



**HAL**  
open science

# Approche expérimentale du fractionnement magmatique et exemples de redistributions hydrothermales des éléments du groupe du platine (EGP)

Wolfgang Fischer

► **To cite this version:**

Wolfgang Fischer. Approche expérimentale du fractionnement magmatique et exemples de redistributions hydrothermales des éléments du groupe du platine (EGP). Minéralogie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1988. Français. NNT: . tel-00691647

**HAL Id: tel-00691647**

**<https://theses.hal.science/tel-00691647>**

Submitted on 26 Apr 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.



FISCHER (W.)

Ex. n° 1

THESE

PRESENTÉE PAR

19 OCT. 1988

FISCHER Wolfgang

Assistant associé à l'U.F.R de Géologie

Pour obtenir le titre de docteur de

L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

(Arrêté ministériel du 5 juillet 1984)

(Spécialité : Géologie Appliquée)

---

**APPROCHE EXPERIMENTALE DU FRACTIONNEMENT MAGMATIQUE  
ET EXEMPLES DE REDISTRIBUTIONS HYDROTHERMALES DES ELEMENTS DU  
GROUPE DU PLATINE (EGP)**

---

Date de soutenance : 10 Juin 1988

Composition du jury :

J. AMOSSE
P. GIRAUD
Z. JOHAN
M. LEBLANC
M. PIBOULE

Thèse préparée au sein du Laboratoire de Géologie Alpine, Pétrologie et Volcanologie (UA 69, CNRS).

Univ. J. Fourier - GRENOBLE I  
MAISON DE LA RECHERCHE  
DOCUMENTATION  
1988

THESE

PRESENTEE PAR

FISCHER Wolfgang

Assistant associé à l'U. F. R de Géologie

Pour obtenir le titre de docteur de

L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I 19 OCT. 1988

(Arrêté ministériel du 5 juillet 1984)

(Spécialité : Géologie Appliquée)

---

APPROCHE EXPERIMENTALE DU FRACTIONNEMENT MAGMATIQUE  
ET EXEMPLES DE REDISTRIBUTIONS HYDROTHERMALES DES ELEMENTS DU  
GROUPE DU PLATINE (EGP)

---

Date de soutenance : 10 Juin 1988

Composition du jury : J. AMOSSE  
P. GIRAUD  
Z. JOHAN  
M. LEBLANC  
M. PIBOULE

Thèse préparée au sein du Laboratoire de Géologie Alpine, Pétrologie  
et Volcanologie (UA 69, CNRS).

NNB 10111632

APPROCHE EXPERIMENTALE DU FRACTIONNEMENT MAGMATIQUE ET  
EXEMPLES DE REDISTRIBUTIONS HYDROTHERMALES DES EGP

RESUME

L'étude des processus de différenciation des EGP entreprise dans ce travail, nécessite leur dosage à des teneurs d'ultra-traces.

Une méthode analytique de dosage a été développée. Elle met en oeuvre une extraction et une préconcentration basée sur une coprécipitation des EGP avec le sélénium et le tellure. L'analyse est effectuée par absorption atomique au four graphite. Les taux d'extraction, varient de 90 à 100 % pour Pt, Pd, Ru, Rh, et Au, et les limites de détection sont de l'ordre de 0,5 ppb.

Les distributions des EGP observées dans les roches magmatiques, ont conduit à la distinction de deux groupes, l'un nommé IEGP (Ir, Ru, Os) et un autre PEGP (Pt, Pd, Rh et Au). Les éléments du premier groupe sont exprimés sous forme de minéraux et se trouvent quasi exclusivement en inclusions au sein des cristaux de chromite. Par contre ceux du second se concentrent dans les sulfures de métaux de base (pentlandite, chalcopyrite). Ces associations suggèrent un rôle important de la  $fS_2$  et de la  $fO_2$  dans le fractionnement des EGP.

L'approche expérimentale de l'influence de ces deux paramètres, sur la solubilité d'un élément de chaque groupe, Ir et Pt, dans un bain silicaté à composition basaltique ( $T = 1430^\circ C$ ), met en évidence, une diminution importante de la solubilité de Ir avec une augmentation de la  $fO_2$ , ainsi qu'une forte augmentation de la solubilité du Pt pour une augmentation de la  $fS_2$  ( $fS_2 > 10^{-2}$  at.).

Les résultats obtenus sont en parfait accord avec les observations microscopiques. De plus, ils nous ont conduit à rechercher l'origine des spectres en EGP très différents pour les chromitites de type stratiforme et podiforme, dans les conditions de formation de ces corps minéralisés. Nous proposons que ces conditions peuvent être comparées à un "système ouvert" pour les chromitites de type podiforme et à un "système clos", c'est-à-dire beaucoup plus confiné, pour les chromitites stratiformes. Dans ce modèle, nous confirmons l'importance de l'apparition de la saturation en soufre, sur le fractionnement des EGP, et montrons que ce dernier est à relier à l'évolution de la capacité en soufre du magma.

De même, l'étude de la distribution des EGP dans des roches ou phases minérales formées lors de la serpentinitisation et la listwaenitisation des roches ultrabasiques mantelliques du complexe ophiolitique de Bou-Azzer (Maroc) a permis de mettre en évidence des phénomènes de fractionnement des EGP. Ce fractionnement se traduit par

de nouveaux spectres en EGP attribués à des mobilités variables des EGP au cours des deux processus d'altération postmagmatique. De plus, les résultats obtenus montrent la faible solubilité de Pt, Pd et Rh, par rapport à Au, dans les fluides hydrothermaux riches en CO, As, Bi, ..., pour des T° de 150 à 300°C, ayant conduit à la formation des concentrations en Au et Co dans les listwaenites.

Enfin, l'étude des fractions de minéraux lourds, recueillis dans les alluvions de la Basse-Durance (France), a permis de mettre en évidence une paragenèse complexe en MGP, avec comme minéral prédominant l'isoferroplatine (Pt<sub>3</sub>Fe).

Une origine industrielle ou météoritique de ces paillettes est à rejeter. Les caractéristiques morphoscopiques observées suggèrent un long transport de ces paillettes. Le bassin versant de la haute Durance apparaît comme une zone à fort potentiel pour contenir les roches sources de ces paillettes.

## ABSTRACT

The study of PGE fractionation processes undertaken in this work, needs their analytical determination on ppb level.

An analytical method for the determination of ultratracés of PGE is described. It involves extraction and enrichment by coprecipitation with selenium and tellurium. The detection is improved by electrothermal atomic absorption spectrophotometry. Extraction for Pt, Rh, Pd, Ru and Au, amounts 90 to 100% and detection limits are about 0,5 ppb.

PGE distribution studies in magmatic rocks led to the distinction of two groups: IPGE (Ir, Ru, Os) and PPGE (Pt, Pd, Rh, Au). The PGM of the first group appear mostly as inclusions in chromite or olivine crystals, those of second group are generally associated with base metal sulfides (eg. pentlandite, chalcopyrite).

These quasi ubiquitous associations suggest an important role of fS<sub>2</sub> and fSO<sub>2</sub> on PGE fractionation in magmatic rocks.

The experimental study of the influence of these two parameters, on the solubility of an element of each group, Ir and Pt, in a silicated liquid of basaltic composition at 1430 °C, emphasizes an important diminution of Ir solubility with an increase of fO<sub>2</sub>, and a strong increase of Pt solubility in the silicated liquid with sulfur fugacities above 10<sup>-2</sup> atm.

These results are in accordance with the PGM distributions described above. Therefore, they led us to research the origin of the different PGE normalized patterns recognized for podiform and stratiform chromitites, in their conditions of formation. We propose that these conditions can be compared to an "open system" for podiform chromitites, and a "closed system" for stratiform chromitites. This model confirms the importance in the timing of sulphur saturation in magmas on the PGE fractionation, and we suggest that the saturation is related to the evolution of the sulphur capacity.

PGE fractionation is also illustrated by their distribution in some ultramafic rocks and minerals from the Bou-Azzer ophiolite complex (Morocco).

The mantle peridotites were fully transformed during a multistage history involving serpentinization and listwaenitization.

This study points out different mobilities of PGE during these postmagmatic alterations, and very low solubilities for Pt, Pd and Rh compared to gold, in CO-As-Bi... rich fluids (T°=150 to 300°C).

The study of heavy minerals concentrated, collected in the alluvia of river Durance (France), reveals the existence of PGM. The predominant mineral of the described paragenesis is a Pt-Fe alloy: isoferroplatinum (Pt<sub>3</sub>Fe). These placers are the first occurrence of alluvial PGM described in France.

An industrial or extraterrestrial origin can be discarded. Morphological characteristics of these particles suggest a long transport. Thus, a distal origin from source rocks in the upper part of the Durance watershed, where are outcropping numerous basic and ultrabasic complexes is highly probable.

#### Avant-propos

Comme tout travail de recherche, ce mémoire est le résultat d'un travail d'équipe. Je tiens donc à exprimer toute ma gratitude aux personnes qui, d'une manière directe ou non, ont contribué à sa réalisation.

En premier lieu, je remercie Monsieur J. Amossé qui m'a accueilli dans son laboratoire, m'a initié à la chimie des "platinoïdes", et m'a suivi tout au long de ce travail.

Je suis très reconnaissant à Messieurs les Professeurs P. Giraud et M. Piboule de m'avoir accordé de leur précieux temps, et de m'avoir laissé une grande liberté dans les domaines d'application de ce travail.

Merci à Monsieur Z. Johan, pour l'intérêt qu'il a manifesté envers nos travaux, ainsi que pour l'étude en cours sur les paillettes de la Durance.

Je remercie aussi Messieurs Leblanc et Allibert de bien vouloir participer à ce jury, et aussi pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée en mettant à ma disposition des échantillons, des données thermodynamiques ainsi qu'en me prodiguant conseils et encouragements.

Tous mes remerciements à Mademoiselle Dunand, du Muséum d'Histoire Naturelle de Grenoble, pour le prêt des échantillons de la collection E. Gueymard.

L'aboutissement de ce travail est aussi le fruit d'une très bonne ambiance régnant au sein du laboratoire de chimie. Un chaleureux merci à Madame Uselle pour ses conseils, son aide et ses encouragements tout au long de mon séjour au laboratoire. Merci aussi à P. Bégou qui a rejoint notre équipe il y a deux ans, et qui lui aussi a su distiller un moral, une patience et une gentillesse tout à fait remarquable. A tous deux et à Mr Amossé, je souhaite une longue et fructueuse "traque au ppb".

Je voudrais aussi remercier l'ensemble du laboratoire de Géologie Alpine pour la confiance qu'il m'a montrée en m'intégrant comme assistant, et m'a ainsi permis d'acquérir une expérience très enrichissante.

Je n'oublierai pas non plus mes camarades d'infortune : Abdramane, Alexandre, "La Blune", Hervé, "Zab", "V.D.P.", Rachid, Momo et tous les autres, pour les fructueuses discussions, l'élaboration de nombreux projets, ... et les petits moments de "délire".

At last, but not at least, Dominique, qui seule sait ce que je lui dois. Ce sont plus que des remerciements qui lui reviennent, car malgré son expérience géologique, elle a toujours su m'encourager et a aussi assuré la dactylographie de ce mémoire.

## PLAN DETAILLE

### Chapitre I : Mise au point d'une méthode de dosage d'ultra-traces d'éléments du groupe du platine, en absorption atomique électrothermique

Résumé	2
Introduction	3
A) Principes de l'absorption atomique	5
a) Rappels	5
a-1) Principe physique	5
a-2) Pourquoi, ou quand utiliser un four ?	5
a-3) Avantages du four	5
b) Appareillage	6
b-1) Intérêt	6
b-2) Générateur de photons	7
b-3) Générateur d'atomes libres	7
b-3-1) Comparaison de deux fours utilisés	8
b-4) Le monochromateur et le détecteur	9
B) Conditions opératoires	9
a) Cycle d'atomisation : création d'atomes libres	10
a-1) Séchage	10
a-2) Minéralisation	10
a-3) Atomisation	10
a-4) Conditions expérimentales adoptées	12
b) Sensibilité, linéarité et reproductibilité	14
b-1) Sensibilité	14
b-2) Linéarité	14
b-3) Reproductibilité	17
c) Interférences et étalonnage	17
c-1) Interférences	17
c-2) Etalonnage par abaque	22
c-3) Etalonnage par la méthode des ajouts	23
d) Contamination, dosage des produits utilisés	24
e) Conclusions partielles	24

C) Méthode analytique pour l'extraction des EGP	24
a) Principe	24
b) Mode opératoire	26
b-1) Attaque de l'échantillon	26
b-2) Extraction ou coprécipitation des EGP	27
b-3) Reprise du précipité	27
b-4) Dosage des EGP	28
c) Détermination des taux d'extraction	28
c-1) Fabrication d'une roche synthétique	28
c-2) Coprécipitation au sélénium	29
c-3) Ajout d'un entraîneur, le palladium	29
c-4) Coprécipitation au tellure	29
c-5) Etude d'un standard international PCCI-USGS	30
d) Conclusions partielles	31
D) Développement de la méthode	31
a) Attaque de l'échantillon	31
b) Coprécipitation des EGP	31
b-1) Essai d'un mélange Se-Te	32
c) Dosage de l'iridium et de l'osmium	33
E) Conclusions et perspectives	34
<u>Chapitre II : Distribution des EGP au sein des roches basiques , ultrabasiques et leurs minéralisations associées</u>	
Résumé	35
Introduction	36
A) Rappels	36
a) Propriétés physico-chimiques	36
b) Tendances géochimiques	36

B) Distribution des EGP dans divers types de roches et minéralisations associées	38
a) Normalisation aux chondrites (C1)	38
b) EGP dans le manteau	41
b-1) Nodules mantelliques	41
b-2) Tectonites ophiolitiques et péridotites alpines	41
c) Chromitites ophiolitiques	44
d) Roches différenciées de la série ophiolitique	44
e) Basaltes océaniques et tholéites continentales	47
f) Komatiites	49
g) Complexes basiques et ultrabasiques intrusifs stratifiés	49
C) Conclusions	53
<u>Chapitre III : Influence de la fugacité en oxygène et en soufre sur la différenciation des EGP dans les magmas silicatés de nature basaltique</u>	
Résumé	54
A) Approche expérimentale	55
Introduction	55
a) Procédure expérimentale	55
b) Résultats expérimentaux	57
c) Discussion	57
d) Conclusions partielles	68
B) Pourquoi y-a-t-il une très nette différence entre spectres des EGP pour les chromitites ?	69
Introduction	69
a) Synthèse des connaissances	69
a-1) Formation des corps de chromitites podiformes	69
a-2) Formation des niveaux minéralisés riches en EGP des complexes intrusifs stratiformes	72

a-3) Positions des MGP dans ces niveaux minéralisés	73
a-4) Relations entre IEGP et chromite	73
a-5) Conclusions partielles	74
b) Différentes hypothèses proposées pour interpréter ces deux types de spectres	74
c) Modèle proposé	75
c-1) Rôle de la capacité en soufre du liquide magmatique	75
C) Conclusions	76
<u>Chapitre IV : Redistribution des EGP au cours de processus hydrothermaux. Un exemple : le district de Bou-Azzer (Maroc).</u>	
Résumé	78
Introduction	79
A) Le district de Bou-Azzer	83
a) Cadre géologique	83
b) Gisements de cobalt et listwaenites aurifères	84
b-1) Rappels sur les listwaenites	85
b-2) Genèse des listwaenites aurifères	85
B) Distribution des EGP	87
a) EGP dans les chromitites	87
b) EGP dans les serpentinites	87
b-1) EGP dans les magnétites	87
b-2) EGP dans les minéraux serpentineux	93
b-3) EGP dans les serpentinites à sulfures	93
c) EGP dans les listwaenites	93
c-1) EGP dans le talc ferrifère et l'amiante	93
c-2) EGP dans les roches ultramafiques carbonatisées	95
c-3) EGP dans les arséniures	95
C) Interprétation et discussion	98
a) Distribution magmatique	98

b) Redistributions post-magmatiques hydrothermales	98
b-1) Serpentinisation	99
b-1-1) Spectres des serpentinites à sulfures	99
b-1-2) Spectres des magnétites	102
b-2) Listwaenitisation	103
b-2-1) Destruction hydrothermale des serpentinites (talcification)	105
b-2-2) Transport et "redépôt" des EGP	108
D) Conclusions	112

#### Chapitre V : Platine dans le Sud-Est de la France

Résumé	114
Introduction	115
A) Placers à MGP dans les alluvions de la Basse-Durance	115
a) Localisation géographique	115
b) Description morphologique	119
c) Etude cristallographique	119
d) Composition chimique	121
e) Paragenèse de cet isoferroplatine	125
f) Sources potentielles des paillettes de MGP de la Durance	125
B) Discussion	126
a) Contrôle des données analytiques de Gueymard	127
b) Roches sources basiques et ultrabasiques possibles	128
C) Conclusions et perspectives	130
Conclusions générales	132
Bibliographie	139
Liste des tableaux	154
Liste des figures	155
Annexe I	159

"Les idées nouvelles ne s'imposent jamais  
par leur propre force mais parce que  
leurs contradicteurs finissent toujours  
par mourir"

Max Planck, Autobiographie  
scientifique.

## INTRODUCTION GENERALE

Les éléments du groupe du platine (EGP), ont longtemps été considérés comme des éléments inertes et associés aux roches ultrabasiques mises en place à haute température.

Des études récentes ont montré qu'au cours de la différenciation des magmas silicatés ultrabasiques, les EGP sont fractionnés et peuvent ainsi être scindés en deux groupes : l'un comprenant l'iridium (Ir), l'osmium (Os) et le ruthénium (Ru), c'est-à-dire les "IEGP", et l'autre comprenant le platine (Pt), le palladium (Pd), le rhodium (Rh) et l'or (Au), encore appelés "PEGP".

Plus récemment encore, des études ont montré l'existence des EGP dans des environnements géologiques variés, d'origine hydrothermale (sensu lato). Les solubilités différentielles des EGP dans les fluides hydrothermaux conduisent à un fractionnement supplémentaire de ces éléments.

L'association des IEGP avec les oxydes et des PEGP avec les sulfures, suggère un rôle important des fugacités en oxygène et en soufre sur la solubilité de ces éléments dans les magmas ultrabasiques silicatés.

Nous avons donc été amenés, à étudier comparativement le comportement d'un élément des deux groupes d'EGP : Ir et Pt, en fonction de ces paramètres ( $fS_2$ ,  $pO_2$ ).

D'autre part, sur la base des calculs thermodynamiques récents, nous avons tenté d'expliquer les mobilités différentielles des EGP, observées au cours des phénomènes post-magmatiques, et plus particulièrement lors de la serpentinisation et de la listwaenitisation d'une séquence ophiolitique, au travers d'un exemple : le district cobaltifère de Bou-Azzer (Maroc).

Enfin, la découverte de minéraux du groupe du platine (MGP) dans les alluvions de la Basse-Durance (Bouches-du-Rhône), avec comme minéral prédominant l'isoferroplatine ( $Pt_3Fe$ ), nous a amené à rechercher l'origine probable de ces MGP, ainsi que la nature de leurs roches sources, dans le vaste bassin versant de la Durance.

## Chapitre I

Méthode de dosage d'ultratraces des éléments du groupe du platine par spectrophotométrie d'absorption atomique électrothermique.

### Résumé

L'étude de la distribution des EGP et de leur processus de concentration au sein des roches, nécessite d'effectuer des dosages à des teneurs d'ultratraces (ppb).

Dans cette première partie, nous détaillerons la mise au point et le développement d'une méthode de dosage des EGP par absorption atomique.

Cette méthode est basée sur l'extraction de ces métaux précieux par voie humide en présence de tellure et sélénium (Amossé et al., 1986).

L'extraction et la préconcentration qui permettent de mettre en oeuvre une quantité de roche assez importante (2 à 5 g), abaissent la limite de détection analytique, éliminent les éléments interférents, et pallient les défauts d'homogénéité des roches.

Le développement de cette méthode, nous permet de proposer un mode d'attaque et de précipitation simplifié. De plus, grâce à l'acquisition d'un four d'atomisation plus puissant, les seuils de détection des EGP sont bas (< 0,5 ppb).

Les taux d'extraction et les limites de détection obtenus pour Ru, Rh, Pt, Pd et Au, permettent une application en routine de cette méthode. En revanche, Ir et Os ne peuvent pas être dosés par cette méthode. Le premier car le taux d'extraction obtenu est médiocre (50 à 60%), le second car il est volatil à basse température sous forme OsO<sub>4</sub>.

Méthode de dosage d'ultratraces des éléments du groupe du platine par spectrophotométrie d'absorption atomique électrothermique.

### Introduction

L'étude des processus de concentration des EGP que nous avons entreprise, nécessite leur dosage dans les roches basiques et ultrabasiques faisant partie des complexes stratifiés ou ophiolitiques, ainsi que dans les bains silicatés utilisés au laboratoire pour la mesure des coefficients de partage de ces éléments.

Les très faibles teneurs observées dans les roches de l'ordre de grandeur du ppb exigent l'utilisation de méthodes d'analyse très sensibles. Ces dernières ont fait récemment l'objet d'une revue exhaustive (Crocket et Cabri, 1981).

L'activation neutronique a joué, en raison de sa grande sensibilité, un rôle important dans les connaissances sur la géochimie des EGP dans les roches. Mais, si le dosage de l'osmium, et surtout de l'iridium, par cette technique est aisé, et permet après extraction d'atteindre pour cet élément des teneurs de l'ordre de 0,1 ppb (Hoffman et al., 1978), en revanche le dosage du platine ne satisfait pas aux exigences de détection indispensables en géochimie, à cause de la faible section efficace des isotopes naturels prédominants. Or, si le dosage de l'iridium par activation neutronique, avec utilisation d'un comptage par la méthode des coïncidences, permet de travailler directement sur roche sans préparation préalable, cette méthode ne peut mettre en oeuvre que des quantités limitées d'échantillons (quelques centaines de milligrammes). Ceci ne permet pas de minimiser l'erreur d'échantillonnage liée au degré d'homogénéité de la répartition des EGP dans la roche et qui, pour ces éléments peut être considérable (Wright et Fleischer, 1965).

L'extraction et la préconcentration qui permet de mettre en oeuvre une quantité de roche assez importante, abaissent la limite de détection analytique, éliminent les éléments interférents et pallie les défauts d'homogénéité des roches.

La technique de concentration la plus couramment utilisée par les auteurs est celle de la fusion plombeuse, suivie d'une coupellation qui permet une récupération quantitative de Au, Pt, Pd et Rh. En revanche, Ir, Ru et Os ne peuvent être que partiellement récupérés (Beamish et Van Loon, 1972).

Cette technique est particulièrement lourde, coûteuse

et polluante ; aussi nous a-t-il semblé préférable de nous tourner vers une méthode d'extraction par voie humide.

De telles méthodes mettant en oeuvre la précipitation hydrolytique des oxydes et des sulfures, la distillation, la chromatographie et les extractions par solvants ont été expérimentées. Mais, pour certains auteurs (Van Loon, 1977) aucune de ces méthodes ne paraît à l'heure actuelle suffisamment fiable pour concurrencer la fusion plombeuse.

C'est pourquoi nous avons cherché à effectuer une précipitation des métaux précieux en présence d'un collecteur susceptible de former avec eux un composé défini. A cet égard, la précipitation en présence de sélénium et de tellure (Beyerman, 1964 ; Sighinolfi et al., 1984) nous a semblé constituer une méthode d'extraction de mise en oeuvre aisée.

La concentration des éléments dans une matrice simple permet alors l'usage d'une technique analytique de détermination de chaque élément. Si la spectroscopie d'émission, perfectionnée par l'apparition du plasma inductif, a permis de fournir la majeure partie des données géochimiques publiées à ce jour pour les EGP, l'absorption atomique électrothermique semble devoir aujourd'hui apporter une sensibilité supérieure (Haines et al., 1982).

La présente étude a pour but de décrire la mise au point d'une méthode de dosage d'ultra-traces des EGP, par absorption atomique électrothermique après extraction et concentration par voie humide.

## A) Principes de l'absorption atomique

### a) Rappels

#### a-1) Principe physique

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire qui utilise la propriété des atomes d'être excités par apport d'une énergie extérieure sous forme de photons de fréquence bien définie. Un atome à l'état fondamental (niveau d'énergie  $E_0$ ) reçoit une radiation monochromatique de fréquence  $\nu = E_1 - E_0 / h$  ; avec  $E_1$  : énergie de l'atome à l'état excité et  $h$  la constante de Planck. L'atome passe alors à l'état excité. L'intensité du faisceau initial  $I_0$  devient alors  $I_v$ , avec  $I_v < I_0$ . D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorption  $A$  :  $\log I_0 / I_v$  est proportionnelle, du moins dans certaines gammes de concentration, au nombre d'atomes excités par la radiation en question.

Pour effectuer ces mesures, il faut créer une population d'atomes "libres". Deux méthodes existent, l'absorption atomique en flamme et l'absorption atomique électrothermique utilisant des fours en graphite.

#### a-2) Pourquoi, ou quand utiliser un four?

Les mesures en absorption atomique sont généralement faites en flamme. La technique "au four" est une méthode récente (15 ans) et complémentaire de la technique en flamme. Elle présente plusieurs avantages et est choisie pour l'une des raisons suivantes:

- obtenir une sensibilité analytique élevée. En effet, la sensibilité peut être augmentée d'un facteur de 20 à 500, par rapport à la flamme, et ceci pour la plupart des éléments.
- possibilité de ne disposer que d'un petit volume de solution à analyser. Par cette technique, des prises inférieures à 20  $\mu$ l sont suffisantes ; alors qu'en "flamme" il faut au moins 1 ml de solution.
- une très grande variété d'échantillons peut être analysée. En effet, certains échantillons peuvent contenir des acides, des solvants organiques et/ou se présenter sous forme de liquides trop visqueux pour être aspirés directement en flamme.

#### a-3) Avantages du four

- Les avantages majeurs du four sont :
- la réduction des contraintes physiques ou chimiques par rapport à la méthode en "flamme".
  - la possibilité de travailler sur des volumes peu importants, qui seront ensuite totalement vaporisés.
  - la possibilité de bien choisir les conditions

expérimentales nécessaires et spécifiques de l'élément à analyser. La vaporisation et l'atomisation de l'élément, seront obtenues par une augmentation de température programmée, ceci afin d'éviter les interférences entre atomes de la population globale.

- la population d'atomes libres produite pendant un temps plus long ( $> 1$  sec), par opposition à la faible densité d'atomes libres et leur temps de "passage" très bref en "flamme".

- l'environnement réducteur du four graphite.

#### b) Appareillage

L'appareil utilisé au laboratoire est un spectrophotomètre VARIAN, AA 875. Les constituants essentiels d'un tel appareil sont :

- un générateur de photons (A, B)
- un générateur d'atomes constituant la cellule d'absorption (C)
- un monochromateur simple avec fentes (G)
- un détecteur associé à l'ensemble électrique de la mesure (D, E, F)

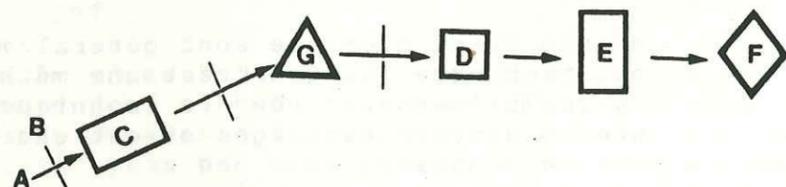


Fig. I-1 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.

A générateur de photons	E amplificateur-redresseur
B modulateur	F enregistreur
C cellule d'absorption	G monochromateur avec fentes
D détecteur	d'entrée et de sortie

#### b-1) Intérêt

Le type d'appareil utilisé est un système double faisceau/ monocanal, pourvu d'un correcteur de fond spectral à lampe au deutérium.

Ce système permet de corriger l'absorption non spécifique par l'utilisation d'une lampe au deutérium. L'un des faisceaux (faisceau d'analyse) rend compte de l'absorption totale, l'autre, issu de la lampe au deutérium, ne représente que l'absorption non spécifique.

Le signal obtenu est égal à la valeur de l'absorption totale corrigée par l'absorption non spécifique, et donne ainsi la valeur de l'absorption atomique.

#### b-2) Le générateur de photons (lampe à cathode creuse)

Une lampe à cathode creuse est formée d'une cathode (cavité cylindrique dans laquelle est introduit le métal émissif) et d'une anode placée dans une atmosphère gazeuse pure (néon ou argon) sous une pression de quelques mm de Hg. La cathode reçoit un afflux positif, formé par l'ionisation du gaz qui remplit le tube (ionisation provoquée par décharge électrique). Ces ions acquièrent une grande vitesse à proximité de la cathode et peuvent atteindre une énergie suffisante pour pulvériser l'élément. Ce dernier produit une vapeur atomique, qui reste confinée à l'intérieur de la cavité. Cette vapeur, elle-même bombardée par les ions, atteint divers états d'excitation et peut réémettre ainsi les radiations caractéristiques de l'élément à doser. Le métal émissif (source d'atomes excités) correspond à l'élément à doser.

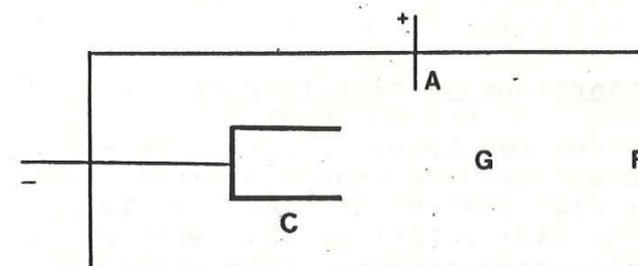


Fig. I-2 : Schéma d'une lampe à cathode creuse.

A anode	C cathode
G gaz (Ar, Ne)	F fenêtre en quartz

#### b-3) Générateur d'atomes libres

Pour le dosage des éléments du groupe du platine, le type de générateur d'atomes utilisé est un four d'atomisation électrothermique.

Il existe deux types de four graphite, ceux en graphite simple, et ceux recouverts d'un revêtement pyrolytique. Le graphite pyrolytique est une forme de graphite très dense et non réactivé. Son emploi permet d'empêcher la diffusion de l'analyte, phénomène qui se produit avec le graphite poreux. Ainsi, les effets ultérieurs d'une éventuelle atomisation incomplète quand il y a absorption de l'échantillon, sont éliminés. De même, la fraction d'atomes libres dans le rayon lumineux et la sensibilité s'en trouvent accrues. Le graphite pyrolytique résiste mieux aux attaques chimiques et aux oxydations; de ce fait, la durée de vie d'un four pyrolytique est plus importante (nombre d'atomisations plus important).

Le nombre d'atomisation (atomisation) que l'on peut effectuer avec un four pyrolytique est variable. Il atteint quelques centaines (3 à 500) pour les éléments volatils, et, est réduit à quelques dizaines seulement (50 environ), pour les éléments réfractaires (ex: ruthénium, iridium ...)

Ce nombre dépend aussi :

- des propriétés oxydantes de l'analyte
- de la température d'atomisation
- de la quantité d'oxygène contenu dans le gaz inerte

#### b-3-1) Comparaison de deux fours utilisés

Au cours de ce travail, le laboratoire a fait l'acquisition d'un nouveau four d'atomisation (VARIAN GTA 95), remplaçant le VARIAN CRA 90 avec lequel avait été réalisée la mise au point de la méthode analytique, décrite plus loin, de même que nos premières analyses.

Les différences principales entre ces deux fours, sont de nature technique. Les avantages du GTA 95, utilisé actuellement, sont nombreux, et se situent lors de deux étapes de la réalisation des mesures.

##### \*) Pipetage des analytes

Les possibilités de programmation du système de pipetage automatique, équipant le GTA 95, permettent :

- d'une part, d'injecter des volumes d'analyte variables ; jusqu'à 40 µl, alors que le CRA 90 ne pouvait injecter qu'un volume constant (soit 12,5 µl), et ce, après modification du système par nos soins.

De plus, cette opération peut être répétée un nombre de fois déterminé, avant le déroulement

de la formation des atomes et de la mesure.

D'où un gain de temps et une limite de détection accrue.

- d'autre part, la possibilité de programmer des mélanges et/ou des ajouts de solutions connues à l'analyte lors de l'injection dans le four. Cette opération permet d'appliquer la méthode d'étalonnage par ajouts au dosage des éléments recherchés.

D'où un gain sur le temps nécessaire à la fabrication de la solution additionnée d'un ajout connu, et une possibilité de travailler sur des volumes d'analyte nettement inférieurs.

##### \*\*\*) Programmation de la température pour un cycle d'atomisation

Comme nous le décrirons ultérieurement (cf: par. c), le cycle thermique appliqué à l'analyte est fondamental pour la formation d'une population maximale d'atomes. A la différence du CRA 90, ce nouveau système permet de décomposer le cycle thermique en de nombreuses étapes (20). La plupart de ces étapes permettent une évolution progressive entre les trois grands stades du cycle; notamment entre le stade de séchage (95°C) et celui de minéralisation (500 à 800°C). Avec l'ancien four, cette transition était effectuée manuellement. De plus, le nouveau four utilisé permet d'atteindre des températures d'atomisation supérieures (3000°C) et en un temps très court (ex: 1 sec pour passer de 800 à 2800°C). Ceci nous permet d'envisager le dosage d'éléments très réfractaires (Ir, voire Os). Il est aussi possible d'ajouter des gaz inertes denses, coûteux, uniquement au cours du stade d'atomisation, ainsi qu'un "gaz stop", pour mieux confiner les atomes formés dans le tube graphite.

D'où une population d'atomes libres plus importante et ainsi une mesure plus efficace.

##### b-4) Le monochromateur et le détecteur

Le monochromateur est un système dispersif type réseau. Les longueurs d'onde s'étalent entre 185 et 900 nm, avec des fentes de taille variable.

Le détecteur est un photomultiplicateur.

##### B) Conditions opératoires

La première étape, dans la mise au point d'une méthode analytique, est constituée par la détermination des conditions opératoires optimales pour le dosage des

éléments recherchés et aussi par l'étude des interférences pouvant affecter les mesures. A ces fins, nous avons travaillé sur des solutions contenant des sels de métaux purs, à des concentrations variables (5 à 50 ppb).

#### a) Cycle d'atomisation : création d'atomes libres

Le processus de formation d'atomes libres, ou cycle d'atomisation, comprend trois étapes principales.

Les deux premières étapes du processus d'atomisation, sont le séchage suivi de la minéralisation du matériel (sous forme de solution) à analyser. La dernière, est l'étape d'atomisation au sens strict, pendant laquelle l'échantillon est porté à une très haute température.

##### a-1) Séchage (Dry stage)

Au cours de cette première étape, le solvant est évaporé, avec précaution, à une température proche de son point d'ébullition pour éviter toutes pertes mécaniques. En effet, l'ébullition peut éjecter une partie de l'échantillon hors du tube graphite. A la fin de ce stade, le résidu contenu dans le tube graphite est constitué par une très mince croûte composée de l'élément recherché, avec tous les éléments solides et composés les moins volatils de la matrice initiale de l'échantillon.

##### a-2) Minéralisation (Ash stage)

Pendant cette seconde étape, la matrice est décomposée thermiquement par une succession de processus comprenant la pyrolyse, la distillation et la combustion avec un accès très limité de l'air atmosphérique. Le but est d'éliminer les composants de la matrice, tout en conservant entièrement l'élément à analyser sous une forme chimiquement stable; ceci afin que l'atomisation puisse avoir lieu sans interférence avec la matrice.

A la fin de la minéralisation, le résidu est constitué de l'élément à analyser, sous sa forme moléculaire appropriée et d'une quantité minime d'autres composés (ex : sels non organiques) qui sont susceptibles d'être stables à la température de minéralisation choisie.

Pour les E.G.P., on n'a jamais la possibilité d'isoler l'un des éléments du groupe. En effet ils exigent à peu près tous les mêmes conditions analytiques (cf. tab. I-1), à l'exception de l'osmium.

##### a-3) Atomisation (Flash)

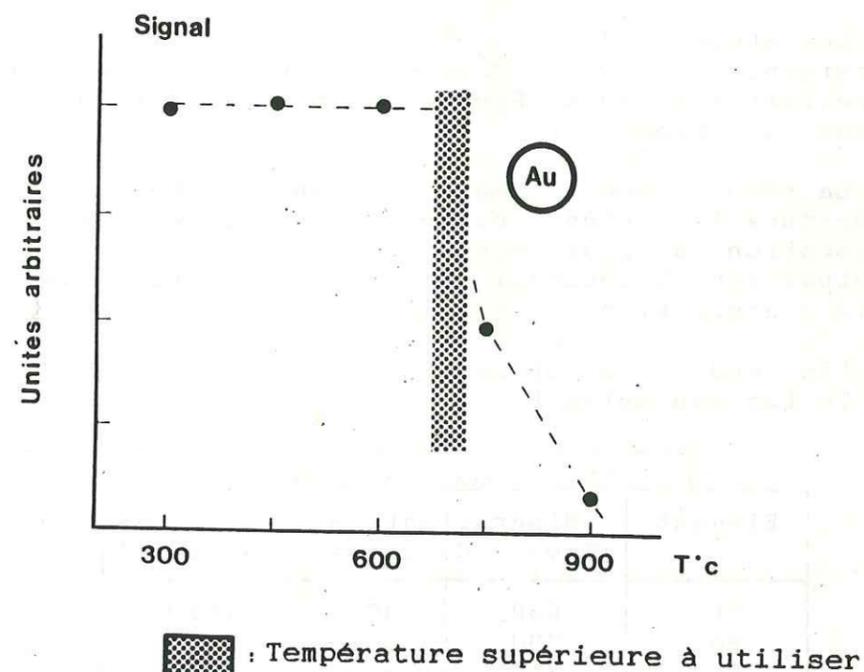


Fig. I-3 : Etude de l'influence de la température de minéralisation sur le signal d'absorbance, pour une solution d'or à 5 ppb (20 µl soit 0,1 ng Au).

Le processus d'atomisation consiste en une dissociation de l'élément encore sous forme moléculaire. La température d'atomisation mise en oeuvre au cours du "flash", pour un élément donné, doit permettre de créer une population maximale d'atomes libres, pendant le court laps de temps nécessaire à la réalisation de la mesure.

**a-4) Conditions expérimentales adoptées**

La température du stade de séchage de l'analyte a été fixée à 95° C, pour une durée assez longue (environ 1 minute). Cette température permet le séchage sans ébullition, donc sans pertes mécaniques par les extrémités du four graphite.

Les étapes de décomposition de la matrice et d'atomisation sont des paramètres critiques qu'il importe de préciser avec soin (Riandey et al., 1975), pour chaque élément (cf. fig. I-3).

La température d'atomisation retenue est la température la plus basse, fournissant le signal d'absorption le plus élevé (cf. fig. I-4). La mesure effectuée sur l'appareil correspond toujours à la hauteur du pic d'absorption.

Les conditions opératoires adoptées sont reportées dans le tableau suivant :

Elément	Minéralisation		Atomisation	
	Temp. °C	Durée	Temp. °C	Durée
Pt	800	30s	2650	2s
Pd	700	30s	2500	2s
Rh	750	30s	2750	2s
Au	600-550	30s	2400	2s
Ru	800	30s	2650	2s
Ir	800	30s	2800	2s

Tab. I-1 : Conditions opératoires

On notera la faible valeur de la température de minéralisation retenue pour l'or ; le chlorure d'or est en effet volatil et des pertes sont à craindre tant que la réduction du métal dans l'atmosphère du four n'est pas achevée.

De plus, rappelons ici, qu'à l'aide du four (GTA 95), il est possible d'inclure un nombre important de "pas" supplémentaires dans la programmation du cycle d'atomisation.

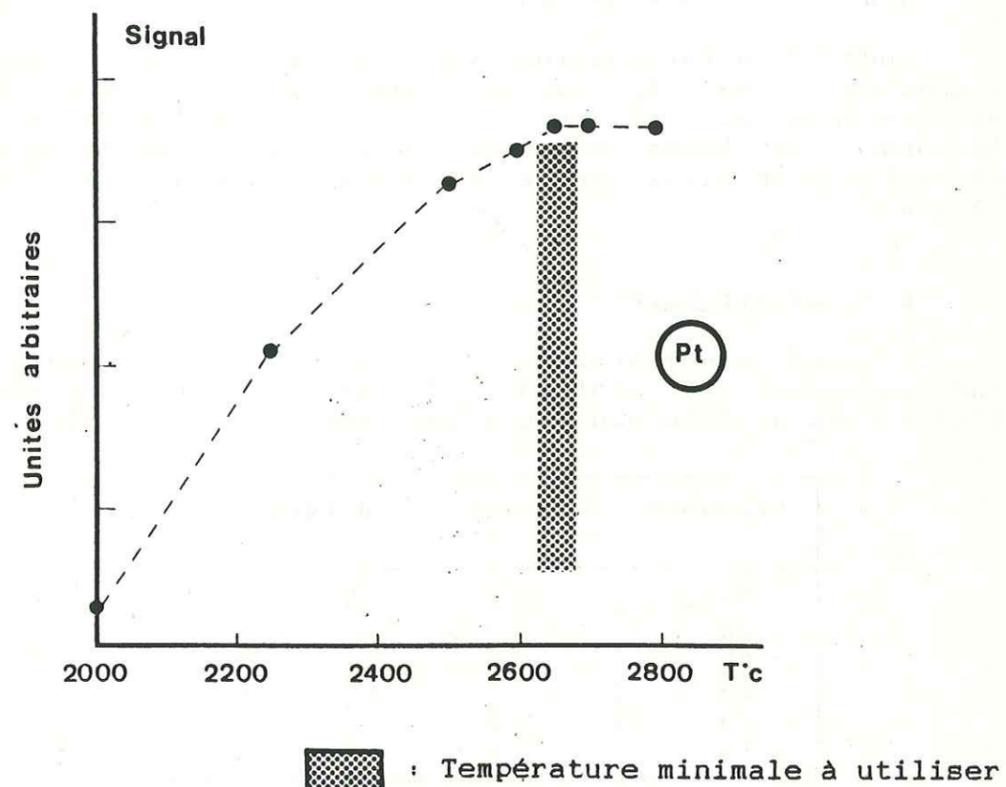


Fig. I-4 : Etude de l'influence de la température d'atomisation sur le signal d'absorbance, pour une solution de platine à 20 ppb (20 µl soit 0,4 ng Pt).

**b) Sensibilité, linéarité et reproductibilité**

La mise en oeuvre de la spectrophotométrie d'absorption atomique passe par la détermination préalable des limites de sensibilité, et de linéarité des signaux (arbitraires) lus. Pour chaque élément, cette détermination préalable constitue la condition sine qua non pour pouvoir appliquer la méthode d'étalonnage externe (par abaque) ou interne (par ajouts dosés).

Pour la détermination des limites de sensibilité et gammes de linéarité, suivant les conditions opératoires données dans le tableau I-1, on a utilisé des solutions étalons, constituées de sels de chlorures complexes des éléments, auxquelles on a ajouté quelques gouttes d'eau régale.

**b-1) Sensibilité**

A titre de comparaison, les limites de détection sont indiquées dans le tableau I-2, ceci pour l'ancien four (CRA 90) et pour le nouveau actuellement utilisé (GTA 95).

Elément	Limite de détection (ppb)	
	CRA 90	GTA 95
Pt	2	0,5
Pd	0,5	0,1
Rh	0,5	0,1
Au	0,5	0,1
Ru	2	0,5
Ir	> 5	0,5

Tableau I-2 : Limites de détection, en ppb, pour deux types de four.

De plus, l'absorption atomique est une méthode additive, et le passeur automatique d'échantillon de l'appareillage, permet d'effectuer des injections multiples. Chaque injection (40 µl) est séchée avant injection de la prise suivante. Il est donc possible, théoriquement, d'abaisser les limites de détection, à des valeurs bien inférieures à celles présentées dans le tableau I-2.

**b-2) Linéarité**

Les gammes de linéarité déterminée sur GTA 95, sont présentées dans la figure I-5. Rappelons ici qu'il n'y a aucun lien entre sensibilité et linéarité pour les éléments étudiés. Par ailleurs, l'utilisation des réseaux holographiques permet d'obtenir des gammes de linéarité plus étendues.

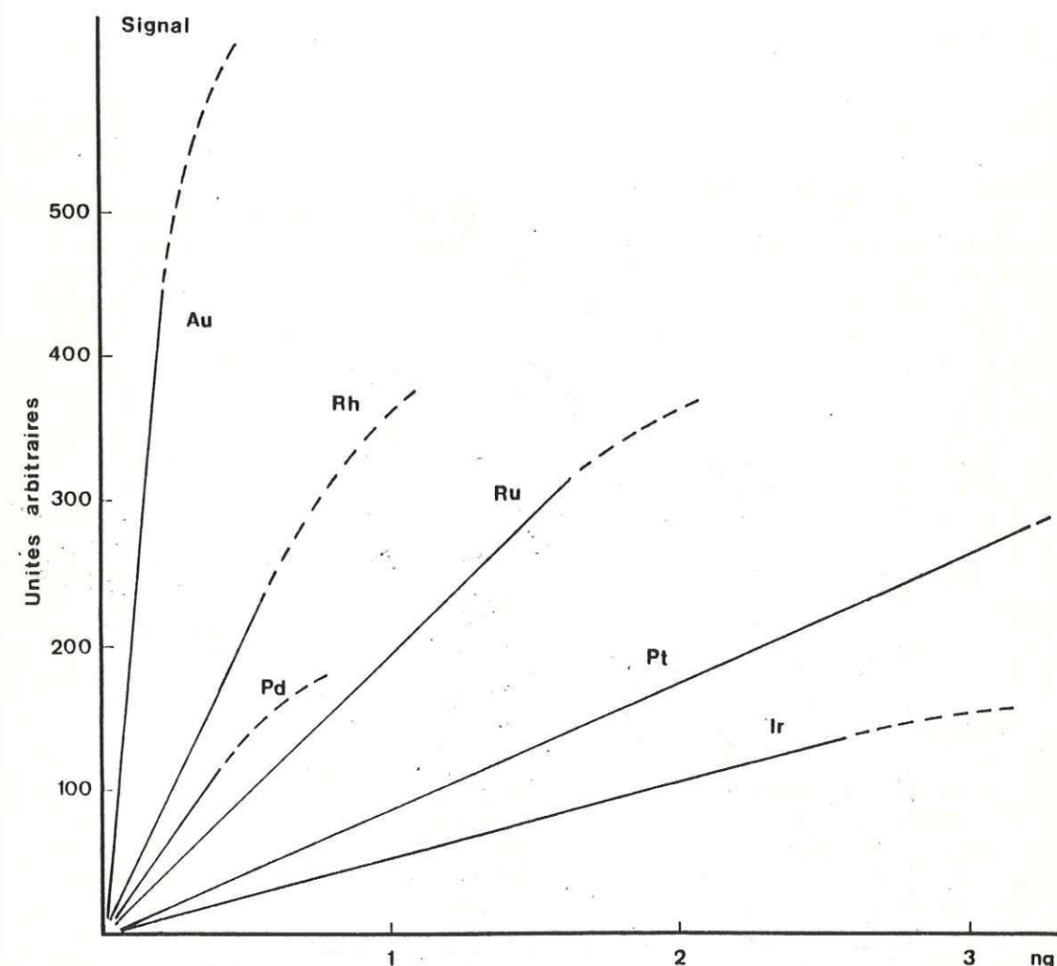


Fig. I-5 : Evolution des signaux avec l'augmentation des concentrations en métal. Les gammes de linéarité, en traits pleins, sont obtenues pour des solutions étalons.

