



**HAL**  
open science

# Étude des minéralisations aurifères du District d'El Callao, Venezuela. Rôle de la remobilisation de l'or "invisible" dans la formation du gisement.

German Velásquez

## ► To cite this version:

German Velásquez. Étude des minéralisations aurifères du District d'El Callao, Venezuela. Rôle de la remobilisation de l'or "invisible" dans la formation du gisement.. Géologie appliquée. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2012. Français. NNT: . tel-00763281

**HAL Id: tel-00763281**

**<https://theses.hal.science/tel-00763281>**

Submitted on 10 Dec 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.



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *Université Toulouse III – Paul Sabatier*  
Discipline ou spécialité : *Géologie et Métallogénie*

---

Présentée et soutenue par : **German Vélasquez**

En **Novembre 2012**

**Titre : Étude des minéralisations aurifères du District d'El Callao, Venezuela. Rôle de la remobilisation de l'or «invisible» dans la formation du gisement.**

---

### JURY

*Pr. François Martin - GET, UPS, Toulouse - Président du jury*  
*Pr. Anne-Sylvie André-Mayer - G2R, Université de Lorraine, Nancy - Rapporteur*  
*Pr. Robert Moritz - Université de Genève - Rapporteur*  
*Dr. Mark Jessell - GET, IRD, Toulouse - Examineur*  
*Pr. Didier Béziat - GET, UPS, Toulouse - Directeur de Thèse*  
*Dr. Stefano Salvi - GET, CNRS, Toulouse - Directeur de Thèse*  
*Pr. Tommaso Tosiani - Université Central du Venezuela - Directeur de Thèse*  
*Dr. Luc Siebenaller - GET, IRD, Toulouse - Invité*

---

**Ecole doctorale :** *SDU2E Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace*  
**Unité de recherche :** *G.E.T. Géosciences Environnement Toulouse (UMR 5563, UR 234)*

**Directeur(s) de Thèse :** **Didier BÉZIAT, Stefano SALVI, Tommaso TOSIANI**  
**Rapporteurs :** **Anne-Sylvie André-Mayer / Robert Moritz**



## Remerciements

Les travaux de thèse présentés au cours de cet ouvrage ne furent rendus possibles que grâce à la généreuse contribution de nombreux organismes et de personnes que je me devais de remercier en ces premières pages.

Tout d'abord, mes pensées vont vers mes directeurs de thèse, Didier Béziat et Stefano Salvi, pour m'avoir accueilli au laboratoire et pour leur disponibilité exemplaire tout au long de mes travaux de thèse. Sincères remerciements à Tommaso Tosiani pour avoir suggéré ce projet de recherche.

Je suis également très redevable envers les chercheurs Anastassia Y. Borisova et Luc Siebenaller qui m'ont aidé et transmis leurs connaissances pour mener à bien ce travail. Merci aussi à mes autres co-auteurs pour leurs participations à ces travaux: Pierre Débat, Philippe de Parseval et Gleb S. Pokrovski. Un grand merci aux personnes ayant accepté d'être membres de mon jury de thèse: Anne-Sylvie André-Mayer, Robert Moritz, François Martin, Mark W. Jessell.

Je souhaite remercier le Conseil du Développement Scientifique et Humanistique de l'Université Centrale du Venezuela (CDCH-UCV) pour le financement dont j'ai bénéficié durant ces années de thèse, l'Université de Toulouse III, Paul Sabatier, et le Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie, devenu Laboratoire de Géosciences, Environnement, Toulouse, pour leur accueil.

Je suis également très reconnaissant à l'encontre des différents services techniques de ce laboratoire, en particulier, les ateliers roches, MEB, microsonde, LA-ICP-MS, salle blanche, spectrométrie de masse, ainsi qu'à Fabienne de Parseval, Jean-François Mena, Ludovic Menjot, Sophie Gouy, Thierry Aigouy, Jonathan Prunier, Pierre Brunet, Jérôme Chmeleff, Aurélie Lanzasova, Frédéric Candaudap, François-Xavier d'Abzac et Christiane Cavaré-Hester, pour leurs aides inestimables lors des analyses.

Merci aux géologues Ana Graterol et Orlando González pour leur assistance sur le terrain, et à la compagnie Minerven pour l'accès aux sites miniers, les permis d'échantillonnages et le support logistique.

Finally, je remercie mes copains sud-américains et français, notamment le tri-pack et demi, sans oublier Stéphane, Jean Sébastien, Joaquin, Elder, María Eliana, Rebeca, Tristan, Florian, Aude, Rodrigo, Lucia et enfin tous les personnes que j'ai rencontré au cours de ces années pour leur compagnie au cours de ces dernières années. Un merci spécial à la ville de Toulouse pour avoir facilitée mon adaptation et mon séjour dehors de mon pays.

Para terminar, debo decir que no tengo palabras para expresar mi agradecimiento a mi familia, especialmente a mi esposa Andreina, a mi mamá, a mi hermana María Tibisay y a mi papá, aunque ya no este con nosotros, por todo el apoyo brindado a lo largo de mis retos personales y profesionales.

## Abstract

The Colombia Mine is localized in the El Callao Mining District Venezuela. It has Au reserves of 23 million ounces (= 740 t Au), which make it the largest gold mine in Guayana Craton, and grant it the label of giant gold deposit (i.e. > 500 t Au). The mineralization is hosted by the Paleoproterozoic El Callao formation, which is constituted by Fe-rich tholeiitic basalts that were formed in a plateau oceanic setting. Exploitation in the mine is focused on three “vein systems”, known as *América*, *Colombia* and *Hansa quartz veins*. These veins systems are actually constituted by a network of interconnected quartz, albite and ankerite veins, which form a large stock enclosed between a hanging wall and a footwall. These interconnected veins include a large number of centimeter- to meter-size altered metabasaltic fragments, rich in pyrite and containing most of the gold mineralization. In the fragments, gold is always closely related to pyrite, either as inclusions, or filling fractures within it. We interpret these vein systems as a shear-fracture hosted mesh, formed in a fragile-ductile transitional deformation regime by a succession of micro-seisms and in the presence of a single, H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl low-salinity hydrothermal fluid, during cyclic activation of the Colombia shear zone. Each of these micro-seisms was accompanied by crystallization of a new core/rim pyrite sequence. Furthermore, local change in confining pressure from supra-lithostatic to near-hydrostatic accompanied each pressure drop causing boiling of the hydrothermal fluid, which, in turn, promoted precipitation of “invisible” gold. This gold either entered the pyrite structure, or precipitated as sulfo-salt nano-particles (less than 10 nm in size). Later, during pyrite

deformation, fluids reacted with pyrite crystals causing coupled dissolution–reprecipitation reactions. In this case, Au and others metals (i.e., Cu, Te, Bi, Pb, Sb) were lixiviated from pyrite and reprecipitated as visible gold grains, found either in inclusions or in fractures within pyrite, and are almost always accompanied by inclusions of chalcopyrite, tellurobismuthite, sphalerite and ankerite. We conclude that all visible gold in the Colombia Mine is secondary, and that it originated from remobilization of primary, invisible gold. For this reason, we consider that economic gold mineralization in the Colombia mine was favored by the brittle deformation that that took place relatively late in the genesis of the vein network, after hydrothermal pyrite precipitation.

## Résumé de la Thèse

La Mine Colombia, située dans le District Aurifère d'El Callao, Venezuela, est considérée comme un gisement de type «géant» (i.e. > 500 t Au) car les réserves prouvées sont égales à 23 millions d'onces (= 740 t Au), ce qui fait de ce gisement le plus gros gisement du Craton Guyanais. La minéralisation est encaissée dans des formations basaltiques d'âge paléoprotérozoïque présentant toutes les caractéristiques de basaltes de plateau océanique. La minéralisation se localise au niveau de trois filons sécants sur la foliation, appelés «veine de quartz aurifère Colombia, América et Hansa». Ces «veines» sont en fait constituées par un réseau interconnecté de veines de quartz mais aussi d'ankérite et d'albite, délimitant une caisse filonienne, qui peut être définie par un mur et un toit, dans laquelle le réseau de veines englobe de nombreux fragments de basalte fortement pyritisés. L'or se rencontre quasi-systématiquement dans les fragments de metabasalte, en relation étroite avec la pyrite. Nous considérons ces systèmes de veines comme des «corridors» de déformation minéralisés, qui se seraient formés dans le domaine de transition fragile-ductile, en présence d'un même fluide hydrothermal à H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl et à faible salinité. Ces corridors minéralisés, se formeraient en relation avec une succession de microséismes, chaque microséisme étant accompagné de changements brusques et localisés de pression de confinement, associés à chaque franchissement de la limite entre régime supra-lithostatique et régime quasi-hydrostatique et vice-versa, entraînant une ébullition localisée du fluide hydrothermal, lors des chutes de pression. A chaque microséisme, une nouvelle

génération de pyrite cristalliserait dans les fragments de basalte. Cette pyrite renfermerait systématiquement de l'or soit en substitution dans le réseau cristallin du cristal, soit sous forme de nano-inclusions de sulfosels polymétalliques ; cet or « invisible » représenterait l'or primaire du gisement. Enfin, lors de l'événement de déformation cassante, ultérieur à la formation du corridor, l'or invisible et des autres métaux tels que Cu, Bi, Te, Ag, Sb et Pb seraient remobilisés et re-précipiteraient sous la forme de grains d'or visibles, qui se trouvent soit en micro-inclusions, soit en remplissage de fractures dans la pyrite, qui est systématiquement accompagné par d'autres minéraux tels la chalcopryrite, l'ankérite, la sphalérite et des tellurures. De ce fait, nous considérons que l'essentiel de l'or « visible » du gisement serait secondaire et le produit de la remobilisation de l'or primaire « invisible ». Nous considérons que cet événement tardif de déformation dans l'orogénèse Transamazonienne est primordial pour avoir des grains d'or visibles et donc un gisement économiquement exploitable.

## Sommaire

<b>Introduction</b> .....	015
1. Généralités sur les gisements d'or du craton Guyanais .....	015
2. Généralités sur les gisements d'or du Venezuela .....	019
3. Etudes récentes sur les gisements d'or orogéniques .....	021
4. Plan de la thèse .....	023
<b>Chapitre 1: Techniques analytiques utilisées</b> .....	028
1.1. Techniques utilisées pour la caractérisation des basaltes de la Formation El Callao .....	028
1.2. Techniques utilisées dans la caractérisation des minéralisations du système des veines aurifères dans la Mine Colombia .....	030
1.3. Mise en œuvre de la technique de micro-analyse in situ des pyrites naturelles par l'utilisation d'un système d'ablation laser femtoseconde (fs) travaillant dans le proche infra rouge (NIR) couplé avec un spectromètre de masse quadrupole à plasma inductif (LA-ICP-QMS) .	035
1.3.1. Conditions expérimentales et protocole d'analyse .....	035
1.3.2. Liste des éléments chimiques à analyser dans la pyrite .....	038
1.3.3. Isotopes à mesurer .....	039
1.3.4. Le matériau de référence .....	041
1.3.5. Le calibrateur interne .....	044
1.3.6. Calcul de la concentration des éléments traces .....	045
1.3.7. Calcul de la limite de détection (LOD).....	054
1.3.8. Evaluation de l'effet de la matrice .....	055
1.3.8.1. Calcul de la concentration en or, en prenant Po comme échantillon inconnu et NIST-610 comme calibrateur externe .....	056
1.3.8.2. Calcul de la concentration en or, en prenant NIST-610 comme échantillon inconnu et Po comme calibrateur externe .....	057
1.3.8.3. Calcul de la concentration en cuivre, en prenant Cpy comme échantillon inconnu et NIST-610 comme calibrateur externe .....	057
1.3.8.4. Calcul de la concentration en cuivre, en prenant NIST-610 comme	

<i>échantillon inconnu et Cpy comme calibrateur externe</i> .....	058
<i>1.3.9. Détermination des concentrations en éléments traces des pyrites</i> ...	059
<b>Publication I: In Situ Determination of Au and Cu in Natural Pyrite by Near-Infrared Femtosecond Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Quadrupole Mass Spectrometry: No Evidence for Matrix Effects</b> .....	069
Abstract .....	070
Résumé .....	071
I.1. Introduction .....	072
I.2. Experimental condition and analytical protocol .....	074
I.3. Reference material homogeneity .....	075
I.4. Internal calibrator .....	076
I.5. Evaluation of matrix effect .....	077
I.6. Determination of Au and Cu concentrations in natural pyrite .....	082
I.7. Conclusion .....	083
<b>Chapitre 2: Contexte géologique du Craton de Guayana</b> .....	085
2.1. Les 4 unités du Craton de Guayana .....	085
2.1.1. <i>La Province d’Imataca</i> .....	085
2.1.2. <i>La Province de Pastora</i> .....	086
2.1.3. <i>La Province de Cuchivero</i> .....	086
2.1.4. <i>La Province de Roraima</i> .....	087
2.1.5. <i>Tectonique du Craton</i> .....	087
2.2. La Ceinture de roches vertes de Guasipati-El Callao .....	088
2.3. La Formation El Callao .....	089
<b>Publication II: First occurrence of Paleoproterozoic oceanic plateau in the Guiana Shield: the gold-bearing El Callao Formation, Venezuela</b> .....	093
Abstract .....	094
II.1. Introduction .....	094
II.2. Regional setting and previous work .....	096
II.2.1. <i>Geological background</i> .....	096

II.2.2. <i>The El Callao Formation</i> .....	099
II.3. Geochemical data and interpretation .....	099
II.3.1. <i>Element mobility</i> .....	102
II.3.2. <i>Magmatic affinity</i> .....	102
II.3.3. <i>Sr- and Nd-Isotope</i> .....	107
II.4. Discussion .....	108
II.4.1. <i>Implications for tectonic setting</i> .....	108
II.4.2. <i>Mantle source</i> .....	109
II.4.3. <i>Crustal Contamination</i> .....	113
II.4.4. <i>Implications for gold source..</i> .....	115
II.5. Conclusions .....	116
II.6. Appendix: Analytical Techniques .....	117

<b>Chapitre 3: Caractéristiques structurales et nature des fluides du système de veines aurifères de la Mine Colombia</b> .....	119
3.1. Description du système de veines Colombia .....	120
3.1.1. <i>Etude pétrographique du système de veines</i> .....	121
3.1.2. <i>Séquence paragénetique dans les metabasaltes altérés et les veines</i> .....	122
3.1.3. <i>Distribution et chronologie relative des divers types d'inclusions fluides</i> .....	123
3.1.3.1. <i>Etude pétrographique</i> .....	124
3.1.3.2. <i>Etude microthermométrie</i> .....	124
3.1.3.3. <i>Spectroscopie Raman</i> .....	125
3.2. Modèle de formation du système de veines Colombia .....	127
3.3. Modèle de piégeage des inclusions fluides .....	128

<b>Publication III: Linking shear-zone induced pressure fluctuations to pyrite textures and Au mineralization: Example from the El Callao mining district (Venezuela)</b> .....	131
III.1. Introduction .....	131
III.2. Geological background and previous work .....	132
III.2.1. <i>Regional Setting</i> .....	132

III.2.2. <i>Local geology</i> .....	135
III.3. The Colombia vein corridor .....	137
III.4. Analytical techniques .....	140
III.4.1. <i>Fluid inclusion microthermometry</i> .....	140
III.4.2. <i>Raman</i> .....	140
III.4.3. <i>Secondary ion mass spectrometry (SIMS)</i> .....	141
III.5. Results .....	141
III.5.1. <i>Microstructures</i> .....	141
III.5.1.1. <i>Metabasaltic fragments</i> .....	145
III.5.1.2. <i>Vein network</i> .....	146
III.5.2. <i>Fluid inclusions (FI)</i> .....	147
III.5.2.1. <i>Primary fluid inclusions (Pr-FI)</i> .....	147
III.5.2.2. <i>Pseudosecondary fluid inclusions (Ps-FI)</i> .....	151
III.5.2.3. <i>Fluid inclusions at grain boundaries (Gb-FI)</i> .....	151
III.5.2.4. <i>Secondary fluid inclusions (Sc-FI)</i> .....	151
III.5.3. <i>Pyrite characteristic and sulfur isotopic data</i> .....	153
III.6. Discussion .....	154
III.6.1. <i>Deformation and fluid circulation</i> .....	154
III.6.2. <i>P-T pathway</i> .....	157
III.6.3. <i>Pressure fluctuations</i> .....	159
III.6.4. <i>Formation of Colombia vein corridor: a typical example of fluid         driven fault-fracture meshes</i> .....	160
III.7. Conclusion .....	166

## **Chapitre 4: Etude texturale et cristalochimique de la pyrite.**

<b>Implications sur la minéralisation aurifère</b> .....	168
4.1. Caractéristiques morphologiques de la pyrite .....	169
4.2. Les divers types de pyrite .....	170
4.2.1. <i>Pyrite à surcroissance unique</i> .....	171
4.2.2. <i>Pyrite à surcroissance complexe</i> .....	171
4.2.3. <i>Relation pyrite – or</i> .....	172
4.3. Concentration en éléments majeurs dans les deux types de pyrite .....	172

4.4. Concentration en éléments traces dans les deux types de pyrite .....	179
4.4.1. <i>Caractéristiques des spectres LA-ICP-MS des différentes générations de pyrite</i> .....	179
4.4.2. <i>Détermination des concentrations en éléments traces</i> .....	181
4.5. Les diverses «expressions» de l’or et leur pureté .....	187
4.6. Modèle génétique de formation et de déformation de la pyrite: implications sur la chronologie de formation de l’or associé .....	187
4.6.1. <i>Formation de la première génération de pyrite (cœurs des cristaux)</i> .....	188
4.6.2. <i>Formation de la deuxième génération de pyrite (bordures des cristaux)</i> .....	189
4.7. Remobilisation de l’or «invisible» .....	193

**Publication IV: Formation and Deformation of Pyrite and Implications**

<b>for Gold Mineralization at The El Callao Mining District, Venezuela</b> .....	200
Abstract .....	201
IV.1. Introduction .....	202
IV.2. Geological Setting .....	204
IV.3. Analytical Techniques .....	207
<i>IV.3.1. Scanning electron microscopy (SEM)</i> .....	207
<i>IV.3.2. Electron microprobe (EPMA)</i> .....	208
<i>IV.3.3. LA-ICP-MS analyses</i> .....	208
<i>IV.3.4. Imaging of sulfides by LA-ICP-MS</i> .....	210
IV.4. Pyrite Types and Generations .....	210
<i>IV.4.1. Simple-zoned pyrite</i> .....	211
<i>IV.4.2. Rhythmic-zoned pyrite</i> .....	213
IV.5. Morphological Characteristics of Pyrites .....	214
IV.6. Major and Minor Element Composition .....	216
IV.7. Trace Element Composition of Pyrite .....	218
<i>IV.7.1. General patterns of LA-ICP-MS trace element spectra</i> .....	220
<i>IV.7.2. Determination of trace element concentrations</i> .....	223
<i>IV.7.3. Gold occurrence and fineness</i> .....	227

IV.8. Discussion .....	230
<i>IV.8.1. Pyrite formation and primary gold crystallization</i> .....	232
<i>IV.8.1.1. Pyrite cores</i> .....	232
<i>IV.8.1.2. Gold in pyrite cores</i> .....	234
<i>IV.8.1.3. Pyrite rims</i> .....	234
<i>IV.8.1.4. Gold in pyrite rims and relationship with As</i> .....	235
<i>IV.8.2. Gold remobilization</i> .....	239
IV.9. Summary and Conclusions .....	242
IV.10. Appendix .....	244
<b>Conclusions</b> .....	262
<b>Perspectives</b> .....	266
<b>Références</b> .....	268
<b>Listes des figures</b> .....	288
<b>Listes des tables</b> .....	303

# Introduction

## 1. Généralités sur les gisements d'or du craton Guyanais

Les formations précambriennes de l'Amérique du Sud se rencontrent au niveau de deux grands boucliers (Fig. 1A; cf. Norcross et al., 2000): le bouclier Amazonien (the Amazonian Craton) et le bouclier de São Francisco (Sao Francisco Craton). Le bouclier Amazonien est lui-même divisé par le fleuve Amazone en deux cratons: au nord, le Craton Guyanais (Guiana Shield) et au sud, le Craton Guaporé (Guaporé Shield) (Fig. 1A). Le Craton Guyanais (Fig. 1B) occupe une surface de presque 1 500 000 km<sup>2</sup>, entre les bassins du fleuve Amazone et celui du fleuve Orénoque. Il est distribué dans six pays: Venezuela, Guyana, Surinam, Guyane française, Brésil et une petite partie de la Colombie.

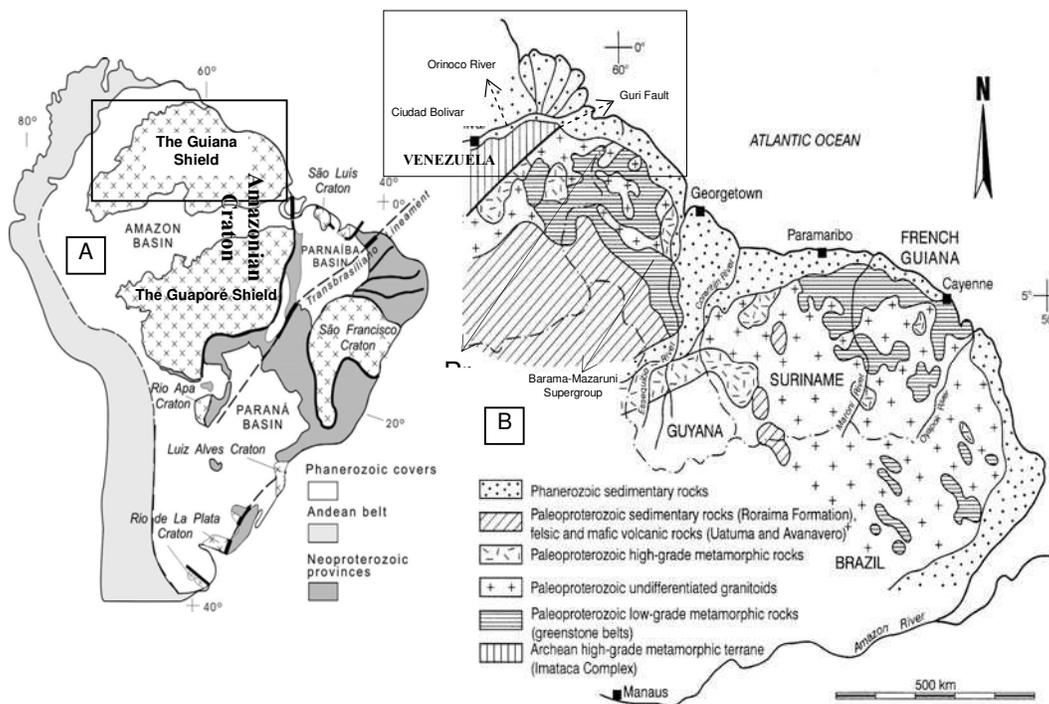


Fig. 1. A. Carte géologique simplifiée montrant les boucliers de l'Amérique du Sud (D'après Cordani et al., 2009). B. Géologie du Craton Guyanais (D'après Voicu et al., 2001).

Le craton Guyanais est constitué de trois grandes unités géologiques:

- Le complexe archéen d'Imataca, constitué de gneiss daté entre 3.7 et 3.4 Ga, par la méthode U-Pb sur roche totale (Montgomery, 1979);
- Les formations paléoprotérozoïques représentées par des formations métavolcaniques et métasédimentaires constituant des ceintures aux limites de granitoïdes, et des formations détritiques continentales;
- Les formations sédimentaires du Phanérozoïque.

La partie du Craton Guyanais qui affleure au Venezuela est connue sous le nom du Craton de Guayana (Fig. 2).

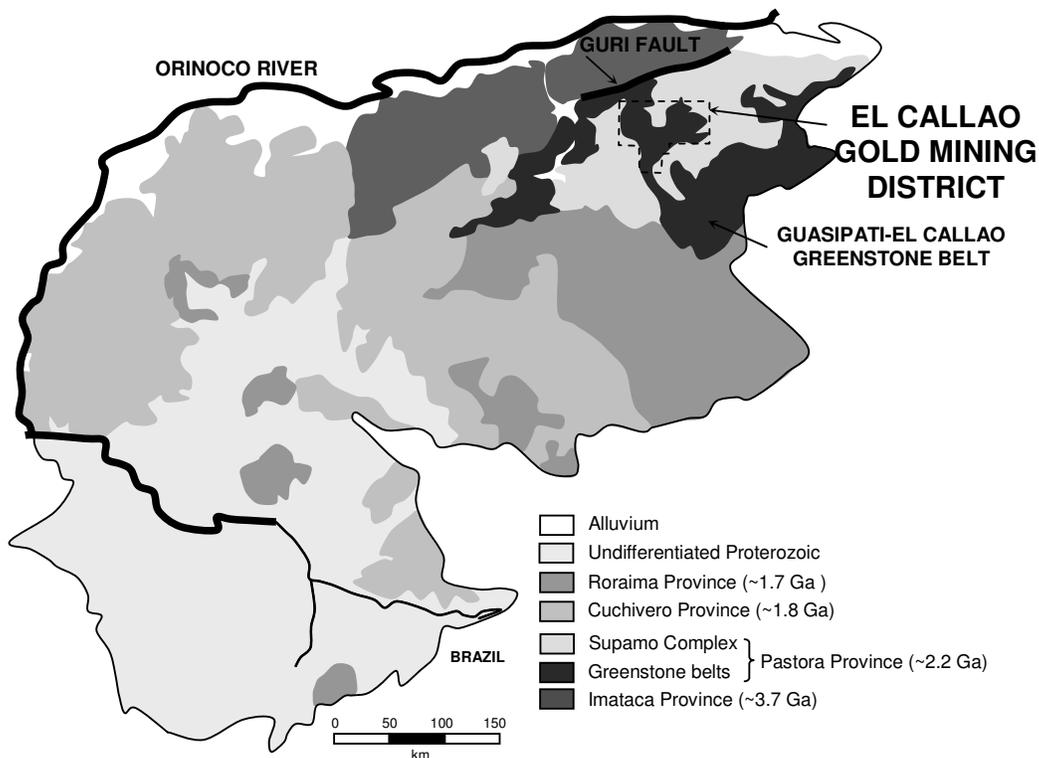


Fig. 2. Provinces géotectoniques du Craton de Guayana (D'après Sidder et Mendoza, 1995).

Les caractéristiques générales des gisements primaires d'or du Craton Guyanais (Guiana Shield) sont présentées dans de nombreux rapports ou publications du BRGM et concernent essentiellement des gisements de la Guyane française (e.g., Milési et al., 1995); elles ont été plus récemment synthétisées par Voicu et al. (2001). Les relations entre structures tectoniques et minéralisations ont conduit les auteurs à distinguer,

suivant le modèle déjà proposé pour les gisements d'Afrique de l'Ouest (Milési et al., 1992), 3 grands types de gisements :

- Les gisements d'or pré-orogéniques représentés par le type «tourmalinite-hosted» dans les formations du Paramaca et dont le gîte de Dorlin est le meilleur exemple. La minéralisation est associée à des cherts riches en tourmaline;
- Les gisements d'or orogéniques, discordants sur les formations volcano-sédimentaires encaissantes des ceintures du Paléoprotérozoïque. Le gisement de référence est celui d'Omaï au Guyana, mais il existe de très nombreux indices en Guyane (e.g. Yaou) et au Venezuela (e.g. Mine Las Cristinas). Ils se distribuent préférentiellement le long de grands accidents affectant des terrains supracrustaux métamorphisés dans les conditions allant du facies pumpelleyite-prehnite au facies des schistes verts supérieurs. Ils se présentent sous forme de veines de quartz et la minéralisation se localise soit au sein des veines soit aux épontes des celles-ci. Ces systèmes de veines sont associés à de grandes failles, qui correspondent à des structures de 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> ordre, formant un réseau conjugué de failles, par rapport à la shear-zone principale. Cette shear-zone est connue sous le nom de «Faille de Guri» au Venezuela et représente la zone de suture entre l'ensemble des ceintures de roches vertes du Craton Guyanais et le Complexe d' Imataca.
- Les gisements d'or de type paléoplacers liés à des niveaux conglomératiques comme ceux de l'Orapu en Guyane.

Concernant les caractéristiques « métallogénétiques » des gisements orogéniques du Craton Guyanais, l'information disponible est principalement restreinte à trois sites miniers: celui d'Omaï (Guyana; e.g., Voicu, 1999; Voicu et al., 1997, 1999a, 1999b, 2000), celui de Dorlin (Guyane Française; e.g., Lerouge et al., 1999) et celui de St-Elie (Guyane Française; e.g., Lafrance et al., 1999). Dans le cas du Venezuela, un des rares travaux correspond à une étude des inclusions fluides du quartz associé à la minéralisation aurifère de la Mine Lo Increible (Blanchet et Chauvet, 2000).

Dans ces divers gisements, il a été déterminé les températures de formation des minéralisations en s'appuyant sur les données des inclusions fluides, des isotopes

stables et sur la géothermométrie des associations minérales. A Omai la température de formation du gisement est estimée entre 170° et 310°C (étude des inclusions fluides; Elliott, 1992), entre 200° et 260°C (à partir des isotopes de l'oxygène; Voicu et al., 1999b) et entre 150 et 260°C (géothermométrie Na–K–Ca sur les fluides obtenus par crush/leach de divers minéraux comme la scheelite, quartz, albite, épidote, ankérite, calcite, pyrite, chalcopryrite, galène et or; Voicu, 1999). La température obtenue varie entre 200° et 300°C (à partir des isotopes de l'oxygène; Lerouge et al., 1999) dans la mine de Dorlin ; elle est supérieure à 350°C (à partir des isotopes de soufre; Lafrance et al., 1999) dans la mine de St-Elie, et varie entre 175° et 370°C (étude des inclusions fluides; Blanchet et Chauvet, 2000) dans la mine Lo Incredible. La composition du fluide hydrothermal est contrainte seulement pour la mine d'Omai (fluides à H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–sels, de faible salinité; Elliott, 1992) et pour la Mine Lo Incredible (fluides à H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub>–sels-(±CH<sub>4</sub>), de faible salinité; Blanchet et Chauvet, 2000). L'origine des fluides minéralisateurs a été estimée à partir d'études des isotopes stables d'oxygène, hydrogène et carbone, avec une réponse plutôt magmatique pour la mine de Dorlin (Lerouge et al., 1999), métamorphique pour la mine d'Omai (Voicu et al., 1999b) et métamorphique-magmatique pour la mine de St-Elie (Lafrance et al., 1999). Dans les cas d'Omai et de Dorlin, les auteurs envisagent des mélanges entre ces fluides magmatiques et/ou métamorphiques avec des eaux météoriques. La paragenèse minérale et les données des isotopes du soufre, indiquent des conditions légèrement réductrices pour les gisements de Dorlin (Lerouge et al., 1999) et de St-Elie (Lafrance et al., 1999), tandis qu'à Omai on aurait des conditions légèrement réductrices au début et oxydantes à la fin de la formation du gisement (Voicu et al., 1999b).

Concernant les âges de la minéralisation aurifère dans le craton Guyanais, les données sont encore plus exceptionnelles. Ces datations sont restreintes à la Guyane Française, avec des âges compris entre 1955 et 2023 Ma (méthode Pb-Pb sur galène; Marcoux et Milési, 1993; Milési et al., 1995), et au Guyana, avec un seul âge de 2002 ±5 Ma (méthode Pb-Pb sur titanite et rutile hydrothermaux, Norcross et al., 2000). Ces âges indiquent que les minéralisations aurifères dans le craton Guyanais se formeraient à la fin de l'orogénèse Transamazonienne. Pour le craton de Guayana (Venezuela), Mendoza (2000) considère aussi, à partir de données géologiques et sur des corrélations

relatives avec la Guyane Française et Guyana, que la minéralisation s'est formée à la fin de l'orogénèse Transamazonienne. Toutefois, il n'y a jusqu'à présent aucune datation géochronologique faite directement sur la minéralisation aurifère, qui permet de discuter et de valider cette interprétation. Même si le Craton Guyanais représente une des deux entités paléoprotérozoïques les plus vastes au monde, celui-ci reste un des terrains précambriens le moins bien documenté dans la littérature géologique internationale.

## **2. Généralités sur les gisements d'or du Venezuela**

Dans le Craton de Guayana (Venezuela, Fig. 2), l'or aurait été découvert par les autochtones vers les années 1820-1830, mais ce n'est que dans les années 1850 qu'un prospecteur brésilien a trouvé des pépites d'or dans la région d'El Callao, où est maintenant localisé le district aurifère d'El Callao (Fig. 2). Ce district est le plus connu du craton de Guayana car c'est le plus riche en or (>2000tAu; Mendoza, 2000). La minéralisation aurifère au niveau du Craton se présente sous plusieurs formes: i) associées à des filons de quartz (type orogénique); ii) disséminée dans des formations magmatiques felsique parfois en association avec le cuivre (type porphyre); iii) associées à des niveaux de sulfures massifs au sein de formations volcaniques (type VMS); et iv) dans des conglomérats et sédiments fluvio-deltaïques (type placer). L'essentiel de la minéralisation est d'âge paléoprotérozoïque et plus rarement mésoprotérozoïque à néoprotérozoïque, mais il n'a pas été reporté d'âge archéen (Mendoza, 2000). Les gisements d'or orogénique sont situés principalement dans les ceintures de roches vertes du craton de Guayana, plus particulièrement dans la province de Pastora.

Dans le district aurifère d'El Callao la minéralisation est localisée dans des filons de quartz qui se développent dans des zones de très forte déformation; plus de 300 veines de quartz aurifère (1 à 10 mètres de large, 100 à 3000 mètres de long) ont été recensées dans le district (USGS-CVG-Tecmin, CA, 1993). Les zones minéralisées se trouvent plutôt dans des systèmes de fractures parallèles à la Faille de Guri (direction N40°E), contrairement au cas général du craton Guyanais, où la minéralisation, toujours associée à des veines de quartz, est en relation avec des failles conjuguées de direction NNE et

NNW. Ce district aurifère a même été considéré comme un district aurifère orogénique de classe mondiale dans la synthèse réalisée par Goldfarb et al. (2001). Toutefois, il y a très peu d'études publiées sur le contexte géologique et géodynamique du district et le cadre métallogénique est quasiment inconnu.

La plupart des travaux réalisés jusqu'à aujourd'hui sont des rapports internes effectués soit par la Compagnie Minière Nationale du Venezuela (CVG-MINERVEN), soit par des bureaux de services géologiques. Ces travaux ont été principalement réalisés entre les années 1960 et 1990 (e.g., Korol, 1965; Kalliokoski, 1965; Menéndez, 1968, 1972, 1994; Dumas et Chaisemartin, 1991; Guilloux, 1997), et plus particulièrement, entre les années 1987 et 1991, dans le cadre d'une collaboration scientifique entre les services géologiques des États-Unis et ceux du Venezuela (USGS-CVG-Tecmin, CA), durant laquelle ont été réalisés des travaux d'exploration minière sur le craton de Guayana y compris le district d'El Callao. Les résultats de cette collaboration ont été publiés comme « open files » du service géologique des États-Unis (e.g., USGS et CVG-Tecmin, 1993; Sidder et Mendoza, 1995; Day et al., 1995). Toutes les études réalisées sur le craton de Guayana ont été recompilées par Mendoza (2000) et représentent aujourd'hui la base géologique de notre étude. Les principaux résultats sont :

- la minéralisation aurifère du district d'El Callao se serait formée à la fin de l'orogénèse Transamazonienne (2.3 – 1.9 Ga; Sidder et Mendoza, 1995) lors de la collision de plaques continentales, représentées aujourd'hui par les complexes d'Imataca et celui de Kanukú, et la fermeture d'un océan (Mer de Pastora). La formation encaissante de la minéralisation, représentée par les basaltes de la Formation El Callao, serait le témoin du domaine océanique qui séparait les deux masses continentales.
- Au niveau du district, la zone minéralisée se localise dans un couloir de déformation de 8 à 10 km de long et 200 à 300 m de large, de direction N45°E parallèle à la Faille de Guri; elle est définie dans le présent travail comme la «Colombia Shear Zone», dans laquelle plusieurs mines souterraines ont été exploitées (e.g., Colombia, Sosa-Mendez, Union, Peru, Chile et Mejico). Les systèmes de veines associées à la Colombia Shear Zone contiennent généralement très peu de sulfures (1-2%), à la

différence des roches encaissantes aux épontes de ces filons qui peuvent contenir jusqu'à 10% de pyrite environ. Dans ces veines, l'or peut être trouvé sous forme de grain libre ou en micro-inclusions dans la pyrite. L'exploitation de ces veines a produit plus de 250 tonnes d'or entre les années 1829 et 1999 et les réserves du district sont estimées à 2000 tonnes d'or. Actuellement, la mine Colombia est la plus importante; elle est exploitée par la Compagnie Minière Nationale du Venezuela (CVG-MINERVEN) avec une production annuelle de 4 tonnes d'or, et ses réserves en or sont estimées à 740 tonnes (~23 millions d'onces), avec une teneur moyenne de 9 g/t or.

### **3. Etudes récentes sur les gisements d'or orogéniques**

L'état actuel de connaissance du district aurifère d'El Callao reste encore superficiel par rapport au niveau de connaissance des gisements de type orogénique au niveau mondial. En effet, une importante base de données structurale, minéralogique, fluide et géochimique a été réalisée depuis une vingtaine d'année sur de nombreux gisements d'or dits orogéniques. Ces gisements sont reliés à des périodes de croissance crustale marquées par une intense activité magmatique propice à la circulation des fluides. Ils se caractérisent par leur localisation sur des accidents lithosphériques majeurs souvent cisailants (shear-zone) et le modèle de genèse communément accepté est celui d'un continuum de circulations fluides depuis les stades ductiles jusqu'aux stades cassants.

Les limitations de ce modèle sont en partie d'ordre minéralogique, i.e. la compréhension des processus de cristallisation de l'or et de la paragenèse minérale associée. C'est pour cette raison que cet aspect fait l'objet de la plupart des études récentes portant sur les gisements orogéniques, compte tenu de la relation quasi-systématique entre l'or et les sulfures et/ou sulfo-arséniures. Une première série d'études se focalisent sur les caractéristiques texturales des sulfures associés à l'or. Elle nous renseigne sur la formation, déformation et recristallisation des sulfures (e.g., Cook et al., 1993; Cook, 1996; Boyle et al., 1998; Craig et al., 1998; Craig, 2001; Freitag et al., 2004; Barrie et al., 2010a, b) et mettent en évidence des différences entre les textures primaires et celles reliées aux événements de déformation ultérieurs. Elles

fournissent des informations sur les mécanismes de déformation qui opéraient dans différentes conditions métamorphiques et discutent s'il y a un lien direct entre ces conditions et les textures et microstructures observées.

Ensuite, il existe un certain nombre d'études cristallographiques détaillées, effectuées à l'aide des techniques analytiques telles la microsonde électronique et/ou ionique, qui ont montré que l'or peut être présent dans les sulfures, en très faibles concentrations (ppm ou ppb). Dans ce cas, l'or est communément appelé « or invisible », et ce qu'il soit présent en substitution dans la structure cristalline du sulfure ou sous forme de nano-inclusions (Cabri et al., 1989; Cook and Chryssoulis, 1990); il est alors considéré comme de l'or primaire (e.g., Simon et al., 1999a,b; Reich et al., 2005; Cook et al., 2009). Plus récemment, avec le développement des analyses in situ sur des sulfures par l'ablation laser (LA-ICP-MS), il a été possible aussi de détecter la présence d'autres éléments en traces (e.g., Bi, Te, Pb, Sb, Ag, Se) dans les sulfures (e.g., Griffin et al., 1991; Huston et al., 1995; Abraitis et al., 2004; Reich et al., 2005; Morey et al., 2008; Large et al., 2009), qui peuvent être associés à l'or.

Enfin, il existe des études effectuées sur des gisements orogéniques, prenant en considération à la fois les caractéristiques texturales et cristallographiques de l'or et des sulfures associés (e.g., Mumin et al., 1994; Oberthür et al., 1997; Vaughan et Kyin, 2004; Morey et al., 2008; Large et al., 2009; Sung et al., 2009), qui cherchent à comprendre les relations entre les phases de déformation et la percolation des fluides, les facteurs qui contrôlent le plus efficacement le dépôt des sulfures et de l'or (conditions de pression et température, composition du fluide minéralisateur, relation Au-As), la remobilisation de l'or (« or invisible » vs. « or visible », etc.) et tout ce qui concerne la modélisation des conditions de dépôt.

Ces divers types d'études sont quasi-inexistantes dans tout le craton Guyanais y compris le craton de Guayana (Venezuela). La mine Colombia est considérée comme un gisement de classe mondiale (i.e. > 100 t Au, *in* Bierlein et al., 2006) et même de type « géant » (i.e. > 500 t Au, *in* Bierlein et al., 2006) car les réserves prouvées sont égales à 23 millions d'onces (= 740 t Au), ce qui fait de ce gisement le plus gros gisement du

craton Guyanais, et un des 25 plus gros gisements mondiaux (Fig. 3). A titre de comparaison, la Mine de Las Cristinas (Venezuela) a des réserves estimées à 13 millions d'onces (Mendoza, 2000), celle d'Omai (Guyane) à 4,2 millions d'onces (Voicu, 1999) et celle de Yaou (Guyane) à 0,8 millions d'onces (Mendoza, 2000).

#### **4. Plan de la thèse**

L'objectif de ce travail de thèse est donc de faire l'étude détaillée de la minéralisation aurifère du District d'El Callao en prenant comme cas d'étude la Mina Colombia. Il s'agit de proposer une reconstitution de l'histoire tectono-métamorphique du gisement, de tester le modèle de «fault-valve» proposé par Sibson (cf. Sibson et al., 1988), d'identifier les facteurs intervenant pour le dépôt de l'or primaire et notamment pour la formation des grains d'or visible qui font le gisement, à partir de la remobilisation de l'or invisible.

Pour mener à bien ce travail nous avons dû :

- 1) faire l'état de l'art sur les données existantes relatives au contexte géologique et géodynamique du Craton de Guayana, car cette information n'était pas disponible dans la littérature scientifique internationale, et représente pourtant la base de ce travail;
- 2) réaliser l'étude pétrologique, minéralogique et géochimique de la roche encaissante de la minéralisation afin d'apporter des informations nouvelles sur le contexte tectonique régional;
- 3) établir les caractéristiques microstructurales, texturales et minéralogiques du système de veines contenant la minéralisation, à partir des minéraux essentiels de la veine, à savoir pyrite, quartz, albite et ankérite, minéraux les plus abondant auxquels l'or est toujours associé;
- 4) étudier les inclusions fluides dans le quartz et l'ankérite, afin de déterminer les conditions de formation (pression et température) et la composition chimique du fluide associé à la minéralisation; des analyses ponctuelles du paléofluide ont été réalisées sur des inclusions fluides;

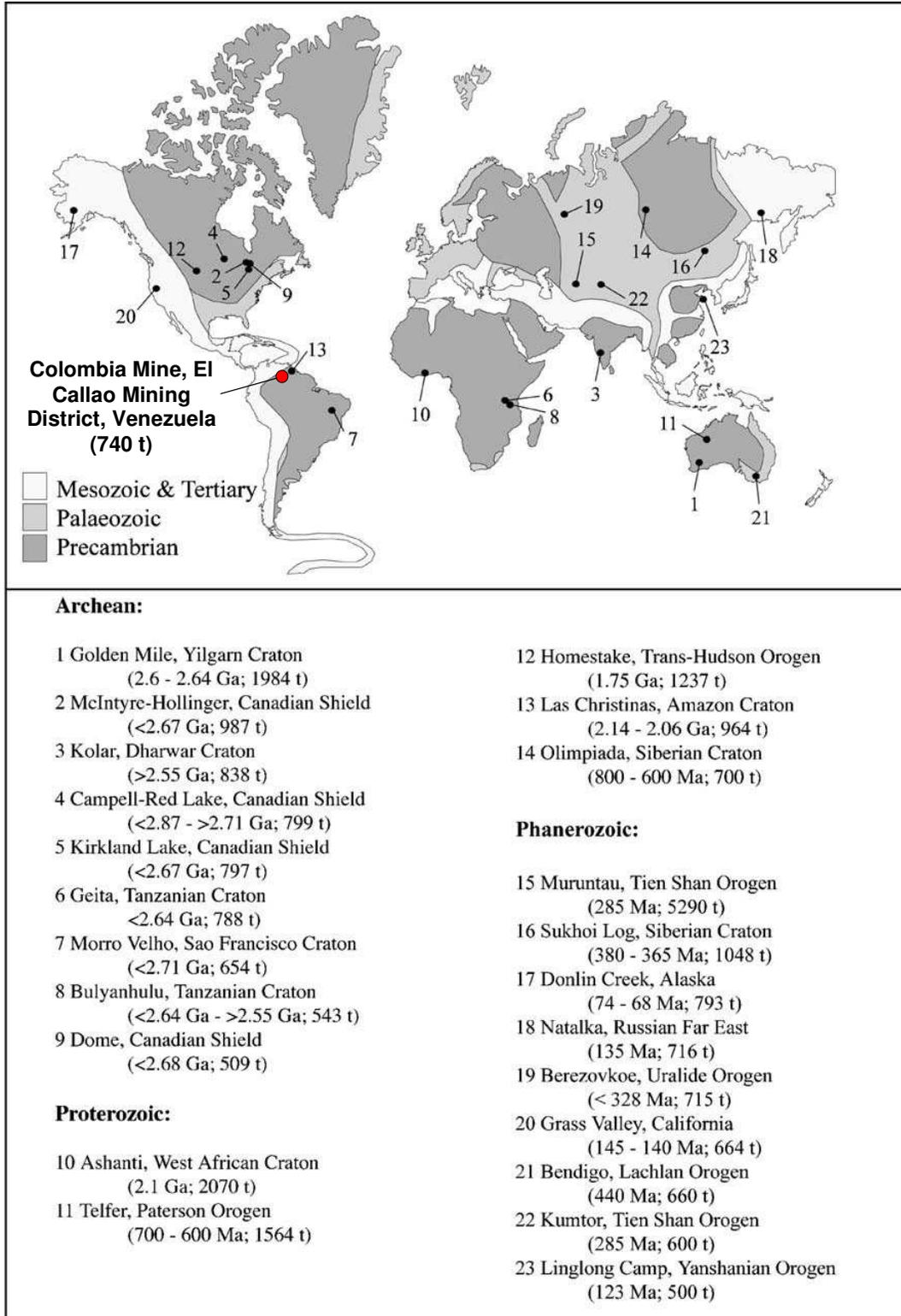


Fig. 3. Carte montrant la localisation des 23 gisements/districts aurifères considérés du type «géant», i.e., > 500 tonnes d'or (modifiée d'après Bierlein et al., 2006). Pour comparaison nous montrons la localisation de la Mine Colombia et les réserves prouvées pour cette mine.

5) déterminer par l'étude texturale et minéralogique les diverses générations de pyrite et la distribution spatiale de l'or, puis par l'analyse chimique in situ des grains d'or et des cristaux de pyrite, comprendre le processus de dépôt et de remobilisation de l'or.

Ainsi, le mémoire s'organise en quatre chapitres, chacun s'appuyant sur une publication publiée, soumise ou en préparation dans une revue scientifique internationale.

Dans le chapitre I, nous présentons tout d'abord toutes les techniques analytiques qui ont été utilisées dans ce travail de thèse. Ensuite, nous nous focalisons sur l'analyse cristallochimique «in situ» des pyrites, par la technique d'ablation laser travaillant dans le proche infra rouge (NIR) couplé à un spectromètre de masse quadripôle à plasma inductif (LA-ICP-QMS). Prenant en considération que ce type d'analyse devient de plus en plus nécessaire quand on cherche à comprendre les processus responsables de la formation des gisements aurifères, nous avons décidé de présenter dans ce chapitre la marche à suivre détaillée de l'analyse des éléments traces dans la pyrite et du traitement des données. On aborde également le cas particulier de l'analyse des pyrites lorsque le matériau de référence utilisé comme calibrateur externe est à matrice silicatée (e.g., un verre silicaté de type NIST). Ce sujet a fait l'objet d'une première publication intitulée « *In Situ Determination of Au and Cu in Natural Pyrite by Near-Infrared Femtosecond Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Quadrupole Mass Spectrometry: No Evidence for Matrix Effects* » (Velásquez et al., 2012: *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 36, Issue 3, p. 315-324), dans laquelle nous montrons qu'il n'y a aucun effet d'interférence entre les matrices (sulfuré pour l'échantillon vs. silicaté pour le standard), lorsqu'on effectue les analyses à l'aide d'un laser femtoseconde.

Dans le chapitre II, nous présentons le contexte géologique et géodynamique qu'encadre la minéralisation aurifère. Dans une première partie, nous entreprenons la révision des données existantes à l'échelle régionale, i.e. au niveau du craton de Guayana (Venezuela) et dans une deuxième partie nous nous focalisons sur le contexte local, i.e. au niveau du District Aurifère, avec une présentation détaillée des caractéristiques (géologiques, minéralogiques et géochimiques) de la roche encaissante,

à savoir la Formation basaltique d'El Callao, et de son mode de genèse. Ce travail est l'objet de la deuxième publication intitulée « *First occurrence of Paleoproterozoic oceanic plateau in the Guiana Shield: the gold-bearing El Callao Formation, Venezuela* » (Velásquez et al., 2011: Precambrian Research, vol. 186, p. 181–192), dans laquelle nous mettons en évidence la caractéristique de basalte de plateau océanique pour cette formation et son implication pour la source de l'or.

Dans le chapitre III nous présentons la configuration générale du système des veines Colombia qui renferme la minéralisation aurifère. Le système correspond à un réseau interconnecté de veines de quartz, mais aussi d'albite et d'ankérite, englobant de nombreux fragments de metabasalte altérés et très fortement pyritisés. Concernant l'or, celui-ci est toujours étroitement lié à la pyrite, soit sous forme d'inclusion, soit en remplissage de fractures. Ensuite, à partir de l'étude micro-structurale et texturale des fragments de metabasalte et des veines, nous proposons un modèle de formation pour le système de veines suivant le modèle de « fault-valve » de Sibson (cf. Sibson et al., 1988; Sibson, 1998, 2004), en le définissant comme un « shear-fracture vein hosted mesh », formé à la transition fragile-ductile. Finalement, à partir d'une étude détaillée sur les inclusions fluides, nous déterminons les conditions (pression et température) du fluide minéralisateur et proposons une interprétation qui détaille la variation du chemin pression-température dans la transition fragile-ductile, dans le cas des gisements aurifères orogéniques, en comparaison au modèle présenté par Sibson (2004). Le modèle de formation du « shear-fracture vein hosted mesh » et la discussion sur les variations des conditions de pression-température dans la transition fragile-ductile fait l'objet d'une troisième publication intitulée « *Linking shear-zone induced pressure fluctuations to pyrite textures and Au mineralization: Example from the El Callao mining district (Venezuela)* » (*en préparation*), dans laquelle nous montrons que, lors de la formation du « vein mesh », il y a eu des fluctuations de la pression de confinement, associées à chaque franchissement de la limite entre régime supra-lithostatique et régime quasi-hydrostatique et vice-versa, qui ont provoqué une ébullition localisée du fluide hydrothermal, favorisant la précipitation de pyrite et la cristallisation de l'or; sujet qui sera abordé dans le chapitre présenté ci-dessous.

Dans le chapitre IV, nous présentons les résultats de l'étude texturale et cristallographique détaillée effectuée sur l'or et la pyrite associée. À partir de ces résultats nous présentons les différents types/généralisations de pyrite présents dans le gisement et leurs caractéristiques chimiques (concentration en éléments majeurs, mineurs, traces et compositions isotopiques du soufre); pareillement, nous présentons les diverses occurrences de l'or et leur composition chimique (concentration en Au et Ag, autrement dit leur pureté) et la relation entre les différents types/généralisations de pyrite et les diverses «expressions» de l'or. Ensuite, nous discutons des processus responsables de la précipitation de l'or dans la pyrite (connu sous le nom d'or invisible et considéré comme étant de l'or primaire) et nous mettons en évidence le fait que les grains d'or visibles qui font le gisement sont secondaires et sont le produit de la remobilisation de l'or invisible contenu dans la pyrite. Ce travail fait l'objet d'une quatrième publication intitulée « *Formation and Deformation of Pyrite and Implications for Gold Mineralization at The El Callao Mining District, Venezuela* » (Velásquez et al., soumise à *Economic Geology*).

Pour conclure, nous intégrerons toutes les données (géologiques, géodynamiques, minéralogiques, texturales, microstructurales, chimiques) dans un modèle de formation pour la minéralisation aurifère au niveau du District d'El Callao, qui contribuera à la compréhension des minéralisations aurifères dans un environnement orogénique et pourra servir de référence pour la prospection au niveau du Craton Guyanais.

Enfin, je présente brièvement les perspectives suite à mon travail de thèse, en soulignant l'importance des études des sulfures des gisements orogéniques qui intègrent à la fois les données structurales/texturales et les données chimiques détaillées, permettant de mieux comprendre la formation et l'évolution des gisements orogéniques. Je propose pour compléter ce travail de réaliser deux études géochronologiques, l'une portant sur les pyrites, l'autre sur les monazites d'un dyke de gabbro qui recoupe les minéralisations, afin de contraindre au mieux la mise en place de la minéralisation aurifère. Je signale enfin ma participation au programme WAXI (l'Initiative d'Exploration en Afrique de l'Ouest) et mon souhait de poursuivre une collaboration avec ces mêmes chercheurs peut être dans le prochain programme WAXI 3!

## Chapitre 1: Techniques analytiques utilisées

Avant d'exposer les principaux résultats de notre étude, il est important de rappeler brièvement les méthodes analytiques utilisées et de présenter plus en détail la mise en œuvre de la microanalyse in situ des pyrites par l'utilisation d'un système d'ablation laser femtoseconde (fs) couplé avec un spectromètre de masse quadripôle à plasma inductif (LA-ICP-QMS).

### 1.1. Techniques utilisées pour la caractérisation des basaltes de la Formation El Callao

Pour réaliser cette étude, nous avons sélectionné vingt échantillons (Tableau 1-1) de carottes de sondage en provenance du «Bloc B» (Fig. 1-1), secteur particulier du district aurifère d'El Callao où ont été implantés les sondages pour connaître l'extension des veines en profondeur.

