 | 8,3 |
| RB 3377 | 29 | 21,7 | 7,0 | 10,9 | — | 7,4 |
| **Liquides en équilibre avec les leucogabbros** | | | | | | |
| RB 3395 | 18 | 21,7 | 6,8 | 11,5 | 6,3 | 6,6 |
| RB 3420 | 4 | 21,9 | 7,1 | 11,5 | 3,1 | 9,9 |

*Evolution des teneurs en Si, Al, Fe, Mg et Ca du liquide résiduel en équilibre avec les ségrégats du filon Robert (données en poids %).*
*Chaque composition du liquide résiduel est donnée en regard de la référence de l'échantillon représentatif du ségrégat fractionné. Le liquide est donc en équilibre avec ce ségrégat. Les hauteurs (données en m) sont celles de la tranche de liquide résiduel située au-dessus des ségrégats: elle est représentative du volume de liquide résiduel.*



# ANNEXE N° 5

| Référence | hauteur de liquide | Cr | Cu | Ni | S |
|---|---|---|---|---|---|
| **Liquide initial du filon Robert** | | | | | |
| L.I. | 245 | 279 | 52 | 180 | 404 |
| **Liquide en équilibre avec la webstérite** | | | | | |
| RB 1005 | 242 | 276 | 48 | -- | 404 |
| **Liquides en équilibre avec les péridotites** | | | | | |
| RB 1016 | 236 | 265 | 50 | 169 | 404 |
| RB 1018 | 235 | 262 | 50 | 158 | 404 |
| RB 1040 | 222 | 220 | 52 | 140 | 415 |
| RB 1080 | 199 | 156 | 57 | 119 | 438 |
| RB 1100 | 188 | 144 | 60 | 116 | 442 |
| **Liquides en équilibre avec les clinopyroxénolites** | | | | | |
| RB 1120 | 176 | 136 | 63 | 116 | 444 |
| RB 1140 | 165 | 132 | 65 | 118 | 431 |
| **Liquides en équilibre avec les mésogabbros** | | | | | |
| RB 1150 | 159 | 132 | 67 | 121 | 420 |
| RB 2160 | 153 | 127 | 6 | 119 | 398 |
| RB 2180 | 142 | 104 | 65 | 108 | 379 |
| RB 2203 | 129 | 90 | 62 | 99 | 345 |
| RB 2232 | 112 | 88 | 58 | 90 | 311 |
| **Liquides en équilibre avec les mésogabbros à quartz** | | | | | |
| RB 2265 | 93 | 90 | 56 | 86 | 276 |
| RB 3295 | 76 | 96 | 55 | 89 | 260 |
| RB 3334 | 59 | 92 | 53 | 89 | 201 |
| RB 3377 | 29 | 78 | 40 | 75 | 52 |
| **Liquides en équilibre avec les leucogabbros** | | | | | |
| RB 3395 | 18 | 76 | 31 | 69 | -- |
| RB 3420 | 4 | 84 | 38 | 80 | -- |

*Evolution des teneurs en Cr, Cu, Ni et S du liquide résiduel en équilibre avec les ségrégats du filon Robert (données en poids %).*
*Chaque composition du liquide résiduel est donnée en regard de la référence de l'échantillon représentatif du ségrégat fractionné. Le liquide est donc en équilibre avec ce ségrégat. Les hauteurs (données en m) sont celles de la tranche de liquide résiduel située au dessus des ségrégats: elle est représentative du volume de liquide résiduel.*

# ANNEXE N° 6

| Référence | hauteur de liquide | Ru | Rh | Pt | Pd | Au |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Liquide initial du filon Robert** | | | | | | |
| L.I. | 245 | 4,47 | 2,38 | 9,81 | 6,94 | 14,64 |
| **Liquide en équilibre avec la webstérite** | | | | | | |
| RB 1005 | 242 | 4,49 | 2,35 | 9,87 | 6,93 | 14,72 |
| **Liquides en équilibre avec les péridotites** | | | | | | |
| RB 1016 | 236 | 4,50 | 2,35 | 9,59 | 6,95 | 14,76 |
| RB 1018 | 235 | 4,46 | 2,34 | 9,24 | 6,86 | 14,24 |
| RB 1040 | 222 | 4,36 | 2,37 | 8,40 | 6,71 | 13,51 |
| RB 1080 | 199 | 4,09 | 2,41 | 8,29 | 6,09 | 13,06 |
| RB 1100 | 188 | 3,94 | 2,35 | 6,01 | 4,43 | 13,01 |
| **Liquides en équilibre avec les clinopyroxénolites** | | | | | | |
| RB 1120 | 176 | 3,88 | 2,34 | 3,97 | 2,44 | 12,24 |
| RB 1140 | 165 | 3,84 | 2,23 | 3,12 | 1,79 | 11,78 |
| **Liquides en équilibre avec les mésogabbros** | | | | | | |
| RB 1150 | 159 | 3,88 | 2,01 | 2,64 | 1,64 | 12,01 |
| RB 2160 | 153 | 4,00 | 1,98 | 2,34 | 1,62 | 12,23 |
| RB 2180 | 142 | 4,22 | 1,93 | 2,46 | 1,60 | 12,86 |
| RB 2203 | 129 | 4,55 | 1,85 | 2,50 | 1,59 | 12,38 |
| RB 2232 | 112 | 5,12 | 1,81 | 2,20 | 1,51 | 9,77 |
| **Liquides en équilibre avec les mésogabbros à quartz** | | | | | | |
| RB 2265 | 93 | 5,98 | 1,43 | 1,73 | 1,31 | 7,86 |
| RB 3295 | 76 | 5,89 | 0,98 | 1,69 | 1,14 | 7,03 |
| RB 3334 | 59 | 4,40 | 1,08 | 1,95 | 1,10 | 7,84 |
| RB 3377 | 29 | 3,62 | 0,64 | 2,87 | 1,18 | 11,92 |
| **Liquides en équilibre avec les leucogabbros** | | | | | | |
| RB 3395 | 18 | 3,86 | 0,19 | 3,32 | 1,19 | 12,85 |
| RB 3420 | 4 | 4,86 | 0,20 | 3,77 | 1,66 | 12,06 |

*Evolution des teneurs en PGE du liquide résiduel en équilibre avec les ségrégats du filon Robert (données en ppb).*
*Chaque composition du liquide résiduel est donnée en regard de la référence de l'échantillon représentatif du ségrégat fractionné. Le liquide est donc en équilibre avec ce ségrégat. Les hauteurs (données en m) sont celles de la tranche de liquide résiduel située au-dessus des ségrégats: elle est représentative du volume de liquide résiduel.*



BIBLIOTHÈQUE GRENOBLE INTERUNIVERSITAIRE