Pour des signaux supérieurs à ces gammes de linéarité, il faut réaliser les dilutions nécessaires, afin de pouvoir effectuer des mesures dans la solution seule, et dans celle avec ajout, et ceci pour des valeurs comprises dans ces gammes. Ces dilutions sont la condition nécessaire et suffisante pour le calcul de concentrations correctes dans la solution, et, par conséquent, dans l'échantillon.

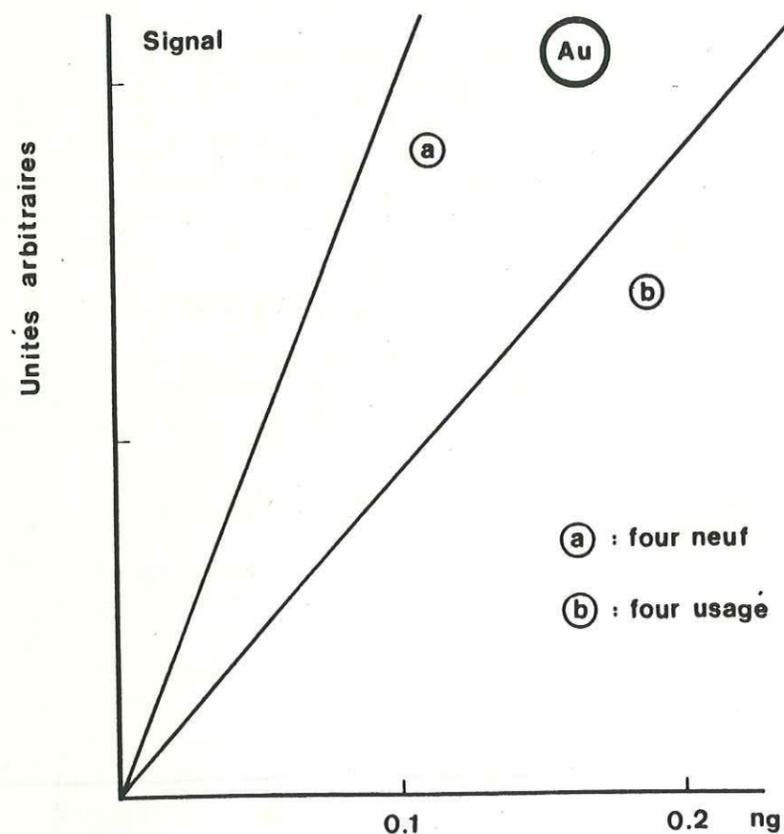


Fig. I-6 : Influence de la qualité du four sur le signal d'absorption. Un exemple pour l'or.

### b-3) Reproductibilité

La reproductibilité des mesures effectuées en absorption atomique au four, ou la variation du signal lu pour une solution, est fonction de plusieurs paramètres :

- le positionnement de la goutte d'analyte dans le four. Elle doit être identique après chaque pipetage, d'où la nécessité d'un système de pipetage automatique.
- l'état du four. Ce dernier est fonction du nombre de flashes, des propriétés oxydantes de la solution analysée, ainsi que des conditions thermiques nécessaires pour l'atomisation de certains éléments. La dégradation du tube graphite se traduit, pour une même solution par une baisse progressive du signal lu. Cette dégradation se traduit aussi par un nombre d'atomisation diminuant jusqu'à 100-130 pour les éléments tels que Au, Pd, Rh ; et 30 à 50 pour les éléments plus réfractaires (Pt, Ru, Ir). De plus, cette dégradation est variable d'un four à un autre, ceci semble être lié à la qualité non homogène des tubes.

### c) Interférences et étalonnage

#### c-1) Interférences

En théorie, les mesures en absorption atomique (cf. par. a-1) ne devraient pas être soumises à des interférences d'ordre spectral. Afin de corriger les absorptions non atomiques les spectrophotomètres sont équipés d'un système de correction. Ce dernier est généralement un système à "lampe de deutérium", et, plus récemment, à effet Zeeman. Les causes des interférences et leurs conséquences sur les dosages des EGP, ont été étudiées, notamment par Sighinolfi et al. (1984), et Kritsokatis et Tobschall (1985).

Ces interférences peuvent être dues, soit à des éléments (métaux, alcalins...) présents dans la roche et extraits avec les EGP, soit aux réactifs utilisés pour la coprécipitation (Se, Te, SnCl<sub>2</sub>...).

Il est généralement admis que la coprécipitation des EGP, par Te (ou Se), est sélective ; et que parmi les constituants majeurs de la roche, peu sont extraits en proportions importantes. Toutefois, des expériences (Sandell, 1959 et Kulifay, 1963), montrent que des tellurures insolubles peuvent se former lors de la coprécipitation avec Te, pour une série d'éléments en trace comme : Hg, Bi, Cu, etc...

Sighinolfi et al., 1984, ont mis en évidence les effets d'une série d'éléments (Ni, Cu, Co, Bi et Fe) ajoutée à l'analyte avant atomisation. Il ressort de ces études que ces éléments ont tendance à abaisser le signal

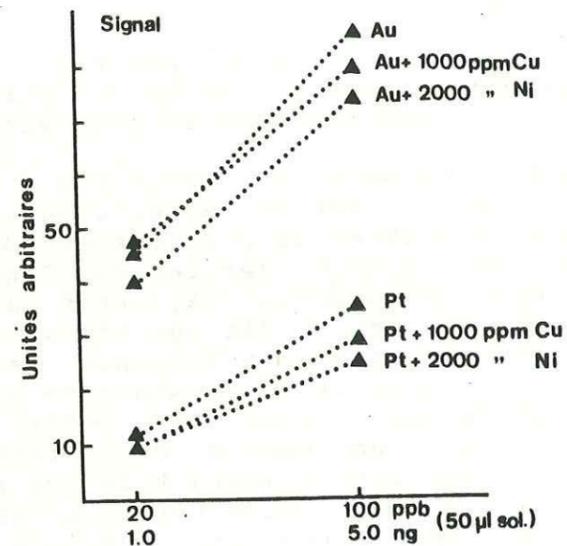


Fig. I-7 : Interférences dues au cuivre et au nickel sur le signal d'absorbance pour le platine et l'or (in Sighinolfi et al., 1984).

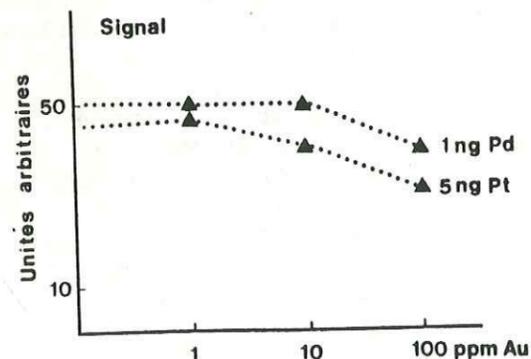


Fig. I-8 : Interférences dues à l'or sur le signal d'absorbance pour le platine et le palladium (in Sighinolfi et al. 1984).

d'absorbance lu pour la plupart des EGP.

La figure I-7 extraite de ce travail, illustre l'influence d'une forte concentration de Cu et Ni, sur les signaux mesurés pour Pt et Au. Kritsotakis et Tobschall (1985), ont abouti à des résultats similaires, en utilisant pour Au, des solutions ou "concentrations" suivantes :  $C(\text{Fe, Ca, Mg, Al}) / C(\text{Au}) = 10000$ , et  $C(\text{Fe, Ca, Mg, Al}) / C(\text{Au}) = 3000$ . Pour Pt les solutions dans les rapports de concentrations sont les suivantes :  $C(\text{Fe}) / C(\text{Pt}) = 500$ ;  $C(\text{Fe}) / C(\text{Pt}) = 200$  et  $C(\text{Ca, Mg, Al, Si}) / C(\text{Pt}) = 1000$ . Les résultats montrent que, exception faite pour Pd et Zr les éléments augmentent très légèrement le signal, pour Au, les autres éléments abaissent le signal. Les fortes interférences se manifestent avec Hg, Ga et Ca. Nous avons aussi pu constater les fortes interférences dues à Hg; elles nous ont conduit à abandonner une méthode d'extraction de l'or avec le sélénium associé à Hg comme entraîneur.

Pour Pt, le signal d'atomisation subit une baisse pour la plupart des éléments. La très forte dépression due à Si, pourrait être attribuée, selon Kritsotakis et Tobschall, à une hydrolyse du platine dans une solution alcaline riche en Si.

Ces travaux montrent aussi que les interférences entre EGP sont faibles et apparaissent uniquement pour des concentrations importantes en l'un de ces éléments.

La figure I-8, extraite de Sighinolfi et al. (1984), montre qu'une très forte concentration en Au affecte, en les diminuant légèrement, les signaux obtenus pour Pt et Pd. Par contre, une forte concentration de Pd par rapport à Au, peut augmenter les signaux obtenus pour ce dernier élément.

L'utilisation du tellure, sous forme  $\text{TeO}_2$ , comme collecteur des EGP lors de la coprécipitation, entraîne des interférences marquées. Le tellure provoque une diminution des signaux, par exemple pour le Rh (cf fig. I-9) ainsi qu'une augmentation de la valeur de leur limite de détection. L'utilisation du sélénium provoque beaucoup moins d'interférences, car sa forme  $\text{SeO}_2$  utilisée, est particulièrement volatile, et peut s'échapper plus facilement lors de la phase de minéralisation. C'est pour cette raison que nous utiliserons principalement le sélénium (moins d'interférence, sensibilité accrue) associé à la quantité minimale de tellure cependant nécessaire à un bon taux d'extraction de certains éléments (Au).

Le chlorure d'étain,  $\text{SnCl}_2$ , ne semble contribuer que très peu aux interférences.

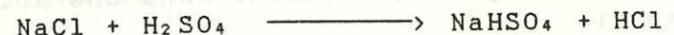
Les effets de matrice ne sont pas quantifiables.

### Autre exemple d'interférence

Ce travail nous a permis de mettre en évidence une "interférence" de nature différente.

Le dosage de Ru en absorption atomique au four, après coprécipitation, et extraction au Se + Te (cf méthode et conditions opératoires) permet d'obtenir de bons résultats, tant pour le taux d'extraction (95%) que pour la sensibilité (<0,5 ppb). Pourtant, comme on peut le constater dans l'application de la méthode (chapitres III et IV), nous ne présentons que très peu de résultats de dosage de Ru. L'acquisition d'une nouvelle lampe Ruthénium, en remplacement d'une usagée, a permis de mettre en évidence un phénomène d'interférence spectrale. Ce dernier se traduit par des signaux élevés fréquents, et ceci même pour des roches réputées sans Ru.

Nous avons pendant longtemps soupçonné une pollution en ruthénium due aux produits utilisés, et notamment l'acide chlorhydrique. Ceci nous a conduit à synthétiser de l'acide chlorhydrique, au laboratoire, selon le procédé suivant :



Les différents acides ainsi réalisés, avec du NaCl de natures diverses, et utilisés au cours d'extraction ont permis de montrer que nous n'avions pas affaire à des pollutions.

Nous avons donc envisagé que la source de cette interférence pouvait résider dans le mode de fabrication des lampes. La cathode de ces lampes, n'est pas constituée de métal pur, mais d'un dépôt de ce dernier sur du fer.

La mesure du signal d'absorption atomique pour le ruthénium s'effectue à une longueur d'onde égale à 3499 Å. L'existence d'une raie de résonance du fer, à une longueur d'onde très proche de 3499 Å, a été envisagée. Effectivement, on peut doser le fer avec la lampe ruthénium, sur la longueur d'onde du ruthénium. Ceci pourrait être dû à une interférence spectrale physique. Mais, on peut aussi doser le fer avec la lampe ruthénium, sur la longueur d'onde du fer. Ceci montre la présence de fer dans la lampe (interférence spectrale instrumentale). Donc, on ne peut pas dire si l'interférence observée est uniquement d'origine physique, ou si elle est instrumentale.

Cependant, la détection du fer étant environ 45 fois plus sensible que le ruthénium, les très faibles quantités de fer extraites au cours de la précipitation des EGP créent un signal qui se surimpose au signal d'absorbance propre au ruthénium.

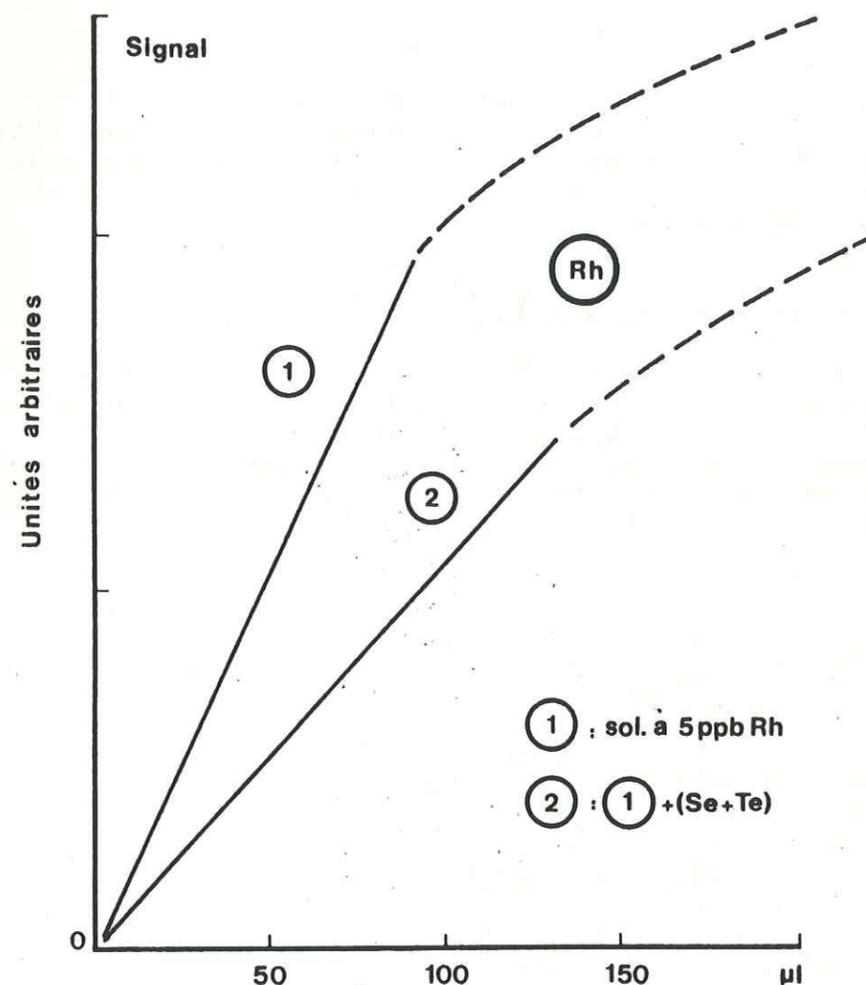


Fig. I-9 : Interférences dues au sélénium et au tellure, sur le signal d'absorption atomique. Un exemple pour le rhodium.

Donc, afin de pouvoir effectuer des dosages de Ru dans nos solutions, il est nécessaire d'éliminer le fer avant le stade d'atomisation et donc avant la mesure du signal d'absorbance. La solution consiste en l'utilisation d'un modificateur, ici le  $\text{Cl}_2\text{Cd}$ , qui permet l'élimination du fer au cours du stade de minéralisation, porté dans ce cas à  $1425^\circ\text{C}$ .

En conclusion, l'énumération, non exhaustive, des effets de matrice sur les signaux d'absorption obtenus pour les EGP, montrent l'obligation de faire les analyses avec un étalonnage interne (méthode des ajouts) et non par construction d'abaque.

### c-2) Étalonnage par abaque

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la détermination des concentrations en EGP dans un analyte, en utilisant un étalonnage par abaque classique (cf. fig. I-10) est très délicat, en raison des phénomènes d'interférences (cf. par. e) et de la dégradation des fours (cf. par. d-3).

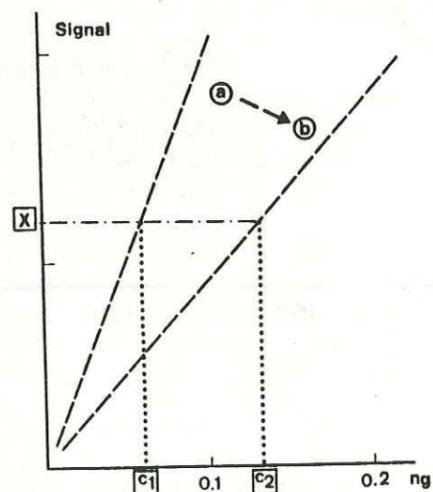


Fig. I-10 : Étalonage par abaque. Cette figure montre qu'un tel étalonage est pratiquement impossible, du fait de la dégradation très rapide des fours d'atomisation (passage a  $\rightarrow$  b). En effet, pour un signal X obtenu, la concentration variera de  $c_1$  à  $c_2$ .

### c-3) Méthode des ajouts

Il faut effectuer une mesure sur un volume de solution à doser, puis, deux ajouts successifs d'une concentration de l'élément à doser (cf. fig. I-11). La concentration de l'élément dans l'analyte pourra être obtenue par construction (cf. fig. I-11).

Les interférences affectent, de manière identique, les trois mesures effectuées.

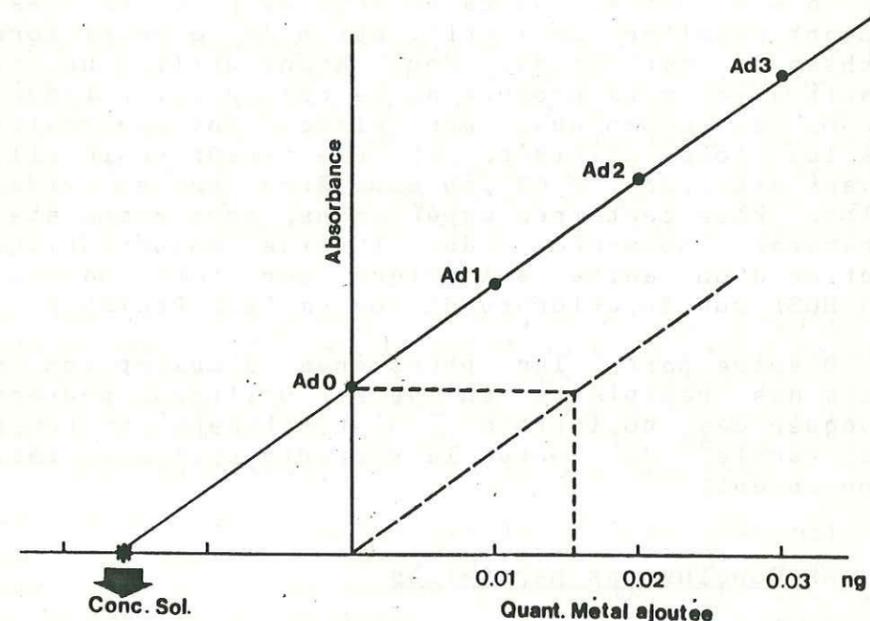


Fig. I-11 : Principe de dosage par étalonnage interne, c'est-à-dire par addition d'une quantité connue de métal ( $\text{Ad1}.. \text{Ad3}$ ). Il est théoriquement possible d'établir une droite d'étalonnage (droite en tireté), pour une série de solutions identiques, en prenant en compte les interférences dues à la matrice.

\* : Concentration en métal de la solution.

L'inconvénient principal de cette méthode est lié au nombre plus important de mesures nécessaires pour pouvoir calculer la concentration d'un élément dans la solution (trois fois plus). On peut diminuer le nombre de points nécessaires au calcul de trois à deux, en opérant strictement dans les gammes de linéarité préalablement définies (cf. par. b-2).

On peut cependant utiliser, un étalonage de type "abaque", pour le dosage d'une série de solutions aux propriétés physiques et chimiques très semblables, après avoir déterminé une droite de calibration (cf. fig. I-11, trait discontinu) à partir de l'une d'entre elles.

Nous n'avons pas utilisé cette méthode car, si elle prend en compte les effets de matrice, la dégradation de la qualité des fours est rapide pour les solutions dosées au cours de ce travail (cf. par. b-3).

#### d) Contamination, dosage des produits utilisés

La difficulté majeure rencontrée lors de la mise en oeuvre d'une méthode de dosage d'ultratraces, nécessitant l'utilisation importante de réactifs, est la contamination par les EGP contenus dans ces derniers. Un essai à "blanc" de tous les produits utilisés doit être systématiquement réalisé. L'acide chlorhydrique "pur" pour analyse du commerce, renferme des traces de platine, qui peuvent atteindre 4 ppb sur certains lots de produits. Ces traces semblent résulter de l'utilisation de ce métal lors de la synthèse de cet acide. Nous avons utilisé un acide qui constitue le sous-produit de la chloruration industrielle de composés organiques. Des "blancs" ont été réalisés sur tous les lots utilisés, et une teneur résiduelle en or pouvant atteindre 0,03 ppb a pu être mise en évidence sur un lot. Pour certaines expériences, nous avons été amenés à préparer nous-même de l'acide chlorhydrique, par réaction d'un acide sulfurique pur pour analyse (Carlo Elba MOS) sur du chlorure de sodium (pur Prolabo).

D'autre part, les phénomènes d'adsorption sur les parois des récipients en verre utilisés, peuvent aussi provoquer des pollutions. Un traitement systématique à l'eau régale, de toute la verrerie utilisée, pallie cet inconvénient.

#### e) Conclusions partielles

Cette étude préliminaire nous a permis de déterminer les conditions opératoires à respecter pour effectuer les dosages des EGP en absorption atomique électrothermique.

De plus, elle montre qu'il est nécessaire de procéder à l'extraction des EGP, ceci afin d'éliminer le maximum d'éléments pouvant causer des interférences lors de l'analyse. La mise au point de cette méthode, et son mode opératoire, sont détaillés dans le paragraphe suivant.

#### C) Méthode analytique

##### a) Principe

Le principe de la méthode choisie est fondé sur une coprécipitation en milieu acide des métaux précieux; ainsi l'élimination de la silice, susceptible de précipiter aux faibles valeurs de pH retenues, s'impose. L'attaque sulfo-fluorhydrique utilisée classiquement pour la mise en solution des roches et la fusion au peroxyde de sodium,

s'avèrent efficaces. La réduction des composés des éléments du groupe du platine (EGP) est assurée par le chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2$ ), en même temps que par les oxydes de sélénium et de tellure, ces deux éléments étant utilisés comme entraîneurs. Le potentiel normal apparent du couple d'oxydo-réduction  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$  (0,139 V) est en effet très négatif par rapport aux potentiels que l'on peut observer pour les éléments à réduire, et ceci même en milieu très dilué de complexes.

Ainsi le potentiel apparent du système Pt(IV)/Pt en milieu complexe chlorhydrique est de 0,73 V (Goldberg and Hepler, 1968). L'application de la loi de Nernst montre que l'utilisation de l'ion  $\text{Sn}^{2+}$  comme réducteur permet d'abaisser, de valeurs de l'ordre de  $10^{-37}$  l'activité résiduelle de l'ion complexe en solution et, procure une réduction quasi complète de tout le métal présent en solution.

La quantité d'élément précipité étant faible, la germination des cristaux du métal au sein de la solution est impossible. C'est la raison pour laquelle il est nécessaire d'introduire un entraîneur susceptible de former une combinaison avec l'élément. C'est le cas du sélénium qui forme des séléniures avec les métaux précieux.

En fait Pt (IV), (ainsi que les autres platinoïdes) est réduit en milieu homogène par Sn (II) pour former des complexes de Pt (0) pour lesquels la formule  $[\text{Pt Sn}_4\text{Cl}_4]^{4+}$  a été proposée (Meyer et Ayres, 1955). Dans ce complexe le platine est à l'état d'oxydation Pt (0), et stable même aux fortes concentrations. L'activité de l'élément, référée au platine métal, est inconnue, mais inférieure à l'unité. La précipitation à partir d'un tel complexe de platine métal sur un support permettant sa germination est donc impossible. Pour obtenir la précipitation à partir du complexe il doit donc se former un composé dans lequel l'activité du métal est encore inférieure. C'est le cas des séléniures de platine, et, en particulier, de  $\text{PtSe}_2$ , composé pour lequel la valeur de l'enthalpie libre standard de formation est donnée dans la littérature (Mills, 1974). Le calcul de l'activité de Pt (0) en équilibre avec le sélénium peut être fait en supposant qu'il existe un équilibre thermodynamique entre le platine en solution, noté ici Pt (0), le sélénium  $\text{PtSe}_2$  et Se en excès :

$$\text{Pt (0)} + 2 \text{ Se} \longrightarrow \text{PtSe}_2$$

avec  $\Delta G^\circ = - 88100 + 43,2 T \text{ J.mol}^{-1}$   
Puisque, par convention, les activités de Se pur et  $\text{PtSe}_2$  pur sont unitaires. On obtient :

$$\ln a_{\text{Pt (0)}} = \Delta G^\circ / RT$$

d'où  $a_{\text{Pt (0)}} \approx 10^{-13}$

La possibilité d'obtenir  $\text{PtSe}_3$  existe également. Son

enthalpie libre de formation, dont nous n'avons pas trouvé la valeur, dans la littérature, étant encore plus négative que celle de  $\text{PtSe}_2$ , l'activité résiduelle du platine en équilibre est encore plus faible. C'est cette activité du platine, comparée à celle, inconnue, de l'élément dans le complexe avec l'étain, qui contrôle le taux d'extraction du métal de la solution. La présence de séléniures de platine dans le précipité obtenu semble, en outre, confirmée par la possibilité de préparer ces produits en milieu aqueux suivant une méthode très proche de notre procédure (Kulifay, 1963).

L'extraction doit être réalisée en présence d'une concentration en acide chlorhydrique de l'ordre de 4 M qui a pour but de favoriser la formation de  $\text{Fe}^{3+}$  aux dépens de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et de permettre ainsi la réduction en ion  $\text{Fe}^{2+}$ . La présence de gel dans la solution inhiberait la possibilité de combinaison entre le métal et le sélénium.

Une méthode mettant en oeuvre une attaque par l'eau régale, suivie d'une coprécipitation par le tellure et d'un dosage par absorption atomique électrothermique a déjà été utilisée par certains auteurs (Sighinolfi et al., 1984). Si les taux d'extraction publiés semblent satisfaisants, en revanche les limites de détection, comme nous l'avons constaté nous-mêmes, sont très nettement supérieures à celles que nous avons obtenues par l'emploi du sélénium (4 fois pour le platine).

Il semble que la décomposition des matrices tellurées dans le four d'atomisation soit difficile. Cette déduction semble confirmée par une augmentation de l'absorbance que nous avons obtenue en portant les températures d'atomisation à des valeurs proches des valeurs maximales susceptibles d'être atteintes avec notre appareillage. Mais, ceci a pour conséquence une détérioration très rapide du four.

## b) Mode opératoire

### b-1) Attaque de l'échantillon

\* Une prise de 5 g de roche, pulvérisée dans un broyeur à anneaux d'agate, ou à billes de zircon, est placée dans un creuset de porcelaine et portée à  $400^\circ\text{C}$  au four à moufle pour oxyder les sulfures et le fer ferreux. Si une grande quantité de sulfure est présente l'inflammation du soufre conduit à une perte des métaux précieux par entraînement mécanique. Il importe donc dans ce cas d'effectuer une oxydation lente à une température plus basse.

\* L'échantillon oxydé est placé dans un

creuset en carbone vitreux (carbone Lorraine référence 25203) et additionné de 10 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et de 50 ml d'acide fluorhydrique (Merck pour analyse). Après évaporation presque complète au bain de sable, on ajoute à nouveau 50 ml d'acide fluorhydrique. On porte alors à fumées blanches sulfuriques, puis à sec.

\* Le résidu est recueilli puis broyé dans un mortier de verre avec 7,5 g de  $\text{Na}_2\text{O}_2$  et 15 g de  $\text{NaKCO}_3$ . Le mélange est replacé dans le creuset de carbone vitreux puis porté à fusion sur un bec Mecker pendant 20 minutes.

Après refroidissement, la masse fondue se détache aisément du creuset et peut être dissoute dans de l'acide chlorhydrique (4M).

\* La solution est portée à sec au bain de sable à  $125^\circ\text{C}$  pour insolubiliser les dernières traces de silice. Le résidu est ensuite repris par de l'acide chlorhydrique 4M.

\* Après filtration et lavage de la silice à l'eau distillée sur filtre Millipore  $5\ \mu\text{m}$ , la solution est additionnée d'une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour obtenir de nouveau une solution à HCl (4M).

### b-2) Extraction ou coprécipitation des EGP

\* A cette solution, on ajoute 10 ml d'une solution à 1 g/l de Se. On porte à ébullition et on ajoute, goutte à goutte, une solution à 25 % de  $\text{SnCl}_2$  dans de l'acide chlorhydrique dilué, et ceci jusqu'à disparition complète de la couleur jaune due aux sels ferriques. On ajoute alors un léger excès de chlorure stanneux. Le sélénium apparaît sous forme d'un précipité rouge. On laisse bouillir pendant 5 minutes, afin de permettre la décomposition des complexes formés entre les éléments du groupe du platine et le chlorure stanneux.

\* On laisse refroidir 5 à 10 minutes, puis on filtre sur un filtre Millipore  $0,22\ \mu\text{m}$ . On lave sur filtre avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis avec de l'eau.

### b-3) Reprise du précipité

\* Le sélénium déposé sur le filtre, est attaqué à chaud dans un petit bécher à l'aide de quelques gouttes d'eau régale. Le filtre est

retiré, puis rincé. Si l'attaque est lente, il est possible d'ajouter quelques gouttes d'acide nitrique fumant à 93%. La solution résiduelle est évaporée à une température ne dépassant pas 75° C, afin d'éviter la sublimation de AuCl<sub>3</sub>.

\* Après séchage, le résidu est repris à chaud par quelques gouttes d'eau régale, puis jaugé à 2 ml. La solution est prête pour l'analyse par absorption atomique au four. Le facteur de concentration obtenu est de 2,5.

#### b-4) Dosage des EGP

Les dosages des PGE sont réalisés sur l'appareillage décrit plus haut et suivant les conditions opératoires définies (cf. tab. I-1).

#### c) Détermination des taux d'extraction

La détermination des taux d'extraction des éléments du groupe du platine étudiés, a été effectuée par addition d'une quantité connue de métal à une roche fictive synthétique.

#### c-1) Fabrication d'une roche synthétique

Cette roche synthétique possède principalement du fer, de l'aluminium et du magnésium, dans les proportions suivantes : 50 % poids Fe, 30 % poids Mg et 20 % poids Al.

Les produits de départ sont :  
 FeCl<sub>2</sub> - 4 H<sub>2</sub>O  
 MgSO<sub>4</sub> - 7 H<sub>2</sub>O  
 AlCl<sub>3</sub> - 6 H<sub>2</sub>O

La mise en solution se fait en milieu acide tout en chauffant légèrement. Quand tout est dissous, on ajoute quelques gouttes d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour oxyder le Fe (II) en Fe (III). Ceci permet d'éviter une réduction trop rapide lors de la précipitation et aussi d'être toujours en milieu oxydant avant la réduction. On porte à sec, on élimine ainsi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour éviter la compétition oxydation/réduction entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et SnCl<sub>2</sub>, lors de la précipitation. On reprend par de l'eau plus de l'acide chlorhydrique.

La solution finale est jaune, couleur caractéristique des ions Fe<sup>3+</sup> en milieu acide.

La méthode décrite plus haut a été appliquée pour chaque élément pris isolément. Le dosage a été effectué en utilisant un étalonnage par la méthode des additions standards, pour s'affranchir des diverses interférences possibles (cf. par. e).

#### c-2) Coprécipitation au sélénium

Les pourcentages d'extraction obtenus pour une quantité donnée d'un élément, sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Elément	Teneur (ppb)	% extraction coprécipitation au Se pur
Pt	50	80 - 85
Pd	25	100
Rh	25	70 - 75
Au	10	55 - 60

Tab. I-3 : Taux d'extraction des PGE dans une roche synthétique, par coprécipitation avec Se pur.

Les taux d'extraction obtenus par l'application directe de la méthode ne sont satisfaisants que pour le palladium. Or nous avons remarqué que la présence d'une certaine quantité d'un platinoïde avait, lors de la précipitation des EGP, un effet d'entraînement. De plus, l'extraction de l'or ne s'avère complète qu'en présence de tellure.

Nous avons donc, à ce stade de la mise au point de la méthode, et pour obtenir des taux d'extraction maximaux voisins de 100 %, apporté deux modifications importantes. Tout d'abord, ajout d'un entraîneur avant la coprécipitation des EGP en présence de sélénium, et ensuite extraction de l'or avec coprécipitation au tellure.

#### c-3) Ajout d'un entraîneur, le palladium

L'addition d'une quantité de palladium de l'ordre de 0,01 mg, sous forme d'un sel de palladium [(NH<sub>4</sub>)<sub>24</sub> PdCl<sub>4</sub>], produit un effet de dilution et augmente très sensiblement l'extraction du platine et du rhodium (cf. tab. I-4).

L'addition de rhodium fournit aussi de très bons résultats pour l'extraction du platine.

#### c-4) Coprécipitation au tellure

La grande sensibilité de l'or nous a permis d'utiliser le tellure, à la place du sélénium, pour son dosage.

La précipitation de l'or est réalisée comme précédemment, mais en présence de 5 mg de tellure dissous sous forme de TeO<sub>2</sub> dans l'acide chlorhydrique dilué.

Le précipité, dans ce cas, a une couleur noire. Il se

reprend très facilement à l'eau régale, mais a tendance à se coller sur les parois des béchers, ce qui rend sa récupération un peu plus délicate que celle du sélénium.

Le taux d'extraction obtenu pour l'or est excellent (100 % , cf. tab. I-4). De plus, cette coprécipitation au tellure permet aussi d'extraire le palladium (cf. tab. I-4).

Element	Teneur (ppb)	% extraction : au Se pour Pt et Rh au tellure pour Au et Pd
Pt	50	95
Pd	25	100
Rh	25	95 - 100
Au	10	100

Tab. I-4 : Taux d'extraction obtenus, avec le sélénium pour Pt et Rh, et au tellure pour Au et Pd

#### c-5) Etude du standard international PCCI-USGS

Cette méthode ainsi définie a pu être testée à l'aide d'un standard international, PCC1 - USGS qui est une péridotite.

Les résultats obtenus par notre méthode sont indiqués dans le tableau I-5, où sont également mentionnés les résultats d'autres auteurs avec d'autres techniques (activation neutronique).

Elément	Présent travail **	Aruscavage (1984) **	Bornhorst et al. (1984) *	Gladney et al. (1983) ***	Flanagan (1976) ***	Abbey (1983) ***
Pt	11,6	5,7	nd	10 +/- 5	8	10
Pd	5,2	4,36	nd	6,2 +/- 0,8	13	5
Rh	1,3	1,1	nd	1,0	1	1
Au	0,9	nd	0,5	0,9 +/- 0,4	0,7	1,6

Tab. I-5 : Etude de PCC1 - USGS, teneurs en ppb.

\* : activation neutronique  
 \*\* : absorption atomique électrothermique  
 \*\*\* : compilation

Les valeurs proposées sont celles de Gladney et al.

Les valeurs obtenues sont en accord avec celles publiées. On notera que ces résultats ont été obtenus avec le four CR 90.

De plus, nous avons participé aux dosages de trois chromitites des Iles Shetland étudiées par H. Prichard à l'Open University de Milton Keynes (G.B.). Les résultats obtenus sont présentés dans l'annexe I, ainsi que les résultats de six autres laboratoires. L'ensemble de ces résultats analytiques montre, sauf pour l'or, des variations importantes des teneurs des EGP. De telles variations ont pu être observées relativement fréquemment au cours de ce travail. Nous attribuons ces variations à la distribution des EGP, exprimés dans les chromitites sous forme de minéraux propres (ex : laurite  $RuS_2$ ,  $PtAs_2$ , etc.) d'une taille généralement inférieure ou égale à 10  $\mu m$ . Il est peu probable que ce type de roches puisse servir de roches étalons.

#### d) Conclusions partielles

La méthode décrite ci-dessus, permet donc de doser les EGP à l'état d'ultratraces dans les roches. Toutefois, pour l'analyse des EGP en routine, elle présente deux inconvénients. D'une part, l'élimination de la silice est longue et nécessite l'utilisation de quantités importantes d'acide fluorhydrique, d'autre part il est nécessaire de faire deux attaques différentes ainsi que deux coprécipitations.

#### D) Développement de la méthode

##### a) Attaque des échantillons

L'élimination de la silice peut être réalisée après l'attaque de la roche par fusion au peroxyde de sodium dans un creuset en zirconium. Le produit de fusion est dissous dans l'eau, acidifié à l'acide chlorhydrique et porté à sec sur un bain de sable, suivant le procédé classique de l'analyse gravimétrique. La silice insolubilisée est filtrée après reprise du résidu à l'eau additionné d'acide chlorhydrique. Une deuxième insolubilisation est généralement pratiquée pour éliminer les dernières traces de silice.

##### b) Coprécipitation des EGP

Pour la coprécipitation des EGP, nous nous sommes tournés vers une méthode mettant en oeuvre à la fois le tellure et le sélénium. Rappelons que l'utilisation du tellure, sous forme de  $TeO_2$ , occasionne des interférences qui induisent une réduction du signal. Cependant, l'avantage majeur de son utilisation est l'amélioration des taux d'extraction.

### b-1) Essai d'un mélange Se-Te

Plusieurs mélanges ont été étudiés, pour une même quantité globale d'entraîneur (Te + Se). Pour des concentrations supérieures à 10 % en Te, apparaissent des interférences lors des dosages.

#### \* Taux d'extraction

Comme précédemment, la détermination des taux d'extraction des EGP a été effectuée par addition d'une quantité connue de métal à la roche synthétique. La méthode décrite plus haut a été appliquée pour chaque EGP pris isolément.

Les taux d'extraction sont donnés dans le tableau :

Elément	Rh	Pt	Pd	Ru	Au
Prise ( ppb )	50	100	50	200	100
Taux (%) d'extrac.	100	85-100	100	95	100

Tab. I-6 : Taux d'extraction pour le mélange 10% Te + 90% Se.

Soulignons ici, que pour les roches analysées par la suite, le platine est toujours accompagné d'autres EGP, et notamment du palladium. Il est très probable que ce dernier élément joue alors le rôle d'entraîneur pour le platine lors de la coprécipitation, améliorant ainsi son taux d'extraction (Pt  $\approx$  100 %). Cette dernière hypothèse a d'ailleurs été vérifiée par une série de dosages effectués sur une komatiite (QC14) de l'Abitibi.

Nous avons attaqué trois prises de deux grammes de l'échantillon QC14, par fusion dans un creuset en zirconium. Puis après insolubilisation de la silice, nous avons mélangé les trois solutions, pour obtenir trois aliquots équivalentes.

Ces trois solutions, théoriquement identiques, nous ont permis de comparer trois modes d'extraction différents. Ces trois extractions sont réalisées, une avec Se+Pd, une avec un mélange Se+Te, et la dernière avec une double précipitation au sélénium pur.

Les résultats sont reportés dans le tableau suivant.

Elément	Mode d'extraction		
	Se + Pd	Se + Te	2 x Se
Pt (ppb)	4,6	4,3	3,3
Pd (ppb)	--	30	33
Rh (ppb)	0,65	0,65	0,65
Au (ppb)	11,2	11,1	9,5

Tableau I-7 : Résultats obtenus pour l'échantillon QC14 par trois méthodes différentes de coprécipitation.

Ces résultats montrent que l'on peut se servir du mélange Se + Te, pour effectuer des extractions en routine. Par contre une double coprécipitation au sélénium ne permet pas de réaliser une extraction parfaite de ces quatre EGP, sauf pour le palladium.

#### c) Dosage de l'iridium et de l'osmium

L'extraction de l'iridium par voie hydrolytique conduit à des taux d'extraction faibles (50 %), et ne peut donc pas être appliquée actuellement. La cause est à rechercher dans l'existence d'un complexe très stable, dans lequel l'iridium se trouverait à la valence zéro. Une étude visant à déterminer les conditions physico-chimiques dans lesquelles ce complexe serait déstabilisé, est indispensable.

Une autre voie a été recherchée dans une extraction sur résines échangeuses d'ions. Les expériences préliminaires, effectuées avec une roche synthétique additionnée d'une quantité connue d'iridium (20 ppb), sur une résine Dowex X8, montrent qu'il est possible d'extraire et de doser cet élément à des teneurs très faibles (< 0,5 ppb). Le développement de cette méthode est en cours d'étude par P. Bégou, afin de pouvoir l'appliquer en routine de laboratoire.

Par contre le dosage de l'osmium est, pour le moment plus difficile, d'une part à cause des pertes au cours du traitement chimique, dues à la volatilité de l'osmium à très faible température sous forme de OsO<sub>4</sub>, et d'autre part à cause de la dégradation très rapide des fours due aux très fortes températures d'atomisation nécessaires (2900°C).

### E) Conclusions et perspectives

L'ensemble des recherches et des essais développés jusqu'à ce stade de l'étude ont permis :

- de mettre au point une méthode analytique permettant le dosage des EGP à des teneurs d'ultra-traces (ppb), avec des taux d'extraction  $\approx 100\%$

- de développer cette méthode, afin d'effectuer ces dosages en routine au laboratoire, avec deux améliorations principales :

- gain de temps
- gain de produits utilisés.

La méthode ainsi définie, ne permet cependant pas le dosage de deux éléments : l'osmium et l'iridium.

- l'extraction de l'osmium est une opération très délicate en raison de sa très grande volatilité sous forme de  $\text{OsO}_4$ , même pour des températures peu élevées ( $80^\circ\text{C}$ ).

- l'extraction de l'iridium, par coprécipitation au tellure et/ou sélénium est réalisée d'une manière incomplète et médiocre (50 à 60 %).

La possibilité d'extraire l'iridium, par séparation sur résines cationiques a été démontrée, par des expériences effectuées sur roches synthétiques. Le développement de cette technique est en cours de réalisation par P. Bégou (1988).

### Chapitre II

Distribution des EGP au sein des roches basiques, ultrabasiques et leurs minéralisations associées.

#### Résumé

Après un bref rappel des propriétés physico-chimiques et tendances géochimiques des EGP, ce chapitre est consacré à la présentation de leur distribution au sein des roches magmatiques et leurs minéralisations associées.

La distribution de ces éléments est présentée sous forme de spectres des teneurs normalisées aux chondrites C1. Cette synthèse bibliographique, non exhaustive par le nombre des spectres présentés, a pour but de souligner les points suivants :

- la diversité des spectres rencontrés dans les roches magmatiques, témoin du fractionnement des EGP lors de la genèse des roches qui les renferment.

- la distinction possible des deux groupes, l'un comprenant Ir, Ru, Os (IEGP) et l'autre avec Pt, Pd, Rh et Au (PEGP). Les premiers sont associés aux phases oxydées (chromite, ...) et les seconds aux sulfures des métaux de base (SMB).

Ces associations suggèrent un rôle important de  $f\text{O}_2$  et  $f\text{S}_2$  sur la différenciation des EGP. Dans le chapitre III, nous aborderons l'influence de ces paramètres sur la solubilité de Ir et Pt dans un magma silicaté ultrabasique.

Distribution des EGP au sein des roches magmatiques basiques et / ou ultrabasiques, et leurs minéralisations associées.

### Introduction

Avant d'aborder, dans les chapitres suivants, les problèmes liés à la distribution des EGP, nous présenterons ici un bref rappel des propriétés physico-chimiques, et des tendances géochimiques des EGP, ainsi que leur distribution dans les différents types de roches et minéralisations hôtes.

#### A) Rappels

##### a) Propriétés physico-chimiques :

Les EGP constituent un groupe d'éléments comprenant l'osmium (Os), l'iridium (Ir), le ruthénium (Ru), le rhodium (Rh), le platine (Pt), le palladium (Pd), auxquels il faut rajouter l'or (Au), qui n'est pas un EGP au sens strict, mais qui est un métal noble dont le comportement géochimique est proche de celui des éléments de ce groupe (en particulier de Pd).

Les six EGP (s.str.) sont les métaux les plus lourds du groupe VIII de la classification périodique des éléments. Ils peuvent être subdivisés en deux sous-groupes, d'une part les EGP légers d'une densité d'environ 12 g/cm<sup>3</sup> et qui regroupent Ru, Rh et Pd (cf. tab. II-1); et d'autre part les EGP lourds d'une densité d'environ 22 g/cm<sup>3</sup> et qui sont Os, Ir et Pt. Quant à l'or sa densité est de 19 g/cm<sup>3</sup>.

Dans le tableau II-1, nous rappelons quelques unes de leurs propriétés physico-chimiques, publiées par Legendre (1982) ainsi que Barnes et al. (1985).

##### b) Tendances géochimiques

Les EGP sont classiquement décrits comme éléments lithophiles et sidérophiles. D'après Bariand et al. (1978), on peut distinguer des éléments plutôt sidérophiles (Pt, Ir, Os) et d'autres chalcophiles (Pd, Ru, Rh). En fait, les EGP représentent un groupe cohérent d'éléments sidérophiles (Mason, 1965). En effet, les EGP ont tendance à s'associer à d'autres métaux de transition (Fe, Ni, Co) dans les météorites ferreuses et probablement dans le noyau terrestre. Cependant, dans la gamme des fugacités en soufre et en oxygène régnant dans le manteau supérieur, ils sont

Tab. II-1 : Propriétés physico-chimiques des EGP, tiré de Legendre, 1982 et Barnes et al., 1985.

Numéro atomique	Poids atomique	Rayon atomique A	- degré d'oxydation - rayons ioniques	- syst. crist. - groupe spatial	Densité à 20°C	Temp. de fusion °C
Os	190,2	1,35	2+ 0,74	- Hexagonal Cph - C6/mmc	22,61	3045
Ir	193,1	1,36	2+ 3+ 4+ 0,74 0,68 0,63	- Cubique Fcc - Fm3mm	22,65	2443
Ru	101,7	1,34	2+ 3+ 4+ 0,74 0,68 0,62	- Hexagonal Cph - C6/mmc	12,45	2310
Rh	102,9	1,34	2+ 3+ 4+ 0,72 0,665 0,615	- Cubique Fcc - Fm3m	12,41	1960
Pt	195,2	1,38	2+ 4+ 0,6 0,63	- Cubique Fcc - Fm3m	21,45	1769
Pd	106,7	1,37	1+ 2+ 3+ 4+ 0,59 0,64 0,76 0,62	- Cubique Fcc - Fm3m	12,02	1552
Au	197,2	1,37	1+ 1,37	- Cubique Fcc - Fm3m	19,30	1064

plus communément chalcophiles. Les EGP permettent donc d'effectuer des investigations complémentaires sur les roches, par ex. : saturation en soufre, complétant les renseignements fournis classiquement par des éléments strictement lithophiles comme les Terres Rares.

Les études de la distribution des EGP, ont montré un comportement géochimique différent pour un groupe d'éléments comprenant : l'iridium, le ruthénium, l'osmium et le rhodium, et un second groupe comprenant : le platine, le palladium, et l'or. Ces deux groupes seront nommés respectivement IEGP et PEGP.

#### B) Distribution des EGP dans divers types de roches et minéralisations associées :

Ces quinze dernières années ont vu le développement de techniques analytiques très fines (cf. chap. I), permettant la détection des EGP au niveau du ppb, ainsi que les analyses ponctuelles des minéraux à la microsonde électronique. Ceci résulte d'un intérêt croissant vis à vis des EGP, et se traduit par l'acquisition de nombreuses données analytiques tant sur la distribution des EGP que sur leur mode d'expression au sein des roches et/ou minéralisations associées.

##### a) Normalisation aux chondrites (C1)

A partir des données analytiques publiées dans la littérature, on peut mettre en évidence des variations des teneurs globales ainsi que des variations différentielles des proportions des EGP, entre eux, dans les différents types de roches basiques et ultrabasiques.