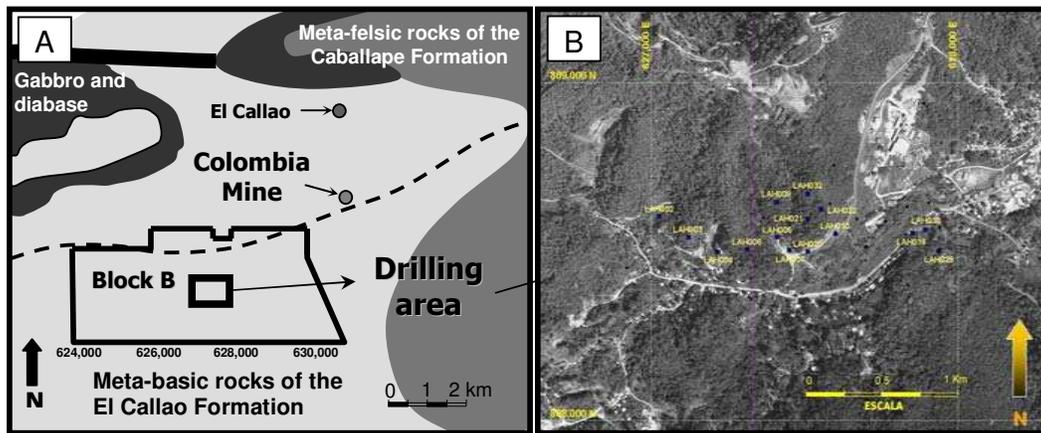


Fig. 1-1A. Localisation du Bloc B dans le district d'El Callao (modifié d'après Velásquez et al., 2011). 1.1B. Localisation des sondages du Bloc B (document fourni par Minera HECLA VENEZOLANA).

Chaque échantillon (Fig. 1-2) a fait l'objet d'une lame mince qui a été caractérisée à l'aide d'un microscope polarisant Leica EZ4, à l'Institut des Sciences de la Terre de l'Université Centrale du Venezuela de Caracas. Ensuite, un fragment de chacune des

carottes a été broyé et les poudres ont été envoyées à Chemex Laboratories, Canada, pour la réalisation d'analyses chimiques sur roche totale (cf. Velásquez et al., 2011).

Tableau 1-1. Échantillons des basaltes utilisés pour l'étude.

Échantillon	Sondage	Profondeur (m)
B8162	LAH - 008	67,90
B8154	LAH - 032	75,70
B8151	LAH - 020	126,60
B8158	LAH - 030	166,70
B8156	LAH - 005	171,30
B8155	LAH - 007	184,10
B8167	LAH - 022	184,99
B8153	LAH - 021	187,30
B8160	LAH - 016	193,52
B8164	LAH - 006	234,16
B8161	LAH - 010	266,19
B8152	LAH - 020	281,10
B8159	LAH - 008	297,88
B8166	LAH - 002	308,23
B8157	LAH - 029	357,10
B8165	LAH - 003	371,30
B8163	LAH - 004	401,80
B8170	CEH - 001	428,96
B8171	CEH - 001	449,53
Mina Colombia	NIVEL 6	450,33

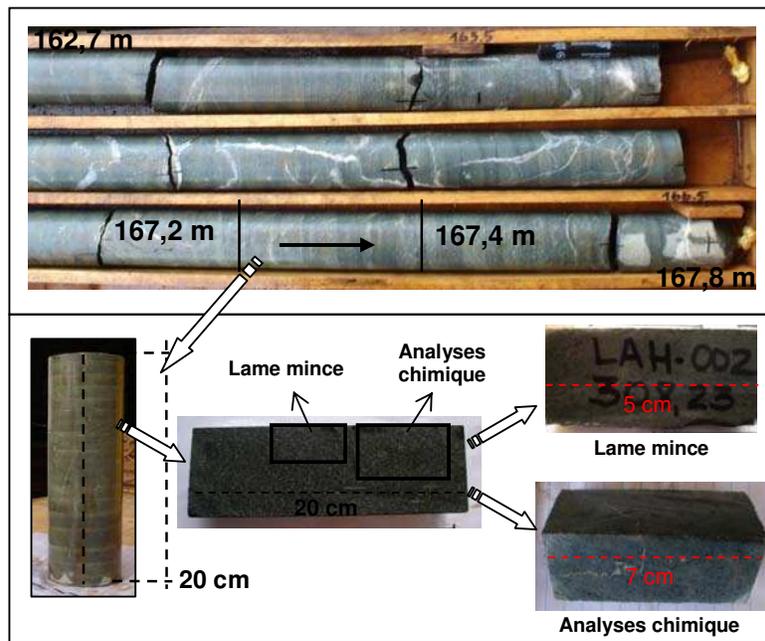


Fig. 1-2. Photos illustrant le mode de préparation des échantillons.

Enfin, nous avons sélectionné quatre échantillons représentatifs (B8152, B8155, B8159, B8171), pour déterminer leurs rapports isotopiques Rb-Sr et Sm-Nd par spectrométrie de masse à thermo-ionisation en utilisant un spectromètre de masse Finnigan mat (modèle 261). Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire Géosciences Environnement de Toulouse. Les conditions analytiques précises et le protocole d'analyse sont présentés dans Velásquez et al. (2011).

## 1.2. Techniques utilisées pour la caractérisation des minéralisations du système des veines aurifères dans la Mine Colombia

L'échantillonnage du système de veines (39 points d'échantillonnage, Tableau 1-2) a été réalisé de la manière suivante: i) 10 échantillons prélevés au niveau 4 (Fig. 1-3), dont 6 dans la partie située entre la Faille Santa María et la faille Sur et 4 dans la partie située après la Faille Sur, en direction NE-SO; ii) 10 échantillons prélevés au niveau 5 (Fig. 1-4), dont 3 dans la partie située avant la Faille Santa María, 5 dans la partie située entre la Faille Santa María et la Faille Sur et 2 dans la partie située après la Faille Sur, en direction NE-SO; iii) 10 échantillons prélevés au niveau 6 (Fig. 1-5), dont 8 dans la partie située entre la Faille Santa María et la Faille Sur et 2 dans la partie située après la Faille Sur, en direction NE-SO; iv) 9 échantillons prélevés au niveau 7 dont 2 dans la partie centrale de la veine (Fig. 1-6A) et 7 dans la zone d'El Bolson (Fig. 1-6B).

Tableau 1-2. Échantillons prélevés dans le système des veines Colombia.

Niveau	Échantillons	
4	43324; 43325; 43326; 43327; 43328; 43329; 43330; 43331; 43332; 43333	Fig. 1-3
5	43334; 43335; 43336; 43337; 43338; 43339; 43340; 43341; 266; 268	Fig. 1-4
6	43301; 43302; 43303; 43304; 43305; 43306; 43307; 43308; 43309; 43310	Fig. 1-5
7	43322; 43323	Fig. 1-6A
EL BOLSON	43319; 43320; 43321, 8757, 8758, 8759, 8763	Fig. 1-6B

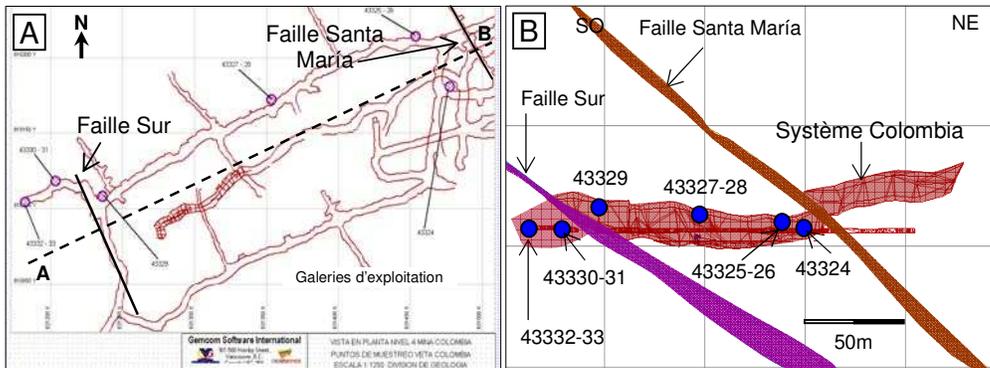


Fig. 1-3. (A) Plan du système de veines Colombia au niveau 4 et (B), vue en coupe suivant la ligne A-B, montrant la localisation des points d'échantillonnage.

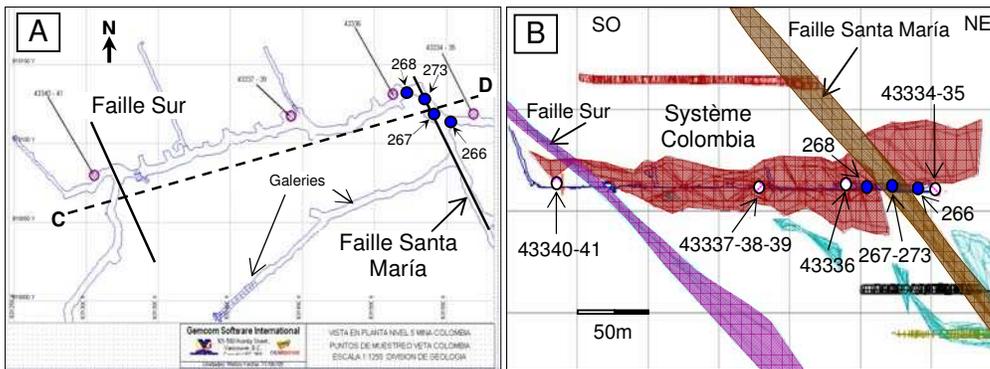


Fig. 1-4. (A) Plan du système de veines Colombia au niveau 5 et (B), vue en coupe suivant la ligne C-D, montrant la localisation des points d'échantillonnage.

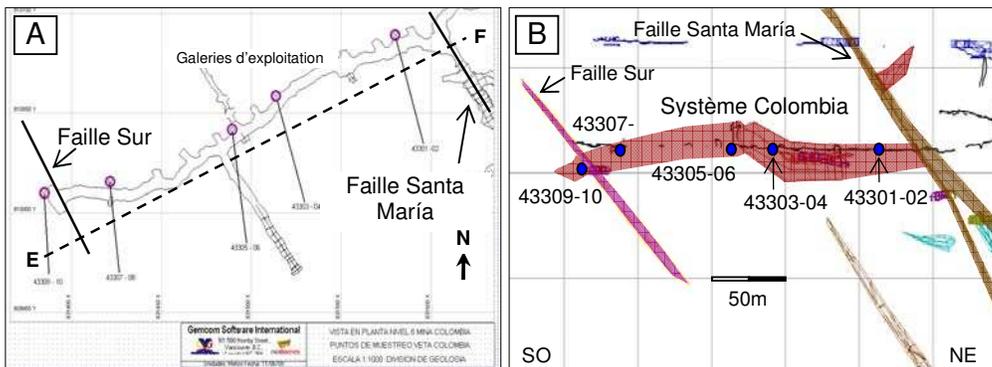


Fig. 1-5. (A) Plan du système de veines Colombia au niveau 5 et (B), vue en coupe suivant la ligne E-F, montrant la localisation des points d'échantillonnage.

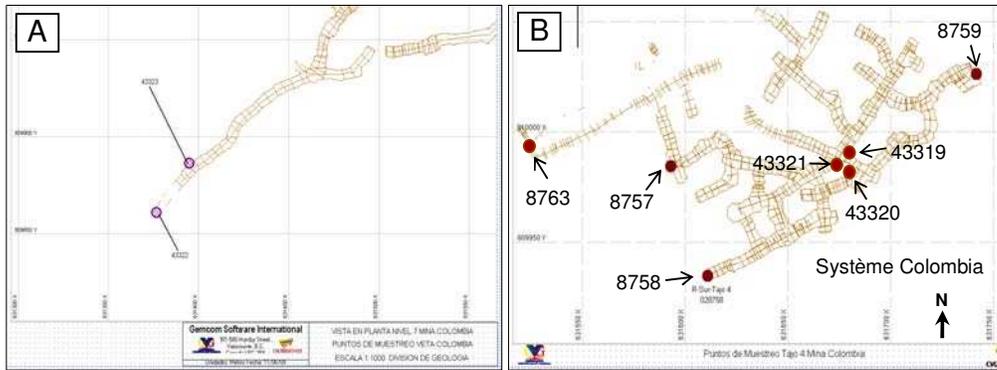


Fig. 1-6. (A) Plan du système de veines Colombia au niveau 7 et (B), dans la zone d'El Bolson, montrant la localisation des points d'échantillonnage.

Nous avons sélectionné 70 échantillons représentatifs des différents faciès du système de veine pour confectionner des lames minces et épaisses afin d'effectuer l'étude pétrographique correspondante. Tous ces échantillons sont localisés dans la caisse filonienne. Il s'agit d'échantillons soit de metabasalte altéré pouvant renfermer des veinules sécantes de quartz, d'ankérite et d'albite, soit de veines de nature variée (ankérite, albite et quartz). Les lames minces ont été examinées au Laboratoire Géosciences Environnement de Toulouse (GET), à l'aide d'un microscope polarisant Nikon Eclipse LV100POL en lumière réfléchie et transmise, équipé d'objectifs 5x, 10x, 20x, 50x et 100x. Les résultats sont présentés dans le chapitre correspondant à la description du système de veines Colombia (Chapitre 3).

Compte tenu de la quasi-systématique relation entre la minéralisation (l'or) et les sulfures, principalement la pyrite, nous avons effectué une étude texturale et cristallographique détaillée de la pyrite, mais aussi de l'or et de la paragenèse associée à l'or. Pour mener à bien ce travail, nous avons utilisé tout d'abord des techniques d'observation afin de définir les différentes générations de pyrite, à savoir: i) la microscopie optique à l'aide du microscope polarisant Nikon Eclipse LV100POL et ii) la microscopie électronique à balayage, JEOL 6360LV couplée à un spectromètre à sélection d'énergie (EDS, energy dispersive X-ray spectroscopy) permettant l'acquisition d'images en mode électrons rétrodiffusés (BSE, Backscattered electron images); ces appareils sont disponibles au GET.

Ensuite, nous avons utilisé plusieurs techniques analytiques afin d'avoir les compositions des diverses générations de pyrite: i) la microsonde électronique, CAMECA SX50, en travaillant avec une tension d'accélération de 25kV et un courant de faisceau de 20nA; ces analyses ont également été effectuées au GET; ii) la microsonde ionique, CAMECA IMS-4f; ces analyses ont été réalisées au Laboratoire Géoscience Montpellier; iii) les micro-analyses in situ par l'utilisation d'un système d'ablation laser femtoseconde (fs) couplé avec un spectromètre de masse (LA-ICP-MS) au Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse et par un système d'ablation laser nanoseconde (ns) au Laboratoire Géosciences Montpellier et iv) l'imagerie des iso-concentration en nombre de coups par seconde obtenues par LA-ICP-MS; ces analyses ont été réalisées au « Centre of Excellence in Ore Deposits » de l'Université de Tasmania en Australie. Pour toutes ces techniques, les conditions analytiques sont décrites dans la publication intitulée « *Formation and Deformation of Pyrite and Implications for Gold Mineralization at The El Callao Mining District, Venezuela* » (Velásquez et al., soumise à *Economic Geology*) et les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre correspondant à la caractérisation des pyrites et leur relation avec la minéralisation (voir Chapitre 4 et Velásquez et al., soumise à *EG*).

Nous avons enfin réalisé une étude sur les inclusions fluides présentes dans les cristaux de quartz et ankérite du système des veines de la Mine Colombia. L'étude microthermométrique des inclusions fluides a été réalisée au GET, à l'aide d'une platine chauffante/réfrigérante installée sur un microscope optique LINKAM MDS 600, qui est équipé d'une camera vidéo. L'étude en spectroscopie Raman sur la phase vapeur des inclusions fluides a été réalisée au Laboratoire G2R à l'Université de Lorraine, Nancy. Les caractéristiques du spectromètre Raman et les conditions analytiques pour les analyses microthermométriques sont présentées dans la publication intitulée « *Linking shear-zone induced pressure fluctuations to pyrite textures and Au mineralization: Example from the El Callao mining district (Venezuela)* » (en préparation).

De toutes ces techniques, l'analyse in situ des sulfures par ablation laser est la technique actuellement la plus utilisée pour caractériser les minéralisations aurifères et comprendre les conditions de formations du gisement. Elle permet de mesurer les

concentrations d'un grand nombre d'éléments en traces dans les minéraux car les limites de détections sont devenues très basses (e.g., Ridley and Lichte 1998, Longrich 2008).

Cependant, concernant les sulfures, le principal obstacle au développement de la technique LA-ICP-MS est le manque de matériaux de référence certifiés et homogènes, en particulier pour la mesure des concentrations en or, ainsi que la mauvaise compréhension des problèmes d'interférence entre des matériaux à matrice sulfurée et des matériaux à matrice silicatée, i.e., l'effet de la matrice. Jusqu'à présent, la plupart des analyses en éléments traces de pyrite ont été réalisées en utilisant un matériau de référence à matrice sulfurée, soit synthétisé au laboratoire, comme le témoin STDGL2b-2 SRM fabriqué au CODES, Centre of Excellence in Ore Deposits, Université de Tasmania, Australie, (Danyushevsky et al. 2003, 2011), soit en utilisant le témoin de la série Po-41x, distribuée par le Memorial University de Newfoundland, Canada (Sylvester et al. 2005) ou le témoin MASS-1, distribuée par le Service Géologique des Etats-Unis (Wilson et al., 2002).

Pour s'affranchir de ce problème de matériau de référence, nous avons mis en œuvre une méthode analytique qui permet d'analyser les concentrations des éléments en traces dans une pyrite à partir d'un matériau de référence à matrice silicatée (verre de type NIST). Cette méthode n'est possible qu'en travaillant dans le proche infrarouge avec un laser femtoseconde couplé à un MC-ICP-MS. Nous présentons de manière détaillée dans la dernière partie de ce chapitre la mise en œuvre de la méthode, qui comprend la sélection des éléments à analyser dans la pyrite et plus précisément le choix de l'isotope à analyser, les procédures à suivre pour le traitement des données et enfin la présentation des principaux problèmes rencontrés au cours de l'analyse. Nous discuterons également de la pertinence à mesurer les concentrations en éléments traces dans des pyrites naturelles à partir d'un matériau de référence silicatée (NIST SRM 610), tout en prenant le  $^{57}\text{Fe}$  comme calibrateur interne, dans le cas évidemment où on utilise un laser femtoseconde. Ce dernier travail a fait l'objet de notre première publication (Velásquez et al., 2012: *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 36, Issue 3, p. 315-324) qui sera présentée à la fin de ce chapitre.

### **1.3. Mise en œuvre de la technique de micro-analyse in situ des pyrites naturelles par l'utilisation d'un système d'ablation laser femtoseconde (fs) travaillant dans le proche infra rouge (NIR) couplé avec un spectromètre de masse quadrupole à plasma inductif (LA-ICP-QMS)**

#### *1.3.1. Conditions expérimentales et protocole d'analyse*

Les concentrations en éléments traces dans les matériaux de références utilisés (i.e., NIST-610-SRM, Po-726 et Cpy-RM) et dans nos pyrites naturelles ont été déterminées à l'aide d'un système d'ablation laser femtoseconde travaillant dans le proche infra rouge (NIR) couplé avec un spectromètre de masse à plasma inductif (LA-ICP-MS). Nous avons choisi de travailler avec le laser femtoseconde car les résultats obtenus par cette méthode sont indépendants du temps d'intégration et de la matrice, contrairement au laser nanoseconde (Poitrasson *et al.*, 2003; Hirata et Kon, 2008).

Dans le système installé au GET (e.g., Borisova *et al.*, 2010), montré dans la figure 1-7, les particules générées par l'ablation sont transportées par un flux de gaz d'hélium mélangé, à la sortie de la chambre d'ablation, avec de l'argon dans le tube de transport relié à l'ICP-MS. L'instrument utilisé est un «quadripôle» ICP-MS (Agilent 7500ce, Agilent Technologies) couplé avec un laser du type «femtoseconde Ti:Sapphire» (Pulsar 10, Amplitude Technologies), équipé de deux objectifs (x1,75 et x15). La durée de pulse du laser est de 55 fs; sa longueur d'onde est dans le proche infra rouge (800 nm) et il a une puissance maximale de 12 mJ par pulse (cf. Borisova *et al.*, 2008; Freydier *et al.*, 2008).

Pour réaliser nos analyses, nous avons travaillé avec une énergie de 1 mJ/pulse, et nous avons utilisé l'objectif de x1.75. Le taux d'ions dioxyde (i.e.,  $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}/^{232}\text{Th}$ ) a été maintenu à des niveaux inférieurs à 1% et les espèces d'ions doublement chargés (i.e.,  $^{140}\text{Ce}^{++}/^{140}\text{Ce}^+$ ) inférieur à 2% (Borisova *et al.* 2012). Les autres conditions de fonctionnement et paramètres d'acquisition sont montrés dans le tableau 1-3.

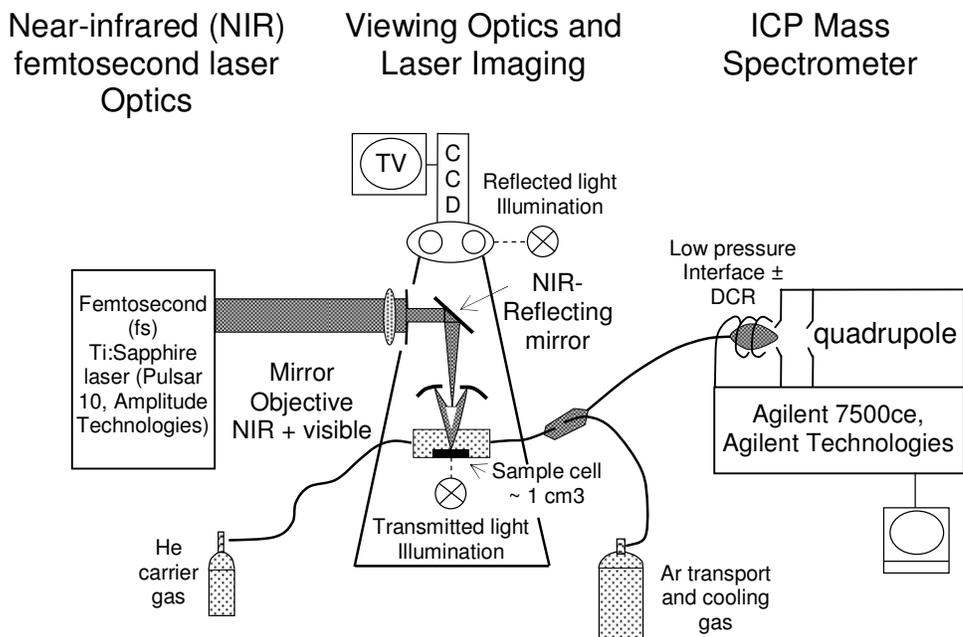


Fig. 1-7. Schéma d'un système d'ablation laser femtoseconde travaillant dans le proche infrarouge (NIR) couplé avec un spectromètre de masse quadripôle à plasma inductif (LA-ICP-MS) utilisé au GET. Modifié d'après Heinrich *et al.* (2003).

Les analyses ont été effectuées en utilisant un faisceau laser d'environ 100  $\mu\text{m}$  de diamètre (e.g., Fig. 1-8), sur une lame épaisse de 120  $\mu\text{m}$  placée dans une cellule montée sur un dispositif mécanique (X-Y-Z) à mouvement manuel. Chaque analyse dure 80 secondes, 20 secondes pour la mesure de gaz blanc et 60 secondes pour l'analyse. Dans l'ordre de passage des échantillons, on intercale successivement des séries de matériau de référence (NIST-610, Po et Cpy), et des séries de pyrite comme montré dans le tableau 1-4. Les concentrations en éléments traces ont été calculées en suivant la procédure proposée par Longerich *et al.* (1996).

Tableau 1-3. Conditions de fonctionnement du LA-ICP-MS.

<b>LASER :</b>	
Longueur d'onde	800 nm
Taux de répétition	5 Hz
Durée du pulse	55 fs
Matériau optique utilisé	1,75x
Energie appliqué par pulse	1 mJ/pulse
Taille du faisceau	100 $\mu\text{m}$
<b>ICP-MS :</b>	
Modèle	Agilent 7500ce
Puissance directe	1300W
Flux de gaz	
Plasma	15 l min <sup>-1</sup>
Auxiliaires	0,9 l min <sup>-1</sup>
Flux d'argon	1,14 l min <sup>-1</sup>
Flux d'hélium	0,45 l min <sup>-1</sup>
<b>Paramètres d'acquisitions des données :</b>	
Protocole d'acquisition de données	(Time resolved analysis)
Mode de balayage	1 point par pic (1 point per peak)
Isotopes suivis lors de l'analyse	<sup>23</sup> Na, <sup>29</sup> Si, <sup>33</sup> S, <sup>34</sup> S, <sup>43</sup> Ca, <sup>47</sup> Ti, <sup>55</sup> Mn, <sup>56</sup> Fe, <sup>57</sup> Fe, <sup>59</sup> Co, <sup>60</sup> Ni, <sup>63</sup> Cu, <sup>75</sup> As, <sup>82</sup> Se, <sup>95</sup> Mo, <sup>103</sup> Rh, <sup>105</sup> Pd, <sup>107</sup> Ag, <sup>111</sup> Cd, <sup>118</sup> Sn, <sup>121</sup> Sb, <sup>125</sup> Te, <sup>139</sup> La, <sup>188</sup> Os, <sup>189</sup> Os, <sup>191</sup> Ir, <sup>193</sup> Ir, <sup>194</sup> Pt, <sup>195</sup> Pt, <sup>197</sup> Au, <sup>205</sup> Tl, <sup>208</sup> Pb, <sup>209</sup> Bi
Temps de pause par isotope	15 microsecondes
Nombre de répétitions	1
Bruit de fond	20 secondes
Temps d'analyse	60 secondes

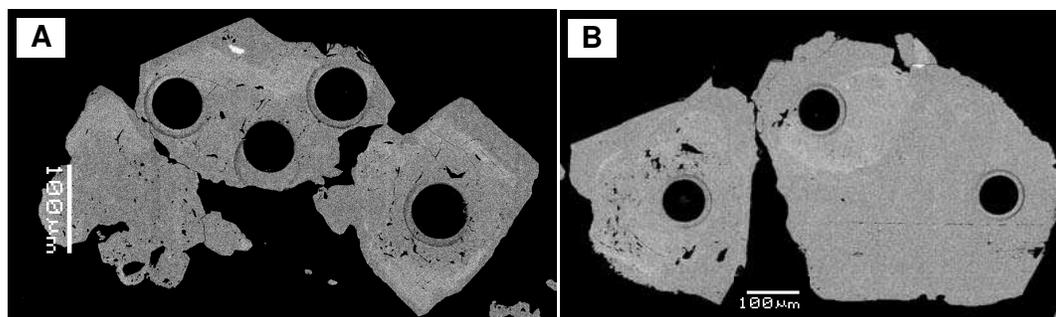


Fig. 1-8. Images MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant la taille du faisceau (environ 100  $\mu\text{m}$ ) du laser dans les cristaux de pyrite.

Tableau 1-4. Ordre de passage des échantillons. Les «points d'analyse» correspondent aux pyrites.

Matériau de référence	Point d'analyse	Matériau de référence	Point d'analyse	Matériau de référence	Point d'analyse	Matériau de référence	Point d'analyse
01-S610	11-59C21	18-Po	30-59C13	37-S610	47-07C1	55-S610	64-57C1
02-S610	12-59C22	19-Po	31-59C14	38-S610	48-07C1	56-S610	65-57C2
03-Po	13-59C11	20-S610	32-59C41	39-Po	49-07C2	57-Po	66-57C2
04-Po	14-59C12	21-S610	33-59C42	40-Po	50-07C4	58-Po	67-57F
05-S610	15-59C31	22-Po	34-59C43	41-S610	51-07C5	59-S610	68-57F2
06-S610	16-59C32	23-Po	35-59C51	42-S610	52-07C7	60-S610	69-57F3
07-S610	17-59C33	24-S610	36-59C52	43-S610	53-07C3	61-Cpy	70-57F4
08-Cpy		25-S610		44-Cpy	54-07C3	62-Cpy	
09-Cpy		26-S610		45-Cpy		63-S610	
10-Cpy		27-Cpy		46-Cpy			
		28-Cpy					
		29-Cpy					
					S610 : matériau de référence NIST-610		
					Po: matériau de référence Pyrrhotite		
					Cpy: matériau de référence fait à la maison		
e.g., 11-59C21: point d'analyse 11; lame épaisse 59; cristal N°2 dans la lame; 1 <sup>er</sup> point d'ablation fait sur le cristal.							

### 1.3.2. Liste des éléments chimiques à analyser dans la pyrite

Il est connu que, en plus des éléments majeurs (Fe et S), la pyrite peut contenir de petites quantités d'autres éléments considérés comme mineurs et traces (e.g., Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Pd, Ru, Sb, Se, Sn, Te, Tl et Zn); toutefois seuls As, Co, Ni, Sb et possiblement Cu, Ag, Au et Sn (Abratis *et al.*, 2004) peuvent être incorporés dans le réseau cristallin.

Compte tenu des données chimiques existantes (Cf ci-dessus) mais aussi de la présence fréquente d'inclusions minérales dans nos pyrites, il a été décidé de suivre les spectres des éléments suivants (Tableau 1-3) dans nos pyrites: (1) les éléments majeurs: S et Fe; (2) les éléments présents en substitution stœchiométrique (en suivant la classification donnée par Huston *et al.*, 1995): Co, Ni, Se et Te; (3) les éléments présents en substitution non stœchiométrique (*idem*): As, Au, Tl et Mo; (4) les éléments métalliques présents sous forme d'inclusions «invisibles» (*idem*): Cu, Bi, Pb, Ag, Sn, Sb, et Cd qui montrent des spectres réguliers (e.g., Fig. 1-9 pour le cuivre) dans le cas où ils forment des nano-inclusions; par contre, ces mêmes éléments, lorsqu'ils forment des inclusions de plus grande taille (supérieure au micron), donnent un pic nettement plus prononcé dans le spectre (e.g., Fig. 1-9 pour le cuivre); (5) les éléments non métalliques utilisés pour contrôler la présence d'inclusions minérales non sulfurées: Si

et Na pour l'albite, (e.g., Fig. 1-10), Ca et Mn pour l'ankérite, (e.g., Fig. 1-10), Ti pour le rutile et La pour la monazite) ; et (6) les éléments du groupe du platine: Rh, Pd, Os, Ir et Pt.

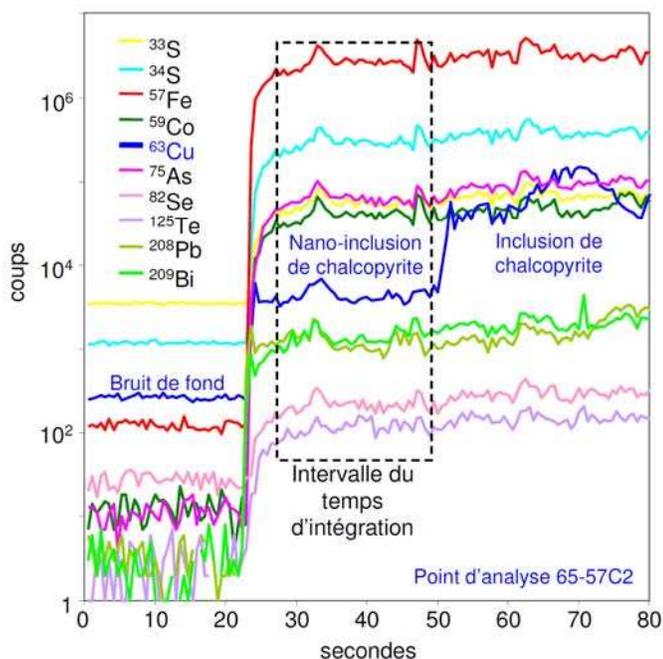


Fig. 1-9. Exemple de spectre montrant l'effet d'une inclusion de chalcoppyrite dans la pyrite. Le domaine encadré représente l'intervalle du temps d'intégration retenu pour mesurer la concentration des éléments dans la pyrite.

### 1.3.3. Isotopes à mesurer

Après avoir sélectionné les éléments à déterminer, il faut choisir l'isotope de l'élément à mesurer. Ce choix dépend principalement de l'abondance de l'isotope, mais aussi des problèmes d'interférences. Voici la liste des isotopes retenus pour chaque élément et leur abondance (De Bievre et Barnes, 1985) :  $^{23}\text{Na}$  (100%);  $^{29}\text{Si}$  (4,67%);  $^{33}\text{S}$  (0,75%);  $^{34}\text{S}$  (4,21);  $^{43}\text{Ca}$  (0,135%);  $^{47}\text{Ti}$  (7,3%);  $^{51}\text{V}$  (99,75%);  $^{55}\text{Mn}$  (100%);  $^{56}\text{Fe}$  (91,72%);  $^{57}\text{Fe}$  (2,2%);  $^{59}\text{Co}$  (100%);  $^{60}\text{Ni}$  (26,1%);  $^{63}\text{Cu}$  (69,17%);  $^{75}\text{As}$  (100%);  $^{82}\text{Se}$  (9,2%);  $^{95}\text{Mo}$  (15,92%);  $^{103}\text{Rh}$  (100%);  $^{105}\text{Pd}$  (27,33%);  $^{107}\text{Ag}$  (51,839%);  $^{111}\text{Cd}$  (12,8%);  $^{118}\text{Sn}$  (24,22%);  $^{121}\text{Sb}$  (57,3%);  $^{125}\text{Te}$  (7,14%);  $^{139}\text{La}$  (99,91%);  $^{188}\text{Os}$  (13,3%);  $^{189}\text{Os}$  (16,1%);  $^{191}\text{Ir}$  (37,3%);  $^{193}\text{Ir}$  (62,7%);  $^{194}\text{Pt}$  (32,9%);  $^{195}\text{Pt}$  (33,8%);  $^{197}\text{Au}$  (100%);

$^{205}\text{Tl}$  (70,476%);  $^{208}\text{Pb}$  (52,4%);  $^{209}\text{Bi}$  (100%). Pour les éléments Na, V, Mn, Fe, Co, Cu, As, Rh, Pd, Ag, Sb, La, Ir, Pt, Au, Tl, Pb et Bi, on a pu prendre l'isotope le plus abondant parce qu'il ne présente pas d'interférence avec d'autres isotopes.

Pour les autres éléments, on a été confronté à des problèmes d'interférences ; par exemple l'isotope le plus abondant du calcium est le  $^{40}\text{Ca}$  (96,941%), mais cet isotope a la même masse atomique que  $^{40}\text{Ar}$  (99,600%). Compte tenu du fait que les particules produites pendant l'ablation sont transportées dans un mélange gazeux constitué d'hélium et d'argon (voir protocole d'analyse), il est alors impossible de mesurer le  $^{40}\text{Ca}$  (voir aussi Heinrich *et al.*, 2003); c'est pour cette raison que l'on a choisi de travailler avec le  $^{43}\text{Ca}$ . Enfin, il n'a pas été possible de mesurer la concentration en Zn car les isotopes du zinc (e.g.,  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ), ont la même masse que le dioxyde de soufre (e.g.,  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ) qui se forme en abondance dans le mélange gazeux.

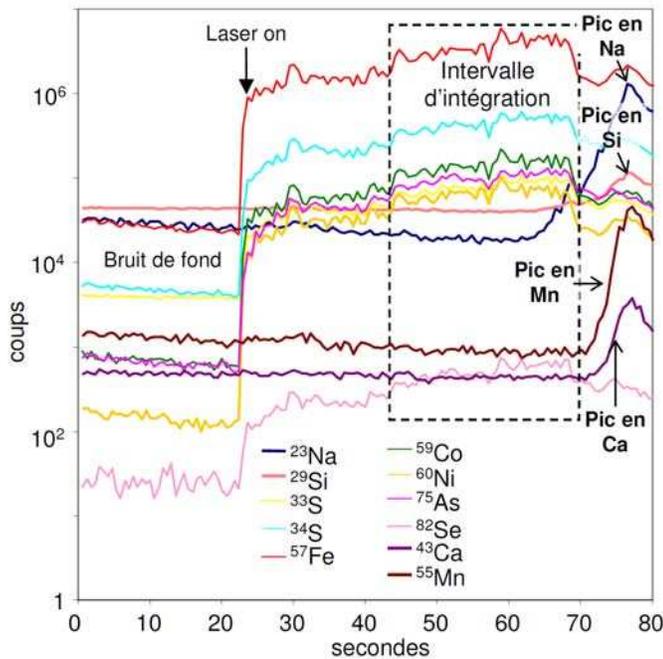


Fig. 1-10. Exemple de spectres LA-ICP-MS montrant de fortes anomalies positives en Na et Si dues à l'ablation d'une inclusion d'albite, et en Ca et Mn dues à celle d'une inclusion d'ankérite. Le domaine encadré représente l'intervalle du temps d'intégration retenu pour mesurer la concentration des éléments dans la pyrite.

#### 1.3.4. Le matériau de référence

Toutes les analyses seront quantifiées à partir des matériaux de référence suivants: (1) NIST (National Institute of Standards and Technology) SMR (Standard reference material) 610 (NIST-610, Pearce *et al.*, 1997); (2) Pyrrhotite (Po): Po726 T2 SRM distribué par le Memorial University of Newfoundland (Sylvester *et al.*, 2005); (3) Chalcopyrite (Cpy) (matériau de référence utilisé au GET). Po a été choisi pour mesurer l'or, Cpy pour le cuivre, et le NIST-610 pour les autres éléments, bien qu'au départ on ne savait pas si le NIST-610 permettrait de déterminer les concentrations des éléments traces dans la pyrite, due aux différences entre les matrices: silicatée (NIST-610) et sulfurée (nos pyrites naturelles).

L'utilisation de ces divers matériaux de référence, à matrice différente, nous permettra, en croisant les données, (i) de calculer les concentrations en Au et Cu, en prenant comme échantillon «inconnu» un matériau de référence, soit Po-726 pour l'or (e.g., Fig. 1-11) soit Cpy-RM pour le cuivre (e.g., Fig. 1-12), et comme calibrateur externe le matériau de référence NIST-610; (ii) de calculer les concentrations en or et cuivre en prenant le NIST-610 (e.g., Fig. 1-13) comme échantillon «inconnu» et Po ou Cpy (suivant l'élément analysé, Au ou Cu) comme calibrateur externe; (iii) de comparer les concentrations en Au et Cu calculées dans le matériau de référence pris comme échantillon, aux valeurs certifiées trouvées dans la littérature (Tableau 1-5); (iv) de discuter la possibilité de quantifier les concentrations en éléments traces dans les pyrites naturelles (matrice de soufre) à partir du NIST SRM 610 (matrice en verre synthétique). Pour le croisement des données, nous nous focaliserons uniquement sur ces deux éléments traces (i.e., Au et Cu) car ce sont les deux seuls éléments communs à un matériau de référence à matrice sulfurée et au matériau à matrice silicatée. C'est pour cela que nous ne montrons que les spectres du fer, soufre, or et cuivre (figures 1-11, 1-12 et 1-13).

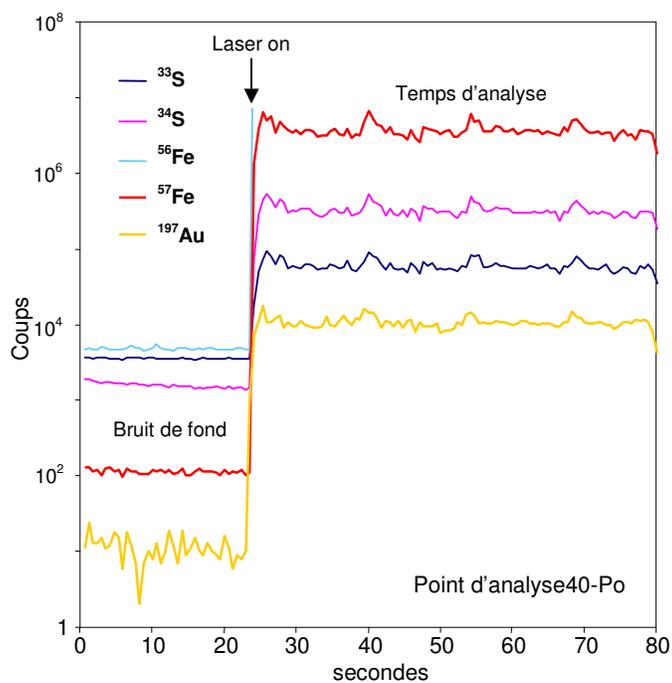


Fig. 1-11. Exemple de spectres (en nombre de coups par seconde) obtenus pour le matériau de référence Pyrrhotite (Po-726).

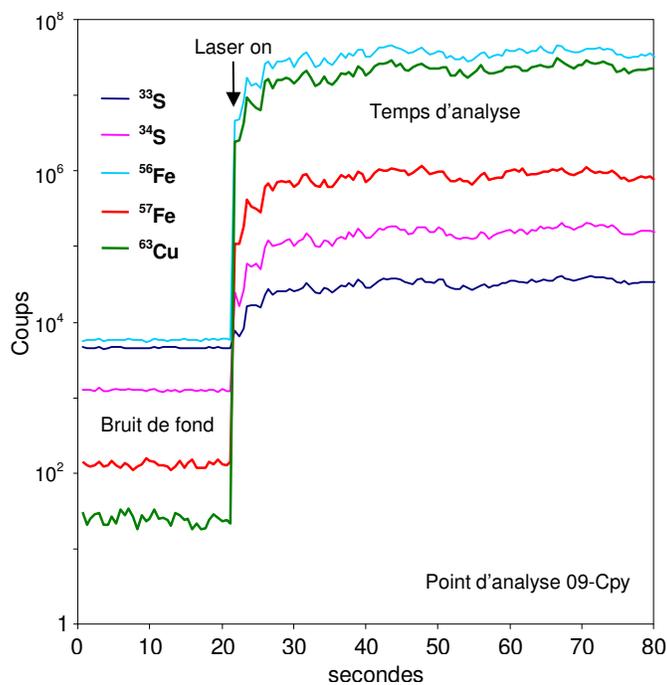


Fig. 1-12. Exemple de spectres (en nombre de coups par seconde) obtenus pour le matériau de référence Chalcopyrite.

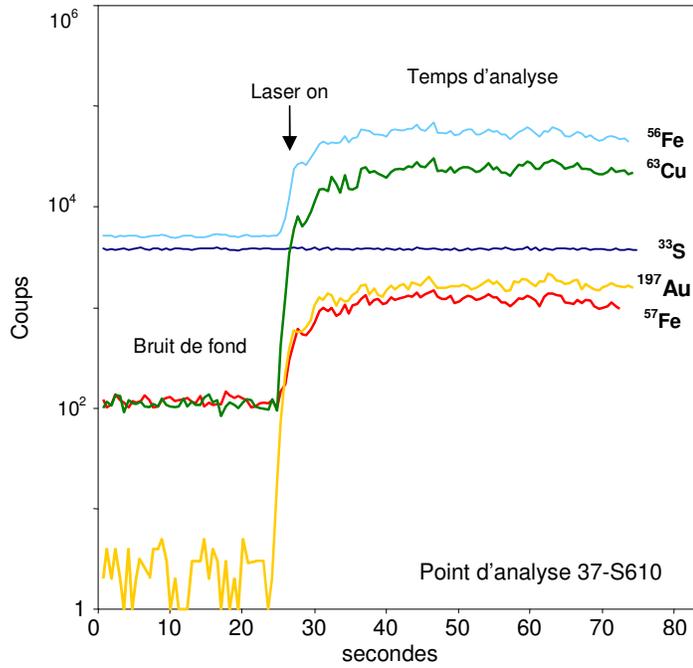


Fig. 1-13. Exemple de spectres (en nombre de coups par seconde) obtenus pour le matériau de référence NIST-610.

Tableau 1-5. Composition des divers matériaux de références.

NIST SRM 610		Po		Cpy	
élément	ppm	élément	ppm	élément	ppm
Ti	434,0	Fe	613600	Fe	300800
V	441,7	S	389700	S	346600
Mn	433,3	Ru	36,7	Cu	349300
Fe	457,1	Rh	40,3		
Co	405,0	Pd	44,3		
Ni	443,9	Os	42,4		
Cu	430,3	Ir	43,1		
As	317,4	Pt	36,8		
Se	109,0	Au	46,1		
Mo	376,8				
Ag	239,4				
Cd	259,4	NIST SRM 610 ; d'après Pearce <i>et al.</i> 1997			
Sn	396,3				
Sb	368,5				
Te	302,0	Pyrrhotite (Po): Po726 T2 SRM distribué par le Memorial University of Newfoundland (MUN)			
La	457,4				
Au	22,5				
Tl	61,2	Chalcopyrite (Cpy) : matériau de référence préparé au GET			
Pb	413,3				
Bi	357,7				

### 1.3.5. Le calibrateur interne

Pour quantifier les concentrations dans un échantillon inconnu il est nécessaire d'avoir un calibrateur interne. Celui-ci doit être commun aux matériaux de références et aux échantillons et sa composition doit être connue avant les analyses. Le choix de l'élément calibrateur dans le cas des pyrites est limité au fer et au soufre, seuls éléments pouvant être déterminés par exemple à la microsonde électronique. Classiquement, pour des minéraux à matrice sulfurée, c'est le fer qui est choisi compte tenu des problèmes inhérents au soufre (Danyushevsky *et al.*, 2011).

Des deux isotopes de fer ( $^{56}\text{Fe}$  et  $^{57}\text{Fe}$ ), il est difficile de choisir le  $^{56}\text{Fe}$  due à la forte interférence chimique avec  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$  (e.g., Heinrich *et al.*, 2003; Danyushevsky *et al.*, 2011). Le  $^{57}\text{Fe}$  est le meilleur candidat, même s'il peut y avoir des interférences entre le  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{40}\text{Ca}^{17}(\text{OH})$  dans le cas d'un matériau de référence à matrice silicatée (séries des NIST 600 à forte concentration en calcium et faible en fer) qui peut limiter son utilisation (Danyushevsky *et al.*, 2011).

Pour nos calculs, on prendra le  $^{57}\text{Fe}$  comme calibrateur interne. Ce choix nous permettra alors de discuter des possibles problèmes d'interférences avec  $^{40}\text{Ca}^{17}\text{OH}$  lorsqu'on utilisera le NIST-610 comme calibrateur externe. Pour tester ce problème d'interférence, on calculera pour nos pyrites naturelles la concentration en or, en prenant comme calibrateurs externes NIST-610 et Po, et la concentration en cuivre, en prenant comme calibrateurs externes NIST-610 et Cpy, mais en utilisant toujours le  $^{57}\text{Fe}$  comme calibrateur interne.

Pour connaître la concentration en fer dans nos pyrites, nous les avons analysées à la microsonde électronique CAMECA SX50 au Laboratoire GET. Les mesures ont été réalisées avec une tension d'accélération de 25kV, un courant de faisceau de 20nA, et le standard utilisé est une chalcopyrite. Le volume de matériau analysé est d'environ  $10\mu\text{m}^3$ . Chaque analyse a eu une durée de 10 secondes sur le pic de l'élément et 5 secondes pour le bruit de fond. La concentration moyenne retenue est  $\text{Fe}_{\text{total}} = 46.7 \pm 0.08$  wt% (moyenne sur 61 points d'analyses obtenus sur différents cristaux de pyrite).

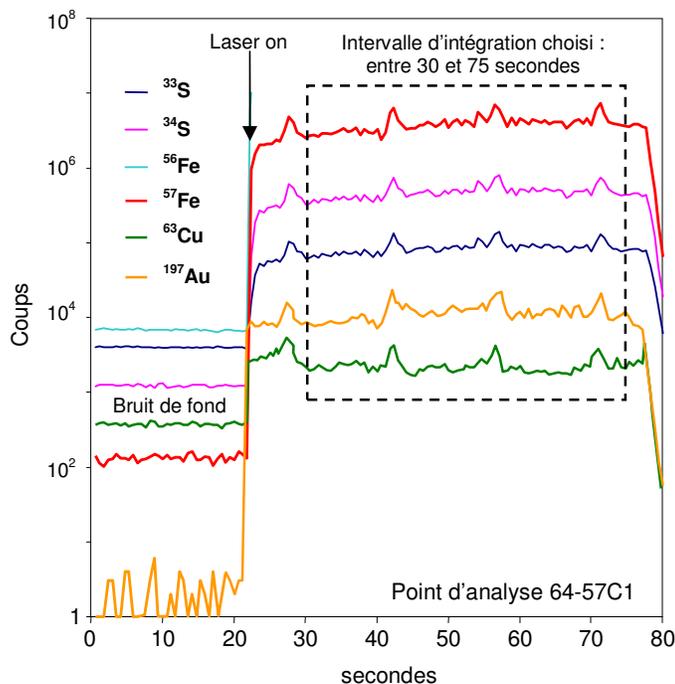


Fig. 1-14. Exemple de spectres (en nombre de coups par seconde) obtenus pour les pyrites naturelles.

### 1.3.6. Calcul de la concentration des éléments traces

La concentration des éléments traces est calculée avec l'équation suivante:

$$\text{conc}_{ni} = (\text{cps}_{nij} / \text{abondance}_j) / \text{yield}_{nis} \quad [1] \text{ (e.g., voir le tableau 1-6 )}$$

Avec:

$\text{con}_{ni}$  = concentration de l'élément  $i$  (e.g., As) dans l'analyse  $n$  (e.g., 64-57C1)

$\text{cps}_{nij}$  = {moyenne [nombre de coups par seconde enregistrés durant le temps d'analyse choisi, calculé à partir du spectre de l'isotope  $j$  (e.g.,  $^{75}\text{As}$ ) pour l'élément  $i$  (e.g., As) dans l'analyse  $n$ ] – moyenne [cps enregistrés durant le bruit de fond, calculé à partir du spectre de l'isotope  $j$  de l'élément  $i$  dans l'analyse  $n$ ]} [2]

$\text{abondance}_j$  = l'abondance naturelle de l'isotope  $j$  (Données in De Bièvre et Barnes, 1985).

$yield_{nis}$  = valeur liée au nombre de coups obtenu lors de l'analyse du matériau de référence (e.g., NIST-610). Ce paramètre doit être calculé pour chaque analyse faite sur le matériau de référence (e.g., 01-S610) et bien sûr pour chaque matériau de référence utilisé (NIST610, Po, Cpy). Le tableau 1-7 montre un exemple des calculs pour les points d'analyse faits sur les matériaux de référence.

(i) Le paramètre « $yield_{nis}$ » est calculé avec l'équation suivante:

$$Yield_{nis} = yield_{ns} * Int(yield_{ni}/yield_{ns})_{std} [3]$$

Avec:

$yield_{ns}$  = rapport entre le nombre de coups par seconde (cps) mesuré dans le calibrateur interne  $s$  ( $^{57}\text{Fe}$ ) et sa concentration (Tableau 1-5), pour l'analyse  $n$  correspondant à un matériau de référence.

(ii) Le paramètre « $yield_{ns}$ », est calculé avec l'équation suivante:

$$Yield_{ns} = [\text{moyenne (cps enregistrés pendant le temps d'analyse pour le calibrateur interne)} - \text{moyenne (cps enregistrés pendant le bruit de fond pour le calibrateur interne)}] / \text{concentration du calibrateur interne (Fe) exprimé en ppm. [4]}$$

Le paramètre « $Yield_{ns}$ » aura la même valeur pour chaque point d'analyse (e.g., 01-S610, 01-S610; Tableau 1-6 et 1-7).

Toutefois, avant de calculer le paramètre « $Yield_{ns}$ » il faut regarder l'allure du spectre du  $^{57}\text{Fe}$ , pour savoir si on peut traiter ou non le point de l'analyse. Par exemple, la figure 1-15 montre les spectres obtenus pour deux points d'analyse (37-S610 et 05-S610), dans lesquels on a mis en évidence (en rouge) le spectre du  $^{57}\text{Fe}$ . Pour le point 37-S610, la moyenne de nombre de cps du  $^{57}\text{Fe}$  enregistrée pour le temps d'analyse est nettement supérieure à la moyenne de nombre de cps enregistrée pour le bruit de fond ; le signal se démarque bien du bruit de fond. Par contre pour le point 05-S610, la moyenne de cps enregistrée pour le temps d'analyse est plus ou moins égale à la moyenne de cps

enregistré pour le bruit de fond. Dans le premier cas, on validera l'analyse mais on la rejettera dans le deuxième cas. Pour ce dernier on constate en effet une valeur de bruit de fond anormalement élevée (10000 coups au lieu des 100 habituels). Cette valeur élevée est la conséquence de l'effet de mémoire résultant de l'analyse précédente. Dans ce cas on a un effet de mémoire dans la «cellule d'analyse», c'est-à-dire que le flux d'argon n'a pas eu le temps d'éliminer le fer contenu dans l'échantillon précédent. Pour éviter cet effet de mémoire il est nécessaire de laisser plus de temps entre chaque point d'analyse (au moins 60 secondes) et nettoyer régulièrement la cellule d'ablation.

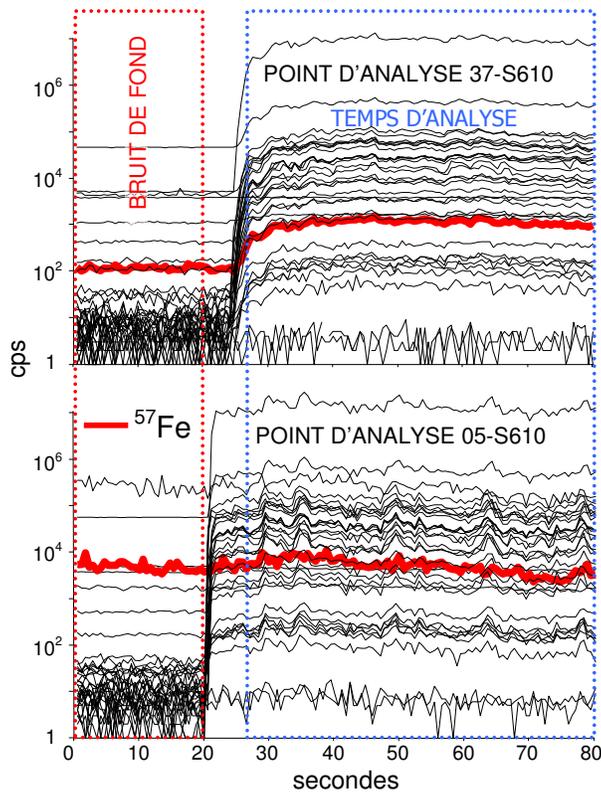


Fig. 1-15. Spectres obtenus pour deux points d'analyses effectués sur le NIST-610 (an. 37-S610 et an. 05-S610). Le spectre du standard interne (<sup>57</sup>Fe) est mis en évidence (en rouge).

(iii) Le paramètre  $\langle \text{Int}(\text{yield}_{ni}/\text{yield}_{ns})_{std} \rangle$ , est calculé avec l'équation suivante:  

$$\text{Int}(\text{yield}_{ni}/\text{yield}_{ns})_{std} = (\text{yield}_{ni}/\text{yield}_{ns}) * (1/\text{abondance de l'isotope } j) [5]$$

«Yield<sub>ni</sub>» valeur liée au nombre de coups obtenu lors de l'analyse du matériau de référence (e.g., NIST-610, Tableau 1-7), calculée avec l'équation suivante :

$Yield_{ni} = [\text{moyenne (cps enregistrés durant le temps d'analyse, pour l'élément } i \text{ dans l'analyse } n) - \text{moyenne (cps enregistrés durant le bruit de fond pour l'élément } i \text{ dans l'analyse } n)] / \text{concentration de l'élément } i \text{ dans le matériau de référence exprimé en ppm [6]}$

Seuls seront traités les isotopes des éléments présents dans le matériau de référence utilisé, car il est nécessaire de connaître la concentration de l'élément à déterminer dans le matériau de référence utilisé (e.g., pour Po seuls Au et les PGE pourront être traités). Le tableau 1-5 montre les éléments présents dans chaque matériau de référence et ses concentrations. Les valeurs obtenues pour le paramètre «Int(yield<sub>ni</sub>/yield<sub>ns</sub>)<sub>std</sub>» des différents matériaux de référence sont présentées dans le tableau 1-8 pour le NIST-610, le tableau 1-9 pour Po et le tableau 1-10 pour Cpy. Dans ces tableaux, on montre aussi pour chaque groupe des valeurs : la moyenne, l'écart type, l'écart type relatif (en pourcentage, RSD%) et l'intervalle de confiance (avec un niveau de confiance de 95%) par rapport à la moyenne.

Tableau 1-6. Modèle de calcul de la concentration en éléments traces (e.g., Cu, As et Au) pour un point d'analyse de pyrite (point d'analyse 64-57C1), prenant comme calibrateur externe le matériau de référence NIST-610.

Temps (secondes)	Intensité (coups par secondes, cps)				Point d'analyse 64-57C1 fait sur la pyrite
	<sup>57</sup> Fe	<sup>63</sup> Cu	<sup>75</sup> As	<sup>197</sup> Au	
0,599	140,04	370,29	8	1	
1,188	111,03	382,31	16	1	
1,777	100,02	391,32	13	1	
2,366	123,03	366,28	5	3	
2,955	128,03	379,3	14	3	
3,544	147,05	386,31	21	1	
4,134	129,03	353,26	10	1	
4,723	131,04	386,31	11	4	
5,312	123,03	349,26	5	4	
5,901	144,04	368,29	5	1	
6,49	113,03	380,3	16	1	
7,079	123,03	378,3	10	0	
7,668	127,03	341,25	13	1	
8,257	136,04	415,36	15	3	
8,846	147,05	408,35	9	6	
9,436	139,04	352,26	12	1	
10,025	127,03	347,25	14	1	
10,614	145,04	372,29	13	1	
11,203	127,03	370,29	14	2	
11,792	132,04	384,31	7	1	
12,381	135,04	387,32	12	4	
12,97	119,03	368,29	14	3	
13,559	152,05	371,29	6	1	
14,148	159,05	406,35	11	2	
14,737	125,03	386,31	11	1	
15,327	123,03	349,26	6	3	
15,916	138,04	379,3	13	2	
16,505	132,04	380,3	13	1	
17,094	104,02	371,29	11	4	
17,683	128,03	365,28	12	1	
18,272	147,05	329,23	11	0	
18,861	115,03	379,3	7	4	
19,45	132,04	383,31	11	3	
20,039	125,03	405,35	12	2	
20,629	158,05	374,29	12	3	
21,218	149,05	368,29	18	3	
21,807	129,03	402,34	15	6764,14	
22,396	968848,63	26560,7	6645,5	24036,82	
22,985	1551015,88	10687,25	21872,36	14972,7	
23,574	2053497,88	5925,01	35064,48	7771,15	
24,163	2073606,88	6703,3	34927,39	8837,96	
24,752	2093188,88	4299,58	35023,04	7929,75	
25,341	2106469,25	4054,32	35514,28	8435,35	
25,93	2382047,25	3856,06	42211,35	6469,33	
26,52	2273090,25	3112,26	37778,56	9145,35	
27,109	3170384,75	5230,99	51592,06	17444,2	
27,698	4800569,5	5905,53	68338,73	13865,65	
28,287	4010890,25	3354,53	65584,59	9777,1	
28,876	2984062,25	2577,92	54869,15	9021,3	
29,465	2774393,25	2455,63	44287,63	8071,86	
30,054	2504397,7	1889,49	41229,38	10251,32	
30,643	2705446	1920,74	45509,41	9806,38	
31,232	2789231	2027,62	43197,25	5853,14	
31,821	2669158,75	2304,12	47022,94	7953,6	
32,411	2890368,75	2169,87	46896,21	7971,23	
33	2932046,5	1972,16	42498,16	8698,47	
33,589	2827130	1937,88	42352,23	10928,28	
34,178	2976032,5	2192,07	48984,62	7015,98	
34,767	3129269,5	2496,05	44788,98	8311,7	
35,356	3407805,25	2357,65	56473,39	8491,48	
35,945	3104209,25	2301,1	44837,62	9122,41	
36,534	3170103	2385,93	51145,93	13537,82	
37,123	3461125,5	2614,31	53863,04	12593,25	
37,713	2781834,25	2293,02	43197,88	14951,52	
38,302	3276502,25	2491	49987,69	10912,52	
38,89	2998169,5	1845,14	45047,74	8410,4	
39,48	2922556,75	3245,02	45531,52	9368,6	
40,069	3317096,5	2485,94	52071,3	5451,86	
40,658	2402401,5	1977,2	41870,59	6803,34	
41,247	3012659,25	2201,15	47381,89	11757,1	
41,836	5468284	3879,43	72730,59	28359,25	
42,425	6456218,5	4214,06	85046,61	18536,29	
43,014	4397833,5	2680,04	67798,09	15779,34	
43,604	3717317	2181,98	60432,13	12945,14	
44,193	3337076,5	1825,99	55491,54	15353,26	
44,782	3376625,5	1720,21	52460,57	13193,49	
45,371	3377030,75	1654,75	51404,68	12275,75	
45,96	3757260	2037,71	58360,77	10900,96	
46,549	3768696,5	1917,71	57048,9	10263,89	
47,138	4128263,5	2208,22	57577,29	14328,39	
47,727	3870426,25	2228,41	63314	12102,38	
48,316	3545669,75	1616,48	53839,16	9157,86	
48,905	3866893,75	2132,53	57083,78	9074,45	
49,495	4440231	2388,96	63082,15	9874,37	

50,084	5515240,25	1983,25	55972,42	13003,49
50,673	4199911,5	1866,31	58967,12	14488,55
51,262	4444719,5	1629,57	56083,35	13136,16
51,851	3766840	2479,88	56072,61	12047,44
52,44	4373275	4804,11	61455,29	12915,44
53,029	4014941,75	3231,84	58295,71	13301,84
53,618	3597647	2154,73	56137,3	13280,59
54,207	5660422	8498,4	84753,86	13185
54,797	4839672	3234,89	65572,21	10472,55
55,386	4139841,5	2454,62	55512,51	9988,44
55,975	5000005,5	3983,13	73974,86	17196,5
56,564	7122233	5182,95	99006,05	33750,02
57,153	6140228	2604,2	79953,9	18319,93
57,742	4780675	1903,6	69045,14	11597,84
58,331	3601628	1694,02	56914,34	10986,11
58,92	4677878,5	2420,27	65603,55	10513,46
59,509	3767653	2036,7	51721,31	11100,74
60,098	4611721,5	2969,45	65453,32	11802,47
60,688	4216869,5	1855,22	55880,69	10087,9
61,277	3814392	1782,67	57447,53	13062,92
61,866	4523755	1827	66624,82	9679,87
62,455	4241417,5	1959,05	59014,88	11112,31
63,044	4096806	1888,48	61817,28	10834,75
63,633	4429305	1942,92	61782,79	12632,44
64,222	3891218	1436,33	56378,88	13067,16
64,81	4192244,5	1813,9	59643,33	12685,41
65,4	4158026,25	1829,02	61261,35	10273,33
65,99	4196095,5	1782,67	58550,17	14534,49
66,579	3373267,75	1782,67	51512,46	12422,81
67,168	3847792,25	1702,08	58060,32	10024,03
67,757	4286294	2571,85	56436,12	13994,57
68,346	4528344,5	6145,51	59227,65	14731,15
68,935	3925021	2679,03	58468,93	10175,88
69,524	4594131,5	2652,74	57857,91	10135,02
70,113	3740419,75	2961,35	47137,16	11593,62
70,702	6096260	6479,2	80494,29	33301,3
71,291	7380816,5	4587,9	77542,42	30697,2
71,881	5338160	2756,91	75614,73	15294,32
72,47	4206073	2098,23	53397,57	9460,48
73,059	3951097,75	2095,2	51532,04	9210,01
73,648	3896744,75	3534,1	48434,62	9910,99
74,237	3792201	2150,7	47967,64	10681,4
74,826	3700632,25	2101,26	46064,34	11933,37
75,415	3532680	2545,57	45611,63	10130,84
76,004	3810596,5	2267,78	46410,91	7930,79
76,593	3815130,25	2701,28	53536,93	7739,02
77,182	3545601	2434,42	41386,17	6894,15
77,772	3508659	4843,91	42378,76	2856,74
78,361	1208055,25	952,91	30711,66	962,14
78,95	481215,59	577,7	12909,61	334,26
79,539	176988,14	466,46	3667,35	115,03
80,124	64078,09	263,15	1288,52	56,01

Calculs faits pour les points ablatés sur les pyrites :

cps nij signal	3987051	2563	57357	12476	moyenne [cps enregistré entre 30 et 75 secondes] (temps d'analyse choisi, voir figure 1-14.)
cps nij background	131	375	11	2	moyenne [cps enregistré entre 0 et 15 secondes] (bruit de fond, voir figure 1-14.)
cps <sub>nij</sub>	3986920	2187	57345	12474	cps <sub>nij</sub> = cps nij signal - cps nij background. Equation [2]
Abundance j	0,022	0,6917	1	1	De Bievre et Barnes (1985)
Yield <sub>nis</sub> cps/ppm	387,48	272,09	51,00	242,86	Yield <sub>nis</sub> = yield <sub>ns</sub> * Int(yield <sub>nij</sub> /yield <sub>ns</sub> )std. Equation [3]
Yield <sub>ns</sub> <sup>57</sup> Fe (cps/ppm) Valeur fixe pour chaque point d'analyse	8,52	8,52	8,52	8,52	moyenne [cps enregistrés entre 30 et 75 secondes (temps d'intégration choisi pour l'analyse), dans le spectre du <sup>57</sup> Fe] – moyenne [cps enregistrés entre 0 et 15 secondes (bruit de fond), dans le spectre du <sup>57</sup> Fe] / 457,1 ppm (concentration du Fe dans NIST-610, matériau de référence utilisé comme calibrateur externe). Equation [4]
Int (Yield <sub>nij</sub> /Yield <sub>ns</sub> )std	45,45	31,92	5,98	28,49	valeurs moyennes du paramètre «Int(yield <sub>nij</sub> /yield <sub>ns</sub> )std» pour les isotopes mesurés dans le matériau de référence NIST-610. Voir le tableau II.8.
<b>Concentration Conc<sub>ni</sub> (ppm)</b>	<b>467700</b>	<b>11,6</b>	<b>1124,3</b>	<b>51,4</b>	Equation [1]. Voir le tableau 1-16. pour les autres valeurs de concentrations en éléments traces.

Tableau 1-7. Modèle de calcul des paramètres liés au nombre de coups obtenus pour un matériau de référence (exemple du point d'analyse 01-S610 sur le NIST-610).

Temps (secondes)	Intensité (coups par secondes, cps)				Point d'analyse 01-S610
	<sup>57</sup> Fe	<sup>63</sup> Cu	<sup>75</sup> As	<sup>197</sup> Au	
0,599	133,04	40	70	4	
1,188	148,05	36	7	1	
1,777	132,04	31	13	4	
2,366	152,05	23	14	6	
2,955	143,04	33	15	2	
3,544	160,05	28	10	3	
4,133	156,05	27	14	4	
4,722	168,06	33	14	2	
5,311	155,05	22	13	3	
5,901	156,05	31	14	0	
6,49	143,04	21	11	4	
7,079	131,04	38	9	4	
7,668	143,04	31	15	2	
8,257	142,04	31	16	3	
8,846	140,04	27	15	6	
9,435	136,04	28	13	4	
10,024	153,05	23	13	3	
10,613	167,06	30	11	2	
11,203	140,04	22	9	1	
11,792	133,04	14	13	2	
12,381	140,04	44	21	6	
12,97	147,05	28	11	2	
13,559	136,04	28	15	5	
14,148	148,05	34	9	0	
14,737	124,03	17	14	1	
15,326	140,04	22	10	2	
15,914	150,05	33	17	7	
16,504	131,04	39	8	5	
17,094	128,03	29	17	2	
17,683	151,05	24	11	1	
18,272	161,05	25	12	2	
18,861	123,03	27	18	3	
19,45	144,04	39	21	5	
20,039	169,06	1798,79	509,55	1027,43	
20,628	1370,93	24381,91	4526,1	1418,64	
21,217	1374,95	25246,75	4802,5	1589,82	
21,806	1715,14	31932,61	5892,85	2118,32	
22,395	1491,65	26201,13	5163,01	1890,22	
22,985	1499,7	24692,09	4983,19	1324,04	
23,574	1157,8	16244,09	3276,65	1494,14	
24,163	1443,35	26468,43	5126,21	1642,21	
24,752	1612,43	29853,52	5671,51	2282,99	
25,341	1769,54	32122,1	6199,58	2280,96	
25,93	1996,32	36740,86	7600,76	2595,48	
26,519	2100,21	43459,03	7705,07	3143,68	
27,108	2322,25	36943,12	6801,87	1797,44	
27,697	1634,58	29661,81	5958,47	2440,69	
28,287	2289,94	37704,09	6920,25	2656,21	
28,876	2263,69	43247,77	8606,51	2284	
29,465	1951,95	36307,26	7279,85	2164,78	
30,054	2027,58	37543,14	7118,02	1910,4	
30,643	1790,7	35951,34	6426,54	2489,24	
31,232	2189	44495,64	8103,11	2176,9	
31,821	1779,61	33675,2	6068,22	1958,83	
32,41	1562,1	28150,55	5580,37	1850,89	
32,999	1966,07	35848,25	6614,65	2497,34	
33,588	2098,19	42034,57	7551,2	3126,43	
34,178	2949,12	55150,45	10274,44	3593,61	
34,767	2760,89	54775,5	10313,07	3326,38	
35,356	2366,68	44279,17	8019,31	2224,38	
35,945	1906,59	38246,64	7323,17	2867,89	
36,534	2276,82	46719,66	8663,54	2342,62	
37,123	1913,65	38840,8	7560,49	2665,32	
37,712	1972,12	37635,67	7349,98	2354,75	
38,301	2129,46	38699,27	7771,19	2329,48	
38,89	1854,18	32723,95	6116,44	2265,81	
39,48	2148,63	39032,9	7298,42	2156,7	
40,069	1910,62	39614,93	7005,72	2443,73	
40,658	2049,77	37002,03	7061,35	2494,3	
41,247	2014,47	36455,18	6595,11	2026,45	
41,836	1617,47	34508,5	6776,15	2513,52	
42,425	2100,21	39609,98	7110,8	2086,01	
43,014	1902,56	35087,15	6824,51	2171,85	
43,603	1995,31	34996,31	6753,51	2599,53	
44,192	1711,12	32960,62	6076,43	1757,11	
44,781	1776,59	33826,11	6416,27	2364,86	
45,371	2158,73	41625,47	7827	2165,79	
45,96	1790,7	31305,22	5798,55	1703,68	
46,549	1373,95	27601,35	5516,9	2076,92	
47,138	1442,35	24885,75	4575,03	2164,78	
47,727	2162,76	40095,97	8209,71	2732,15	
48,316	2270,76	46467,48	9326,16	3630,21	
48,905	3374,71	62697,63	11274,69	3080,79	
49,494	2166,8	40449,02	7725,73	2584,35	

50,083	2021,53	39813,29	8050,34	2250,65	
50,672	1852,16	36517,21	6537,54	1865,01	
51,262	1568,14	27313,85	5582,42	1943,69	
51,851	1788,68	30928,45	6068,22	2293,09	
52,44	1667,81	33835,11	6629,04	2001,22	
53,029	1944,9	36087,4	6943,93	2110,24	
53,618	2035,65	34503,16	6481,01	2261,76	
54,207	1779,61	33563,25	6370,04	2094,09	
54,796	1750,4	32802,27	6191,37	1858,95	
55,385	1708,09	31442,58	6048,73	2007,27	
55,974	1775,58	33540,05	6493,34	2551,97	
56,564	2031,62	39413,97	7509,91	2616,73	
57,153	1662,78	30838,26	6415,24	1909,39	
57,742	1806,82	32393,7	6227,29	2086,01	
58,331	1937,84	35871,32	6739,1	1939,66	
58,92	1646,66	31405,18	5999,49	1599,9	
59,509	1765,51	31961,41	6423,46	2079,95	
60,098	1411,16	28331,96	5516,9	1760,13	
60,687	1600,35	27975,26	5797,52	1857,95	
61,276	1319,64	26028,19	5225,36	1988,1	
61,865	1498,69	27152,64	5741,17	2298,15	
62,455	1842,09	33522,2	6401,89	2451,82	
63,044	1935,82	37572,46	7726,77	3294,91	
63,633	2657,73	51495,97	9783,16	2501,38	
64,222	1738,31	32268,72	5815,97	1894,26	
64,81	1681,91	30661,67	5817	1829,71	
65,4	1494,67	27409,77	5195,71	1874,08	
65,989	1562,1	31823,39	6017,95	1934,61	
66,578	1485,61	27312,29	5559,89	2026,45	
67,167	1600,35	30813,63	5783,18	1709,73	
67,757	1528,88	30620,75	6149,28	2078,94	
68,346	1480,58	30128,63	6021,03	1643,22	
68,935	1372,94	26520,95	5134,39	1658,33	
69,524	1457,44	24541,04	4909,67	1785,34	
70,113	1376,96	22967,35	4789,23	1776,26	
70,702	1529,89	28863,04	5751,41	1791,39	
71,291	1411,16	24045,93	5269,32	1581,76	
71,88	1393,06	27142,08	5479,03	1395,49	
72,469	1193,98	21769	4699,45	1485,08	
73,058	1261,33	23136,64	4667,83	1525,36	
73,648	1198	22377,11	4797,39	2019,38	
74,237	1444,36	31959,19	6797,76	2350,71	
74,826	1621,49	32764,87	6661,95	1886,19	
75,415	1391,04	26757,1	5454,47	1650,27	
76,004	1977,16	39772,89	7307,7	2325,43	
76,593	1766,52	33748,96	6666,07	1933,6	
77,182	1856,19	38352,73	8026,55	2785,83	
77,771	1920,7	38899,96	8010	2247,62	
78,36	1337,74	25686,86	5101,69	1367,31	
78,949	1316,62	23819,55	4994,43	1362,28	
79,539	1090,49	19263,23	4326,4	1530,4	
80,124	1251,27	24081,38	4792,29	1354,23	
Yield <sub>ni</sub> (cps/ppm)	3,67	80,04	20,88	97,18	<b>moyenne</b> [cps enregistrés entre 30 et 75 secondes] – <b>moyenne</b> [cps enregistrés entre 0 et 15 secondes] (pour le Cu, As et Au.) / 430,3 ppm (Cu) ; 317 ppm (As) ; 22,5 ppm (Au) ; respectivement (concentration de l'élément dans le NIST-610). Equation [6]
Yield <sub>ns</sub> <sup>57</sup> Fe (cps/ppm) Valeur fixe pour chaque point d'analyse	3,67	3,67	3,67	3,67	<b>moyenne</b> [cps enregistrés entre 30 et 75 secondes (temps d'intégration choisi pour l'analyse), dans le spectre du <sup>57</sup> Fe] – <b>moyenne</b> [cps enregistrés entre 0 et 15 secondes (bruit de fond), dans le spectre du <sup>57</sup> Fe] / 457,1 ppm (concentration du Fe dans NIST-610). Equation [4]
Int(yield <sub>ni</sub> / yield <sub>ns</sub> ) <sub>std</sub>	45,45	31,53	5,69	26,48	(yield <sub>ni</sub> /yield <sub>ns</sub> )*(1/abondance de l'isotope <i>j</i> ) ; i.e. *(1/0,22 pour le Fe) ; *(1/0,6917 pour le Cu) ; *(1/1 pour le As) et *(1/1 pour le Au). Equation [5]. Valeurs obtenues spécifiquement pour le point d'analyse 01-S610 fait sur le matériau de référence NIST-610 (voir le tableau 1-8)

La moyenne ( $\bar{\chi}$ ) est calculée par la formule [7]:

$$\bar{\chi} = \frac{\text{Somme de tous les points de données}}{\text{Nombre total de points de données}}$$

L'écart type ( $\sigma$ ) est calculé par la formule [8]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(\chi_i - \text{moyenne})^2}{N}}$$

$\chi_i$  : Valeur de données

$\sum(\chi_i - \text{moyenne})^2$  : La somme des  $(X_i - \text{moyenne})^2$  pour tous les points de données

N : Le nombre total de points de données

L'écart type relatif (RSD), en pourcentage, est calculé par la formule [9]:

$$\text{RSD}(\%) = \frac{\sigma}{\text{moyenne}} \times 100\%$$

L'intervalle de confiance (IC) est calculé par la formule [10]:

$$\text{IC} = \bar{\chi} \pm 1,96 \left( \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \right)$$

Tableau 1-8. Valeurs du paramètre «Int(yield<sub>ni</sub>/yield<sub>ns</sub>)<sub>std</sub>» calculées pour le NIST-610.

	<sup>59</sup> Co	<sup>60</sup> Ni	<sup>63</sup> Cu	<sup>75</sup> As	<sup>82</sup> Se	<sup>95</sup> Mo	<sup>107</sup> Ag	<sup>111</sup> Cd	<sup>118</sup> Sn	<sup>121</sup> Sb	<sup>197</sup> Au	<sup>205</sup> Tl	<sup>208</sup> Pb	<sup>209</sup> Bi
01-S610	43,49	29,25	31,53	5,69	12,46	69,62	53,48	26,93	103,04	46,33	26,48	72,44	92,57	77,81
02-S610	43,13	28,68	31,23	5,64	12,49	65,14	51,92	26,68	102,93	46,21	25,51	68,85	90,92	76,76
05-S610	Points d'analyse pour lesquels la moyenne de cps enregistrée pour le temps d'analyse est plus ou moins égale à la moyenne de cps enregistrée pour le bruit de fond													
20-S610														
21-S610														
24-S610														
25-S610														
37-S610														
38-S610	44,47	29,24	34,62	6,52	14,26	70,69	62,19	41,59	122,61	56,33	30,99	87,67	117,66	102,55
41-S610	44,23	28,39	32,49	6,00	13,51	72,95	57,58	33,42	116,00	51,67	30,15	86,59	111,37	94,49
42-S610	44,12	28,26	32,89	6,03	13,53	72,48	59,15	34,50	118,47	52,97	30,29	84,87	111,71	94,90
55-S610	41,06	25,03	25,31	5,39	10,57	53,17	38,98	22,07	82,31	40,48	24,03	65,61	87,08	74,02
56-S610	43,33	27,08	29,99	5,61	12,06	61,45	43,72	23,61	99,16	45,11	26,62	73,80	95,75	80,96
59-S610	Idem													
60-S610	51,14	32,24	35,45	6,36	13,90	74,97	48,04	22,28	123,10	53,19	30,69	77,16	111,68	89,90
Moyenne (intervalle de confiance de 95%)	44,39 (±1,8)	28,60 (±1,3)	31,92 (±2,0)	5,98 (±0,3)	13,05 (±0,8)	67,85 (±4,5)	52,25 (±4,9)	30,58 (±5,4)	109,79 (±9,0)	49,87 (±3,6)	28,49 (±1,8)	78,27 (±5,6)	104,03 (±8,0)	88,21 (±7,3)
L'écart type	2,74	1,93	3,01	0,44	1,27	6,88	7,52	8,27	13,83	5,56	2,81	8,58	12,25	11,12
L'écart type relatif (%)	<b>6,18</b>	<b>6,74</b>	<b>9,43</b>	<b>7,30</b>	<b>9,73</b>	<b>10,14</b>	<b>14,38</b>	<b>27,03</b>	<b>12,60</b>	<b>11,15</b>	<b>9,88</b>	<b>10,96</b>	<b>11,77</b>	<b>12,61</b>

Comme l'écart type relatif (RSD%) calculé à partir des valeurs moyennes du paramètre «Int(yield<sub>ni</sub>/yield<sub>ns</sub>)<sub>std</sub>» est faible (RSD% < 15), et ce pour tous les isotopes analysés dans les trois matériaux de références utilisés: NIST-610, Po et Cpy, on pourra utiliser les valeurs moyennes du paramètre «Int(yield<sub>ni</sub>/yield<sub>ns</sub>)<sub>std</sub>», pour chaque isotope (e.g., <sup>75</sup>As), dans le calcul du paramètre «yield<sub>ns</sub>», avec l'équation [3], comme le montre le tableau 1-9.

Tableau 1-9. Valeurs du paramètre «Int(yield<sub>ni</sub>/yield<sub>ns</sub>)<sub>std</sub>» calculées pour le matériau de référence Po.

	<sup>33</sup> S	<sup>34</sup> S	<sup>57</sup> Fe	<sup>103</sup> Rh	<sup>105</sup> Pd	<sup>188</sup> Os	<sup>189</sup> Os	<sup>191</sup> Ir	<sup>193</sup> Ir	<sup>194</sup> Pt	<sup>195</sup> Pt	<sup>197</sup> Au
03-Po	3,88	3,70	45,45	52,85	61,22	56,33	57,05	63,06	63,52	46,62	46,90	25,92
04-Po	3,46	3,38	45,45	56,36	61,05	62,97	64,01	68,64	70,18	47,85	47,92	25,46
18-Po	3,55	3,37	45,45	54,55	61,18	61,47	62,54	66,47	67,54	47,21	47,09	24,98
19-Po	3,44	3,34	45,45	56,38	62,01	64,52	66,28	69,84	71,25	49,05	48,95	26,71
22-Po	3,09	3,10	45,45	60,04	60,95	69,05	70,04	74,51	76,49	48,91	49,04	24,68
23-Po	3,16	3,14	45,45	58,34	60,38	71,14	72,15	77,04	78,36	49,30	49,37	26,58
39-Po	3,22	3,26	45,45	60,68	70,53	63,74	65,24	70,56	72,60	56,34	56,67	30,62
40-Po	3,23	3,27	45,45	56,78	73,83	63,01	64,01	69,32	70,23	59,98	60,17	38,62
57-Po	3,29	3,31	45,45	55,57	63,00	62,22	62,65	67,46	68,48	50,67	51,05	27,67
58-Po	3,06	3,07	45,45	58,29	63,48	67,44	68,27	72,88	73,86	50,55	50,65	26,35
Moyenne (intervalle de confiance de 95%)	3,34 (±0,2)	3,29 (±0,1)	45,45	56,98 (±1,5)	63,76 (±2,9)	64,19 (±2,6)	65,22 (±2,7)	69,98 (±2,5)	71,25 (±2,7)	50,65 (±2,6)	50,78 (±2,7)	27,76 (±2,6)
L'écart type	0,25	0,18	0,00	2,41	4,60	4,20	4,28	4,06	4,35	4,25	4,32	4,17
L'écart type relatif (%)	7,49	5,47	0,00	4,23	7,21	6,54	6,56	5,80	6,11	8,39	8,51	15,02

### 1.3.7. Calcul de la limite de détection (LOD)

La limite de détection (LOD, limit of detection) doit être calculée pour chaque élément (e.g., As, Cu, Fe...) de chaque point d'analyse faite dans le matériau de référence (e.g., NIST-610, Po...). La limite de détection peut être calculée comme égale à 3 fois l'écart type du bruit de fond, convertie en unité de concentration (ppm) à l'aide du paramètre «Yield<sub>ns</sub>» (e.g., Heinrich *et al.*, 2003; Borisova *et al.*, 2010). L'équation pour calculer la limite de détection est la suivante :

$$\text{LOD} = (3 \times \text{l'écart type du bruit de fond}_{ni}) \times \text{Yield}_{ns}. \quad [11]$$

Tableau 1-10. Valeurs du paramètre «  $\text{Int}(\text{yield}_{ni}/\text{yield}_{ns})_{std}$  » calculées pour le matériau de référence Cpy.

	<sup>33</sup> S	<sup>34</sup> S	<sup>57</sup> Fe	<sup>63</sup> Cu
09-Cpy	3,72	3,61	45,45	31,52
10-Cpy	3,81	3,67	45,45	31,57
28-Cpy	3,41	3,40	45,45	31,67
29-Cpy	3,37	3,31	45,45	30,98
45-Cpy	3,48	3,54	45,45	31,63
46-Cpy	3,45	3,52	45,45	32,07
61-Cpy	3,48	3,49	45,45	31,64
62-Cpy	3,32	3,23	45,45	30,40
Moyenne (intervalle de confiance de 95%)	3,50 (±0,1)	3,47 (±0,1)	45,45	31,44 (±0,4)
L'écart type	0,17	0,15	0,00	0,51
L'écart type relatif (%)	4,86	4,32	0,00	1,62

À partir de l'équation 11, la limite de détection a été calculée pour les éléments présents dans le NIST-610, Po et Cpy (Tableau 1-11) aux conditions d'analyse données dans le tableau 1-3. Pour déterminer la concentration dans nos échantillons, on prendra comme valeur de la limite de détection, la moyenne des valeurs de la limite de détection calculées pour chaque élément dans les divers matériaux de références (Tableau 1-11). Comme la moyenne de la limite de détection calculée pour l'or ( $\text{LOD}_{\text{Au}} = 0,08$  ppm), dans le matériau de référence Po, est identique à celle du NIST-610, on prendra la valeur de 0,08 ppm comme la limite de détection pour l'or. La valeur de la limite de détection du cuivre obtenu à partir du matériau de référence Cpy (0,24 ppm) étant comprise dans l'intervalle de valeur du NIST-610, on prendra la valeur moyenne de ce dernier (0,54 ppm) pour nos calculs (Tableau 1-11). Pour tous les autres éléments on prendra les valeurs moyennes obtenues pour NIST-610.

### 1.3.8. Evaluation de l'effet de la matrice

Pour évaluer l'effet de matrice, nous allons calculer les concentrations en Au et Cu en prenant un matériau de référence (e.g., Po; Fig. 1-11) comme échantillon «inconnu» et un autre matériau de référence (e.g., NIST-610; Fig. 1-13) comme calibrateur externe.

Ensuite, on validera nos résultats en comparant les valeurs obtenues pour le matériau de référence pris comme échantillon avec les valeurs de références données dans la littérature pour ce matériau de référence (Tableau 1-5).

Tableau 1-11. Valeurs des limites de détection pour les divers matériaux de références utilisés.

Limites de détection (en ppm) pour les éléments présents dans NIST-610, calculées pour chaque point d'analyse								
élément	01-S610	02-S610	37-S610	38-S610	41-S610	55-S610	60-S610	moyenne
Ti	1,13	1,14	1,12	1,76	1,68	1,29	0,62	<b>1,25</b>
V	0,12	0,17	0,16	0,61	0,53	0,19	0,34	<b>0,3</b>
Mn	0,24	0,23	0,35	0,89	0,52	0,38	0,44	<b>0,44</b>
Fe	8,95	11,51	12,56	14,37	9,04	16,83	11,79	<b>12,15</b>
Co	0,08	0,07	0,1	0,6	0,52	0,11	0,24	<b>0,24</b>
Ni	0,24	0,29	0,45	1,11	0,92	0,58	0,56	<b>0,59</b>
Cu	0,26	0,23	0,61	0,58	0,83	0,75	0,53	<b>0,54</b>
As	0,43	0,6	0,54	0,79	1,06	0,83	0,79	<b>0,72</b>
Se	4,78	5,35	5,01	3,42	4,29	10,82	5,27	<b>5,56</b>
Mo	0,19	0,29	0,38	0,84	0,9	0,5	0,64	<b>0,53</b>
Ag	0,1	0,09	0,12	0,56	0,42	0,18	0,25	<b>0,24</b>
Cd	1,43	1,15	1,45	1,56	1,57	3,03	2,56	<b>1,82</b>
Sn	0,1	0,11	0,11	0,58	0,69	0,19	0,37	<b>0,31</b>
Sb	0,11	0,17	0,13	0,81	0,42	0,13	0,37	<b>0,31</b>
Te	0,61	1,24	0,98	2,28	1,77	1,42	1,36	<b>1,38</b>
Au	0,06	0,07	0,06	0,11	0,11	0,08	0,1	<b>0,08</b>
Tl	0,05	0,04	0,07	0,16	0,1	0,09	0,1	<b>0,09</b>
Pb	0,03	0,04	0,07	0,88	0,49	0,07	0,33	<b>0,27</b>
Bi	0,02	0,02	0,02	0,58	0,4	0,03	0,27	<b>0,19</b>
Limites de détection (en ppm) pour les éléments présents dans Po, calculées pour chaque point d'analyse								
	03-Po	18-Po	22-Po	39-Po	40-Po	57-Po	58-Po	moyenne
Au	0,08	0,09	0,04	0,06	0,06	0,06	0,14	<b>0,08</b>
Limites de détection (en ppm) pour les éléments présents dans Cpy, calculées pour chaque point d'analyse								
	09-Cpy	28-Cpy	45-Cpy	61-Cpy				Moyenne
Cu	0,20	0,20	0,28	0,25				<b>0,24</b>

1.3.8.1. *Calcul de la concentration en or, en prenant Po comme échantillon inconnu et NIST-610 comme calibrateur externe:* Le seul élément analysable commun entre le NIST-610 et Po étant l'or, seule la concentration de cet élément a été calculée (Tableau 1-12). On constate une forte similitude (erreur moyenne = 8.5%) entre la concentration en or calculée dans Po (moyenne = 42.9  $\mu\text{g g}^{-1}$ , Tableau 1-12) et la concentration de référence, indiquée pour Po dans la littérature ( $46.1 \pm 2.2 \mu\text{g g}^{-1}$ , Tableau 1-5).

Tableau 1-12. Concentration en or calculée dans le matériau de référence Po, estimée à partir de NIST-610. L'erreur moyenne par rapport à la valeur de référence signalée pour Po (Au = 46.1 ± 2.2) est également montrée.

Point d'analyse	Concentration en or ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) calculée	erreur moyenne (%)
03-Po	41.9	9.1
04-Po	41.2	10.6
18-Po	40.4	12.4
19-Po	43.2	6.3
22-Po	39.9	13.4
23-Po	43	6.7
39-Po	49.5	7.4
57-Po	44.8	2.8
58-Po	42.6	7.6
average	<b>42.9</b>	<b>8.5</b>
Erreur moyenne = (Valeur de référence - Valeur calculée)/Valeur de Référence x 100		

1.3.8.2. *Calcul de la concentration en or, en prenant NIST-610 comme échantillon inconnu et Po comme calibrateur externe:* Nous inversons maintenant les deux matériaux de référence; les résultats sont montrés dans le tableau 1-13. Nous obtenons également une très forte similitude (erreur moyenne = 9.4%) entre la concentration en or calculée pour le NIST-610 (moyenne = 22.9  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; tableau 1-13) et la valeur de référence indiquée dans NIST-610 (22.5  $\mu\text{g g}^{-1}$ , Tableau 1-5).

1.3.8.3. *Calcul de la concentration en cuivre, en prenant Cpy comme échantillon inconnu et NIST-610 comme calibrateur externe:* Dans ce cas, le cuivre est l'unique élément commun entre les deux matériaux de référence. La concentration moyenne en cuivre calculée dans Cpy est de 34.40 wt% (Tableau 1-14). Cette valeur est très similaire (erreur moyenne = 1.6%) à la concentration de référence indiquée pour la Cpy (Cu = 34.93 wt%, Tableau 1-5).

Tableau 1-13. Concentration en or calculée dans le matériau de référence NIST-610, estimée à partir de Po. L'erreur moyenne par rapport à la valeur de référence signalée pour NIST-610 ( $\text{Au} = 22.5 \mu\text{g g}^{-1}$ ) est également montrée.

Point d'analyse	Concentration en or ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) calculée	erreur moyenne (%)
01-S610	21.5	4.4
02-S610	20.7	8.0
37-S610	25.6	13.8
38-S610	25.1	11.6
42-S610	24.6	9.3
55-S610	19.5	13.3
56-S610	21.6	4.0
60-S610	24.9	10.7
average	<b>22.9</b>	<b>9.4</b>

Erreur moyenne = (Valeur de référence - Valeur calculée) / Valeur de Référence x 100

Tableau 1-14. Concentration en cuivre calculée pour le matériau de référence Cpy, estimée à partir du NIST-610. L'erreur moyenne par rapport à la valeur de référence signalée pour Cpy ( $\text{Cu} = 34.93 \text{ wt}\%$ ) est également montrée.

Point d'analyse	Concentration en cuivre (wt%) calculée	erreur moyenne (%)
09-Cpy	34.49	1.3
10-Cpy	34.55	1.1
28-Cpy	34.65	0.8
29-Cpy	33.90	2.9
45-Cpy	34.61	0.9
46-Cpy	35.10	0.5
61-Cpy	34.63	0.9
62-Cpy	33.27	4.8
average	<b>34.40</b>	<b>1.6</b>

Erreur moyenne = (Valeur de référence - Valeur calculée) / Valeur de Référence x 100

*1.3.8.4. Calcul de la concentration en cuivre, en prenant NIST-610 comme échantillon inconnu et Cpy comme calibrateur externe:* Nous inversons également les deux matériaux de références; dans ce cas la concentration moyenne en cuivre calculée dans NIST-610 est de  $448.5 \mu\text{g g}^{-1}$  (Tableau 1-15), est similaire (erreur moyenne = 5.5%) à la concentration de référence signalée dans NIST-610 ( $\text{Cu} = 430.3 \mu\text{g g}^{-1}$ , Tableau 1-5).

Tableau 1-15. Concentration en cuivre calculée pour le matériau de référence NIST-610, estimée à partir de Cpy. L'erreur moyenne par rapport à la valeur de référence signalée pour NIST-610 ( $\text{Cu} = 430.3 \mu\text{g g}^{-1}$ ) est également montrée.

Point d'analyse	Concentration en cuivre ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) calculée	erreur moyenne (%)
01-S610	431.6	0.3
02-S610	427.5	0.7
37-S610	462.1	7.4
38-S610	473.9	10.1
41-S610	444.7	3.3
42-S610	450.2	4.6
56-S610	410.5	4.6
60-S610	487.7	13.3
average	448.5	<b>5.5</b>

Erreur moyenne = (Valeur de référence - Valeur calculée) / Valeur de Référence x 100

Toutes les valeurs calculées se trouvent dans la limite de précision de la méthode fs-LA-ICP-QMS développée au laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (e.g., Borisova *et al.*, 2008), avec des erreurs moyennes inférieures à 15%.

A partir de ces calculs, nous montrons qu'il est possible de calculer la concentration en éléments traces dans une matrice sulfurée (Po et Cpy) à partir d'un verre synthétique de type NIST-610. Le fait de retrouver systématiquement des valeurs très similaires entre la concentration calculée dans le matériau de référence pris comme échantillon, et la concentration de référence donnée pour ce même matériau dans la littérature, confirme la fiabilité de la méthode utilisée et montre qu'il n'y a pas de problèmes à utiliser  $^{57}\text{Fe}$  comme calibrateur interne, même si on travaille avec des matériaux de référence à matrices non sulfurées, comme le NIST-610.

### 1.3.9. Détermination des concentrations en éléments traces des pyrites

Avant tout, il faut signaler qu'il n'a pas été possible de traiter les spectres des éléments du groupe du platine ( $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{105}\text{Pd}$ ,  $^{188}\text{Os}$ ,  $^{189}\text{Os}$ ,  $^{191}\text{Ir}$ ,  $^{193}\text{Ir}$ ,  $^{194}\text{Pt}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ), car on observe systématiquement que la moyenne des intensités «cps» mesurées pendant le temps d'ablation est inférieure à la moyenne des intensités «cps» mesurée pour le gaz

blanc (e.g., Fig. 1-16). Cela signifie que la concentration des éléments du groupe du platine, dans la pyrite, est inférieure à leur limite de détection (Tableau 1-11). Pour la même raison il n'a pas été possible de mesurer les concentrations des éléments suivants : molybdène, cadmium et thallium (e.g., Fig. 1-16).

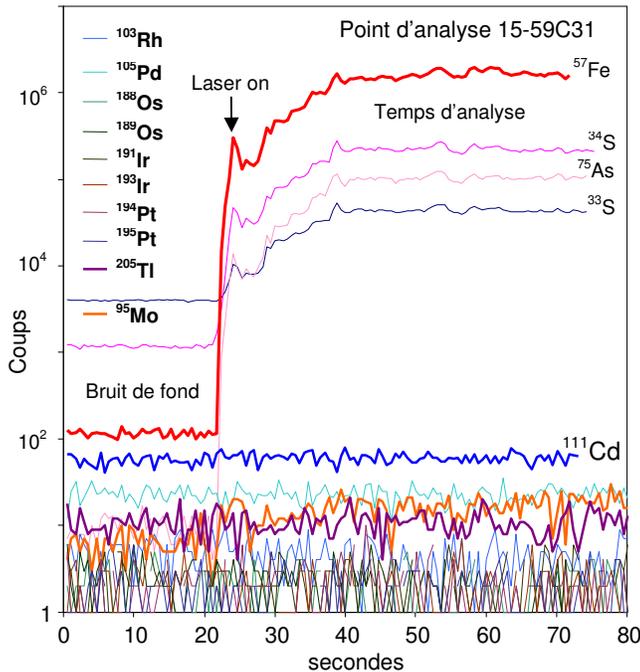


Fig. 1-16. Spectres LA-ICP-MS obtenus pour les éléments du groupe du platine et les éléments molybdène, cadmium et thallium.

Pour les autres éléments, il va falloir définir le temps d'intégration retenu pour chaque élément analysé. Ce travail est réalisé à partir des spectres obtenus pour chaque point d'analyse (e.g., Fig. 1-17). Le temps d'intégration généralement retenu se fera dans l'intervalle de 30 à 75 secondes. Toutefois, dans certain cas, on travaillera sur des temps d'intégration plus courts car lors de l'analyse le faisceau de laser a traversé une inclusion. La présence d'inclusion se marque au niveau de spectre par des irrégularités nettes. Par exemple pour le point d'analyse 47-07C1 (Fig. 1-17), on observe à partir de 70 secondes une augmentation très forte du lanthane due probablement à la présence de monazite (La,Ce,Nd)PO<sub>4</sub> dans la pyrite. Dans ce cas le temps d'intégration retenu pour tous les éléments analysés se fera entre 35 et 65 secondes.

Un autre exemple avec l'ankérite  $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$  qui se marque nettement par un pic au niveau du Ca et du Mn mais qui ne perturbe pas les spectres pour les autres éléments (Fig. 1-18). On pourra alors intégrer le temps d'analyse entre 30 et 75 secondes. Toutefois si la taille de l'inclusion est importante, comme avec l'inclusion d'ankérite dans l'échantillon 17-59C33 (Fig. 1-19), le signal est fortement perturbé pour tous les éléments et on rejettera alors cette analyse.

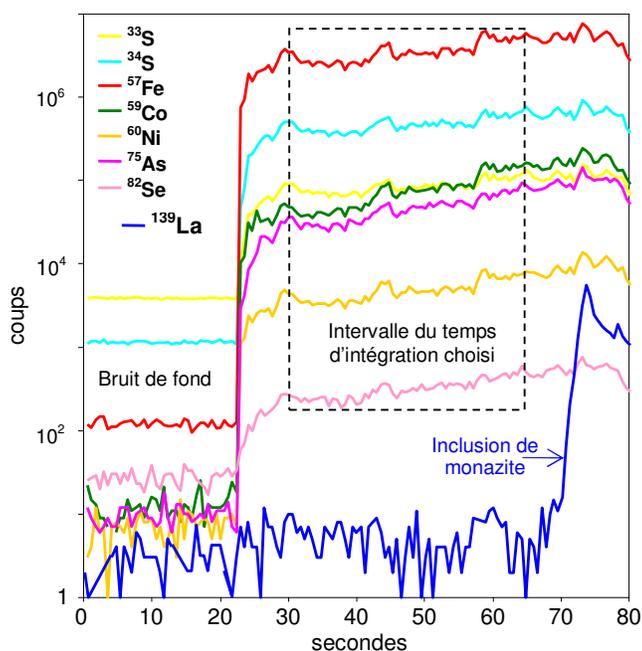


Fig. 1-17. Exemple de spectre montrant une inclusion de monazite.

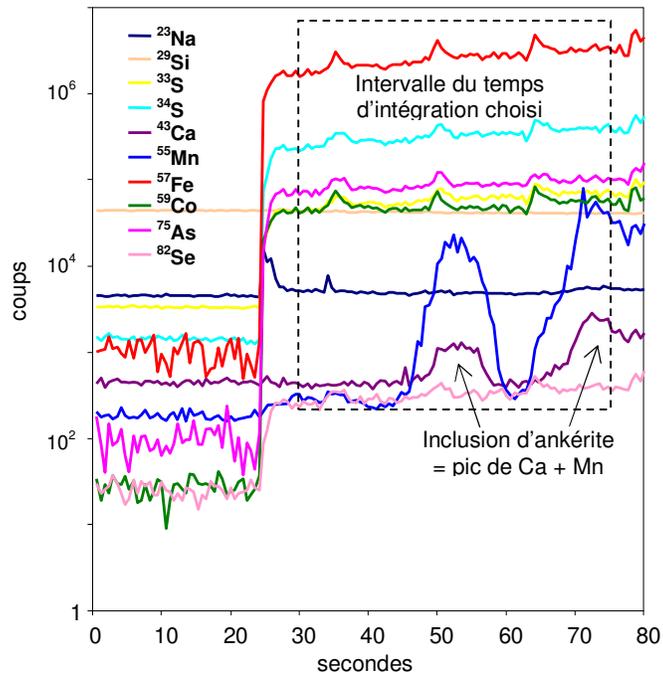


Fig. 1-18. Exemple de spectres montrant deux inclusions de petite taille d'ankérite.

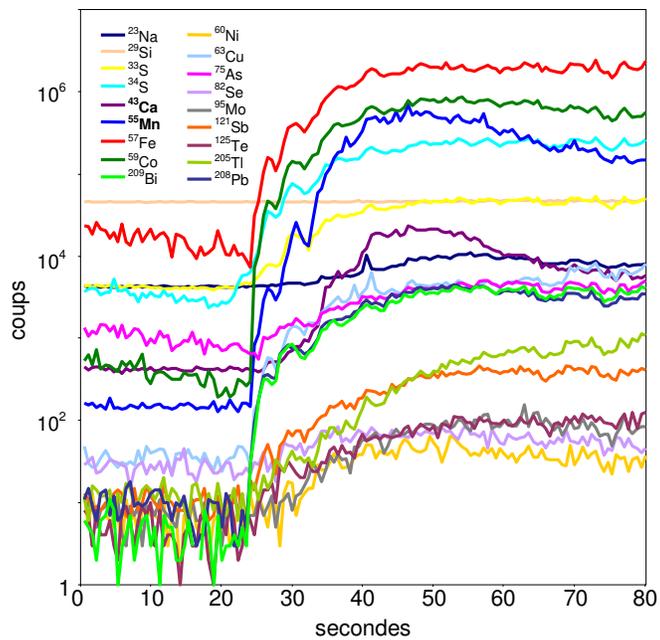


Fig. 1-19. Signal fortement perturbé due à la présence d'une inclusion d'ankérite de grande taille.

De même, nous avons voulu vérifier comment se marquait la présence d'une inclusion d'or dans la pyrite. Pour cela on a volontairement analysé une pyrite qui renfermait une inclusion d'or visible à la surface (Point d'analyse 65-57C2 ; Fig. 1-20). Le nombre de cps obtenu (Fig. 1-21) pour l'or est très élevé et, à l'exception du fer, supérieur au nombre de cps de tous les autres éléments.

Nous avons ensuite réuni dans une même figure (Fig. 1-22) les spectres de l'or correspondant à plusieurs types d'analyses de pyrite. On distingue nettement par le nombre de coups trois types de spectres : i) le plus élevé est celui obtenu en présence d'une inclusion d'or visible ; ii) celui qui a un nombre de coups légèrement supérieur au bruit de fond, correspond au cas où l'or est en substitution dans la pyrite, autrement dit à «l'or invisible» et iii) celui qui ne se démarque pas du bruit de fond, car sa concentration en or est inférieure à la limite de détection. Ainsi, on peut distinguer facilement la présence en profondeur d'une inclusion par rapport à l'or en substitution, car les concentrations diffèrent de deux ordres de grandeur, en nombre de coups par secondes (cps).

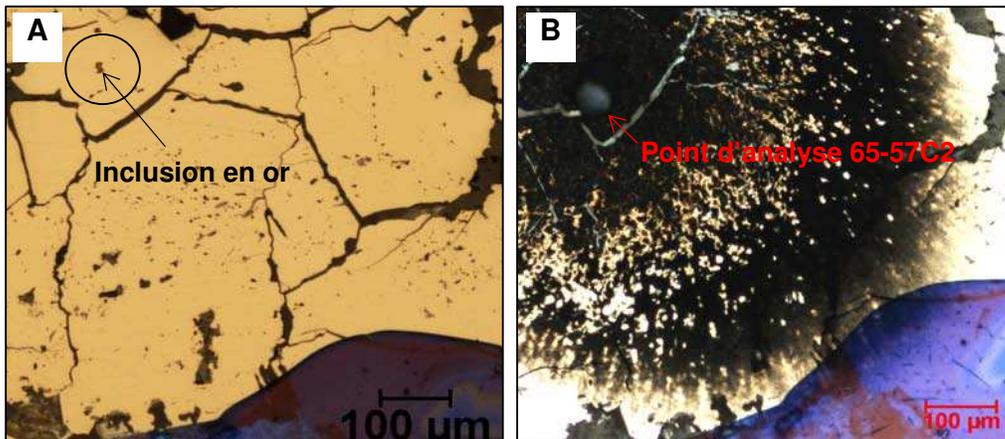


Fig. 1-20. Photo au microscope en lumière réfléchiée d'un cristal de pyrite montrant une inclusion en or. A) Avant le tir au laser. B) Après le tir au laser, montrant le taille du faisceau d'environ 100 µm.

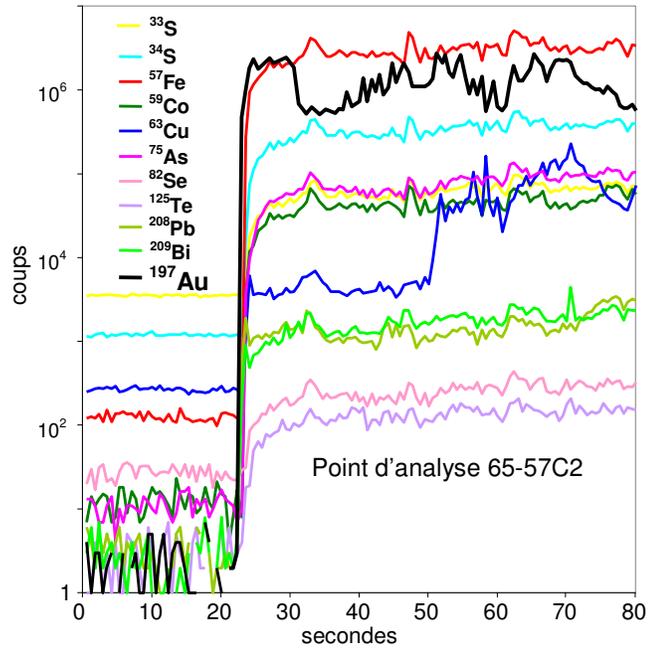


Fig. 1-21. Exemple de spectres correspondant à une inclusion visible d'or dans la pyrite.

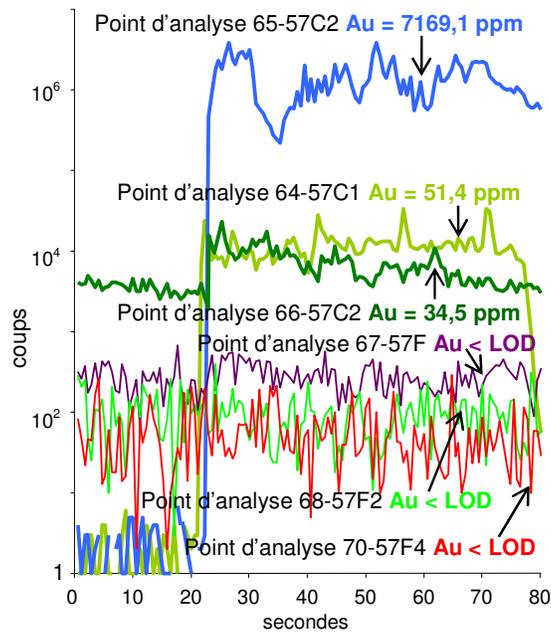


Fig. 1-22. Synthèse des divers spectres obtenus pour l'or dans la pyrite dans le cas d'une inclusion visible (analyse 65-57C2), d'or invisible (analyses 64-57C1 et 66-57C2) et de teneur inférieure à la limite de détection (analyses 67-57F, 68-57F2 et 70-57F4).

Une fois les problèmes d'inclusions réglés, nous pouvons procéder au calcul des concentrations selon la méthode présentée ci-dessus (1.3.9), en prenant comme matériau de référence le NIST-610. Les résultats des analyses sont présentés dans le tableau 1-16.

Tableau 1-16. Composition en éléments traces des pyrites de la Mine Colombia.