En fait, ces variations peuvent être plus simplement visualisées en construisant les spectres de teneurs normalisées à celles des chondrites, comme pour la méthode classiquement utilisée pour les Terres Rares. Cette présentation a été proposée par Naldrett et al. (1979); l'ordre adopté est celui de la température de fusion (cf. tab. II-2), du plus réfractaire (Os) au plus fusible (Pd) pour les EGP et l'or.

De plus, la composition chimique des chondrites est supposée donner un reflet fidèle de la composition chimique initiale du système solaire et donc de la composition du manteau avant toute différenciation. Ainsi, la comparaison des teneurs en EGP des roches avec celles des chondrites peut apporter des renseignements sur l'origine et l'évolution de ces roches.

Les teneurs en EGP publiées pour les chondrites sont données dans le tableau suivant.

	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Au
Janssens et al 1977	757	771	-	-	-	617	-
Mc Bryde 1972	700	500	1000	200	1500	1200	-
Nadkarini et Morison 1974	970	830	840	-	1020	1560	-
Wasson 1974	720	800	1900	300	1200	1300	-
Naldrett et Duke 1980 (*)	514	540	690	200	1020	545	152

Tab. II-2 : Teneurs en EGP publiées pour les chondrites C1 (\*) : valeurs (en ppb) recommandées.

Les spectres des teneurs en EGP qui ont été publiés, sont basés sur des données normalisées soit par rapport aux valeurs de Mc Bryde (1972), soit par rapport à celles proposées par Naldrett et Duke (1980). L'utilisation de valeurs différentes, n'altèrent en rien le mode de raisonnement appliqué à l'étude des spectres. Cependant, pour permettre d'homogénéiser les nombreux articles publiés actuellement sur les EGP, l'emploi des valeurs proposées par Naldrett et Duke est conseillé (J. Skinner, Economic Geology, vol. 81, 1986, Editorial). Ce sont donc ces valeurs que nous utiliserons dans notre travail (cf. tab. II-2).

Plusieurs travaux, ont permis d'établir la synthèse des données analytiques obtenues pour les EGP (Naldrett, 1981; Legendre, 1982; Barnes et al., 1985). Un premier fait notable est que les teneurs en EGP des roches ultrabasiques sont supérieures à celles des roches basiques.

D'autre part, les variations de la distribution au sein de ces roches sont nettes. Elles se traduisent soit par des spectres à pente différente, soit par des rapports (Pd/Ir) variés. De la même manière que pour les éléments majeurs ou en traces, la distribution des EGP est à relier directement aux processus pétrogénétiques (cristallisation et fractionnement), qui conduisent à la formation de leurs roches hôtes, à partir d'un bain magmatique issu de la fusion partielle du manteau supérieur.

Nous avons choisi de représenter ici, quelques spectres de EGP typiques qui permettent d'illustrer les variations de distribution des EGP au sein des roches (cf. fig. II-1 à II-8).

Ces spectres seront commentés, et permettront de rappeler les principaux modèles publiés sur la répartition des EGP.

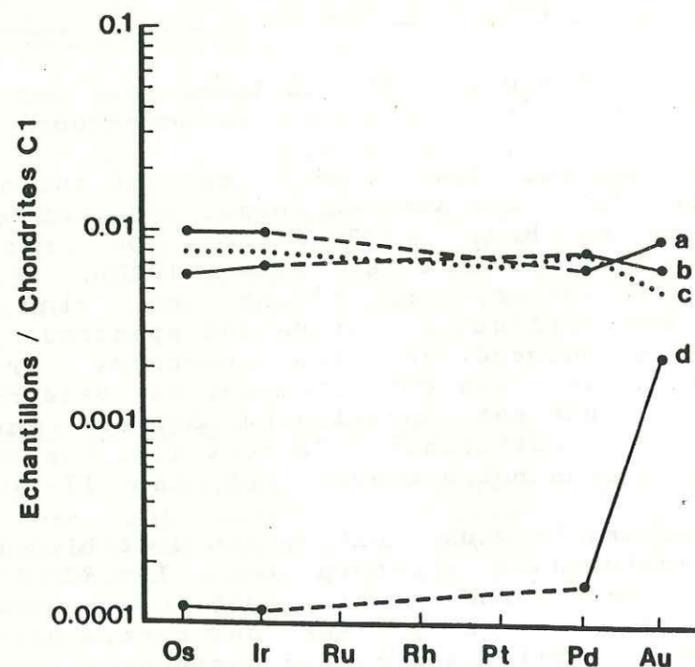


Fig. II-1 : Distribution des EGP dans les nodules mantelliqes.

- a : lherzolite à spinelle (Morgan et al., 1981)
- b : lherzolite à grenat (Morgan et al., 1981)
- c : estimation pour le manteau (Mitchell et Keays, 1981)
- d : harzburgite (Morgan et al., 1981)

## b) EGP dans le manteau

L'étude des teneurs et de la distribution en EGP dans le manteau peut s'effectuer sur trois types de matériaux : les nodules mantelliqes, les tectonites ophiolitiques et les péridotites alpines.

### b-1) Nodules mantelliqes

La figure II-1, montre les spectres des nodules de lherzolites à spinelle (a), de lherzolites à grenat (b), l'estimation du manteau (c) et de l'harzburgite (d). Hormis le spectre (d) montrant un appauvrissement très marqué en EGP et un enrichissement relatif en Au, les spectres (a, b, c) sont plats et correspondent à des teneurs en EGP de 100 à 200 fois inférieures aux chondrites.

Différents auteurs, (Kimura et al., 1974; Chou, 1978; Jagoutz et al., 1979; Morgan et al., 1981), ont montré que les teneurs en EGP dans le manteau sont supérieures à celles supposées pour un équilibre entre le noyau métallique et le manteau silicaté. Ces mêmes auteurs suggèrent donc que ce "surplus" de EGP dans le manteau est dû à un bombardement météoritique après individualisation du noyau. Chou et al. (1983), proposent un ajout de 0,74 % d'un matériau de type chondrite C4 au manteau. Mitchell et Keays (1981) pensent que les auteurs précédents n'ont pas pris en compte le rôle important des sulfures dans le fractionnement des EGP entre manteau et noyau, et donc qu'il n'est pas nécessaire d'invoquer un bombardement météorique. De plus, ils suggèrent que l'excès de EGP, sous forme de sulfures en position intergranulaire, peut résulter de l'introduction de sulfures dans les nodules par des processus de métamorphisme, ou que ce métasomatisme a eu lieu dans le manteau avant individualisation des nodules. Barnes et al. (1985) ne pensent pas que les rapports chondritiques des EGP dans les xénolites puissent résulter d'un processus multiphasé.

### b-2) Péridotites mantelliqes et tectonites ultrabasiqes des ophiolites

La figure II-2 montre des spectres en EGP pour ces roches, susceptibles de fournir de meilleures indications que les xénolites de petite taille, présentés précédemment.

Le spectre moyen pour les lherzolites de Ronda, interprétées comme représentant le manteau primitif, est très plat, et avec les mêmes rapports chondritiques que les nodules mantelliqes (voir fig. II-1). Il montre donc que le matériau du manteau primitif peut être non fractionné (Barnes et al., 1985). Par contre, les dunites, comme celles représentées par le spectre (d) montre un enrichissement relatif en Ir. Ces spectres en EGP ne permettent pas de préciser l'origine pétrogénétique des dunites. En effet, si

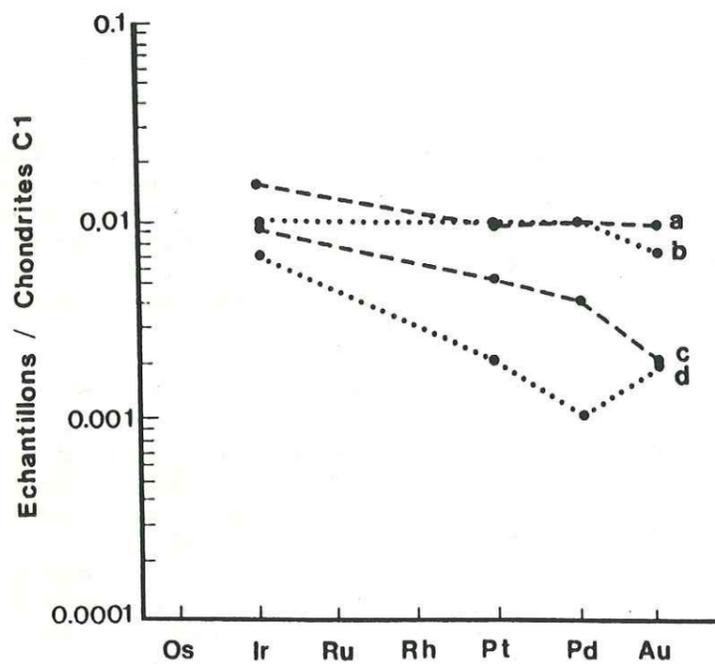


Fig. II-2 : Distribution des EGP dans des tectonites ophiolitiques péridotites alpines.

- a : harzburgite, Joséphine (Stockman, 1982)
- b : lherzolite, Ronda (Stockman, 1982)
- c : harzburgite, Ronda (Stockman, 1982)
- d : dunite, Thetford (Oshin et Crocket, 1982)

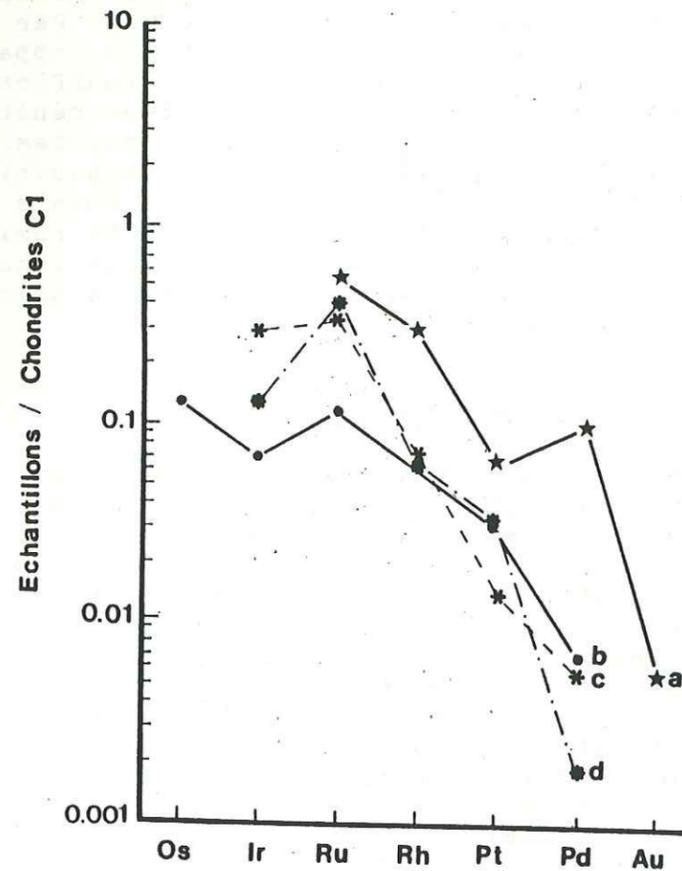


Fig. II-3 : Distribution des EGP dans les chromitites podiformes ophiolitiques.

- a : Bou-Azzer, Maroc (Fischer et al., 1988)
- b : Grèce (Becker et Agiorgitis, 1978)
- c : Nouvelle-Calédonie (Page et al., 1982)
- d : Orissa, Inde (Page et al., 1985)

l'on se réfère à l'hypothèse d'une origine cumulative, alors, pendant la cristallisation de l'olivine et des spinelles (chromite), les IEGP devraient être "piégés" préférentiellement par ces phases (cf. chap. III). Par contre, si on part de l'hypothèse que les dunites sont des résidus de fusion partielle, l'enrichissement en Ir pourrait provenir du caractère beaucoup plus réfractaire des IEGP par rapport aux PEGP (cf. fig. II-3).

Pour les harzburgites, deux spectres ont été représentés (a et c). Les harzburgites associées aux séries ophiolitiques montrent des spectres plats, non fractionnés. Par contre, les harzburgites alpines (Ronda) montrent un appauvrissement relatif de Pd et Au par rapport à Ir. La signification de cet appauvrissement est liée à l'interprétation génétique de ces harzburgites. En effet, si l'on considère que ces roches sont des restats de fusion partielle, alors l'appauvrissement en Pd et Au est dû à une extraction de ces éléments par le bain magmatique, Ir, moins fusible restant dans le résidu. Si l'on considère que les harzburgites sont des cumulats alors leur spectre reflète, comme pour les dunites, la cristallisation de chromite, riche en Ir et pauvre en Pd.

#### c) Chromitites ophiolitiques :

Les données analytiques et les spectres, relatifs aux chromitites ophiolitiques, publiés à ce jour, sont très nombreux. Les spectres de ces chromitites podiformes sont très caractéristiques (cf. fig. II-3). Ils montrent une partie relativement plate de l'osmium au ruthénium, puis, à partir de ce dernier, une forte pente négative jusqu'au palladium, voire l'or.

L'origine de ces chromitites podiformes, ainsi que celle des lentilles de dunites qui les renferment, au sein des tectonites ophiolitiques a été longuement discutée. Nous retiendrons le modèle proposé par Lago et al. (1982) (cf. fig. III-7 et III-8). D'après ces auteurs, les corps de chromitite et de dunite, se sont formés dans de petites cavités existant le long de conduits alimentant la chambre magmatique sus-jacente. Nous détaillerons ce modèle dans le chapitre suivant (cf. p. 69).

#### d) Roches différenciées de la série ophiolitique :

La figure II-4, montre des spectres très différents des précédents. On note un enrichissement croissant du palladium par rapport à l'iridium, des dunites (e) aux pyroxénites (d,f) et enfin aux pillow-lavas (i), même si les teneurs absolues en EGP diminuent.

Cette distribution des EGP au sein des chromitites podiformes et des roches différenciées de la série ophiolitique, suggère un fractionnement de l'osmium, iridium et ruthénium lors de la cristallisation des chromites et un

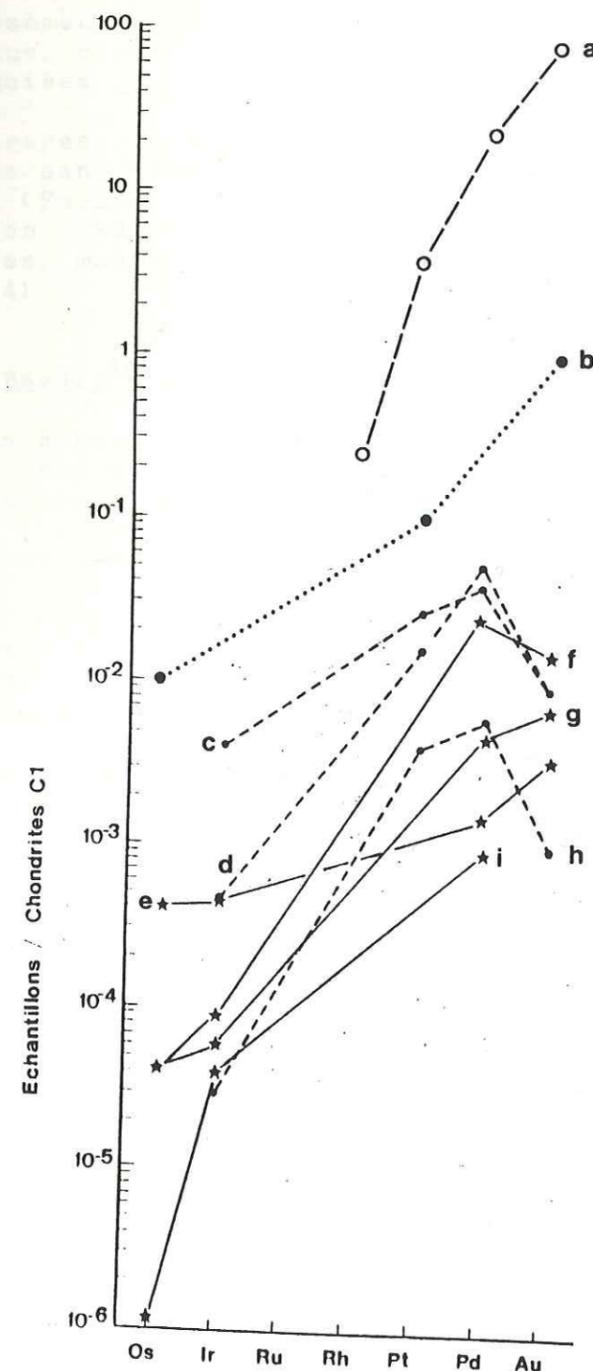


Fig. II-4 : Distribution des EGP dans les roches différenciées des séries ophiolitiques.

- a : Oregon (Foose, 1985)
- b : Newfoundland (Lydon et al., 1987)
- c : dunite, Thetford (Oshin et Crocket, 1981)
- d : pyroxénite, Thetford (Oshin et Crocket, 1981)
- e : dunite, Troodos (Becker et Agiorgitis, 1978)
- f : pyroxénite, Troodos (Becker et Agiorgitis, 1978)
- g : gabbro, Troodos (Becker et Agiorgitis, 1978)
- h : gabbro, Thetford (Oshin et Crocket, 1981)
- i : pillow-lavas, Troodos (Becker et Agiorgitis, 1978)

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.  
 MAISON DES GEOSCIENCES  
 DOCUMENTATION  
 F. 38041 B.P. 53  
 Tél. 04 76 83 54 27 - Fax 04 76 51 40 58  
 Mail : plalour@ujf-grenoble.fr

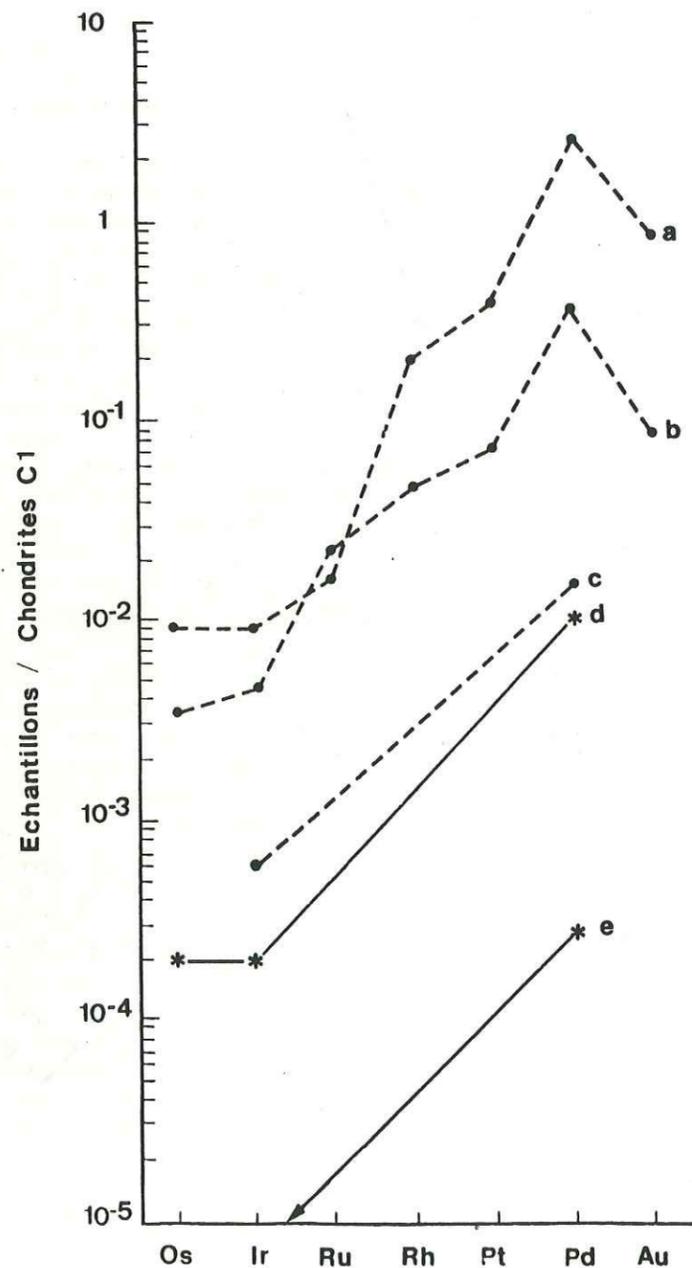


Fig. II-5 : Distribution des EGP dans les MORBs et les tholéites continentales et leurs minéralisations associées.

- a : Great Lakes (Naldrett, 1981)
- b : tholéite riche en sulfures, Trout Lake, (Borthwick, 1984)
- c : Karoo et Deccan (Crocket, 1981)
- d : valeurs supérieures des MORBs (Hertogen et al., 1980)
- e : valeurs inférieures des MORBs (Hertogen et al., 1980)

enrichissement relatif en platine, palladium et or du bain magmatique, conduisant à la formation des roches différenciées.

De rares occurrences de minéralisations sulfurées primaires dans les séries cumulatives des ophiolites ont été décrites (Foose, 1985 ; Lydon et al., 1987). Les spectres des teneurs en EGP de ces minéralisations, normalisées aux chondrites, montrent des pentes positives très marquées (cf. fig. II-4).

#### e) Basaltes océaniques et tholéites continentales

Nous avons regroupé les spectres concernant ces deux types de roches dans la figure II-5, ce qui nous permet de faire les remarques suivantes :

- tous ces basaltes ont des teneurs en EGP très faibles, sauf pour les minéralisations sulfurées associées aux tholéites continentales (a, b).
- ces spectres ont des pentes positives de l'iridium au palladium, la portion comprise entre l'osmium et l'iridium étant généralement plate. Pour les MORBs, Hertogen et al. (1980) attribuent ces spectres au fractionnement des EGP dû à la cristallisation de la chromite durant la remontée du magma issu du manteau. Cette hypothèse va dans le même sens que celle évoquée pour la distribution des EGP dans les séries ophiolitiques.

Cependant, les très faibles teneurs en palladium observées dans ces deux types de roches posent quelques problèmes. En effet, on considère que les MORBs représentent 10 à 20 % de fusion partielle du manteau et les tholéites continentales de 5 à 10 %. A ces taux, on estime que le coefficient de partage du palladium dans le restat du manteau est nul. Si, de plus, on estime la teneur du palladium à 4,5 ppb dans le manteau (cf. par. a), alors ses teneurs devraient être de 22 à 45 ppb de palladium dans les MORBs, et de 45 à 90 ppb dans les tholéites continentales. Barnes et al. (1985) proposent plusieurs explications à ces basses teneurs en palladium :

\*- Tous les sulfures n'ont pas été dissous dans le magma lors de la fusion, et une partie du palladium demeure dans le restat de fusion.

\*- Des sulfures se sont formés et ont été extraits du bain magmatique, avant sa mise en place en surface.

\*- Enfin, pour les MORBs, la source de ces basaltes était appauvrie en palladium, ce qui est généralement admis, ou décrit.

Nous pouvons noter ici, l'affinité des EGP et notamment du palladium pour les sulfures (cf. fig. II-4, II-5 et II-6,

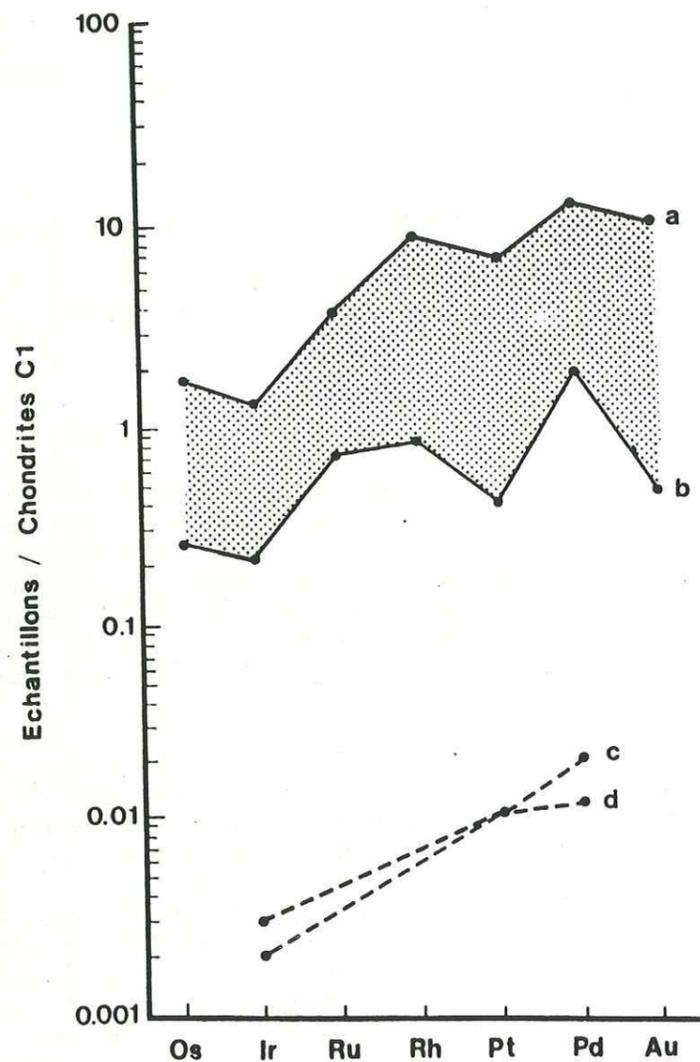


Fig. II-6 : Distribution des EGP dans les roches komatiitiques.

Zone en grisé : champ des teneurs en EGP pour les komatiites minéralisées (rapportées à 100% sulfures)  
 a : limite supérieure  
 b : limite inférieure  
 c : spinifex, Pykes Hill (Mac Rae, 1982)  
 d : B-zone, Munro (Mac Rae, 1982)

spectres a, b).

#### f) Komatiites

Aux komatiites, sont fréquemment associées des minéralisations de nickel sulfuré pouvant contenir des concentrations notables en EGP. Dans la figure II-6, nous avons reproduit le champ typique des compositions en EGP, les teneurs étant calculées pour 100 % de sulfures avant la normalisation. En fait, aucune modification n'est introduite dans l'allure des spectres, mais leur position est plus élevée dans le diagramme. Nous pouvons remarquer que ces spectres montrent une portion relativement plate entre l'osmium et l'iridium, puis une droite ascendante vers le ruthénium suivie de valeurs à peu près constantes du rhodium à l'or. On peut parfois noter une anomalie négative en platine (b). Les spectres c et d, représentent la distribution des EGP dans les roches à spinifex d'olivine. Si l'on admet que ces roches à spinifex (d), représentent un magma initial et si, comme précédemment, on se base sur une teneur de 4,5 ppb en palladium dans le manteau et un coefficient de partage nul dans le restat, alors ces échantillons (teneurs de 8 à 10 ppb Pd) représentent un taux de fusion partielle du manteau de l'ordre de 50 %. Cette valeur élevée est en accord avec les valeurs généralement admises pour les komatiites.

Dans les roches cumulatives des coulées komatiitiques, à texture de spinifex d'olivine, on peut noter un enrichissement en iridium par rapport au palladium. Cet enrichissement serait dû à l'incorporation de l'iridium dans l'olivine, lors de la cristallisation fractionnée et à une augmentation relative du palladium dans le bain magmatique (Keays et al., 1981).

Pour la coulée différenciée de Fred's flow (Abitibi), à texture de spinifex de clinopyroxène, l'iridium est très appauvri par rapport au palladium. Cet appauvrissement peut être expliqué, soit par une extraction de l'iridium durant la cristallisation, avant la mise en place de la coulée, soit par une rétention de l'iridium dans le restat de fusion. Cette rétention ne peut se produire que si les komatiites pyroxénitiques sont issues d'un taux de fusion partielle plus faible que pour les komatiites péridotitiques.

#### g) Complexes basiques et ultrabasiques intrusifs stratifiés

C'est à ces grands massifs que sont associés les gisements économiques de EGP, comme par exemple celui du Bushveld (R. S. A.).

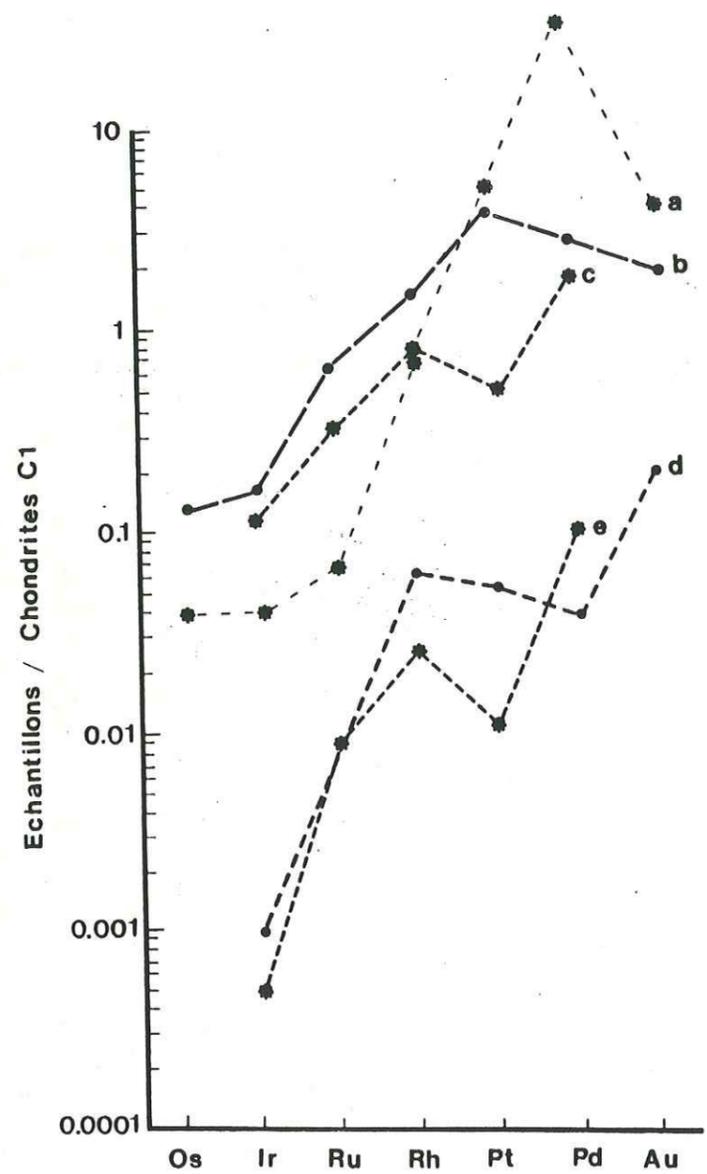


Fig. II-7 : Distribution des EGP dans les complexes basiques et ultrabasiques intrusifs et stratifiés (Bushveld, Stillwater).

- a : JM Reef, Stillwater (Barnes, 1983)
- b : Merensky Reef, Bushveld (Hiemstra, 1979)
- c : chromitites, Stillwater (Page et al., 1972 et 1976)
- d : bordure figée, Bushveld (Sharpe, 1982)
- e : bordure figée, zone basale, Stillwater (Page et al., 1972 et 1976)

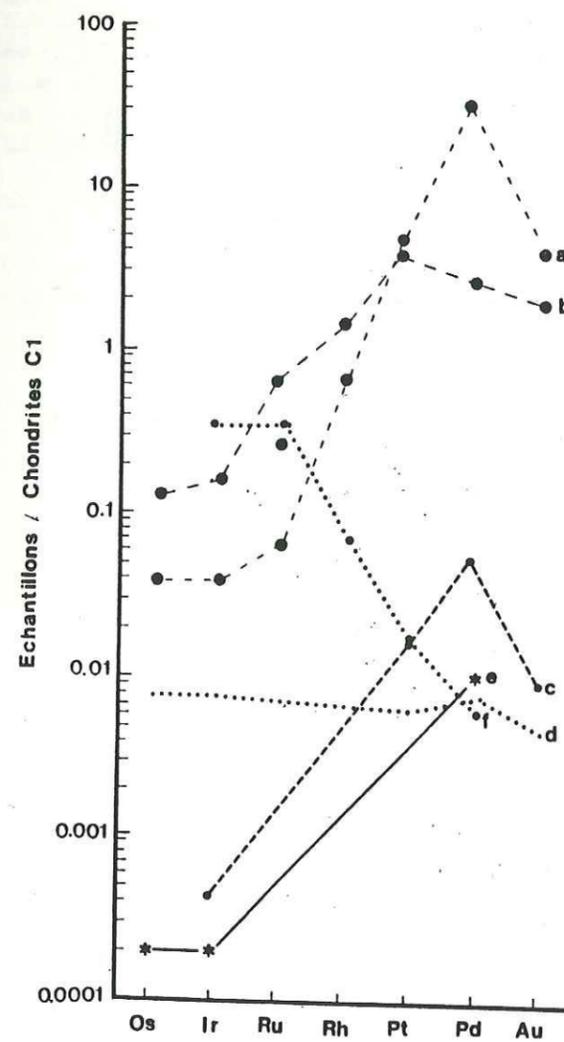


Fig. II-8 : Synthèse de la distribution des EGP dans les roches magmatiques.

- a et b : minéralisations des complexes stratifiés intrusifs
- c : roches différenciées des séries ophiolitiques (ex. : pyroxénites, Troodos).
- d : estimation du manteau
- e : MORBs
- f : chromites ophiolitiques

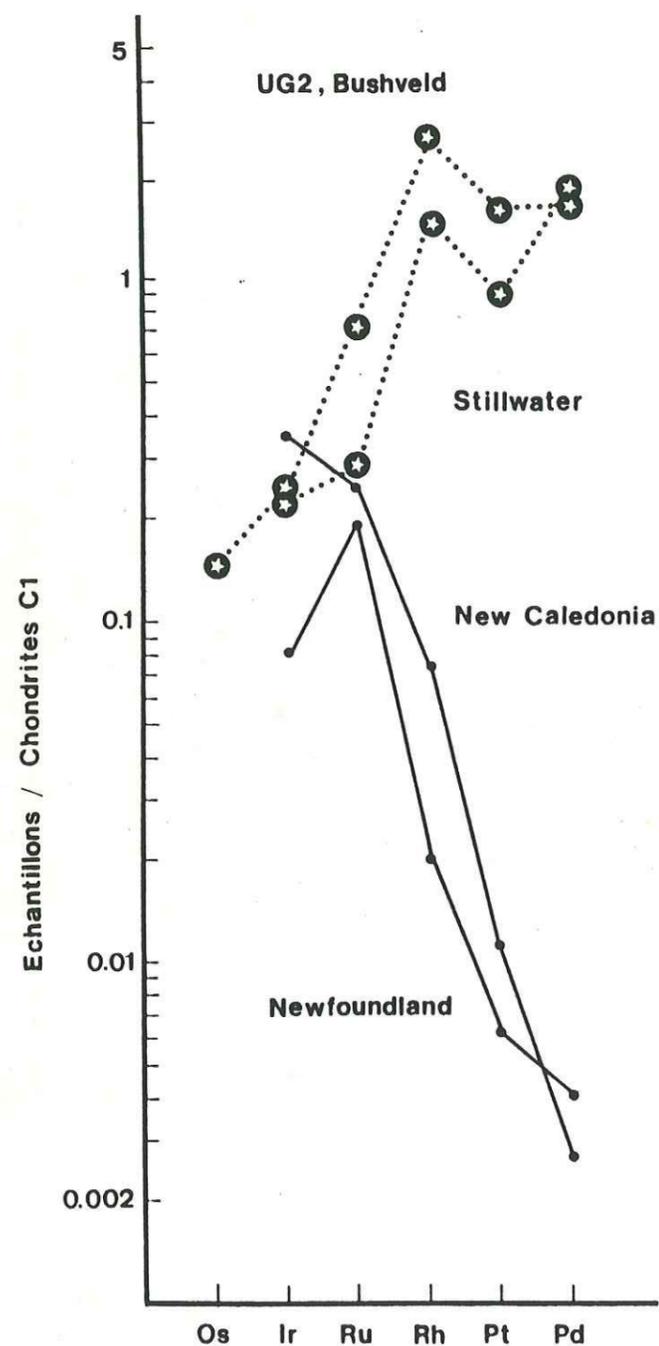


Fig. II-9 : Distribution des EGP dans les chromitites de nature podiforme et stratiforme.

L'étude de la distribution en EGP, (cf. fig. II-7), montre la très forte concentration en EGP dans certains niveaux par rapport aux bordures figées correspondant à leurs liquides initiaux, exemples : Merenski Reef, UG2 au Bushveld, chromitites du Stillwater (U.S.A). De plus, on peut noter que le rapport Ir/Pd est plus important dans les niveaux minéralisés que dans les bordures figées, exemple UG2. Comme le suggèrent Barnes et al. (1985), il est très probable que l'iridium soit concentré par les chromites, hypothèse réfutée par Cousins et Vermaak (1976) en raison de la non corrélation entre teneurs en EGP et chrome.

Ces niveaux minéralisés, composés de chromite associée à des quantités variables de sulfures, montrent un fort enrichissement en EGP et contrairement aux chromitites ophiolitiques, un spectre à pente positive de Ir à Pd.

### C) Conclusions

L'étude de la distribution des EGP, au sein des roches et minéralisations associées (cf. fig. II-8), montre qu'il existe un fractionnement important de ces éléments, notamment entre IEGP et PEGP. Une illustration classique est celle de la distribution des EGP, dans les chromitites ophiolitiques d'une part, et dans les niveaux de chromitites des grands complexes intrusifs d'autre part (cf. fig. II-9).

Dans les roches, non métamorphiques et non altérées, le fractionnement des EGP est à relier à leur comportement lors de la fusion partielle du manteau, et/ou lors de la cristallisation fractionnée.

Si le fractionnement des EGP est dû aux processus évoqués précédemment, alors des phases minérales doivent accepter les EGP dans l'ordre proposé dans les spectres, c'est à dire de l'osmium au palladium et l'or. Ces phases minérales, olivine, chromite, monosulfures de métaux de base, et MGP, ont été étudiées par de nombreux auteurs.

Barnes et al. (1985), ont effectué la synthèse des données analytiques et expérimentales publiées et ils estiment que le fractionnement des EGP peut être attribué à deux causes majeures :

\*- formation d'un liquide sulfuré, au cours de la fusion ou de la cristallisation, si les coefficients de partage entre liquide sulfuré et silicaté sont différents d'un EGP à l'autre. Ces coefficients de partage restent encore inconnus à ce jour, et seules des estimations variant de  $10^2$  (Ross et Keays, 1979) à  $10^3$  (Campbell et Barnes, 1984) ont été proposées.

\*- différences de solubilité des EGP dans un magma silicaté.

### Chapitre III

Influence de la fugacité en oxygène et en soufre sur la différenciation des EGP dans les magmas silicatés de nature basaltique.

#### Résumé

Dans ce chapitre, sont exposés les résultats de l'étude de l'influence des  $fO_2$  et  $fS_2$  sur la solubilité des EGP dans les magmas ultrabasiques.

Cette étude expérimentale a porté sur Ir et Pd, et a permis de montrer que :

- la solubilité de Pt et Ir baisse pour une augmentation de  $fO_2$ . La solubilité de Ir peut atteindre une valeur nulle.

- la solubilité de Ir reste quasi constante pour une gamme de  $fS_2$  de  $10^{-7}$  à  $10^{-2}$  atm. En revanche, on note une forte augmentation de Pt pour des  $fS_2$  de  $\approx 10^{-2}$  atm, ce qui correspond aux fugacités en soufre en équilibre avec les SMB.

Ces résultats permettent d'expliquer de manière satisfaisante le fractionnement et la distribution des EGP (cf. chap. II).

Par ailleurs, nous montrons que les spectres différents pour les chromites podiformes et stratiformes, résultent des conditions de mise en place de ces corps minéralisés, système ouvert ou fermé respectivement.

D'une manière générale, le fractionnement des EGP est directement fonction de l'apparition de la saturation en soufre du magma, c'est-à-dire de la capacité en soufre de ce dernier. Cette capacité est à relier au chimisme des magmas, notamment en CaO et  $Al_2O_3$ . Ceci semble être confirmé par l'association des minéralisations sulfurées (complexes stratifiés) avec des roches riches en plagioclases (gabbro, anorthosites).

Influence de la fugacité en oxygène et en soufre sur la différenciation des EGP dans les magmas silicatés de nature basaltique.

#### A) Approche expérimentale

##### Introduction

Toutes les observations effectuées à ce jour sur les séries ultrabasiques montrent une différenciation des platinoïdes en deux groupes. Le premier (Ru, Ir, Os), depuis peu nommé IEGP, s'isole précocement au sein des cristaux de chromite, ou d'olivine sous forme de sulfures (laurite,  $RuS_2$ ) ou de phases métalliques (alliages Os-Ir). Le deuxième qui regroupe Pt, Pd, Rh et Au, nommé PEGP, se concentre dans les sulfures de métaux de base (SBM). Cette différenciation suggère donc un contrôle déterminant des fugacités en oxygène et en soufre dans la répartition des EGP. La détermination des conditions physico-chimiques qui ont présidé à la précipitation des phases minéralogiques oxydées et sulfurées, doit permettre de repérer, dans les séquences lithologiques, les horizons les plus favorables à la prospection.

##### a) Procédure expérimentale

Le montage expérimental consiste en un four haute température susceptible d'atteindre  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  (Carbolite) muni d'un tube d'alumine étanche aux gaz (Degussa AL 23) d'une longueur de 1200 mm et d'un diamètre intérieur de 38 mm. Une des extrémités du tube est fermée par une tête en acier inoxydable qui comporte les arrivées de gaz. Ceux-ci sont au nombre de quatre : Ar, CO,  $CO_2$ ,  $SO_2$ . Leurs débits sont régulés avec précision à l'aide de débitmètres régulateurs électroniques qui permettent d'effectuer des mélanges dans une gamme étendue de composition. Toutefois, pour de fortes fugacités en oxygène, il a été nécessaire d'utiliser des mélanges CO +  $CO_2$  préparés en bouteille. L'équilibre complexe entre CO,  $CO_2$  et  $SO_2$  qui permet d'obtenir des fugacités en soufre et oxygène données, a été calculé à partir des grandeurs thermodynamiques (Eriksson, 1973). Pour les fortes fugacités en soufre, un léger débit d'argon est maintenu afin de purger le tube de l'oxygène résiduel et aussi d'empêcher le dépôt de soufre sur les parties froides du tube.

Le bain silicaté retenu initialement pour cette étude a été un basalte de Djibouti fondu à  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . Mais la présence dans cette roche d'une quantité d'eau importante, sous forme d'iddingsite, a provoqué un foisonnement du "magma" et, par conséquent, un écoulement de ce dernier hors du creuset, dans le tube d'alumine et a ainsi créé une rupture de ce dernier. C'est pourquoi nous nous sommes

intéressés à l'utilisation d'un liquide artificiel ayant une composition basaltique. Afin d'éviter un temps de mise en équilibre thermodynamique important, il s'est avéré nécessaire d'utiliser un liquide ayant une faible viscosité à la température de travail. Cette composition, ainsi que les viscosités, ont pu être calculées grâce aux données de G. Urbain. La composition retenue est la suivante :  $\text{SiO}_2 = 50\%$  ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20\%$  ,  $\text{TiO}_2 = 3\%$  ,  $\text{FeO} = 10\%$  ,  $\text{MgO} = 8\%$  ,  $\text{CaO} = 7\%$  et  $\text{Na}_2\text{O} = 2\%$ . Le liquide correspond à une viscosité de 60 poises pour une température de  $1200^\circ\text{C}$ , 26 poises pour  $1300^\circ\text{C}$ , 13 poises pour  $1400^\circ\text{C}$  et 7 poises pour  $1500^\circ\text{C}$ .

Le conteneur est une nacelle de platine de 50 mm de long, contenant en plus une plaque d'iridium. Ces deux éléments, Ir et Pt, ont été choisis dans chacun des deux sous-groupes mentionnés plus haut, comme étant les plus représentatifs. De plus, la nacelle en platine est placée dans une nacelle en alumine. Le bain silicaté est fondu à une température de  $1430^\circ\text{C}$  et maintenu pendant 24 heures à cette température, ceci afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. La nacelle d'alumine est sortie du four sur une goulotte métallique, la nacelle de platine est plongée dans l'eau, pour permettre la trempe du système. Le verre obtenu est soumis à l'analyse. A cette fin, le contenu de la nacelle est séparé en deux parties. Les fragments non adhérents à la plaque d'iridium, sont réservés pour le dosage de ce métal. En effet, par lavage acide, ils ne pourraient être débarrassés des traces de métal susceptibles d'être arrachées à la plaque lors du prélèvement. Le reste du verre est lavé à l'eau régale chaude afin d'éliminer les traces de platine adhérentes aux grains.

Le dosage du platine est réalisé par absorption atomique électrothermique. Le dosage de l'iridium est effectué par activation neutronique sur l'isotope  $^{193}\text{Ir}$ , de période  $T = 74$  jours. En raison de l'absence de chrome dans le bain, la raie de ce métal qui interfère lors du comptage de l'iridium, ne gêne pas ; ceci évite donc d'avoir recours à la méthode des coïncidences.

Deux cycles de manipulation ont été réalisés. Le premier fait intervenir une fugacité variable d'oxygène obtenue à l'aide du mélange  $\text{CO} + \text{CO}_2$ . Le deuxième met en oeuvre une fugacité en soufre variable, contrôlée par l'équilibre  $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{SO}_2$ . Pour ce deuxième cycle, une fugacité constante en oxygène a été fixée à  $5 \cdot 10^{-7}$ .

## b) Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus pour les deux cycles d'expérience sont donnés dans les tableaux III-1 et III-2. La figure III-1 met en évidence une diminution importante de la solubilité des EGP lorsque la fugacité en oxygène, en équilibre avec le liquide silicaté, augmente. Cette solubilité atteint une valeur nulle pour l'iridium. La figure III-2 montre l'influence de la fugacité en soufre sur le comportement de Pt et de Ir. Si l'influence de la fugacité en soufre est pratiquement constante pour l'iridium dans la gamme de mesure effectuée, en revanche, on note une très forte augmentation de la solubilité du platine pour une fugacité en soufre de l'ordre de  $10^{-2}$  at, ce qui correspond approximativement aux fugacités en équilibre avec les sulfures des métaux de base.

Un essai a mis en oeuvre une fugacité en oxygène très faible. Du fait de la présence de fer métal en équilibre avec le bain silicaté, un conteneur en platine est à proscrire. Nous avons utilisé un creuset en nitrure de bore dans lequel a été introduite une plaque de platine. La faible fugacité en oxygène a été réalisée par un courant d'argon pur en présence de molybdène jouant le rôle de "getter". La fugacité d'oxygène obtenue a été estimée à  $10^{-8}$  atm., d'après les données de la littérature, qui donnent les conditions d'équilibre du fer métal avec la fayalite. Le résultat de cette expérience est la présence dans le silicate fondu, d'une teneur en platine de 105 ppb, et, dans le fond du creuset, d'une bille d'alliage fer-platine à 80 % de platine.

## c) Discussion

La diminution de la solubilité des EGP dans les liquides silicatés, avec l'augmentation de la fugacité en oxygène en équilibre, est en contradiction avec une interprétation courante des occurrences de Ir, Ru et Os. Selon celle-ci, ces éléments, naturellement associés aux chromites, coprécipiteraient avec ces dernières. En effet, les spinelles qui retiennent une bonne part de l'oxygène du liquide initial sous forme de magnétite en solution solide, contrôlent partiellement la fugacité en oxygène. De ce fait, la précipitation des EGP pourrait être imputée à la baisse de la fugacité en oxygène dans le liquide. Les nombreuses études micrographiques (Legendre, 1982 ; Augé, 1985 et 1986, Talkington et al., 1983) révèlent la présence systématique au sein des chromites, de cristaux automorphes de PGM. Ces derniers servent certainement de germes de cristallisation ou de nucléi, pour la cristallisation des chromites ou de silicates. Ce schéma est en accord avec le modèle de Johan et Lebel (1978) qui suggère que la cristallisation de la chromite est initiée par une augmentation de la fugacité en oxygène.

$pO_2$ (atm)	Teneur en Pt (ppb)	Teneur en Ir (ppb)
$5,02 \cdot 10^{-5}$	75	<0,1
$4,22 \cdot 10^{-6}$	243	3
$4,06 \cdot 10^{-7}$	594	52
$1,70 \cdot 10^{-7}$	1125	100
$10^{-7}$	1200 (*)	200

Tableau III-1 : Solubilité de Pt et Ir, dans le silicate fondu, en fonction de la  $pO_2$ .  
 (\*) Valeur minimale enregistrée. Sur d'autres prises cette teneur a pu atteindre plusieurs milliers de ppb (voir texte pour discussion)

$fS_2$ (atm)	Teneur en Pt (ppb)	Teneur en Ir (ppb)
$1,90 \cdot 10^{-7}$	532	49
$3,59 \cdot 10^{-4}$	500	100
$9,58 \cdot 10^{-3}$	653	89
$3,50 \cdot 10^{-2}$	8000	128

Tableau III-2 : Solubilité de Pt et Ir, dans le silicate fondu, en fonction de la  $fS_2$ .

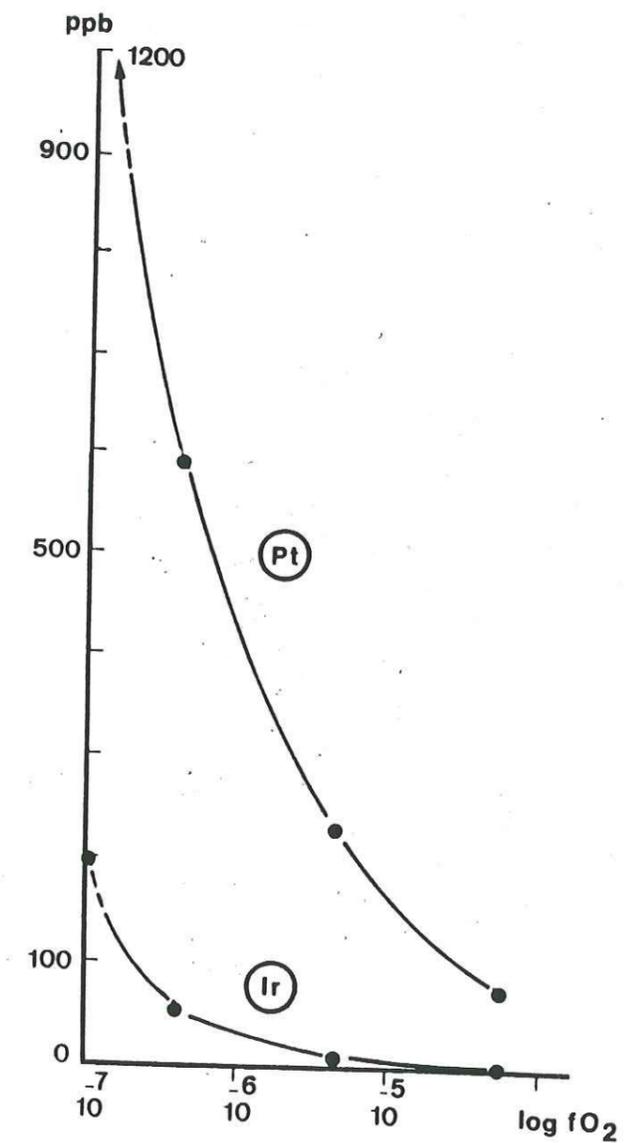


Fig. III-1 : Solubilité du platine et de l'iridium en fonction de la fugacité d'oxygène.

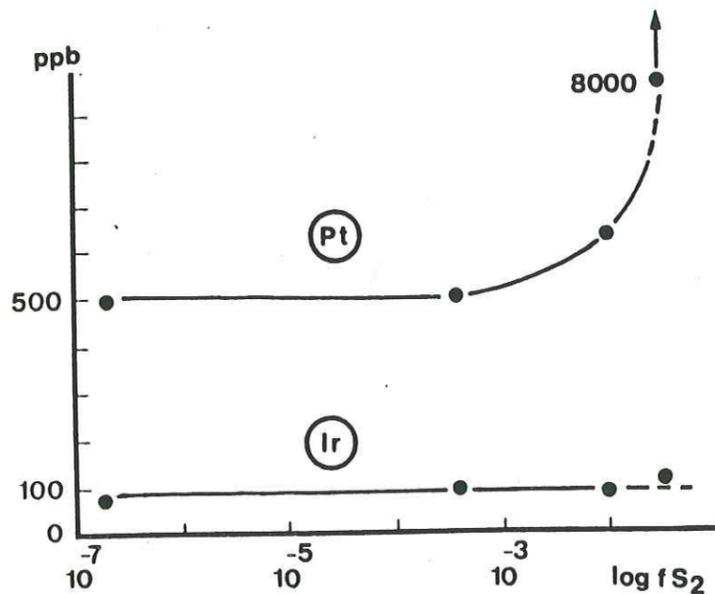


Fig. III-2 : Solubilités du platine et de l'iridium en fonction de la fugacité en soufre. La fugacité d'oxygène est maintenue à environ  $5 \cdot 10^{-7}$  at.

Les résultats présentés dans la figure III-1 sont en parfait accord avec ces observations. La précipitation des silicates (olivine, voire pyroxène), qui intervient généralement de manière précoce conduit à une augmentation de la fugacité en oxygène du liquide. Une précipitation de l'iridium peut intervenir avec ou dans les péridots dès ce stade de l'évolution du magma. Toutefois, la majeure partie du métal semble précipiter à la fin de cette séquence. Les IPGE apparaissent alors, soit à l'état métallique (exemple : osmiure d'iridium), soit à l'état de sulfure (laurite :  $\text{RuS}_2$ ), ceci selon la valeur de  $f\text{S}_2$  atteinte (Legendre, 1982). En revanche, le platine, ainsi que Pd, Rh et Au doivent échapper à ce processus de précipitation. En effet, les PEGP ne se trouvent ni avec ces alliages, ni avec  $\text{RuS}_2$ , non plus en inclusions dans la chromite. On les retrouve préférentiellement sous forme de sulfures, arséniures, tellurures, ..., alors associés aux sulfures des métaux de base (SMB) dans les horizons de nickel sulfuré, ou en position d'inter- ou post-cumulats dans les chromites des grands complexes stratifiés.

La figure III-2 permet de préciser les conditions de précipitation des PEGP. Pour une fugacité en soufre de l'ordre de  $10^{-2}$  atmosphère, correspondant approximativement aux fugacités en équilibre avec les sulfures des métaux de base, on observe une très forte augmentation de la solubilité du platine.

La précipitation des SMB (pentlandite, pyrrhotite) induit une diminution brusque de  $f\text{S}_2$  et, par conséquent, provoque la précipitation simultanée du sulfure de platine, collecté dans les SMB. Lors de ce phénomène, le rendement de l'extraction du platine est très élevé, conséquence d'un effet de dilution très important dans les sulfures.

Cette importante solubilité en platine, dans le liquide silicaté, traduit l'existence de sa forte interaction avec le soufre, comparée avec une plus faible interaction de l'iridium pour ce même élément (cf. fig. III-3 a).

C'est ce qui ressort d'ailleurs du diagramme d'Ellingham (cf. fig. III-3b), pour la température de  $1430^\circ\text{C}$ , la valeur de l'enthalpie libre de formation de  $\text{PtS}$  étant moins positive que celle relevée pour  $\text{IrS}_2$ , ainsi que sur le diagramme d'état des métaux (Ir et Pt) en présence de soufre (cf. fig. III-3b). Il faut noter que les valeurs lues sur ces diagrammes correspondent à des activités unitaires des sulfures, ce qui n'est pas le cas dans notre expérience en raison de la dilution considérable de ces composés dans le liquide silicaté.

La teneur en platine, qui atteint 8000 ppb, pourrait être attribuée à la précipitation et à la mise en

suspension d'un sulfure de platine.

Pour lever cette incertitude, nous avons effectué deux autres essais; c'est-à-dire dans la même atmosphère à  $fO_2 = 6.10^{-7}$  et  $fS_2 = 3,5.10^{-2}$  atmosphère, mais pour des durées différentes. Pour une durée de 14 heures, la quantité de platine passée en solution est de 6750 ppb, alors que pour 38 heures, elle est de 9300 ppb (pour 24 heures, valeur 8000 ppb). L'absence de relation linéaire, (cf. fig. III-4), entre la durée de l'expérience et la teneur en platine du liquide, permet de conclure à l'inexistence d'une production de sulfures. Ce résultat permet aussi de montrer que la durée de 24 heures retenue pour nos expériences est un bon compromis expérimental. En effet, elle permet d'obtenir un état proche de l'équilibre thermodynamique et évite la détérioration rapide du matériel, inhérente au domaine des hautes températures.

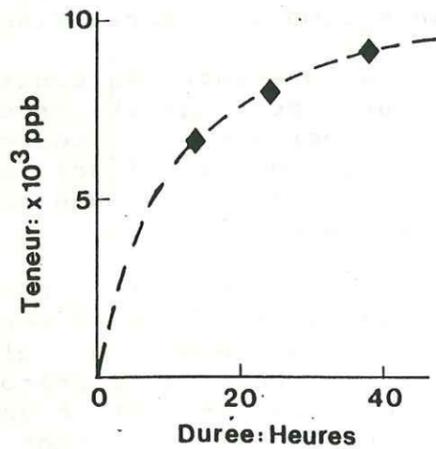


Fig. III-4 : Evolution de la teneur en Pt dans le bain silicaté, en fonction de la durée de l'expérience.

Le processus de fractionnement entre IEGP et PEGP que nous venons de décrire, pour des  $pO_2$  et  $fS_2$  supérieures à  $1,7.10^{-7}$ , explique de façon satisfaisante les observations effectuées dans les complexes stratifiés intrusifs et ophiolitiques.

Toutefois, les complexes alaskéens, sont caractérisés par l'existence d'alliages Pt-Fe, souvent associés aux grains de chromite (Tulameen, Canada et Oural, URSS).

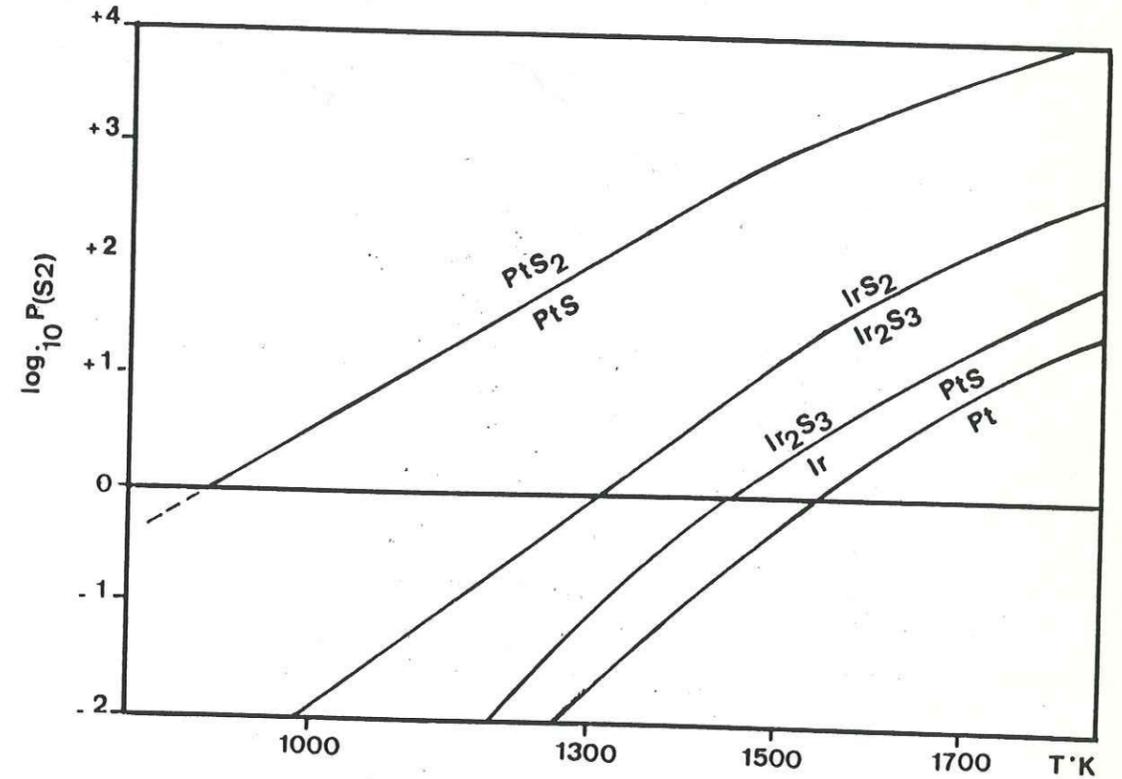


Fig. III-3a : Diagramme d'état de Pt et Ir en présence de soufre. (activité unitaire des sulfures et métaux,  $pS_2$  en atm.).

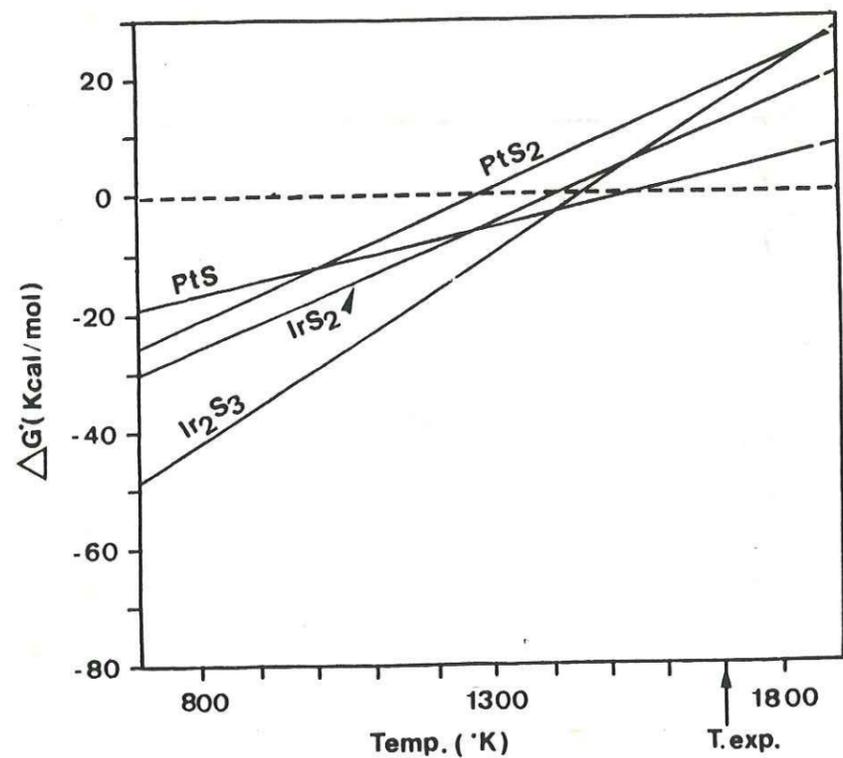


Fig. III-3b : Diagramme d'Ellingham : courbes des énergies libres de formation ( $\Delta G^\circ$ ) en fonction de la température, pour les sulfures d'Ir et Pt.

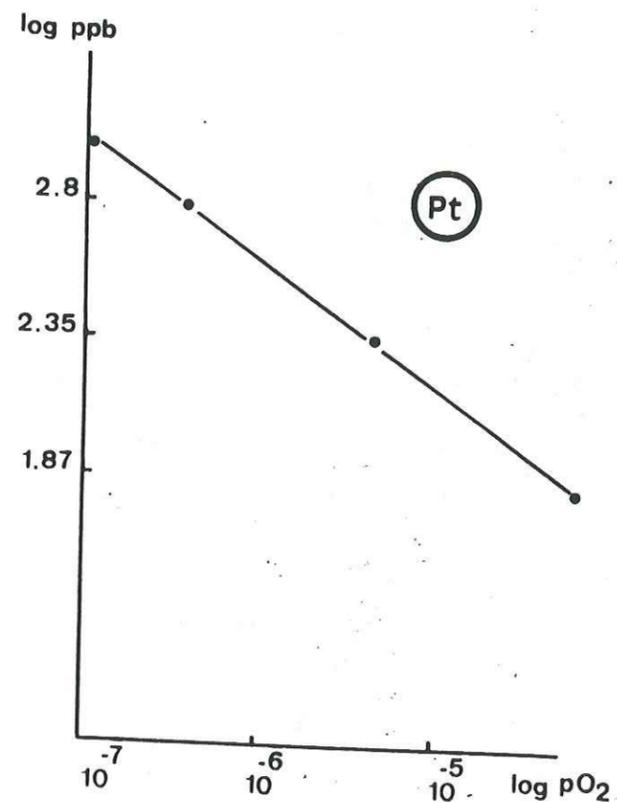


Fig. III-5 : Diagramme log-log des variations de la solubilité de Pt en fonction de la fugacité en oxygène.

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

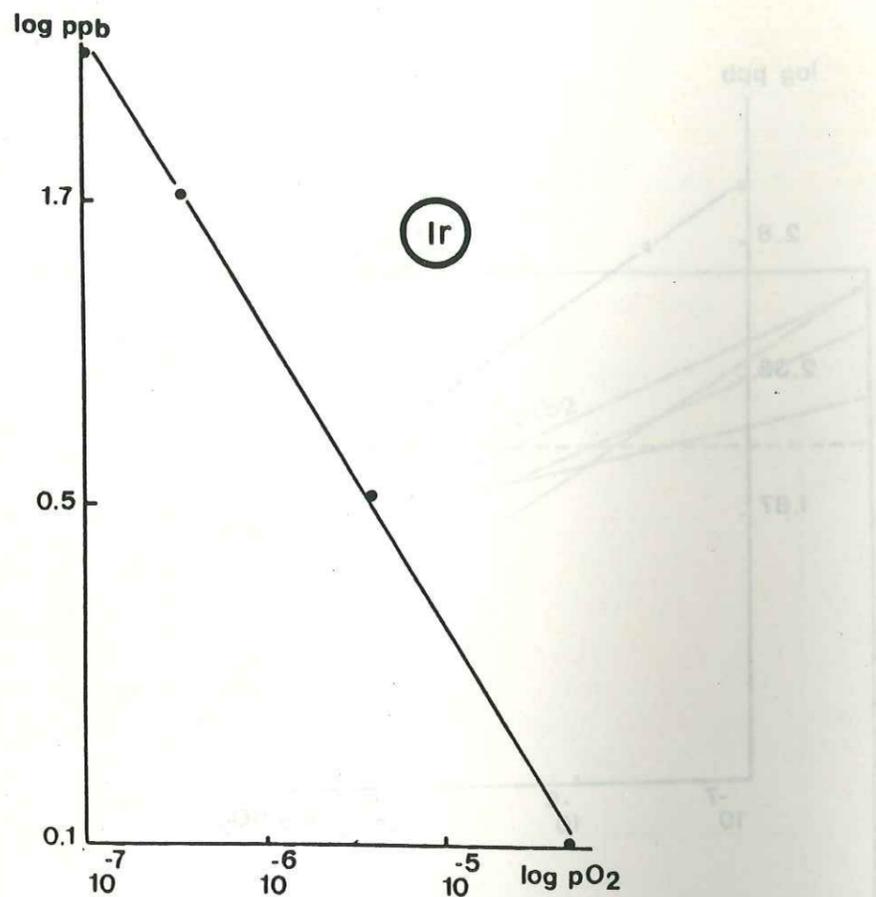


Fig. III-6 : Diagramme log-log des variations de la solubilité de Ir en fonction de la fugacité en oxygène.

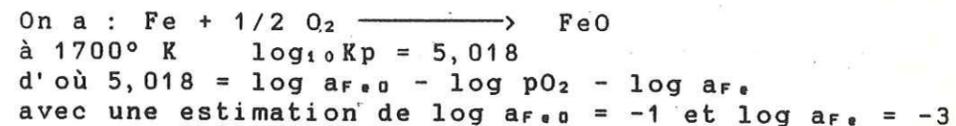
D'après les conclusions de notre étude (cf. ci-dessus) ceci signifie que la fugacité en soufre, et par extension la phase fluide associée au silicate fondu, est faible.

La répétition de dosages de Pt dans le silicate fondu à de très faibles fugacités en oxygène, a mis en évidence des teneurs très variables en platine, pouvant aller jusqu'à 20000 ppb (cf. fig. III-1 et III-5, tab. III-1).

Cet effet pépète suggère l'existence du platine, non plus à l'état dissous, mais sous une autre forme. Ce fait a été confirmé par l'observation d'une "bille" de Pt-Fe, à 80% de Pt.

En fait, le ferro-platine, à 90% Pt et 10% Fe, forme une solution solide, caractérisée par un écart à l'idéalité très important. Ainsi, l'activité du fer n'y est que d'environ 0,0006 à la température de nos essais (tiré des valeurs de Hultgreen et al., 1963).

Ceci signifie que dans ces conditions, la précipitation du fer métal en équilibre thermodynamique avec FeO pourra se produire à des fugacités en oxygène très supérieures à celles qui prévalent dans un milieu silicaté et qui sont de l'ordre de  $10^{-10}$  bar (Levin et al., 1964).

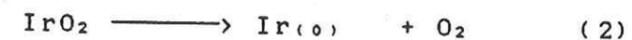


on obtient  $p_{\text{O}_2} = 10^{-6}$  bar.

Donc en l'absence d'une phase fluide, susceptible de mobiliser Pt, celui-ci pourra précipiter en formant un alliage avec le fer, à des  $f_{\text{O}_2}$  de l'ordre de  $10^{-6}$  bar, qui voient aussi précipiter les spinelles chromifères (Levin et al., 1964).

Remarque :

Un autre point intéressant est la nature des interactions des platinoïdes dissous, avec les éléments du liquide silicaté. Si l'on trace les variations de la solubilité de Pt et Ir en fonction de la fugacité en oxygène sur un diagramme log-log, on obtient deux droites (cf. fig. III-5 et III-6). Pour Pt, la pente est égale à  $\approx 0,5$  et pour Ir à  $\approx 1$ . Ceci est en accord avec les deux réactions suivantes :



Les platinoïdes seraient alors en solution sous la forme d'un complexe dans lequel ils auraient la valence zéro. Un tel complexe existe en solution aqueuse en présence de chlorure stanneux ( $\text{Pt}_0\text{Sn}_4\text{Cl}_4$ )<sup>4+</sup> (Meyer et Ayres, 1955). Nous noterons que la présence de Ni, Cr et Fe à valence nulle, a été récemment mise en évidence dans des verres silicatés (Moddeman et al., 1985).

#### d) Conclusions partielles

Ces résultats, montrant l'influence de la fugacité en soufre et en oxygène sur la solubilité des IEGP et PEGP dans un magma silicaté, sont en accord avec la distribution de ces éléments au sein de leurs roches hôtes.

En effet, l'association des IEGP avec les spinelles et des PEGP avec les sulfures de métaux de base, est une caractéristique majeure mise en évidence au sein des complexes basiques et ultrabasiques.

D'autre part, pour de faibles fugacités en oxygène ( $10^{-7}$ ) et en l'absence d'une phase fluide, la formation de ferro-platine est possible au sein du silicate fondu, et peut expliquer la présence caractéristique des alliages Pt-Fe rencontrés en association avec les complexes de type alaskéen.

## B) Pourquoi y-a-t-il une très nette différence entre spectres des EGP pour les chromitites

### Introduction

D'après les résultats qui précèdent, la différence très nette de la distribution des EGP entre chromitites podiformes et stratiformes (cf. fig. II-9), est donc à rechercher dans les conditions de mise en place de ces corps minéralisés.

#### a) Synthèse des connaissances

De nombreuses hypothèses ont été proposées pour tenter d'expliquer la distribution et les spectres différents en EGP des chromitites podiformes et stratiformes.

Avant de les examiner et de proposer un nouveau modèle basé sur les résultats expérimentaux exposés précédemment, nous rappellerons brièvement, d'une part les modèles actuellement admis pour les formations des minéralisations hôtes, et d'autre part, le mode d'expression des EGP ainsi que leur position au sein de ces minéralisations.

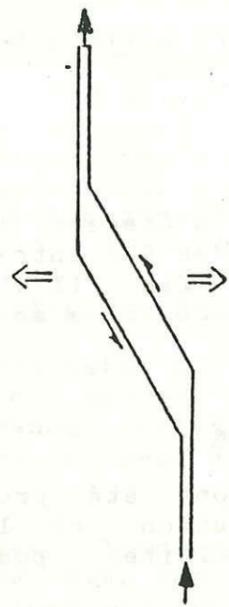
##### a-1) Formation des corps de chromitites podiformes

De nombreux modèles ont été proposés pour expliquer la formation des dépôts de chromitites podiformes. Nous avons fait une synthèse de ces dernières (Fischer, 1984).

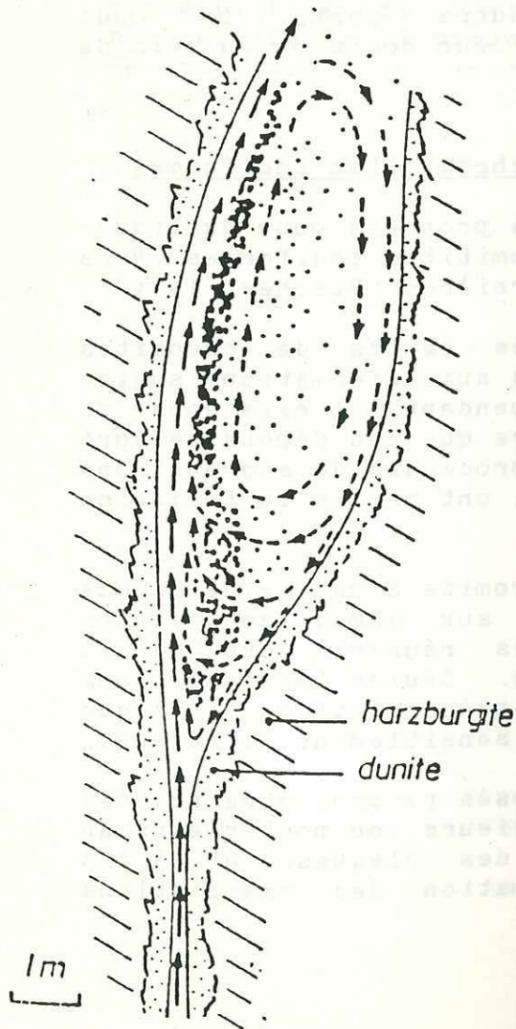
Beaucoup de caractères des dépôts de chromites podiformes peuvent être attribués aux déformations subies au cours de leur histoire. Cependant, l'existence de cumulats dans les minerais, suggère que ces dépôts se sont formés initialement selon des processus de ségrégations magmatiques, analogues à ceux qui ont permis la formation des dépôts stratiformes.

La cristallisation de la chromite à partir de magmas basaltiques, doit être soumise aux mêmes contraintes d'équilibre de phases que celles régnant lors de la création des dépôts stratiformes. Seules les conditions mécaniques régnant durant leur précipitation, ainsi que leur environnement, devaient être sensiblement différents.

Les différents modèles proposés peuvent être scindés en deux grands groupes : antérieurs ou postérieurs au développement de la tectonique des plaques, et à la conception actuelle de la formation des associations ophiolitiques.



**Fig. III-7 :** Modèle possible de création d'une cavité le long d'un dyke par ouverture d'une fente de tension, couplée avec un mouvement cisailant modéré. D'après Lago et al. (1982).



**Fig. III-8 :** Modèle schématique de formation d'un gisement de chromite podiforme le long d'un conduit, au sein des péridotites à structure de tectonite. D'après Lago et al. (1982).

Nous détaillerons ici, le modèle proposé par Lago et al. (1982). Ces auteurs suggèrent que la précipitation et l'accumulation de la chromite se sont faites dans des "cavités", qui correspondraient à des élargissements de conduits, traversant les péridotites mantelliques et amenant le magma dans la chambre magmatique sus-jacente. Cette hypothèse rend compte de la localisation originelle des gisements et suppose un mode de formation des gisements, dans des conditions dynamiques, à partir du magma circulant dans ces conduits.

Ce modèle peut être résumé de la manière suivante :

- une fente de tension verticale d'une dizaine de centimètres, se crée par fracturation hydraulique (cf. fig. III-7),

- la fracture s'élargit localement, probablement par des actions tectoniques, créant ainsi (cf. fig. III-8) une cavité de quelques mètres de largeur et d'une hauteur pouvant atteindre une centaine de mètres,

- le magma s'injecte dans la fracture et une cellule de convection se crée dans la partie élargie. La circulation convective est gouvernée par le contraste thermique entre le magma et les parois de la cavité. Cette différence pourrait être de l'ordre de 20 à 50°C,

- la chromite cristallise au sein de la cavité, à partir du magma ascendant, relativement riche en chrome. En fonction de leur taille, les particules de chromite ont des vitesses différentes ; des collisions se produisent et des agrégats de taille croissante se forment. Ils tendent à se concentrer par effet Bagnold (1954), à proximité du flux de magma ascendant au sein de la cellule convective. Un bouchon de Bingham peut se former et s'effondrer au plancher du conduit. Cela pourrait, d'après Cassard (1980), expliquer l'existence de brèches magmatiques à éléments de dunite et matrice de chromite, comme celles rencontrées en Nouvelle-Calédonie,

- en fonction de la composition chimique du magma basaltique et des paramètres physiques qui règlent la cristallisation, l'olivine participe en proportion variable au circuit convectif, permettant ainsi d'expliquer la genèse de différents types de minerais : massifs, anti-nodulaires, nodulaires et disséminés,

- au terme d'une période dont la durée a été estimée à une année, la pression du magma chute. Par réaction élastique, le conduit se referme sur le gisement et provoque l'expulsion d'une grande partie du magma.

Ce modèle est actuellement admis pour la formation des corps de chromitites podiformes.

#### a-2) Formation des niveaux minéralisés riches en EGP des complexes intrusifs stratiformes

Trois grands dépôts de ce type sont, le Merensky Reef, le niveau UG2 du Bushveld, et le JM Reef du complexe du Stillwater. Ils sont tous associés à des cycles d'unités de roches ignées. Dans ces trois cas, les EGP sont étroitement associés aux sulfures de métaux de base, localisés à des horizons spécifiques qui peuvent montrer des extensions de plusieurs centaines de kilomètres (ex. Bushveld).

Ces dépôts sont caractérisés par une plus forte activité en éléments volatils pendant leur cristallisation, que leurs roches encaissantes (Naldrett, 1986). L'existence de dépôts de EGP, à des teneurs économiques, tel que, par exemple dans certains endroits du Pseudoreef (Bushveld), est certainement le résultat de remobilisations des EGP par la phase fluide. Ces teneurs n'existent que là où le Pseudoreef est recoupé par des "potholes" contenant le Merensky Reef (Kinloch, 1982), ainsi que, d'une manière similaire par rapport à des structures de "potholes", à la base du JM Reef, en relation avec des veines recoupant le JM Reef.

Pour Naldrett (1986), malgré les évidences de la présence de phases volatiles et de mobilisations hydrothermales des EGP, le contrôle marqué, des horizons à sulfures, par la position stratigraphique de leurs roches encaissantes (500 mètres après l'apparition des plagioclases), milite en faveur de leur dépôt à partir du liquide magmatique. Les variations verticales des teneurs en EGP au sein, ou entre des unités cycliques adjacentes, vont à l'encontre de l'hypothèse de mise en place ou de l'enrichissement important en EGP des sulfures, par des fluides magmatiques ou hydrothermaux ascendants. En effet, une hypothèse dans laquelle l'enrichissement relatif en EGP de ces horizons résulterait de la précipitation des IEGP au cours de la cristallisation de la pile pétrographique sous jacente (Boudreau et McCallum, 1986) a été proposé.

Campbell et al. (1983), ont proposé que ces unités cycliques résultent de l'apport périodique de magma "frais" et que les sulfures s'individualisent en fonction du mélange magmatique obtenu. Les convections d'un magma hybride riche en sulfures, résultant de l'influx de nouveau magma, permet à ces sulfures d'être à la fois en équilibre avec une masse de magma plus importante, et aussi, de s'enrichir beaucoup plus en EGP que les minerais sulfurés magmatiques courants.

Pour McLaren et De Villers (1982), la coexistence de chromite, sulfures de métaux de base et minéraux du groupe du platine (MGP) dans le niveau UG2, est due à la baisse de la teneur en FeO du magma au cours de la

cristallisation de la chromite. Le résultat est la formation de gouttelettes de sulfures immiscibles à proximité immédiate des grains de chromite, auxquels elles vont adhérer ou avec lesquelles elles vont coexister en raison de leur forte densité.

#### a-3) Positions des MGP dans ces niveaux minéralisés

Les études des minéraux du groupe du platine, dans ces horizons minéralisés des grands complexes intrusifs montrent que :

\* les minéraux, comme la laurite et les alliages osmium-iridium sont en inclusion dans la chromite ou les silicates.

\* les minéraux, comme les arséniures, tellurures, bismuthures, sulfures, etc, de platine, palladium et rhodium sont en position intersticielle et en étroite association avec les sulfures de métaux de base.

#### a-4) Relations entre IEGP et chromite

Agiorgitis et Wolf (1978) ont mis en évidence une corrélation positive entre Os, Ir, Ru et Cr dans des chromites grecques ; ils suggèrent ainsi une substitution par solution solide entre EGP et  $Cr^{3+}$ . De même, Oshin et Crocket (1982) proposent l'hypothèse suivante : l'osmium et l'iridium ont été inclus dans la chromite par substitution solide, et les alliages trouvés dans les chromitites podiformes résultent de l'exsolution des EGP lors du refroidissement.

Différents auteurs (Talkington et al. , 1983; Stockman et Hlava, 1984; Constantinides et al. , 1980; Legendre et Johan, 1981) suggèrent que les précipitations de la laurite et de la chromite, à partir d'un magma, sont étroitement liées. De plus, Talkington et al. (1983 et 1984), Watkinson et Mainwaring (1980), ont mis en évidence des inclusions de silicates, oxydes, etc ... , en association avec des inclusions de laurite dans la chromite. Ces auteurs proposent un modèle dans lequel la précipitation de la chromite est favorisée par une augmentation de la fugacité en oxygène du magma. La cristallisation de la chromite est suffisante pour produire une augmentation locale de la fugacité en soufre qui résulte de l'extraction du  $Fe^{2+}$  du magma. Cette augmentation de la fugacité en soufre, contemporaine de la cristallisation de la chromite, produirait assez de soufre pour transformer les alliages de EGP de haute température en sulfures de EGP.

#### a-5) Conclusions partielles

En conclusion, de nombreux travaux (Constantinides et al. , 1980 ; Mac Laren et De Villiers, 1982 ; Talkington et al. , 1983 ; Stockman et Hlava, 1984 ; Talkington et Lipin, 1986) ont mis en évidence l'étroite association de la laurite ou des alliages des IPGE avec la chromite, autant dans les massifs ophiolitiques que dans les grandes intrusions stratifiées ; et il est généralement admis que la laurite a une origine magmatique et qu'elle ne se forme pas par exsolution des EGP de la chromite lors du refroidissement (Gijbels et al. , 1974).

D'autre part, il a été démontré que les PEGP sont exprimés dans les chromitites des grands complexes stratifiés, en association avec As, S, Te, Bi, Sb, ainsi qu'avec les SMB, et ceci presque exclusivement en position intersticielle.

Comme le font remarquer Talkington et Lipin (1986), si l'on peut expliquer l'association ubiquiste de la laurite avec la chromite dans tous les types de complexes basiques et ultrabasiques, pourquoi observe-t-on toujours un appauvrissement très marqué en Rh, Pt, Pd dans les chromitites ophiolitiques, voire dans les complexes stratiformes ?

#### b) Différentes hypothèses proposées pour interpréter ces deux types de spectres

Pour Page et al. (1982), les spectres différents pour les chromites podiformes et stratiformes indiquent que la distribution de EGP dans les chromites podiformes résulte d'un processus cumulatif différent de celui des complexes stratiformes (exemple : Stillwater). Ces auteurs suggèrent que si les magmas basiques, qui forment les complexes stratiformes, sont dérivés de roches ophiolitiques représentant des matériaux mantelliques, alors les spectres différents seraient compatibles entre eux et représenteraient les PEGP appauvris dans les ophiolites et concentrés dans le magma formant les complexes intrusifs. D'après ces auteurs, il serait donc probable que les spectres des chromites ophiolitiques résultent d'un processus de différenciation métamorphique, ou, dans le cas d'un processus igné, que la composition en EGP soit différente dans la source du magma à partir duquel se forment les ophiolites ou les complexes stratiformes.

Pour Economou (1986), cette différence peut refléter aussi une variation de la composition du magma formant les ophiolites, c'est-à-dire, un taux de fusion partielle variable pour le manteau supérieur, ou des processus de formation différents pour ces deux types de chromites.

#### c) Modèle proposé

Ces observations, associées aux résultats expérimentaux présentés précédemment, suggèrent que la distribution des EGP au sein des chromitites stratiformes, c'est-à-dire l'enrichissement en PEGP, est due à un télescopage de précipitation des deux groupes de EGP. Ce télescopage résulte de la différenciation du magma dans un milieu confiné ne permettant pas l'évacuation de la phase fluide (s.l.), à laquelle participe le soufre. La présence de volatiles dans le réseau des minéraux hydroxylés, ex : Cl-apatite, (Johan et Watkinson, 1985 ; Mathez et al., 1985 ; Ballhaus et Stumpfl, 1986 ; Boudreau et Mc Callum, 1986), témoigne de ce confinement et permet d'expliquer pourquoi les EGP n'ont pu être évacués lors de la formation de complexes avec cet halogène.

D'autre part, pour les ophiolites, on peut aussi corréler les spectres de EGP caractéristiques des corps de chromitites podiformes avec le modèle de formation de ces corps proposé par Lago et al. (1982). Dans ce modèle, généralement admis aujourd'hui, ces corps se forment dans de petites cavités existant le long de conduits alimentant la chambre magmatique principale sus-jacente (cf. fig. III-8). Dans ce cas, après cristallisation précoce et collecte des IEGP par la chromite et, plus ou moins par les silicates, on a un enrichissement du bain magmatique en PEGP par rapport aux IEGP (Oshin et Crockett, 1982).

La saturation en soufre n'étant pas atteinte dans ce système ouvert, il n'y a pas de précipitation des PEGP. Le liquide ainsi fractionné en EGP, va alimenter la chambre magmatique. Ce modèle s'accorde donc bien avec la distribution des EGP observée au sein des roches cumulatives formées à partir d'un tel liquide et qui montrent un enrichissement en PEGP (cf. fig. II-4).

Ce modèle confirme l'effet important des variations dans le "timing" de la saturation en soufre des magmas, sur le fractionnement des EGP, comme l'ont suggéré Barnes et al. (1985).

De plus, la distribution des EGP mise en évidence dans de rares minéralisations de sulfures magmatiques (Foote, 1985 ; Lydon et al. , 1987) dans les séries cumulatives ophiolitiques (cf. fig. II-4), montre que les minéralisations associées aux complexes ophiolitiques ne peuvent être caractérisées par des rapports  $(Pd + Pt)/(Os + Ir + Ru)$  très bas (de l'ordre de 0,10).

#### c-1) Rôle de la capacité en soufre du liquide magmatique

Si les résultats précédents ont permis d'expliquer le mécanisme de différenciation entre les deux groupes de

platinoïdes, ils ne permettent pas de prévoir la position stratigraphique d'un horizon collecteur de platine, par exemple à nickel sulfuré. On peut proposer l'hypothèse suivante pour le positionnement de cet horizon : les sulfures des métaux de base précipitent quand la capacité en soufre du liquide magmatique diminue. Ceci se produit lors des phénomènes de différenciation. On peut obtenir la valeur de la capacité en soufre en appliquant l'équation suivante :

$$Cs = \frac{(\% S) p O_2^{1/2}}{p S_2^{1/2}}$$

Cette équation permet de calculer la quantité de soufre dissous dans un liquide silicaté donné, pour une fugacité en soufre et une fugacité en oxygène données. Or, si l'on se réfère aux données de la littérature, les liquides silicatés qui possèdent les plus fortes capacités en soufre, sont ceux qui renferment des teneurs élevées en CaO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; la stabilité de CaS étant d'ailleurs invoquée pour expliquer ce phénomène.

Si, au cours de la différenciation du liquide silicaté naturel, des minéraux renfermant Ca et Al, c'est-à-dire des plagioclases, précipitent, la capacité en soufre diminuera alors, et, par conséquent, les sulfures précipiteront. C'est ce que l'on semble observer dans la nature : les horizons à nickel sulfuré accompagnent en général les gabbros et les anorthosites. Une étude systématique des capacités en soufre de différents liquides magmatiques naturels nous semblerait intéressante à cet égard.

### C) Conclusions

L'influence des fugacités en oxygène et en soufre, sur la solubilité de Ir et Pt dans un bain magmatique silicaté, permet d'expliquer de manière satisfaisante d'une part le processus de différenciation entre les PEGP et les IEGP dans les complexes ultramafiques stratifiés comportant à la fois un horizon à spinelle et un horizon à sulfure de métaux de base, et d'autre part la formation d'alliage Pt-Fe, pour de très faibles fugacités en oxygène, dans les complexes alaskéens.

De plus, ces résultats associés au modèle récent de formation des chromitites podiformes (par rapport aux chromites stratifiées) et aux observations microscopiques, permettent d'expliquer les spectres très différents pour les deux types de chromitites et confirment que l'apparition de la saturation en soufre joue un rôle très important dans le processus de différenciation des EGP. Si celle-ci apparaît tôt lors de l'évolution magmatique, les EGP seront alors très peu différenciés.

La distribution des EGP dans de rares minéralisations (cf. fig. II-4) de sulfures magmatiques (Foose, 1985, et Lydon et al., 1987) au sein des séries cumulatives des ophiolites, corrobore cette hypothèse, et montre que des minéralisations avec un rapport (Pt + Pd)/(Os + Ir + Ru) élevé, peuvent exister au sein d'une séquence ophiolitique. De même, il apparaît clairement que de nombreux types de spectres de teneurs de EGP normalisées aux chondrites, existent dans une séquence ophiolitique complète (cf. fig. II-4).

Cette saturation en soufre peut être directement liée à la capacité en soufre du liquide magmatique, c'est-à-dire à la quantité de soufre pouvant être dissoute dans ce liquide. Cette capacité est importante pour des liquides riches en CaO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; ce qui semble être confirmé par l'association des minéralisations sulfurées avec des gabbros ou des anorthosites.

Une meilleure compréhension de la formation des horizons sulfurés, devrait permettre de prévoir leur position stratigraphique au sein d'une série différenciée de roches ultramafiques. Une application est en cours au Laboratoire sur des filons stratifiés appartenant à une lignée komatiitique (Amossé et al., en cours).

## Chapitre IV

Redistribution des EGP lors de processus hydrothermaux. Un exemple : le district de Bou-Azzer (Maroc).

### Résumé

L'étude de la distribution des EGP dans des roches ou phases minérales formées lors de la serpentinitisation et la listwaenitisation de roches ultrabasiques mantelliques, a fait l'objet d'une présentation au Geoplatinum'87 Symposium, ainsi que d'un article sous presse (Fischer et al., 1987 et 1988).

Cette étude a permis de mettre en évidence :

- lors de la serpentinitisation

\* la concentration de Pt, Pd dans les magnétites, mais d'une manière moins efficace que pour l'or. Par contre, le rhodium a un comportement différent puisqu'il n'a pu être détecté dans les magnétites.

\* l'existence de fortes concentrations en Pt et Rh dans des serpentinites riches en sulfures, ainsi que la mise en évidence de la mobilité de Pd, voire même de Au.

- lors de la listwaenitisation

\* une mise en "solution" importante de Au et Pd lors de la talcification des roches ultrabasiques, et l'immobilité de Pt et Rh.

\* une faible solubilité des EGP par rapport à l'or dans les fluides hydrothermaux riches en Co, As, Bi, Te à une température < 300 °C, ayant abouti à la formation des concentrations en Au et Co.



## Redistribution des EGP au cours de processus hydrothermaux

Un exemple : le district de Bou-Azzer

### Introduction

Après avoir mis en évidence les effets majeurs sur les différences de solubilité entre IEGP et PEGP dans un magma ultrabasique, sur le fractionnement des EGP au cours de la formation des roches magmatiques qui les renferment, nous allons dans cette partie nous intéresser aux redistributions possibles de ces EGP au cours de processus postmagmatiques (hydrothermalisme, s.l.), et ceci tout particulièrement pour des roches appartenant aux complexes ophiolitiques.

Les EGP ont longtemps été considérés comme des éléments particulièrement inertes. Cependant, ces dernières années, de nombreuses études ont mis en évidence l'existence de EGP dans des environnements variés et directement liés à des phénomènes postmagmatiques (Mc Callum et al., 1976 ; Keays et al., 1981, 1982 ; Rowell et Edgar, 1986 ; Dillon-Leitch et al., 1986 ; Stumpfl, 1986).

La mobilité différentielle des EGP, au cours de processus d'altération hydrothermaux postmagmatiques, mettant en oeuvre la mise en solution, le transport et le "redépôt" de ces éléments se traduit par :

- le "remodelage" des spectres des EGP des roches primaires (cf. fig. IV-1),
- la création de nouveaux spectres associés aux minéralisations hydrothermales (cf. fig. IV-2).

Les calculs thermodynamiques et physico-chimiques de la solubilité des EGP, (Westland, 1981 ; Brookins, 1987 ; Mountain et Wood, 1987 ; Wood, 1987 ; et Mountain et Wood, 1988), sous forme de chlorures, hydroxydes, bisulfures, ..., en fonction de la température, du pH, de la  $fO_2$  et des concentrations en "ligands", permettent d'expliquer le comportement différentiel des EGP au cours de ces processus.