éléments	Ti	Co	Ni	Cu	As	Se	Ag	Sn	Sb	Te	Au	Pb	Bi
LOD	1,3	0,2	0,6	0,5	0,7	5,6	0,2	0,3	0,3	1,4	0,08	0,27	0,19
11-59C21	511	283	<0,6	3,02	1561	31	0,4	<0,3	<0,3	6,1	0,54	3,19	1,64
12-59C22	2215	77	<0,6	3,17	2165	32	<0,2	<0,3	0,6	16,7	0,20	8,11	0,84
13-59C11	<1,3	28	0,8	622,12	2518	26	2,9	<0,3	2,2	37,1	4,88	28,92	14,09
14-59C12	<1,3	106	<0,6	11,37	1473	32	<0,2	<0,3	<0,3	5,7	0,25	3,95	1,98
15-59C31	5,54	26	<0,6	2,93	4955	29	0,4	<0,3	<0,3	10,9	1,03	3,66	1,26
16-59C32	<1,3	369	0,8	2,47	3613,	36	0,3	<0,3	<0,3	46,3	0,66	1,14	0,23
30-59C13	<1,3	359	<0,6	<0,54	4859	47	<0,2	<0,3	<0,3	61,2	0,33	0,32	<0,19
31-59C14	1559	309	<0,6	1,53	1526	31	<0,2	<0,3	<0,3	3,3	<0,08	3,19	0,28
32-59C41	2045	12	<0,6	10,63	959	41	<0,2	0,4	0,4	15,8	<0,08	5,15	0,37
33-59C42	2252	297	<0,6	10,98	1817	35	<0,2	0,4	0,6	11,0	0,18	8,65	0,54
34-59C43	2252	48	<0,6	11,09	921	24	<0,2	0,4	0,4	3,1	<0,08	5,60	0,41
35-59C51	5126	86	<0,6	5,89	1691	32	<0,2	0,6	0,5	8,1	<0,08	7,72	0,44
36-59C52	2173	87	<0,6	4,80	1649	33	<0,2	<0,3	0,4	4,5	<0,08	5,02	0,51
47-07C1	280	289	94	<0,5	1200	35	<0,2	<0,3	<0,3	<1,4	<0,08	0,77	0,21
48-07C1	630	110	108	<0,5	399	17	<0,2	<0,3	<0,3	<1,4	<0,08	1,79	0,45
49-07C2	2879	207	244	3,72	365	13	0,3	<0,3	1,2	10,0	0,23	16,10	2,81
50-07C4	291	56	148	2,03	1556	44	<0,2	<0,3	<0,3	1,9	<0,08	2,14	0,53
51-07C5	20	358	328	7,15	1139	22	<0,2	<0,3	0,4	3,2	0,51	6,35	1,40
52-07C7	64	404	1125	3,94	2139	53	<0,2	<0,3	<0,3	1,9	<0,08	0,64	<0,19
53-07C3	1206	207	491	2,61	620	18	<0,2	<0,3	0,4	5,4	0,14	7,32	1,00
54-07C3	460	132	558	2,34	915	24	<0,2	<0,3	<0,3	3,4	<0,08	5,59	0,62
64-57C1	3	107	2	11,62	1124	33	4,5	<0,31	0,6	7,3	51,36	6,87	3,40
66-57C2	<1,3	245	2	8,61	2753	31	3,0	<0,31	0,6	9,8	34,91	6,78	5,15
67-57F	<1,3	47	<0,6	<0,5	3435	40	<0,2	<0,31	<0,3	8,1	<0,08	0,83	<0,19
68-57F2	<1,3	199	<0,6	1,43	2601	44	<0,2	<0,31	<0,3	4,8	<0,08	1,47	0,19
69-57F3	<1,3	4	<0,6	1,76	1229	35	<0,2	<0,31	<0,3	<1,4	<0,08	0,86	0,24
70-57F4	442	18	<0,6	<0,5	935	26	<0,2	<0,31	<0,3	<1,4	<0,08	1,82	0,27

Nous avons aussi pour l'or et le cuivre, entrepris les calculs de concentration, en prenant toujours le <sup>57</sup>Fe comme calibrateur interne, mais en utilisant des matériaux de références à matrice différente (silicatée vs. sulfurée) comme calibrateurs externes.

Les valeurs obtenues pour l'or sont très similaires (Tableau 1-17), quel que soit le matériel de référence utilisé comme calibrateur externe (i.e., Po ou NIST-610) avec une

«différence relative» comprise entre 0 et 3.7% (Tableau 1-17). Dans le cas du cuivre, on constate également une forte similitude de résultats (Tableau 1-18) avec Cpy ou NIST pris comme calibrateur externe, et une «différence relative» comprise entre 0 et 1.7%. Pourtant, dans ce dernier cas, les concentrations entre le NIST ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) et le Cpy (wt%) différaient de quatre ordres de grandeur. Ces résultats confirment que cette méthode analytique peut s'appliquer également à la détermination des concentrations des éléments en trace dans les pyrites naturelles.

Tableau 1-17. Concentrations en or ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtenues dans nos pyrites naturelles, calculée par rapport à NIST-610 et à Po ; la «différence relative» a été calculée comme suit:  $[\text{Abs}(a-b)/((a+b)/2)] \times 100$ .

Point d'analyse	Concentration en or ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		Différence relative (%)
	NIST	Po	
11-59C21-Au	0.53	0.55	3.7
12-59C22-Au	0.2	0.2	0.0
13-59C11-Au	4.82	4.95	2.7
14-59C12-Au	0.25	0.25	0.0
15-59C31-Au	1.02	1.05	2.9
16-59C32-Au	0.65	0.67	3.0
30-59C13-Au	0.33	0.34	3.0
33-59C42-Au	0.18	0.18	0.0
49-07C2-Au	0.23	0.23	0.0
53-07C3-Au	0.14	0.14	0.0
64-57C1-Au	51.36	52.71	2.6
66-57C2-Au	34.46	35.37	2.6

Tableau 1-18. Concentrations en cuivre ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtenues dans nos pyrites naturelles, calculées par rapport à NIST-610 et à Cpy.

Point d'analyse	Concentration en cuivre ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		Différence relative (%)
	NIST	Cpy	
11-59C21-Cu	3.00	3.04	1.3
12-59C22-Cu	3.15	3.20	1.6
13-59C11-Cu	617.38	626.87	1.5
14-59C12-Cu	11.28	11.46	1.6
15-59C31-Cu	2.91	2.95	1.4
16-59C32-Cu	2.45	2.49	1.6
30-59C13-Cu	0.39	0.39	0.0
31-59C14-Cu	1.52	1.54	1.3
32-59C41-Cu	10.55	10.71	1.5
33-59C42-Cu	10.9	11.07	1.5
34-59C43-Cu	11	11.17	1.5
35-59C51-Cu	5.84	5.93	1.5
36-59C52-Cu	4.76	4.83	1.5
49-07C2-Cu	3.69	3.75	1.6
50-07C4-Cu	2.02	2.05	1.5
51-07C5-Cu	7.09	7.21	1.7
52-07C7-Cu	3.91	3.97	1.5
53-07C3-Cu	2.59	2.62	1.2
54-07C3-Cu	2.32	2.36	1.7
64-57C1-Cu	11.62	11.8	1.5
66-57C2-Cu	8.54	8.67	1.5
68-57F2-Cu	1.42	1.44	1.4
69-57F3-Cu	1.74	1.77	1.7

## **Publication I**

# **In Situ Determination of Au and Cu in Natural Pyrite by Near-Infrared Femtosecond Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Quadrupole Mass Spectrometry: No Evidence for Matrix Effects**

German Velásquez (1, 2)\*, Anastassia Y. Borisova (2, 3), Stefano Salvi (2) and Didier Béziat (2)

(1) Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Venezuela, Los Chaguaramos, Caracas 3895, Venezuela

(2) CNRS, GET, OMP, Université de Toulouse, F-31400 Toulouse, France

(3) Geological Department, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, Moscow 119899, Russia

\* Corresponding author. e-mail: [german.velasquez@get.obs-mip.fr](mailto:german.velasquez@get.obs-mip.fr)

## Abstract

Gold and copper concentrations were analysed in natural pyrite by NIR fs-LA-ICP-QMS, using both sulphide reference materials (RM; Pyrrhotite Po-726 and in-house natural chalcopyrite Cpy-RM) and NIST-610-SRM as external calibrators. Firstly, using NIST-610-SRM as external calibrator, we calculated Au concentration in Po-726 and Cu concentration in Cpy-RM. The calculated concentration averages for Au and Cu are similar to the values published for Po-726 and Cpy-RM, respectively. Secondly, we calculated Au and Cu concentrations taking NIST-610-SRM as an unknown sample, and using Po-726 and Cpy-RM as external calibrators. Again, the average values obtained closely reflect the preferred concentrations for NIST-610-SRM. Finally, we calculated Au and Cu concentrations in natural pyrites using sulphide and silicate RM, as external calibrators. In both cases, calculated concentrations are very similar, independently of the external calibrator used. The aforementioned data, plus the fact that we obtained very small differences in relative sensitivity values (percent differences are between 5 and 17% for  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{197}\text{Au}$ ) on analyses of silicate and sulphide RM, indicate that there are no matrix effects related to the differences in material composition. Thus, it is possible to analyse Au and Cu in natural sulphides using NIST silicate glasses as external calibrator.

Keywords: matrix effects, near-infrared femtosecond laser, LA-ICP-MS, Au, Cu, sulfides, silicates, reference materials.

## Résumé:

Les concentrations en Au et Cu ont été mesurées dans des échantillons de pyrite à l'aide d'un système d'ablation laser femtoseconde travaillant dans le proche infra rouge (NIR) couplé avec un spectromètre quadrupole de masse à plasma inductif (fs-LA-ICP-QMS), en utilisant comme calibrateur externe des matériaux à matrice sulfurée (Pyrrhotite Po-726 et un cristal naturel de chalcopyrite Cpy-RM) et un matériel à matrice silicatée (NIST-610-SRM). Nous avons tout d'abord calculé les concentrations en Au et Cu, en prenant les standards Po-726 et Cpy-RM comme échantillons inconnus et le NIST-610-SRM comme calibrateur externe. Les valeurs moyennes obtenues pour Au et Cu sont tout à fait comparables à celles données dans la littérature pour les standards Po-726 et Cpy-RM, respectivement. Ensuite, nous avons considéré NIST-610-SRM comme échantillon inconnu et utilisés Po-726 et Cpy-RM comme calibrateurs externes; les valeurs moyennes obtenues pour l'or et le cuivre sont similaires à celles données dans la littérature pour le NIST-610-SRM. Enfin, nous avons déterminé les concentrations en Au et Cu dans les pyrites naturelles, en utilisant comme calibrateurs externes Po-726, Cpy-RM et NIST-610-SRM. Les valeurs en Au et Cu obtenues pour la pyrite sont très similaires quel que soit le standard utilisé. Ces résultats, en association avec la similarité des valeurs de sensibilités relatives des isotopes analysés (la différence exprimée comme les pourcent relatives entre 5 et 17% pour  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{197}\text{Au}$ ) démontrent qu'il n'y a pas d'effet de matrice et qu'il est tout à fait possible de déterminer la concentration en Au et Cu dans des échantillons à matrice sulfurée en prenant un standard à matrices silicatées (e.g., verre NIST-SRM) comme calibrateur externe.

Mots-clés : effet de matrice, laser femtoseconde infra rouge proche, LA-ICP-MS, Au, Cu, sulfures, silicates, matériaux de référence.

## **I.1. Introduction**

Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) is a powerful and versatile microbeam technique for in situ analysis of minerals, because of its wide range of element coverage, low detection limits, and relatively low price (e.g., Ridley and Lichte 1998, Longerich 2008). Its advance into the earth sciences has been closely linked to the progress in the use of new laser types over the last decade (cf. Longerich 2008), such as the femtosecond (fs) laser.

An important application of this technique is the understanding of the mechanisms by which gold is accommodated within a specific sulphide mineral (cf. Cabri et al. 2000). Indeed, “invisible” gold (gold present in either mineral structure or in nano-scale particles, cf. Bürg 1930), can reach economically exploitable concentrations, thus understanding of such processes may provide a geochemically oriented approach for targeting economic gold deposits, and help designing successful processing of such ores (e.g., Hinchey et al. 2003).

The main impediment to the development of applications of the LA-ICP-MS method to natural sulphides has been the lack of well characterized, homogeneous, certified reference materials (CRM) for gold, as well as a poor understanding of ablation behaviour of silicate and sulphide matrices. There have been very few studies on the nature and extent of matrix effects in non-silicate mineral species that are of interest to earth scientists, in particular, sulphides for ore-deposit research, and, to our knowledge, only Sylvester (2008) suggests the possibility of analyzing trace elements in sulphide minerals, using silicate reference glass materials (NIST-610-SRM), by nanosecond (ns) LA-ICP-MS. Indeed, many authors have cautioned about the usage of silicate glass reference materials for sulphide analyses (Sylvester et al. 2005, Dewaele et al. 2007, Danyushevsky et al. 2011), when performed by ns LA-ICP-MS. For this reason, most researchers perform trace element analyses of sulphides such as pyrite using matrix-matched reference materials (RM), i.e., either in-house built sulphide RM such as the STDGL2b-2 (produced at CODES, Centre of Excellence in Ore Deposits, University of Tasmania, Hobart, Danyushevsky et al. 2003, 2011) or the Po41/Po72x series of

reference materials (produced at Memorial University of Newfoundland, Canada, Sylvester et al. 2005) or USGS MASS-1 (Sylvester 2008) or IMER-1 (Ding et al. 2011).

Pioneering studies on femtosecond laser techniques have indicated that the fs-LA-ICP-MS technique is less prone to matrix-related problems than ns lasers (Poitrasson et al. 2003, Hirata and Kon 2008), because the former has a mechanical rather than a thermal influence on the ablated matrix (Seydoux-Guillaume et al. 2010) and vaporization and fragmentation are the main ablation mechanisms in the femtosecond regime (d'Abzac et al. 2012). Attempts to analyse isotopic ratios in oxide, sulphide and silicate materials by fs LA coupled with a multi collector-ICP-MS using pure metal calibrators have confirmed the non-dependence on matrix of this technique. For example, Horn et al. (2006) and Chmeleff et al. (2008) successfully measured Fe and Si isotopes in oxides, sulphides and silicates by UV (ultraviolet) fs LA-ICP-MS, using metal Fe IRMM-014 and metal Si IRMM-017 as external calibrators. In some cases, however, Cu isotopes in sulphides using NIR fs LA-ICP-MS could not be measured with metal NIST-SRM 976 as external calibrator (e.g., Ikehata et al. 2008). Instead, the authors used in-house made matrix-matched calibrators.

In this study, we show that it is possible to analyse Au and Cu concentrations in natural sulphides (pyrite from El Callao gold District, Venezuela), by using both sulphide RM (Pyrrhotite Po-726; in-house chalcopyrite RM) and NIST silicate glasses (610-SRM) as external calibrators, with a near-infrared (NIR) fs laser coupled to a quadrupole ICP-MS.

We also show that the relative sensitivities for  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ , and  $^{197}\text{Au}$  calculated for reference material with different matrices are quite comparable. This fact, and the similarities of the final concentrations obtained independently with different calibrators, confirms the absence of a matrix effect during the ablation of silicate and sulphide matrices by fs LA-ICP-QMS. This is consistent with the data obtained by Sylvester (2008) with an ns LA-ICP-magnetic sector-MS.

## I.2. Experimental condition and analytical protocol

Gold and copper concentration were determined in reference material and natural pyrites using a near-infrared (NIR) femtosecond (fs) laser ablation-inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry (NIR fs LA-ICP-QMS) at the Géosciences Environnement Toulouse (GET) laboratory in Toulouse, France. In this system, the ablated material is carried in a flow of helium gas, which is mixed with argon in the transporting tube connected to a quadrupole ICP-MS (Agilent 7500ce, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, United States). We used a Ti:Sapphire laser (Pulsar 10, Amplitude Technologies, Evry, France) operating at 800 nm and providing 55 fs pulses with a maximal output of 12 mJ/pulse (cf. Borisova et al. 2008, 2010, Freydier et al. 2008). During analyses, the laser Gaussian beam was focused using a  $\times 1.75$  microscope objective with an energy of 1 mJ/pulse, yielding ablation pits of ca. 100  $\mu\text{m}$ . Tuning was optimized for minimal molecular oxide species (typically,  $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}/^{232}\text{Th} < 1\%$ ) and doubly-charged ion species (typically,  $^{140}\text{Ce}^{++}/^{140}\text{Ce}^{+} < 2\%$ ) production (Borisova et al. 2012). Other working conditions and acquisition parameters are shown in Table I.1. Samples consisted of 120- $\mu\text{m}$  thick sections placed in a cell mounted onto a manual X-Y-Z mechanical stage. Analyses lasted 80 s; a gas blank was measured during the first 20 s and followed by 60 s sample analysis. Analytical protocol consisted of several ablations of the different reference materials (NIST-610-SRM, Po-726 and Cpy-RM) in bracketing mode, before and after several ablations of samples. Trace element concentrations were calculated using the procedure outlined in Longerich et al. (1996). Calculations were done using the average of all  $\text{yield}_{\text{ns}}$  values for each RM (NIST-610-SRM, Po-726 and Cpy-RM). Detection limits were calculated for each analysis performed on a reference material, considering the analytical conditions that are given in Table I.1. These were found to be equal to 3 times the background standard deviation value and were converted to concentration units ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) with the  $\text{yield}_{\text{ns}}$  parameter (e.g., Heinrich et al. 2003, Borisova et al. 2010). Average values of 0.08  $\mu\text{g g}^{-1}$  and 0.5  $\mu\text{g g}^{-1}$  were the calculated detection limits for gold and copper, respectively.

We concentrate on Cu and Au microanalyses because they are the only two elements that are present in both the silicate and sulphide RM used. Data obtained on RM of

different matrix will permit us to discuss matrix-related problems encountered during concentration calculations. Only  $^{33,34}\text{S}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{197}\text{Au}$  spectra will be displayed on the ablation diagrams.

*Table I.1. Femtosecond laser ablation ICP-QMS operating conditions.*

<b>LASER</b>	
Wavelength	800 nm
Repetition rate	5 Hz
Pulse duration	55 fs
Optical material used	x 1.75, silica lens, f.l. = 10 cm
Incident pulse energy used	1 mJ/pulse
Ablation pit obtained	ca. 100 $\mu\text{m}$
<b>ICP-QMS</b>	
Model	Agilent 7500ce
Forward power	1550W
Gas flows)	
Plasma	15 l min <sup>-1</sup>
Auxiliary	0.0 l min <sup>-1</sup>
Carrier Ar	1.11 l min <sup>-1</sup>
Carrier He	0.46 l min <sup>-1</sup>
<b>Data acquisition parameters</b>	
Data acquisition protocol	Time resolved analysis
Scanning mode	Peak hopping, 1 point per peak
Isotopes determined	$^{33}\text{S}$ , $^{34}\text{S}$ , $^{56}\text{Fe}$ , $^{57}\text{Fe}$ , $^{63}\text{Cu}$ , $^{197}\text{Au}$
Dwell time per isotope	15 ms
Number of replicates	1
Background analysis	20 s
Analysis Time	60 s

### I.3. Reference material homogeneity

The reference materials used in this study are: NIST-610-SRM (cf. Pearce et al. 1997), and two sulphide standards: Po-726 (cf. Sylvester et al. 2005) and an in-house chalcopyrite (Cpy-RM). The latter is an in-house RM that was prepared from a natural sample. We determined its Cu and Fe concentrations with a CAMECA SX50 electron microprobe (EPM) at the GET laboratory (analytical conditions were the same as for this study, and are outlined below). Average concentrations of Au, Cu, Fe and S, as well

as its homogeneity expressed in %RSD for the three reference materials are reported in Table I.2. The latter values indicate that the reference materials used are homogeneous in the limit of 0.3 to 15.5 %RSD for S, Fe, Cu and Au. Po-726 was used to measure gold, Cpy-RM for copper, and NIST-610-SRM for both elements.

Table I.2. Reference material composition and homogeneity.

	NIST-610-SRM <sup>(1)</sup>	Po-726-SRM <sup>(2)</sup>	Cpy-RM <sup>(3)</sup>
Fe	457.1±22.2 µg g <sup>-1</sup> (RSD=4.9%)	61.36±0.21 % m/m (RSD=0.3%)	30.27±0.17 % m/m (RSD=0.6%)
S	693±69 µg g <sup>-1</sup> (RSD=10.0%)	38.97±0.19 % m/m (RSD=0.5%)	34.36±0.21 % m/m (RSD=0.6%)
Cu	430.3±23.6 µg g <sup>-1</sup> (RSD=5.5%)	N.A.	34.97±0.12 % m/m (RSD=0.3%)
Au	22.5±3.5 µg g <sup>-1</sup> (RSD=15.6%)	46.1±2.2 µg g <sup>-1</sup> (RSD=4.8%)	N.A.

(1) NIST-610-SRM element concentrations from Pearce *et al.* (1997).

(2) Po-726-SRM, obtained from Memorial University of Newfoundland, Canada (Sylvester *et al.* 2005).

(3) In-house RM.

#### I.4. Internal calibrator

To quantify analyses of an unknown sample, it is necessary to assign an internal calibrator common to both sample and RM. In the case of pyrite, the choice of internal calibrator is limited to either Fe or S, the only elements that can be detected independently, e.g., by electron microprobe. Because of well known analytical problems inherent to S in sulphide matrix minerals, such as large sulphur memory effects within the LA-ICP-MS instrumentation routinely used for sulphide analysis, and the lack of suitable internal calibrators (cf. Sylvester 2008, Danyushevsky *et al.* 2011), Fe is a better internal calibrator for pyrite. Of the two Fe isotopes (<sup>56</sup>Fe and <sup>57</sup>Fe), <sup>57</sup>Fe is more appropriate because of the strong mass interference of <sup>56</sup>Fe with <sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O (e.g., Heinrich *et al.* 2003, Danyushevsky *et al.* 2011). However, <sup>57</sup>Fe is known also to interfere with <sup>40</sup>Ca<sup>17</sup>OH from silicate matrix RM with high Ca and low Fe concentrations, such as the NIST-600-SRM series, and this could limit its utility (Sylvester 2008, Danyushevsky *et al.* 2011). The fact that the calculated Au and Cu concentrations in sulphides (e.g., Po-726 and Cpy-RM), using NIST-610-SRM as external calibrator, were systematically very similar to the preferred values for these materials, validates the utilization of <sup>57</sup>Fe

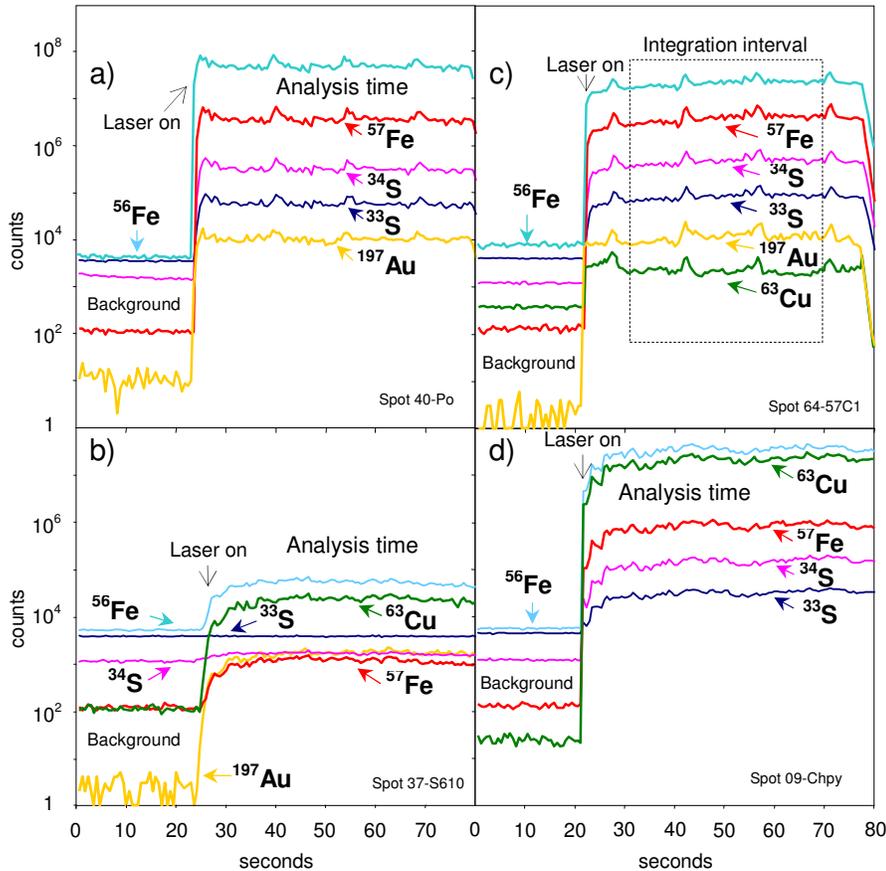
as internal calibrator. These results indicate that the  $^{40}\text{Ca}^{17}\text{OH}$  molecule did not interfere with  $^{57}\text{Fe}$ , consistently with the expected performance of our Agilent 7500ce ICP-MS, which is known to limit considerably the problem of detection of numerous polyatomic interferences together with monoatomic ions by ICP-MS (Guillong et al. 2011).

The Fe concentration of natural pyrite was determined using a CAMECA SAS (Gennevilliers, France) SX50 electron microprobe (EPMA) at GET. The measurements were performed at an accelerating voltage of 25 kV with a beam current of 20 nA, and using the chalcopyrite RM. The average concentration retained is  $\text{Fe}_{\text{total}} = 46.7 \pm 0.08$  % m/m (this and all following uncertainty values represent 1s) (RSD = 0.17%; average of sixty-one analytical points on different pyrite crystals).

## **I.5. Evaluation of matrix effect**

To evaluate the effects of the different types of matrix, we performed Au and Cu analyses in a RM (e.g., Po-726, Fig. I.1a) by treating it as an unknown sample and calculated their concentrations using another RM (e.g., NIST-610-SRM or Cpy-RM, Fig. I.1b and I.1d, respectively) as external calibrator. The results were validated by comparing them to the preferred values given in the literature for each RM (Table I.2). In addition, the relative sensitivities for  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{197}\text{Au}$  were calculated (Table I.5) for the two types of RM matrices (sulphide and silicate).

The average concentration of Au calculated in Po-726, using NIST-610-SRM as external calibrator, is  $42.9 \pm 2.9$   $\mu\text{g g}^{-1}$  (RSD = 6.7%; Table I.3) and the preferred reference concentration is  $46.1 \pm 2.2$   $\mu\text{g g}^{-1}$  (Table I.2). The average value of percent difference between a specific analysis and the preferred value is 8.5% (Table I.3). Inversing these two RM also produces consistent data. Average Au concentration in NIST-610-SRM calculated with Po-726 as external calibrator is  $22.9 \pm 2.4$   $\mu\text{g g}^{-1}$  (RSD = 10.3%; Table I.3) whereas the preferred referenced value is  $22.5$   $\mu\text{g g}^{-1}$  (Table I.2). The average value of percent difference is 9.4% (Table I.3).



**Figure I.1.** Typical NIR femtosecond LA-ICP-MS output from microanalysis of (a) pyrrhotite Po-726, (b) NIST SRM 610, (c) natural pyrite and (d) chalcopyrite Cpy-RM reference samples.

The average concentration of Cu in Cpy-RM calculated using NIST-610-SRM is  $34.40 \pm 0.56$  % m/m (RSD = 1.6%; Table I.4), practically identical (percent difference = 1.7%; Table I.4) to its preferred concentration (Cu = 34.97 % m/m; Table I.2). Data for the opposite combination give an average Cu concentration in NIST-610-SRM of  $448.5 \pm 25.5$   $\mu\text{g g}^{-1}$  (RSD = 5.7%; Table I.4), which is a good match for the certified value of  $430.3$   $\mu\text{g g}^{-1}$  (Table I.2) with an average value of percent difference of 5.5% (Table I.4). All calculated percent difference values for Cu and Au are comparable to the analytical precision limits of the in-situ fs-LA-ICP-QMS technique at GET (<15 %RSD, e.g., Borisova et al. 2008, 2010), and than the RM homogeneity (<16 % RSD for Fe, Cu and Au).

Table I.3. Gold concentrations (in  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) calculated for a given reference material taken as a sample and using another reference material as an external calibrator. Background-corrected mean count rates (in cps per  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) and element sensitivities (in cps per  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) are specified for  $^{57}\text{Fe}$  and  $^{197}\text{Au}$  on both reference materials.

Spot analysis	Background corrected mean count rate (cps)		Sensitivity (cps/ $\mu\text{g g}^{-1}$ ) <sup>(a)</sup>		calculated Au concentration ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	percent difference <sup>(b)</sup>
	$^{57}\text{Fe}$	$^{197}\text{Au}$	$^{57}\text{Fe}$	$^{197}\text{Au}$		
03-Po	1956908	3714	145	81	41.9 <sup>(c)</sup>	±9.1
04-Po	2404696	4600	178	100	41.2 <sup>(c)</sup>	±10.6
18-Po	1716570	3217	127	70	40.4 <sup>(c)</sup>	±12.4
19-Po	1815677	4258	135	92	43.2 <sup>(c)</sup>	±6.3
22-Po	2832389	4950	210	107	39.9 <sup>(c)</sup>	±13.4
23-Po	2380399	4674	176	101	43.0 <sup>(c)</sup>	±6.7
39-Po	3064572	5225	227	113	49.5 <sup>(c)</sup>	±7.4
57-Po	2486966	4978	184	108	44.8 <sup>(c)</sup>	±2.8
58-Po	2712744	4976	201	108	42.6 <sup>(c)</sup>	±7.6
Average	2374547	4511	176	98	42.9	±8.5
SD	±465484	±666	±35	±14	±2.9	
RSD% <sup>(d)</sup>	20	15	20	15	6.7	
01-S610	1869	2152	186	96	21.5 <sup>(e)</sup>	±4.4
02-S610	1785	2009	178	89	20.7 <sup>(e)</sup>	±8.0
37-S610	1245	1703	124	76	25.6 <sup>(e)</sup>	±13.8
38-S610	1323	1915	132	85	25.1 <sup>(e)</sup>	±11.6
42-S610	1548	2089	154	93	24.6 <sup>(e)</sup>	±9.3
55-S610	1440	1699	143	76	19.5 <sup>(e)</sup>	±13.3
56-S610	1416	1589	141	71	21.6 <sup>(e)</sup>	±4.0
60-S610	1773	1725	176	77	24.9 <sup>(e)</sup>	±10.7
average	1550	1860	154	83	22.9	±9.4
SD	±233	±209	±23	±9	±2.4	
RSD% <sup>(d)</sup>	15	11	15	11	10.3	

<sup>a</sup> Element sensitivity normalised for isotopic abundances:  $^{57}\text{Fe}$  (2.119%) and  $^{197}\text{Au}$  (100%). <sup>b</sup> Percentage difference = (Reference value-Calculated value)/Reference value \* 100. <sup>c</sup> Calculated for Po-726 using NIST SRM 610. Percentage difference is given with respect to the certified reference value for Po-726 (Au =  $46.1 \pm 2.2 \mu\text{g g}^{-1}$ ). <sup>d</sup> % RSD, percentage relative standard deviation = (standard deviation/average) \* 100. <sup>e</sup> Calculated for NIST SRM 610 using Po-726. Percentage difference is given with respect to the certified reference value for NIST SRM 610 (Au =  $22.5 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

To further evaluate the effects of the different types of matrix, we calculated the relative sensitivities for  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{197}\text{Au}$ , for each ablated point and on all available RM used in this work. The sensitivity is given as the (background-corrected) signal intensity, expressed in counts per second, divided by element concentration, in  $\mu\text{g g}^{-1}$  (cf. Sylvester 2008). The sensitivity values have been normalized for isotopic

abundances:  $^{57}\text{Fe}$  (2.119%),  $^{63}\text{Cu}$  (69.17%) and  $^{197}\text{Au}$  (100%). Average sensitivities for  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{197}\text{Au}$  for each ablated RM are given in Table I.5.

*Table I.4. Copper concentrations (in  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) calculated for a given reference material taken as a sample and using another reference material as the external calibrator. Background-corrected mean count rates (in cps per  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) and element sensitivities (in cps per  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) are specified for  $^{57}\text{Fe}$  and  $^{63}\text{Cu}$  for both reference materials.*

Spot analysis	Background corrected mean count rates (cps)		Sensitivity (cps/ $\mu\text{g g}^{-1}$ ) <sup>(a)</sup>		calculated Cu concentration ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	percent difference <sup>(b)</sup>
	$^{57}\text{Fe}$	$^{63}\text{Cu}$	$^{57}\text{Fe}$	$^{63}\text{Cu}$		
09-Cpy	928117	22201696	140	92	344900 <sup>(c)</sup>	±1.3
10-Cpy	907850	20270626	137	84	345500 <sup>(c)</sup>	±1.1
28-Cpy	1266552	29182924	191	121	346500 <sup>(c)</sup>	±0.8
29-Cpy	1152666	27684038	174	115	339000 <sup>(c)</sup>	±2.9
45-Cpy	1404091	27484220	212	114	346100 <sup>(c)</sup>	±0.9
46-Cpy	1546726	31441213	234	130	351000 <sup>(c)</sup>	±0.5
61-Cpy	1061643	26164847	160	108	346300 <sup>(c)</sup>	±0.9
62-Cpy	1058506	25147759	160	104	332700 <sup>(c)</sup>	±4.8
average	1165769	26197165	176	108	344000	±1.7
SD	±226022	±3634596	±34	±15	±5615.0	
RSD% <sup>(d)</sup>	19	14	19	14	1.6	
01-S610	1869	33696	186	113	431.6 <sup>(e)</sup>	±0.3
02-S610	1786	32910	178	111	427.5 <sup>(e)</sup>	±0.7
37-S610	1246	24262	124	82	462.1 <sup>(e)</sup>	±7.4
38-S610	1324	28284	132	95	473.9 <sup>(e)</sup>	±10.1
42-S610	1549	29825	154	100	444.7 <sup>(e)</sup>	±3.3
55-S610	1440	26896	143	90	450.2 <sup>(e)</sup>	±4.6
56-S610	1416	24464	141	82	410.5 <sup>(e)</sup>	±4.6
60-S610	1774	26514	176	89	487.7 <sup>(e)</sup>	±13.3
average	1550	28356	154	95	448.5	±5.5
Sd	±233	±3563	±23	±12	±25.5	
RSD% <sup>(d)</sup>	15	13	15	13	5.7	

<sup>a</sup> Element sensitivity normalised for isotopic abundances:  $^{57}\text{Fe}$  (2.119%),  $^{63}\text{Cu}$  (69.17%). <sup>b</sup> Percentage difference = (Reference value - Calculated value) / Reference value \* 100. <sup>c</sup> Calculated for Cpy-RM using NIST SRM 610. Percentage difference is given with respect to the certified reference value for Cpy-RM (Cu = 34.93% m/m). <sup>d</sup> % RSD = (standard deviation / average) \* 100. <sup>e</sup> Calculated for NIST SRM 610 using Cpy-RM. Percentage difference is given with respect to the certified reference value for NIST SRM 610 (Cu = 430.3  $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

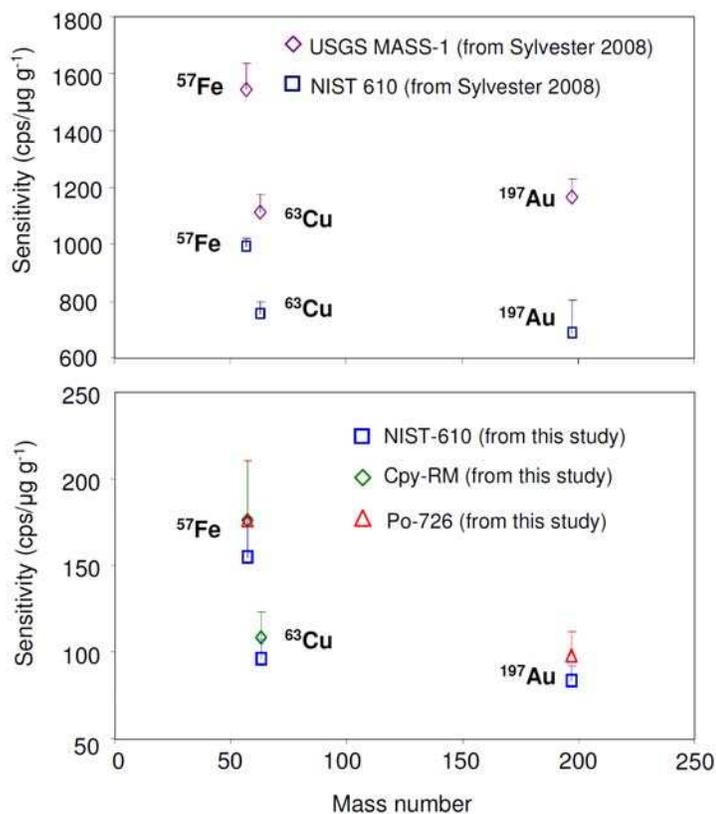
For the pyrrhotite Po-726 – silicate glass NIST-610-SRM pair, the relative percent difference between average values of relative sensitivities on  $^{57}\text{Fe}$  is 13% and for  $^{197}\text{Au}$  is 17%. For the natural chalcopyrite Cpy-RM - silicate glass NIST-610-SRM pair, this

value is 13% for  $^{57}\text{Fe}$  and 13% for  $^{63}\text{Cu}$  (Table I.5). The scattering of sensitivity averages between different RM pairs for  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{197}\text{Au}$  can be attributed to a memory effect for sulphur, affecting the LA-ICP-MS instrumentation (Danyushevsky et al. 2011); the sulphur impact on the chalcophile element sensitivity is limited to within a single LA-ICP-MS session (Chmeleff J. and Candaudap F., personal communications). However, a plot of the relative sensitivity values for  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{197}\text{Au}$  (Fig. I.2) shows that they practically overlap (within the limit of their variability during a single fs LA-ICP-QMS session and the homogeneity of the RM used), i.e., reference materials with silicate and sulphide matrices have very similar sensitivities. For comparison, similar data obtained by Sylvester (2008) are shown in Fig I.2 and the calculated percent differences are reported in Table I.5. The relative percent differences between relative sensitivities obtained by ns LA-ICP-MS for the two different matrices are 44% for  $^{57}\text{Fe}$ , 39% for  $^{63}\text{Cu}$  and 52% for  $^{197}\text{Au}$ ; and consequently they are much higher than those obtained by fs LA-ICP-MS (Table I.5).

*Table I.5.  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{197}\text{Au}$  average relative sensitivity values (in cps/ $\mu\text{g g}^{-1}$ ) for sulfide (Po-726 and Cpy-RM) and silicate glass (NIST SRM 610) reference materials. Sensitivity data obtained by Sylvester (2008) for both sulphide (USGS MASS-1) and silicate glass (NIST SRM 610) reference materials are reported for comparison. The calculated relative percentage difference between the average values of sensitivities for  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{197}\text{Au}$  for different RM pairs (sulfide–silicate matrices) is also shown.*

	Sensitivity (cps/ $\mu\text{g g}^{-1}$ ) <sup>(a)</sup>		
	$^{57}\text{Fe}$	$^{63}\text{Cu}$	$^{197}\text{Au}$
Po-726-SRM <sup>(b)</sup>	176±35	n.c	98±14
Cpy-RM <sup>(b)</sup>	176±34	108±15	n.c.
NIST-610-SRM <sup>(b)</sup>	154±23	95±12	83±35
USGS MASS-1 <sup>(c)</sup>	1542±92	1114±61	1167±61
NIST 610 <sup>(c)</sup>	991±28	754±46	685±120
	Relative percent difference (%) <sup>(d)</sup>		
	$^{57}\text{Fe}$	$^{63}\text{Cu}$	$^{197}\text{Au}$
Po-726-SRM - NIST-610-SRM <sup>(b)</sup>	13	n.c	17
Cpy-RM- NIST-610-SRM <sup>(b)</sup>	13	13	n.c.
MASS-1 - NIST 610 SRM <sup>(c)</sup>	44	39	52

<sup>a</sup> Element sensitivity normalised for isotopic abundances:  $^{57}\text{Fe}$  (2.119%),  $^{63}\text{Cu}$  (69.17%) and  $^{197}\text{Au}$  (100%). <sup>b</sup> This study. <sup>c</sup> From Sylvester (2008). <sup>d</sup> Relative percentage difference is given by  $[\text{Abs}(a - b)/((a + b)/2)] \cdot 100$ , where Abs is the absolute value, and a and b are the average values of the sensitivities of the sulfide- and silicate-matrix RMs, respectively. NC, not calculated.



**Figure I.2.**  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{197}\text{Au}$  average relative sensitivity values for sulfides (Po-726 and Cpy-RM) and silicate glass (NIST SRM 610) reference materials. For comparison, also shown are the values of relative sensitivity obtained by Sylvester (2008) for both sulfide (USGS MASS-1) and silicate glass (NIST SRM 610) reference materials.

The aforementioned data indicate that it is possible to analyse routinely Au and Cu concentrations in sulphides using reference silicate material such as the NIST-600-SRM glass series with fs LA-ICP-MS, which is consistent with the observations of Sylvester (2008) obtained with an ns LA-ICP-MS. Similarly, the data indicate that Au and Cu can be analysed in silicate materials using homogeneous sulphide RM as external calibrator.

## I.6. Determination of Au and Cu concentrations in natural pyrite

Gold and copper contents in natural pyrite from the El Callao gold deposit, Venezuela, were calculated integrating time-resolved fs LA-ICP-QMS spectra (e.g., Fig. I.1c), taking  $^{57}\text{Fe}$  as internal calibrator and RM with different matrix as external

calibrators. The data for Au are very similar (Table I.6), independently of the external calibrator used (Po-726 or NIST-610-SRM), with a relative percent difference below to 3.7% (Table I.6). In the case of Cu (Table I.6), the results are similarly consistent, whether using Cpy-RM or NIST-610-SRM as external calibrator, with a relative percent difference below to 1.7% (Table I.6). The similarity of these results is particularly remarkable, considering that Cu concentration in NIST-610-SRM ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) and Cpy-RM (% m/m) differ by four orders of magnitude. These results confirm that this analytical method can be successfully applied to the determination of major and trace element concentrations in natural sulphides.

## **I.7. Conclusion**

This study shows that, using NIR fs laser ablation coupled with ICP-MS, it is possible to precisely analyse the concentrations of Au and Cu in natural sulphides, without any effect of matrix, within a wide range of concentrations (from  $\mu\text{g g}^{-1}$  to % m/m), using a synthetic silicate glass series such as NIST-600-SRM as external calibrator. Vice versa, it is possible to analyse precisely Au and Cu in silicate materials using homogeneous sulphide (reference) materials as external calibrator.

In addition, we show that  $^{57}\text{Fe}$  can be successfully used as internal calibrator for trace element quantification using Ca-bearing silicate glass series such as NIST-600-SRM, as we have no evidence for interference with the  $^{40}\text{Ca}^{17}\text{OH}$  molecule. To our knowledge, this is the first study that validates the use of widely distributed silicate reference materials (NIST-600-SRM series) to precise microanalysis of natural sulphide materials by femtosecond LA-ICP-MS, which is consistent with the first results obtained by Sylvester (2008) by nanosecond LA-ICP-MS.

Table I.6. Gold and copper concentrations (in  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) calculated in natural pyrite using different RMs with silicate and sulfide matrices as external calibrators.

Spot analysis	Au concentration in $\mu\text{g g}^{-1}$ <sup>(a)</sup>		relative percent difference (%) <sup>(b)</sup>	Cu concentration in $\mu\text{g g}^{-1}$ <sup>(c)</sup>		relative percent difference (%) <sup>(d)</sup>
	NIST SRM 610	Po-726		NIST SRM 610	Cpy-RM	
11-59C21	0.53	0.55	3.7	3	3.04	1.3
12-59C22	0.2	0.2	0.0	3.15	3.2	1.6
13-59C11	4.82	4.95	2.7	617.38	626.87	1.5
14-59C12	0.25	0.25	0.0	11.28	11.46	1.6
15-59C31	1.02	1.05	2.9	2.91	2.95	1.4
16-59C32	0.65	0.67	3.0	2.45	2.49	1.6
30-59C13	0.33	0.34	3.0	0.39	0.39	0.0
31-59C14	<LOD	<LOD	not calculated	1.52	1.54	1.3
32-59C41	<LOD	<LOD	not calculated	10.55	10.71	1.5
33-59C42	0.18	0.18	0.0	10.9	11.07	1.5
34-59C43	<LOD	<LOD	not calculated	11	11.17	1.5
35-59C51	<LOD	<LOD	not calculated	5.84	5.93	1.5
36-59C52	<LOD	<LOD	not calculated	4.76	4.83	1.5
49-07C2	0.23	0.23	0.0	3.69	3.75	1.6
50-07C4	<LOD	<LOD	not calculated	2.02	2.05	1.5
51-07C5	<LOD	<LOD	not calculated	7.09	7.21	1.7
52-07C7	<LOD	<LOD	not calculated	3.91	3.97	1.5
53-07C3	0.14	0.14	0.0	2.59	2.62	1.2
54-07C3	<LOD	<LOD	not calculated	2.32	2.36	1.7
64-57C1	51.36	52.71	2.6	11.62	11.8	1.5
66-57C2	34.46	35.37	2.6	8.54	8.67	1.5
68-57F2	<LOD	<LOD	not calculated	1.42	1.44	1.4
69-57F3	<LOD	<LOD	not calculated	1.74	1.77	1.7

<sup>a</sup> Calculated using NIST SRM 610 and Po-726. <sup>b</sup> Relative percentage difference is given by  $[\text{Abs}(a - b) / ((a + b) / 2)] * 100$ , where a and b are the concentrations obtained using NIST SRM 610 and Po-726 as external calibrators, respectively. <sup>c</sup> Calculated using NIST SRM 610 and Cpy-RM. <sup>d</sup> Relative percent difference is given by  $[\text{Abs}(a - b) / ((a + b) / 2)] * 100$ , where a and b are the concentrations obtained using NIST SRM 610 and Cpy-RM as external calibrators, respectively. NC, not calculated.

## Acknowledgments

This paper forms part of the PhD of G.V., financed by the Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico of the Central University of Venezuela (Project No. 03-7739-2009/1). We are grateful to J. Chmeleff, F-X. d'Abzac, F. Candaudap and A. Lanzasova for their help with the settings of the fs LA-ICP-MS, and to Ph. de Parseval for his help on EPM analyses. A.Y.B. is supported by a RFBR grant (number 10-05-00254). Constructive comments from three anonymous reviewers greatly improved the manuscript.

## Chapitre 2: Contexte géologique du Craton de Guayana

Dans ce chapitre, nous allons resituer le contexte géologique et géodynamique des roches qui encaissent la minéralisation aurifère, i.e. les basaltes de la Formation El Callao. Ces basaltes sont localisés dans la ceinture de roches vertes de Guasipati-El Callao laquelle appartient à la Province de Pastora du Craton de Guayana. Ce contexte géologique est présenté et discuté dans les diverses publications qui font partie de ce travail de thèse: i) *First occurrence of Paleoproterozoic oceanic plateau in the Guiana Shield: the gold-bearing El Callao Formation, Venezuela*, ii) *Linking shear-zone induced pressure fluctuations to pyrite textures and Au mineralization: Example from the El Callao mining district (Venezuela)* et iii) *Formation and Deformation of Pyrite and Implications for Gold Mineralization at The El Callao Mining District, Venezuela*.

### 2.1. Les 4 unités du Craton de Guayana

Le craton de Guayana (Fig. II.2) au Venezuela est localisé au sud du fleuve Orénoque et occupe plus du 50% de la surface totale du pays. Il est composé de quatre unités, également appelées « Provinces géotectoniques » (cf. Menéndez, 1968):

*2.1.1. La Province d'Imataca:* ce sont les seuls terrains d'âge archéen de tout le Craton Guyanais (~3.7–3.4 Ga; Montgomery, 1979). Ils se composent de gneiss quartzo-feldspathiques, d'amphibolites et de granulites mafiques et, en moindre proportion, de formations ferrugineuses rubanées (BIF), de marbre dolomitique et de charnockite. Ces diverses roches ont été métamorphisées dans les conditions du facies amphibolitique à granulitique. Cette province est également connue comme la « Province du fer », car les plus grands gisements ferrifères du Venezuela s'y trouvent (e.g., Cerro Bolívar, El Pao, etc.), avec une production de 800 Mt de minerai (teneur > 50% en poids de fer) entre les années 1950 et 1999 (Mendoza, 2000). Les réserves en minerai de fer de haute teneur sont estimées à 1.800 Mt et peuvent atteindre 11.700 Mt si on prend en considération le minerai de basse teneur en fer (< 44% en poids de fer).

2.1.2. *La Province de Pastora*: ce sont des terrains d'âge paléoproterozoïque (~2.2–2.0 Ga; Gruau et al., 1985) représentées par de larges massifs de granitoïdes (granite, tonalite et trondhjemite) et par des formations métavolcaniques et métasédimentaires constituant des ceintures de roches vertes (i.e., Guasipati-El Callao, La Introducción, Caroní et El Dorado; Menéndez, 1994) aux limites des plutons. Cette province occupe une superficie d'environ 50.000 km<sup>2</sup> et est séparée au nord de la Province d'Imataca par une faille (Faille de Guri). C'est au sein de cette province de Pastora que se localise la Ceinture de roches vertes de Guasipati-El Callao. Elle est également connue comme étant la «Province de l'or». L'essentiel de la minéralisation est considéré comme étant d'âge paléoproterozoïque, plus rarement mésoproterozoïque à néoproterozoïque, mais il n'a jamais été reporté d'âge archéen (Mendoza, 2000). Dans cette province il y a huit districts aurifères (El Manteco, El Callao, Bochinche, Botanamo, Marwani, Guariche, Camorra-El Dorado et Kilómetro 88) ; les districts d'El Callao (~64 Moz d'or provenant de plusieurs mines comme Mina Colombia, Perú, Chile, Hansa, Sosa-Méndez, etc.) et de Kilómetro 88 (~13 Moz d'or provenant principalement de la Mine Las Cristinas) sont les plus importants de tout le Craton de Guayana.

2.1.3. *La Province de Cuchivero*: c'est la plus grande et pourtant la moins connue des quatre provinces ; elle affleure dans la partie ouest du Craton et est caractérisée par la présence de roches volcaniques acides, qui occupent des synformes intercalées entre des plutons de granites anorogéniques, d'âges compris entre 1.8 et 1.5 Ga (Mendoza, 2000). C'est dans cette province que se localise le granite «rapakivi» d'El Parguaza, à partir duquel s'est formé le gisement de bauxite « Los Pijiguaos », dont les réserves sont estimées à plus de 6000 Mt (> 44% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Mendoza, 2000). Ceci ferait du gisement de Los Pijiguaos un des plus grands gisements de bauxite au monde, comparable à des gisements tels que Boke (Guinée) qui a des réserves de plus de 3000 Mt (> 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; e.g., Mendoza, 2000), ou aux grands gisements australiens ou brésiliens.

2.1.4. *La Province de Roraima*: elle correspond à la couverture sédimentaire du Craton (~1.7 Ga; Menéndez, 1994), et se compose essentiellement de conglomérats, grès et pélites (Groupe Roraima), recoupés par des dykes de diabase. Ces formations sédimentaires continentales forment des hauts reliefs tabulaires résiduels, connus sous le nom de «Tepuis».

2.1.5. *Tectonique du Craton*: dans le Craton de Guayana, la Faille de Guri représente un accident tectonique majeur (méga-linéament) que l'on peut observer aussi bien sur le terrain que sur les images satellitaires et géophysiques. Elle représenterait le contact tectonique entre deux domaines d'âge et de nature contrastée. Au nord de ce méga-linéament, la Province d'Imataca représenté par des terrains archéens continentaux (Imataca et Kunuku; Mendoza, 2000) et au sud, la Province de Pastora dont les roches d'âge paléoprotérozoïque renfermeraient des témoins de la lithosphère océanique. Elle est considérée comme une zone de suture. Le cycle de rupture et d'amalgamation de la lithosphère continentale aurait eu lieu entre ~ 2.4 et 1.8 Ga, lors de l'orogénèse Transamazonienne (Sidder et Mendoza, 1995). Ainsi, les ceintures des roches vertes de la Province de Pastora seraient des témoins du domaine océanique qui séparait deux blocs continentaux (Mar de Pastora). Les gisements d'or orogéniques auraient été formés à la fin de l'orogénèse (~ 1.9 – 1.8 Ga; Mendoza, 2000) lors de la collision de ces deux blocs. Les roches encaissantes de la minéralisation aurifère, i.e. les roches magmatiques et sédimentaires paleoprotérozoïques des ceintures de roches vertes, enregistrent à l'échelle régionale trois événements de déformation (cf. Guilloux, 1997 ; Mendoza, 2000): i) une phase de déformation ductile de direction NW-SE; cette phase (D1) est représentée par une foliation régionale et des plis de direction NE-SW; 2) une phase de déformation cisailante développée dans un régime de transition fragile-ductile, induisant la formation de «shear zones» (e.g., Colombia shear zone) parallèles à la Faille de Guri et subparallèles à la foliation régionale; ces «shear zones» auraient été formées lors de l'événement de déformation D2; et 3) une phase de cisaillement associée à un comportement fragile, avec la formation de fractures conjuguées, de direction NNW–SSE et NNE–SSW; ces fractures seraient le témoin de l'événement de déformation D3.

## 2.2. La Ceinture des roches vertes de Guasipati-El Callao

Le contexte géologique de la ceinture, plus particulièrement dans sa partie nord, a été le sujet de plusieurs études (e.g., Korol, 1965; Kalliokoski, 1965; Menéndez, 1968, 1972, 1994; Mendoza, 2000), car c'est là que se situe le district aurifère d'El Callao. Cette ceinture est constituée par un ensemble de roches volcaniques, volcano-sédimentaires et sédimentaires. Lors de l'orogénèse transamazonienne ces diverses roches ont pu être recoupées par des granitoïdes (Complexe de Supamo) et dans une moindre proportion par des gabbros et diabases (Menéndez, 1994). Toutefois, la succession lithostratigraphique a été difficile à établir car la majorité des contacts géologiques entre les diverses unités sont des contacts tectoniques, associés à des failles inverses de type chevauchement (Mendoza, 2000).

La séquence supra-crustale de la ceinture (Fig. II.3) se compose de roches volcaniques mafiques dans sa partie inférieure (Groupe Carichapo) et de roches volcaniques felsiques et sédimentaires dans sa partie supérieure (Formation Yuruari). Le Groupe Carichapo et la formation Yuruari forment ensemble le Supergroupe de Pastora. Le Groupe Carichapo (Menéndez, 1968, 1972, 1994) comprend une unité à la base, connu comme les « amphibolites du Carichapo », surmonté par les formations de Cicapra, Florinda et El Callao. La Formation Cicapra est constituée de tufs et de grauwackes, avec en intercalation des roches volcaniques ultramafiques, d'affinité chimique komatiitique (> 18% en poids de MgO, Menéndez, 1994). La Formation Florinda est constituée de basaltes tholeiitiques riches en Mg (> 10% en poids de MgO, Menéndez, 1994) et celle d'El Callao de basaltes tholeiitiques riches en Fe et de basaltes andésitiques. Sur la base des compositions chimiques en éléments majeurs de ces divers types de roches volcaniques, Menéndez (1994) a proposé que les basaltes komatiitiques de la Formation Cicapra représenteraient l'unité la plus ancienne, suivis des basaltes tholeiitiques riches en Mg de la Formation Florinda et enfin des basaltes tholeiitiques riches en Fe de la Formation El Callao qui correspondraient à l'unité la plus récente du Groupe (Fig. II.8). Surmontant le Groupe Carichapo, la Formation Yuruari se compose de chlorito-schistes, de tufs, dacite et andésite.

Enfin, la formation Caballape qui recouvre en discordance toutes ces formations se compose de rhyodacites et andésites intercalées dans des formations sédimentaires de type flysch. La seule datation radiométrique portant sur des roches de la ceinture a été réalisée sur les dacites de la Formation Yuruari, par la méthode U-Pb sur zircons, et donne un âge de  $2131 \pm 10$  Ma (Day et al., 1995).

### **2.3. La Formation El Callao**

C'est la formation la plus connue de la ceinture car elle renferme les veines de quartz minéralisées. Elle recouvre une surface de  $100 \text{ km}^2$  pour une épaisseur moyenne estimée à 1200 m, peuvent atteindre les 3000 m maximum (Korol, 1965; Menéndez, 1968, 1972, 1994). Les basaltes de la formation El Callao ont été soumis à l'altération hydrothermale sous-marine et ensuite lors de l'orogénèse transamazonienne au métamorphisme correspondant au facies schistes verts, développant une nouvelle paragenèse minérale à actinote, épidote, chlorite, quartz et albite. On signale également la présence fréquente de titanite, rutile et pyrite mais aucune phase relique de la paragenèse magmatique n'a jamais été retrouvée (Korol, 1965; Menéndez, 1968, 1972, 1994). Au moment de débiter ce travail de thèse, aucune étude géochimique utilisant les éléments en traces et isotopiques n'avait été réalisée sur ces basaltes. C'est pour cette raison que nous avons réalisé cette étude (cf. publication Velásquez et al., 2011 ci-dessous) dans le but de: i) caractériser chimiquement ces basaltes, ii) proposer un environnement géodynamique de formation et iii) discuter de la source mantellique du magma. Pour cela nous avons utilisé comme échantillons, des carottes de sondage afin de s'affranchir de l'altération supergène due au climat tropical, qui est généralisée dans la zone d'étude.

À partir de ces analyses chimiques, nous avons démontré que les roches étudiées correspondaient à des basaltes, et plus rarement à des micro-basaltes, et qu'elles ont une affinité géochimique tholeiitique riche en fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 13\text{--}17 \%$  en poids). Tous les échantillons de basalte montrent des spectres de terres rares (REE) pratiquement plats ( $\text{La}/\text{Sm}_{\text{CN}} = 0.77\text{--}1.13$  et  $\text{La}/\text{Yb}_{\text{CN}} = 0.87\text{--}1.42$ , où CN signifie que les valeurs ont été normalisés par rapport aux chondrites), sans anomalie négative en europium ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* =$

0.88–1.19). Dans un diagramme multi-élémentaire (valeurs normalisées par rapport au manteau primitif), les basaltes montrent aussi des spectres pratiquement plats, sans anomalie négative en niobium; les concentrations en Nb varient entre 3,4 et 5,4 ppm et les rapports La/Nb sont inférieurs à 1,4 (entre 0,7 et 1,2). Enfin, leurs compositions isotopiques sont également très homogènes, avec des rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  initiaux compris entre 0,701425 et 0,701856 et des valeurs pour l' $\epsilon_{\text{Nd}}$  variant entre 0,67 et 2,07.

Sur la base de ces données et notamment celles du niobium, nous avons proposé que les basaltes tholéiitiques riches en fer de la Formation El Callao se seraient formés dans un environnement tectonique de type plateau océanique. Ce type de contexte tectonique n'avait jamais été proposé pour des formations provenant du Craton Guyanais, car jusqu'à présent c'est un environnement d'arc insulaire qui est classiquement proposé pour les ensembles de roches mafiques du craton transamazonien (e.g., Menéndez, 1994). Le modèle retenu pour la genèse de ce type de magma serait celui d'un panache mantellique. Sproule et al. (2002) démontraient que la concentration en magnésium du magma varie suivant la zone de fusion du panache. Selon ces auteurs, les komatiites riches en Mg (32-26 % en poids de MgO) se formeraient à partir de magmas provenant de la fusion partielle de la « queue » du panache ou de la partie la plus interne de la tête; les komatiites pauvres en Mg (26-18% en poids de MgO) se formeraient à partir de magmas provenant de la partie centrale de la tête du panache ; les basaltes komatiitiques (12-18% en poids de MgO) à partir de magmas provenant de la partie intermédiaire de la tête et enfin les basaltes tholéiitiques (6-12% en poids de MgO) à partir de magmas provenant de la partie la plus externe de la tête. Si on prend en considération l'ensemble des formations volcaniques du groupe Carichapo, i.e., la Formation Florinda (komatiites et basaltes komatiitiques), la Formation Cicapra (basaltes tholéiitiques riches en Mg) et les basaltes tholéiitiques riches en fer de la Formation El Callao, on retrouve toutes les composantes magmatiques d'une zone de fusion de panache mantellique.

Enfin, nous discutons l'hypothèse de la source de l'or pour les minéralisations aurifères du District d'El Callao. Il a déjà été démontré (e.g., Oppliger et al., 1997) que les plus grandes provinces aurifères du monde seraient associées à des panaches mantelliques. Ces panaches remonteraient depuis la limite noyau-manteau (couche D''),

laquelle est considérée être enrichie en éléments sidérophiles et notamment en or (cf., Bierlein et Pisarevsky, 2008; Bierlein et Craw, 2009). Les magmas issus de la fusion partielle de ce panache donneraient les basaltes de plateau océanique tels ceux rencontrés à El Callao. On peut alors envisager que dans le cas des gisements du district aurifère d'El Callao (e.g., Mina Colombia, Chile, Hansa, Sosa Mendez-Union), la source de l'or serait les formations basaltiques encaissantes.

## **Publication II**

# **First occurrence of Paleoproterozoic oceanic plateau in the Guiana Shield: the gold-bearing El Callao Formation, Venezuela**

Germán Velásquez <sup>a,b</sup>, Didier Béziat <sup>b</sup>, Stefano Salvi <sup>b\*</sup>, Tommaso Tosiani <sup>a</sup> and Pierre Debat <sup>b</sup>

<sup>a</sup> ICT, Universidad Central de Venezuela, Avenida Los Ilustres, Los Chaguaramos, Caracas 1010-A, Venezuela.

<sup>b</sup> Université de Toulouse; LMTG, CNRS, OMP; 14 Av, Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France.

\* Corresponding author: [salvi@lmtg.obs-mip.fr](mailto:salvi@lmtg.obs-mip.fr); tel.: +33561332583; fax: +33561332560.

## **Abstract**

The El Callao Formation is part of the Guasipati-El Callao Greenstone Belt, located in the northernmost part of the Guiana Shield, Venezuela. It consists of volcanic rocks, which have been analyzed for major and trace elements, REE concentrations and Sr-Nd isotopic composition. Based on these data, they have been characterized as Fe-rich tholeiitic basalts. On a primitive mantle-normalized diagram, all basalt samples display fairly flat patterns for the REE ( $La/Sm_{CN} = 0.77-1.13$  and  $La/Yb_{CN} = 0.87-1.42$ ) as well as for other trace elements, without negative anomalies for either Eu ( $Eu/Eu^* = 0.88-1.19$ ) or Nb. The basalts have low initial Sr isotopic ratios ( $\sim 0.7014$  to  $\sim 0.7019$ ) and low positive  $\epsilon Ndi$  values ( $+0.7$  to  $+2.1$ ). Based on these geochemical data we propose that the tholeiitic basalts were formed in an oceanic plateau tectonic setting from a mantle plume source, possibly from the plume-head peripheral part, and that they have a primitive mantle source. Samples show isotopically uniform juvenile features, which rule out the possibility of significant contamination of the protolith magmas by ancient continental crust. These results are similar to those obtained from other greenstone belts from the Guiana Shield and Birimian domains of the West African Craton. As noted recently by Bierlein and Craw (2009), metabasalts derived from an oceanic plateau, when accreted into a collisional orogen, may result in significant gold enrichment; metamorphic terranes hosting large volumes of these rocks, such as the Guasipati-El Callao Greenstone Belt, are consequently prospective for gold mineralization.

## **Keywords:**

Guiana Shield; Greenstone Belt; Paleoproterozoic; Oceanic Plateau; Mantle Source; El Callao.

## **II.1. Introduction**

The Precambrian region of South America is made up of two large cratonic regions (Norcross et al., 2000): the Amazonian and the Sao Francisco cratons. The Amazon River basin divides the Amazonian craton into the Guiana shield to the north, and the Guaporé shield to the south (Fig. II.1a). The part of the Guiana Shield that underlies Venezuela is known as the Guayana Craton (Fig. II.2). It is subdivided into four provinces (see below), one of which, the Paleoproterozoic Pastora Province, hosts the Guasipati-El Callao Greenstone Belt (GCGB), with the El Callao Formation in its northern part. Although the most prolific gold district in Venezuela, the “El Callao”

Mining District (> 2,000 t Au; Mendoza, 2000), is located within this formation, very little work has been published on it or on the petrology and geodynamic setting of the whole GCGB.

In a recent review of the evolution of the South American Precambrian terranes, Teixeira et al. (2007) propose that formation of its Paleoproterozoic terranes comprises both an oceanic phase (2.5 Ga), which involved extensive tholeiitic basaltic magmatism, and a subsequent subduction related phase (starting about 2.17 Ga), which gave rise to restricted calc-alkaline volcanism associated with massive tonalite plutonism. Nevertheless, the only data available on the volcanic rocks of the Paleoproterozoic Pastora Province of the Guayana Craton (Day et al., 1995; Voicu et al., 2001), show calc-alkaline chemical compositions, i.e., limiting the whole of the Guayana Craton to a subduction setting. This contrasts with the findings for similar Paleoproterozoic terranes in South America, where tholeiitic basalts have been described in the Guiana Shield (Gruau et al., 1985; Milési et al., 1995; Vanderhaeghe et al., 1998; Voicu et al., 2001, and references therein), in the Guaporé Shield (Macambira et al., 2009, and references therein), in the Sao Francisco Craton (da Silva et al., 2001, and references therein), as well as in the West African Craton (WAC) (e.g. Abouchami et al., 1990; Boher et al., 1992; Sylvester and Attoh, 1992; Vidal and Alric, 1994; Pouclet et al., 1996; Vidal et al., 1996; Soumaila et al., 2004; Pouclet et al., 2006).

In addition, although some authors have proposed that the South American tholeiitic basalts represent a transitional ocean-floor to island arc-back arc environment (Vanderhaeghe et al., 1998; da Silva et al., 2001; Macambira et al., 2009), to our knowledge, nobody has ever proposed a mantle plume-related oceanic plateau setting for basalts in the Paleoproterozoic of South America. On the other hand, although most greenstone belts in the WAC have been interpreted as arc-back arc or subduction related (Sylvester and Attoh, 1992; Vidal and Alric, 1994; Ama Salah et al., 1996; Béziat et al., 2000; Soumaila et al., 2004) or ophiolitic complexes (e.g. Attoh et al., 2006), it has been proposed by some authors that magmas derived from mantle plumes on an oceanic plateau can explain the early stages of Paleoproterozoic tholeiitic series in the entire craton (Abouchami et al., 1990; Boher et al., 1992; and Albarède, 1998).

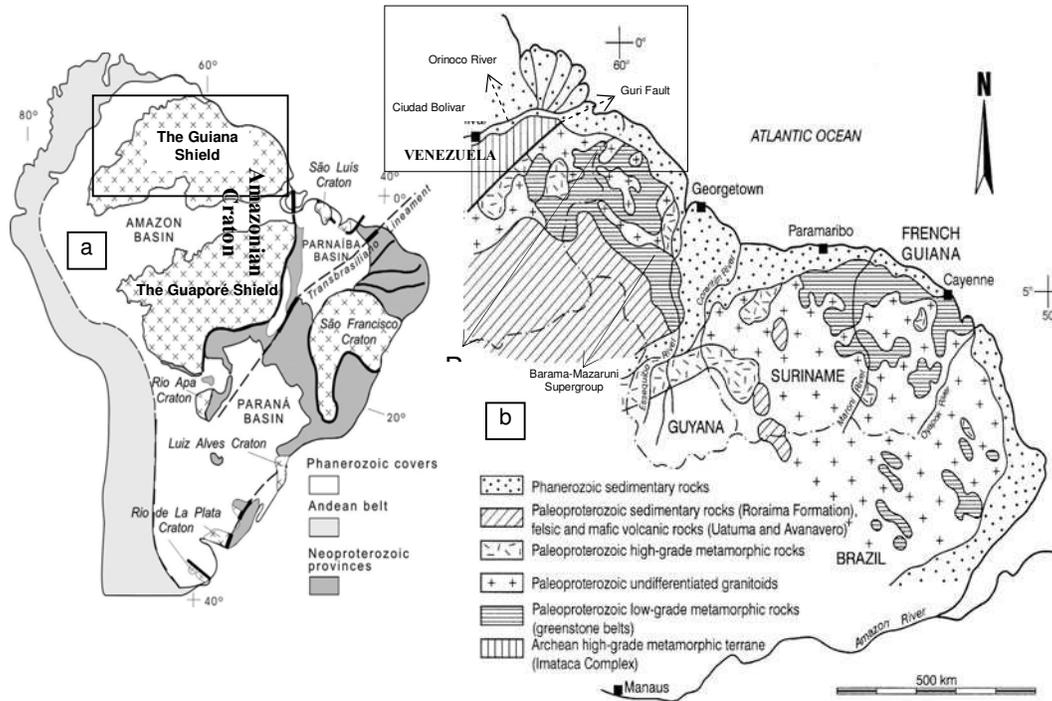


Fig. II.1. Geotectonic provinces of South America a) Precambrian provinces (modified after Cordani et al., 2009). b) Regional geology of the northern Guiana Shield (modified after Voicu et al., 2001).

This paper presents new geochemical data on major and trace elements and Sr and Nd isotopic compositions, of the volcanic rocks in the El Callao Formation. These data are discussed 1) to characterize the volcanic rocks of the belt and 2) to evaluate the tectonic setting and possible mantle source for these rocks. Throughout the article, we compare the volcanic rocks from El Callao Formation with similar rocks in the Guiana Shield and in the WAC. Additionally, the relationship between the volcanic rocks of the El Callao Formation and the gold mineralization in the El Callao mining district is considered.

## II.2. Regional Setting and previous work

### II.2.1. Geological background

The Guiana Shield (Fig. II.1b) covers an area of nearly 900,000 km<sup>2</sup> between the Amazon and the Orinoco rivers and underlies the territory of five countries: Venezuela, Guyana, Suriname, French Guiana and Brazil (Voicu et al., 2001). In Venezuela, the

northern part of the Guiana Shield, known as the Guayana Craton, is subdivided into four geological provinces (Fig. II.2) (Menéndez, 1968): 1) The Imataca Province (~3.7-3.4 Ga; Montgomery, 1979); 2) the Pastora Province, a Trans-Amazonian Paleoproterozoic (~2.2-2.0 Ga; Gruau et al., 1985) granitoid-greenstone terrane, where the GCGB is hosted; 3) the Cuchivero Province (~1.8-1.5 Ga; after Mendoza, 2000); and 4) the Roraima Province (~1.7 Ga; after Menéndez, 1994). The Pastora Province is fault-bounded (Guri Fault) against the Imataca Province to the west, whereas to the east it is contiguous with rocks of the Barama-Mazaruni Supergroup in Guyana (Sidder and Mendoza, 1995).

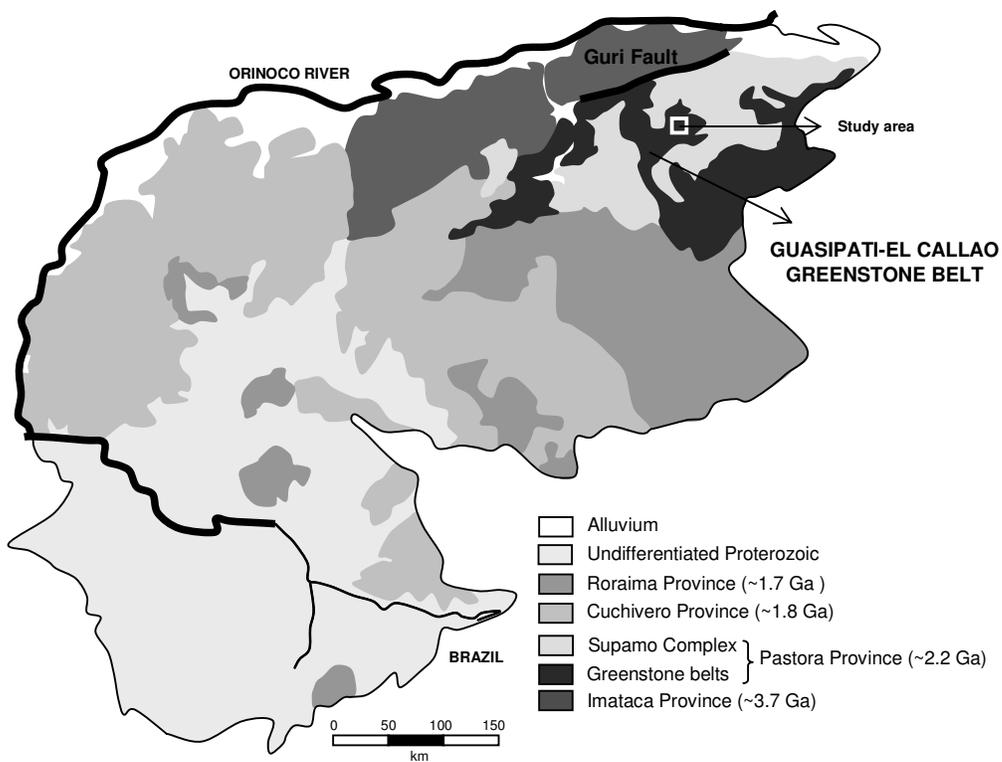


Fig. II.2. Geological Provinces of the Guayana Craton, Venezuela (modified from Sidder and Mendoza, 1995).

The GCGB is constituted by volcanic, volcano-sedimentary and formations series (Fig. II.3). During the Trans-Amazonian Orogenesis (2.3-1.8 Ga; Mendoza, 2000), these rocks were intruded by granitoid plutons (Supamo granitoid complex) and minor gabbros and diabases, which occupy large areas within the greenstone sequences (Menendez, 1994). The lithostratigraphy of the GCGB (Fig. II.3) is difficult to establish

partly because most contacts between the various units may be tectonic (Mendoza, 2000). On the other hand, based on the major-element data of Menéndez (1994), we recognized a consistent geochemical trend amongst the lower units, which indicates an evolution of the Carichapo Group volcanics from komatiitic basalts (Cicapra Formation) through Mg-rich tholeiitic (Florinda Formation) and Fe-rich tholeiitic basalts (El Callao Formation). Therefore, based on the data from Menendez (1968, 1994), we reinterpreted the GCGB series to comprise the following succession, from bottom to top: 1) the Carichapo Group; 2) the Yuruari Formation (2131±10 Ma; U-Pb age, on zircon from dacites; Day et al., 1995). 3) the Caballape Formation, which unconformably overlies the rocks of the other formations (details on these units are given in Figure II.3).

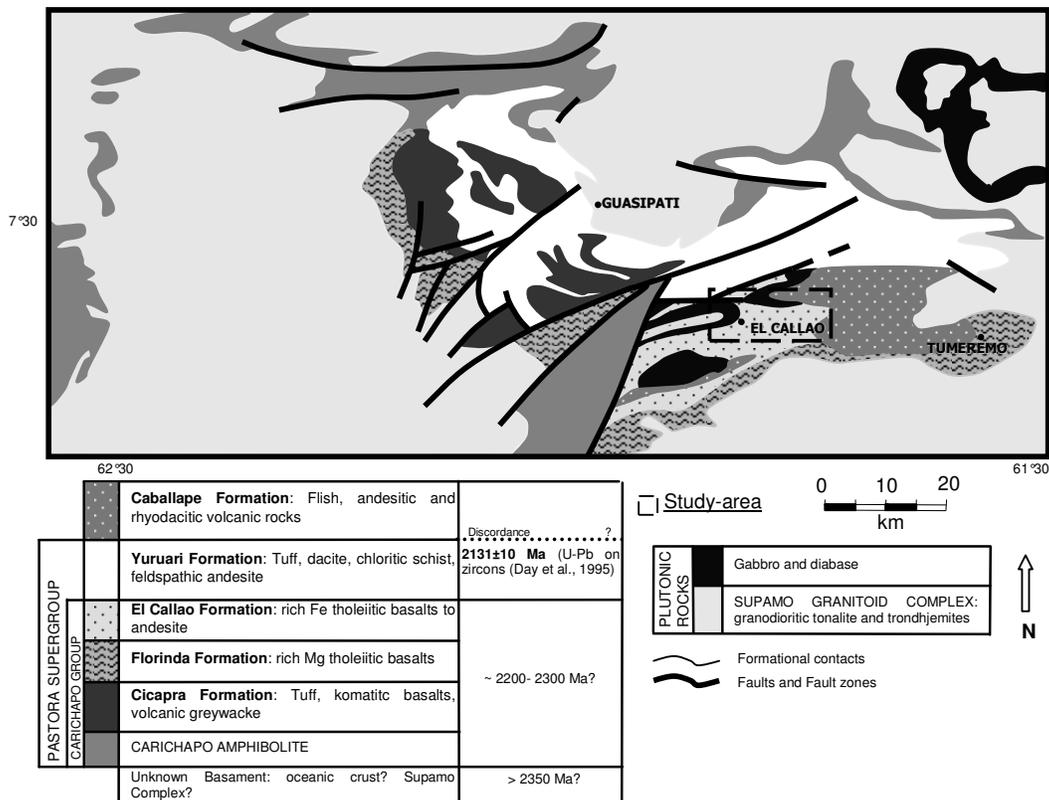


Fig. II.3. Geology and lithostratigraphy of the igneous rocks of the Guasipati-El Callao Greenstone Belt (Northern part) (modified from Menéndez, 1994).

### *II.2.2. The El Callao Formation*

The geology of the GCGB, particularly the northern part where the El Callao Formation is located, has been described by Korol (1965), Kalliokoski (1965), Menéndez (1968, 1972, 1994) and Mendoza (2000). However, these reports contain very little geochemical information on the mafic rocks.

The El Callao Formation is constituted by basalts that have undergone submarine hydrothermal alteration, polyphase deformation and greenschist-facies metamorphism as evidenced by the presence of various proportions of actinolite, epidote, chlorite, quartz and albite. Locally, amphibolite facies aureoles surround granitoid intrusions (e.g. Supamo complex). Primary minerals (e.g. pyroxene) have not been observed in this study, nor by previous workers (Korol, 1965; and Menéndez, 1968; 1972; 1994). Accessory minerals include titanite, rutile and pyrite. Pillows up to 2 meters in diameter are common. They have an aphanitic texture, contain amygdules that have been filled by quartz and/or calcite, as well as radial fractures filled with epidote and quartz. The pillow lavas are intercalated with lava flows, some of which exhibit columnar structure and show subophitic texture. The maximum thickness of the basalts at El Callao Formation has been estimated at 1200 meters (Korol, 1965; Menéndez, 1968; 1972; 1994).

### **II.3. Geochemical data and interpretation**

For this study we sampled twenty drill core intervals obtained from depths of up to 400 meters, in order to avoid the widespread superficial alteration. The drill holes are located in the Block B area on the property of the Hecla Venezolana C.A. Mining Company, near the town of El Callao (Fig. II.4). The analytical techniques are given in the Appendix. Chemical compositions for major and trace elements, and REE concentrations are presented in Table II.1. Rb-Sr and Sm-Nd isotopic data of mafic volcanic rocks of the El Callao Formation are presented in Table II.2.

Table II.1 Representative major (wt. %) and trace (ppm) element compositions for the El Callao volcanic rocks.

Elements	B8151	B8152	B8153	B8154	B8155	B8156	B8157	B8158	B8159	B8160	B8161	B8162	B8163	B8164	B8165	B8166	B8167	B8170	B8171	N-6
SiO <sub>2</sub>	45.81	46.71	48.06	44.45	46.7	48.92	49.29	48.48	51.15	45.07	48.48	47.3	50.01	47	47.11	50.44	44.85	49.41	48.78	50.49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.30	13.78	13.49	13.86	14.03	13.28	13.02	13.65	12.38	14.92	13.91	13.36	13.55	12.82	13.73	13.88	12.1	13.46	13.23	14.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.46	17.63	15.41	16.94	16.66	15.56	14.68	16.00	13.47	15.82	16.14	16.09	15.65	14.83	16.65	15.56	14.71	14.88	15.17	13.3
CaO	10.68	7.73	11.22	12.51	8.79	9.16	12.46	9.81	11.71	12.31	7.8	11.83	7.82	9.18	8.63	5.71	10.75	9.25	6.38	7.08
MgO	6.79	7.05	5.99	6.43	6.72	6.38	5.41	5.98	5.22	5.68	6.41	5.92	6.2	5.98	6.28	6.44	5.53	5.73	5.12	7.08
Na <sub>2</sub> O	1.86	2.68	1.12	0.48	2.17	1.52	1.13	1.45	1.61	1.15	3.08	1	2.4	1.21	2.04	3.84	1.29	2.36	3.27	3.05
K <sub>2</sub> O	0.05	0.07	0.04	0.03	0.05	0.03	0.07	0.08	0.11	0.13	0.09	0.03	0.07	0.02	0.05	0.08	0.06	0.12	0.09	0.04
TiO <sub>2</sub>	1.10	1.10	1.16	1.30	1.17	1.10	1.07	1.25	1.04	1.14	1.17	1.22	1.15	1.11	1.2	1.12	1.03	1.38	1.47	0.81
MnO	0.23	0.26	0.22	0.25	0.25	0.21	0.22	0.23	0.20	0.25	0.22	0.23	0.22	0.22	0.23	0.22	0.23	0.21	0.19	0.21
LOI	3.36	2.61	3.28	3.77	2.92	3.68	2.36	2.89	2.77	2.98	2.52	2.58	2.93	7.73	3.59	2.43	9.17	3.01	6.35	3.67
TOTAL	99.75	99.73	100.05	100.15	99.58	99.98	99.82	99.96	99.81	99.57	99.96	99.68	100.15	100.2	99.64	99.85	99.86	99.97	100.2	99.96
Ba		27.0			14.0			32.0	11.0		58.0		14.0							44.0
Rb		0.3			0.2				0.5											1.9
Sr		58.4			81.7			157.0	101.0	157.0	84.2		57.8							67.8
Cr		38.9			38.3			31.1	28.9	37.2	36.8		41.3							32.6
V		295.0			331.0			314.0	272.0	337.0	331.0		318.0							311.0
Cu		108.0			107.0			114.0	92.7	68.3	96.6		116.0							89.0
Mn		1410			1680			1550	1450	1570	1590		1590							1250
Co		139.0			89.8			94.7	98.1	140.0	101.0		83.2							218.0
Ni		71.8			83.0			71.6	66.3	70.0	67.8		73.8							57.1
Zn		85.9			119.0			102.0	88.4	106.0	101.0		118.0							92.1
Th		0.4			0.9			0.6	0.5	0.4	0.4		0.5							0.5
Nb		3.9			3.4			3.7	3.4	3.7	3.4		3.4							5.4
Zr		58.0			68.0				59.0											84.0
Hf		2.1			1.5			1.6	1.3	1.2	1.3		1.2							1.5
Y		18.5			23.0			21.5	18.9	19.9	22.8		23.5							22.2
Pb		2.8			0.6			0.7	1.0	1.2	0.7		0.6							0.7
La	3.4	2.7	3.4	3.7	3.3	3.3	3.5	3.7	3.2	4.3	3.3	3.6	3.1	3.2	3.7	3.3	3	5.2	5.1	2.8
Ce	9.3	8.1	9.1	10.5	9.1	8.9	9.7	10.0	8.5	11.0	9.6	10	9.0	9.1	9.9	9.2	8.3	14	13.2	8.1
Pr	1.3	1.25	1.3	1.5	1.38	1.2	1.3	1.4	1.3	1.5	1.3	1.4	1.3	1.2	1.4	1.3	1.2	1.9	1.89	1.1
Nd	7.4	6.5	7.2	8.5	7.3	6.8	7.4	7.9	6.7	7.9	7.6	7.9	7.2	7	8.1	7.3	6.8	10.2	9.8	6.6
Sm	2.3	2.3	2.4	2.6	2.5	2.1	2.3	2.4	2.2	2.5	2.5	2.3	2.4	2.1	2.5	2.4	2.1	3.0	3.0	2.1
Eu	0.8	0.83	0.8	0.9	0.95	0.8	0.9	0.9	0.98	1.0	0.8	0.9	0.8	0.7	0.9	0.6	0.8	1	1.3	0.7
Gd	2.7	2.9	2.8	3.2	3.29	2.6	2.8	3.0	2.93	3.0	2.9	3.1	2.9	2.8	3.2	2.9	2.6	3.5	3.74	2.8
Tb	0.5	0.58	0.5	0.5	0.63	0.4	0.5	0.5	0.56	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.4	0.4	0.6	0.68	0.4
Dy	3.9	3.76	3.9	4.4	4.27	3.7	3.9	4.2	3.81	4.2	4.2	4.3	4.1	3.8	4.3	4	3.6	4.3	4.55	4
Ho	0.7	0.81	0.7	0.8	0.91	0.6	0.7	0.7	0.79	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.97	0.7
Er	2.4	2.44	2.5	2.8	2.79	2.3	2.4	2.6	2.43	2.5	2.7	2.7	2.5	2.3	2.7	2.4	2.3	2.6	2.95	2.4
Yb	2.3	2.24	2.4	2.7	2.55	2.3	2.4	2.6	2.26	2.5	2.5	2.6	2.5	2.4	2.7	2.3	2.3	2.7	2.58	2.3

Lu	0.2	0.35	0.3	0.3	0.38	0.2	0.3	0.3	0.34	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.4	0.2
Zr/Y		3.1			3.0				3.1										3.8	
La/Sm <sub>NC</sub>	0.96	0.77	0.92	0.93	0.86	1.03	0.99	1.01	0.95	1.12	0.86	1.02	0.84	0.99	0.97	0.90	0.93	1.13	1.11	0.87
La/Yb <sub>NC</sub>	1.06	0.87	1.02	0.99	0.93	1.03	1.05	1.03	1.02	1.24	0.95	1.00	0.89	0.96	0.99	1.03	0.94	1.39	1.42	0.88
Eu/Eu*	0.98	0.98	0.94	0.95	1.01	1.05	1.08	1.02	1.18	1.12	0.91	1.03	0.93	0.88	0.97	0.70	1.05	0.94	1.19	0.88
La/Nb		0.69			0.97			1.00	0.94	1.16	0.97		0.91						0.94	
Nb/Th <sub>pm</sub>		1.28			0.64			0.61	0.90	1.22	1.12		0.90						1.42	
Nb/La <sub>pm</sub>		1.34			1.02			0.99	1.06	0.86	1.02		1.09						1.05	
Nb/Th		9.75			3.78				6.80										10.80	
Zr/Nb		14.87			20.00				17.35										15.56	
Zr/Y		3.14			2.96				3.12										3.78	
Nb/Y		0.21			0.15				0.18										0.24	
Ti/Y		356.47			304.97			348.56	329.89		307.65		293.38						396.98	
Ba/Nb		6.92			4.12			8.65	3.24		17.06		4.12						8.15	
Ba/Zr		0.47			0.21				0.19										0.52	

Table II.2. Rb-Sr and Sm-Nd concentrations and isotopic ratios for selected basalts of the El Callao Formation.

sample	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Sm (ppm)	Nd (ppm)	<sup>87</sup> Rb/ <sup>86</sup> Sr	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	<sup>147</sup> Sm/ <sup>144</sup> Nd	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	εNd <sub>(2.2Ga)</sub>	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr <sub>(2.2Ga)</sub>
B8152	0.3	58.4	2.3	6.5	0.014368	0.701881±0.000008	0.214007	0.512802±0.000009	-1.70	0.701425
B8155	0.2	81.7	2.5	7.3	0.006847	0.701778±0.000008	0.207125	0.512823±0.000008	0.67	0.701561
B8159	0.5	101.0	2.2	6.7	0.013847	0.702295±0.000009	0.198590	0.512759±0.000006	1.84	0.701856
B8171	1.9	67.8	3.0	9.8	0.078399	0.703921±0.000009	0.185134	0.512576±0.000008	2.07	0.701433

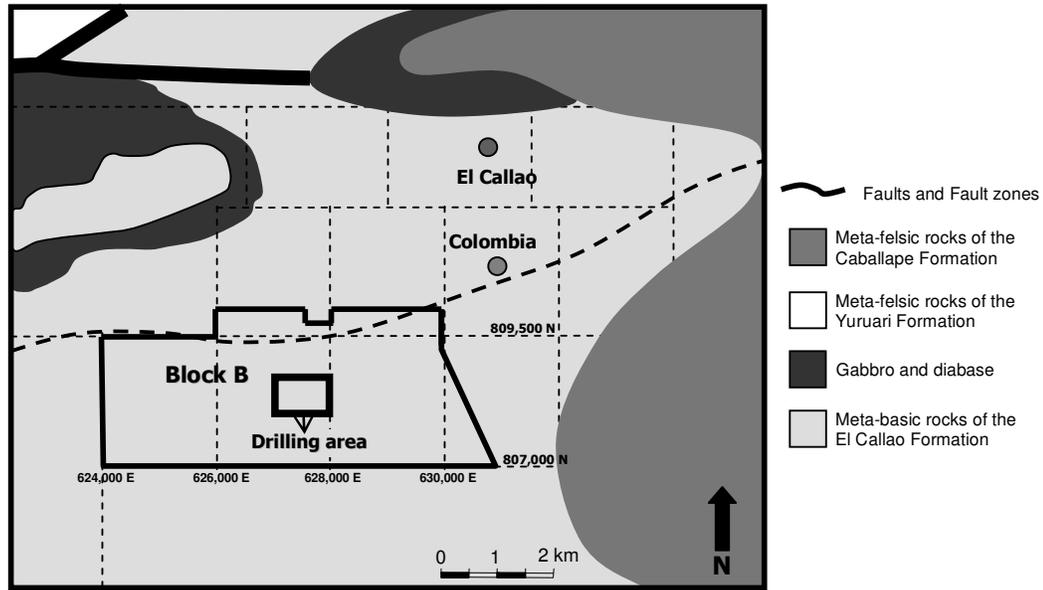


Fig. II.4. Simplified map of the geology and location of the exploration area at the El Callao mining site, also showing drilling location, in Block B (provided by Hecla Venezolana C.A.).

### II.3.1. Element mobility

In order to evaluate whether elements were added or removed from the El Callao basalts (ECB) during sea-floor alteration and metamorphism, we tested our samples with the method of immobile elements of MacLean and Kranidiotis (1987; cf. also Finlow-Bates and Stumpf, 1981; Lipin and McKay, 1989) using HFSE and REE (cf. also, Manikyamba et al., 2004; Manya, 2004). A linear correlation among Nb and LREE (Fig. II.5), indicates that HFSE and REE concentrations were not affected by post emplacement processes and that these elements can be used to characterize the petrogenetic processes in the tholeiitic ECB suite.

### II.3.2. Magmatic affinity

Plotting the geochemical data for the ECB on the total alkalis vs. silica diagram of Le Bas and Streckeisen (1991) shows that these rocks have a basaltic composition with only a minor overlap into the microbasalt field (Fig. II.6). The discrimination diagram of Winchester and Floyd (1977), plotting silica contents as a function of the immobile

elements Zr and Ti (Fig. II.7), confirms a basaltic composition for the volcanic rocks. Whole-rock proportions of SiO<sub>2</sub> (44 to 51 wt.%), MgO (5 to 7 wt.%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13 to 17 wt.%) and TiO<sub>2</sub> (0.8 to 1.5 wt.%) (Table II.1) define a well expressed differentiation trend.

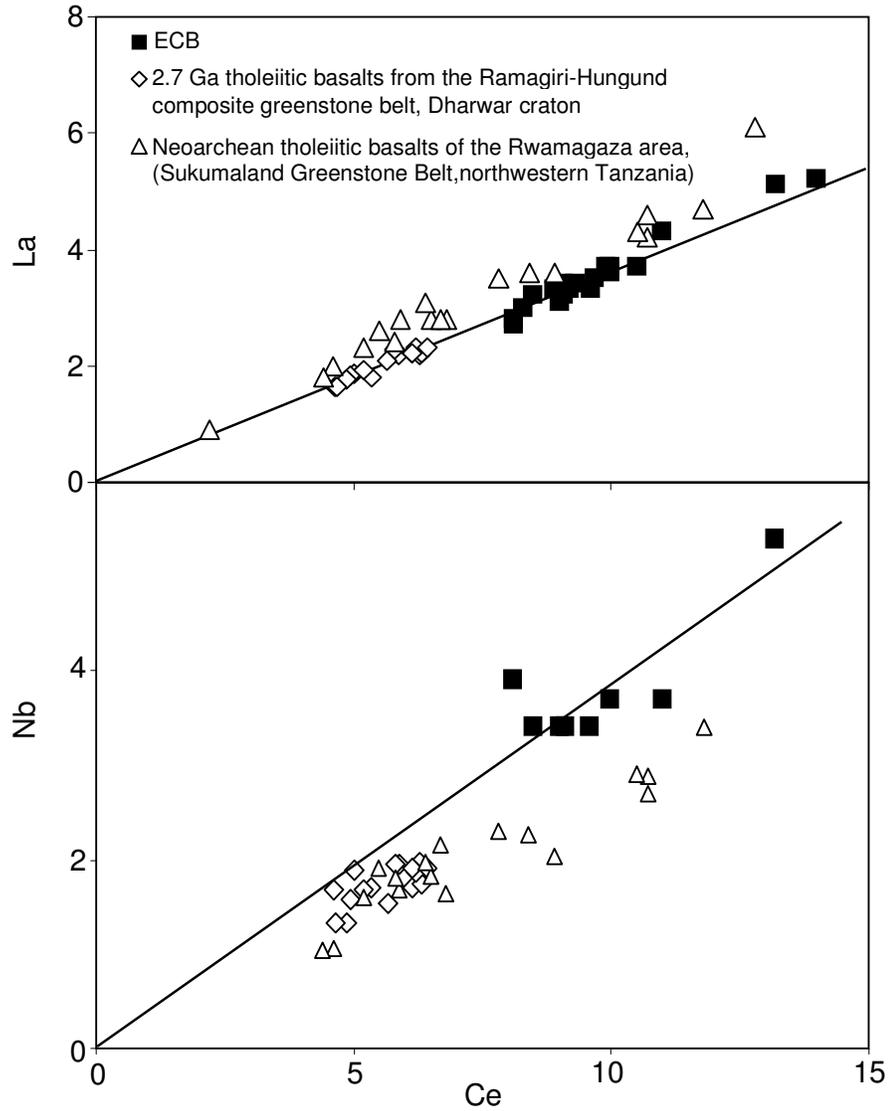


Fig. II.5. Diagram showing selected trace elements plotted as a function of Ce. For comparison, are also shown the tholeiitic basalts from the Ramagiri-Hungund composite greenstone belt, Dharwar craton (Southern India; Manikyamba et al., 2004) and the tholeiitic basalts of the Rwamagaza area, Sukumaland Greenstone Belt (Northwestern Tanzania; Many, 2004).

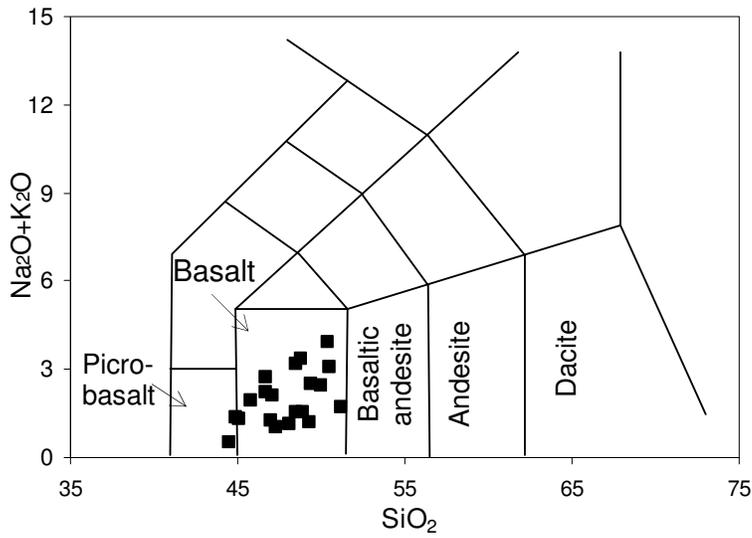


Fig. II.6. Diagram of total alkalis vs.  $\text{SiO}_2$  (Le Bas and Streckeisen, 1991) for the volcanic rocks of the El Callao Formation.

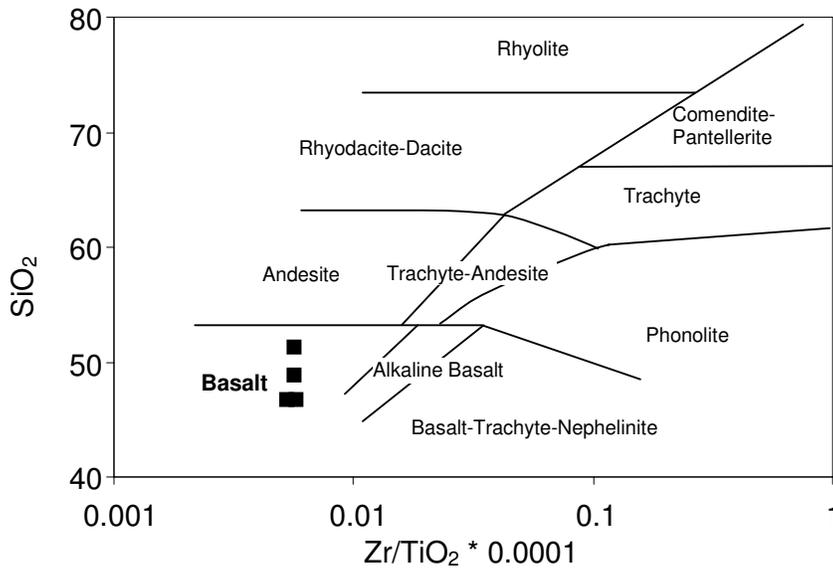


Fig. II.7. Diagram of  $\text{SiO}_2$  vs.  $(\text{Zr}/\text{TiO}_2) \cdot 0.0001$  of Winchester and Floyd (1977), showing the data for the El Callao volcanic rocks.

The geochemical magma affinity for the ECB was evaluated using  $\text{Zr}/\text{Y}$  ratios. According to Barrett and MacLean (1997),  $\text{Zr}/\text{Y}$  ratios  $>7$  indicate calc-alkaline affinity, ratios  $<4$  indicate tholeiitic affinity, and rocks with ratios between these values are

transitional. The ECB have Zr/Y ratios between 3.0 and 3.8 (Table II.1), which classifies them as tholeiites. This conclusion is confirmed by Jensen's plot (Fig. II.8; Jensen, 1976), which shows an Fe-rich tholeiitic tendency for the ECB. In summary, the geochemical data clearly indicate that the El Callao Formation volcanic rocks are Fe-rich tholeiitic basalts.

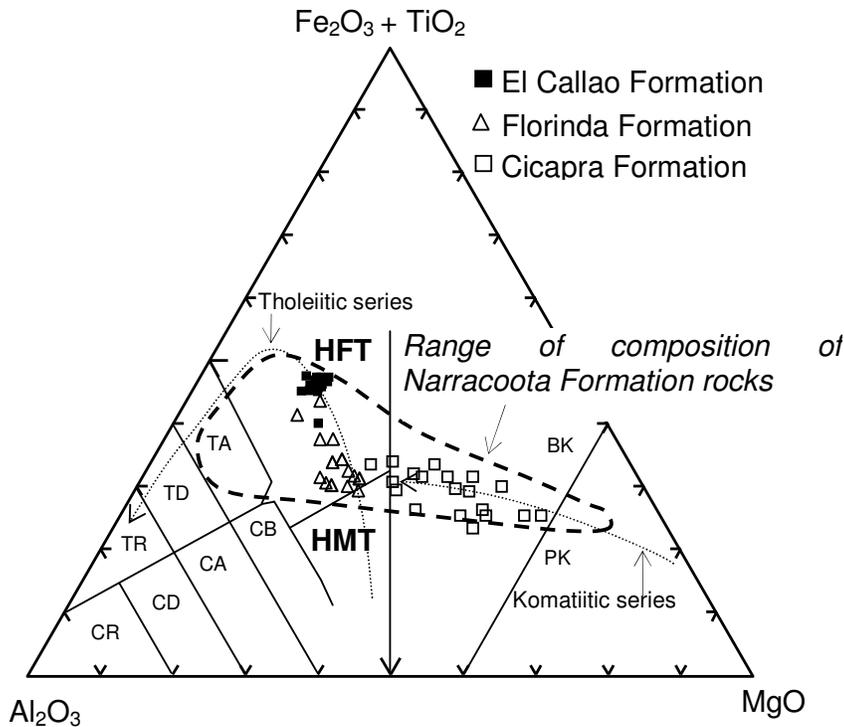


Fig. II.8. Jensen's cationic plot (after Jensen, 1976), showing the compositional range of the ECB. The Cicapra and Florinda basalt compositions (from Menendez, 1994) are also plotted, as well as the composition range for the Narracoota Formation (from Pirajno et al., 2004). Labels are: C calc-alkaline field; T tholeiite field, with R, rhyolite, D dacite, A andesite, B basalt; HMT high-Mg tholeiite; HFT high-Fe tholeiite; K komatiites field, with B komatiitic basalt; P peridotitic komatiite.

All samples display fairly flat REE patterns ( $La/Sm_{CN} = 0.77-1.13$  and  $La/Yb_{CN} = 0.87-1.42$ , Fig. II.9), where CN refers to chondrite-normalized values. The majority of the samples show no Eu anomalies ( $Eu/Eu^* = 0.88-1.19$ , Fig. II.9) except for sample B8166, which displays a slightly negative anomaly ( $Eu/Eu^* = 0.70$ , Fig. II.9). On a

primitive mantle-normalized diagram (Fig. II.10), these rocks are also characterized by a relatively flat pattern, notably without any Nb anomaly. These data suggest that crustal contamination did not play a significant role in the evolution of ECB since, as shown by Weaver and Tarney (1981), large negatives Nb anomalies characterize a crustal component.

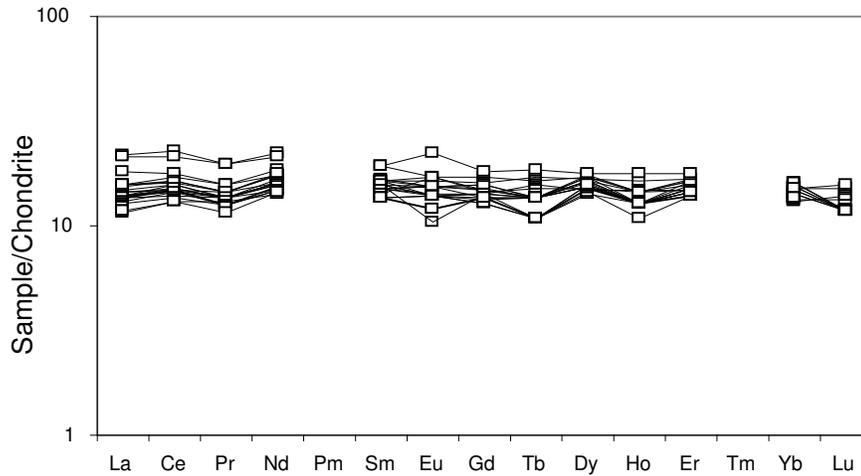


Fig. II.9. Chondrite-normalized REE patterns for the ECB (normalization after McDonough and Sun, 1995).

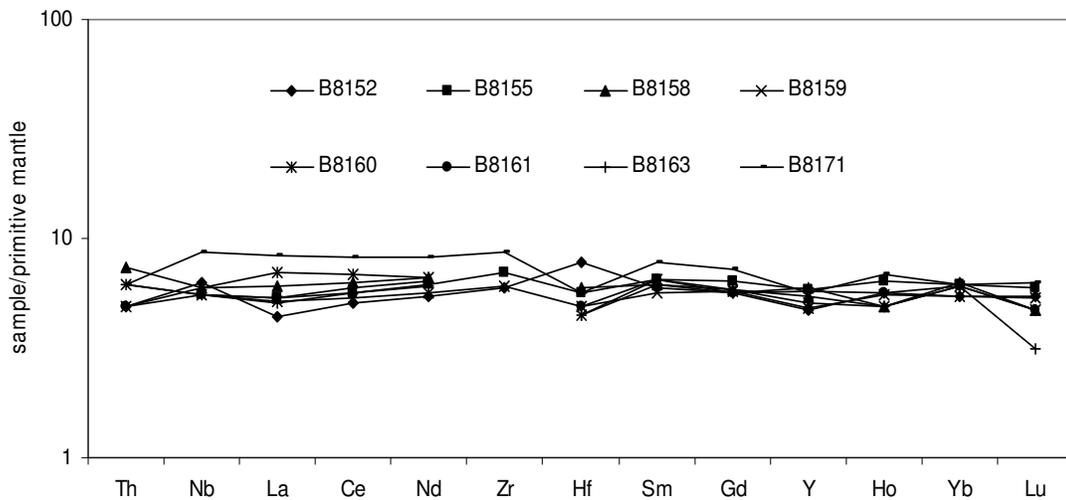


Fig. II.10. Primitive mantle-normalized diagrams for the ECB (normalization after de Hofmann, 1988).

### II.3.3. Sr- and Nd-Isotope

Most of the supracrustal belts of the Guiana Shield were emplaced between 2.2 and 2.1 Ga ago (Gruau et al., 1985). According to Vanderhaeghe et al. (1998), the period between 2.2 and 2.0 Ga corresponds to one of the most important events of crustal and greenstone belts generation recognized so far in West Africa and Venezuela. Based on this, and on stratigraphic considerations (see above and Figure II.3), we calculated initial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios and  $\epsilon\text{Nd}$  values for an age of 2.2 Ga, relative to the present-day chondritic values of  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512638$  and  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.1967$ .

All ECB samples show homogeneous initial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios, between 0.701425 and 0.701856, whereas the  $\epsilon\text{Nd}$  values range between -1.70 and +2.07 (Table II.2). The negative value shown by sample B8152 may be due to an analytical problem. In addition, this sample does not correlate with the baseline value shown by other regional data obtained by Gruau et al. (1985). For the other three samples, the Nd isotope values show a very good fit with the isochron for the same age ( $2.11 \pm 0.09$  Ga) calculated by Gruau et al. (1985) for the metavolcanic rocks in the stratigraphically lower greenstone belts (the Paramaca Series) of central French Guiana (Fig. II.11).

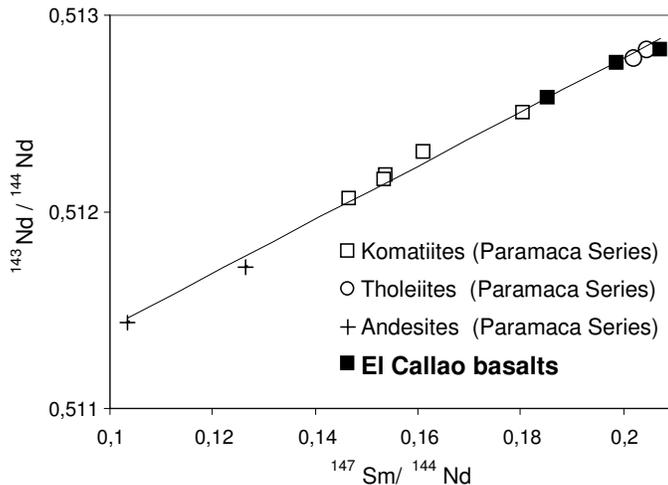


Fig. II.11. Sm-Nd whole-rock isochron diagram for metavolcanics from the Paramaca Series (central French Guiana), modified from Gruau et al. (1985). The ECB values are also shown.

## **II.4. Discussion**

### *II.4.1. Implications for tectonic Setting*

In the literature, tectonic settings for Precambrian greenstone belts have been interpreted as any of intra-continental rifts, mid-ocean ridge rifts, back-arc basins, island arcs, ocean plateaus, plumes in a continental setting, and subduction-accretion complexes, or some combination of these (e.g. Kusky and Polat, 1999). As mentioned in earlier sections, Paleoproterozoic tholeiitic basalts in the Guiana Shield are generally related to transitional ocean floor-island arc-back arc tectonic environments (Milési et al., 1995; Vanderhaeghe et al., 1998; Voicu et al., 2001). Accordingly, for the Guayana craton, Menéndez (1994) proposes that the lavas of the El Callao Formation may have been the product of volcanic fissure in oceanic crust. However, Mendoza (2000) suggests that the komatiitic basalts found at the base of the Carichapo Group could indicate an oceanic plateau setting associated with a mantle plume. The following discussion resolves this issue.

To characterize the geodynamic setting of our rock suite, we are assuming that Precambrian processes are not too dissimilar to those operating in modern settings (e.g., Polat and Kerrich, 2000). For example, modern island arc basalts (IAB) typically have the lowest Nb contents ( $\text{Nb} < 2\text{ppm}$ ; Hollings and Kerrich, 2004) of all tectonic settings. Condie (1997, 1999) uses the Nb content of oceanic basalts to discriminate between mid-ocean ridge basalts (MORB) ( $\text{Nb} < 3\text{ppm}$ ) and oceanic plateau basalts (OPB) ( $\text{Nb} > 5\text{ppm}$ ) and proposes that an La/Nb ratio of 1.4 defines the boundary between IAB and MORB. Another feature that is systematically observed in modern island arcs is a negative Nb anomaly in primitive mantle normalized diagrams (Pearce and Peate, 1995), as is exemplified by the South Sandwich arc-basin system (Leat et al., 2004). This is also the case for many tholeiitic basalt suites in Precambrian greenstone belts that have been shown related to island arc settings (Polat and Kerrich, 2002; Hollings and Kerrich, 2004; Manikyamba et al., 2004).