Nous allons, pour l'étude de la distribution des EGP dans le district de Bou-Azzer, nous référer largement aux travaux de Mountain et Wood (1988, à paraître), dont nous rappellerons les principales conclusions :

- \* la nature chimique et la thermodynamique des minéraux de Pt et Pd, et les espèces aqueuses,

suggèrent que Pt et Pd peuvent être mobilisés sous forme de complexes chlorurés, hydroxylés et bisulfurés, en fonction du pH, de la fugacité en oxygène, de la température, et de la concentration en "ligand",

\* leur mobilité sous forme de complexes chlorurés apparaît être importante seulement dans des milieux très oxydants, acides et salins pour une température de 25 à 300 °C. Mais on peut supposer que, à des températures plus élevées (>400 °C), cette mobilité devient plus importante pour un plus large éventail de conditions. Les espèces chlorurées les plus fréquentes, pour des températures situées entre 25 et 300 °C, sont  $PtCl_4^{2-}$  et  $PdCl_4^{2-}$ . Mais, on peut s'attendre à ce que les espèces neutres,  $PtCl_2^0$  et  $PdCl_2^0$  soient prédominantes à des températures plus élevées,

\* les complexes hydroxylés apparaissent comme prédominants sur les complexes chlorurés, et ceci pour des conditions de pH proches de la neutralité (pH = 7), et même pour de hautes teneurs en chlorures (5 M  $Cl^-$ ). Ces complexes hydroxylés peuvent être responsables de solubilités conséquentes en Pt et Pd, pour des pH neutres à basiques,

\* la formation de complexes sous forme de bisulfures peut être importante pour des conditions de pH similaires, pour une forte concentration en soufre, et des températures comprises entre 250 et 400 °C,

\* des complexes mixtes hydroxyloxy-bisulfures, pourraient produire des solubilités supérieures à celles des bisulfures et hydroxyloxy pris séparément,

\* dans des conditions appropriées les EGP peuvent aussi être mobiles, à de faibles températures, d'une manière significative, comme par exemple sous forme de thiosulfate, de polysulfures ou de complexes aminés. De plus, des acides organiques (humique et fulvique) pourraient intervenir, dans des environnements à faibles températures, pour le transport des EGP (Bowles, 1986),

\* d'autre part, l'existence d'As, Se et Te semble réduire considérablement la solubilité des EGP,

\* enfin, dans les conditions du magmatisme, l'osmium peut être mobile sous forme d'espèces

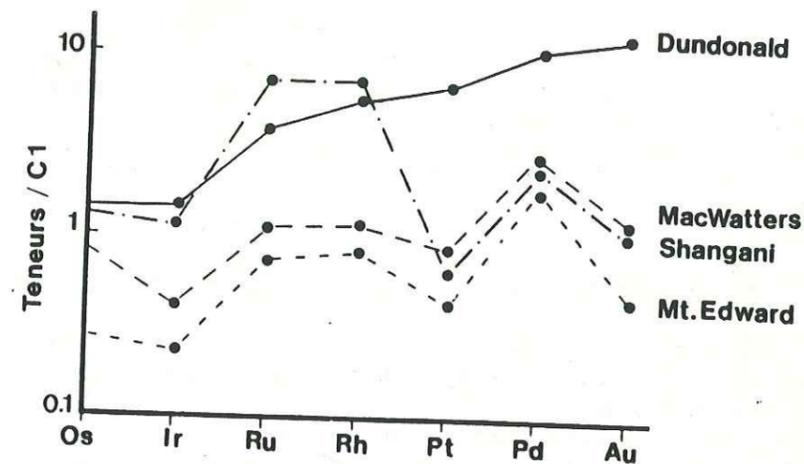


Fig. IV-1 : Spectres de EGP dans des komatiites altérées (extrait de Barnes et al., 1985).

Dundonald : faciès pumpellyite  
 Macwatters : faciès schistes verts (moyen)  
 Mt. Edward : faciès amphibolite moyen  
 Shangani : faciès amphibolite

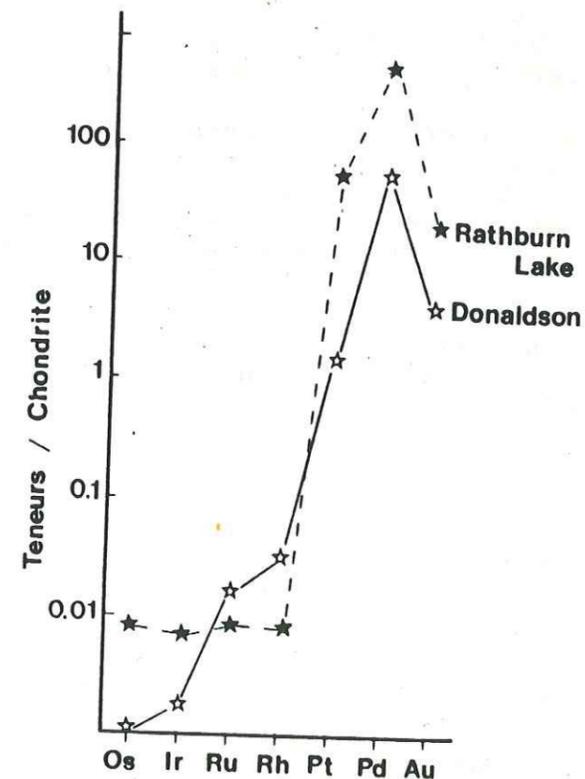


Fig. IV-2 : Spectres de EGP dans des minéralisations hydrothermales. (Rathburn Lake (Rowell et Edgar, 1986) et Donaldson West Deposit (Dillon-Leicht et al., 1986)).

volatiles oxydées, et Ru et Pd sous forme d'espèces volatiles chlorurées. Ces volatilités (Wood, 1987) sont fortement dépendantes de la température, de la fugacité en oxygène, de la fugacité en soufre, de la fugacité en HCl, etc...

**\* Pourquoi avoir choisi le district de Bou-Azzer ?**

L'ophiolite de Bou-Azzer se prête particulièrement bien à l'étude des distributions et surtout des redistributions en EGP, car elle a subi une évolution polyphasée. Cette dernière comprend deux processus majeurs d'altération : la serpentinitisation et la listwaenitisation (ou carbonatation).

Ces processus postmagmatiques se traduisent par la transformation des roches magmatiques primaires (cf. tab. IV-1). Les assemblages minéralogiques ainsi créés reflètent, d'une part des conditions réductrices ( $fO_2$  faible), de faibles températures, des fluides probablement riches en  $Cl^-$ , lors de la transformation de l'olivine en serpentine et magnétite (serpentinitisation) ; et, d'autre part, des conditions oxydantes ( $fO_2$  forte), des températures plus élevées (150 - 300 °C) et des fluides riches en Co, As, S, Cl, Na, K, ..., etc, lors de la transformation de la serpentine et de la magnétite en talc et carbonate ferrifère (listwaenitisation).

Des études précédentes, Buisson et Leblanc (1986), Leblanc et Billaud (1982), il ressort clairement que les concentrations d'or, à des teneurs économiques, associées aux sulfures et arséniures dans les listwaenites, sont étroitement liées aux phénomènes hydrothermaux (s.l.).

De plus, ces auteurs suggèrent que les roches sources de cet or, sont les péridotites mantelliques (2 à 5 ppb Au). En effet ces dernières ont généralement des teneurs en EGP du même ordre de grandeur (cf. chap. II).

La finalité de cette étude est de :

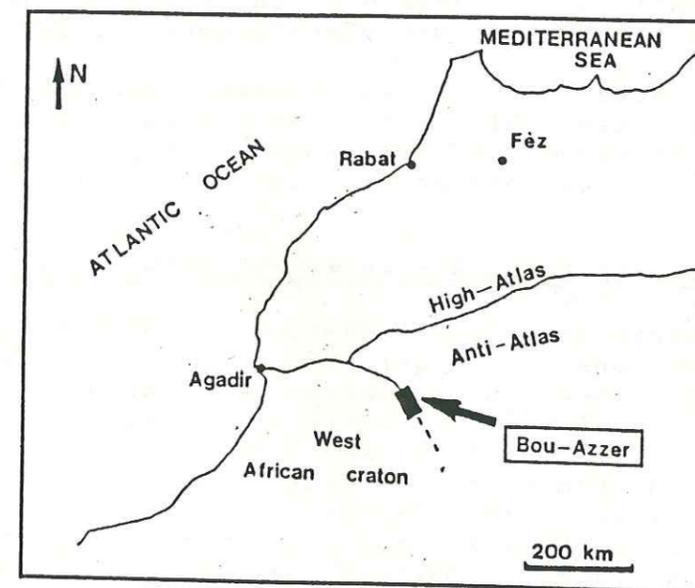
- mettre en évidence les distributions des EGP au sein des différentes phases minérales ou roches issues de ces processus.
- mettre en évidence les mobilités relatives des EGP lors de ces deux grands types d'altération postmagmatique.
- comparer la mobilité des EGP à celle de l'or.

**A) Le district de Bou-Azzer**

**a) Cadre géologique**

Le district de Bou-Azzer est situé dans la partie centrale de l'Anti-Atlas marocain (cf fig. IV-3).

Les serpentinites et roches basiques associées, ont été interprétées comme appartenant à un complexe ophiolitique, d'âge protérozoïque supérieur (788 ± 9 m.a.), datation Rb/Sr, (Clauer, 1976). Ce complexe a été obducté sur la bordure nord du craton Ouest-Africain (2000 m.a.) durant la phase tectonique majeure du Pan-Africain (Leblanc, 1981).



**Fig. IV-3 : Localisation géographique du complexe ophiolitique de Bou-Azzer.**

La séquence ophiolitique a une épaisseur de 4 à 5 kilomètres, constituée de la base au sommet par :

- 2000 mètres de péridotites serpentinisées,
- 500 mètres de gabbros rubanés,
- un stock important de diorite quartzique,
- 500 mètres de lave basique avec des pillow-lavas et un dyke "swarm" peu développé,
- 1500 mètres d'une série sédimentaire.

Les serpentinites renfermant les corps de chromitites podiformes, montrent une texture de tectonites. Leur

teneur moyenne en nickel (2650 ppm) et la composition des chromites, localement altérées en stichtite, sont comparables à celles des péridotites mantelliques de complexes ophiolitiques plus récents (Leblanc et al., 1984). De plus, leurs faibles teneurs en  $Al_2O_3$  et CaO (Bodinier et al., 1984), ainsi que quelques reliques d'orthopyroxènes suggèrent qu'elles sont dérivées de dunités et de harzburgites.

Ces péridotites mantelliques, ont été complètement serpentinisées au cours de processus multiphasés produisant l'association minérale suivante : lizardite-chrysotile-magnétite (cf. tab. IV-1). Le développement progressif de magnétites, riches en nickel (1% NiO), à différents habitus, octaédrique ou fibreux, induit la formation de minéraux serpentineux pauvres en fer.

Les contacts avec les roches encaissantes sont marqués, par des chloritites et rodingites pour les diorites quartziques et les gabbros, et par du talc, des chlorites et des carbonates pour les serpentinites.

#### b) Gisements de cobalt et listwaenites aurifères

Les minéralisations d'arséniures de cobalt, ainsi que les concentrations d'or qui leur sont associées, sont localisées dans une gangue quartzo-carbonatée, le long des bordures des massifs de serpentinites (Leblanc et Billaud, 1982). Les corps minéralisés montrent des formes différentes en fonction de leur localisation, soit sous forme de veines, de filons le long des contacts tectoniques subverticaux, soit sous forme de lentilles plates ou carapaces complexes, le long de la couverture infracambrienne subhorizontale des massifs de serpentines.

Les minéraux principaux de la gangue sont le quartz et les carbonates gris, colorés par des micro-inclusions d'hématite et de magnétite. Des grains accessoires de chromite, bordés de magnétite, sont distribués de manière aléatoire dans cette gangue, et sont semblables à ceux décrits dans les serpentines, à la fois par leur forme et leur composition chimique.

Enfin, le talc, les chlorites magnésiennes et les minéraux serpentineux deviennent de plus en plus abondants vers les bordures des serpentinites.

La minéralisation est disséminée à massive, et a subi trois phases de bréchification et recristallisation. Les arséniures de cobalt (skuttérudite) sont distribués plutôt dans les parties les plus internes des corps minéralisés, les arséniures de fer (loellingite) sont dans les zones plus externes et les arséniures de nickel (rammelsbergite) sont localisés à proximité des murs de serpentinites, ou concentrés avec la molybdénite et/ou les sulfures de

cuiivre, le long de shear-zones tardives.

#### b-1) Rappels sur les listwaenites

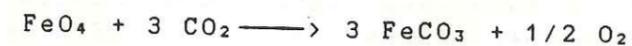
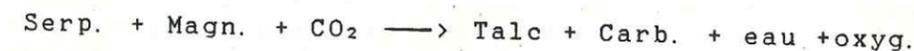
Le terme de listwaenite a été défini et élaboré par les auteurs soviétiques (Lobochnikov, 1936 ; Bok, 1956 ; Kaskhai, 1964). De fait, il a été quasi exclusivement utilisé par ces derniers.

La composition minéralogique des listwaenites est relativement simple. Les carbonates sont représentés par la magnésite qui prédomine sur la dolomite et l'ankérite. Les proportions de quartz, muscovite chromifère (fuchsite), épidote et chlorite varient fortement. Les sulfures et/ou arséniures peuvent exister dans ces roches.

Une des caractéristiques de ces roches est leur étroite association avec des zones de fractures, dans lesquelles les fluides hydrothermaux peuvent circuler facilement.

La listwaenitisation est un processus de carbonatation des roches ultramafiques lors de la serpentinitisation. Elle se caractérise par un remplacement progressif des minéraux serpentineux par des carbonates de magnésium (cf. réactions ci-dessous). La composition des roches ainsi formées est donc très variable, mais se traduit par un apport de K, Ca, Al,  $CO_2$  et  $H_2O$ , et par une perte en  $SiO_2$  par rapport aux roches primaires.

#### Réactions :



Donc, l'environnement sera basique et oxydant au cours de cette transformation, contrairement à celui créé au cours de la serpentinitisation.

#### b-2) Genèse des listwaenites aurifères

Un modèle pour la formation de concentration en or dans les listwaenites, a été proposé récemment par Buisson et Leblanc (1986). Dans ce modèle, ils proposent l'existence de circuits hydrothermaux à grande échelle, durant les étapes tardives de la mise en place et la serpentinitisation des massifs ultramafiques (cf. fig. IV-4). L'or a été lessivé des minéraux opaques de la serpentine, et transporté probablement sous forme de complexes sulfo-arséniés dans des fluides riches en  $CO_2$ -S-As-Cl-Na-K-B. On considère que ces éléments sont dérivés de l'eau de mer, et en liaison avec les étapes tardives de la serpentinitisation. Les contacts tectoniques ont joué le

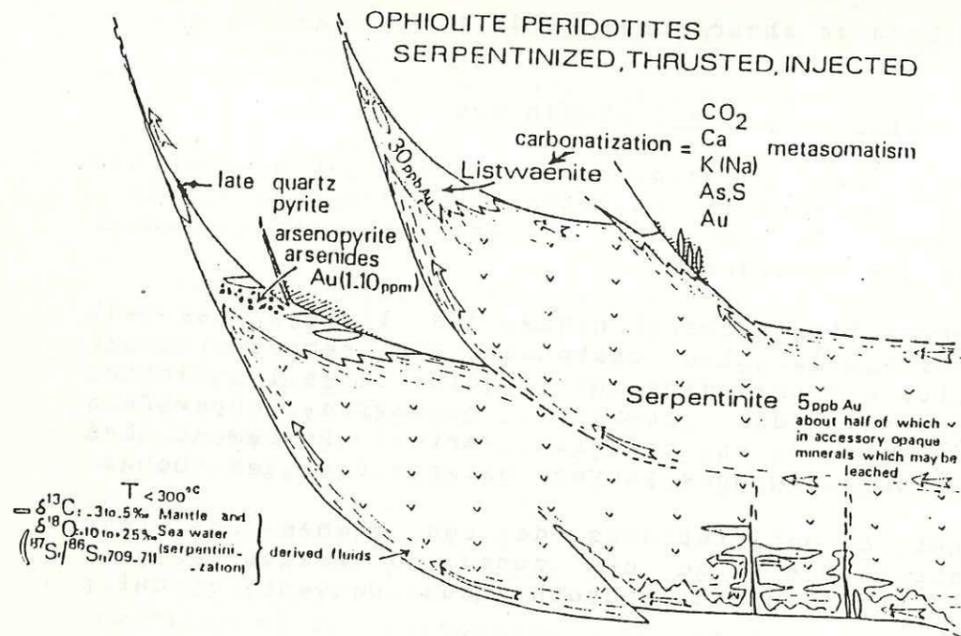


Fig. IV-4 : Modèle génétique des listwaenites aurifères (d'après Buisson et Leblanc, 1987).

rôle de drain pour ces fluides, focalisant les processus de carbonatation (listwaénitisation). Lors de l'évolution du système hydrothermal, les solutions acides, riches en or, précipitent la silice, la pyrite, les arséniures et l'or, en entrant dans l'environnement réducteur et alcalin des roches carbonatisées.

Dans ce modèle, les roches ultramafiques, qui sont des péridotites du manteau supérieur, sont considérées comme étant la principale source de l'or (5 ppb) trouvé dans les listwaenites. L'or est associé aux minéraux opaques accessoires (sulfures, chromite, magnétite) des roches ultramafiques serpentinisées.

	----- SERPENTINISATION -----	CARBONATISATION ---
Péridotites mantelliques (Paragenèse primaire)	Serpentinites	Listwaenites
Silicates : olivine + Opx	minéraux serp. + magnétite	carbonates + hématite
Sulfures interstitiels + arséniures ?	sulfures sec. + magnétite	hématite
Spinelles : chromite	chromite	chr. + fuchsite

Tab. IV-1 : Transformations de la paragenèse primaire des péridotites mantelliques au cours de la serpentinitisation et listwaénitisation.

## B) Distribution des EGP

Les résultats analytiques sont présentés dans les tableaux IV-2 et IV-3. Les teneurs globales en EGP, à l'exception de l'or, varient de 20 à 2500 ppb. Le meilleur moyen de comparer entre elles les distributions des EGP dans les différents échantillons de ce complexe ophiolitique, ainsi qu'avec les valeurs publiées dans la littérature, est d'utiliser les spectres de teneurs en EGP normalisées aux chondrites, comme le proposent Naldrett et al. (1979).

Nous rappelons ici les valeurs utilisées, c'est-à-dire celles de la chondrite C1 : Ru = 690 ppb, Rh = 200 ppb, Pt = 1020 ppb, Pd = 545 ppb et Au = 152 ppb (Naldrett et Duke, 1980). Les spectres correspondant aux échantillons sont représentés dans les fig. IV-5 à IV-11.

### a) EGP dans les chromitites

Les spectres des chromitites (fig. IV-5), montrent une pente négative de Ru à Pd-Au, pente caractéristique des chromitites podiformes (Talkington et Watkinson, 1986) (cf. chap. II). Comme nous l'avons déjà souligné, ces spectres typiques sont dus à la présence de minéraux du groupe du platine (MGP), généralement des laurites (Ru S<sub>2</sub>) riches en Os-Ir, ou des alliages Os-Ir. Le mode d'expression des alliages ou sulfures, dépend de la fugacité en soufre régnant lors de la cristallisation (Legendre, 1982).

La stichtite (ST), un carbonate hydraté de chrome, produit d'altération de la chromite, montre de très faibles teneurs en EGP. Toutefois, le spectre de la stichtite (fig. IV-5), est comparable à ceux des chromites, et, surtout, diffère de ceux des carbonates hydrothermaux (fig. IV-10).

### b) EGP dans les serpentinites

#### b1) EGP dans les magnétites

Les spectres des magnétites (fig. IV-6) sont très différents de ceux des chromites. Ils montrent un léger enrichissement de Pd-Au par rapport à Rh. Nous n'avons pu trouver de données analytiques pour des magnétites d'autres complexes ophiolitiques. Toutefois, il est à signaler que la magnétite "magmatique" est un porteur important de Pt et Au dans les complexes basiques et ultrabasiques stratiformes intrusifs (Parry, 1984). D'autre part, des EGP ont été décelés dans des concentrés magnétiques, sous forme de grains de minéraux, en inclusions dans la magnétite, et, enfin, sous forme d'atomes diffus dans le réseau de la magnétite (Rosenblum

N° Ech.	Ru	Rh	Pt	Pd	Au
K 12	139	21,5	28,5	4,5	0,5
K 43	430	65	68	55	1

Tableau IV-2 : Concentrations des EGP, en ppb, dans les chromitites.

N° Ech.	Rh	Pt	Pd	Au	Minéraux
ST	3	10	4	2,5	Stichtite
MO	<0,5	7,5	6	10	Magnétite oct.
MF	<0,5	21	76	3	Magnétite fib.
BA 42	<0,5	6	5	15	" "
MN	<0,5	3	4,4	2	Magnétite rog.
L 309	1,4	4	5	2,5	Serpentine pure
BA 37	1,3	6	3	2,9	Talc
BA 20	1	23	19	60	Amiante
T 90	49	2415	58	36300	Skuttérudite
T 4	<0,5	20	7,5	45000	" "
BA 55	<0,5	19	5,5	13700	" "
BA Ni	1,7	96	9	25000	Rammelsbergite
BA 1	<0,5	20	68	50	Loellingite
BA 47	2	20	17	18	Carbonate
BA 49	<0,5	6,5	59	8	Hematite
Sm 1	18	800	3	21	Serp. minér.
Sm 2	0,7	80	10	9	" "

Tableau IV-3 : Concentrations des EGP, en ppb, dans les principales phases minérales créées au cours des altérations post-magmatiques.

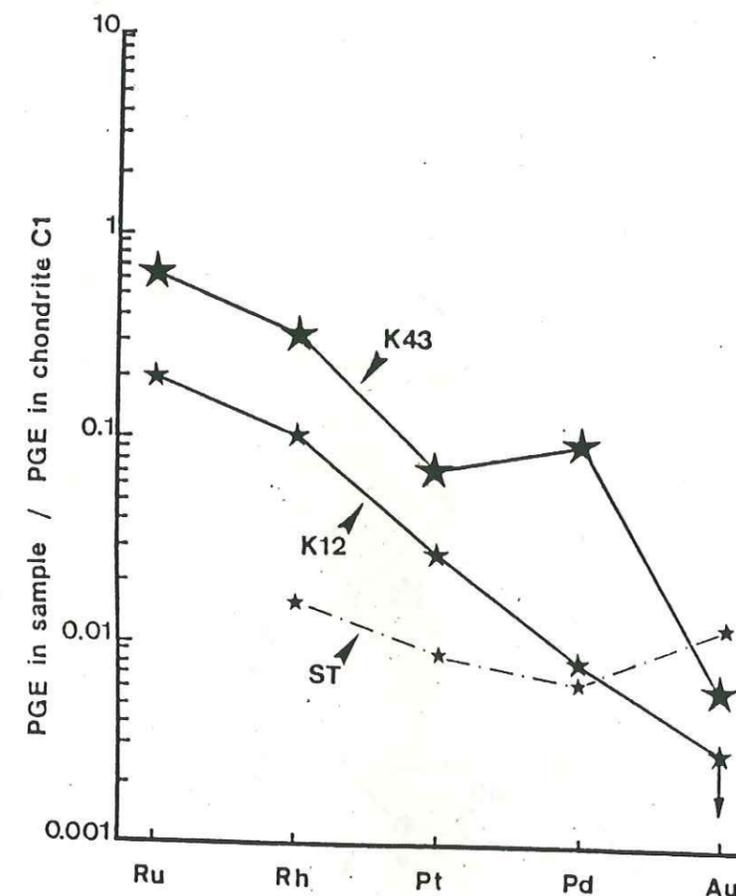


Fig. IV-5 : Spectre des teneurs en EGP, normalisées aux chondrites, des chromitites podiformes (K43 et K12) et de la stichtite (produit d'altération) (ST).

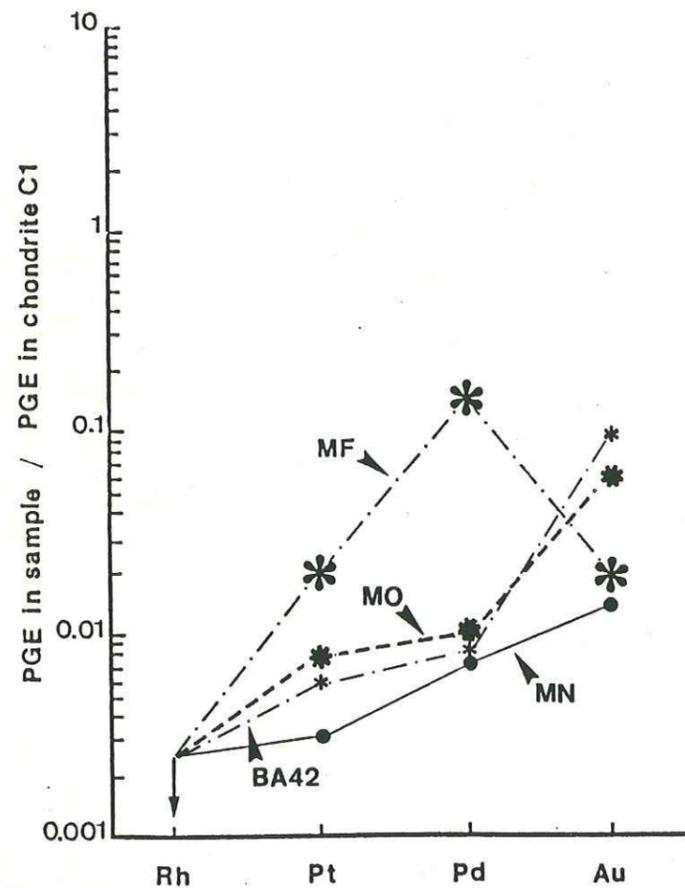


Fig. IV-6 : Spectres des teneurs en EGP, normalisées aux chondrites, des magnétites

MO = magnétite octaédrique  
 MF et BA42 = magnétites fibreuses  
 MN = nodule de magnétite

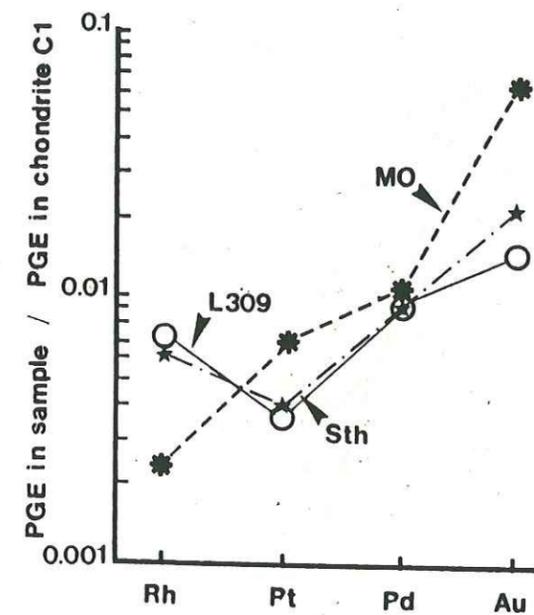


Fig. IV-7 : Spectres des teneurs en EGP, normalisées aux chondrites, pour les minéraux serpentiniteux (L309), magnétite octaédrique (MO) et la serpentine théorique (Sth : 90% L309 + 10% MO).

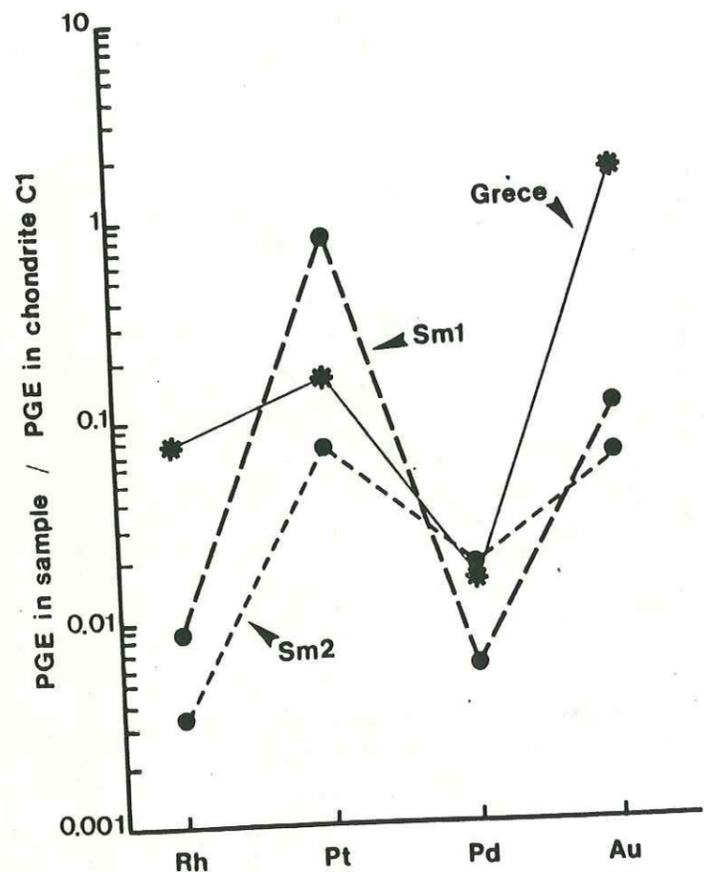


Fig. IV-8 : Spectres des teneurs en EGP, normalisées aux chondrites, pour les serpentinites minéralisées (Sm1 et Sm2) et des corps minéralisés en sulfures associés aux chromitites podiformes du complexe ophiolitique d'Othris (Grèce).

et al., 1986). De même des grains de magnétite associés aux grains de Pt-Fe en Ethiopie, ont montré des teneurs en Pt de 0,34% (poids) (Cabri et al., 1981). Ces auteurs n'ayant trouvé aucune micro-inclusion de phases riches en Pt, suggèrent que le platine se trouve dans la structure de la magnétite dont la formule proposée est la suivante  $[\text{Fe}_{0,997}^{2+} \text{Fe}_{1,994}^{3+} \text{Pt}_{0,004} \text{Ti}_{0,004} \text{O}_4^{2-}]$ .

### b2) EGP dans les minéraux serpentiniteux

L'échantillon analysé (L309) correspond à la serpentinite débarrassée des magnétites, par un tri effectué sous la loupe binoculaire. Les magnétites ainsi triées, forment l'échantillon présenté précédemment (MO).

Nous avons pu calculer les teneurs en EGP de la serpentinite théorique (Sth), avec 90% L309 + 10% MO (cf. fig. IV-7).

### b3) EGP dans les serpentinites à sulfures

Les spectres de ces serpentinites à sulfures sont très différents des précédents, et montrent un appauvrissement très marqué en Pd et Rh. Ces spectres sont semblables à ceux publiés pour des corps minéralisés en sulfures, associés aux chromitites podiformes du complexe ophiolitique d'Othris, dans le district d'Eretria, situé dans la partie centrale de la Grèce (Economou et Naldrett, 1984). Il est à noter, dans les deux cas, que les arséniures sont soit absents, soit très rares.

Les teneurs observées, reportées dans la fig. IV-8, pour deux échantillons de serpentinites à sulfures de Bou-Azzer, sont très différentes. Toutefois, les spectres sont identiques. Nous pensons que cet exemple illustre bien l'effet pépité rencontré lors des dosages des EGP, et, souligne l'importance de la comparaison non pas directement des teneurs en EGP, mais, au préalable, des spectres.

### c) EGP dans les listwaenites

#### c1) EGP dans le talc ferrifère et l'amiante

La distribution des EGP (cf. fig. IV-9), et leur quantité dans le talc ferrifère (BA37), sont en tout point semblables à celles de l'échantillon précédent de minéraux serpentiniteux purs (L309). En revanche, l'échantillon BA20, constitué de fibres d'amiante, montre des teneurs en EGP nettement supérieures à celles des échantillons décrits plus haut (BA37 et L309). Il est à signaler ici que de petites particules de roches sont piégées entre les fibres, et leur élimination n'a pu être totale. Une participation

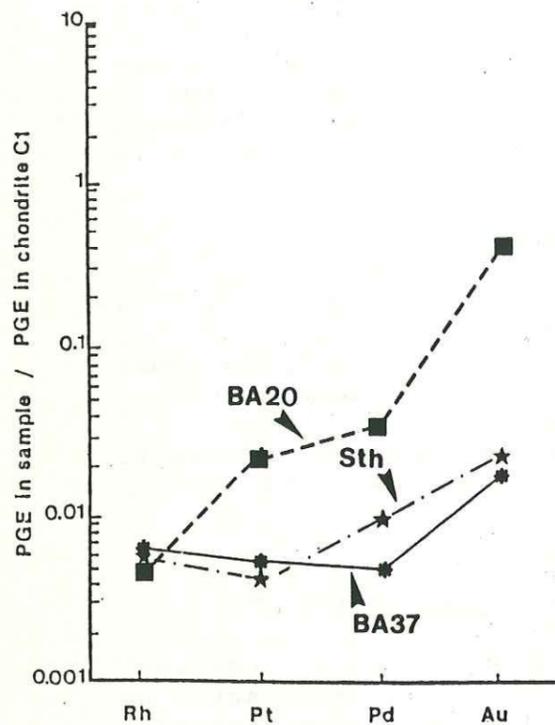
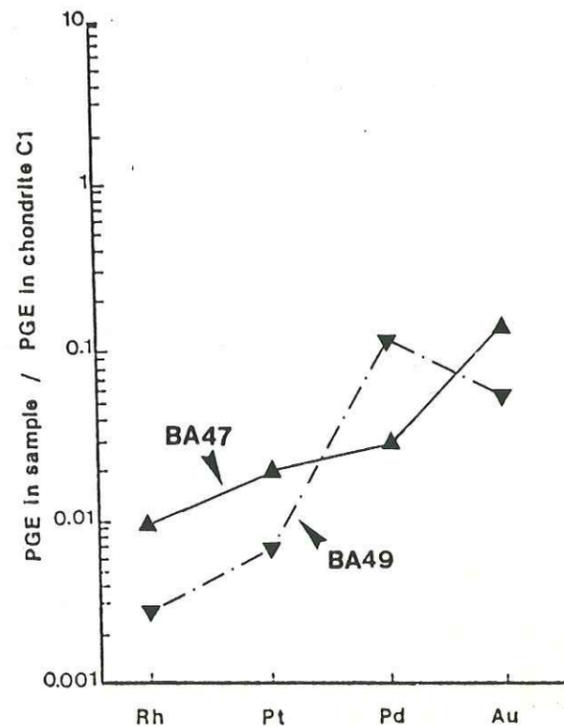


Fig. IV-9 : Spectres des teneurs en EGP, normalisées aux chondrites, pour les talcs ferrifères (BA37), les amiantes (BA20) et la serpentinite théorique (Sth).

Fig. IV-10 : Spectres des teneurs en EGP, normalisées aux chondrites, pour les carbonates hydrothermaux (BA47) et les hématites (rognon) (BA49).



de cette phase, aux teneurs enregistrées, est à prendre en considération ; et ceci d'autant plus que la teneur observée pour l'or est ici très largement supérieure à celle publiée par Buisson et Leblanc (1986). Cette différence marquée de la teneur mesurée pour l'or est la seule que nous ayons pu mettre en évidence parmi toutes celles observées sur le complexe de Bou-Azzer.

### c2) EGP dans les roches ultramafiques carbonitisées

Les carbonates hydrothermaux (BA47), montrent des spectres analogues à ceux des minéraux serpentineux (cf. fig. IV-10) ; mais, les concentrations en EGP sont plus élevées dans les carbonates hydrothermaux.

L'hématite (BA49) sous forme de rognons, présente un spectre très proche de celui de la magnétite, notamment de la variété fibreuse (BA42) (cf. fig. IV-6, spectre MF).

### c3) EGP dans les arséniures

Les principaux minéraux porteurs d'or dans les listwaenites minéralisées, à des teneurs de l'ordre de 1 à 10 ppm Au, sont les sulfures (pyrite), et les arséniures (skuttérudite), pour des teneurs de l'ordre de 10 à 100 ppm Au (Buisson et Leblanc, 1986).

Les arséniures analysés au cours de cette étude, montrent de faibles teneurs en EGP (tab. IV-3), excepté pour l'échantillon T90 (Pt = 2,4 ppm et Rh = 48 ppb). De plus, aucune corrélation ne semble discernable entre les teneurs en EGP et Au.

On peut remarquer que les spectres des arséniures de cobalt (skuttérudite) et d'un arséniure de nickel (rammelsbergite) sont identiques, et peuvent être caractérisés par un léger appauvrissement en Pd, ainsi qu'un très fort enrichissement en Au (cf. fig. IV-11). Par contre, les arséniures de fer (loellingite, BA1), montrent un spectre avec une pente ascendante et régulière depuis Rh jusqu'à Au.

La distribution des EGP, dans ces arséniures de cobalt, peut être comparée à celle décrite dans la minéralisation nickelifère contenue dans la séquence ophiolitique du district de Pevkos (Chypre). Dans cette minéralisation, les teneurs en EGP sont faibles ; les spectres sont relativement plats et montrent un fort enrichissement en or (Foose et al., 1985, cf. fig. IV-11).

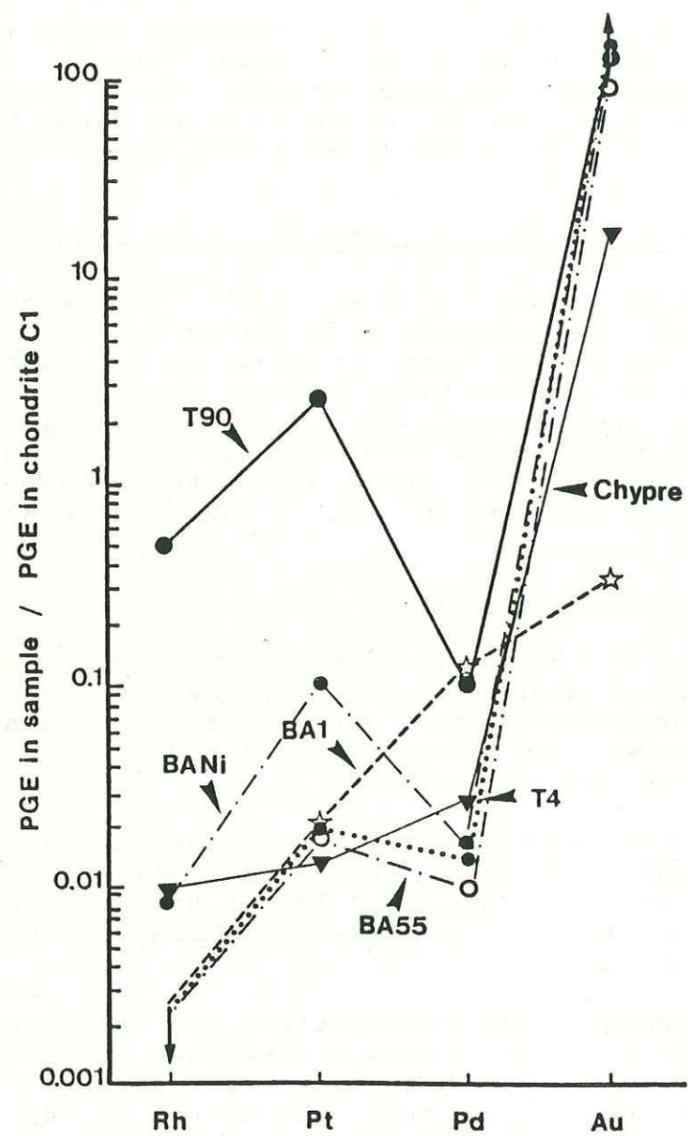


Fig. IV-11 : Spectres des teneurs en EGP, normalisées aux chondrites pour les arséniures :

BA55, T4, T90 : skuttérodite  
 BA1 : loellingite  
 BANI : rammelsbergite  
 Chypre : minéralisation nickelifère du district de Pevkos

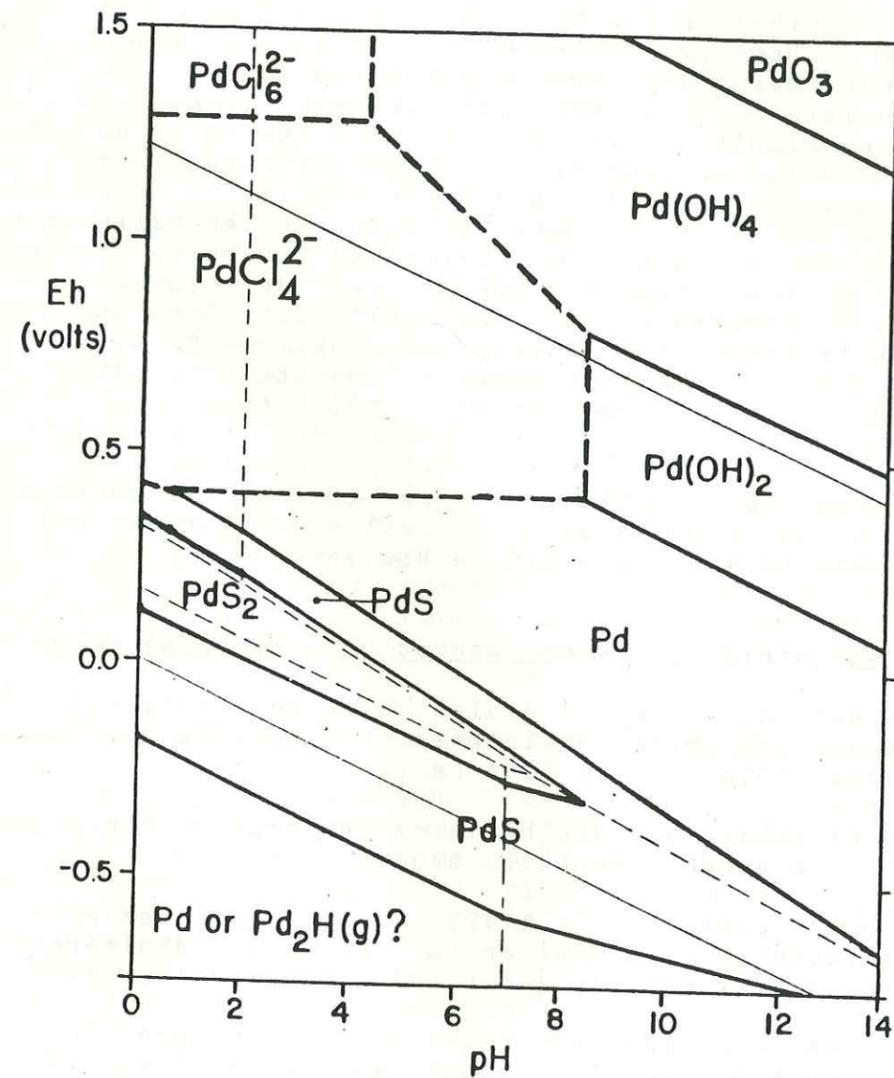


Fig. IV-12 : Diagramme Eh-pH pour le palladium à 25°C,  $\Sigma Pd = 10$  ppb,  $\Sigma S = 0,1$  m et  $\Sigma Cl^- = 1.0$  m (d'après Mountain et Wood, 1988).

### C) Interprétation et discussion

#### a) Distribution magmatique

La distribution des EGP observée dans les chromitites analysées à Bou-Azzer, est tout à fait en accord avec celles observées dans les chromitites podiformes. Nous rappelons ici, qu'il est actuellement admis que ces chromitites résultent de la cristallisation d'un magma basaltique dans de petites "cavités" situées le long de conduits qui alimentent la chambre magmatique principale (Lago et al. , 1982). La laurite ( $RuS_2$ ) et les alliages Os-Ir sont inclus dans les grains de chromite ou des silicates ; leur cristallisation est donc antérieure à celle des chromites (Augé, 1986). Elle peut être due à la baisse de la solubilité en iridium (ainsi que Os et Ru) en fonction d'une augmentation de la fugacité intrinsèque en oxygène du magma (Amossé et al. , 1987) (cf. chap. II et III).

Les spectres de EGP pour ces chromitites reflètent donc un stade magmatique ; le seul à ce jour qui ait pu être reconnu dans l'ophiolite de Bou-Azzer.

#### b) Redistributions post-magmatiques hydrothermales

Les autres phases minérales ou roches analysées dans ce complexe se sont développées au cours de phénomènes secondaires d'hydrothermalisme (s.l.) .

Les altérations hydrothermales de corps ultramafiques ont fait l'objet de nombreuses études.

D'après Eckstrand (1975), les assemblages minéralogiques sont à relier à des faciès d'altération résultant de deux réactions (cf. réactions IV-1 et IV-2).

La première réaction (IV-2), au "front" de la serpentinisation, est la transformation de l'olivine en serpentine et magnétite, ce qui crée des conditions réductrices (faible fugacité en oxygène). Ces dernières donnent naissance à des assemblages de minéraux opaques caractérisés par la présence de heazlwoodite ou d'awaruite.

La seconde réaction (IV-1), au "front" de la carbonitisation, est la transformation de la serpentine et de la magnétite en talc et carbonate ferrifère. Ceci crée des conditions oxydantes (forte fugacité en oxygène) qui se traduisent par des assemblages renfermant des minéraux comme la millérite.

Ces deux réactions induisent un changement de l'état d'oxydation du fer, provoqué par l'interaction de fluides aqueux avec des phases minérales contenant du fer.

La redistribution de l'or au cours des phénomènes de la serpentinisation et de la carbonitisation a été étudiée par Buisson et Leblanc (1987) dans le district de Bou-Azzer.

Nous pouvons donc essayer de comparer, pour les EGP et l'or, l'influence des processus de remobilisations évoqués.

#### b-1 Serpentinisation

Au cours de la serpentinisation, à faible température (<250 °C), et mettant en oeuvre de très grands volumes de fluides dérivés de l'eau de mer (Bonatti et al. , 1983), les assemblages minéralogiques primaires ont été détruits. Ils ont donné naissance à des minéraux serpentineux : lizardite, chrysotile, et aussi la magnétite (cf. tab. IV-1). Les minéraux les plus altérables, et les premiers détruits, sont les sulfures et/ou arséniures. Durant les processus magmatiques "primaires", c'est-à-dire lors de la formation du manteau, les EGP étudiés ici, soit : Pt, Pd et Rh d'une part, et Os, Ir, Ru d'autre part, ont probablement, du fait de leur grande affinité avec As et S (cf. chap. II), été concentrés dans les arséniures et sulfures de Fe-Ni ; comme cela a été proposé pour l'or (Lorand et Pinet, 1984).

#### b-1-1) Spectres des serpentinites à sulfures

Le spectre initial de roches ultrabasiques ophiolitiques (mantelliques), comme celles renfermant des sulfures, est relativement plat (cf. chap. II). Mais, il est possible que le spectre originel associé à des niveaux riches en sulfures et/ou arséniures, présentait une pente positive marquée. Un tel exemple a été décrit dans l'ophiolite d'Acoje (Philippines), pour des chromitites podiformes dont les spectres montrent une pente positive (Bacuta Jr et al. , 1987). Cet enrichissement est à relier à une addition des PEGP aux chromitites lors de processus d'altération (Abrajano et Bacuta, 1982) postmagmatiques, à partir de SMB d'origine magmatique primaire. De la même manière, l'étude des MGP dans ce même complexe ophiolitique d'Acoje (Philippines) par Orberger et al. (1987), montre l'existence de minéraux Pt-Pd-(Ni-Cu)-Te-Bi-S-As, dans des lentilles de dunites en association avec des sulfures de Cu et Ni. Pour ces auteurs, la formation de ces MGP dans les dunites, est due à des processus syn- ou post-serpentinisation. Les EGP ont probablement été soit transportés sous forme de complexes chlorurés ou bromurés, soit libérés à partir des sulfures, au cours de l'oxydation, et, reprécipités sous forme de MGP de basse température.

Un spectre très similaire à ceux que nous avons mis en évidence pour les serpentinites à sulfures de Bou-

Azzer, a été publié pour des corps de sulfures associés à des chromitites podiformes à Eretria (Tsangli, Grèce) par Economou et Naldrett (1984) (cf. fig. IV-8). Ces auteurs proposent deux interprétations différentes pour la distribution observée en EGP.

\*- le spectre des sulfures est relativement plat, identique à ceux des roches ultrabasiques ophiolitiques et aux nodules mantelliques (cf. fig. II-1). Ils suggèrent donc que quel que soit la nature du processus qui a engendré cette distribution en EGP, ce dernier l'a réalisée dans des proportions similaires à celles de leurs roches hôtes, sauf pour le Pd, dans les sulfures. La mobilité plus importante de Pd par rapport à Ir, observée dans les environnements hydrothermaux, entraîne un fractionnement des EGP au cours de ces processus. Ainsi, la faible teneur en Pd de ces sulfures, résulterait de la plus grande solubilité de cet élément dans les fluides hydrothermaux et ainsi il aurait été déposé ailleurs.

\*- en comparaison aux très faibles teneurs en Pd par rapport aux autres EGP dans les chromitites podiformes, ces auteurs proposent aussi que la source des EGP dans ces sulfures puisse être la ségrégation de la chromite. Les résultats présentés dans le chapitre III permettent de rejeter cette deuxième hypothèse en ce qui concerne l'interprétation de l'anomalie négative en Pd observée dans ces sulfures.