Our data for the ECB show Nb contents in the range of 3.4 to 5.4 ppm (Table II.1). La/Nb ratios for all samples are less than 1.4 (0.7-1.2, Table II.1). Primitive mantle-normalized multi-element diagrams display fairly flat data patterns and no negative Nb anomalies for the ECB, with values about 10 times above those of primitive mantle

(Fig. II.10). These features are consistent with an OPB modern tectonic setting. Similar data have been obtained from many oceanic plateau tholeiitic basalt suites from Archean-Proterozoic greenstone belts (e.g., Tomlinson and Condie, 2001; Best, 2003). According to Tomlinson and Condie (2001), the most important difference between modern and ancient IAB and OPB, is negative Nb anomalies which are only present for IAB, and Condie (1994) has shown that this characteristic is especially useful to distinguish tectonic settings for ancient greenstone belts. Therefore, our data suggest that the ECB were formed in an oceanic plateau tectonic setting. To our knowledge, this is the first time that such a setting has been proposed for a greenstone belt in South America.

Further evidence to ascertain the oceanic plateau tectonic setting for the ECB can also be obtained using Th-Nb-La systematics, as has been done for the oceanic basalts of the Wawa subprovince of Canada (Polat et al. 1999). Figure II.12 shows a Nb/Th<sub>pm</sub> vs. Nb/La<sub>pm</sub> diagram for the ECB, in which the samples lie in the OPB field, in the same region as the komatiites and basalts of the Schreiber-Hemlo and White River-Dayohessarah greenstone belts, which have been interpreted to have been an ocean plateau derived from a heterogeneous multi-component plume (Polat et al., 1999). A final piece of evidence is that all ECB samples display fairly flat REE patterns (La/Sm<sub>CN</sub> = 0.77–1.13 and La/Yb<sub>CN</sub> = 0.87–1.42, Fig. II.9), which is also a distinguishing feature of ancient oceanic plateau sequences (e.g., Kerr and Mahoney, 2007).

Although the ECB is the first known OPB occurrence in South America, several examples of accreted Paleoproterozoic oceanic plateau crust have been described in the Birimian province of the WAC (Abouchami et al., 1990; Boher et al., 1992; Pouclet et al., 1996; Albarède, 1998), with pillowed basalts characterized by flat REE patterns and low positive εNdi (from +1.2 to +4.3).

#### *II.4.2 Mantle source*

To evaluate the mantle source of the ECB, we plotted Zr/Nb vs. Nb/Th and Nb/Y vs. Zr/Y (Fig. II.13 and Fig. II.14). Indeed, Condie (2005) indicated that ratios among the HFSE are most useful in discussing mantle source composition because these elements

have similar incompatibilities in the mantle. The Zr/Nb-Nb/Th diagram (Fig. II.13) confirms that the ECB samples lie in the oceanic plateau setting; the data plot near primitive mantle source (PM), between enriched (EN) and depleted (DEP) end-members, suggesting a plume-head mixing line. The isotopic data can help constrain the source for the ECB. Zhu (2007) has shown that initial  $\epsilon\text{Nd}$  values from 0 to +3 are characteristic of sources from primitive to slightly depleted mantles. Our  $\epsilon\text{Nd}$  data, which range from +0.67 to +2.07 (Table II.2), fit well within this range, therefore confirming a primitive mantle (PM) source for the ECB. Likewise, Gruau et al. (1985) obtained positive  $\epsilon\text{Nd}$  values ( $+2.1 \pm 1.8$ ) for the metavolcanic rocks of French Guiana, and suggested that their mantle sources evolved in reservoirs that were slightly depleted in Light Rare Earth Elements (LREE).

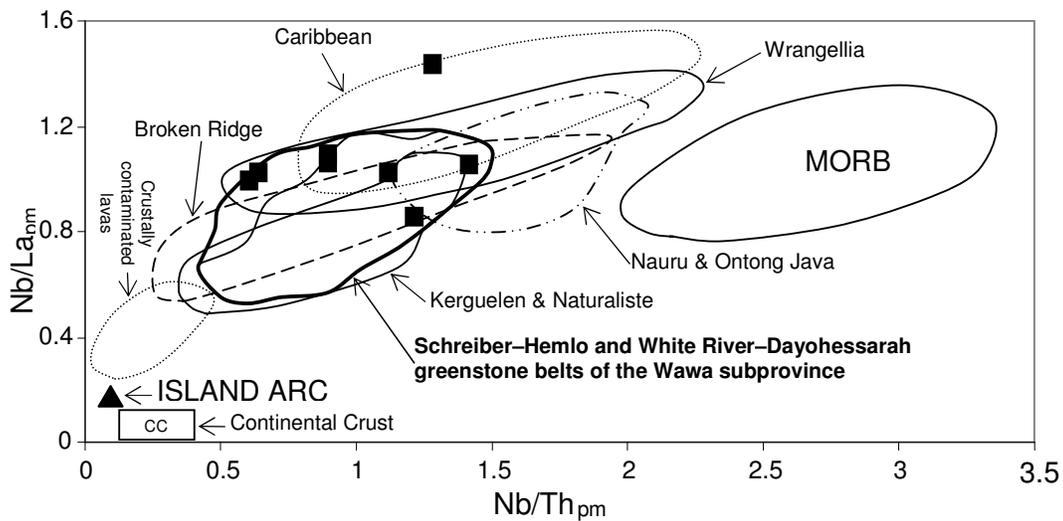


Fig. II.12. Plot of  $\text{Nb}/\text{La}_{pm}$  vs.  $\text{Nb}/\text{Th}_{pm}$  for the ECB ( $pm$  = normalized to primitive mantle). The solid lines highlight the compositional domain of komatiites and basalts from the Schreiber-Hemlo and White River-Dayohessarah greenstone belts, in the Wawa subprovince. Modified after Polat et al. (1999).

Above, we show that the ECB magma derived from a primitive, therefore deep seated, mantle source. It remains to ascertain that our data confirm that the mode of emplacement of the magma is indeed a mantle plume. This can be evaluated using the Nb/Y-Zr/Y plot shown in Figure II.14. The ECB data plot above the  $\Delta\text{Nb}$  line,

indicating a mantle plume source for these rocks (cf. Condie, 2005). Other features shown by Figure II.14 are that ECB data lie in the OPB field, and near the PM source, confirming our conclusions about tectonic setting, and mantle source, respectively.

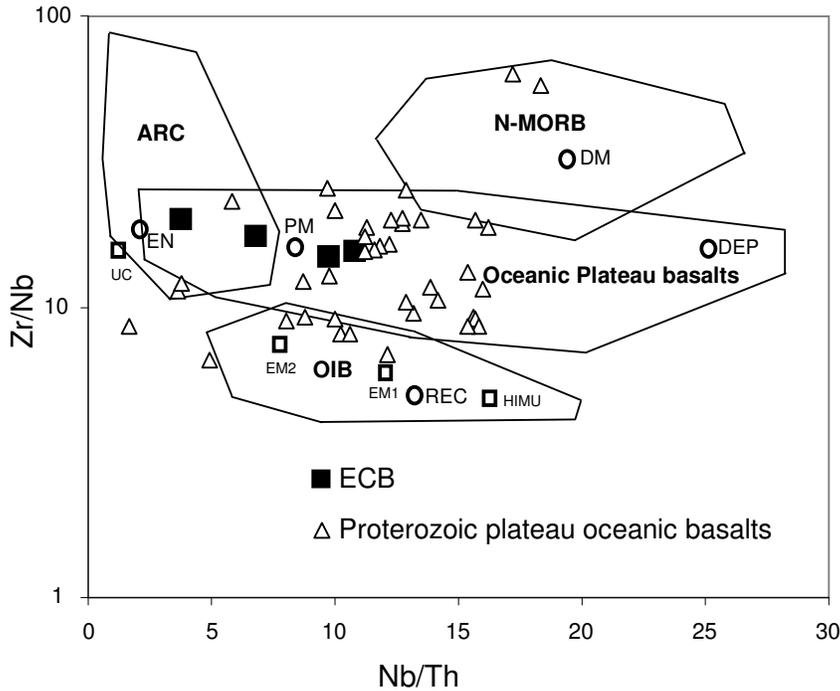


Fig. II.13. Plot of Zr/Nb vs. Nb/Th for the ECB. ARC, arc related basalts; N-MORB, Normal mid ocean ridge basalt; OIB, oceanic island basalt. Hypothetical mantle sources: DM, shallow depleted mantle; EN, enriched component; PM, primitive mantle; REC, recycling component; UC, upper continental crust; DEP, depleted plume component; HIMU, high  $\mu(U/Pb)$  source; EM1 and EM2, enriched mantle sources (modified after Condie, 2003, 2005). Proterozoic plateau oceanic basalts are from Condie (2003).

A similar setting, i.e., an oceanic plateau tectonic setting with a mantle plume source, has been proposed by Abouchami et al. (1990) for 2.1 Ga tholeiitic basalts of the WAC from Mauritania, Senegal, Ivory Coast, Burkina Faso, and Niger. Pirajno (2004) also showed that the Narracoota Formation metabasites were likely part of an ancient oceanic plateau, created by a 2.0 Ga mantle plume. The Narracoota Formation from the bulk of the Bryah Group, which is one of a series of Paleoproterozoic basin in the

eastern Capricorn Orogen, a major tectonic unit between the Archaean Pilbara and Yilgarn Craton of Western Australia (Pirajno, 2004).

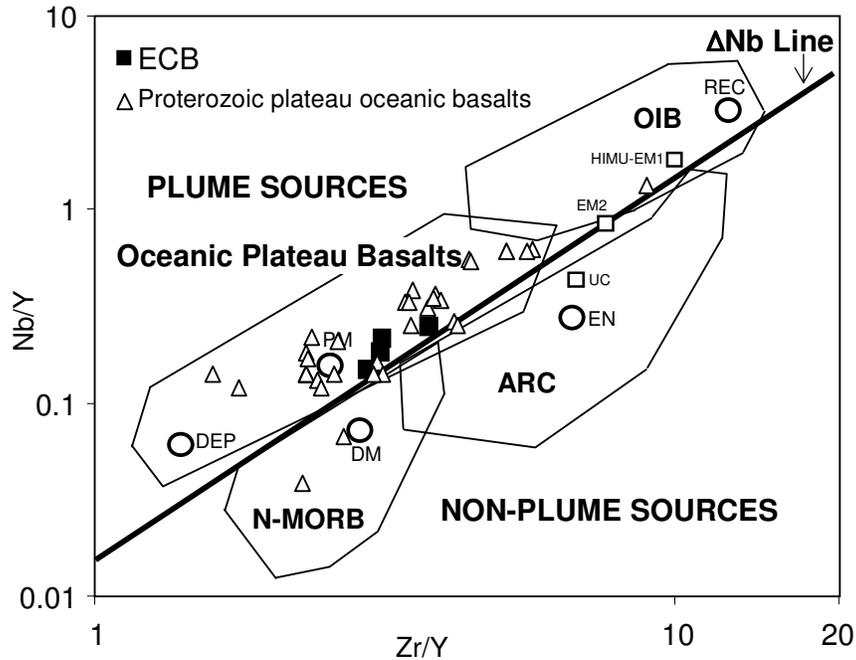


Fig. II.14. Plot of Nb/Y vs. Zr/Y for the ECB. See Fig. II.13 for symbols and other information.

According to Condie (2005), Zr-Y-Nb-Th relationships, such as shown in Figures II.13 and II.14, provide useful geochemical fingerprinting to distinguish between plume head (OPB) and tail sources (OIB). The implication is that plume heads, from which basalts in oceanic plateaus form, are very different in composition from plume tails, which give rise to OIB (Condie, 2005). The fact that our data plot in the OPB field, could suggest a plume-head source for the ECB. Additionally, Sproule et al. (2002) showed that MgO contents of parental magmas change depending on the location of the source within the plume. For example, high-Mg komatiites derive from hot plume tail or the innermost part of a plume head; low-Mg komatiites come from central parts of the plume head; komatiitic basalts originate from the intermediate parts of the plume head; and, finally, tholeiitic basalts derive from the peripheral parts of the plume head. The

composition of the ECB, i.e., Fe-rich tholeiites, is consistent with a plume-head origin, possibly from its peripheral parts.

The two underlying formations, which, together with the ECB, comprise the Carichapo Group, i.e., the Cicapra komatiitic basalts and the Florinda Mg-rich tholeiitic basalts (Fig. II.3), are good candidates for intermediate parts of the plume head. Plotting available major element data for these formations together with the data from ECB on a Jensen's discrimination diagram (Fig. II.8), shows a range from komatiitic to tholeiitic composition. This trend is consistent with a mantle plume origin and overlaps the data for the gold-bearing Narracoota Formation (Fig. II.8), which was also interpreted to have been formed in an ancient oceanic plateau, by a 2.0 Ga mantle plume (Pirajno, 2004).

#### *II.4.3. Crustal Contamination*

To our knowledge, the only study to investigate crustal contamination for the Paleoproterozoic greenstone belts of the Guiana Shield is that of Gruau (1985) who, based on Sm-Nd isotopic data, concluded that the metavolcanic rocks of French Guiana were generated without significant crustal contamination. Paleoproterozoic greenstone belts in the WAC, on the other hand, have received much more attention on this subject; Abouchami et al. (1990), Boher et al. (1992), Sylvester and Attoh (1992), Kouamelan et al. (1997), Doumbia et al. (1998), Gasquet et al. (2003), Feybesse et al. (2006), and Pawlig et al. (2006), based on large-scale isotopic studies, propose that Birimian terranes represent a major juvenile crust-forming process, therefore without involvement of Archean crust.

Crustal contamination in the ECB can be monitored using Ti/Y, Ba/Nb, La/Yb, La/Sm, and Ba/Zr ratios (e.g. Srivastava et al., 2004), because of the abundance of LILE and LREE in crustal material (Rollinson, 1993). Some of these element ratios for the ECB are plotted in Fig. II.15, where they lie between average enriched MORB and OIB, far from average lower crust. Further evidence is provided by REE systematics, as shown by Kerrich et al. (1999) who measure  $La/Sm_{NC}$  ratios  $> 1.5$  for crust contaminated Archean basalts of the Superior province. Values for this ratio measured

for the ECB are  $< 1.5$  (0.77 to 1.13; Table II.1), confirming an intra-oceanic setting without contamination by continental crust.

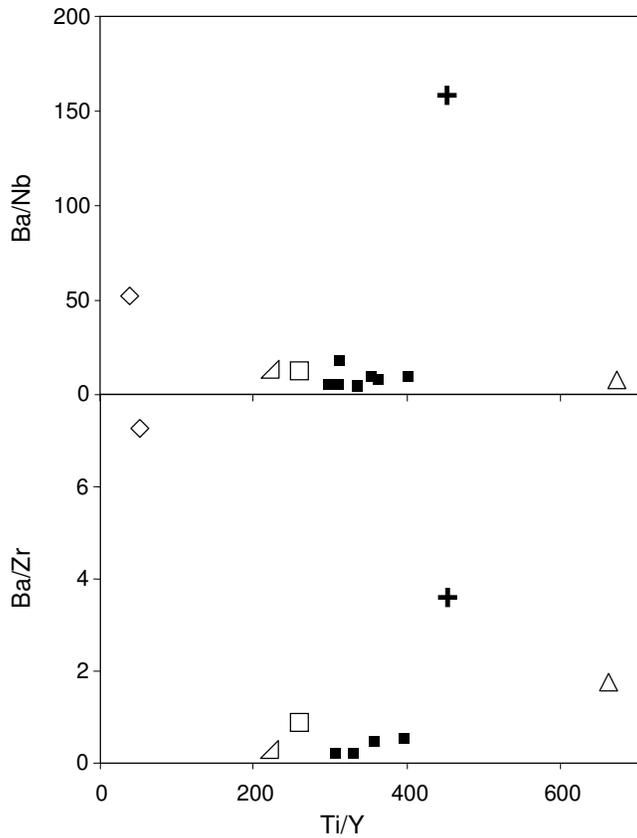


Fig. II.15. Variation diagrams of Ba/Nb and Ba/Zr vs. Ti/Y for the ECB. Symbols used are: average Southern Bastar Craton (SBC) granitoids (diamond), average lower crust (plus sign), N-MORB (half-square), E-MORB (square), OIB (triangle). Modified after Srivastava et al. (2004).

Our isotopic data can also be used to evaluate crustal contamination. As shown by Kerr and Mahoney (2007), contaminated basalts have initial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0.705$ , and negative initial  $\epsilon\text{Nd}$ . These values for the ECB are around 0.701 and +0.67 to +2.07, respectively (Table II.2), ruling out the possibility of significant contamination by ancient continental crust, and confirming that these rocks are isotopically juvenile. Plotting these data on an  $\epsilon\text{Nd}_i$  vs initial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  diagram (Fig. II.16) shows that the ECB lie within the *Birimian basalt and granitoid field* outlined by Abouchami et al. (1990), Boher et al. (1992), Doumbia et al. (1998), Gasquet et al. (2003) and Pawlig et al. (2006).

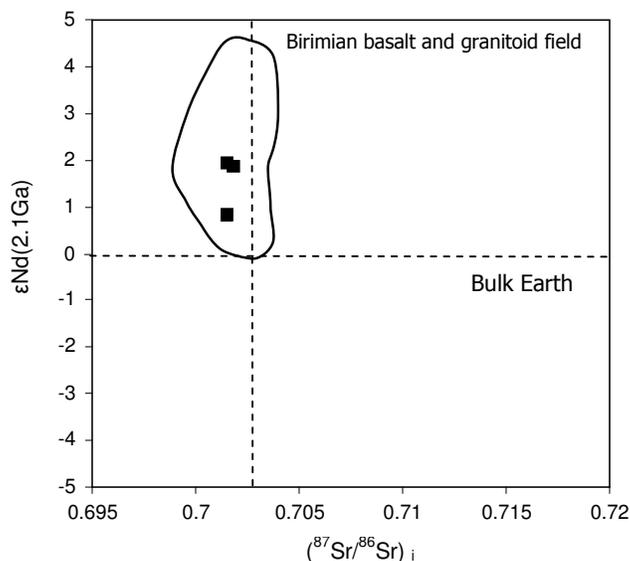


Fig. II.16. Plot of initial  $\epsilon\text{Nd}$  vs. initial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios for the ECB. The field labelled *Birimian basalt and granitoid field* represents the compositions of Birimian basaltic and felsic lithologies from the WAC (modified after Pawlig et al., 2006).

#### II.4.4. Implications for gold sources

The period from 2.1 to 1.8 Ga is the major Paleoproterozoic crust-forming event (e.g. Abouchami et al., 1990; Boher et al., 1992; Condie, 2000). This age span is coeval with the most prolific episode of orogenic gold mineralization in the Paleoproterozoic, hence, this relationship is recognized as a key factor for global gold metallogeny (Goldfarb et al., 2001; Groves et al., 2005). It is important to note that most giant gold deposits and major gold provinces formed essentially during periods in the Earth's history when mantle plume activity (and/or plate movements) produced major lithospheric growth at active continental margins (Groves et al., 2005). Oppliger et al. (1997) were the first to propose a genetic relationship between mantle plume activity and a major mineralization event, in their study of the Great Basin of Nevada, one of the world's largest gold-producing regions. Bierlein and Pisarevsky (2008) give a two-fold explanation: 1) plumes originate from the core-mantle boundary, therefore can transport gold- (and other siderophile elements) enriched material to the upper crust (cf. also Hawkesworth and Scherstén, 2007), and 2) during accretion of the oceanic plateau to the continent, hot mantle is brought into contact with crustal material, triggering crustal

devolatilisation and melting, which are the major drivers in the initiation of giant orogenic gold systems (cf. also Bierlein et al., 2006). Of course gold-mineralization can occur long after the plume event and far from the site of initial plume-crust interaction.

In previous sections, we have shown that the ECB originated from a mantle plume in an oceanic plateau setting. From the above discussion it follows that these rocks are potentially fertile for gold, which is consistent with, and could explain, the presence of mineralization at the El Callao mining district. This particular feature makes the ECB even more remarkable, and will aid in the formulation of exploration models for other gold prospects in the whole of the Guasapati-El Callao Greenstone Belt.

## **II.5. Conclusions**

The El Callao Formation of the Guasipati-El Callao greenstone belt is mainly composed by Fe-rich tholeiitic basalts, which are characterized by flat HFSE and REE patterns. Geochemical data, including notably the chemical behaviour of Nb and low positive  $\epsilon\text{Ndi}$  (from +0.67 to +2.7), indicate that the ECB basalts formed in a plateau oceanic setting. Furthermore, these data imply that the primary magma was generated through relatively high-degrees of partial melting of a mantle plume source, possibly from the peripheral part of the plume-head.

Following the classification of Condie (2005), a primitive mantle can be assigned to the ECB. The positive  $\epsilon\text{Nd}$  values (+0.67 to +2.07) and low initial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios (0.701425 to 0.701856) are consistent with this primitive source and rule out the possibility of significant crustal contamination. These values also indicate a juvenile crust-forming process for the ECB petrogenesis. The ECB are compositional similar to coeval greenstone belt basalts in the Guiana Shield (French Guiana) and Birimian domains of the WAC (Mauritania, Senegal, Ivory Coast, Burkina Faso, and Niger; e.g. Abouchami et al., 1990).

In summary, we have shown, for the first time in the Guayana Craton of Venezuela, the presence of Fe-rich tholeiitic basalts. These rocks are the first example, in the Guiana Shield and in the whole South American Precambrian terranes, of basalt generated from a primitive mantle source in an oceanic plateau setting. They are associated with the peripheral part of a mantle plume head, and were emplaced without

any crustal contamination. Because of their setting and deep mantle origin, these basalts are fertile with respect to gold, and thus confer great prospecting potential on the whole greenstone belt.

## **II.6. Appendix: Analytical Techniques**

For each of the twenty samples a representative aliquot of each bulk sample was pulverized to very fine powder in an iron-tungsten steel mill at the Central University of Venezuela. All samples were analyzed for major and rare earth elements (REE), whereas eight samples were selected for other trace-element analyses. Bulk analyses were performed by Chemex Laboratories, Canada (see their website for details on the methods and the analytical precision and detection limits: [www.alschemex.com](http://www.alschemex.com)). Major elements were analyzed by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) using a lithium tetraborate fusion technique for digestion. REE, high field strength elements (HFSE: Th, Nb, Y, Zr, Hf) and Co, Cu, Zn, Cr, Ni, V, Mn, Pb, Ba and Sr were analyzed by ICP/MS. Chondrite normalized ratios are calculated from the values of McDonough and Sun (1995) and primitive mantle normalized ratios are calculated from the values of Hofmann (1988).

Four samples were additionally selected for Sr, Sm and Nd isotopic determinations, which were performed at the LMTG Laboratory, University of Toulouse, using the procedure that follows. About 100 mg of the sample were dissolved with an HCl-HF-HNO<sub>3</sub> mixture in high-pressure Teflon vials. For purification, the sample solutions were processed by standard cation-exchange techniques. Isotopic ratios were obtained by thermal ionization mass spectrometry using a Finnigan MAT260. Less than 350 ng of the purified Sr-, Sm- and Nd- fractions were loaded with 1N HCl + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Sr) and 2N HCl (Nd) on preconditioned Re-filaments that were arranged in double-filament configuration for the measurements. The <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratios were normalized to an <sup>88</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr of 8.375209 and the <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd ratios to a <sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd of 0.7219. Repeated measurements yielded <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr values of 0.710250±10 (2σ) for the NBS987 strontium standard over the period of this study. Repeated analysis of the La Jolla neodymium standard yielded a value of <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd = 0.511850±08 (2σ). The total procedure blanks

for Sr and Nd are consistently less than 10 ng and are therefore negligible compared to the amounts extracted from the samples.

### **Acknowledgments**

This paper forms part of the PhD of G.V., funded by the *Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico* of the Central University of Venezuela, (Project N° 03-7739-2009/1). The authors wish to thank the mining companies Hecla Venezolana C.A. and Minerven for granting access to their technical data and permitting field work and sampling of their properties in the El Callao gold district. We are grateful to J. Prunier and P. Brunet for their help with isotopic determinations, M. Benoit for creative discussions and his insights on isotopic interpretations, and C. Cavaré for assisting with drafting. Constructive comments from two anonymous reviewers greatly improved the manuscript.

### Chapitre 3: Caractéristiques structurales et nature des fluides du système de veines aurifères de la Mine Colombia

La mine Colombia (Fig. III.2)<sup>1</sup> est la mine la plus importante du district aurifère d'El Callao mais aussi du Venezuela; ses réserves en or sont estimées à 740 tonnes, avec une teneur moyenne de 9 g/t or (Guilloux, 1997; Mendoza, 2000). Cette mine est exploitée par la Compagnie Minière Nationale du Venezuela (CVG-MINERVEN); la production annuelle est de 4 tonnes d'or. L'exploitation est souterraine et se fait actuellement sur sept niveaux; le niveau 1 se trouve à 133 mètres de profondeur, le niveau 7, le plus profond, se situe à 433 mètres; chaque niveau est espacé de 50 mètres.

Au niveau de la mine, la configuration actuelle de l'exploitation montre trois systèmes de veines principales de direction nord-est (Fig. III.3a), qui sont: i) le système América (N15°-20°E); ii) le système Colombia (N45°-65°E); et iii) le système Hansa (N55°-85°E). Ces systèmes de veines sont recoupées par deux failles de direction nord-sud: i) la Faille Santa María (N140°-170°) et ii) la Faille Sur (N160°-175°). Enfin, on note aussi la présence d'un dyke de roche mafique (Dyke Laguna), de direction nord-sud et de pendage subvertical qui recoupe tous les systèmes de veines (Fig. III.3b).

Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier en détail le système de veines Colombia car ce système est le mieux représenté dans la mine et c'est lui qui présente les plus fortes teneurs en or, notamment aux intersections de la veine avec la faille Santa Maria. Cette zone d'intersection, connue sous le nom d'El Bolson, a été découverte au niveau d'exploitation 5 et pourrait s'étendre jusqu'au niveau 10 (reconnaissance par sondage carotté); elle présente des teneurs moyennes pouvant atteindre les 60g/t d'or. Le but de ce chapitre est de présenter les caractéristiques structurales du système de veines et les caractéristiques des fluides impliqués dans leur formation. Pour cela, nous avons réalisé une étude microstructurale et inclusions fluides détaillées. Ces résultats font l'objet d'une publication intitulée : «*Linking shear-zone induced pressure fluctuations to pyrite*

---

<sup>1</sup> L'appel des figures et tableaux dans ce chapitre sera réalisé comme suit :  
Les figures et tableaux notés III.x correspondent à ceux présentés dans la publication ;  
Les figures et tableaux notés 3-x correspondent à ceux insérés dans ce chapitre.

*textures and Au mineralization: Example from the El Callao mining district (Venezuela)», qui est en préparation et sera présentée à la suite de ce chapitre.*

### 3.1. Description du système de veines Colombia

Lorsqu'on regarde le système de veines à l'échelle de l'affleurement, on constate que celui-ci correspond en fait à un réseau interconnecté de veines (Fig. 3-1), délimitant une caisse filonienne (Fig. 3-2), qui peut être définie par un mur et un toit, avec une épaisseur moyenne de 20m. Dans la caisse filonienne, les veines englobent de nombreux fragments de roche encaissante (toujours des fragments de metabasalte), de taille centimétrique à métrique (Figs. 3-1, 3-2). Ces fragments sont fortement pyritisés (Fig. 3-3), avec des cristaux de pyrite dont la taille peut atteindre les 2-3 cm; la pyrite se trouve principalement dans la matrice des fragments de metabasalte et plus rarement dans le réseau des veines ou veinules qui englobent et recourent ces fragments (e.g., Fig. 3-3A, B).

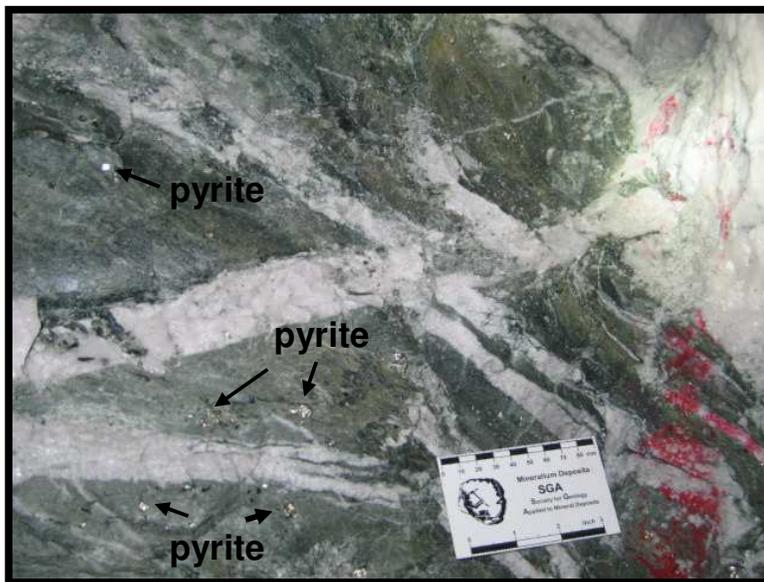


Fig. 3-1. Photographie de la mine montrant le réseau interconnecté de veines englobent de fragments de metabasalte fortement pyritisés.

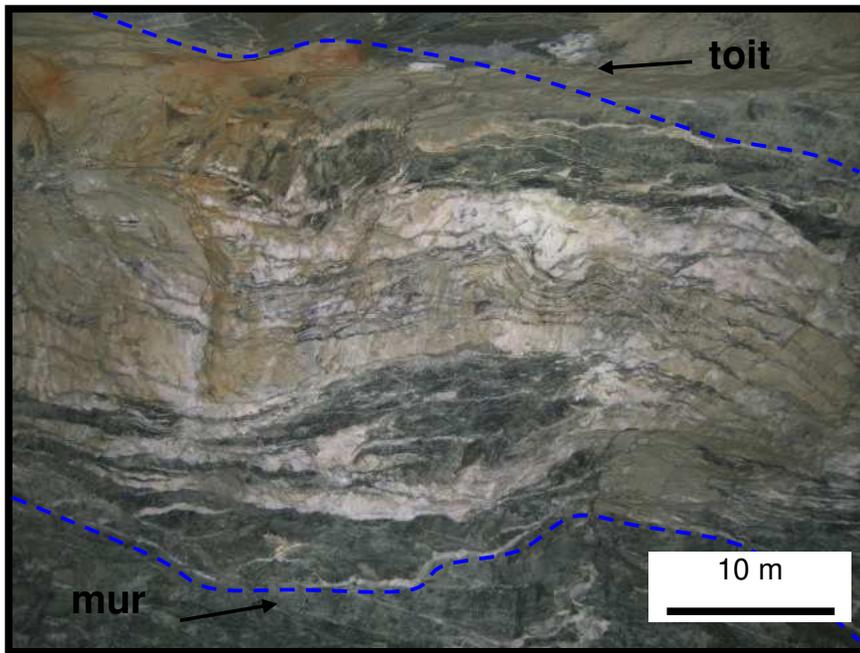


Fig. 3-2. Photographie de la mine montrant la caisse filonienne qui delimitée le système de veines Colombia.

### 3.1.1. Etude pétrographique du système de veines

Les principaux minéraux rencontrés dans les fragments de metabasalte sont l'ankérite, l'albite, le quartz et les sulfures, et accessoirement le rutile, la chlorite et la muscovite (Fig. III.6). Le sulfure très largement dominant est la pyrite; les autres sulfures sont représentés par la chalcopryrite, la sphalérite et le glaucodot. Ces fragments de metabasalte sont très souvent recoupés par des veinules d'ankérite et d'albite, qui sont génétiquement associées au réseau interconnecté de veines qui englobent les fragments du metabasalte (e.g., Fig. 3-3A, B). Dans ces fragments, la pyrite se trouve en plus grande proportion aux épontes des veines et veinules qui les recoupent (e.g., Fig. 3-3C). La nature des minéraux constituant la paragenèse des fragments englobés dans les veines correspond de toute évidence à une paragenèse hydrothermale qui se surimposerait à la paragenèse métamorphique de faciès schistes verts qui est celle des basaltes de la formation d'El Callao (Cf. chapitre 2). On utilisera alors dans ce chapitre le terme de «metabasalte altéré» pour qualifier ces fragments minéralisés.

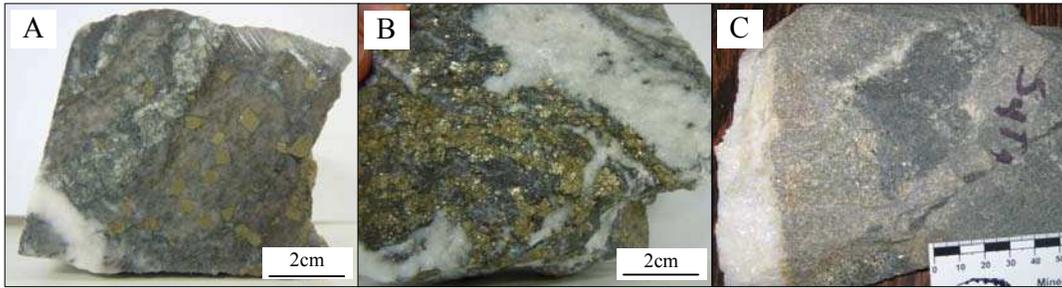


Fig. 3-3. A. Photographies d'échantillons de fragments de metabasalte fortement pyritisés. B. Localisation des cristaux de pyrite dans les fragments de basalte; notez leur absence dans les veinules. C. Enrichissement en cristaux de pyrite aux épontes de la veinule.

### 3.1.2. Séquence paragénétique dans les metabasaltes altérés et les veines

L'étude pétrographique a permis d'identifier, au minimum, trois générations d'ankérite et de quartz et deux générations d'albite dans les fragments de metabasalte altéré et dans le réseau de veines (Figs. III.6 et III.7). Les différentes générations ont été définies en prenant en considération les relations texturales, notamment les intersections entre les cristaux. La première génération des trois minéraux (i.e., ankérite, quartz et albite) formerait la paragénèse d'altération des fragments, c'est-à-dire la matrice (Fig. III.6a, b). Ces cristaux sont xénomorphes et montrent une forte déformation intracristalline révélée par la présence d'extinction ondulatoire, de lamelles de déformation et de sous grains intégrés dans le cristal; ils sont généralement très riches en inclusions fluides. Ces caractéristiques peuvent être aussi reconnues dans certains cristaux de quartz, d'ankérite et d'albite du réseau de veines, et correspondraient également à la première génération (Figs. III.6f et III.7a). La seconde génération se rencontre pareillement dans les fragments et les veines. Dans les fragments de metabasalte, on la trouve en remplissage des ombres de pression autour des cristaux de pyrite (Fig. III.6c, d). La taille, l'orientation et la distribution de ces cristaux dans les ombres de pression indiquent que leur croissance s'est faite en direction du cristal de pyrite (Fig. III.6c). Dans la veine, elle se marque par l'apparition de joints de grains lobés et ondulés, qui sont indicatifs d'une recristallisation par migration à partir des joints de grains correspondant à la première génération (Fig. III.6f). La troisième génération est formée par l'ankérite et le quartz, correspondant aux veinules qui

recoupent les fragments de metabasalte (Fig. III.6e), mais aussi au remplissage des ombres de pression autour des cristaux de pyrite, en superposition aux cristaux de la deuxième génération (Fig. III.6c). Ils sont généralement dépourvus de déformation interne et pauvres en inclusions fluides (Fig. III.7c). Cette dernière génération de minéraux est généralement associée à la muscovite en lieu de l'albite, aussi bien dans les fragments que dans le réseau de veines (Figs. III.6 et III.7).

La chlorite et la muscovite appartiendraient également à deux générations; la première serait précoce et liée au facies schistes verts, car ces minéraux forment des plages reliques aux limites des zones riches en cristaux d'ankérite, d'albite et/ou de quartz (Fig. III.6b); elles peuvent aussi se retrouver en inclusion dans la pyrite (Fig. III.6c); la seconde se développerait plus tardivement car ces mêmes minéraux se rencontrent alors dans les ombres de pression de la pyrite (Fig. III.6c). En ce qui concerne la muscovite, elle est toujours présente en remplissage de fractures tardives (Fig. III.6e) qui recoupent les fragments de metabasalte et même le réseau de veines; dans les ombres de pression, cette muscovite est toujours «collée» à la pyrite, indiquant sa formation tardive (Fig. III.6c).

Enfin, concernant l'or, celui-ci est toujours étroitement lié à la pyrite, soit sous forme d'inclusion, soit en remplissage de fractures. De façon exceptionnelle, nous l'avons observé sous forme de grains libres en inclusion dans le quartz des veines.

### *3.1.3. Distribution et chronologie relative des divers types d'inclusions fluides*

Nous avons tout d'abord réalisé une cartographie détaillée des inclusions fluides présentes dans les diverses générations de quartz et d'ankérite (Figs. III.9 et III.10). La plupart des cristaux de quartz-ankérite correspondant aux premières et deuxièmes générations contiennent un grand nombre d'inclusions fluides ayant une taille comprise entre 5 et 30  $\mu\text{m}$ , alors que les cristaux automorphes correspondant à la dernière génération, celle associée aux fractures tardives, sont relativement pauvres en inclusions fluides.

*3.1.3.1. Etude pétrographique:* Sur la base de cette cartographie, nous avons pu distinguer quatre familles d'inclusions fluides:

Famille I: ce sont des inclusions triphasées, de taille moyenne supérieure à 10  $\mu\text{m}$ , de rapport vapeur/liquide élevé ( $V/L > 0,5$ ), souvent décrépitées; elles sont très abondantes et se rencontrent au milieu des grains de quartz et d'ankérite. Nous les considérons comme primaires (Fig. III.9a-c).

Famille II: cette famille possède deux types d'inclusions fluides : des inclusions fluides biphasées et des inclusions fluides triphasées. Elles sont de taille moyenne (5 à 12  $\mu\text{m}$ ), de formes arrondies ou allongées, et sont dispersées autour des inclusions primaires à l'intérieur des grains de quartz. Les inclusions fluides triphasées montrent de grandes variations du rapport V/L de 0,3 à 0,9, alors que les inclusions fluides biphasées ont un rapport V/L constant de 0,1. Nous considérons ces inclusions comme pseudo-secondaires (Fig. III.9a-c).

Famille III: ces inclusions fluides sont situées aux anciens joints de grains. Elles regroupent à la fois des inclusions fluides de type biphasé et de type triphasé. Les rapports V/L sont les mêmes que ceux de la famille II, c'est-à-dire 0,3 à 0,9 pour les inclusions triphasées et 0,1 pour les inclusions biphasées. Elles sont de très petites tailles ( $< 4 \mu\text{m}$ ) et parfois décrépitées. Ces inclusions marquent les limites entre les anciens grains de quartz recristallisés, à l'origine du quartz néoformé observé dans la lame (Fig. III.9b, g).

Famille IV: les inclusions de la quatrième famille sont situées dans des plans intragranulaires. On y retrouve des inclusions biphasées et triphasées de petite taille ( $< 6 \mu\text{m}$ ), avec un rapport V/L semblable à celui des inclusions fluides de la famille III. Ces inclusions sont donc secondaires (Fig. III.9g, h).

*3.1.3.2. Etude microthermométrie:* le tableau III.1 présente les résultats de l'étude microthermométrie. La microthermométrie montre pour toutes les inclusions, des températures de début de fusion égale à  $-56,6^\circ\text{C}$ ; cela indiquerait la présence unique de  $\text{CO}_2$  dans la phase vapeur de l'inclusion. La température moyenne de fusion de la glace est pratiquement la même pour toutes les familles d'inclusion, avec comme valeur moyenne  $-2,48^\circ\text{C}$  ( $-2,61^\circ\text{C}$  pour la famille I,  $-2,36^\circ\text{C}$  pour la famille II,  $-2,64^\circ\text{C}$  pour la famille III et  $-2,35^\circ\text{C}$  pour la famille IV). La température moyenne de

fusion des clathrates ( $T_m$  Cl) est la même pour les familles II, III et IV: elle est égale à  $8,7^{\circ}\text{C}$ . Les inclusions fluides primaires de la famille I ont une  $T_m$  Cl légèrement plus faible que celle des autres familles, avec une moyenne de  $7,13^{\circ}\text{C}$ . On observe aussi une légère différence de température d'homogénéisation moyenne de  $\text{CO}_2$  entre la famille I ( $13^{\circ}\text{C}$ ) et les autres familles ( $16^{\circ}\text{C}$ ). Ces différences de température peuvent être dues à la décrépitation partielle des inclusions fluides primaires.

3.1.3.3. *Spectroscopie Raman*: la spectroscopie raman a été réalisée sur chaque famille/génération d'inclusions (primaire, pseudosecondaire, joint de grain, plains secondaires), dans le but de déterminer la nature de la phase gazeuse. Les spectres de ces différentes générations sont présentés dans les figures 3-4 à 3-7. La spectroscopie Raman montre que les inclusions fluides des différentes familles ont la même phase volatile uniquement composée de  $\text{CO}_2$ . En effet, on identifie clairement les deux pics caractéristiques du  $\text{CO}_2$  à  $1282$  et  $1387\text{ cm}^{-1}$ . On peut aussi voir des pics présents avant ceux du  $\text{CO}_2$  qui pourraient faire penser à l'existence d'un ou d'autres gaz. Mais une mesure complémentaire montre qu'il s'agit en fait de pics du quartz (Fig. 3-4).

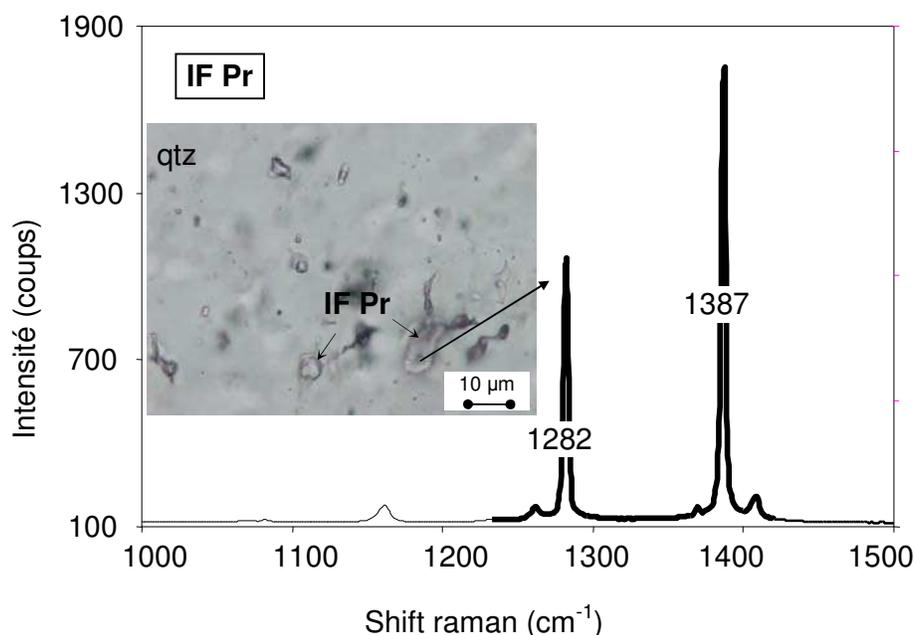


Fig. 3-4. Spectre Raman typique des inclusions fluides primaires, montrant les deux pics caractéristiques du  $\text{CO}_2$  à  $1282$  et  $1387\text{ cm}^{-1}$ . En encart, la microphotographie de l'inclusion primaire analysée. IF Pr = inclusion fluide primaire; qtz = quartz.

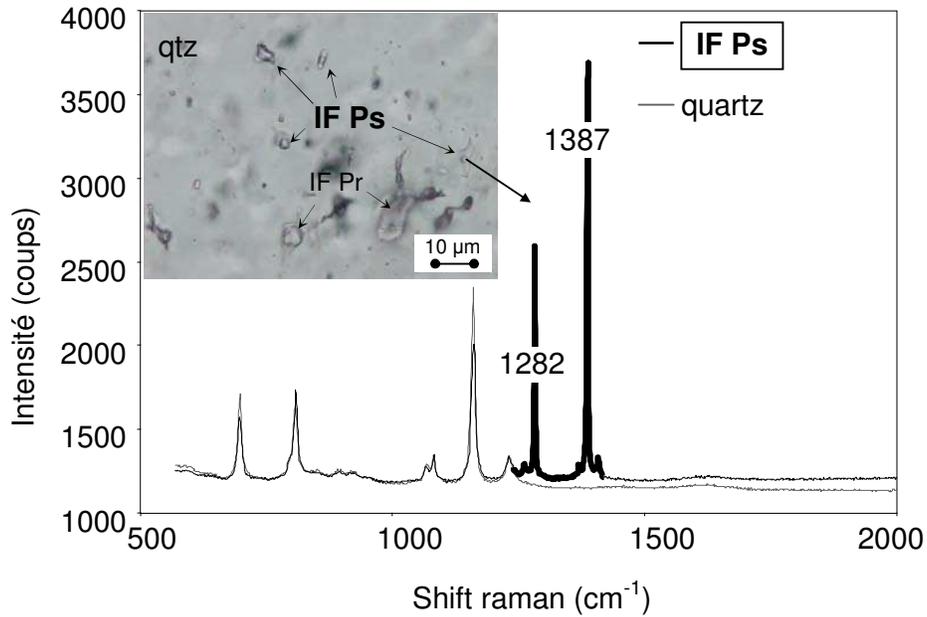


Fig. 3-5. Spectre Raman typique des inclusions fluides pseudosecondaires, montrant les deux pics caractéristiques du CO<sub>2</sub> à 1282 et 1387 cm<sup>-1</sup>. A titre de comparaison nous montrons le spectre correspondant à une analyse effectuée sur le quartz. En encart, la microphotographie de l'inclusion pseudosecondaire analysée. IF Ps = inclusion fluide pseudosecondaire; qtz = quartz.

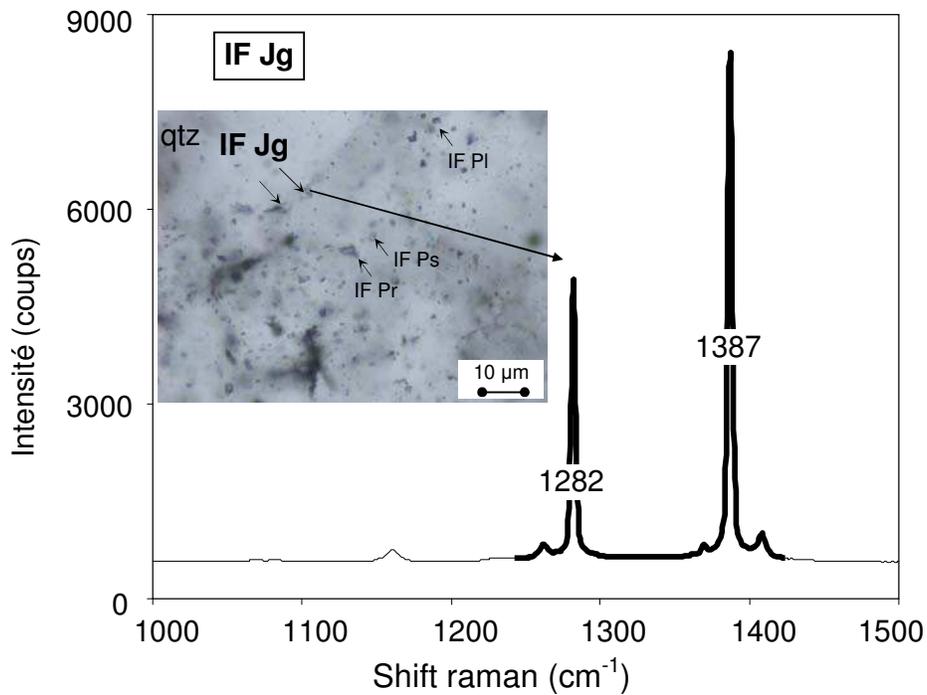


Fig. 3-6. Spectre Raman typique des inclusions fluides des joints de grain, montrant les deux pics caractéristiques du CO<sub>2</sub> à 1282 et 1387 cm<sup>-1</sup>. Insérée il apparait la microphotographie de l'inclusion de joint de grain analysée. IF Jg = inclusion fluide de joint de grain; qtz = quartz.

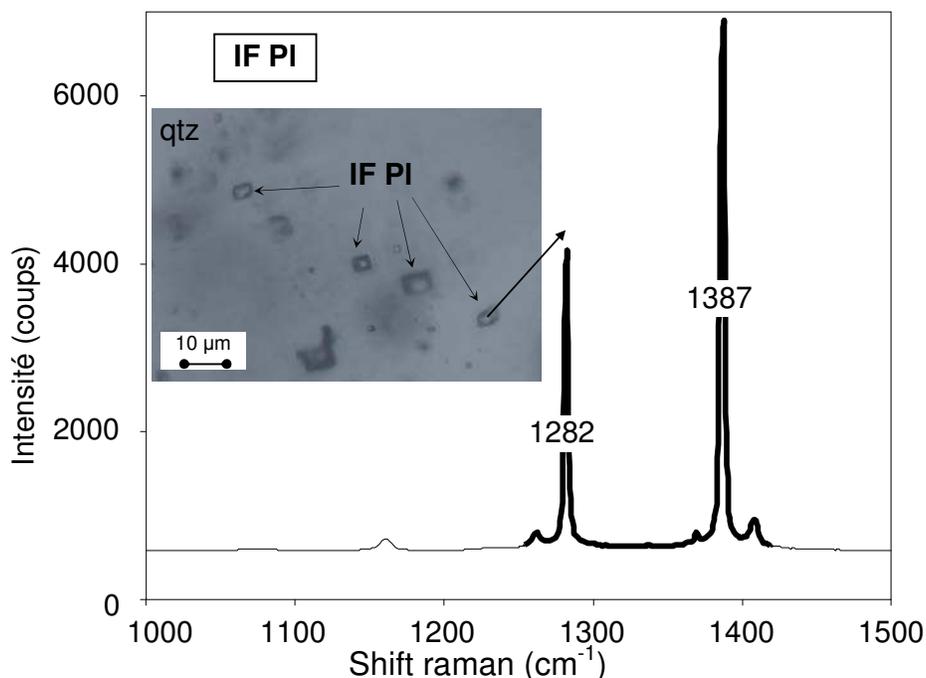


Fig. 3-7. Spectre Raman typique des inclusions fluides des joints de grain, montrant les deux pics caractéristiques du CO<sub>2</sub> à 1282 et 1387 cm<sup>-1</sup>. En encart, la microphotographie de l'inclusion de joint de grain analysée. IF Jg = inclusion fluide de joint de grain; qtz = quartz.

En résumé, sur la base des résultats de l'étude microthermométrique et de la spectroscopie Raman de la phase vapeur, les inclusions fluides ont été divisées en deux types, en accord avec leurs caractéristiques chimiques: 1) inclusions fluides triphasées avec un mélange H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-sels à faible salinité et 2) inclusions fluides biphasées (H<sub>2</sub>O-sels) à faible salinité. Ces deux types peuvent se retrouver toujours ensemble dans les générations correspondant aux familles II, III et IV. La salinité pour les quatre générations est très similaire, avec une salinité moyenne faible de 4,1±0,6 % équivalent poids NaCl. La température d'homogénéisation de l'ensemble des inclusions fluides varie entre 130° et 275°C, mais les inclusions primaires s'homogénéisent autour de 250°C alors que les inclusions pseudosecondaires et secondaires s'homogénéisent entre 130°C et 190°C.

### 3.2. Modèle de formation du système de veines Colombia

Les veines minéralisées se trouvent distribuées le long de la faille cisailante appelée «Colombia shear-zone», développée en régime de déformation transpressif. Le

mécanisme qui peut expliquer les caractéristiques précédemment décrites de ce système de veines est le modèle de «fault-valve» proposé par Sibson et Scott (1998). En effet, les fortes fluctuations de la pression des fluides permettent le fonctionnement de systèmes hydrothermaux cycliques.

Dans ce scénario, chaque fois que la pression des fluides dépasse la pression lithostatique, on déclenche un microséisme qui engendre la fracturation avec ouverture de fentes de tension (Sibson et al., 1988), permettant la circulation des fluides et leur interaction avec les metabasaltes encaissants. Ensuite, quand la pression de fluide diminue, ces fluides précipitent leur charge minérale sous forme de lentilles d'ankérite, de quartz et d'albite (Fig. III.16a). Au prochain microséisme, de nouvelles lentilles cristalliseront (Fig. III.16b) et celles-ci se connecteront à celles précédemment formées, jusqu'à former le réseau des veines interconnectées qui isolent les fragments de metabasalte (Fig. III.16c), eux-mêmes fortement altérés par les fluides. Ce réseau de veines peut être désorienté à chaque réactivation de la déformation lors des nouveaux microséismes (Sibson et al., 1988), ce qui entraîne la rotation des fragments de metabasalte.

C'est ainsi que la «shear-fracture hosted mesh» (Sibson, 1998, 2004) d'El Callao se serait développé, entraînant la formation du «corridor» Colombia ou du système de veines Colombia, comme l'appellent les mineurs.

### **3.3. Modèle de piégeage des inclusions fluides.**

La cristallisation de la première génération de grains de quartz et d'ankérite piège les premiers fluides (inclusions fluides primaires) ; lors d'un microséisme, ces inclusions primaires pourront éclatées entraînant la perte du fluide, qui sera immédiatement piégé dans de nouvelles inclusions, les inclusions fluides pseudosecondaires situées autour des inclusions primaires. En effet, lorsque la pression interne dans l'inclusion dépasse la pression de confinement (charge lithostatique), l'inclusion fluide se dilate et finit par exploser, entraînant la formation d'inclusions néoformées et orientées suivant les plans cristallographiques des grains de quartz, (e.g., travaux expérimentaux de Tarantola et

al., 2010). Ce processus peut se répéter à chaque nouveau microséisme, avec la formation systématique d'inclusions pseudosecondaires, mais aussi d'inclusions fluides dans les joints de grains de quartz et d'ankérite de deuxième génération ou suivant des plans d'inclusions secondaires. Le fait d'avoir un processus répétitif est indicatif de changements successifs de la pression de confinement (Sterner et Bodnar, 1989; Tarantola et al., 2010). Comme le montre le graphique pression-température (Fig. III.14b), construit à partir d'isochores calculées pour toutes les générations d'inclusions fluides, ces changements se produisent dans la transition fragile-ductile, et le chemin de variation pression-température traverse des conditions représentant tantôt la pression lithostatique (avec un gradient géothermique de 40°C/km), tantôt la pression hydrostatique (avec un gradient géothermique de 30°C/km). Nous proposons que lors de la formation du «corridor», dans la transition fragile-ductile, il y aurait eu une succession brutale de changements de pression, entre le domaine de la pression lithostatique et le domaine hydrostatique, plutôt qu'une transition progressive comme proposé par Sibson (2004).