De plus, Economou et Naldrett (1984) attirent l'attention sur l'association des sulfures avec la magnétite, dont une partie est sans nul doute plus tardive que la chromite. Ils suspectent donc que ces sulfures ont été concentrés dans leurs roches encaissantes, par les fluides responsables de la serpentinisation. Ainsi, ces corps de sulfures associés aux magnétites auraient été créés au cours d'un même processus et donc les teneurs en EGP de ces sulfures seraient fonction de leur solubilité dans ces fluides et non pas de leur solubilité dans des bains sulfurés.

Ainsi, l'allure des spectres de EGP (Sm1 et Sm2) présentés pour les serpentines à sulfures de Bou-Azzer, est à relier à la redistribution des EGP et Au à partir d'une minéralisation en sulfures et/ ou arséniures "primaire". De plus, l'origine des spectres "dentelés", et l'anomalie négative en palladium est à rechercher dans la solubilité différentielle des EGP dans les fluides hydrothermaux.

A Bou-Azzer, les EGP, comme cela a été proposé pour l'or (Buisson et Leblanc, 1987), ont probablement été lessivés par des fluides dérivés de l'eau de mer, acides et tamponnés (Bischoff et Seyfried, 1978). Dans ces conditions, et à des températures élevées, l'eau de mer peut être un agent de lessivage très agressif pour les

métaux lourds.

Si la nature initiale des fluides d'altération, notamment pour Eh et pH, ne peut être définie précisément, elle est, par analogie avec les fluides naturels, légèrement oxydante (Barnes et O'Neil, 1976).

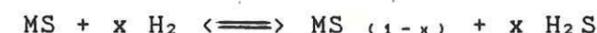
On peut aussi envisager des conditions plus oxydantes que celles prévues pour la serpentinisation, par apport continu de nouveaux fluides au cours d'une étape précoce de la serpentinisation (Lorand, 1985).

De plus, l'assemblage pentlandite (Co)-heazlwoodite-magnétite ± awaruite (?), comme il a été mis en évidence à Bou-Azzer (Leblanc, 1975 ; Besson et Picot, 1975), dans des serpentinites, indique des conditions réductrices modérées (Eckstrand, 1975).

Si ces conditions sont remplies, alors l'anomalie négative en Pd peut résulter de la formation du complexe  $PdCl_4^{2-}$ , pour des valeurs de Eh proches de 0,5 V, alors que  $PtCl_4^-$  et  $AuCl_2^-$  n'existent pas dans ces conditions (cf. fig. IV-13 et IV-14, réf. Mountain et Wood, 1988).

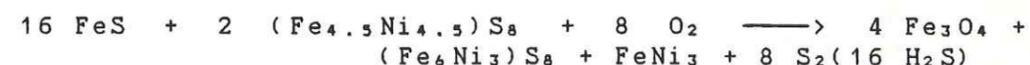
Hormis ce phénomène de redistribution des EGP au cours de ces stades précoces de la serpentinisation, qui se traduit par un spectre dentelé ; ces spectres (cf. fig. IV-8) montrent un enrichissement relatif en Pt et Rh par rapport à Pd et Au.

Nous mentionnerons, ici, quelques réactions proposées par Haynes (1987), pouvant se produire lors de la serpentinisation ; cette dernière étant responsable de la désulfuration des sulfures.

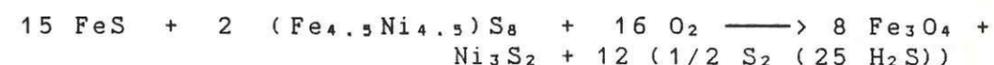


S'il existe des sulfures :

\* Avec un apport d'oxygène dans les fluides provoquant la serpentinisation, on peut avoir la réaction suivante :



\*\* Avec plus d'oxygène



S'il existe des arséniures (NiAs) :





Nous pouvons remarquer que lors des réactions précédentes, au cours de ces phénomènes, on a un apport de CO<sub>2</sub> et une libération d'H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub>. La transformation du fer ferrique de la magnétite en fer ferreux dans le carbonate, produit la destruction de la magnétite (Naldrett, 1966). Cette destruction progressive de la magnétite est observée lors de la transformation de la serpentinite en lentilles de carbonate et silice (listwaenite), dans la zone de transition, riche en talc. Un halo d'appauvrissement en Ni est associé à cette destruction de la magnétite dans la zone à talc (Buisson et Leblanc, 1987).

Afin de mieux comprendre les redistributions des EGP, au cours de ce phénomène de listwaenitisation, nous allons nous référer au modèle génétique de formation des corps minéralisés en Co et riches en Au, proposé par Leblanc et Billaud (1982), ainsi que par Buisson et Leblanc (1986).

Ces auteurs suggèrent qu'après la concentration de l'or et du cobalt dans les magnétites lors de la serpentinitisation, l'or aurait été libéré à la faveur de la destruction hydrothermale des serpentinites. Cette libération de l'or pouvant résulter de conditions à hautes pressions de CO<sub>2</sub>, qui favorisent sa solubilité, ainsi que son transport sous forme d'espèces carboxylées, sulfurées ou arséniées (Fyfe et Kerrick, 1984). Cette libération de l'or se traduit, dans le district étudié, par une teneur en or deux fois plus faible dans les roches à talc que dans les serpentinites (Buisson et Leblanc, 1987).

Les assemblages talc-carbonate résultent de l'altération de grands volumes de roches le long des bordures des massifs de serpentines, et aussi dans les failles ou shear-zones associées, ces dernières favorisant la circulation des fluides (cf. fig. IV-4).

La corrélation positive observée pour Au, As, Sb, Bi et Ag, indique que ces éléments ont été concentrés et introduits simultanément. Les observations faites par Picot et Marcoux (1987) dans le domaine hercynien français suggèrent à ces auteurs que ce sont les mêmes fluides qui provoquent le processus de listwaenitisation et la genèse des filons aurifères et auro-antimonifères.

L'or précipite, avec les sulfures, arséniures et le quartz, à partir de ces solutions hydrothermales acides, en pénétrant dans l'environnement réducteur (Lewis, 1982) et légèrement alcalin correspondant à ces roches carbonatées.

Si on applique un tel mode de raisonnement aux EGP, il est intéressant de constater que Pt et Rh sont plutôt concentrés dans les roches à talc par rapport aux serpentines du départ, alors que Pd, tout comme l'or, y sont appauvris.

Cependant, le comportement de Pd est différent de celui de l'or. Le palladium semble être concentré préférentiellement dans l'hématite (cf. fig. IV-10), formée à partir du fer en excès résultant de la destruction des magnétites (et serpentines). En effet, la mobilité de Pd sous forme de complexes sulfurés et arséniés, semble moindre que pour l'or (Mountain et Wood, 1988) (cf. fig. IV-15 a-b-c).

Dans ce modèle métallogénique, vu les concentrations en EGP mises en évidence dans les magnétites et serpentines, de valeurs égales ou supérieures à celles de l'or, on pourrait s'attendre à l'existence de concentrations intéressantes pour les EGP dans les arséniures de cobalt. Mais, les résultats analytiques obtenus, montrent que les teneurs en EGP dans les arséniures (Co-Fe-Ni) sont faibles, à l'exception de l'échantillon T90 (Pt > 2 ppm).

Il apparaît donc clairement que, dans ce type d'altération hydrothermale, les EGP sont moins mobiles que l'or.

De plus, l'allure des spectres en EGP des arséniures (cf. fig. IV-11) est très différente de celle des magnétites et serpentinites (cf. fig. IV-7), et suggère que les EGP ont des comportements différents au cours de ce phénomène de listwaenitisation.

Ces différences sont à rechercher dans le comportement de ces éléments lors des deux étapes majeures de ce processus :

-a) pendant la destruction hydrothermale des serpentinites,

-b) au cours du transport, et du "redépôt" de ces éléments dans les fluides hydrothermaux.

#### b-2-1) Destruction hydrothermale des serpentinites (talcification)

Si, comme pour l'or (Buisson et Leblanc, 1987), on compare les teneurs en Rh, Pt et Pd dans le talc par rapport à la serpentinite "théorique" (Sth), on remarque que Rh et Pt ont des teneurs très semblables dans les deux roches, alors que le Pd comme l'or y est appauvri.

La libération du Rh et Pt, au cours de la destruction hydrothermale de la serpentinite semble donc quasi inexistante comparativement à l'or, et peut expliquer en partie les faibles teneurs en ces éléments dans les arséniures de Co-Ni-Fe.

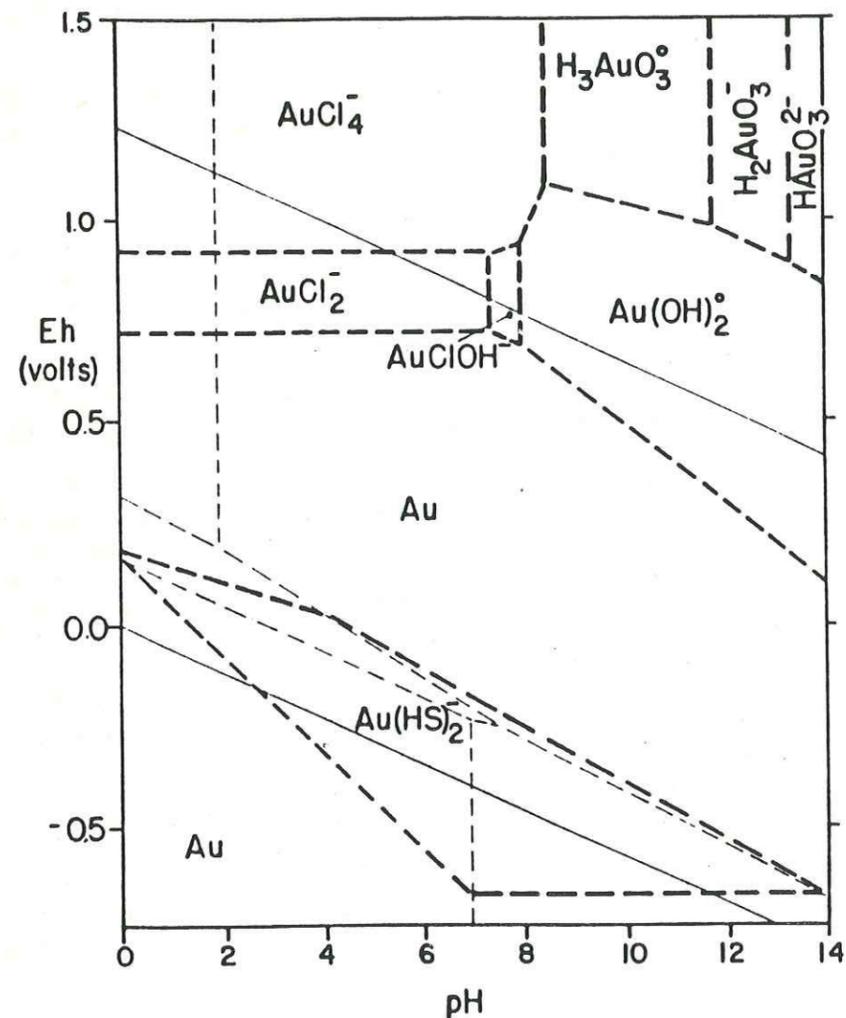


Fig. IV-13 : Diagramme Eh-pH pour l'or à 25°C,  $\Sigma Au = 10 \text{ ppb}$ ,  $\Sigma S = 0,1 \text{ m}$  et  $\Sigma Cl^- = 1,0 \text{ m}$  (d'après Mountain et Wood, 1988).

Par contre, Pd "libéré" des serpentinites n'est pas concentré avec l'or dans les arséniures (cf. fig. IV-11, anomalies négatives en Pd).

La forte concentration du palladium rencontrée dans les nodules d'hématite (cf. fig. IV-10), formée à partir du fer en excès résultant de la destruction des magnétites, peut témoigner d'un comportement spécifique de cet élément. On peut penser que le palladium, au cours de cette listwaenitisation, milieu basique et oxydant, n'est pas mobile sous forme du complexe  $Pd(OH)_4$ , et ainsi précipité en même temps que l'hématite (cf. fig. IV-12). En revanche, on notera que le composé correspondant pour Pt et Rh n'existe pas.

Il serait souhaitable de s'intéresser plus finement au comportement du Pd au cours de ce type d'altération hydrothermale. En effet, l'enrichissement en Pd dans la magnétite fibreuse (MF), que nous avons relié à un enrichissement global des métaux (ex. Co) dans ce type de magnétite tardive est à revoir (Fischer et al., 1987), car ce comportement ne semble pas général (cf. analyse BA42). De plus, Leblanc (1975) signale l'existence de filonnets où la magnétite fibreuse est associée à des carbonates. Le spectre de MF, serait-il une confirmation du comportement du palladium mis en évidence précédemment ?

#### b-2-2) Transport et "redépôt" des EGP

La plus faible mobilité de Rh, Pt et Pd, par rapport à l'or, mise en évidence, est aussi tout à fait en accord avec les calculs thermodynamiques effectués par Mountain et Wood (1987, 1988) concernant la solubilité des EGP dans les fluides hydrothermaux.

D'après ces calculs, les solubilités de Pt et Au, à une température de 300 °C, semblent être du même ordre de grandeur. Mais, la solubilité de Pt chute plus rapidement pour une augmentation de pH ou une diminution de la fugacité en oxygène (cf. fig. IV-14).

De plus, comme dans le cas qui nous intéresse, ils montrent que l'existence de As, Sb, Se, Te, et Bi dissous, même en petites quantités par rapport au soufre, dans ces fluides, limite la mobilité des EGP par rapport à l'or (cf. fig. IV-15 a, b, c).

En effet, le fait que le platine, par exemple, forme facilement des arséniures ( $PtAs_2$  : sperrylite), très stables, et pas l'or, explique pourquoi seules de très faibles quantités de platine peuvent être transportées par des fluides riches en As, alors que ce n'est pas le cas pour l'or (Lydon, 1987).

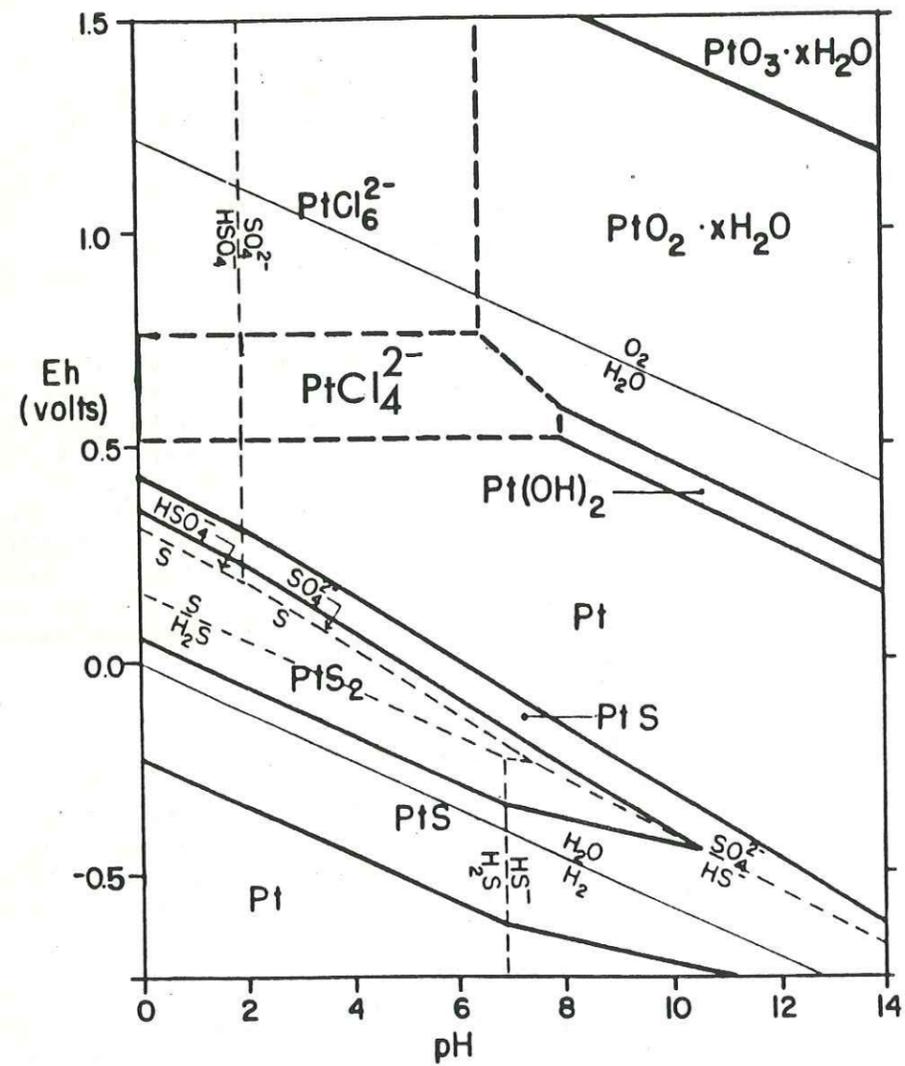


Fig. IV-14 : Diagramme Eh-pH pour le platine à 25°C,  $\Sigma\text{Pt} = 10 \text{ ppb}$ ,  $\Sigma\text{S} = 0,1 \text{ m}$  et  $\Sigma\text{Cl}^- = 1,0 \text{ m}$  (d'après Mountain et Wood, 1988).

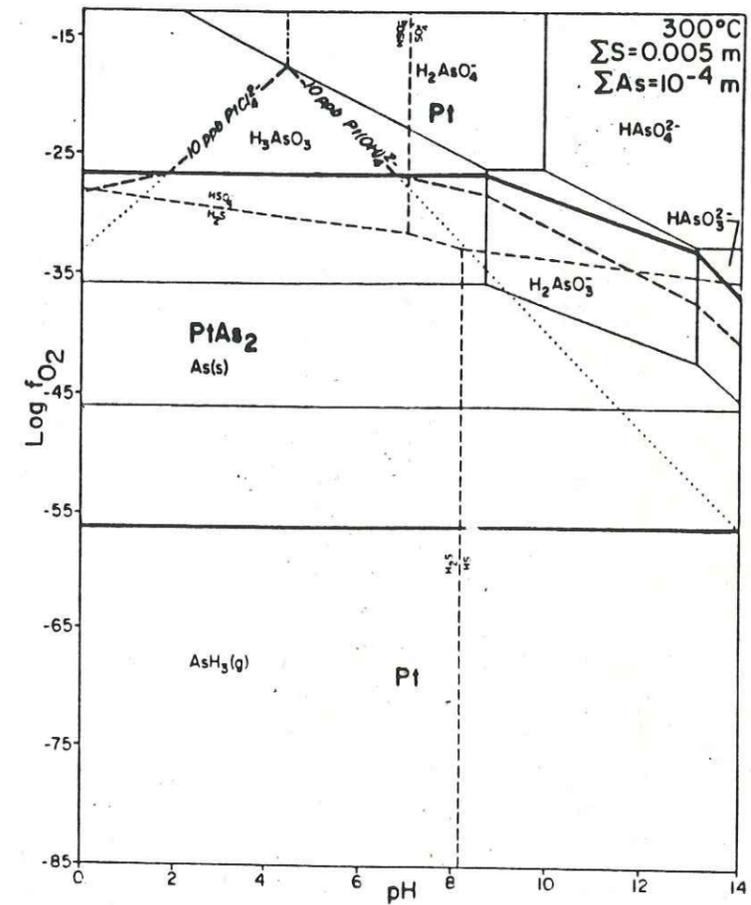


Fig. IV-15a : Diagramme  $\log f\text{O}_2$  en fonction du pH, illustrant les relations de phases et la solubilité de la sperrylite ainsi que la détermination de l'arsenic dissous à 300°C.

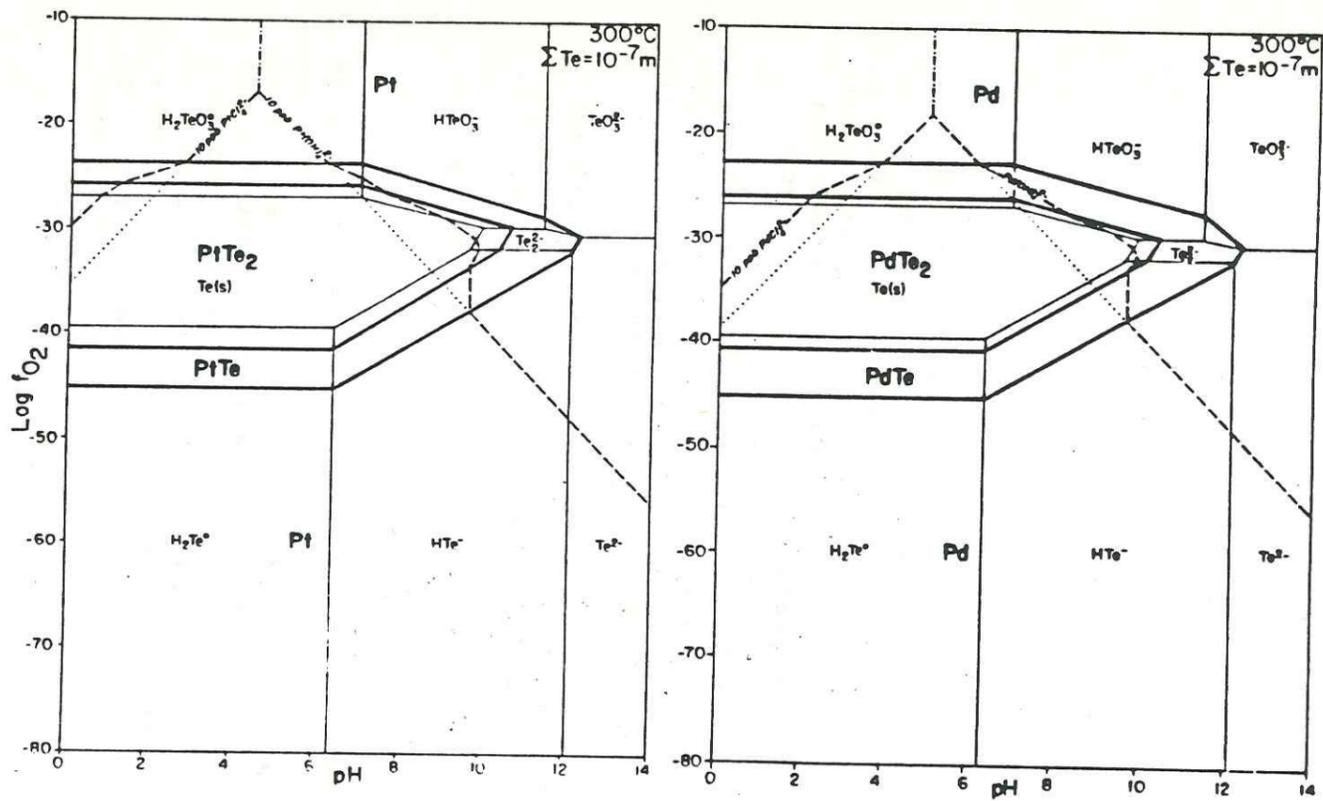


Fig. IV-15c : Diagramme log  $f_{O_2}$  en fonction du pH, montrant la solubilité et les relations de phases des tellurures de Pt et Pd, ainsi que la détermination du tellure dissous pour  $\Sigma Te = 10^{-7}$  m.

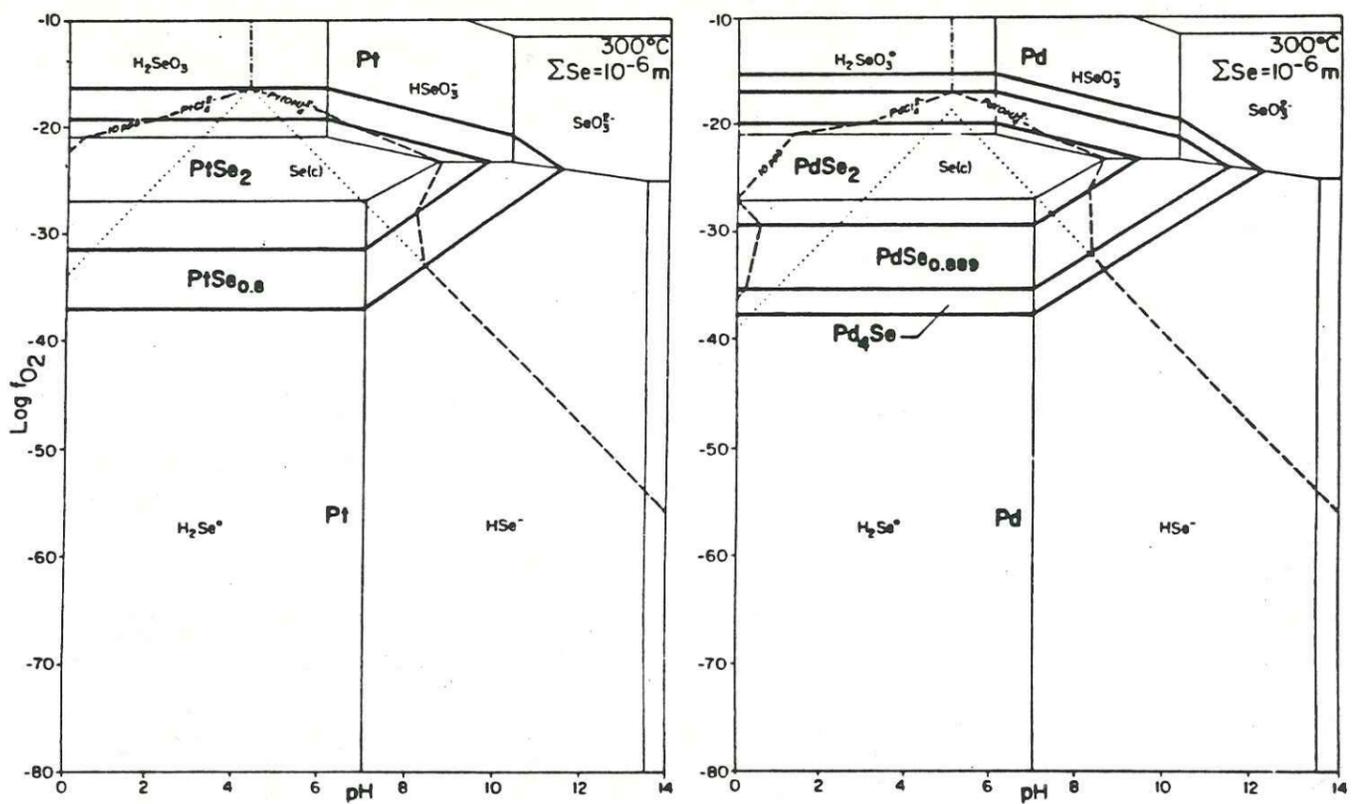


Fig. IV-15b : Diagramme log  $f_{O_2}$  en fonction du pH, montrant la solubilité et les relations de phases des sélénures de Pt et Pd, ainsi que la détermination du sélénium dissous pour  $\Sigma Se = 10^{-6}$  m.

A ce jour, aucun minéral du groupe du platine, n'a été rencontré dans le district de Bou-Azzer. Mais, les spectres typiques observés pour les arséniures de cobalt et nickel, ainsi que le rapport Pt/Rh quasi constant dans les arséniures, pour une gamme étendue des teneurs en Pt (20 à 2500 ppb), arguent en faveur du dépôt de ces EGP sous forme de minéraux propres du groupe du platine.

Donc, il est probable que les EGP sont exprimés sous forme de minéraux propres comme la sperrylite ( $PtAs_2$ ), décrite par Hudson et Donaldson (1984), à Kambalda (Australie). Dans ce gisement, la sperrylite a été interprétée comme produite par une activité hydrothermale à basse température (300 °C). Les conditions de son dépôt correspondent aux températures modérées (150 à 300 °C) déterminées par Buisson et Leblanc (1986) ainsi que par Guilhaumou et al. (1986), pour les assemblages minéralogiques et les inclusions fluides des listwaenites de Bou-Azzer.

#### D) Conclusions

Les chromites, serpentinites et magnétites analysées, montrent des spectres en EGP normalisés aux chondrites, différents.

La chromite, minéral magmatique primaire, et non altérée, présente des spectres à pente négative, caractéristiques de la distribution des EGP dans les chromitites podiformes ophiolitiques.

Lors de la serpentinitisation, le platine et le palladium, tout comme l'or, ont été concentrés dans les magnétites, mais d'une manière moins efficace. Par contre, le rhodium présente un comportement différent car il n'a jamais pu être détecté dans la magnétite, même à des teneurs traces très faibles.

Il est probable que les spectres des EGP au sein des serpentinites, reflètent correctement la distribution de ces éléments dans les roches initiales.

L'étude des serpentinites, localement riches en sulfures, permet de mettre en évidence la mobilité et "l'évacuation" du palladium dans les conditions généralement admises lors de la serpentinitisation.

Les observations précédentes, associées à l'étude de la redistribution des EGP et de l'or lors des phénomènes de serpentinitisation plus tardifs (hydrothermalisme + listwaenitisation), montrent que les concentrations en éléments dans les minéralisations cobaltifères ne sont pas liées à une évolution magmatique.

De plus, il apparaît clairement que les conditions qui régnaient lors de ces phénomènes d'altération, c'est-à-dire une température modérée (<300 °C) et des fluides hydrothermaux contenant As, Bi, Te, Se, ..., limitent très fortement la solubilité du platine, du palladium et, du rhodium par rapport à celle de l'or.

Cette étude confirme la nature ultramafique des roches sources des minéralisations cobaltifères et aurifères.

## Chapitre V

### Platine dans le Sud-Est de la France.

#### Résumé

L'examen des minéraux lourds recueillis lors de l'orpaillage effectué par C. Urtin dans deux sablières, a révélé l'existence de minéraux du groupe du platine (MGP).

Nous ferons, dans ce chapitre, une description détaillée du MGP prédominant, l'isoferroplatine  $Pt_3Fe$  (Fischer et al., 1988). La paragenèse mise en évidence à ce jour est constituée de :

- isoferroplatine ( $Pt_3Fe$ )
- alliages d'osmium et d'iridium
- alliages d'osmium et de ruthénium
- osmium pur et iridium pur avec des exolutions d'isoferroplatine
- bornite, cuprorhodsite, tellures de palladium et phases silicatées
- or pur et alliage or-cuivré ( $Au_2Cu$ ).

Les caractéristiques morphoscopiques de ces grains, sont un fort aplatissement et des stries. Ils suggèrent un long transport. L'origine de ces paillettes est discutée. Des origines industrielles ou météoriques peuvent être écartées. Les études préliminaires permettent de définir le haut bassin versant de la Durance comme la zone à forte potentialité d'être le siège des roches sources de ces paillettes.

En effet, de nombreux complexes de roches basiques et/ou ultrabasiques, métamorphiques ou non, y affleurent. La paragenèse de MGP mise en évidence suggère une source de type "complexes alaskéens". Ces derniers n'ayant pas été reconnus à ce jour, nous sommes amenés à envisager comme source probable les ophiolites de la zone piémontaise.

Introduction

L'existence de platine a été signalée dans les alluvions de cours d'eau dans diverses localités françaises (Cèze, Rhin, plage du Pénestin) par A. Lacroix (1896), mais, d'après lui, cette existence pouvait être sujette à caution. De plus, le platine a aussi été localisé par E. Gueymard dans le Sud-Est de la France (entre 1845 et 1855), mais, la réalité de son existence semble là aussi problématique (Poulain, 1973).

Cependant, la présence de laurite ( $\text{RuS}_2$ ), a été mise en évidence par Legendre (1982) dans les chromitites de Chamrousse (Massifs Cristallins Externes, Belledonne). De plus, les analyses de EGP que nous avons réalisées dans ces chromitites (Fischer et al., 1985), confirment ces observations métallographiques, et, de plus, montrent que le platine existe à des concentrations très faibles (5 à 7 ppb).

Les minéraux du groupe du platine, mis en évidence dans les fractions de minéraux lourds récoltés dans les alluvions de la Basse Durance, sont donc les premiers MGP alluviaux décrits en France. L'existence de MGP dans cette rivière n'est pas surprenante, compte tenu des nombreux massifs de roches basiques et/ou ultrabasiques existant dans son bassin versant. En revanche, la composition minéralogique en MGP de ces placers, Pt<sub>3</sub>Fe dominant, nous amène à discuter des relations entre composition en MGP des placers d'une part avec la distance à leur roche source (concept de maturité ; Cousins, 1973) et, d'autre part, avec la répartition originelle des EGP au sein des roches magmatiques (Cabri et Harris, 1975).

A) Placers à MGP dans les alluvions de la Basse-Durance

a) Localisation géographique

Des fractions de minéraux lourds des alluvions de la Basse-Durance, ont été récoltées lors de l'orpaillage effectué dans deux sablières, l'une située au Pont de Rognonas, en amont d'Avignon ; et l'autre entre Peyrolles et le Pont de Mirabeau, au sud de Vinon, dans le département des Bouches-du-Rhône (cf. fig. V-1). Ces sablières sont exploitées jusqu'à une profondeur d'une vingtaine de mètres. Les fractions de minéraux lourds récoltées contiennent, outre l'or, des paillettes d'alliage Pt-Fe, en association avec de nombreux minéraux lourds (hématite, grenat, ...), ainsi que de rares paillettes d'alliage Ni-Fe (awaruite ?).

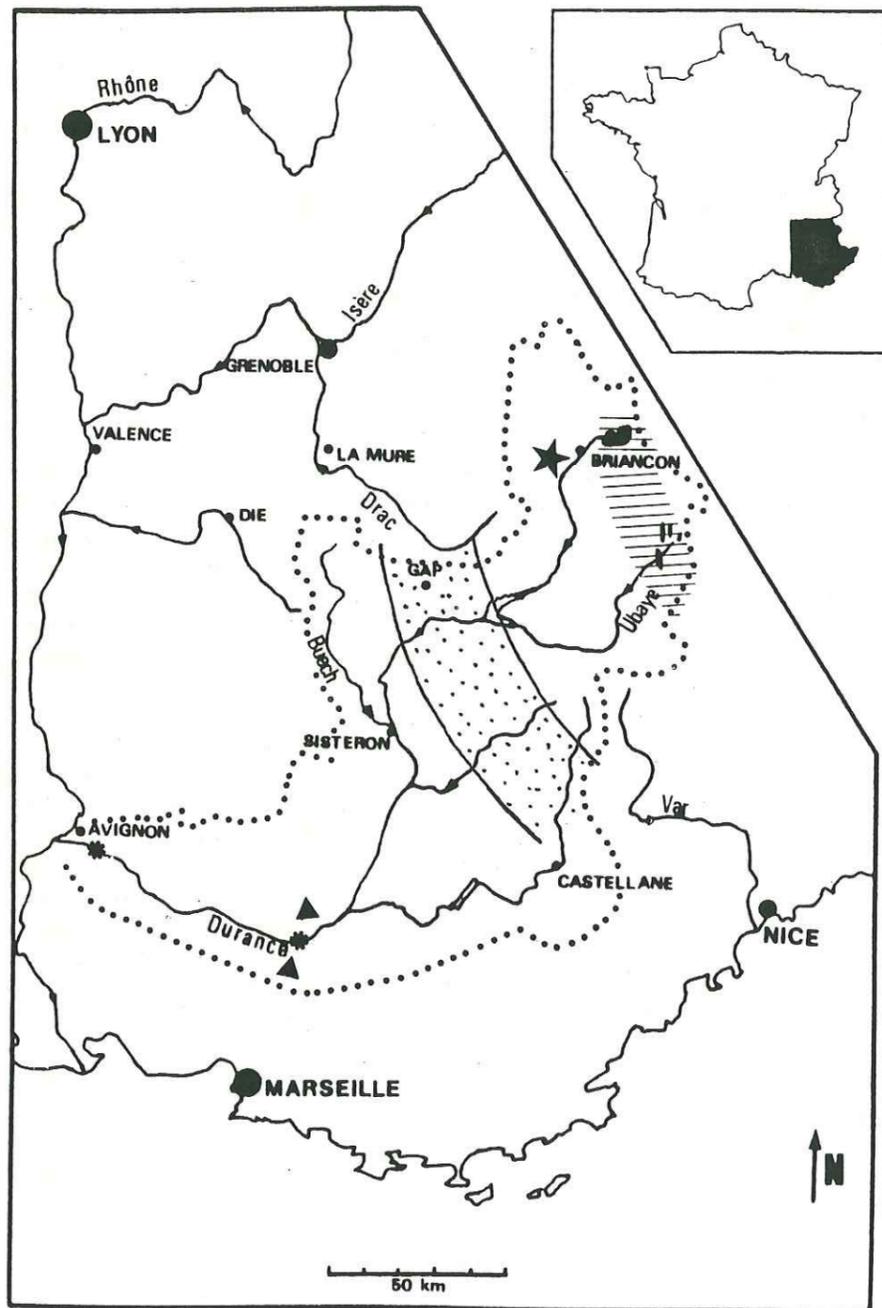


Fig. V-1 : Carte de localisation schématique des placers à MGP de la basse Durance et des formations géologiques susceptibles de contenir leurs roches mères.

- .... : Limite actuelle du bassin versant de la Durance
- \* : Placers à MGP
- ▲ : Roches volcaniques d'âge miocène
- ★ : Roches amphiboliques du sud du massif du Pelvoux
- ▨ : Zone des "Schistes lustrés" à ophiolite
- ▤ : Formations détritiques tertiaires (ex. grès du Champsaur, grès d'Anot, ... etc)

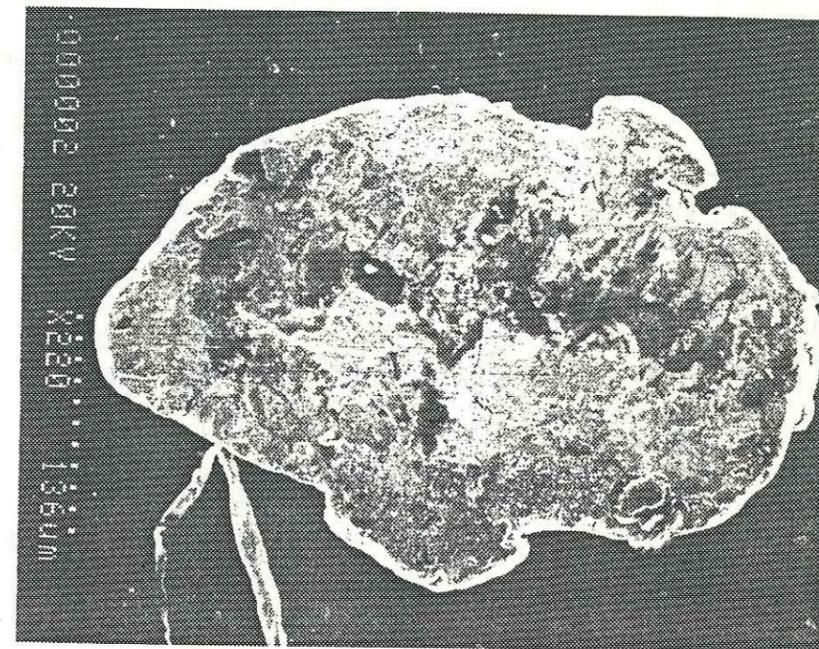


Fig. V-2 : Vue au M.E.B. d'une paillette d'alliage Pt-Fe (Pt<sub>3</sub>Fe) grossie 220 fois. Taille maximale de la paillette : environ 400 µm.

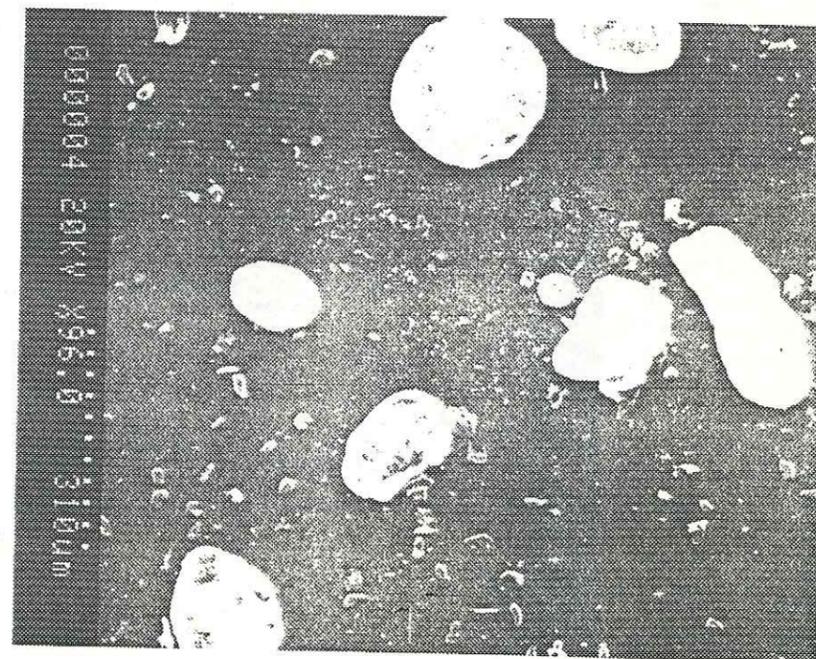


Fig. V-3 : Vue au M.E.B. de plusieurs paillettes dont les tailles varient de  $\approx 50$  µm à  $\approx 300$  µm. N.B. : cf. commentaire fig. V-4.

L'exploitation d'environ 2000 tonnes d'alluvions par jour, au pont de Rognonas, produit, par an, de 80 à 100 grammes d'or et moins d'un gramme de paillettes de MGP. On comprend ainsi facilement pourquoi ces minéraux n'ont pas été reconnus auparavant.

#### b) Description morphologique

Les paillettes d'alliage Pt-Fe sont généralement très petites : leur taille varie de 50 à 500 microns (cf. fig. V-2 et V-3). Elles présentent une caractéristique morphologique importante par rapport aux MGP décrits dans d'autres placers (Cousins et Kinloch, 1976 ; Cabri et al., 1981 ; Bowles, 1981) : c'est leur très fort aplatissement (cf. fig. V-4). En effet, leur épaisseur peut être réduite à environ 5  $\mu\text{m}$ , pour des diamètres de 200 à 300  $\mu\text{m}$ . De même, la présence de "fissures" sur les grains très aplatis, ainsi que des contours anguleux pour les grains, suggèrent que la petite taille de ces grains résulte du broyage de grains plus gros lors de leur transport.

Un autre caractère intéressant observé au M.E.B. (microscope électronique à balayage) est la striation (cf. fig. V-5). Certaines paillettes montrent deux "directions" de stries se recoupant (cf. fig. V-6), ou des stries associées à des figures de "choc" (cf. fig. V-7). Ces stries sont analogues à celles décrites sur les pépites et paillettes d'or alluvionnaire (Herail, 1984 ; Maurice, 1987). Elles doivent être considérées comme ayant une origine mécanique (glissement de terrain, transport glaciaire, ...), et non comme les "empreintes" résiduelles de minéraux associés à l'alliage Pt-Fe dans la paragenèse initiale.

Ainsi, aplatissement et striation militent en faveur d'un long transport.

#### c) Etude cristallographique

La nature de cet alliage Pt-Fe a été déterminée par diffractométrie RX sur poudre. Il s'agit d'isoferroplatine,  $\text{Pt}_3\text{Fe}$ , dans la nomenclature moderne définie par Cabri et Feather (1975), à maille cubique faces centrées. Le paramètre  $a$  de la maille, calculé d'après le cliché de poudre, suivant la loi :

$a = f ( 1/2 [ \cos^2\theta/\sin^2\theta + \cos^2\theta/\theta ] )$  et l'équation de la droite de régression, est égale à 3,870 +/- 0,003 ( $\sigma$ ) Å (cf. fig. V-7).

L'isoferroplatine décrit dans la littérature, est généralement à maille de type cubique primitif. Une étude cristallographique complémentaire, réalisée dans une chambre de Weissenberg (180 mm de circonférence), sur des

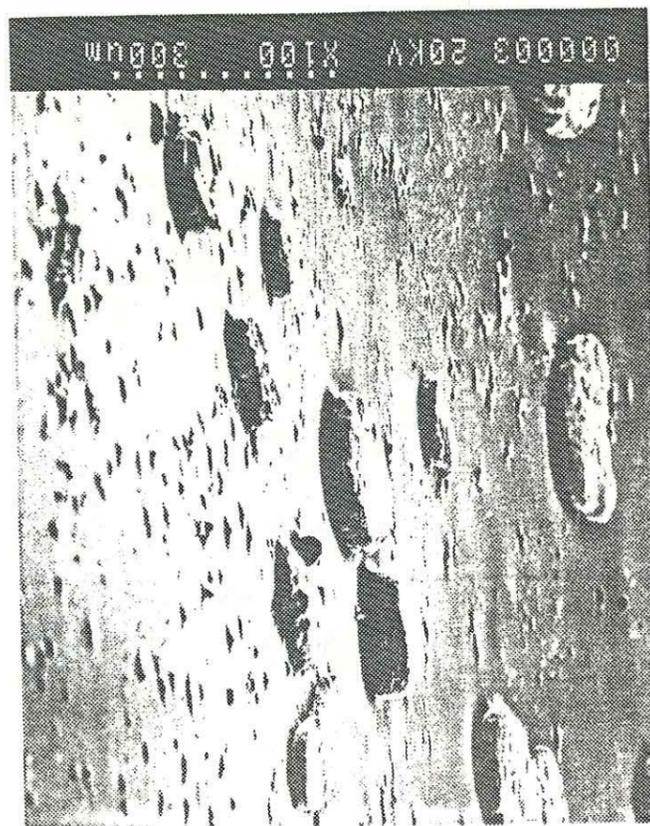


Fig. V-4 : Vue au M.E.B. des mêmes paillettes que dans la fig. V-3, sous un angle différent. Illustration du fort aplatissement des paillettes.

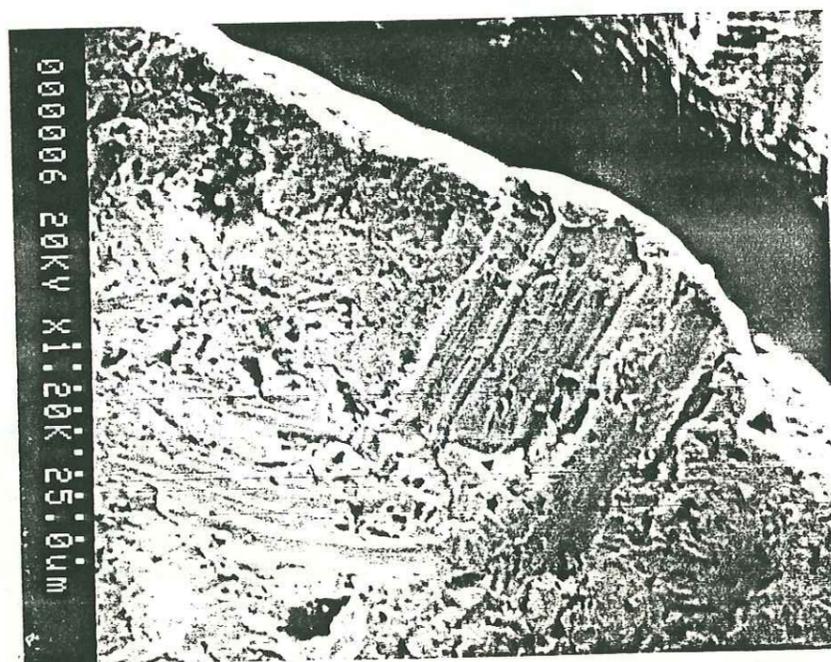


Fig. V-5 : Détail d'une paillette vue au M.E.B., montrant la striation.

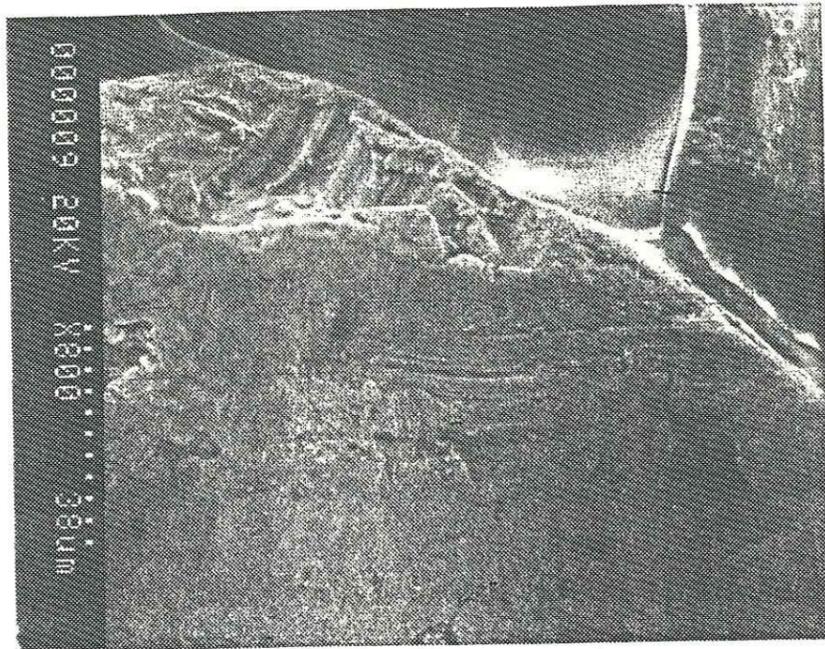


Fig. V-6 : Détail de la bordure d'une paillette vue au M.E.B., montrant des stries associées à une figure de "choc".

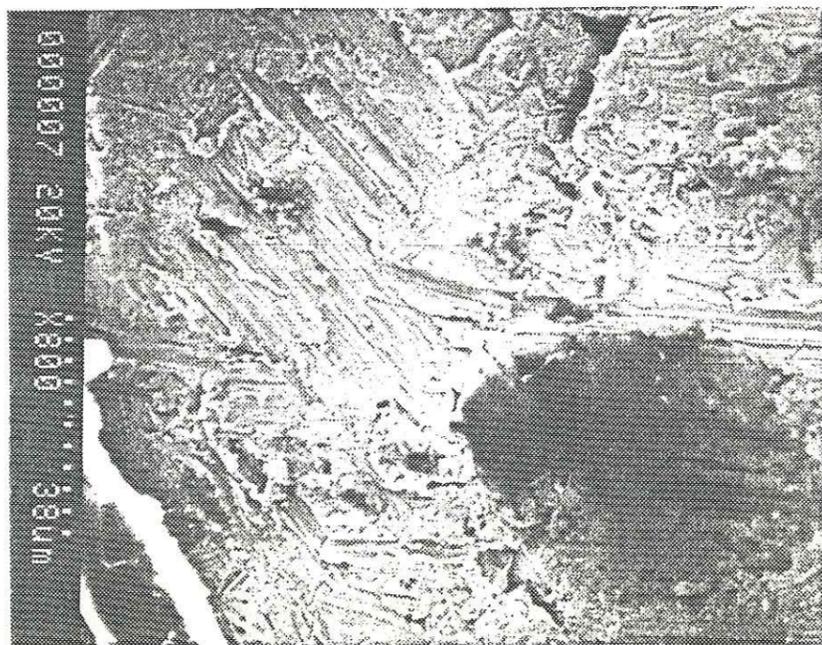


Fig. V-7 : Détail d'une paillette vue au M.E.B., montrant deux "directions" de stries qui se recoupent.

paillettes de la Durance non pulvérisées, montre que le réseau type cubique faces centrées observé précédemment ne résulte pas de la transformation du réseau type cubique primitif lors de la pulvérisation des paillettes. Le paramètre de la maille calculé à partir des clichés de diffractométrie (cf. fig. V-8) est égal à  $3,876 \pm 0,003$  ( $\sigma$ ) Å, et est en accord avec la valeur obtenue précédemment. Cette transformation, ainsi que le ferromagnétisme de ces paillettes, résultent très probablement du martèlement des paillettes lors de leur transport (Cabri et Feather, 1975 ; Crangle, 1959).

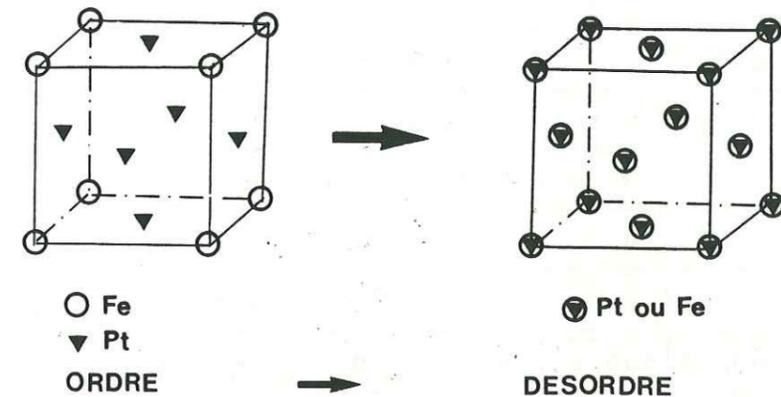


Fig. V-8 : Transformation du réseau type cubique primitif

#### d) Composition chimique

Une analyse chimique a été réalisée sur plus d'une centaine de paillettes triées sous la loupe binoculaire. Elles ont été analysées par spectrométrie d'absorption atomique (en flamme et électrothermique), après avoir été dissoutes dans de l'eau régale chaude (Amossé et al., 1986).

Leur composition moyenne est la suivante : Pt = 87,3%, Fe = 9%, Pd = 1,57%, Rh = 0,38%, Ir = 0,19%, Cu = 1,39%, Ni = 0,26%, Au = 0,26%. Ru a été décelé à l'état de traces. L'argent et le chrome n'ont pas été détectés et l'osmium n'a pu être dosé.

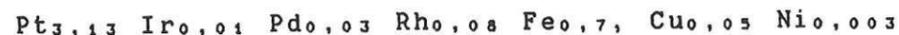
Les analyses effectuées à la microsonde sur ces paillettes d'isoferroplatine montrent (cf. tab. V-1) des teneurs plus élevées pour le platine, et plus faibles pour les autres éléments. Ces teneurs sont très comparables à celles obtenues sur des grains d'isoferroplatine provenant d'autres localités (Cabri et Laflamme, 1981 ; Cabri et Feather, 1975 ; Toma et Murphy, 1977), (cf. tab. V-2).

Ech	10	11	12	13	14	15	Moy
Pt	91,92	90,44	90,54	90,89	91,50	92,67	91,3
Fe	5,67	7,08	5,50	5,62	5,40	5,55	5,80
Rh	1,08	0,86	1,44	1,41	1,04	1,13	1,17
Ru	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,02
Cu	0,31	0,58	0,59	0,52	0,48	0,46	0,49
Pd	0,35	1,00	1,11	2,22	0,55	0,35	0,93
Ir	0,86	0,82	0,52	0,02	0,74	0,04	0,27
Ni	0,01	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,02
S	0,02	0,01	0,00	0,06	0,16	0,06	0,05
Au	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Tot	100,24	100,81	99,71	100,77	100,15	100,28	-

Tab. V-1 : Analyses de l'isoferroplatine (%pds) de la Durance à la microsonde (résultats communiqués par Z. Johan).

Les teneurs plus fortes en Ir, Rh, Cu, Ni, Pd et Au dans la composition moyenne reflètent l'existence d'autres MGP (cf. par. e). La teneur plus importante en fer, et donc, pro parte en nickel, peut être due à la présence de paillettes d'alliage Fe-Ni reconnues par ailleurs.

On peut proposer, sur la base de 4 atomes, la formule structurale suivante pour l'isoferroplatine de la Durance :



Cabri et Feather (1975) ont montré qu'il existe une relation entre le paramètre de la maille  $a$  (exprimé en Å) et le pourcentage atomique du fer dans les différents types d'alliages Pt-Fe. Ils ont ainsi défini les équations :

$$a (\text{Å}) = 3,9224 - 0,0024 \times (\text{at\% Fe}) \text{ pour les réseaux de type cubique faces centrées}$$

$$a (\text{Å}) = 3,90077 - 0,00141 \times (\text{at\% Fe}) \text{ pour les réseaux de type cubique primitif (cf. fig. V-9)}$$

Le report sur la figure V-9 des données recueillies pour les paillettes de la Durance, montre que la relation entre paramètre de maille ( $a$ ) et pourcentage atomique de Fe

	Pt	Ir	Pd	Rh	Ru	Os	Au	Fe	Cu	Ni	Sb	Total	Ref
Chococo Colombie	92,0 91,6 94,9	- 0,5 -	z z z	z z z	z z z	z z z	z z z	6,8 6,8 4,7	0,6 0,6 0,4	z z z	z z z	99,5 100,3 100,0	1 1 1
Yubdo Ethiopie	88,8 90,7	1,1 1,5	z z	z z	z z	1,1 0,9	z z	8,0 6,2	0,9 0,6	z z	z z	99,9 99,9	1 1
A.A.C. (22) R.S.A S.A Lands Free State Geduld Welkom	80,0 81,5 89,4	2,0 3,4 0,7	z z z	3,8 - 0,6	0,6 0,2 0,2	<1,1 1,8 0,8	z z z	8,5 9,5 8,2	0,6 - 0,3	0,3 0,2 0,4	z z z	95,8 96,6 100,6	2 2 2
Western Holdings Mine R.S.A a) b) c)	87,4 87,8 90,5	3,0 0,18 0,17	z z z	0,67 0,77 0,08	0,58 1,1 0,8	0,19 0,19 0,59	z z z	8,1 8,7 9,1	0,28 0,26 0,14	0,12 0,06 0,02	z z z	100,3 99,1 101,4	2 2 2
Tulameen River Range	88,4-90,2	nd-0,18	z	-	-	-	z	6,2-9,6	0,2-2,2	nd-0,2	nd-0,6	-	3
Mitwatersrand Range	80,0-90,5	<1-3,4	z	nd-5,7	<1-4,9	<1-2,1	z	5,7-11,5	nd-0,7	<1-0,5	-	-	3
Riam Kanan Borneo Range	87,3-90,3	nd-1,8	0,7-2,9	nd-1,9	nd-0,1	nd-1,9	z	4,7-7,8	0,3-1,8	-	-	-	3

(22) : Gold Mines of the Anglo-American Corporation of South-Africa

Ref. 1 : Toma et Murphy (1977)  
2 : Cabri et Feather (1975)  
3 : Cabri et Laflamme (1981)

- : élément non détecté  
z : élément non dosé

Tab. V-2 : Analyses à la microsonde de grains ou paillettes d'isoferroplatine de diverses localités.

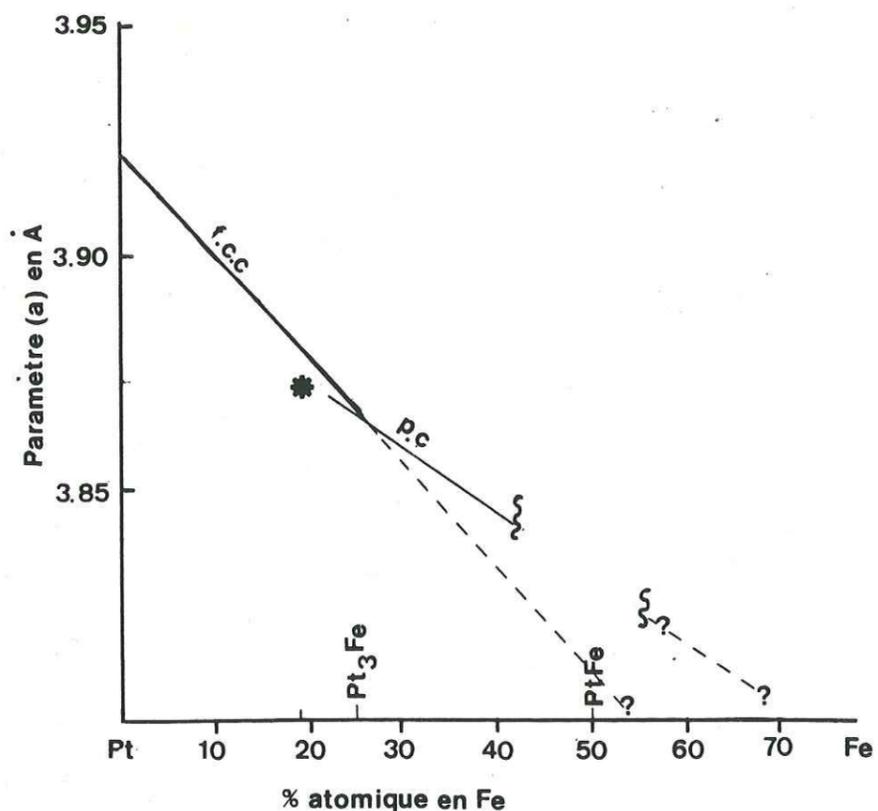


Fig. V-9 : Diagramme montrant les relations entre la taille de la maille (Å) et le pourcentage atomique en fer (Fe+Cu+Ni), pour les alliages Pt-Fe de type cubique faces centrées (fcc) et cubique primitif (pc). Les quantités minimales de Ir, Os, Ru, Rh ou Pd sont comptabilisées comme du platine. D'après Cabri et Feather (1975).

\* : isoferroplatine de la Durance

(Fe + Cu + Ni) est du type cubique primitif, alors que le réseau de ces paillettes est de type cubique faces centrées.

Cela confirme que la transformation du réseau s'est effectuée lors du transport de ces paillettes, et est liée à ce dernier (cf. fig. V-8).

Suivant cette hypothèse, on peut rejeter les enrichissements en EGP basés sur un "nourrissage" des grains, de même que les pertes en EGP liées à une mise en solution lors du transport.

#### e) Paragenèse de cet isoferroplatine

Une étude minéralogique a été réalisée (Johan et al., en cours). Elle a révélé la présence de nombreux MGP associés à la phase principale, constituée d'isoferroplatine.

La paragenèse mise en évidence est la suivante :

- isoferroplatine (Pt<sub>3</sub>Fe)
- alliages d'osmium et iridium
- alliages d'osmium et de ruthénium
- osmium pur et iridium pur avec des exsolutions de Pt<sub>3</sub>Fe
- bornite, cuprorhodsite (CuRh<sub>2</sub>S<sub>4</sub>), tellures de Pd, et phases silicatées, probablement de type Cpx, en inclusions dans Pt<sub>3</sub>Fe
- or pur et alliage or-cuivre de composition Au<sub>2</sub>Cu

#### f) Sources potentielles des paillettes de MGP de la Durance

De telles paillettes de MGP peuvent avoir trois origines différentes : soit comme produit d'une activité industrielle, soit associées à un phénomène météorique, soit liées à des intrusions basiques et/ou ultrabasiques, directement ou indirectement, c'est-à-dire dans ce cas, issues de paléoplacers contenus dans des formations sédimentaires.

Les EGP, classiquement utilisés dans l'industrie sont Pt et Rh, sous forme d'alliage Pt-Rh (à 10 ou 13% de Rh), dans les thermo-couples, ou plus rarement dans la constitution d'aimants (Pt-Co). On utilise aussi le palladium, beaucoup moins onéreux, dans les catalyses des réactions pétrochimiques, ainsi que dans l'industrie dentaire.

L'existence de sphérules de MGP d'origine extraterrestre a été mise en évidence, dans des placers finlandais (Vuorelainen et Törnroos, 1986), dans des nodules polymétalliques (Kosakevitch, 1987), ainsi que sur les fonds marins (Brownlee et al., 1984).

Mais, les sphérules décrites dans la littérature, diffèrent nettement des paillettes présentées ci-dessus, d'une part par leur taille (dizaine de  $\mu\text{m}$ ) et leur forme très arrondie, et, d'autre part par leur composition chimique ; il s'agit essentiellement d'alliages Os-Ir-Ru-Pt.

Ces deux premières hypothèses sur l'origine des paillettes de MGP peuvent donc être rejetées, mais plusieurs sources peuvent être envisagées dans le bassin versant de la Durance.

\* En premier, les formations sédimentaires détritiques qui peuvent contenir des paléoplacers, notamment celles d'âge tertiaire, comme par exemple le grès du Champsaur, les grès d'Anot, ainsi que le bassin molassique de Valensole.

\* En second, les minéralisations cuivreuses (à cuivre gris) comme par exemple celles du dôme du Remollon, ou du Chapeau en Champoléon, ce dernier étant situé dans le bassin versant du Drac.

\* Enfin, les massifs de roches basiques et ultrabasiques, métamorphiques ou non, ainsi que leurs minéralisations associées, qui existent dans deux régions majeures. (cartes géologiques Marseille 1/250.000 et Gap 1/250.000) (cf. fig. V-1).

\*\*\*) les roches basaltiques d'âge miocène, contenant des nodules de lherzolites, affleurent au Sud et au Nord de la Durance, notamment dans le Lubéron (Sylvestre, 1977), à moins de 20 km des placers du Pont de Mirabeau (cf. fig. V-1).

\*\*\*) les serpentinites, de nature ophiolitique et leurs roches basiques et minéralisations associées (ex : St Véran), sont abondantes dans les zones internes des Alpes (cf. fig. V-1), près de la frontière franco-italienne.

\*\*\*) Dans le massif du Pelvoux, il existe d'une part un magmatisme alcalin au Trias, auquel sont liés des basaltes (spilites) et quelques intrusions limitées de gabbro, et, d'autre part, des épisodes magmatiques.

## B) Discussion

L'avancement des recherches effectuées à ce jour ne nous permet pas de préciser la nature exacte des roches sources de ces paillettes. Cependant, il nous semble possible de déterminer trois grandes zones géographiques, susceptibles de contenir les roches sources probables de ces MGP. Compte tenu des caractéristiques morphoscopiques mises en évidence pour ces paillettes et de résultats

analytiques préliminaires, ces trois zones ont une potentialité variable.

Les critères morphologiques des paillettes (fort aplatissement, stries), traduisent un long transport ( $> 70$  km, communication orale Amahzadeh) et impliquent donc une origine distale de ces MGP.

L'origine proximale de ces grains, à partir des basaltes alcalins à enclaves de péridotites (cf. fig. V-1) est donc à exclure. De plus, les premières analyses réalisées sur les enclaves de péridotites récoltées dans le Lubéron, montrent de très faibles teneurs en EGP (de l'ordre du ppb) en accord avec les teneurs généralement observées dans ces roches.

Un nombre important de formations parmi celles définies précédemment et susceptibles de contenir les roches sources de ces paillettes, affleurent à plus de 70 km des placers et doivent donc être prises en considération.

Nous rappellerons que, de nombreux indices de platine, ont été mis en évidence par E. Gueymard, dans des minéralisations (gîte du Chapeau en Champoléon, Htes Alpes) et formations sédimentaires mésozoïques (Lias) et tertiaires (grès du Champsaur).

### a) Contrôle des données analytiques de Gueymard

Nous avons effectué des recherches sur l'existence de platine dans deux buts. Tout d'abord, pour contrôler les données analytiques de E. Gueymard et donc apprécier la potentialité des formations sédimentaires et minéralisations analogues affleurant dans le bassin versant de la Durance à pouvoir contenir les roches sources de platine. Les analyses de Pt ont été réalisées sur deux types d'échantillonnages.

Le premier que nous avons effectué au gîte du Chapeau en Champoléon, comprend :

- les calcaires bréchiques, minéralisés en galène, reposant sur le socle granitique
- les spilites localement riches en pyrite
- les calcaires argileux noirs d'âge domérien (à blende, galène) les surmontant.

Aucune trace de platine n'a pu être mise en évidence dans ces roches.

Le second lot est celui, analysé par E. Gueymard, et conservé au Muséum d'histoire naturelle de Grenoble. Il comprend notamment les panabases du Chapeau en Champoléon, des grès du Champsaur, des calcaires du Lias, etc... Les recherches de platine effectuées dans cet échantillonnage n'ont, comme précédemment, révélé aucune trace de Pt.

Aussi, à la suite de cette recherche, il nous semble peu probable que les formations analogues à celles analysées, existant dans le bassin versant de la Durance, puissent être les roches sources des paillettes de MGP. Cependant, seul un nombre important d'analyses permettrait de le confirmer, surtout si l'on retient l'hypothèse de paléoplacers dans les formations détritiques.

En revanche, il apparaît clairement que, la présence de platine signalées dans le Sud-Est de la France et les teneurs avancées sont erronées. Très vraisemblablement, celles données pour le platine, résulteraient de pollutions lors du traitement chimique réalisé par E. Gueymard, notamment par l'emploi d'acide sulfurique pour éliminer le cuivre. En effet, au siècle dernier, le platine était quasi exclusivement utilisé pour la fabrication des vases de concentration employés alors pour obtenir de l'acide sulfurique à titre élevé (97-98%). Ces appareils de concentration subissaient une perte par usure. Celle-ci était estimée (Duparc et Tikonowitch, 1920) à 1 gramme par tonne-an pour de l'acide à 94%, 6-7 grammes dans le cas de l'acide à 98% et 9 grammes pour celui à 99%. La teneur en platine contenue dans cet acide sulfurique était donc au minimum de 1 ppm, et pouvait atteindre des valeurs de 9 ppm.

Donc, comme la probabilité pour que ces paillettes proviennent de paléoplacers est faible, il faut alors envisager une source encore plus lointaine, dans des formations magmatiques et/ou métamorphiques, du socle anté-alpin, ou de la zone piémontaise à ophiolites.

Dans cette hypothèse, la détermination de la nature des roches sources de ces paillettes est d'un intérêt tout à fait particulier.

#### b) Roches sources basiques et ultrabasiques possibles

En effet il est généralement admis par différents auteurs que les placers riches en Pt par rapport à Os + Ir + Ru, sont liés à des complexes de type alaskéen, contrairement à ceux riches en Os + Ir + Ru par rapport à Pt, qui sont reliés à des complexes ophiolitiques (Cabri et Harris, 1975).

Dans cette optique, les grains de MGP (essentiellement Pt<sub>3</sub>Fe) reconnus dans les alluvions de la Durance, seraient issus de complexes alaskéens, de part leur rapport élevé Pt/(Pt + Ir + Os).

De plus, la paragenèse mise en évidence (cf. chap. V par. e) est caractéristique de ce qui a été décrit dans les complexes alaskéens de l'Oural et dans les formations métamorphiques d'origine ignée du Kamtchatka (communication orale Johan Z.)

De tels complexes n'ont, à ce jour, pas encore été décrits dans la région de la Basse-Durance, et sont à rechercher dans le socle anté-alpin.

Cependant, nous rappellerons que cette hypothèse (Cabri et Harris, 1975) est fondée sur la répartition originelle magmatique des EGP dans les intrusions de roches basiques et ultrabasiques, et qu'elle ne tient pas compte des redistributions post-magmatiques au sein de ces roches (Stumpfl et Tarkian, 1976).

De plus, d'après une étude statistique portant sur la nature des solutions solides Fe-Pt dans les roches ultramafiques, Rudashevskiy et Starykh (1986) soulignent une distinction chimique entre les Pt-Fe associés aux roches ultramafiques alpines, et ceux associés aux roches des associations dunite-clinopyroxénite-gabbro et ultramafites alcalines. Leurs compositions chimiques moyennes sont indiquées dans le tableau V-3.

Les alliages Pt-Fe des roches ultramafiques alpines présentent une teneur moyenne plus faible pour le fer, et plus forte pour les autres EGP. Rudashevskiy et Starykh (1986) proposent un modèle dans lequel la paragenèse minérale primaire formée dans les conditions du manteau supérieur, est constituée de ruthéniridosmine (Os+Ir+Ru) et d'alliages (Pt, Ru, Ir, Os) riches en Pt et généralement sans fer.

	Fe	Cu	Ni	Ir	Rh	Pd	Os	Ru
A	6,4	0,5	0,2	2,7	1,3	0,4	0,4	0,5
B	8,7	0,8	0,2	2,2	0,7	0,4	0,15	0,1

Tab. V-3 : Composition chimique moyenne (% poids) pour les solutions-solides, Pt-Fe, des roches ultramafiques alpines, A, (n=180), et des associations dunite-clinopyroxénite-gabbro et ultramafites alcalines, B, (n=120).  
D'après Rudashevskiy et Starykh, 1986.

Cette paragenèse serait transformée lors d'un processus progressif qui aboutit à un appauvrissement en Ru, Os, Ir, Rh, de l'alliage (Pt, Ru, Ir, Os). Ainsi la phase résiduelle du platine à structure poreuse, s'enrichit en Pt et en fer, et conduit à la formation d'isoferroplatine  $Pt_3Fe$ , et plus rarement à celle de tetraferroplatine (Pt (Fe, Cu, Ni)), de ferronickelplatine ( $Pt_2FeNi$ ), de tulameenite ( $Pt_2FeCu$ ) et d'hongshiite (PtCu).

Cette transformation s'accompagnerait aussi de l'altération du ruthéniridosmine qui, par perte de Ru, Ir et Pt, pourrait être transformé en osmium natif.

Dans ce modèle, les éléments comme Ru, Ir, Os et Rh seraient mobilisés sous forme d'espèces carbonylées (XCO) lors d'une réaction en présence de fluides très réducteurs qui provoqueraient aussi la réduction du fer (voire même de Cu et Ni) des minéraux des dunites. Cette réaction pourrait se produire à des températures très modérées (673°K), comme en témoignerait l'existence de pseudomorphoses de silicates secondaires des olivines en inclusion dans les alliages Pt-Fe.

Comme nous l'avons déjà montré (cf. chap. IV), la formation de  $Pt_3Fe$  est possible lors des processus de serpentinisation, à de basses températures (400°K).

La possibilité de roches sources de nature ophiolitique, pour ces paillettes de MGP, ne doit donc pas être rejetée.

A l'heure actuelle, il n'existe aucune donnée sur la répartition des EGP dans les ophiolites de la zone piémontaise. Mais il est à noter que ces ophiolites ont des caractères pétrologiques fondamentalement différents de ceux de la plupart des autres ophiolites (par exemple : Troodos, Vourinos, Oman, etc ...) qui sont porteuses de gisements de chromite (Ohnenstetter, 1985). Nous rappelons que les EGP sont fractionnés lors de la cristallisation de la chromite et que les IEGP (Os, Ir, Ru) sont enrichis dans les corps de chromitites podiformes (cf. chap. III).

### C) Conclusions et perspectives

L'isoferroplatine,  $Pt_3Fe$ , découvert dans la basse Durance, est le premier minéral alluvionnaire du groupe du platine décrit en France.

Les caractères morphoscopiques de ces paillettes (fort aplatissement et stries) traduisent un long transport (>70 km), et permettent ainsi d'éliminer les sources proximales possibles de ces paillettes.

Le haut bassin versant de la Durance constitue une zone dont la probabilité de pouvoir contenir les roches sources des paillettes, est forte. En effet, de nombreux complexes magmatiques basiques, ultrabasiques métamorphiques ou non y affleurent.

La détermination, en cours, des phases associées à cet isoferroplatine, révèle l'existence d'une paragenèse analogue à celle des minéralisations appartenant à des complexes basiques et/ou ultrabasiques de type alaskéen. De tels complexes n'ont pas encore été décrits à ce jour dans cette région, mais ils seraient à rechercher dans le socle anté-alpin. De plus, il est généralement admis que les placers associés aux complexes ophiolitiques sont riches en Os-Ir-Ru. Mais compte tenu d'une part de la nature des ophiolites piémontaises (médio-océanique), caractérisées par l'absence de chromitites et, d'autre part des redistributions des EGP lors de phases hydrothermales (s.l.) affectant les ophiolites, et mises en évidence par l'étude du complexe ophiolitique de Bou-Azzer (cf. chap. IV), alors on ne peut exclure les ophiolites de la zone piémontaise comme source potentielle des paillettes de la Durance.

La localisation et la détermination des roches sources de ces paillettes font partie du programme PIRSEM sur les platinoïdes des complexes alaskéens auquel participera notre Laboratoire en association avec le CRSCM-GIS, CNRS. Indépendamment, une prospection alluvionnaire sera effectuée par le BRGM, pour déterminer le versant porteur.

## Conclusions générales

L'étude des processus de concentration, ou de redistribution des EGP entreprise dans ce travail, nécessitait leur dosage dans des roches de nature diverse et aussi dans des bains silicatés utilisés au Laboratoire.

Les très faibles teneurs observées dans les roches, de l'ordre du ppb, voire moindres, exigent la mise en oeuvre de méthodes très sensibles.

La mise au point d'une méthode de dosage d'ultratraces des EGP par absorption atomique électrothermique, après extraction et concentration de ces éléments par voie humide, a été explicitée dans le premier chapitre.

Le principe de la méthode est fondé sur une copréciptation des métaux en milieu acide, en présence d'un collecteur formant avec eux des composés définis. L'ensemble des essais réalisés montre que l'emploi d'un mélange sélénium plus tellure, dans les proportions respectives de 90% et 10%, permet d'obtenir des taux d'extraction avoisinant 100%, et des limites de détection nettement inférieures à 1 ppb (cf. tab. I-2 et I-6), et ceci pour des analyses effectuées en routine.

Mais, l'iridium et l'osmium ne peuvent être dosés par cette méthode. L'iridium car son taux d'extraction est faible (50% à 60%), l'osmium en raison de sa très forte volatilité sous forme de  $OsO_4$  à de faibles températures ( $\approx 80^\circ C$ ).

Des essais de concentration de l'iridium sur des résines échangeuses d'ions ont fourni de bons résultats. Cette méthode n'est pas encore appliquée en routine au Laboratoire, mais son développement est en cours.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons brièvement quelques propriétés physico-chimiques des EGP, ainsi que leurs tendances géochimiques. Nous rappelons ensuite la distribution de ces éléments au sein des roches magmatiques basiques et ultrabasiques, et de leurs minéralisations associées. Cette synthèse a pour but de souligner l'existence de nombreux types de spectres des teneurs en EGP normalisées aux chondrites, au sein des roches, ainsi que la grande affinité des EGP pour les sulfures.

Toutefois, la distribution des EGP montre une différenciation en deux groupes, d'une part celui qui comprend Ir, Ru et Os, et d'autre part celui regroupant Pt, Pd, Rh et Au, ces deux groupes sont nommés respectivement "IEGP" et "PEGP" par Barnes et al. (1985).

Ces mêmes auteurs ont suggéré que ce fractionnement peut résulter :

- d'une différence de solubilité des EGP dans un magma silicaté

- de coefficients de partage entre liquides sulfurés et silicatés différents d'un EGP à un autre. Ces coefficients de partage demeurent encore inconnus à ce jour, et seules des estimations, variant de  $10^2$  (Ross et Keays, 1979) à  $10^5$  (Campbell et Barnes, 1984) ont été proposées.

Les nombreuses observations microscopiques effectuées à ce jour, montrent que :

- les IEGP se rencontrent au sein des cristaux de chromite ou d'olivine sous forme de sulfures (par ex.  $RuS_2$ ) ou de phases métalliques (par ex. alliages Os-Ir)

- Les PEGP se rencontrent dans ou avec les sulfures des métaux de base.

Cette différenciation suggère donc un contrôle déterminant des fugacités en oxygène et en soufre dans la répartition des EGP.

Nous avons donc tenté une approche expérimentale de l'influence de ces deux paramètres sur la solubilité d'un EGP de chaque groupe, c'est-à-dire Ir et Pt, dans un liquide silicaté ultrabasique (cf. chap. III).

Les résultats obtenus, présentés dans le chapitre III, montrent que les solubilités de Pt et Ir diminuent fortement lorsque  $fO_2$  augmente. Cette solubilité atteint une valeur quasiment nulle pour l'iridium (cf. fig. III-1). La solubilité de Ir est pratiquement constante en fonction de la fugacité en soufre, dans la gamme de l'expérience, soit de  $10^{-7}$  à  $10^{-2}$  atm (cf. fig. III-2). Par contre, on note une très forte augmentation de la solubilité de Pt, pour une  $fS_2$  à  $10^{-2}$  atm, ce qui correspond approximativement aux fugacités en équilibre avec les sulfures des métaux de base.

Au cours d'essais complémentaires, réalisés à une  $fO_2$  estimée à  $10^{-8}$  atm, proche de l'équilibre fer métal - fayalite, nous avons pu observer la formation de "petites billes" d'alliage Pt-Fe, dont la composition était à 80% de Pt. Les grandes variations des teneurs en Pt rencontrées pour les expériences à une  $fO_2 \approx 1,7 \cdot 10^{-7}$  atm, sont attribuées à un phénomène identique.

Ces résultats permettent d'expliquer de façon satisfaisante les distributions des IEGP et PEGP observées au sein des complexes de roches basiques et/ou ultrabasiques, et leurs minéralisations respectives avec

les phases oxydées et les sulfures des métaux de base.

Nous nous sommes aussi intéressés à la distribution des EGP dans deux grands types de chromitites : podiformes des complexes ophiolitiques et stratiformes dans les grands complexes intrusifs stratifiés.

Ces deux types de corps minéralisés sont caractérisés par des spectres en EGP très différents (cf. fig. II-9). Ces derniers ont été interprétés de diverses façons. Pour notre part, nous proposons une réponse à la question suivante de Talkington et Lipin (1986) : "Pourquoi observe-t-on toujours un appauvrissement très marqué en Rh, Pt et Pd dans les chromitites ophiolitiques, voire dans les complexes stratiformes?"

Nous avons recherché les causes de ces distributions différentes des EGP (cf. fig. II-9), dans les modes de formation de ces deux types de corps minéralisés.

Dans le modèle proposé par Lago et al. (1982), la formation des corps de chromitites podiformes résulte de la cristallisation de la chromite dans de petites cavités magmatiques, à partir d'un liquide basaltique alimentant la chambre magmatique principale. Nous suggérons que les spectres à pente négative de Ir et Pd des chromitites reflètent le fractionnement des EGP dans un système "ouvert", avec concentration par piégeage par la chromite, des minéraux du groupe des IEGP et évacuation des PEGP car la fugacité en soufre nécessaire à leur précipitation n'est pas atteinte. Un tel processus est d'ailleurs confirmé par les spectres à pente positive décrits par différents auteurs dans les séries cumulatives de la chambre magmatique principale.

Par contre, la position des minéraux du groupe des PEGP dans les chromitites stratiformes reflèterait un environnement beaucoup plus confiné, c'est-à-dire un "milieu fermé" en comparaison du précédent. Ce confinement est aussi confirmé par la présence de minéraux riches en phases volatiles au sein de ces niveaux.

Les spectres à pente positive des chromitites résulteraient donc d'un "télescopage" de la cristallisation des minéraux du groupe des IEGP (avant la chromite) avec celle postérieure des minéraux du groupe des PEGP.

L'apparition de la saturation en soufre lors de la cristallisation fractionnée a donc un rôle très important dans les processus de fractionnement des EGP.

Elle est à relier directement à la capacité en soufre du liquide magmatique, c'est-à-dire à la quantité de soufre pouvant être dissoute dans le liquide.

Cette capacité peut être exprimée par l'équation suivante :

$$Cs = \frac{(\% S) p O_2^{1/2}}{pS_2^{1/2}}$$

Son évolution est fonction des variations des teneurs en CaO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> du liquide magmatique, c'est-à-dire par exemple de la précipitation des plagioclases.

L'association des minéralisations sulfurées, au sein des divers types de complexes basiques et ultrabasiques, avec des gabbros, anorthosites, etc, et leur position pour le Bushveld et le Stillwater environ à 500m au dessus de l'apparition des plagioclases (Campbell et al., 1983), sont à relier directement à cette notion.

Le chapitre IV est consacré à un exemple de redistribution des EGP lors de processus hydrothermaux (Bou-Azzer, Maroc).

Ces dernières années, de nombreuses études ont mis en évidence l'existence des EGP dans des environnements géologiques variés et directement liés à des phénomènes post-magmatiques.

La mobilité différentielle des EGP, lors de processus d'altération mettant en oeuvre la mise en solution, le transport et le "redépôt" de ces éléments se traduit par le "remodelage" et la création de nouveaux spectres en EGP.

Pour l'étude de la distribution des EGP, dans le district de Bou-Azzer, nous nous sommes référés aux calculs thermodynamiques et physico-chimiques publiés récemment, notamment ceux de Mountain et Wood (1988).

Cette étude a permis de mettre en évidence :

- au cours de la serpentinitisation :

\* la concentration de Pt et Pd dans les magnétites, à partir des péridotites mantelliques, d'une manière moins efficace que pour l'or.

\* le comportement différent du rhodium qui n'a jamais pu être détecté dans les magnétites, mais que l'on retrouve dans les minéraux serpentiniteux.

\* l'existence de fortes concentrations en Pt et Rh par rapport à Pd et Au, dans des serpentinites riches en sulfures.

\* une anomalie négative marquée en Pd et attribuée à la plus grande mobilité de Pd sous forme de PdCl<sub>4</sub><sup>2+</sup>, dans des fluides riches en chlore, pour

des  $E_h \approx 0,5V$  par rapport aux autres EGP.

- au cours de la listwaenitisation :

\* une mise en "solution" importante de Pd par rapport à Pt et Rh, comme celle déjà signalée pour l'or au cours de la talcification des roches ultrabasiqes.

\* des spectres et teneurs en EGP tout à fait comparables pour les carbonates hydrothermaux et les serpentinites, qui confirment leurs relations génétiques.

\* une faible solubilité des EGP par rapport à l'or dans les fluides riches en CO, As, Bi, Te, ..., à une température inférieure à  $300^\circ C$ , ces derniers ayant abouti à la formation des concentrations en Au et Co dans les listwaenites.

Le dernier chapitre est consacré à la détermination minéralogique et à la description morphoscopique des paillettes d'alliage Pt-Fe découvertes dans les alluvions de la Durance (Bouches-du-Rhône, France).

Cet alliage est constitué par de l'isoferroplatine,  $Pt_3Fe$ , dans la nomenclature moderne proposée par Cabri et Feather (1975). Les caractères morphoscopiques de ces paillettes, fort aplatissement et stries, traduisent un long transport (> 70 km) peut être en partie de nature glaciaire, et permettent d'exclure une origine proximale pour ces paillettes. En outre, la composition chimique et minéralogique de ces dernières, ainsi que leur taille, conduisent aussi à rejeter toute origine industrielle ou météorique.

L'état actuel de nos recherches ne nous permet pas encore de préciser la nature exacte des roches sources de ces paillettes. Mais, il nous apparaît que le bassin versant de la Haute Durance constitue une zone dont la probabilité de pouvoir contenir ces roches sources est forte. En effet, de nombreux complexes magmatiques, basiques et/ou ultrabasiqes, métamorphiques ou non, y affleurent.

La recherche et la détermination de la nature des roches sources de ces paillettes, actuellement en cours, s'avèrent intéressantes sur le plan géochimique et économique. En effet, d'autres MGP ont pu être déterminés dans ces alluvions (communication personnelle Z. Johan).

La paragenèse en MGP comprend aussi :

- alliage Os-Ir
- alliage Os-Ru
- osmium métal
- iridium métal avec des exsolutions de  $Pt_3Fe$

- bornite, cuprorhodsite ( $CuRh_2S_4$ ), tellurures de Pd et phases silicatées (Cpx ?) en inclusions dans le  $Pt_3Fe$
- Au pur et alliage de composition  $Au_2Cu$

Intérêt sur le plan géochimique car, d'après Cabri et Harris (1975), un rapport élevé  $Pt+Pd/Os+Ir+Ru$  des placers, indiquerait que les paillettes sont issues de complexes alaskéens. Pour ces mêmes auteurs, des placers issus de complexes ophiolitiques sont caractérisés par un rapport  $Pt+Pd/Os+Ir+Ru$  très faible.

Ainsi ces paillettes proviendraient d'un complexe alaskéen. De tels complexes n'ont pas été reconnus à ce jour dans cette région, mais sont à rechercher dans le socle anté-alpin.

Cependant, nous pouvons aussi envisager une source possible de nature ophiolitique car :

- le concept de Cabri et Harris (1975) est fondé sur la redistribution magmatique des EGP et ne tient pas compte des redistributions post-magmatiques de ces éléments (Stumpfl et Tarkian, 1976).

- les résultats acquis lors de notre travail, et indiqués dans ce mémoire, montrent que :

\* la cristallisation de la chromite au sein des roches magmatiques joue un rôle important dans le fractionnement des EGP (collecte des IEGP). Le type d'ophiolite décrit dans la zone piémontaise étant caractérisé par la grande rareté voire l'absence des corps de chromitite (cf. chap. III), on ne peut préjuger des distributions des EGP au sein des roches qui le composent.

\* Pt peut être concentré et rencontré à des teneurs importantes au sein de serpentinites minéralisées (cf. chap. IV).

\* la formation de  $Pt_3Fe$  peut se produire à des températures faibles (<  $400^\circ K$ ), comme celles régnant lors de la serpentinisation.

\* de telles paragenèses alluvionnaires ont été décrites dans d'autres placers issus de complexes ophiolitiques, par exemple : Chocco en Colombie, Kamtchatka en URSS et Riam Kanan en Indonésie.

Intérêt sur le plan économique car dans l'hypothèse d'une source distale, de quelque nature que puisse être cette source, il serait possible de trouver des

plus fortes en EGP.

En effet, les processus importants de dilution de ces paillettes limitèrent jadis, par exemple, les exploitations de platine dans les rivières de l'Oural, à de très faibles distances de leurs roches sources (< 20 km).

#### BIBLIOGRAPHIE

- ABBEY S. (1983) : Studies in "standard samples" of silicate rocks and minerals, 1969 - 1982.  
Geol. Survey of Canada, paper, 85-15, 114.
- ABRAJANO T.A. et BACUTA G.C. (1982) : Platiniferous Fe-Ni-Cu sulfides in an alpine terrane, Zambales, Republic of the Philippines.  
Geol. Soc. Am. Abstract with meeting, p. 429.
- AGIORGITIS G. et WOLF R. (1978) : Aspects of osmium, ruthenium and iridium in some Creek chromites.  
Chem. Geol., 23, p. 267-272.
- AMOSSE J., FISCHER W., ALLIBERT M. et PIBOULE M. (1986) : Méthode de dosage d'ultra-traces de platine, palladium, rhodium et or dans les roches silicatées par spectrophotométrie d'absorption atomique électrothermique.  
Analisis, v. 14, n°1, p. 26-31.
- AMOSSE J., ALLIBERT M., FISCHER W. et PIBOULE M. (1987) : Etude de l'influence des fugacités d'oxygène et de soufre sur la différenciation des platinoïdes dans les magmas ultramafiques. Résultats préliminaires.  
C.R. Acad. Sci. Paris, t. 304, série 2, n° 19, p. 1183-1185.
- ARUSCAVAGE P.J., SIMON F.O. et MOORE R. (1984) : Flameless atomic absorption determination of platinum, palladium and rhodium in geological materials.  
Geostandards Newsletter, v. 8, n° 1, April 1984, p.3-6.
- AUGE T. (1985) : Platinum-group-minerals inclusions in ophiolitic chromitite from the Vourinos complex, Greece.  
Canad. Min., v. 23, p. 163-171.
- AUGE T. (1986) : Platinum-group-minerals inclusions in chromitites from the Oman Ophiolites.  
Bull. Mineral., v. 109, p. 301-304.
- BACUTA G.C. (Jr), LIPIN B.R., GIBBS A.K. et KAY R.W. (1987) : Platinum-group element abundance in chromite deposits of the Acoje ophiolite block, Zambales ophiolite complex, Philippines.  
Abstract Geoplatinum'87 symposium, 23-24 April, The Open University, Milton Keynes, U.K.
- BAGNOLD R.A. (1954) : Experiments on a gravity-free dispersion of a large solid spheres in a Newtonian fluid under shear.  
Proc. Roy. Soc., London, v. 225, p. 49-63.
- BALLHAUS C.G. et STUMPFL E.F. (1986) : Sulfide and platinum mineralization in the Merensky Reef : evidence from hydrous silicates and fluid inclusions.  
Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 94, p. 193-204.

- BARIAND P., CESBRON F. et GEOFFROY J. (1978) : Les minéraux, leurs gisements, leurs associations. Minéraux et Fossiles ed., p. 302-306.
- BARNES S.J. (1983) : Petrology and geochemistry of a portion of the Howland (J-M) reef of the Stillwater complex, Montana. Ph. D. Thesis, University of Toronto, Toronto, Ont. (unpublished).
- BARNES S.J., NALDRETT A.J. et GORTON M.P. (1985) : The origin of the fractionation of platinum group elements in terrestrial magmas. Chem. Geol., 53, p. 303-323.
- BARNES S.J. et O'NEIL (1976) : Metamorphic reactions in flysch rocks. In Proc. Int. Symp. on water-rock interaction (J. Cadek et T. Paces, ed.), Prague, Czechoslovakia.
- BEAMISH F.E. et VAN LOON J.C. (1972) : Recent advances in analytical chemistry of the noble metals. Pergamon Press, Oxford, 1972.
- BECKER R. et AGIORGOTIS D. (1978) : Iridium, osmium and palladium distribution in rocks of the Troodos Complex, Cyprus. Chem. Erde, 37, p. 302-306.
- BEGOU P., AMOSSE J. et FISCHER W. (1988) : Détermination d'ultratraces d'iridium et de ruthénium dans les roches silicatées ultrabasiques par spectrométrie d'A.A. électrothermique. 12<sup>ème</sup> R.S.T., Lille, 27-28-29 avril 1988.
- BESSON M. et PICOT P. (1975) : Métallogénie du gisement d'Aghbar, district de Bou-Azzer (Maroc). C.R. Acad. Sci. Paris, t. 281, p. 1553-1556.
- BEYERMAN K. (1964) : Zur Spurenanalyse der Edelmetalle. Teil II : Verhalten von Nanogramm und Mikrogrammengen der Edelmetalle bei Aufschlüssen und Abtrennungen. Analyt. Chem., v. 200, p. 183-197.
- BISCHOFF J.L. et SEYFRIED W.E. (1978) : Hydrothermal chemistry of seawater from 25° to 350°C. Am. J. Sci., v. 278, p. 838-860.
- BODINIER J.L., DUPUY C. et DOSTAL J. (1984) : Geochemistry of Precambrian ophiolites from Bou-Azzer, Morocco. Contrib. Mineral. Petrol., v. 87, p. 43-50.
- BOK I.I. (1956) : Listwaenites : their features, varieties and formation conditions. Akad. Nauka. Kazakhstan SSR, Izv. Geology, v. 22, p. 56-64.