La présence systématique de deux types d'inclusion, à savoir des inclusions riches en phase vapeur (CO<sub>2</sub>) et des inclusions riches en phase liquide (H<sub>2</sub>O-NaCl), dans toutes les microstructures décrites comme contenant des inclusions pseudosecondaires, ou celles situées aux joints de grains et dans des plans secondaires, indiquerait que lors de la formation de ces inclusions il y a eu démixtion du fluide primaire, dû à un processus d'ébullition. Par ailleurs, les valeurs des températures d'homogénéisation, distinguent nettement les inclusions primaires (250±30°C; pour 10 inclusions analysées) des inclusions pseudosecondaires et secondaires (190±50°C; pour 28 inclusions analysées), qu'elles soient riches en phase vapeur (CO<sub>2</sub>) ou riches en phase liquide (H<sub>2</sub>O-NaCl).

## **Publication III**

# **Linking shear-zone induced pressure fluctuations to pyrite textures and Au mineralization: Example from the El Callao mining district (Venezuela)**

Keywords: fluid inclusions, microstructures, Au-mineralization, P-T pathway, unmixing, pyrite textures, fracture vein mesh.

## ***III.1. Introduction***

According to Kerrich and Cassidy (1994), Goldfarb et al. (2001) and Groves et al. (2003), orogenic lode gold deposits are typically formed at a late stage of the deformational-metamorphic-magmatic history of an evolving orogeny (see Kerrich and Cassidy, 1994; Goldfarb et al., 2001 and Groves et al., 2003 for a review). These deposits are believed to have formed syn-kinematically with at least one main penetrative deformation stage of the host rocks. These authors base their conclusions on the widespread observation that the deposits structurally cut across fabrics formed during orogenesis, and that most of the deposits are largely unaffected by early orogenic deformation.

During the last decades, orogenic lode gold deposits have been investigated from different points of view, including structural analysis of the veins systems, petrological and geochemical studies of the alteration and mineralization paragenesis as well as fluid inclusion studies, which have allowed insights on the origin of mineralizing fluids as well as the pressure-temperature (P-T) evolution within the fault zone. Most studies show that, almost systematically, CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluids are involved and that fluid unmixing played an important role (e.g., Robert et al., 1995; Harraz, 2002; Zoheir, 2008; Klein et al., 2006; Barrie and Touret, 1999 and many more). Some of these authors propose that this unmixing could be related to pressure fluctuations within the fault zone, rather than to post-entrapment modifications due to internal deformation processes of the host minerals during subsequent deformation stages.

The aim of this study is to identify such pressure fluctuations through structural evidence as well as from fluid inclusions analyses, in order to test the fault valve

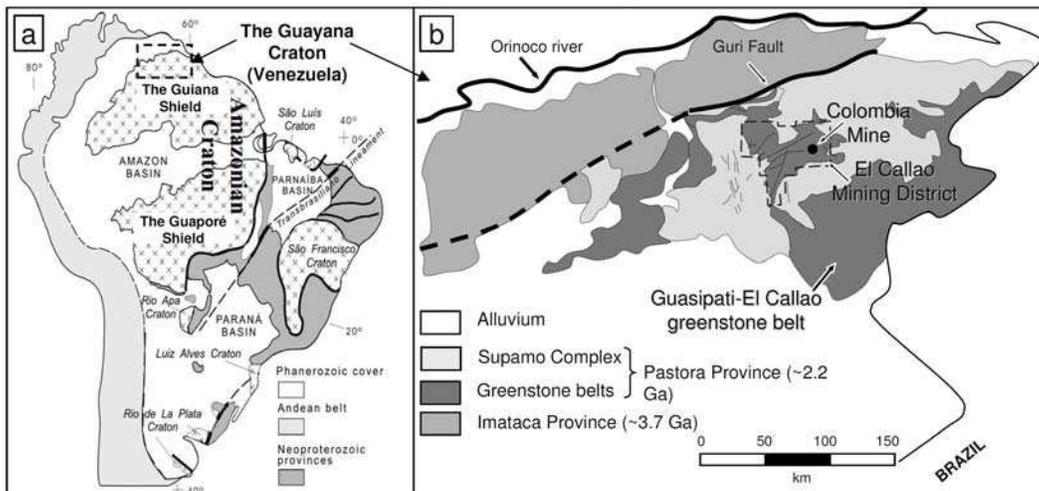
behaviour mechanism proposed by Sibson et al. (1988) and Sibson (1990, 1996), which relates fault fracture mesh development and Au-mineralization. In the El Callao deposit, gold occurs as free-milling inclusions and refractory Au in pyrite (Velásquez et al., *submitted to EG*), a mode of occurrence that has been described from many orogenic gold deposits (e.g., the Ashanti belt of Ghana, Oberthür et al., 1994, Mumin et al., 1994; South-Eastern Egypt, Botros, 2004, Zoheir, 2008). Velásquez et al. (*submitted to EG*) have shown that at El Callao, gold-bearing pyrite was affected by multiple growth episodes related to deformation and that these were tightly associated to gold remobilization. Each precipitation sequence was marked by precipitation of quartz and ankerite in pressure shadows around pyrite and formation of quartz-ankerite veins. In this paper, we document the structural and fluid record of quartz-ankerite veins and link them to pyrite textures. Quartz-ankerite veins are the macroscopic witnesses of mineral precipitation related to fluid circulation and their structural characteristics document the rheological behaviour of their hosts during deformation. We carry out microstructural analyses of these veins and study the distribution of fluid inclusion with respect to microstructures to constrain the relationship between mineral-scale deformation and fluid circulation as well as the relative chronology of fluid trapping. Furthermore, the typology and chemical composition of fluid inclusions document the P-T trapping conditions of the fluids that circulated during deformation and that are coeval to mineralization.

## ***III.2. Geological Background and previous work***

### **III.2.1. Regional Setting**

The Guiana Shield (Fig. III.1a) covers an area of nearly 900,000 km<sup>2</sup> between the Amazon and the Orinoco rivers and underlies the territory of five countries: Venezuela, Guyana, Suriname, French Guiana and Brazil (Voicu et al., 2001). In Venezuela, the northern part of the Guiana Shield, known as the Guayana Craton (Fig. III.1b), is subdivided into four geological provinces (Menéndez, 1968): 1) The Imataca Province (~3.7-3.4 Ga; Montgomery, 1979); 2) the Pastora Province, a Trans-Amazonian Paleoproterozoic (~2.2-2.0 Ga; Gruau et al., 1985) granitoid-greenstone terrane, hosting the Guasipati-El Callao Greenstone Belt (GCGB; Fig. III.1b); 3) the Cuchivero

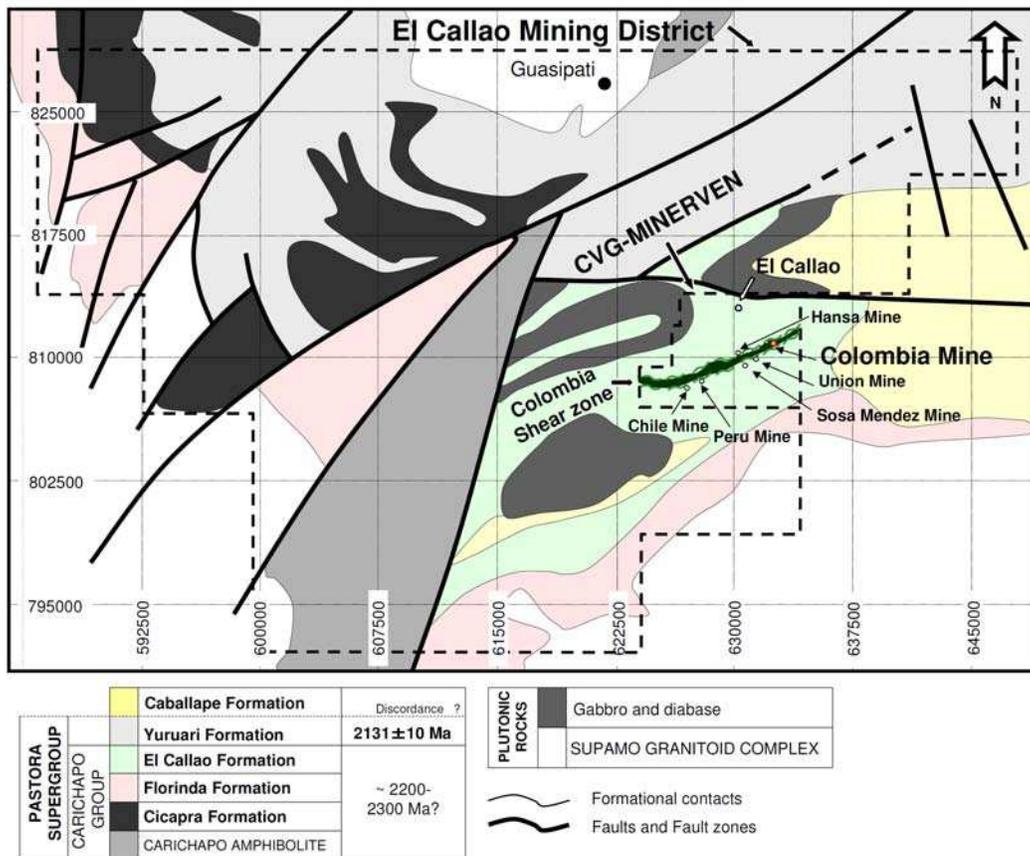
Province (~1.8-1.5 Ga; after Mendoza 2000); and 4) the Roraima Province (~1.7 Ga; after Menéndez, 1994). The GCGB is constituted of volcanic, volcano-sedimentary and formation series. During the Trans-Amazonian Orogenesis (2.3-1.8 Ga; Mendoza, 2000), these rocks were intruded by granitoids (Supamo granitoid complex) and locally by gabbros and diabbases, which occupy together large areas within the greenstone sequences (Menéndez, 1994). The lithostratigraphy of the GCGB comprises, from bottom to top (to a completely revision see Velásquez et al., 2011): 1) the Carichapo Group, including the El Callao Formation; 2) the Yuruari Formation (2131±10 Ma; U-Pb age, on zircon from dacites; Day et al., 1995) and, unconformably overlying, 3) the Caballape Formation.



**Fig. III.1** **a** Simplified geological setting of the geotectonic provinces of South America (modified after Cordani et al., 2009). **b** Regional geology of the Guayana Craton (Venezuela) and location of the El Callao Mining District (modified after Velásquez et al., 2011). Dashed inset outlines the position of Fig. III.2.

The NE–SW trending Guri Fault (Fig. III.1b), one of the most prominent geological features of the Guiana Shield, localized in the Guayana Craton, juxtaposes gneissic rocks of the Imataca Province against Paleoproterozoic volcano–plutonic terranes of the Pastora Province. The Guri Fault is considered as the suture zone between the continental plate (Imataca Province) and the oceanic plate (Pastora Province) at the climax of the Trans-Amazonian Orogenesis (2150-1960 Ma; Mendoza, 2000).

All Paleoproterozoic magmatic and sedimentary rocks hosting gold mineralization in the Guayana Craton have been affected by at least one phase of ductile deformation, trending NW–SE. This deformation event (D1) is represented by slips and regional foliation trending NE-SW (Voicu et al., 2001). Large scale fragile-ductile shear zones (like Colombia Shear Zone, Fig. III.2) in the Paleoproterozoic greenstone belts (Pastora Province) are parallel to the Guri Fault and sub-parallel to the regional foliation. These shear zones have formed during a D2 deformation event. Brittle faults are widespread throughout the Guayana Shield. Most of them define conjugate patterns that are either trending NNW–SSE or NNE–SSW. They were formed during a late deformation event (D3).



**Fig. III.2** Geology and lithostratigraphy of the El Callao Mining District (modified after Velásquez et al., 2011).

Gold was discovered in the Guayana Craton by natives probably in the 1820s-1830s, but it is only in the 1850s that the first gold pellet was found in the El Callao region, where is now localized the El Callao Mining District (Fig. III.2). In 1993, the United States and the Venezuelan geological surveys (USGS–CVG–Tecmin–CA) compiled more than 200 sites for gold (mines, prospects and occurrences) within the area of the Venezuelan Guayana Craton. Native gold in quartz veins was reported at 125 sites, 70 of which are in the El Callao and neighbouring Lo Increíble Mining Districts. The majority of these sites have been classified as belonging to the low-sulfidation gold-quartz vein deposit type. The El Callao mining district contains at least 19 known deposits, all hosted in metabasalts of the El Callao Formation. Exploitation of these veins produced more than 250 tons of gold from 1829 to 1999 and reserves in the district are estimated at 2,000 tons (Mendoza, 2000).

### **III.2.2. Local Geology**

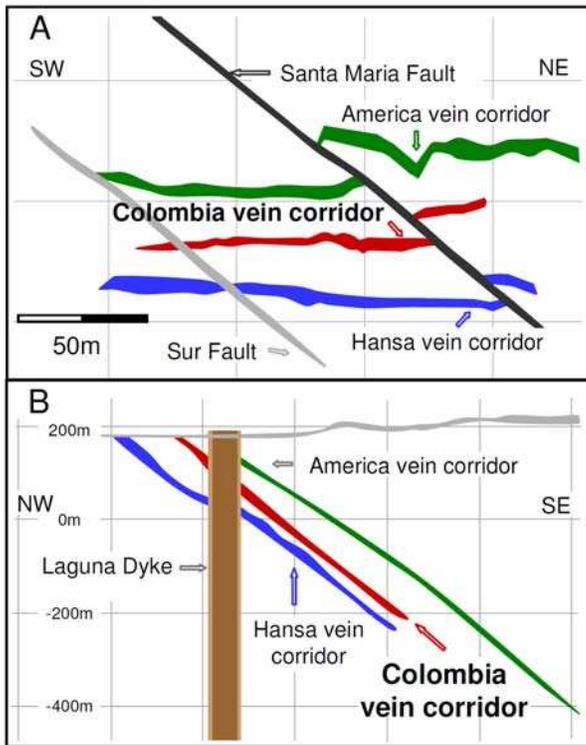
The El Callao Mining District is hosted by the El Callao Formation, within the Guasipati-El Callao Greenstone Belt (GCGB; Figs. III.1b and III.2). The geology of the GCGB, particularly the northern part where the El Callao Formation is located, has been described by Korol (1965), Kalliokoski (1965), Menéndez (1968; 1972; 1994), Mendoza (2000) and Velásquez et al. (2011). The El Callao Formation is constituted by basalts that have undergone submarine hydrothermal alteration, polyphase deformation and greenschist-facies metamorphism as evidenced by mineral assemblages of actinolite, epidote, chlorite, quartz and albite. Accessory minerals include titanite, rutile and pyrite. Locally, amphibolite facies contact metamorphic aureoles surround granitoid intrusions (e.g., Supamo complex). Pillows up to 2 meter in thickness are common and are intercalated with lava flows, some of which exhibit columnar structure. The maximum thickness of the basalt flows has been estimated at 1200 meters (Korol, 1965; Menéndez 1968; 1972; 1994). Petrogenetic characterization of El Callao Formation volcanic rocks (Velásquez et al., 2011) shows that they are Fe-rich tholeiitic basalts generated from a primitive mantle source in an oceanic plateau setting. These authors concluded that the El Callao basalts were associated with the peripheral part of a mantle plume head, and were emplaced without any crustal contamination. Because of their

setting and deep mantle origin, these basalts are fertile with respect to gold, and thus confer great prospecting potential to the whole greenstone belt (Velásquez et al., 2011).

Gold mineralization at the El Callao mining district is considered to have formed in a collisional tectonic setting at the end of the Trans-Amazonian Orogenesis (2.3-1.8 Ga; Mendoza, 2000), in a brittle to ductile deformational environment (Guilloux, 1997; Mendoza, 2000) and it is interpreted to be related to a succession of deformational stages: i) a regional deformation, trending N15°-20°, associated with greenschist-facies metamorphism (D1); ii) N45°-65° shear zones (e.g., Colombia shear zone, Fig. III.2), responsible of the gold-bearing quartz veins formation (D2), and iii) a N140°-180° brittle fracturing (D3) which affected the whole Colombia shear zone.

The Colombia shear zone (Fig. III.2) is the most thoroughly explored in the District (USGS-CVG-Tecmin-CA, 1993). It is 2-10 m wide and forms a mineralized structure extending at least 10 km toward the southwest. The structure strikes N45°-65°E and is dipping 38°SE. Several mines have been opened on this shear zone, including the Colombia, Sosa-Mendez, Union, Peru, Chile, and Mejico mines.

At present, the Colombia mine is the most important one still in production. It is exploited by the Venezuelan mining company (CVG-MINERVEN), has an annual production of 4 tons of gold and reserves are estimated at 740 tons (Guilloux 1997). An historical estimate for total production in 1968 was 429,000 tons grading 11.28 grams of gold per ton (Mendoza, 2000). In the Colombia Mine are intersected three vein corridors (Fig. III.3a), associated to the Colombia shear zone: Colombia, América and Hansa. All these corridors are cut by two N-S striking faults, the Santa María and Sur faults (Fig. III.3a), localized in the north-eastern and south-western part of the mine, respectively. A gabbroic dyke (Dyke Laguna) cross-cuts the three corridors and the faults (Fig. III.3b). The intersection between the Colombia corridor and the Santa María Fault marks the highest gold concentrations found in the mine (up to 60 g/t), in a zone known as El Bolson. Our work will concentrate on the Colombia corridor, in the Colombia mine.

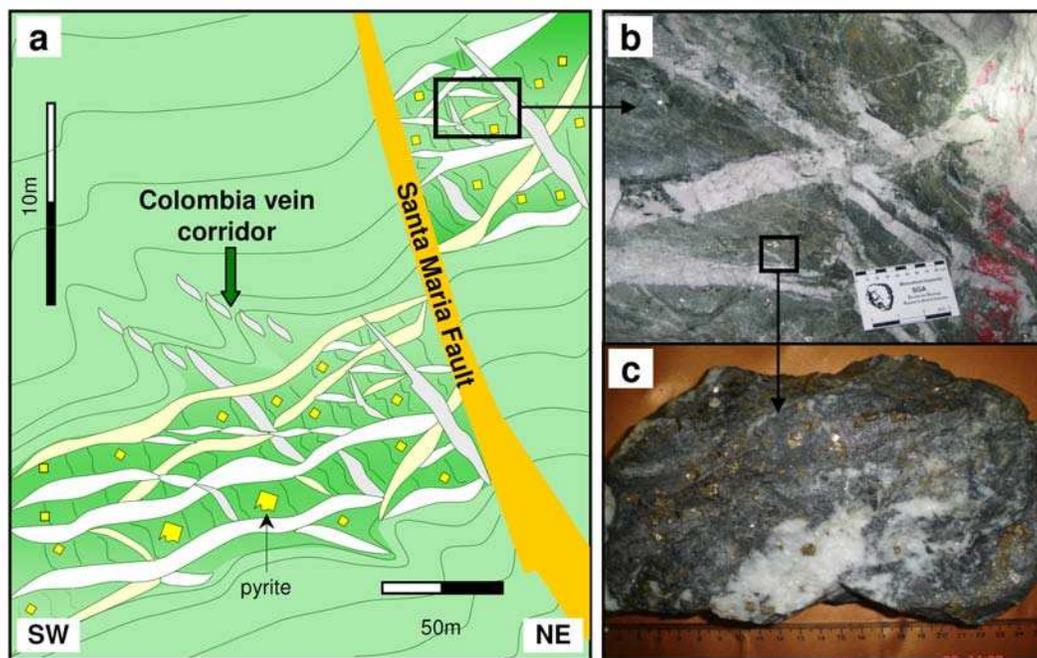


**Fig. III.3** Simplified cross sections of the Colombia mine. **a** SW-NE section showing the intersection of the Colombia, América and Hansa vein corridors with the N-S trending Santa María and Sur faults. **b** NW-SE section showing the Laguna Dyke cross-cutting the vein corridors.

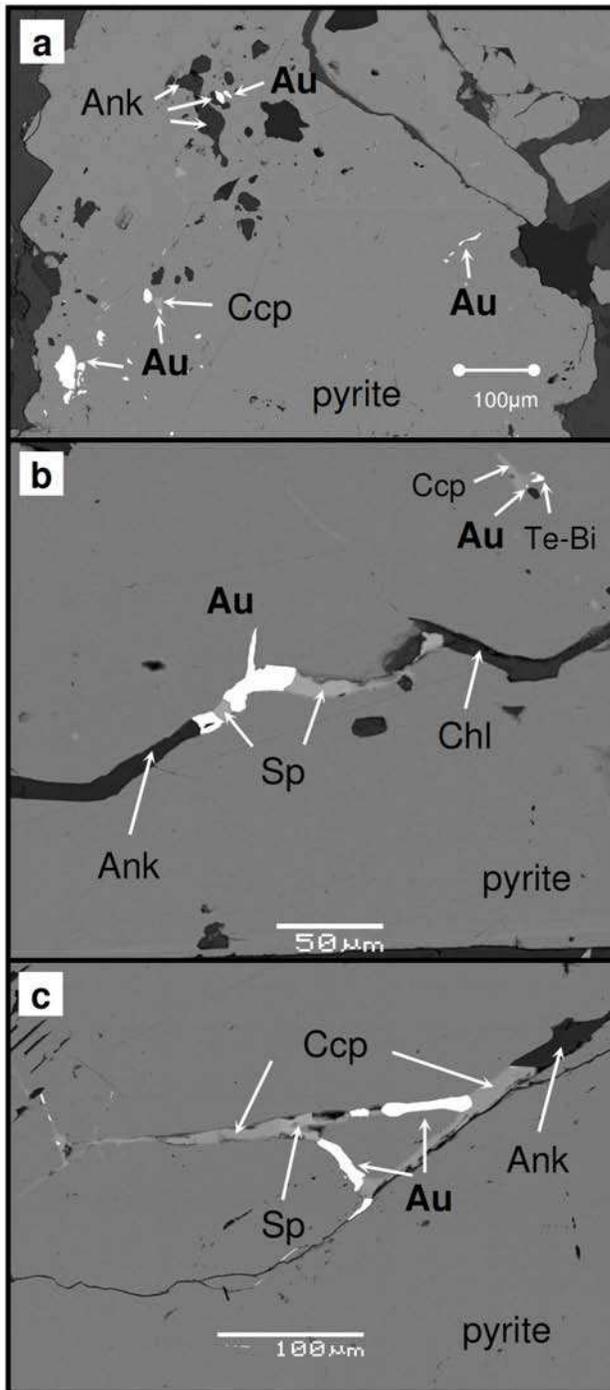
### ***III.3. The Colombia vein corridor***

The Colombia vein corridor consists of a network of interconnected quartz, albite and ankerite veins, which form a large stock contained between a hanging wall and a footwall of a shear zone (Fig. III.4a). This corridor is marked by an alteration halo overprinting early greenschist facies metamorphic assemblages of surrounding host rock (metabasalt). Most prominent alterations consist of sericitisation (muscovite), chloritisation, carbonatisation (ankerite), albitisation, sulfidation (pyrite) and silicification, which are best recorded within the metabasaltic centimeter to meter sized fragments delimited by these veins (Fig. III.4b). These fragments are rich in pyrite (Fig. III.4c) and host most of the gold mineralization. Altered metabasaltic fragments (Fig. III.4c) are cross-cut by ankerite and albite veinlets, genetically related to the

interconnected network of the larger veins. The predominant minerals distinguished in the metabasaltic fragments are ankerite, albite, quartz and sulfides, as well as accessory rutile, chlorite and muscovite (see above). Pyrite is the predominant sulfide, compared to minor chalcopyrite, sphalerite and glaucodot [(Co,Fe)AsS]. Pyrite occurs mainly in the metabasaltic fragment groundmass, and only rarely within the veins themselves. Rutile is present in all altered metabasaltic fragments, and occurs as inclusions in pyrite. Gold is closely related to pyrite, either as inclusions (Fig. III.5a, b), or filling fractures within it (Fig. III.5b, c).



**Fig. III.4** a Schematic illustration of the Colombia vein corridor depicting the vein mesh and its intersection with the Santa María fault. b Photograph showing the interconnected vein network, enclosing several pyrite-rich metabasaltic fragments. c Photograph of a hand sample of a metabasaltic fragment hosting pyrite crystals adjacent to quartz-ankerite-albite vein.



**Fig. III.5** SEM backscattered electron images showing visible gold in pyrite. **a** Inclusions of gold associated to ankerite and chalcopyrite. **b** Gold as inclusion associated to chalcopyrite and tellurobismuthite (upper right) and gold in fracture related to sphalerite, ankerite and chlorite. **c** Gold in fractures associated to chalcopyrite, sphalerite and ankerite. Au = gold, Ccp = chalcopyrite, Ank = ankerite, Te-Bi = tellurobismuthite, Sp = sphalerite, Chl = chlorite.

### ***III.4. Analytical techniques***

Petrographic studies were carry carried out at the Géosciences Environnement Toulouse (GET) laboratory in Toulouse, France, on 70 representative samples from different facies of the vein system Colombia corridor. Thin sections were examined using a polarizing microscope Nikon Eclipse LV100POL in reflected and transmitted light, equipped with 5x, 10x, 20x, 50x and 100x objectives. Other techniques used include: i) fluid inclusion microthermometry and Raman micro-spectrometry, to characterize the mineralizing fluid and the pressure-temperature conditions of the vein mesh formation and ii) secondary ion mass spectrometry on pyrite crystals, to determine their sulfur isotopic signature.

#### **III.4.1. Fluid inclusion (FI) Microthermometry**

Microthermometric parameters of the FI are characterized at temperatures between -170°C and +600°C using a LINKAM MDS 600 heating-freezing stage equipped with a video camera. The microthermometric stage was thermally calibrated using Synflinc CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O synthetic FI standards. The accuracy of measurements is ±0.2°C at low temperature and ±2°C at high temperatures. Homogenisation temperatures were observed at 1 to 5°C/min rates, depending on the inclusion size. Densities and P-V-T-X properties of FI used to determine the isochores were calculated using the program package FLUIDS 1 (Bakker, 2003). Salinities were calculated using the final melting temperature of ice, or halite, when present (Bodnar, 2003).

#### **III.4.2. Raman**

Raman micro-spectrometric analysis on FI (vapor and solid phases) was performed at the G2R laboratory, University of Nancy, France. Information about the application to FI of this analytical technique can be found in recent reviews by Burke (2001) and Burruss (2003). The Raman spectrometer used is a Labram-type (®Dilor) equipped with a Notch (®Kaiser) filter and with only one grating (1800 grooves/mm) which results in high optical throughput. The detector is a CCD cooled at -30°C. The exciting radiation is provided by an Ar<sup>+</sup> laser (Type 2020, ®Spectraphysics). The spectral resolution is 2 cm<sup>-1</sup>.

### **III.4.3. Secondary ion mass spectrometry (SIMS)**

Sulfur isotope analyses on pyrite crystals were performed using a CAMECA IMS-4f ion microprobe at the Géoscience Montpellier (GM) laboratory in Montpellier, France. Sample surface was covered with a layer of carbon about 25 nm thick. Before measuring the carbon-layer was removed with a primary beam of 5 nA applied on an area of 30 x 30  $\mu\text{m}$  for 5 minutes. Then, the samples were sputtered with a  $\text{Cs}^+$  primary beam of about 30Pa at an energy of 10kV. The  $^{32}\text{S}^-$  and  $^{34}\text{S}^-$  isotopes were detected using a static beam of  $\sim 5 \mu\text{m}$  applied in the middle of the previously stripped area. To avoid the interference of  $^{16}\text{O}_2$  on  $^{32}\text{S}$  and  $^{33}\text{S}^1\text{H}$  on  $^{34}\text{S}$  the spectrometer resolution was fixed to 3200 and the negative secondary ions produced were extracted with a potential of 4.5 kVolts. Values of  $\delta^{34}\text{S}$  are reported as ‰ deviation from VCDT (Vienna Canyon Diablo Troilite), using CAR 123 pyrite as internal standard, which has a  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$  of  $+1.41 \pm 0.2\text{‰}$  (Chaussidon, 1988). Each SIMS spot measurement consisted of 10 cycles of  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  ratios acquired from the same physical spot sputtered during 10 min, not including pre-sputter. Two sigma errors for sample  $\delta^{34}\text{S}_{\text{py-SIMS}}$  measurements were calculated from the standard deviation of the 10 cycles and converted to ‰ VCDT.

## **III.5. Results**

### **III.5.1. Microstructures**

Based on petrographic, microstructural and textural observations, five types of ankerite and quartz, three types of albite, and two types of chlorite and muscovite have been recognized in the metabasaltic fragments (Fig. III.6) and in the surrounding vein network (Fig. III.7); these types are defined below. The following two sections will describe each environment in detail, whereas the third section will deal with the characterization of fluid inclusions, in particular their relationship to these microstructural and textural characteristics (Fig. III.9). Together, these features will be used to provide constraints on strain rate, pressure, temperature, and fluid content during deformation and mineralization (Urai et al., 1986; Hirth and Tullis, 1992; Passchier and Trouw, 2006).

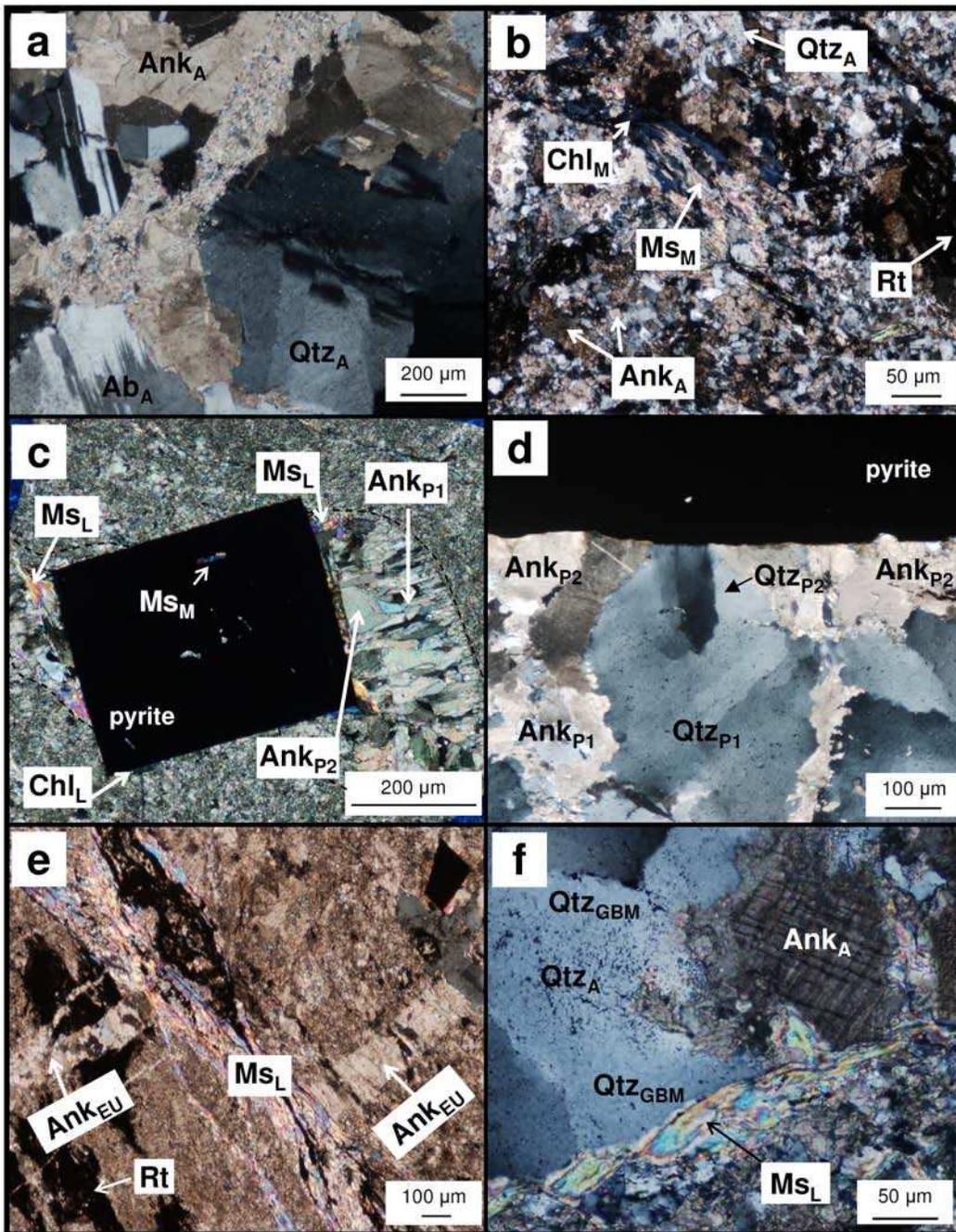
**Ank<sub>EU</sub>, Qtz<sub>EU</sub>:** These consist of micrometer-sized euhedral (<sub>EU</sub>) grains of ankerite (Ank) and quartz (Qtz) devoid of internal deformation patterns and fluid inclusions (e.g., Figs. 6e and 7b, c).

**Ank<sub>A</sub>, Qtz<sub>A</sub>, Ab<sub>A</sub>:** Millimeter-sized, anhedral and highly deformed ankerite, quartz and albite (Ab), exhibiting preferred crystal-growth orientations, deformation bands and undulatory extinction. They are characterized by a high density of dislocations, deformation lamellae, fluid inclusions, subgrain boundaries and appending subgrains (Figs. III.6a, b, f and III.7a). They correspond to grains that crystallized at the earliest stages of alteration of the metabasaltic fragments, and are thus considered as “primary” with respect to the paragenesis of the vein network. They are given a subscript **A**. Another generation of ankerite and quartz was recognized, which displays similar characteristics, but differs from the above in that they show evidence of having precipitated during later deformational stages, notably, in successive pressure shadows (**P**). These are named sequentially according to their order of formation (**Ank<sub>P1, P2,...</sub>, Qtz<sub>P1, P2...</sub>**) (Fig. 6c, d).

**Ank<sub>GBM</sub>, Qtz<sub>GBM</sub>, Ab<sub>GBM</sub>:** These generation of minerals are characterized by lobate and wavy grain boundaries (e.g., Figs. III.6f and III.7a) indicative of grain boundary migration recrystallization (**GBM**) (Bons and Urai, 1992). They show much fewer internal deformation patterns and a lower density of dislocations and fluid inclusions than the “primary” crystals. The core of these grains is commonly occupied by relicts of grains formed contemporaneously to pressure shadows (e.g., Qtz<sub>P</sub>; Fig. III.6f), and that were preserved by the growth of GBM crystals (Jessell et al., 2003).

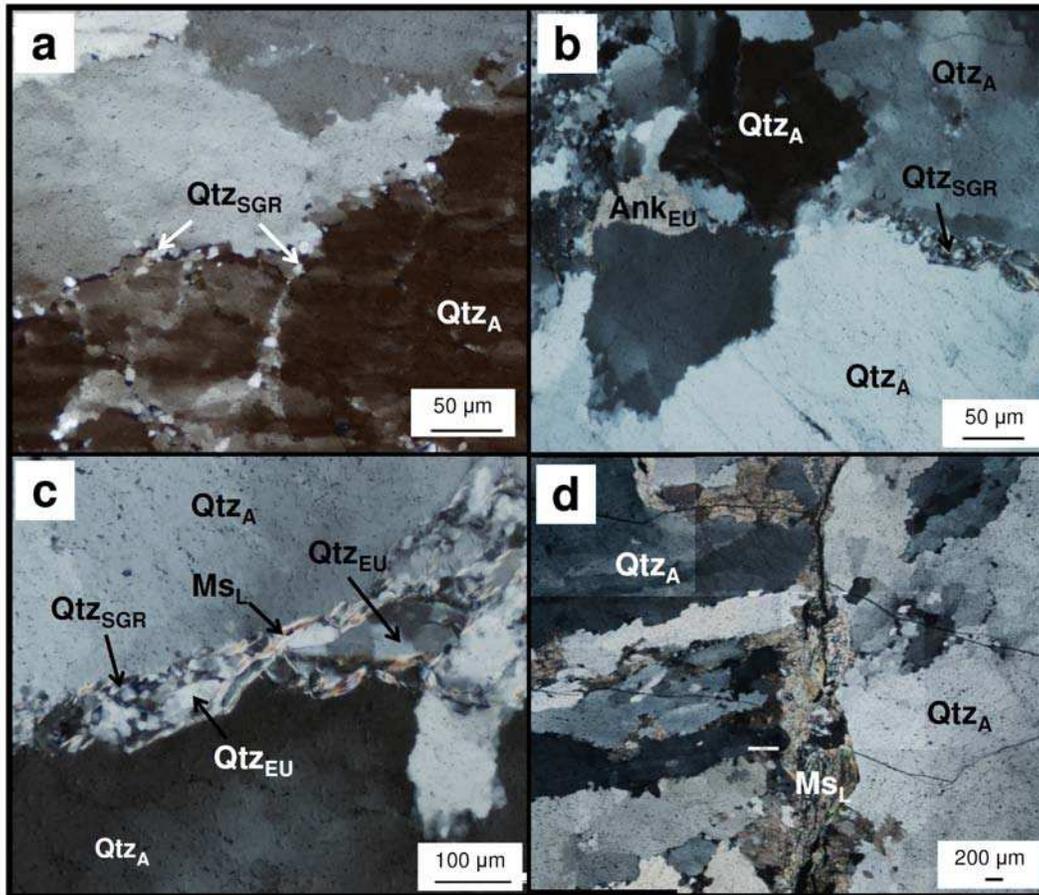
**Ank<sub>SGR</sub>, Q<sub>SGR</sub>, Ab<sub>SGR</sub>:** This nomenclature defines grains showing dynamic recrystallization microstructures, such as subgrain rotation (**SGR**) (Urai et al., 1986; Passchier and Trouw, 2006). They generally occur as 5µm to 100µm-sized subgrains mantling larger “primary” grains (e.g., Fig. III.7a-c), whether or not affected by GBM. They are not as rich in FI and dislocations as are “primary” grains.

**Chl<sub>M</sub>, Ms<sub>M</sub>, Chl<sub>L</sub>, Ms<sub>L</sub>:** Chlorite (Chl) and muscovite (Ms) have two parageneses: an early generation related to greenschist facies metamorphism (Chl<sub>M</sub> and Ms<sub>M</sub>), forming relicts at the limits of areas rich in “primary” ankerite, albite and/or quartz, or as inclusions in pyrite; a later generation (Chl<sub>L</sub> and Ms<sub>L</sub>) is found as euhedral crystals in the pressure shadows of pyrite and filling later shear fractures.



**Fig. III.6** Microphotographs under cross polarized light showing the different microstructures observed in the metabasaltic fragments. **a** “Primary” ankerite, quartz and albite ( $Ank_A$ ,  $Qtz_A$ ,  $Ab_A$ ) crystals found in the alteration assemblage of the metabasaltic fragments. **b** Early chlorite and muscovite ( $Chl_M$  and  $Ms_M$ ) found interstitially to quartz ankerite and albite that forms the alteration assemblage. **c** Pressure shadows around a pyrite crystal, filled by two generation of ankerite ( $Ank_{P1}$  and  $Ank_{P2}$ ) and secondary muscovite and chlorite ( $Ms_L$  and  $Chl_L$ ). **d** Zoom on a

pressure shadow area at the vicinity of a pyrite crystal, showing two generations of quartz and ankerite crystals. Note the difference in texture and internal deformation patterns between the  $Qtz_{P1}$  and  $Qtz_{P2}$ , where the latter are devoid of FI and internal deformation features. **e** Example of euhedral ankerite ( $Ank_{EU}$ ) from late stage veinlets and  $Ms_L$  rich shear bands crosscutting a metabasaltic fragment. **f** Crystal of “primary” fluid inclusion-rich quartz ( $Qtz_A$ ) with lobate and wavy grain boundaries (indicating recrystallization by grain boundary migration, GBM). Note also secondary muscovite crystals of  $Ms_L$  at the boundary between the metabasaltic fragments and the quartz-ankerite vein.



**Fig. III.7 [a-d]** Microphotographs under cross-polarised light of several quartz and ankerite veins, showing the different microstructures observed in the vein network (see text for explanations).  $Qtz_A$  = “primary” quartz formed at the earliest stages of hydrothermal alteration,  $Qtz_{SGR}$  = quartz formed by subgrain rotation recrystallization,  $Qtz_{EU}$  = euhedral quartz,  $Ank_{EU}$  = euhedral ankerite,  $Ms_L$  = later muscovite.

### III.5.1.1. Metabasaltic fragments

Metabasaltic fragments are composed essentially of “primary” ankerite, quartz and albite ( $Ank_A$ ,  $Qtz_A$ ,  $Ab_A$ ) that replaced the metamorphic assemblage, which consisted of actinolite, epidote, chlorite, quartz, albite and accessory titanite and rutile (Velásquez et al., 2011). They formed during early hydrothermal alteration of the fragments. Anhedral muscovite and chlorite ( $Ms_M$  and  $Chl_M$ ) found interstitially to quartz ankerite and albite, are interpreted as relicts of the metamorphic assemblage.

As mentioned above, pyrite is common in the metabasaltic fragments and is generally composed of a core and a more or less complex rim. Pyrite cores are generally rich in inclusions of  $Ank_A$ ,  $Ab_A$ ,  $Qtz_A$ ,  $Chl_M$ ,  $Ms_M$ , and rutile, and are interpreted to have formed during the earlier alteration event (Velásquez et al., *submitted to EG*, e.g. Fig. III.12). Most pyrite crystals show evidence of several overgrowth episodes in their rims, which have been interpreted as related to subsequent opening of pressure shadows following recurrent deformation events. These pressure shadows are characterized by filling of quartz, ankerite, muscovite and chlorite. Quartz and/or ankerite show a particular texture, i.e., they grow perpendicularly from the boundary of the pressure shadow towards the pyrite crystal, similar to geodic grain growth (e.g.,  $Qtz_{P1}$  and  $Ank_{P1}$ ; Fig. III.6c, d). They also show highest fluid content and internal deformation pattern (e.g., Fig. III.6d) comparable to early alteration grains from the matrix ( $Ank_A$ ,  $Qtz_A$ ,  $Ab_A$ ). A second generation of crystals growing in pressure shadows are found in the vicinity of the pyrite crystal (e.g.,  $Qtz_{P2}$  and  $Ank_{P2}$ ; Fig. III.6c, d). They are euhedral and devoid of fluid inclusions as well as internal deformation pattern and they appear almost always associated to secondary euhedral muscovite ( $Ms_L$ ) ( $\pm$  chlorite,  $Chl_L$ ) (Fig. III.6c), instead of euhedral albite, which is not observed in the pressure shadows.

Shear fractures and associated micron-sized extensional veinlets crosscutting these fragments are also characterized by euhedral  $Ms_L$  ( $\pm Chl_L$ ) and  $Ank_{EU}$  (Fig. III.6e). The boundary between the metabasaltic fragments and the vein network is commonly marked by the presence of  $Ms_L$  (Fig. III.6f). These ankerite-quartz ( $Ank_{EU}$ -  $Qtz_{EU}$ ) and muscovite ( $Ms_L$ ) crystals mark the latest deformation events.

### III.5.1.2. Vein network

The Colombia network consists of a mesh of veins with massive, coarse grained textures. The absence of laminated wall-rock fragments inside a single vein infers a single stage of dilation and sealing for each vein (e.g., Cox, 1995). Clear relative chronologies between ankerite and/or quartz ( $\pm$  albite) veins could not be identified, however, crosscutting relationships do indicate multiple stages of fault movement and subsequent vein formation. Microstructures are characterized by remnants of mm- to cm-sized “primary” Qtz<sub>A</sub>, Ank<sub>A</sub> and Ab<sub>A</sub> grains affected by GBM and SGR described above (Fig. III.7) indicative of ductile deformation postdating vein formation. Shear fractures crosscutting all other microstructures are rich in Ms<sub>L</sub>, Qtz<sub>EU</sub> and Ank<sub>EU</sub> (Fig. III.7b-d). They correspond to ductile/brittle microstructures related to latest stages of deformation. A summary of microstructural features affecting the vein network as well as the metabasaltic fragments is given in Fig. III.8.

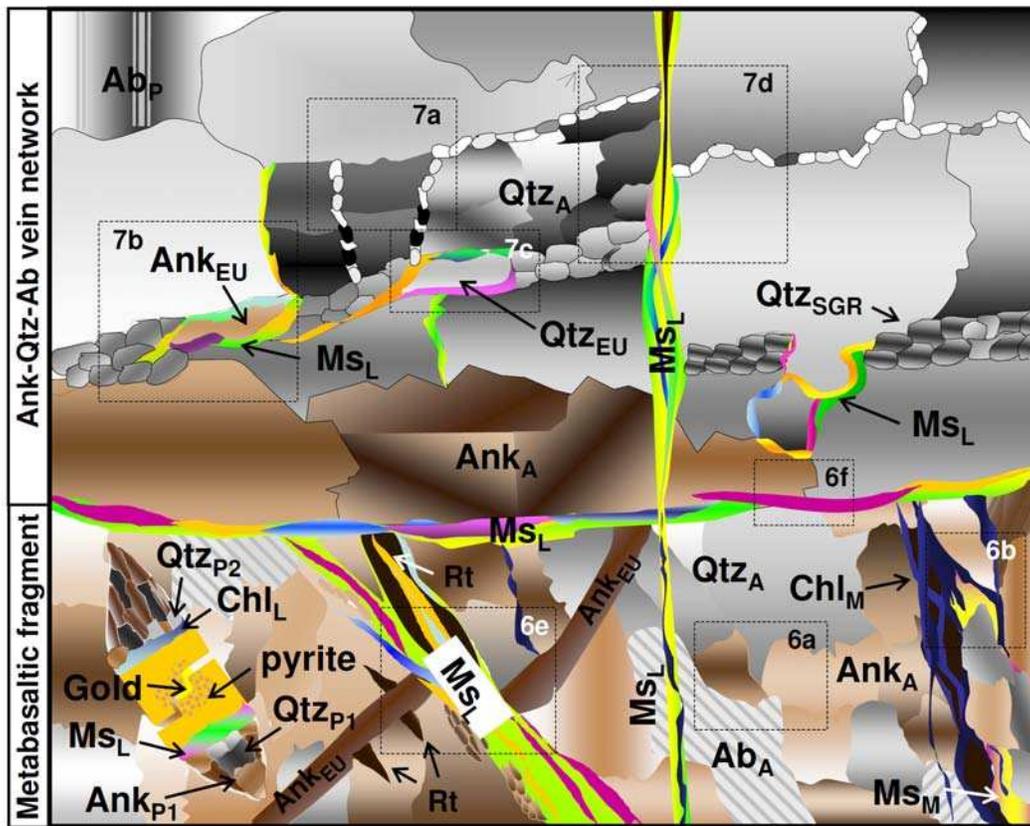


Fig. III.8 Schematic representation showing the microstructural characteristics of neighbouring metabasaltic fragments and interconnected vein network. Dashed inset outlines the position of

microphotographs shown in the figure III.6 (for the metabasaltic fragments) and 7 (for the vein network). See Figs. III.6 and III.7 for nomenclature and abbreviations.

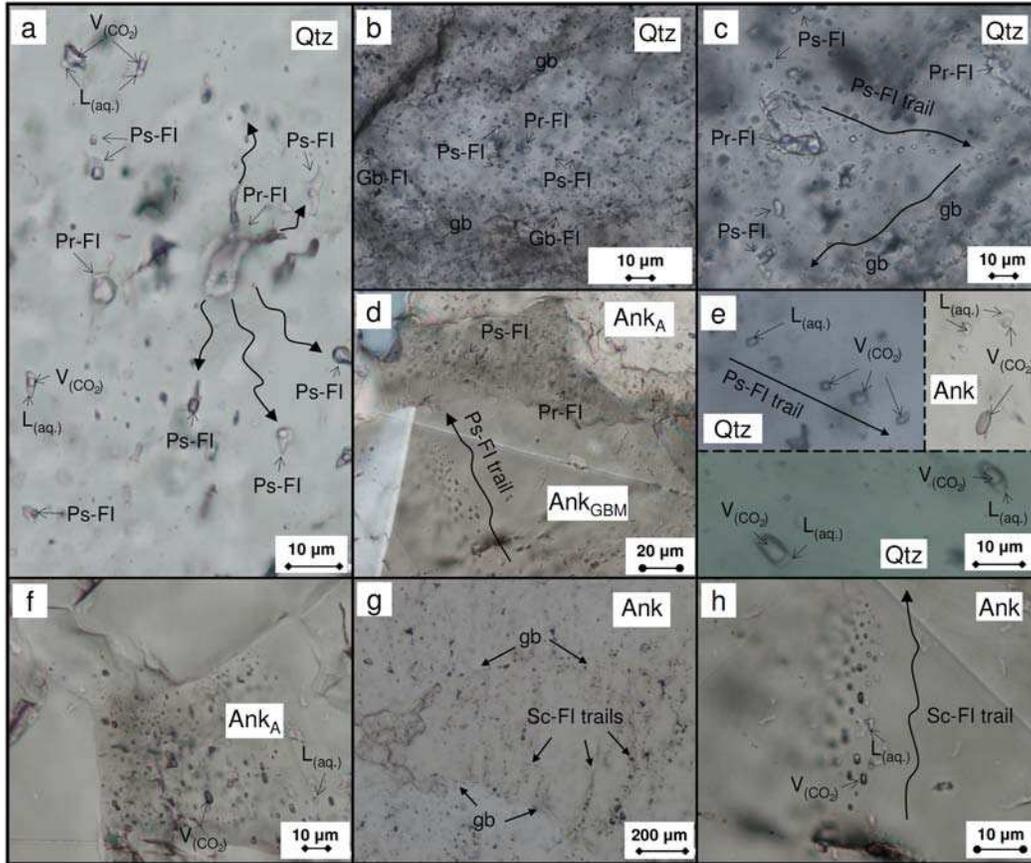
### **III.5.2. Fluid inclusions (FI)**

Detailed mapping of the distribution and abundance of FI has been carried out under the microscope on doubly polished 200  $\mu\text{m}$  thick sections for different veins and for each quartz-ankerite generation. A particular attention was paid to the relationships between the fluid inclusions and microstructures. Most of the quartz and ankerite samples investigated contain abundant FI hosted in “primary” and recrystallized crystals (GBM and SGR), whereas euhedral grains (EU) related to late stage shear-fractures are systematically devoid of inclusions (Fig. III.9). Based on the chemical characteristics obtained from microthermometry (Table III.1) and Raman spectroscopy, the FI were divided in two types following the nomenclature of Diamond (2003): Type-1) three-phase low-salinity aqueous-carbonic FI ( $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -salt) and Type-2) two-phase low-salinity aqueous FI ( $\text{H}_2\text{O}$ -salt). Except  $\text{CO}_2$ , no other gases were detected in the vapour phase by Raman spectroscopy. These two types of inclusions occur in all different FI generations (as defined Roedder, 1984, and reviewed by Goldstein, 2003), which are summarized below.

#### *III.5.2.1. Primary fluid inclusions (Pr-FI)*

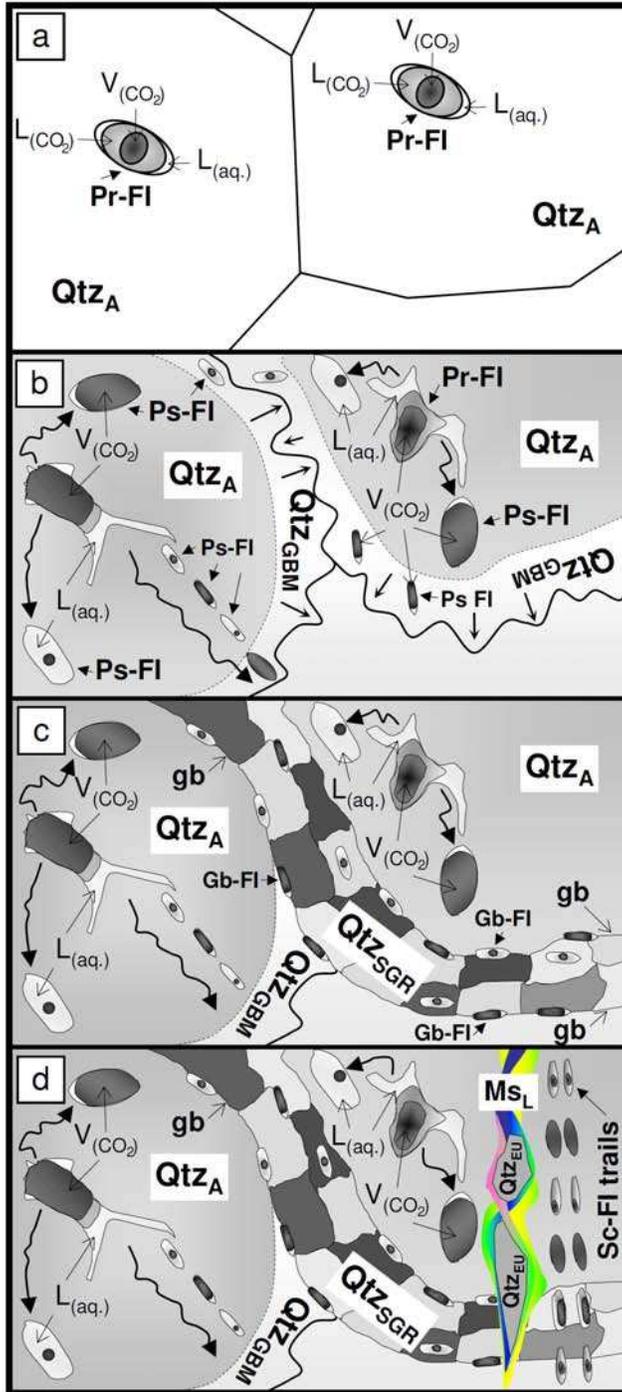
Pr-FI consist of isolated inclusions that are systematically decrepitated (Figs. III.9a-c for quartz and d for ankerite; III.10). These relict inclusions measure 5 to 30  $\mu\text{m}$ , are irregularly shaped and are surrounded by a halo of tiny (generally  $< 10 \mu\text{m}$ ) neonate inclusions that are regularly shaped and commonly display negative crystal forms (Figs. III.9a, c and III.10). Together, these two groups of inclusions define one FI assemblage (Goldstein and Reynolds, 1994) whereby the relict inclusions are exclusively Type-1 inclusions (aqueous-carbonic FI), whereas the neonates consist of both Type-1 and Type-2 fluid inclusions (Figs. III.9a, c and III.10). Such assemblage can be found in either “primary” quartz and ankerite grains ( $\text{Ank}_A$ ,  $\text{Qtz}_A$ ,  $\text{Ab}_A$ ) as well as in ones which have undergone strong grain boundary migration recrystallization ( $\text{Ank}_{\text{GBM}}$ ,  $\text{Qtz}_{\text{GBM}}$ ,  $\text{Ab}_{\text{GBM}}$ ). However, the larger, relict inclusions occur almost exclusively in the “primary” crystals.