- BONATTI E., SIMMONS E.C., BREGER D., HAMLYN P.R. et LAWRENCE J. (1983) : Ultramafic rock/seawater interaction in the oceanic crust. Earth Planet. Sci. Lett., v. 62, p. 229-238.
- BORNHORST T.J., ROSE (Jr) W.I., WOLFE S.P. et HOFFMAN E.L. (1984) : Gold content of eleven french geochemical reference samples. In Geostandards Newsletter, v. 8, n° 1, p. 1-2.
- BORTHWICK A. (1984) : The geology of the Big Trout Lake intrusion. M. Sc. Thesis, University of Toronto, Toronto, Ont. (unpublished).
- BOUDREAU A.E. et MAC CALLUM I.S. (1986) : Investigations of the Stillwater complex. III : The Picket Pin Pt/Pd deposit. Econ. Geol., v. 81, p. 1953-1975.
- BOWLES J.F.W. (1981) : The distinctive suite of platinum-group minerals from Guma Water, Sierra Leone. Bull. Mineral., v. 104, p. 478-483.
- BOWLES J.F.W. (1986) : The development of platinum-group minerals in laterites. Econ. Geol., v. 81, p. 1278-1285.
- BROOKINS D.G. (1987) : Platinoid element Eh-pH diagrams (25 °C, 1 bar) in the systems M-O-H-S with geochemical applications. Chem. Geol., v. 64, p. 17-24.
- BROWNLEE D.E., BATES B.A. et WHEELLOCK M.N. (1984) : Extraterrestrial platinum group nuggets in deep-sea sediments. Nature, v. 309, n° 5970, p. 693-695.
- BUISSON G. et LEBLANC M. (1986) : Gold bearing listwaenites (carbonatized ultramafic rocks) in ophiolite complexes. In Gallagher J.M., Ischer R.A., Neary C.R. and Prichard H.M., ed., Metallogeny of basic and ultrabasic rocks, London Inst. Mining and Metallurgy, p. 121-132.
- BUISSON G. et LEBLANC M. (1987) : Gold in mantle peridotites from Upper Proterozoic ophiolites in Arabia, Mali and Morocco. Econ. Geol., v. 82, p. 2091-2097.
- CABRI L.J. et FEATHER C.E. (1975) : Platinum-iron alloys : a nomenclature based on a study of natural and synthetic alloys. Canad. Min., v. 13, p. 117-126.
- CABRI L.J. et HARRIS D.C. (1975) : Zoning in Os-Ir alloys and the relation of the geological and tectonic environment of the source rocks to the bulk Pt : Pt+Ir+Os ratio for placers. Canad. Min., v. 13, p. 266-274.

- CABRI L.J. et LAFLAMME J.H.G. (1981) : Analyses of minerals containing platinum-group elements. In Platinum-group elements : Mineralogy, Geology, Recovery, p. 151-174, (Cabri L.J. ed.).  
Can. Inst. Min. Met., Special publication, 23, 1981, 267 p.
- CABRI L.J., CRIDDLE A.J., LAFLAMME J.H.G., BEARNE G.H. et HARRIS D.C. (1981) : Mineralogical study of complex Pt-Fe nuggets from Ethiopia.  
Bull. Mineral., v. 104, p. 508-525.
- CAMPBELL I.H., NALDRETT A.J. et BARNES S.J. (1983) : A model for the origin of the platinum-rich sulfide horizons in the Bushveld and Stillwater complexes.  
Journ. Petrol., v. 24, p. 133-165.
- CAMPBELL I.H. et BARNES S.J. (1984) : A model for geochemistry of the platinum group elements in magmatic sulfide deposits.  
Canad. Min., 22, p. 151-160.
- CASSARD D. (1980) : Structure et origine des gisements de chromite du Massif du Sud (ophiolite de Nouvelle - Calédonie). Guide de prospection.  
Thèse Nantes (non publié).
- CHOU C.L. (1978) : Fractionation of siderophile elements in the earth's upper mantle.  
Proceedings 9<sup>th</sup> Lunar Planet. Sci. Conf., p. 219-230.
- CHOU C.L., SHAW D.M. et CROCKET J.H. (1983) : Siderophile trace elements in the earth's oceanic crust and upper mantle.  
Journal of Geophysical Research, 88, A507-A518.
- CLAUER N. (1976) : Géochimie isotopique du strontium des milieux sédimentaires. Application à la géochronologie de la couverture du craton ouest-africain.  
Thèse Sci., Univ. Strasbourg, France, 256 p.
- CONSTANTINIDES C.C., KINGSTON G.A. et FISHER P.C. (1980) : The occurrence of platinum group minerals in the chromite of the Kokkinoorotsos chrome mine, Cyprus.  
In Panayiotou A. ed. Ophiolites : Proceedings of the international ophiolite symposium, 1979, Cyprus, Nicosia, Cyprus Ministry Agriculture Nat. Resources, Geol. Survey Dept., p. 93-101.
- COUSINS C.A. (1973) : Platinoids in the Witwatersrand system.  
J. S. Afr. Inst. Min. Met., v. 73, p. 184-199.
- COUSINS C.A. et KINLOCH E.D. (1976) : Some observations on texture and inclusions in alluvial platinoids.  
Econ. Geol., v. 71, p. 1377-1398.
- COUSINS C.A. et VERMAAK C.F. (1976) : The contribution of Southern African ore deposits to the geochemistry of the platinum group metals.  
Econ. Geol., 71, p. 287-305.

- CRANGLE J. (1959) : Some magnetic properties of platinum-rich Pt-Fe alloys.  
Journ. Physics Radium, v. 20, p. 435-437.
- CROCKET J.H. (1981) : Geochemistry of the platinum group elements.  
In Platinum-group elements : Mineralogy, Geology, Recovery, p. 47-64, (Cabri L.J. ed.).  
Can. Inst. Min. Metall., special issue, 23, 267 p.
- CROCKET J.H. et CABRI L.J. (1981) : Analytical methods for the platinum-group elements.  
In Platinum-group elements : Mineralogy, Geology, Recovery, (Cabri L.J. ed.).  
Can. Inst. Min. Metall., special issue, 23, 267 p.
- DILLON-LEITCH H.C.H. et WATKINSON D.H. (1986) : Distribution of platinum-group elements in the Donaldson West Deposit, Cape Smith Belt, Quebec.  
Econ. Geol., vol. 81, p. 1147-1158.
- DUPARC L. et TIKONOWITCH M.N. (1920) : Le platine et les gîtes platinifères de l'Oural et du monde.  
Société Anonyme des Editions Sonor, Genève.
- ECKSTRAND O.R. (1975) : The Dumont serpentinites : a model for control nickeliferous opaque mineral assemblages by alteration reactions in ultramafic rocks.  
Econ. Geol., v. 70, p. 183-201.
- ECONOMOU M.I. (1986) : Platinum group elements (PGE) in chromite and sulphide ores within the ultramafic zone of some Greek ophiolite complex.  
In Callagher J.M., Iscer R.A., Neary C.R. and Prichard H.M., ed., Metallogeny of basic and ultrabasic rocks, London Inst. Mining and Metallurgy, p. 441-454.
- ECONOMOU M.I. et NALDRETT A.J. (1984) : Sulfides associated with podiform bodies of chromite at Tsangli, Eretria, Greece.  
Mineral. Deposita, v.19, p. 289-297.
- ERIKSSON G. (1973) : Thermodynamics studies of high temperatures equilibria.  
Chemica Scripta, v. 4, p. 193-194.
- FISCHER W. (1984) : Contribution à l'étude de la répartition des platinoïdes : Pt, Pd, Ir, Rh et Au dans les chromites de Chamrousse (Isère, France) et au Chapeau en Champoléon (Hautes-Alpes, France).  
Mémoire D.E.A. Institut Dolomieu. Université scientifique technique et médicale de Grenoble. (non publié).
- FISCHER W., AMOSSE J. et PIBOULE M. (1985) : Caractérisation géochimique du complexe mafique et ultramafique de Chamrousse par détermination du spectre des platinoïdes.  
E.U.G. Terra Cognita, v. 5, n° 2-3, p. 277.

- FISCHER W., AMOSSE J. et LEBLANC M. (1987) : PGE distribution in ultramafic rocks derived minerals from the Bou-Azzer ophiolite complex (Morocco).  
Abstract Geoplatinum'87 Symposium, 23-24 April, The Open University, Milton Keynes, U.K.
- FISCHER W., AMOSSE J. et LEBLANC M. (1988) : PGE distribution in some ultramafic rocks and minerals from the Bou-Azzer ophiolite complex (Morocco).  
Proceedings Geoplatinum'87 Symp. Milton Keynes (U.K.) (sous presse).
- FISCHER W., AMOSSE J., BEGOU P. et URTIN C. (1988) : Découverte d'isoferroplatine, Pt<sub>3</sub>Fe, dans les alluvions aurifères de la Durance, Sud-Est de la France.  
C.R. Acad. Sci. Paris, sous presse.
- FLANAGAN F.J. (1976) : Descriptions and analysis of eight new USGS rocks standards.  
Geological Survey Professional Paper 840.
- FOOSE M.P. (1985) : Setting of a magmatic sulfide occurrence in a dismembered ophiolite, Southwestern Oregon.  
U.S. Geol. Survey Bull., 1626 A.
- FOOSE M.P., ECONOMOU M. et PANAYIOTOU A. (1985) : Compositional and mineralogic constraints on the genesis of ophiolite hosted nickel mineralization in the Pevkos Area, Limassol Forest, Cyprus.  
Mineral. Deposita, v. 20, p. 234-240.
- FYFE W.S. et KERRICH R. (1984) : Gold : natural concentration processes.  
In Foster R.P. ed., Gold 82, Salisbury, Geol. Soc. Zimbabwe, p. 99-128.
- GIJBELS R., MILLARD H.T., DESBOROUGH G.A. et BARTEL A.J. (1974) : Osmium, ruthenium, iridium and chromite from the eastern Bushveld complex, South Africa.  
Geochim. Cosmochim. Acta, v. 38, p. 319-337.
- GLADNEY E.S., BURNS C.E. et ROELANDIS Y. (1983) : 1982 compilation of element concentrations in eleven United States Geological Survey rock standards.  
Geostandards Newsletter, v. 7, n° 1, p. 3-226.
- GOLDBERG R.N. et HEPLER H.G. (1968) : Thermochemistry and oxidation potentials of the platinum group metals and their compounds.  
Chem. Rev., v. 68, p. 229-252.
- GUEYMARD E. (1849) : "Mémoire historique sur la découverte du platine dans les Alpes".  
Annales des Mines, quatrième série, tome XVI, p. 495-504, Paris.

- GUEYMARD E. (1850) : "Mémoire sur les variolites du Drac".  
Annales des Mines, quatrième série, tome XVIII, p. 41-59, Paris.
- GUEYMARD E. (1851-1855) : "Recherches analytiques du platine dans les Alpes".  
Documents archives départementales des Hautes-Alpes.
- GUILHAUMOU N., LEBLANC M. et BENY J.M. (1986) : Composition et évolution des solutions hydrothermales dans les listwaenites aurifères à partir de l'étude des inclusions fluides.  
Colloque PIRSEM, Montpellier, 29 et 30 septembre, p. 50.
- HAINES J., ROBERT R.V.D. et STEELE T.W. (1982) : The determination by atomic-absorption spectrophotometry using electrothermal atomization of platinum, palladium, rhodium, ruthenium and iridium.  
MINTEK -M34, 12 p., Randburg, Z.A.F.
- HAYNES L. (1987) : Platinum group element chemistry in relation to the behaviour of individual PGE's in primary and secondary geological processes.  
Abstract Geoplatinum'87 Symposium, 23-24 April, The Open University, Milton Keynes, U.K.
- HERAIL G. (1984) : Géomorphologie et géologie de l'or détritique. Piémonts et bassins intramontagneux du Nord-Ouest de l'Espagne (Monts de Leon, Bierzo).  
Thèse Doct. Toulouse 2, 506 p.
- HERTOGEN J., JANSSEN M.J. et PALME H. (1980) : Trace elements in ocean ridge basalt glasses : implications for fractionation during mantle evolution and petrogenesis.  
Geochim. Cosmochim. Acta, 44, p. 2125-2143.
- HIEMSTRA S.A. (1979) : The role of collectors in the formation of platinum deposits in the Bushveld complex.  
Canad. Min., 17, p.469-482.
- HOFFMAN E.L., NALDRETT A.J., VAN LOON J.C., HANCOCK R.G.V. et MANSON A. (1978) : The determination of all the platinum-group elements and gold in rocks and ore by neutron activation analysis after preconcentration by a nickel sulphide fire-assay technique on large samples.  
Anal. Chem. Acta, v. 102, p. 157-166.

- HUDSON D.R. et DONALDSON M.J. (1984) : Mineralogy of platinum group elements in the Kambalda nickel deposits, Western Australia. In sulphide deposits in mafic and ultramafic rocks. (Buchanan D.L. and Jones M.J. eds.) .  
The Institution of Mining and Metallurgy, London 1984, p. 55-61.
- HULTGREEN R., ORR R.L., ANDERSON P.D. et KELLEY K.K. (1963) : Selected values of thermodynamics properties of metals and alloys.  
John Wiley, New York and London.
- JAGOUTZ E., PALME H., BADDENHAUSEN M., BLUM K., DREIBUS G., SPETTEL B., LORENZ V. et WANKE H. (1979) : The abundance of major, minor and trace elements in the earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules.  
Proceedings 10th Lunar Planet. Sci. Conf., p. 2031-2050.
- JANSSENS M.J., HERTOGEN J., TAKAHASHI H., ANDERS E. et LAMBERT P. (1977) : Rochechouart meteorite crater : identification of projectile.  
Journal of geophysical research, 82, p. 750-758.
- JOHAN Z. et LEBEL L. (1978) : Sur la genèse des couches et poches de chromites dans les complexes ophiolitiques. In résumé des principaux résultats scientifiques et techniques du service géologique national pour 1978.  
BRGM ed., n° RS 687, p. 96-99.
- JOHAN Z. et WATKINSON D.H. (1985) : Significance of a fluid phase in platinum-group-element concentration : evidence from the Critical Zone, Bushveld Complex.  
Canad. Min., v. 23, p. 305-306.
- KASKHAI M.A. (1964) : Listvenitisation of basic and ultrabasic rocks and classification of listvenites.  
Merzhdunar. Geol. Kongr., XXII Sessiya, Dokl. Sou. Geologou, Prol. 16, 100-18.
- KEAYS R.R. et DAVIDSON R.M. (1976) : Palladium, iridium and gold in the ores and host rocks of nickel sulfide deposits in Western Australia.  
Econ. Geol., v. 71, p. 1214-1228.
- KEAYS R.R., ROSS J.R. et WOOLRICH P. (1981) : Precious metals in volcanic peridotite associated nickel sulfide deposits in Western Australia. II : Distribution within the ores and host rocks at Kambalda.  
Econ. Geol., v. 76, p. 1645-1674.
- KEAYS R.R., NICKEL E.H., GROVES D.I. et MAC GOLDRICK P.J. (1982) : Iridium and palladium as discriminants of volcanic-exhalative, hydrothermal and magmatic nickel sulfide mineralization.  
Econ. Geol., v. 77, p. 1535-1547.
- KIMURA K., LEWIS R.S. et ANDERS E. (1974) : Distribution of gold and rhenium between nickel-iron and silicate melts ; implications for abundance of siderophile elements on the earth and moon.  
Geochim. Cosmochim. Acta, 38, p. 683-701.
- KINLOCH E.D. (1982) : Regional trends in the platinum-group mineralogy of the Critical Zone of the Bushveld complex, South Africa.  
Econ. Geol., v. 77, p. 1328-1347.
- KOSAKEVITCH A. (1987) : Présence de sphérules cosmiques ferro-nickelifères à platinoïdes dans un encroûtement polymétallique sous-marin de Tuamotu (Polynésie française).  
C.R. Acad. Sci. Paris, t. 305, série II, p. 105-108.
- KRITSOTAKIS K. et TOBSCHALL H.J. (1985) : 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.
- KULIFAY S.M. (1963) : Tellurides and selenides.  
U.S. patent n° 3.026.175. Chemical Abstracts, 57:267, 3 p.
- LACROIX A. (1896) : Minéralogie de la France et de ses anciens territoires d'outre-mer.  
Librairie polytechnique, Baudry et Cie Editeurs, tome II, 389 p.
- LAGO B.L., RABINOWICZ M. et NICOLAS A. (1982) : Podiform chromite orebodies : a genetic model.  
Journ. Petrol., v. 23, p. 103-125.
- LEBLANC M. (1975) : Ophiolites précambriennes et gîtes arsénies de cobalt (Bou-Azzer, Maroc).  
Thèse Doct. Sci., Université Paris VI, France, 329 p.
- LEBLANC M. (1981) : The late Proterozoic ophiolites of Bou-Azzer (Morocco) : evidence for Pan-African plate tectonics. In Kröner A., ed., Precambrian plate tectonics, Amsterdam, Elsevier, p. 435-451.
- LEBLANC M. et BILLAUD P. (1982) : Cobalt arsenide orebodies related to an Upper Proterozoic ophiolite : Bou-Azzer (Morocco).  
Econ. Geol., v. 77, p. 162-175.
- LEBLANC M., DUPUY C. et MERLET C. (1984) : Nickel content of olivine as discriminatory factor between tectonic and cumulate peridotite in ophiolites.  
Sciences Terre, Strasbourg, v. 37, p. 131-135.
- LEBLANC M. et GERVILLA-LINARES F. (1987) : PGE and Au distribution in Ni arsenide-chromite veins from the rifting lherzolite massifs (Morocco/Spain).  
Proceedings Geoplatinum'87 Symp. Milton Keynes (U.K.) (sous presse).

- LEGENDRE O. (1982) : Minéralogie et géochimie des platinoïdes dans les chromites ophiolitiques. Comparaison avec d'autres types de concentrations en platinoïdes. Thèse Doct. 3<sup>ème</sup> cycle, Univ. Sciences, Paris VII, 171 p.
- LEGENDRE O. et JOHAN Z. (1981) : Minéralogie des platinoïdes dans les chromites massives des séries ophiolitiques. Rapport annuel d'activité CNRS, juillet 1980 - juillet 1981, p. 32-33.
- LESHER C.M. et KEAYS R.R. (1984) : Metamorphically and hydrothermally mobilized Fe-Ni-Cu sulphides at Kambalda, Western Australia. In sulphides deposits in mafic and ultramafic rocks (Buchanan D.L. and Jones M.J., ed.) . The Institution of Mining and Metallurgy, London, p. 62-69.
- LEVIN E.M., ROBBINS C.R. et MAC MURDIE H.F. (1964) : Phase diagrams for ceramists. Edited by The American Ceramic Society, INC, 1964.
- LEWIS A. (1982) : Gold geochemistry. Engineering and Mining Journal, December, p. 56-60.
- LOBOCHNIKOV V.N. (1936) : Ilchirsk and other serpentines and serpentinites. Tsentralnogo Geologo Razvedochnogo Inst. Trudy, n° 38, p. 24-56.
- LORAND J.P. (1985) : The behaviour of the upper mantle sulfide component during the incipient serpentinization of "alpine" type peridotites as exemplified by the Beni Bousera (Northern Morocco) and Ronda (Southern Spain) ultramafic bodies. Tsch. Mineralog. und Petr. Mitt., v. 34, p. 183-211.
- LORAND J.P. et PINET M. (1984) : L'orcellite des péridotites de Ronda (Espagne), Beni-Boussera (Maroc), Table Mountain et Blow-Medown (Terre-Neuve) et du Pinde septentrional (Grèce). Canad. Min., v. 22, p. 553-560.
- LYDON J.W. (1987) : The potential for hydrothermal platinum deposits. Proceedings Geoplatinum'87 Symp. Milton Keynes (U.K.) (sous presse).
- LYDON J.W. et RICHARDSON D.G. (1987) : Distribution of PGE in magmatic sulphides of the Bay of Islands ophiolite complex, Newfoundland. Abstract of Geoplatinum'87 symposium. The Open University, Milton Keynes, U.K., 23-24 April 1987.
- MAC BRYDE W.A.E. (1972) : Platinum metals in the "Encyclopedia of geochemical and environmental sciences". (R.W. Fairbridge ed.) Van Nostrand Reinhold Co., New-York.

- MAC CALLUM M.E., LOUCKS R.R., CARLSON R.R., COOLEY E.F. et DOERGE T.A. (1976) : Platinum metals associated with hydrothermal copper ores of the New Rambler Mine, Medicine Bow Mountain, Wyoming. Econ. Geol., v. 71, p. 1429-1450.
- MAC LAREN C.H. et DE VILLIERS J.P.R. (1982) : The platinum-group chemistry and mineralogy of upper group 2 chromitite layer of the Bushveld complex. Econ. Geol., v. 77, p. 1348-1366.
- MAC RAE W.E. (1982) : Noble metal concentrations in selected komatiitic and tholeiitic Arcean volcanic rocks from Munro Township. M. Sc. Thesis, Mac Master University, Hamilton, Ont. (unpublished).
- MASON B. (1965) : Principles of geochemistry. Wiley, New-York, N.Y., 329 p.
- MATHEZ E.A., BOUDREAU A.E. et MAC CALLUM I.S. (1985) : Apatite and biotite from the Stillwater and Bushveld complexes and the nature of hydrothermal activity. Canad. Min., v. 23, p. 308.
- MAURICE Y.T. (1987) : On redécouvre les placers d'or de l'Estrie - Beauce. GEOS, v. 4, p. 6-10.
- MEYER (Jr) A.S. et AYRES H.G. (1955) : The interaction of platinum (II) and tin (II) chlorides. J. Am. Chem. Soc., v. 77, p. 2671-2675.
- MILLS K.C. (1974) : Thermodynamic data for inorganic sulphides, tellurides and selenides. Butterworth, London.
- MITCHELL R.H. et KEAYS R.R. (1981) : 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. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 45, p. 2425-2442.
- MODDEMAN W.E., CRAVEN S.M. et KRAMER D.P. (1985) : Evidence for diffusion of zerovalent metal atoms during glass/metal sealing. J. Am. Ceram. Soc., 68 (11), P.C298.C300 .
- MORGAN J.W., WANDERLESS G.A., PETRIE R.K. et IRVING A.J. (1981) : Composition of the earth's upper mantle. I : Siderophile trace elements in ultramafic nodules. Tectonophysics, 75, p. 47-67.

- MOUNTAIN B.W. et WOOD S.A. (1987) : Solubility and transport of PGE in hydrothermal solutions to 300°C : thermodynamic calculations.  
Abstract Geoplatinum'87 Symp. Milton Keynes (U.K.).
- MOUNTAIN B.W. et WOOD S.A. (1988) : Solubility and transport of PGE in hydrothermal solutions to 300°C : thermodynamic calculations.  
Proceedings Geoplatinum'87 Symp. Milton Keynes (U.K.) (sous presse).
- NADKARINI R.A. et MORISSON G.M. (1974) : Determination of the noble metals in geological materials by neutron activation analysis.  
Analytical chemistry, 46, p. 232-236.
- NALDRETT A.J. (1966) : Talc-carbonate alteration of some serpentized ultramafic rocks south of Timmins, Ontario.  
Journ. Petrol., v. 7, p. 489-499.
- NALDRETT A.J. (1981) : Nickel sulfide deposits : classification, composition and genesis.  
Econ. Geol., 75, p.628-655.
- NALDRETT A.J. (1986) : The formation of stratiform PGE deposits in layered intrusions.  
In Colloque PIRSEM, Montpellier (France), 29-30 septembre 1986.
- NALDRETT A.J., HOFFMAN E.L., GREEN A.H., CHOU C.L., NALDRETT S.R. et ALCOCK R.A. (1979) : The composition of nickel-sulfides ores, with particular reference to their content of platinum group elements and gold.  
Canad. Min., v. 17, p. 403-415.
- NALDRETT A.J. et DUKE J.M. (1980) : Platinum metals in magmatic sulfides ores; the occurrence of these metals is discussed in relation to the formation and importance of these ores.  
Science, v. 208, n° 4451, p. 1417-1424.
- OHNENSTETTER M. (1985) : Classification pétrographique et structurale des ophiolites, écho de la dynamique des zones de transition croûte-manteau. Incidence sur la nature et la disposition des corps de chromite associés.  
C.R. Acad. Sci. Paris, t. 301, série II, n° 20, p. 1413-1418.
- ORBERGER B., FRIEDRICH G. et WOERMANN E. (1987) : Platinum-group-element mineralization in the ultramafic sequence of the Acoje ophiolite block, Zambales, Philippines.  
Abstract Geoplatinum'87 symposium, 23-24 April, The Open University, Milton Keynes, U.K.

- OSHIN I.O. et CROCKET J.H. (1982) : Noble metals in Thetford Mines Ophiolites, Quebec, Canada. Part I : Distribution of gold, iridium, platinum and palladium in the ultramafic and gabbroic rocks.  
Econ. Geol., v. 77, p. 1556-1570.
- PAGE N.J., ROWE J.J. et HAFFTY J. (1972) : Platinum metals lateral variations of platinum, palladium and rhodium in the Stillwater complex, Montana.  
Econ. Geol., 67, p. 915-923.
- PAGE N.J., ROWE J.J. et HAFFTY J. (1976) : Platinum metals in the Stillwater complex, Montana.  
Econ. Geol., 71, p. 1352-1363.
- PAGE N.J., CASSARD D. et HAFFTY J. (1982) : Palladium, platinum, rhodium, ruthenium and iridium in chromitites from the Massif du Sud and Tubaghi Massif, New Caledonia.  
Econ. Geol., 77, p. 1571-1577.
- PAGE N.J., BANERJI P.K. et HAFFTY J. (1985) : Characterization of the Sukinda and Nausaki ultramafic complexes, Orissa, India.  
Platinum group element geochemistry. Precambrian Res., 30, p. 27-41.
- PARRY S. (1984) : Abundance and distribution of palladium, platinum, iridium and gold in some oxyde minerals.  
Chem. Geol., v. 43, p. 115-125.
- PICOT P. et MARCOUX E. (1987) : Nouvelles données sur la métallogénie de l'or.  
C.R. Acad. Sci. Paris, t. 304, série II, n° 6, p. 221-226.
- POULAIN P.A. (1973) : Du platine dans les Hautes-Alpes d'après les recherches de E. Gueymard (1845-55).  
Riviera scientifique, fasc. 1, p. 17-24.
- RIANDEY C., LINHARES P. et PINTA M. (1975) : Application de l'absorption atomique "sans flamme" au dosage d'éléments traces dans les minéraux naturels silicatés.  
Analisis, v. 3, n° 6, p. 303-311.
- ROSENBLUM S., CARLSON R.R., NISHI J.M. et OVERSTREET W.C. (1986) : Platinum-group elements in magnetic concentrates from the Goodnews Bay District, Alaska.  
U.S. Geol. Survey Bull., 1660.
- ROSS J.S. et KEAYS R.R. (1979) : Precious metals in volcanic - type nickel sulfide deposits in Western Australia. I : Relationship with the composition of the ores and their host rocks.  
Canad. Min., v. 17, p. 417-435.

- ROWELL W.F. et EDGAR A.D. (1986) : Platinum-group element mineralization in a hydrothermal Cu-Ni sulfide occurrence, Rathbun Lake, Northeastern Ontario.  
Econ. Geol., v. 81, p. 1272-1277.
- RUDASHEVSKIY N.S. et STARYKH V.B. (1986) : The nature of Fe-Pt solid solutions in ultramafic rocks.  
Traduction anglaise de Doklady Akademii Nauk. SSSR, 1984, v. 279, n° 2, p. 467-471.
- SANDELL E.B. (1959) : Colorimetric determination of trace metals.  
Interscience, New York (N.Y.).
- SHARPE M. (1982) : Noble metals in the margin rocks of the Bushveld complex.  
Econ. Geol., 77, p. 1286-1295.
- SIGHINOLFI G.P., GORGONI C. et MOHAMED A.H. (1984) : Comprehensive analysis of precious metals in some geological standards by flameless A.A. spectroscopy.  
Geostandards Newsletter, v. 8, n° 1, p. 25-29.
- SKINNER J. (1986) : Econ. Geol. Editorial, v. 81.
- STOCKMAN H.W. (1982) : Noble metals in the Ronda and Josephine peridotites.  
Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass. (unpublished).
- STOCKMAN H.W. et HLAVA P.F. (1984) : Platinum group minerals in alpine chromitites from southwestern Oregon.  
Econ. Geol., v. 79, p. 491-508.
- STUMPFL E.F. (1986) : Distribution, transport and concentration of platinum group elements.  
In Callagher J.M., Ischer R.A., Neary C.R. and Prichard H.M., ed., Metallogeny of basic and ultrabasic rocks, London Inst. Mining and Metallurgy, p. 379-394.
- STUMPFL E.F. et TARKIAN N. (1976) : Platinum genesis : new mineralogical evidence.  
Econ. Geol., v. 71, p. 1451-1460.
- SYLVESTRE J-P. (1977) : Présence d'un dyke de lherzolite dans le massif calcaire du Lubéron (Vaucluse).  
C.R. Acad. Sci. Paris, t. 285, série D, p. 495-496.
- TALKINGTON R.W., WATKINSON D.H., WHITTAKER P.J. et JONES P.C. (1983) : Platinum-group-mineral inclusions in chromite from the Bird River sill, Manitoba.  
Mineral. Deposita, 18, p. 245-255.

- TALKINGTON R.W., WATKINSON D.H., WHITTAKER P.J. et JONES P.C. (1984) : Platinum-group-minerals and other solid inclusions in chromite of ophiolitic complexes : occurrences and petrological significance.  
Tschermaks Mineral. Petrog. Mitt. (TMPM), v. 32, p.285-300.
- TALKINGTON R.W. et LIPIN B.R. (1986) : Platinum-group minerals in chromite seams of the Stillwater complex, Montana.  
Econ. Geol., v. 81, p. 1179-1186.
- TALKINGTON R.W. et WATKINSON D.H. (1986) : Whole rock platinum-group element trends in chromite-rich rocks in ophiolitic and stratiform igneous complexes.  
In Callagher J.M., Ischer R.A., Neary C.R. and Prichard H.M., ed., Metallogeny of basic and ultrabasic rocks, London Inst. Mining and Metallurgy, p. 427-440.
- TOMA S.A. et MURPHY S. (1977) : The composition and properties of some nature platinum concentrates from different localities.  
Canad. Min., v. 15, p. 59-69.
- VAN LOON J.C. (1977) : Analytical chemistry of the noble metals.  
Pure and applied chemistry, 49, p. 1495-1505.
- VUORELAINEN Y. et TÖRNROOS R. (1986) : Platinum-group element alloy spherules from alluvial deposits in Finnish Lapland.  
N. Jb. Miner. Mh., h. 9, p. 423-432.
- WASSON J.T. (1974) : Meteorites.  
Springer Verlag, 10, 316 p.
- WATKINSON D.H. et MAINWARING P.R. (1980) : Chromite in Ontario : geology and chromite zones, Puddy Lake-Chrome Lake area, and chromite chemistry.  
In Geoscience Research Grant Program, summary of research, 1979 - 1980 (Pye E.G. ed.). Ontario Geol. Survey MP93, p. 220-234.
- WESTLAND A.D. (1981) : Inorganic chemistry of the platinum group elements.  
In Platinum-group elements : Mineralogy, Geology, Recovery (Cabri L. ed.), v. 23, p. 5-18, Can. Inst. Min. Metall. Special issue.
- WOOD S.A. (1987) : Thermodynamic calculations of the volatility of the platinum group elements (PGE) : the PGE content of fluids at magmatic temperatures.  
Geochim. Cosmochim. Acta, v. 51, p. 3041-3050.
- WRIGHT T.L. et FLEISCHER M. (1965) : Contributions to geochemistry. Geochemistry of the platinum metals.  
U.S. Geol. Surv. Bull., 214-A, 24 p.
- Carte géologique de la France, MARSEILLE, 1/250.000, feuille NK 31-3, 1979, BRGM.
- Carte géologique de la France, GAP, 1/250.000, feuille NL 32-10, 1980, BRGM.

## LISTE DES TABLEAUX

Tab. I-1 : Conditions opératoires.....	12
Tab. I-2 : Limites de détection, en ppb, pour deux types de four.....	14
Tab. I-3 Taux d'extraction des EGP dans une roche synthétique, par coprécipitation avec Se pur.....	29
Tab. I-4 : Taux d'extraction obtenus, avec le sélénium pour Pt et Rh, et au tellure pour Au et Pd.....	30
Tab. I-5 : Etude de PCC1-USGS, teneurs en ppb.....	30
Tab. I-6 : Taux d'extraction obtenus pour le mélange 10% Te + 90% Se.....	32
Tab. I-7 : Résultats obtenus pour l'échantillon QC14 par trois méthodes différentes de coprécipitation.....	33
Tab. II-1 : Propriétés physico-chimiques des EGP, tiré de Legendre (1982) et Barnes et al. (1985).....	37
Tab. II-2 : Teneurs en EGP publiées pour les chondrites C1.....	39
Tab. III-1 : Solubilité de Pt et Ir, dans le silicate fondu, en fonction de la $pO_2$ .....	58
Tab. III-2 : Solubilité de Pt et Ir, dans le silicate fondu, en fonction de la $pS_2$ .....	58
Tab. IV-1 : Transformations de la paragenèse primaire des péridotites mantelliques au cours de la serpentinisation et listwaénitisation.....	86
Tab. IV-2 : Concentrations en EGP (en ppb) dans les chromitites.....	88
Tab. IV-3 : Concentrations des EGP, en ppb, dans les principales phases minérales créées au cours des altérations post-magmatiques.....	88
Tab. V-1 : Analyses de l'isoferroplatine de la Durance à la microsonde.....	122
Tab. V-2 : Analyses, à la microsonde, de grains ou de paillettes d'isoferroplatine de diverses localités.....	123
Tab. V-3 : Composition chimique moyenne (% poids) pour les solutions solides Pt-Fe, des roches ultramafiques alpines (A) (n = 180) et des associations dunite-clinopyroxénite-gabbro et ultramafites alcalines (n = 120). D'après Rudashevskiy et Starykh (1986).....	129

## LISTE DES FIGURES

Fig. I-1 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.....	6
Fig. I-2 : Schéma d'une lampe à cathode creuse.....	7
Fig. I-3 : Etude de l'influence de la température de minéralisation sur le signal d'absorbance, pour une solution d'or à 5 ppb.....	11
Fig. I-4 : Etude de l'influence de la température d'atomisation sur le signal d'absorbance, pour une solution de platine à 20 ppb.....	13
Fig. I-5 : Evolution des signaux avec l'augmentation des concentrations en métal.....	15
Fig. I-6 : Influence de la qualité du four sur le signal d'absorption. Un exemple pour l'or.....	16
Fig. I-7 : Interférences dues au cuivre et au nickel sur le signal d'absorbance pour le platine et l'or (in Sighinolfi et al., 1984).....	18
Fig. I-8 : Interférences dues à l'or sur le signal d'absorbance pour le platine et le palladium (in Sighinolfi et al., 1984).....	18
Fig. I-9 : Interférences dues au sélénium et au tellure, sur le signal d'absorption atomique. Un exemple pour le rhodium.....	21
Fig. I-10 : Etalonnage par abaque.....	22
Fig. I-11 : Principe de dosage par étalonnage interne, c'est-à-dire par addition d'une quantité connue de métal (Ad1..Ad3).....	23
Fig. II-1 : Distribution des EGP dans les nodules mantelliques.....	40
Fig. II-2 : Distribution des EGP dans des tectonites ophiolitiques et péridotites alpines.....	42
Fig. II-3 : Distribution des EGP dans les chromitites podiformes ophiolitiques.....	43
Fig. II-4 : Distribution des EGP dans les roches différenciées des séries ophiolitiques.....	45
Fig. II-5 : Distribution des EGP dans les MORBs et les tholéites continentales et leurs minéralisations associées.....	46

Fig. II-6 : Distribution des EGP dans les roches komatiitiques..... 48

Fig. II-7 : Distribution des EGP dans les complexes basiques et ultrabasiques intrusifs et stratifiés (Bushveld, Stillwater)..... 50

Fig. II-8 : Synthèse de la distribution des EGP dans les roches magmatiques..... 51

Fig. II-9 : Distribution des EGP dans les chromitites de nature podiforme et stratiforme..... 52

Fig. III-1 : Solubilité du platine et de l'iridium en fonction de la fugacité d'oxygène..... 59

Fig. III-2 : Solubilités du platine et de l'iridium en fonction de la fugacité en soufre..... 60

Fig. III-3a : Diagramme d'état de Pt et Ir en présence de soufre. (Activité unitaire des sulfures et métaux,  $p_{S_2}$  en atm.)..... 63

Fig. III-3b : Diagramme d'Ellingham : courbes des énergies libres de formation ( $\Delta G^\circ$ ) en fonction de la température, pour les sulfures d'Ir et Pt..... 64

Fig. III-4 : Evolution de la teneur en Pt dans le bain silicaté, en fonction de la durée de l'expérience..... 62

Fig. III-5 : Diagramme log-log des variations de la solubilité de Pt en fonction de la fugacité en oxygène..... 65

Fig. III-6 : Diagramme log-log des variations de la solubilité de Ir en fonction de la fugacité en oxygène..... 66

Fig. III-7 : Modèle possible de création d'une cavité le long d'un dyke, par ouverture d'une fente de tension, couplée avec un mouvement cisailant modéré. D'après Lago et al. (1982)..... 70

Fig. III-8 : Modèle schématique de formation d'un gisement de chromite podiforme le long d'un conduit, au sein des péridotites à structure de tectonite. D'après Lago et al. (1982)..... 70

Fig. IV-1 : Spectres de EGP dans des komatiites altérées (extrait de Barnes et al., 1985)..... 81

Fig. IV-2 : Spectres de EGP dans des minéralisations hydrothermales. (Rathburn Lake (Rowell et Edgar, 1986) et Donaldson West Deposit (Dillon-Leicht et al., 1986))..... 81

Fig. IV-3 : Localisation géographique du complexe ophiolitique de Bou-Azzer..... 83

Fig. IV-4 : Modèle génétique des listwaenites aurifères (d'après Buisson et Leblanc, 1987)..... 86

Fig. IV-5 : Spectre des teneurs en EGP, normalisées aux chondrites, des chromitites podiformes (K43 et K12) et de la stichtite (produit d'altération) (ST)..... 89

Fig. IV-6 : Spectres des teneurs en EGP, normalisées aux chondrites, des magnétites..... 90

Fig. IV-7 : Spectres des teneurs en EGP, normalisées aux chondrites, pour les minéraux serpentiniteux (L309), magnétite octaédrique (MO) et la serpentinite théorique (Sth : 90% L309 + 10% MO)..... 91

Fig. IV-8 : Spectres des teneurs en EGP, normalisées aux chondrites, pour les serpentinites minéralisées (Sm1 et Sm2) et des corps minéralisés en sulfures associés aux chromitites podiformes du complexe ophiolitique d'Othris (Grèce)..... 92

Fig. IV-9 : Spectres des teneurs en EGP, normalisées aux chondrites, pour les talcs ferrifères (BA37), les amiantes (BA20) et la serpentinite théorique (Sth)..... 94

Fig. IV-10 : Spectres des teneurs en EGP, normalisées aux chondrites, pour les carbonates hydrothermaux (BA47) et les hématites (rognon) (BA49)..... 94

Fig. IV-11 : Spectres des teneurs en EGP, normalisées aux chondrites, pour les arséniures..... 96

Fig. IV-12 : Diagramme Eh-pH pour le palladium à 25°C,  $\Sigma Pd = 10$  ppb,  $\Sigma S = 0,1$  m et  $\Sigma Cl^- = 1.0$  m (d'après Mountain et Wood, 1988)..... 97

Fig. IV-13 : Diagramme Eh-pH pour l'or à 25°C,  $\Sigma Au = 10$  ppb,  $\Sigma S = 0,1$  m et  $\Sigma Cl^- = 1.0$  m (d'après Mountain et Wood, 1988)..... 106

Fig. IV-14 : Diagramme Eh-pH pour le platine à 25°C,  $\Sigma Pt = 10$  ppb,  $\Sigma S = 0,1$  m et  $\Sigma Cl^- = 1.0$  m (d'après Mountain et Wood, 1988)..... 107

Fig. IV-15a : Diagramme log  $fO_2$  en fonction du pH, illustrant les relations de phases et la solubilité de la sperrylite ainsi que la détermination de l'arsenic dissous à 300°C (d'après Mountain et Wood, 1988)..... 109

Fig. IV-15b : Diagramme log  $fO_2$  en fonction du pH, montrant la solubilité et les relations de phases des sélénures de Pt et Pd, ainsi que la détermination du sélénium dissous pour  $\Sigma Se = 10^{-6}$  m (d'après Mountain et Wood, 1988)..... 110

Fig. IV-15c : Diagramme log  $fO_2$  en fonction du pH, montrant la solubilité et les relations de phases des tellurures de Pt et Pd, ainsi que la détermination du tellure dissous pour  $\Sigma Te = 10^{-7}$  m (d'après Mountain et Wood, 1988)..... 111

Fig. V-1 : Carte de localisation schématique des placers à MGP de la basse Durance et des formations susceptibles de contenir leurs roches mères..... 116

Fig. V-2 : Vue au M.E.B. d'une paillette d'alliage Pt-Fe (Pt<sub>3</sub>Fe) grossie 220 fois..... 117

Fig. V-3 : Vue au M.E.B. de plusieurs paillettes dont les tailles varient de  $\approx 50$   $\mu m$  à  $\approx 300$   $\mu m$ ..... 117

Fig. V-4 : Vue au M.E.B. des mêmes paillettes que dans la fig. V-3, sous un angle différent. Illustration du fort aplatissement des paillettes..... 118

Fig. V-5 : Détail d'une paillette vue au M.E.B., montrant la striation..... 118

Fig. V-6 : Détail de la bordure d'une paillette vue au M.E.B., montrant des stries associées à une figure de "choc"..... 120

Fig. V-7 : Détail d'une paillette vue au M.E.B., montrant deux "directions" de stries qui se recoupent..... 120

Fig. V-8 : Transformation du réseau type cubique primitif (ordonné) en cubique faces centrées (désordonné), probablement due au martèlement des paillettes lors de leur transport..... 121

Fig. V-9 : Diagramme montrant les relations entre la taille de la maille (A) et le pourcentage atomique en fer (Fe+Cu+Ni) pour des alliages de type cubique faces centrées et cubique primitif..... 124

ANNEXE I

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE  
 INSTITUT DE GÉOLOGIE  
 DOCUMENTATION  
 1 RUE MARCEL GIGNOUX  
 38000 GRENOBLE CEDEX  
 TEL 04 38 83 34 43

RTZUNST REFERENCE SAMPLE OU - HGX (HAROLDS GRAVE)

	ANAMET	CALEB BRETT	OMAC	ALFRED KNIGHT	NUCLEAR ACTIVATION SERVICES	CU INAA	PROPOSED VALUE	FISCHER GRENOBLE	PARRY ASCOT
Pt	177	290	280	190	290		280	194	360
Pd	167	144	320	400	220		220	269	
Rh								48 to 193	
Ir	3510	<20		<20	150	2530	3000		220
Ru									
Os									
Au	<	30 to 36				<		25	31

Data in ppb

UNIVERSITE DE GRENOBLE 1  
INSTITUT DE GEOLOGIE  
DOCUMENTATION  
1 RUE MAURICE GIGNOUX  
38031 GRENOBLE CEDEX  
TEL: (76) 87.46.43

RTZUNST REFERENCE SAMPLE OU-BX - (BARREN)

	ANAMET	CALEB BRETT	OMAC	ALFRED KNIGHT	NUCLEAR ACTIVATION SERVICES	CU INAA	PROPOSED VALUE	FISCHER GRENOBLE	PARRY ASCOT
Pt	183	400	400	300	220		300	232	320
Pd	<20	68	70	510	<37		?	58	
Rh								488	
Ir	<20	880		<20	820	650	?		1
Ru									
Os									
Au	20 to 30	<10 to 21				<		24	5

Data in ppb

RTZUNST REFERENCE SAMPLE OU-CX (CLIFF)

	ANAMET	CALEB BRETT	OMAC	ALFRED KNIGHT	NUCLEAR ACTIVATION SERVICES	CU INAA	PROPOSED VALUE	FISCHER GRENOBLE	PARRY ASCOT
Pt	40.23	39.9	35	42.7	34		40	29.8	202
Pd	52.85	52.1	54	54.45	27		53	60 to 93	
Rh								3.7	
Ir	12.53	4.17		<0.02	3.7	11.6	12		20.8
Ru									
Os									
Au	2.21 to 2.66	3.0 to 3.3				3.15	2.7	2.6	12.8

Data in ppm

Titre de l'ouvrage :  
**APPROCHE EXPERIMENTALE DU FRACTIONNEMENT MAGMATIQUE ET EXEMPLES DE  
REDISTRIBUTIONS HYDROTHERMALES DES EGP**

Nom de l'auteur : Wolfgang FISCHER

Etablissement : Université J. Fourier de Grenoble I

**RESUME**

L'étude des processus de différenciation des EGP entreprise dans ce travail, nécessite leur dosage à des teneurs d'ultra-traces.

Une méthode analytique de dosage a été développée. Elle met en oeuvre une extraction et une préconcentration basée sur une coprécipitation des EGP avec le sélénium et le tellure. L'analyse est effectuée par absorption atomique au four graphite. Les taux d'extraction, varient de 90 à 100 % pour Pt, Pd, Ru, Rh, et Au, et les limites de détection sont de l'ordre de 0,5 ppb.

Les distributions des EGP observées dans les roches magmatiques, ont conduit à la distinction de deux groupes, l'un nommé IEGP (Ir, Ru, Os) et un autre PEGP (Pt, Pd, Rh et Au). Les éléments du premier groupe sont exprimés sous forme de minéraux et se trouvent quasi exclusivement en inclusions au sein des cristaux de chromite. Par contre ceux du second se concentrent dans les sulfures de métaux de base (pentlandite, chalcopryrite). Ces associations suggèrent un rôle important de la  $fS_2$  et de la  $fO_2$  dans le fractionnement des EGP.

L'approche expérimentale de l'influence de ces deux paramètres, sur la solubilité d'un élément de chaque groupe, Ir et Pt, dans un bain silicaté à composition basaltique ( $T = 1430^\circ C$ ), met en évidence, une diminution importante de la solubilité de Ir avec une augmentation de la  $fO_2$ , ainsi qu'une forte augmentation de la solubilité du Pt pour une augmentation de la  $fS_2$  ( $fS_2 > 10^{-2}$  at.).

Les résultats obtenus sont en parfait accord avec les observations microscopiques. De plus, ils nous ont conduit à rechercher l'origine des spectres en EGP très différents pour les chromitites de type stratiforme et podiforme, dans les conditions de formation de ces corps minéralisés. Nous proposons que ces conditions peuvent être comparées à un "système ouvert" pour les chromitites de type podiforme et à un "système clos", c'est-à-dire beaucoup plus confiné, pour les chromitites stratiformes. Dans ce modèle, nous confirmons l'importance de l'apparition de la saturation en soufre, sur le fractionnement des EGP, et montrons que ce dernier est à relier à l'évolution de la capacité en soufre du magma.

De même, l'étude de la distribution des EGP dans des roches ou phases minérales formées lors de la serpentinisation et la listwaénitisation des roches ultrabasiques mantelliques du complexe ophiolitique de Bou-Azzer (Maroc) a permis de mettre en évidence des phénomènes de fractionnement des EGP. Ce fractionnement se traduit par de nouveaux spectres en EGP attribués à des mobilités variables des EGP au cours des deux processus d'altération postmagmatique. De plus, les résultats obtenus montrent la faible solubilité de Pt, Pd et Rh, par rapport à Au, dans les fluides hydrothermaux riches en CO, As, Bi, ..., pour des  $T$  de 150 à 300°C, ayant conduit à la formation des concentrations en Au et Co dans les listwaénites.

Enfin, l'étude des fractions de minéraux lourds, recueillis dans les alluvions de la Basse-Durance (France), a permis de mettre en évidence une paragenèse complexe en MGP, avec comme minéral prédominant l'isoferroplatine ( $Pt_3Fe$ ).

Une origine industrielle ou météoritique de ces paillettes est à rejeter. Les caractéristiques morphoscopiques observées suggèrent un long transport de ces paillettes. Le bassin versant de la haute Durance apparaît comme une zone à fort potentiel pour contenir les roches sources de ces paillettes.

19 OCT. 1988

UNIVERSITE DE GRENOBLE 1  
INSTITUT DE GEOLOGIE  
DOCUMENTATION  
RUE MAURICE-GIGNOUX  
B 36031 GRENOBLE CEDEX  
TEL. (76) 87.46.43