This primary fluid inclusion generation show the lowest homogenization temperatures for the carbonic phase ( $L_{CO_2-V} \rightarrow L_{CO_2} \geq 8.7^\circ C$ ) and the highest total homogenization temperatures ( $L_{CO_2-L_{aq}} \rightarrow L \leq 275^\circ C$ ) compared to all other aqueous-carbonic FI generations (Table III.1).



**Fig. III.9** Microphotographs of thick sections under transmitted light of several quartz and ankerite crystals, showing FI distribution, types (i.e.,  $CO_2$ - $H_2O$ -salts and  $H_2O$ -salts) and generations, i.e., primary (Pr-FI), pseudosecondary (Ps-FI), including the inclusions trapped along the grain boundaries (Gb-FI) and within transgranular secondary microcracks (Sc-FI). **a** Decrepitated Pr-FI surrounded by a cluster of Ps-FI. **b** Decrepitated Pr-FI localized in the core of a quartz grain and inclusions trapped along the grain boundaries. **c** Trail of Ps-FI, linked to decrepitated Pr-FI. **d** "Primary" crystals of ankerite ( $Ank_A$ ) with high density of Pr- and Ps-FI and another ankerite crystal formed by grain boundary migration recrystallization ( $Ank_{GBM}$ ) poorest in FI, showing a trail of Ps-FI. **e** Ps-FI trail showing variable vapour-liquid filling ratios. **f** "Primary" ankerite crystal ( $Ank_A$ ) rich in FI. **g** Trails of Sc-FI. **h** Zoom of microphotograph on **d** outlining the two types of FI ( $H_2O$ -salt and  $CO_2$ - $H_2O$ -salt inclusions) found within a single

secondary trail. Curvilinear arrows schematize potential fluid migration pathways accompanying decrepitation of Pr-FI.



**Fig. III.10** Schematic representation of the distribution of the two FI types in function of host mineral microstructures, depicting the relative chronologies of fluid trapping with respect to

microstructures. **a** Pr-FI trapped within “primary” quartz grains (Qtz<sub>A</sub>) during the earliest stages of the vein network formation. **b** and **c** show coeval dynamic recrystallization microstructures (grain boundary migration recrystallization, GBM and subgrain rotation recrystallization, SGR) **b** Decrepitated Pr-FI within “primary” Qtz<sub>A</sub> grains, surrounded by clusters of Ps-FI (neonates) or associated to microcracks parallel to crystallographic axes, which are localized within both, the host Qtz<sub>A</sub> and Q<sub>GBM</sub> grains. **c** IF trapped at grain boundaries or within Qtz<sub>SGR</sub>. **d** Trails of Sc-FI crosscutting all other microstructures, associated to semi-brittle shear faults, which are marked by the occurrence of latter muscovite (Ms<sub>L</sub>).

**Table III.1. Microthermometric data, calculated chemical bulk compositions and salinity for selected fluid inclusions.**

Gen.-Type FI	Microthermometry (°C)					Bulk FI composition (mol %)			Density g/cm <sup>3</sup>	Salinity wt.% NaCl eq.
	T <sub>m</sub> (CO <sub>2</sub> )	T <sub>h</sub> (CO <sub>2</sub> )	T <sub>m</sub> (Cla)	T <sub>m</sub> (Ice)	T <sub>h</sub> (total)	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	NaCl		
Pr- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.7	8.7 (L)	5.8	-2.9	262 (L)	61.5	36.6	1.9	0.94	7.7
Pr- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.7	22.0 (L)	9.8	-2.7	246 (L)	78.6	19.1	2.3	0.93	0.4
Pr- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.4	10.2 (L)	5.3	-2.6	222 (L)	51.9	46.6	1.5	0.92	8.5
Pr- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.6	9.2 (L)	5.7	-2.3	237 (L)	51.8	46.9	1.3	0.92	7.9
Pr- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.6	8.7 (L)	4.6	-2.1	258 (L)	61.8	36.7	1.4	0.94	9.7
Pr- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.7	8.9 (L)	6.8	-2.4	275 (L)	61.7	36.6	1.6	0.94	6.1
Pr- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.7	12.5 (L)	8.4	-3.2	252 (L)	70.1	27.5	2.4	0.95	3.2
Pr- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.8	16.2 (L)	8.8	-1.9	234 (L)	40.8	58.4	0.8	0.86	2.4
Pr- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.5	14.8 (L)	8.2	-2.8	229 (L)	70.7	27.1	2.1	0.94	3.6
Pr- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.7	20.1 (L)	7.9	-3.2	241 (L)	41.6	56.9	1.4	0.83	4.2
Ps- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.7	12.5 (L)	8.6	-2.4	268 (L)	70.5	27.7	1.8	0.94	2.8
Ps- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.5	15.8 (L)	8.2	-2.3	165 (L)	71.2	27.0	1.8	0.93	3.5
Ps- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.7	27.5 (L)	9.2	-2.6	195 (L)	88.8	8.7	2.5	0.97	1.6
Ps- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.5	14.8 (L)	8.9	-2.6	182 (L)	77.3	20.5	2.2	0.96	2.2
Ps- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.5	14.7 (L)	8.5	-2.2	177 (L)	40.3	58.7	1.0	0.87	3.0
Ps- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.7	12.5 (L)	9.2	-2.5	262 (L)	70.4	27.6	1.9	0.94	1.6
Ps- H <sub>2</sub> O-salt				-2.3	129 (L)	97.6		2.4	0.96	3.9
Ps- H <sub>2</sub> O-salt				-1.9	136 (L)	98.0		2.0	0.95	3.2
Ps- H <sub>2</sub> O-salt				-2.4	132 (L)	97.5		2.5	0.96	4.0
Ps- H <sub>2</sub> O-salt				-1.8	137 (L)	98.1		1.9	0.95	3.1
Gb- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.4	12.7 (L)	8.2	-2.5	275 (L)	77.1	20.8	2.1	0.96	3.5
Gb- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.7	17.2 (L)	8.7	-2.3	167 (L)	77.9	20.1	2.0	0.95	2.6
Gb- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.5	15.9 (L)	8.7	-2.9	187 (L)	70.9	26.9	2.2	0.93	2.6
Gb- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-57.1	22.6 (L)	9.1	-2.8	245 (L)	64.9	33.1	2.0	0.87	1.8
Gb- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.5	12.5 (L)	8.4	-3.2	179 (L)	39.6	59.0	1.4	0.88	3.2
Gb- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.7	11.2 (L)	8.4	-2.6	167 (L)	52.1	46.4	1.5	0.91	3.2
Gb- CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.5	16.2 (L)	8.5	-3.2	247 (L)	77.2	20.2	2.7	0.96	3.0

<i>Gb</i> - CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.5	21.8 (L)	8.8	-1.8	260 (L)	65.2	33.6	1.3	0.87	2.4
<i>Gb</i> - H <sub>2</sub> O-salt				-2.6	135 (L)	97.3		2.7	0.96	4.3
<i>Gb</i> - H <sub>2</sub> O-salt				-2.5	132 (L)	97.4		2.6	0.96	4.2
<i>Sc</i> - CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.7	18.6 (L)	8.3	-2.7	252 (L)	63.7	34.4	1.9	0.89	3.3
<i>Sc</i> - CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.7	14.2 (L)	8.7	-2.7	267 (L)	77.2	20.6	2.3	0.96	2.6
<i>Sc</i> - CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.7	14.8 (L)	8.6	-1.7	270 (L)	83.4	15.0	1.6	0.97	2.8
<i>Sc</i> - CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.6	20.1 (L)	8.6	-2.2	157 (L)	88.2	9.7	2.1	0.99	2.8
<i>Sc</i> - CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-salt	-56.7	21.1 (L)	9.1	-1.9	228 (L)	79.0	19.4	1.6	0.93	1.8
<i>Sc</i> - H <sub>2</sub> O-salt				-2.4	158 (L)	97.5		2.5	0.94	4.0
<i>Sc</i> - H <sub>2</sub> O-salt				-2.5	160 (L)	97.4		2.6	0.94	4.2
<i>Sc</i> - H <sub>2</sub> O-salt				-2.7	134 (L)	97.2		2.8	0.96	4.5

Gen.: Generation (relative chronologies).  $T_m(\text{CO}_2)$ : melting temperature of solid CO<sub>2</sub>-rich non aqueous-phase.  $T_h(\text{CO}_2)$ : homogenisation temperature of non-aqueous CO<sub>2</sub>-rich phase.  $T_m(\text{Cla})$ : dissociation-temperature of clathrate.  $T_m(\text{Ice})$ : melting temperature of ice depending of the salinity.  $T_h(\text{total})$ : total homogenisation temperature from multi-phase into one single phase denoted by a L (liquid phase). as homogenisation of LV → L. *Pr*: primary FI. *Ps*: pseudosecondary FI. *Gb*: FI along the grain boundaries. *Sc*: secondary FI.

### III.5.2.2. Pseudosecondary fluid inclusions (*Ps-FI*)

Locally, we observed small FI trails starting at the edge of decrepitated larger primary inclusions and extending towards the grain boundary (Figs. III.9c and III.10). These trails are generally parallel to a face of quartz crystals or parallel to the cleavage of ankerite and are composed of small (< 10um) Type-1 and Type-2 fluid inclusions (Figs. III.9e and III.10). The former are generally rounded in shape, whereas the latter form negative crystals. In this generation there is no evidences of decrepitation.

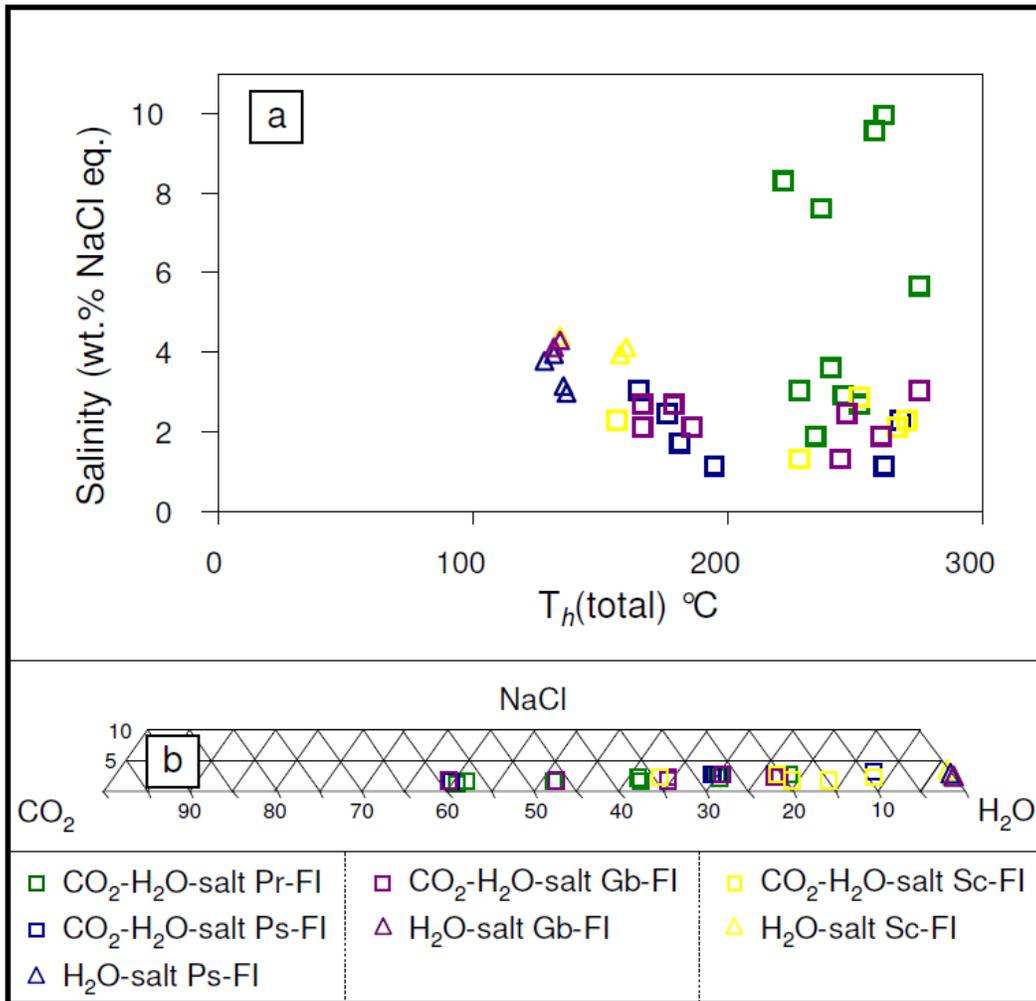
### III.5.2.3. Fluid inclusions at grain boundaries (*Gb-FI*)

FI at the vicinity or within grain and subgrain boundaries show very irregular shapes indicating decrepitation and/or post-trapping changes such as necking down and leakage. This generation is also made up of the two inclusions types (Figs. III.9b, g and III.10).

### III.5.2.4. Secondary fluid inclusions (*Sc-FI*)

These inclusions occur within healed microcracks which crosscut grain boundaries of recrystallized quartz and/or ankerite grains (Figs. III.9g, h and III.10). These microcracks can contain the two inclusion types next to each other.

Salinities do not vary consistently among the different generations (Fig. III.11a). Final homogenization for all inclusions took place by vapour disappearance. Homogenization temperatures ( $T_h$ ) for the aqueous-carbonic and aqueous Pr-FI, Ps-FI and Sc-FI range from 130° to 275°C (Table III.1), but the data form two clusters: one, from 130°C to 190°C and is formed solely by Ps- and Sc-FI, and a second at around 250°C consisting mostly of Pr-FI.  $T_h$  for Pr-FI are systematically higher ( $250 \pm 30^\circ\text{C}$ ) than for Ps- and Sc-FI ( $190 \pm 50^\circ\text{C}$ ).



**Fig. III.11 a** Total homogenization temperature [ $T_h(\text{total})$ ] versus salinity plot. **b** Ternary diagram of the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl ratios of the bulk FI composition for the different types of FI and their corresponding FI generations.

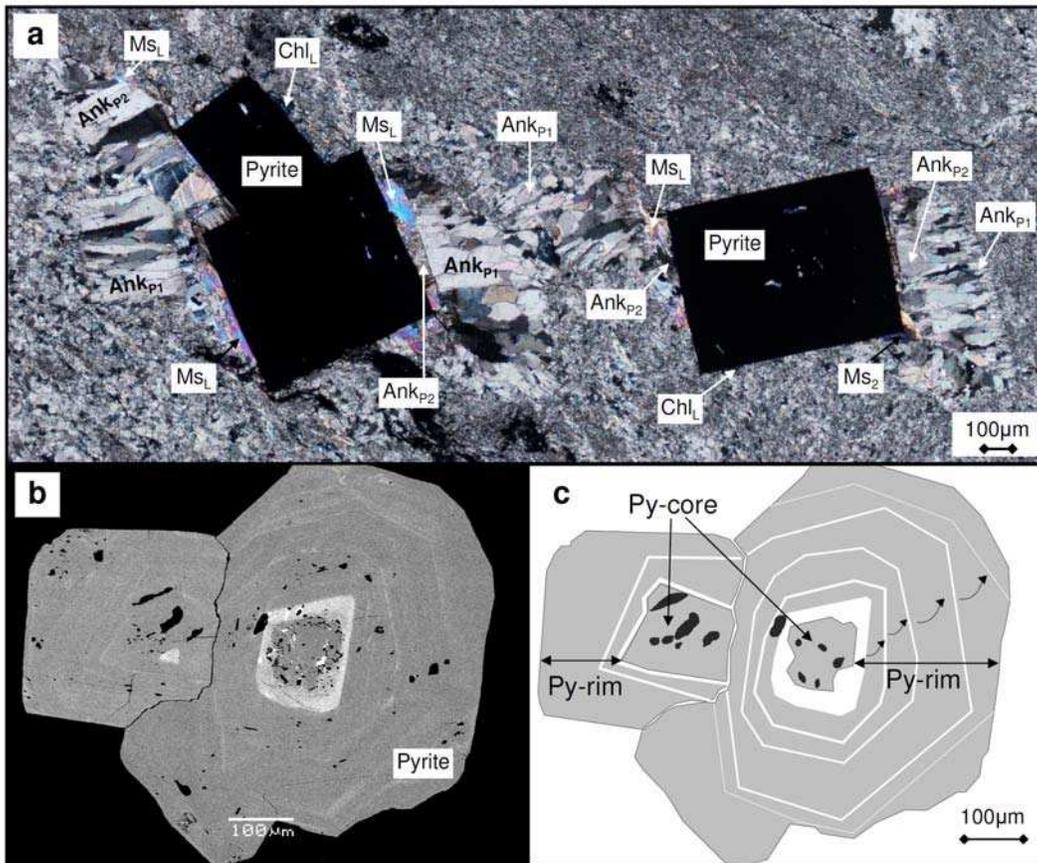
### III.5.3. Pyrite characteristic and sulfur isotopic data

In the Colombia mine, the large majority of gold is found in the metabasaltic fragments, associated to pyrite. Based on textural observations Velásquez et al. (*submitted to EG*) recognize two types of pyrite: *simple-zoned* ( $Py_{SZ}$ ) and *rhythmic-zoned* ( $Py_{RZ}$ ) pyrite.  $Py_{SZ}$  is characterized by an inclusion-rich anhedral core ( $Py_{SZ}$ -core) and a euhedral rim that is almost free of inclusions ( $Py_{SZ}$ -rim).  $Py_{RZ}$  is characterized by the presence of detectable amounts of As by SEM, which, as shown by BSE images (Fig. III.12 b, c), is concentrated in thin bands in the rim of the crystal. Similarly to  $Py_{SZ}$ , two generations of  $Py_{RZ}$  were defined: i) an inclusion-rich anhedral core ( $Py_{RZ}$ -core), ii) an inclusion-free outer part ( $Py_{RZ}$ -rim), which, in addition, is characterized by a rhythmic alternation of thin As-rich bands ( $Py_{RZ}$ -As rich bands) and larger As-poor zones ( $Py_{RZ}$ -As poor zones) (Velásquez et al., *submitted to EG*). All pyrite types and generations contain invisible gold, however, the latter is more abundant in the As-rich bands of  $Py_{RZ}$ -rim. Visible gold is randomly distributed and occurs as trapped inclusions within all pyrite generations or in the cracks and fractures that affect this sulfide. Visible gold, whether in inclusions or filling fractures, is invariably associated with a combination of chalcopyrite, tellurobismuthite, sphalerite, ankerite, and muscovite (Fig. III.5; Velásquez et al., *submitted to EG*).

All sulfur isotope data for both simple-zoned and rhythmic-zoned crystals are listed in Table III.2.  $\delta^{34}S$  values for all pyrite types and generations are within a narrow range from +0.80‰ to +3.74‰, with most of the data points plotting above  $\sim +1.5$ ‰. 2 sigma standard error is between 0.12‰ and 0.15‰.

**Table III.2. Sulfur isotopic data ( $\delta^{34}S_{py-SIMS}$ ) for all pyrite types and generations present in the Colombia Mine.**

Pyrite type	Py generation	Measured $^{34}S/^{32}S$	$\delta^{34}S_{py-SIMS}$ (‰ - VCDT)	2 $\sigma$ error (‰ - VCDT)
<i>simple-zoned</i>	$Py_{SZ}$ -core	0.04384	3.74	0.15
<i>simple-zoned</i>	$Py_{SZ}$ -core	0.04378	2.38	0.12
<i>simple-zoned</i>	$Py_{SZ}$ -rim	0.04381	3.06	0.13
<i>simple-zoned</i>	$Py_{SZ}$ -rim	0.04379	2.61	0.13
<i>rhythmic-zoned</i>	$Py_{RZ}$ -core	0.04371	0.80	0.15
<i>rhythmic-zoned</i>	As-py2	0.04378	2.38	0.13
<i>rhythmic-zoned</i>	$Py_{RZ}$ -As rich bands	0.04373	1.25	0.12
<i>rhythmic-zoned</i>	$Py_{RZ}$ -As poor zones	0.04374	1.47	0.12



**Fig. III.12** **a** Photomicrograph in cross-polarized light of two pyrite crystals with the surrounding pressure shadow areas filled by ankerite ( $Ank_{p1}$  and  $Ank_{p2}$ ) and latter muscovite and chlorite ( $Ms_L$  and  $Chl_L$ ). **b** SEM image illustrating asymmetric sequential overgrowths of pyrite rims. **c** Sketch of pyrite crystals outlining the As-rich bands (bright coloured) and potential rotation of pyrite crystals between each sequence of overgrowing linked to shearing.

### **III.6. Discussion**

#### **III.6.1. Deformation and fluid circulation**

The microthermometric and Raman data collected from FI, together with their distribution with respect to the microstructures observed in the veins and metabasaltic fragments, suggest the following trapping/deformation history (Fig. III.10). Primary fluid inclusions (Pr-FI), which are only found in “primary” quartz ( $Qtz_A$ ) and ankerite ( $Ank_A$ ) crystals (Fig. III.10a), were trapped during the earliest stage of vein formation and in all likelihood represent the closest relic of the first mineralizing fluid that entered

the system. During this stage, P-T conditions were above the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> solvus, allowing trapping of mixed aqueous and carbonic fluids. Such H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> fluids are ubiquitous in orogenic Au-deposits and the most accepted hypothesis is that such fluids are originated by devolatilization and decarbonation reactions taking place in greenstone belts during metamorphism (Phillips and Powell, 1993; Kerrick and Caldera, 1998). The pseudosecondary inclusions are found in “primary” crystals (Qtz<sub>A</sub> and Ank<sub>P</sub>) and also within zones marked by grain boundary migration recrystallization (Ank<sub>GBM</sub>, Qtz<sub>GBM</sub>) (Fig. III.10b). Coeval to GBM recrystallization, subgrain rotation affected the coarse grained veins and formed Ank<sub>SGR</sub> and Q<sub>SGR</sub>, which trapped both types of fluids in the vicinity or along grain boundaries (Gb-FI) (Fig. III.10c). Finally, semi-brittle shear fractures overprinted the system cross-cutting all microstructures. During this stage precipitated euhedral muscovite (M<sub>SL</sub>), quartz and ankerite (Qtz<sub>EU</sub>, Ank<sub>EU</sub>) crystals that are devoid of FI (Fig. III.10d).

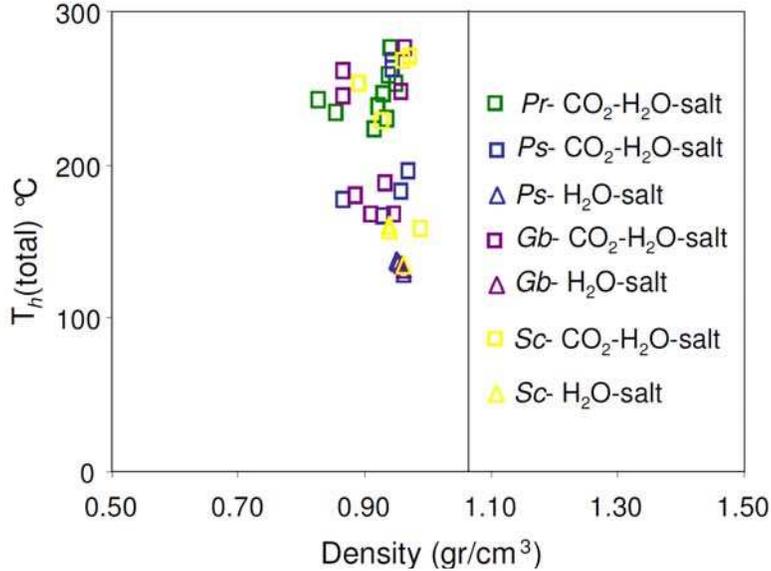
The heterogeneous clusters of neonate inclusions and pseudosecondary intragranular FI trails containing H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> as well as H<sub>2</sub>O-salt FI, are spatially and texturally linked to primary H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> inclusions and as such are interpreted being the result of decrepitation of the latter (Frost and Touret, 1989). Such textures have been reproduced experimentally and the occurrence of this assemblage is typical of stress-strain conditions from shear zones at moderate depths in the crust (Tarantola et al., 2010). In this scenario, once the internal pressure within a primary FI becomes greater than the confining pressure (lithostatic load), the FI would expand and eventually decrepitate, originating the release of fluid and the formation of a halo of neonate FI surrounding the decrepitated primary inclusion. The fluid extracted from the primary inclusion can also migrate along the microcracks that form parallel to crystallographic planes of the host grain (Fig. III.10b). During this process, FI may also lose part of their fillings by partial leakage through microcracks and dislocations, as proposed by Bakker and Jansen (1994). Unmixed neonates and pseudosecondary FI, as well as FI distributed along grain boundaries of recrystallized quartz grains, are interpreted to result from redistribution of fluids during dynamic recrystallisation and grain size reduction (SGR) associated with shearing of the quartz-ankerite veins. The fact that secondary transgranular planes also contain both types of fluid inclusions, indicate unmixing of a homogeneous aqueous-carbonic fluid, and as such are interpreted as the result of fluid

redistribution during later deformation events, where GBM and SGR and fracturing affected the veins.

Remarkably, these relationships can be observed in all veins and involve all alteration assemblages of the metabasaltic fragments, regardless of crosscutting relationships and relative chronologies. In addition, all FI linked to post-entrapment textures have trapped a heterogeneous fluid. Therefore, it can be concluded that unmixing occurred only after primary trapping, and that the heterogeneous composition recorded by the different inclusion populations results from the physical separation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, as a consequence of their density contrast and differences in wetting properties (Watson and Brenan, 1987), during micro-deformation related recrystallization (Johnson and Hollister, 1995). No overprinting of late stage aqueous fluids was observed, and in all likelihood, the fluid source was of metamorphic origin. The relative narrow range of  $\delta^{34}\text{S}$  values (Table III.2) from pyrites supports the hypothesis of a homogeneous fluid source. Slightly positive  $\delta^{34}\text{S}$  values can be attributed to metamorphic and/or magmatic fluid circulation; similar values are recorded also in other orogenic Au deposits (e.g., Vennemann et al., 1993; Kesler et al., 2003; Wagner et al., 2004; Zoheir and Lehmann, 2011).

Primary H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> inclusions show highest densities (0.94 g cm<sup>-1</sup>) but also largest variations in  $T_h\text{CO}_2$  (Table III.1, Fig. III.13), whereby the lowest values ( $T_h\text{CO}_2$  of 8.7°C) could correspond to early re-equilibrations and thus to stages closest to vein formation, whereas lowest densities (0.84 g cm<sup>-1</sup>) correspond to late stages of reworking associated to crystal-plastic deformation, which is also the case for other inclusions that postdate primary inclusions. Another argument for re-equilibration under retrogressive conditions during uplift is the bi-modal distribution pattern of homogenization temperatures (Fig. III.11b). Since total  $T_h$  for primary H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> overlap with those for pseudosecondary inclusions as well as inclusions trapped within grain boundaries, it can be assumed that primary inclusions re-equilibrated during crystal plastic deformation postdating vein formation and primary fluid entrapment. According to the criteria of Vityk and Bodnar (1998), such re-equilibration occurs at relatively high temperature and low strain rate. This would correspond to the higher  $T_h(\text{total})$  mode around ~250 °C, whereas the second mode of  $T_h(\text{total})$  would reflect reworking at semi-brittle

deformation conditions, around  $\sim 175$  °C, which no longer affected the primary inclusions.



**Fig. III. 13** Density versus total homogenization temperature [ $T_h(\text{total})$ ] plot for the different types of FI and their corresponding FI generations.

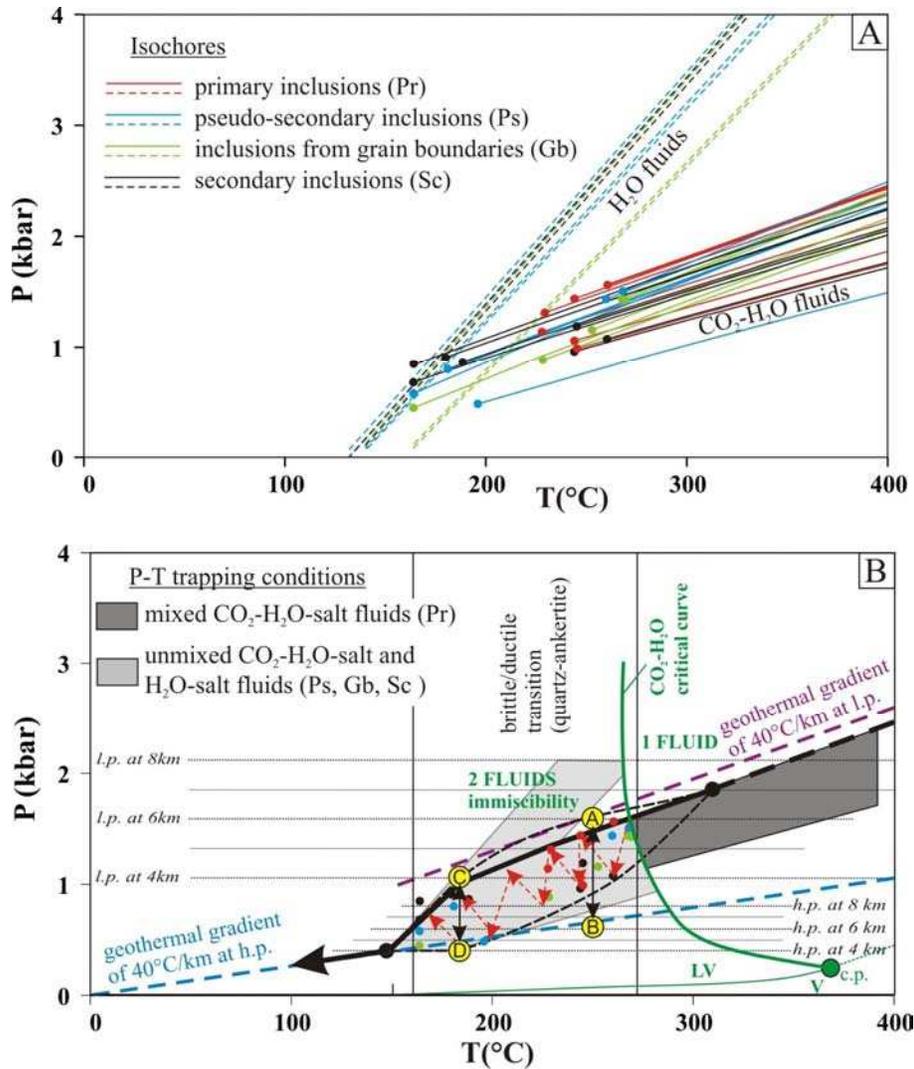
### III.6.2. P-T pathway

The fluid circulation history described above suggests that carbonic and aqueous fluids were originally miscible but that they unmixed and remained such throughout the evolution of the veins, from ductile recrystallization through brittle microfracturing. These conditions may be constrained by careful estimates of the P-T conditions of entrapment for the different generations of inclusions.

Since H<sub>2</sub>O-salt and CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluid inclusions are generated by unmixing of an initial homogeneous fluid phase, it is not possible to derive their P-T conditions of entrapment by crossing a plot of the respective isochores (e.g., Touret, 1981). Hence, trapping occurred along an immiscibility surface in the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl system with  $T_h(\text{total})$  of the purest end-members being a close estimate to the trapping temperatures (Pichavant et al., 1982).

Isochores can be calculated for each generation of fluid (Fig. III.14a) combining results from microthermometry and Raman spectroscopy analyses (Table III.1). The fluid trapping chronology established above allows the reconstruction of the relative

chronology along a pressure-temperature path for the FI-bearing veins and host rocks (Fig. III.14b).



**Fig. III.14** P-T trapping conditions of FI. **a** Calculated isochores for selected FI. **b** Inferred P-T pathway. The black arrow indicates the suggested P-T pathway of the vein mesh. The dashed curved black line indicates the range of pressure fluctuations (red dashed arrows) within the BDT from a lithostatic pressure regime to a hydrostatic pressure regime due to fluid overpressures.

- 1) Since  $CO_2$  and  $H_2O$  are mixed during vein emplacement and “primary” quartz-ankerite-albite crystallization, the P-T trapping conditions should lie on the right of the  $CO_2-H_2O$  critical curve (Fig. III.14b). Isochores of primary  $CO_2-H_2O$ -salt

inclusions indicate minimum trapping conditions of 270°C and 1.6 kbar up to a maximum of 420°C and 2.6 kbar, inferred from the systematic replacement of biotite by chlorite within the alteration halo in and around the Colombia vein corridor (Fig. III.14b). Note that we plotted isochores of inclusions with the highest densities for the P-T path (upper part of the dark grey box in Fig. III.14b) since they more closely reflect the primary fluids (see above). However, as discussed above, these inclusions show re-equilibration features and as such should be handled carefully, and pressures might be underestimated for these inclusions. Nevertheless, these isochores are very close to a constant geothermal gradient of 40°C km<sup>-1</sup> for a lithostatic pressure regime (Fig. III.14b).

- 2) Fluid immiscibility between CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O phases occurred during subsequent stages of crystal-plastic and semi-brittle deformation of host minerals inferring fluid remobilization as discussed above. Hence trapping conditions [150-270 °C and 0.6 to 1.6 kbar] for these fluids lie in the two-phase field which overlaps quite well with the brittle-ductile transition for the quartz-ankerite dominated assemblage (Fig. III.14b).

### III.6.3. Pressure fluctuations

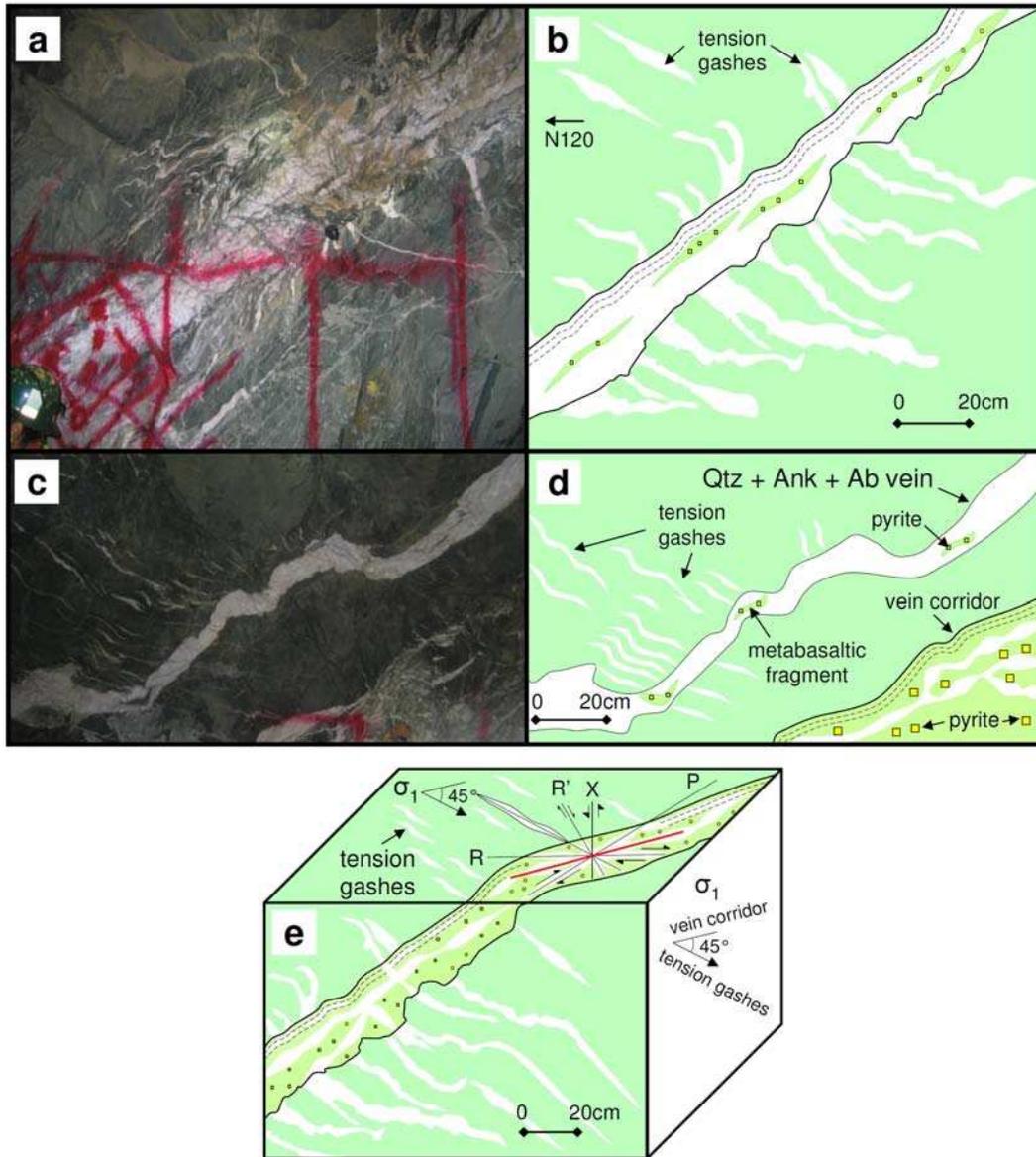
The transition depth from frictional to quasi-plastic deformation (here referred as to the brittle-ductile transition, BDT) within a shear zone is particularly important because this depth should represent the peak shear strength in the crust and, consequently, the depth at which large earthquakes nucleate (Sibson, 1982, 1984; Meissner and Strehlau, 1982). At the onset of the lower limit of the BDT, fluids got unmixed during dynamic recrystallization. The maximum fluid pressure (0.95 g cm<sup>-3</sup>) recorded within primary inclusions is of 1.6 kbar and is equal to a lithostatic pressure at a depth of 6 km. The average homogenization temperature for such inclusions is ~250°C, which is consistent with a thermal gradient of 40°C km<sup>-1</sup>. A higher geothermal gradient would place the highest observed fluid pressures above the lithostatic geotherm (Fig. III.14a, b). At depths of 6 km and 250°C, pressure fluctuations are recorded as shown by the red dashed arrows in figure III.14b. These fluctuations can be related to fluid overpressures and subsequent pressure drops during major earthquakes and/or successions of microseisms. Fluid trapping occurred at supralithostatic pressures down to near-

hydrostatic pressures (dots A to B in Fig. III.14b) as attested by the wide vertical range of isochores minimal trapping conditions indicating pressure drops up to 0.5 kbar at 250°C (coloured dots Fig. III.14b). Such fluctuations occur down to depths of 4 km where isochores overlap alternatively with hydrostatic and lithostatic pressure regimes (dots C to D in Fig. III.14b). At these conditions fluids are trapped close to the upper limit of the BDT transition where the total pressure switched from lithostatic to close to hydrostatic pressure (i.e., close to hydrostatic fluid pressure conditions). Indeed, sealing tectonically induced fractures reduces rock permeability and permits fluid pressures to rise to the greater-than-hydrostatic values observed in fluid inclusions. The interplay of overpressuring, subsequent fracturing and sealing is proposed here to address the issue of the pressure fluctuations suggested by our fluid inclusion data. Such observations and interpretations have been made in extensional shear zones like the Wasatch fault (Utah, USA; Parry and Bruhn, 1987, 1990), the Whipple detachment (California, USA; Axen and Selverstone, 1994) or the Naxos detachment (Cyclades, Greece; Siebenaller et al., 2012) as well as in compressive shear zones like the Wattle Guilly Fault, (Victoria, Australia; Cox, 1995). The resulting zigzag P-T path is in good agreement with the pressure cycling model of Sibson (1990, 2000) and Robert et al. (1995), a process driven by fault-valve action from both distributed and localized overpressuring within a shear zone.

#### **III.6.4. Formation of Colombia vein corridor: a typical example of fluid driven fault-fracture meshes**

The Colombia vein corridor (Fig. III.4a) is interpreted to have formed by syn-tectonic (D2) fluid circulation throughout the shear zone in fractures that developed in the metabasaltic El Callao host formation (Guilloux, 1997; Mendoza, 2000), during a transpressional regime. A mechanism that can be invoked to explain the Colombia fluid corridor formation is the fault-valve model proposed by Sibson and Scott (1998). According to this model, fault activation can translate into several sequential micro-seisms, which may generate extensive fracturing and created preferential drains facilitating multiple episodes of fluid circulation and mineral deposition. At each micro-seism, once fluid pressure exceeds the lithostatic load, accumulating shear stress may trigger failure on the fault (Sibson et al., 1988), creating space in form of tension

gashes. At El Callao, this process would allow the circulation of fluid through the metabasaltic host rock and subsequent fluid-rock interaction. When the fluid pressure dropped, mineral deposition can take place in the fractured space, in our case, creating the quartz + ankerite + albite lenses (Figs. III.15a, b and III.16a).



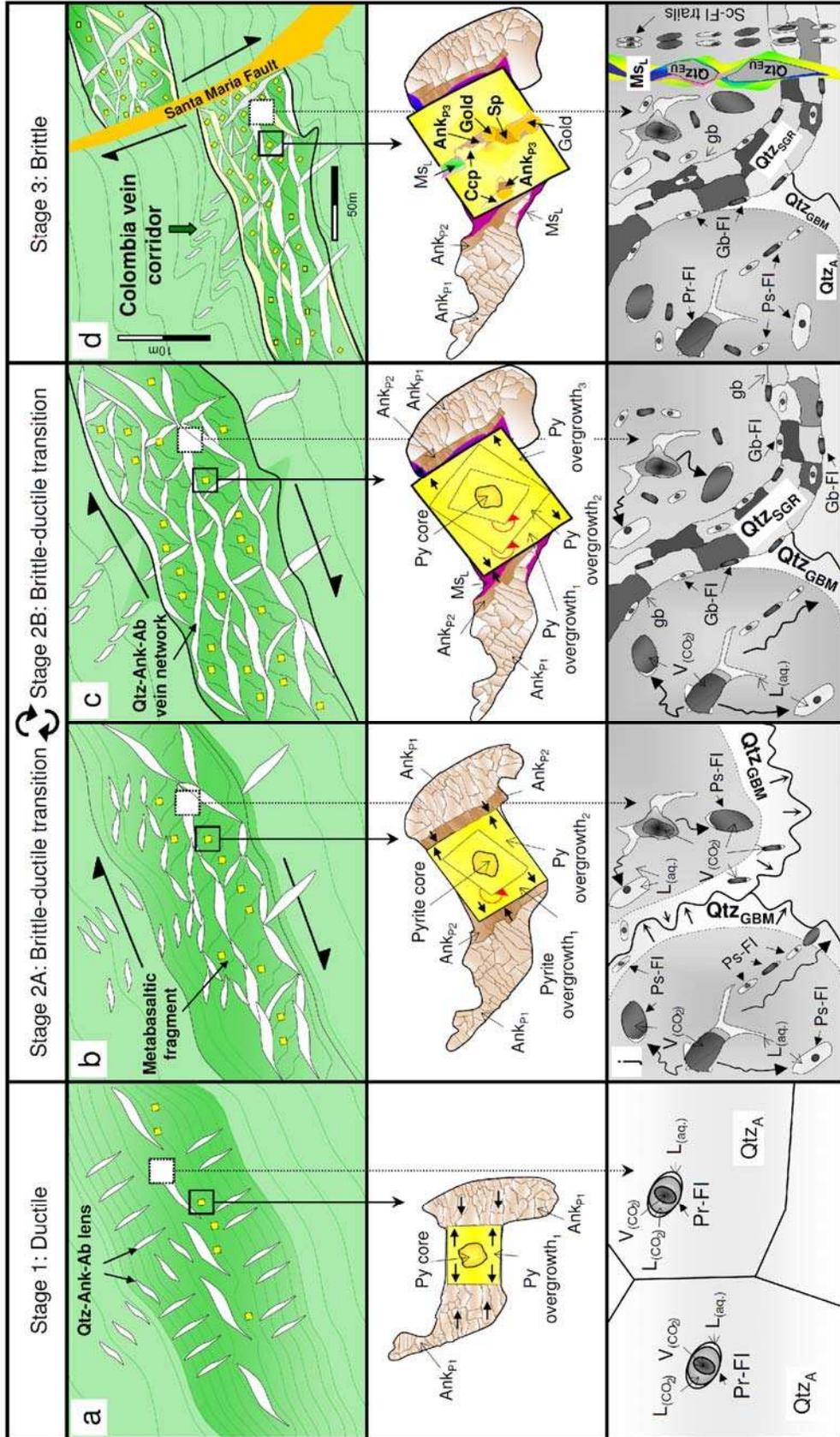
**Fig. III.15** Formation of interconnected vein network. **a** Photograph showing the quartz, ankerite and albite veins interlaminated with slivers of detached pyrite-rich metabasaltic fragments, subparallel to the country rocks. **c** A satellite vein of the interconnected network associated to extensional tension gashes, illustrating potentially the first stages of the vein

network formation. **b** and **d** Sketches of vein network shown in **a** and **c**. **e** Block diagram illustrating the structural setting of the shear zone and associated vein and tension gash network including metabasaltic fragments, containing the pyrite crystals and associated gold. The red line on the top indicates the orientation of shear (c plane).

As a subsequent micro-seism affected the host rocks, it triggered the formation of new lenses, which interconnected to build a fault-vein network, exhibiting ribbon texture with bands of quartz + ankerite + albite interlaminated with slivers of detached metabasaltic wallrock fragments, subparallel to the walls. This vein network formed in the brittle-ductile transition. At each micro-seism, a different fault-vein network, composed of lenses, is formed, and the metabasaltic fragments became enclosed by new veins (Figs. III.15c, d and III.16b). This newly formed network can be severely misoriented by frictional reactivation in the prevailing stress field (Sibson et al., 1988), resulting in the rotation of the metabasaltic fragments (Fig. III.16a-c).

The process of rotation is recorded by the texture of pyrite crystals, in which each deformation event developed a pressure shadow (Figs. III.12a and III.16a-c) in response to ductile shearing. We suggest that at each cycle, in addition to precipitation of ankerite, quartz, albite and/or muscovite (Figs. III.12a and III.16a-c) into newly created space of the pressure shadow, crystallization of pyrite overgrowth took place (Figs. III.12 and III.16a-c). In this case, pyrite overgrowths as well as quartz, ankerite, albite and/or muscovite, grew toward the empty space of pressure shadows (Figs. III.12 and III.16a-c). It follows that, associated to each microseism, a new pyrite overgrowth may crystallize, corresponding to the different pyrite generations defined by Velásquez et al. (*submitted to EG*). These pyrite generations commonly grew at an angle to each other (Figs. III.12a,b and III.16a-c), implying that there was rotation during crystal growth (Velásquez et al., *submitted to EG*). The successive overgrowths in pyrite can be interpreted similarly to the crack-seal and multiple growth microstructures within quartz and ankerite veins, where each crack could be related to a fault-valve cycle (Robert et al., 1995; Cox, 1995). The pyrite cores grew by replacing of ankerite crystals which are found in the metabasaltic fragment, while the different pyrite rim overgrowths were crystallized directly from a hydrothermal fluid in the pressure shadows. Associated to latest deformation events, next to the pyrite in the pressure shadows open space, muscovite instead albite is found.

The cycle may be repeated many times (Fig. III.16) and form a shear-fracture hosted mesh (Sibson, 1998; Sibson, 2004). In our case, it allowed the development of a network of quartz-ankerite-albite veins, which forms the Colombia vein corridor (Figs. III.15e and III.16a-c). Our data concur with one single CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluid event with  $T_h$ (total) variations attributable to post-trapping perturbations closely linked to these P-T fluctuations. Pressure drops during cooling after the incoming of the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluid could result in unmixing and boiling and hence explain the heterogeneity of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O filling ratios within inclusions related to post-trapping modifications during ductile and brittle deformation as evidenced also in other shear zone-hosted mesozonal Au-deposits (Barrie and Touret, 1999; Haraz, 2002; Zoheir, 2004; Klein et al., 2006; Klein and Fuzikawa, 2010). For the Colombia vein corridor, such pressure drops may induce solubility changes of Au and As species within the fluid, resulting in As/Au-rich versus As/Au-poor pyrite zoning (Velásquez et al., *submitted to EG*). Au mineralization occurs either intimately linked to pressure drops as invisible Au within the As-rich rims or as visible gold within late stage fractures (Fig. III.16d) that are also related to pressure drops, by remobilization of invisible Au (Velásquez et al., *submitted to EG*). Moreover textural analyses shows that after each and before the next pressure drop pyrite crystals are rotated (Figs. III.12b,c and III.16a-c). Together the P-T evolution, inferring pressure fluctuations as well as observations from pyrites implicate that pressure drop is not a continuous process but is possibly related to successive microseisms as has been proposed by Mullis et al., 1994 for the Alpine-type veins based on the fault valve model of Sibson (1990).



**Fig. III.16** Schematic model for the formation of the Colombia vein mesh, including the history of pyrite crystallization and fluid trapping. **a (top)** Quartz + ankerite + albite lenses crystallized in the tension gashes, interlaminated with slivers of metabasaltic fragments, subparallel to the foliation. Note the earlier pyrite crystals formation in the metabasaltic host rock close to the lenses. This first stage is associated to a ductile deformation regime at lithostatic pressures trapping primary mixed CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-salt fluids at depths below 6 km, temperatures higher than 270° and pressures higher than 1.6 kbar. **(middle)** Pyrite core and earliest As-rich pyrite overgrowth, as well as ankerite (Ank<sub>P1</sub>), growing towards the empty space of pressure shadows (indicated by the black arrows) formed during ductile shear of the host rock after earliest microseisms and fluid inflow into the fault zone. **(bottom)** Pr-FI trapped within “primary” quartz grains (Qtz<sub>A</sub>), during the earliest stages of the vein network formation. **b (top)** Vein network formed from the connection of several lenses. At this stage the metabasaltic fragments are rotated and become isolated. Pyrite crystallized within the metabasaltic fragments. The circular arrows signify that this process repeats itself a number of times, associated to each micro-seism, to reach the final configuration of the vein corridor that is shown in figure c. This passage is marked by the unmixing of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-salt inclusions related to important pressure fluctuations from supralithostatic (1.6 kbar) to near hydrostatic pressure regimes (1.0 kbar) towards the bottom of the BDT, in this case at around 6 km, 250°C, 1.6-1.0 kbar; see text for detailed explanations). **(middle)** The second pyrite overgrowth growing at an angle to the first overgrowth (indicated by the red circular arrows) accompanied by the ankerite crystallization (Ank<sub>P2</sub>), filling the empty space (indicated by the black arrows). **(bottom)** Decrepitated Pr-FI with a cluster of surrounding Ps-FI (neonates) and trail of Ps-FI, trapped during a subsequent micro-seism, associated to some quartz crystals formed by grain boundary migration recrystallization. **c (top)** Final framework of the fluid driven fault-fracture meshes and associated network of interconnected quartz, albite and ankerite veins, enclosing a large number of altered, pyrite-rich metabasaltic fragments. This passage is marked by continuous unmixing of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-salt inclusions related to important pressure fluctuations from supralithostatic (1.0 kbar) to near hydrostatic pressure regimes (0.6 kbar) towards the top of the BDT, in this case at around 4 km, 175°C, 1-0.4kbar; see text for detailed explanations). **(middle)** Final step of pyrite crystal growth after several cycles of rim growth (indicated by the red circular arrows), with the last pressure shadow opening filled by latter muscovite (Ms<sub>I</sub>). **(bottom)** The same configuration than j, in this case associated to subgrains formed by dynamic recrystallization. **d (top)** Later semi-brittle high angle Santa María fault, associated to brittle deformation at hydrostatic pressure regime below 0.4 kbar at depth around 4km and temperatures lower than 175°C, crosscutting the whole vein corridor. At this stage, inflow of surface derived aqueous low

salinity fluids was possible. **(middle)** Subsequent fracturing of pyrite crystals, containing visible gold grains precipitating as micro-inclusions or filling fractures, accompanied by chalcopyrite, ankerite, sphalerite and secondary muscovite. **(bottom)** Trails of Sc-FI crosscutting all early-formed microstructures, associated to later semi-brittle shear faults, which are marked by the muscovite of the second generation ( $Ms_L$ ). Qtz = Quartz, Ank = ankerite, Ab = albite, Ccp = chalcopyrite, Ms = muscovite, Sp = sphalerite.

### ***III.7. Conclusion***

The El Callao vein corridor provides an example of a shear zone-hosted gold deposit that is similar in several respects to many other faults associated to Au-bearing vein systems worldwide. This vein corridor is a transpressional shear zone where crustal fluid circulated throughout the late stages of a period of regional crustal shortening and low grade metamorphism, during the Eburnean orogeny. The internal structures of the vein corridor, defined as a fault fracture mesh, indicate that during deformation within the seismogenic zone, repeated deformational episodes occurred, namely, faulting, fault dilatation, hydrothermal sealing, and growth of spatially associated hydraulic extensional fractures. Moreover, pervasive fluid flow strongly altered the metabasalt fragments within and around the vein corridor and allowed sulfide precipitation and associated Au-mineralization. A study of fluid inclusions interpreted within the context of vein microstructures, pyrite growth textures and Au-mineralization, allowed us to propose that:

- 1) hydrothermal self-sealing of the shear zone after repeated microseisms promoted fault valve behaviour and development of transiently near-hydrostatic fluid pressures within an overall lithostatic pressure regime;
- 2) during an early stage of fault slip a homogeneous  $CO_2$ - $H_2O$  fluid was trapped within the core of primary quartz and ankerite grains. Subsequently within the ductile brittle transition, carbonic and aqueous liquids became unmixed due to drastic changes in pressures;
- 3) fault valve-related pressure fluctuations of up to 0.5 kbar have been recorded at depths of 6 km, corresponding to the bottom of the seismogenic zone at 250°C, 1.6 kbar. The record of such pressure fluctuations can be observed within the quartz-ankerite vein mesh and within the basalt fragments that host the Au-mineralization;

4) Each pressure drop from supralithostatic to near-hydrostatic pressure at depths of 6 to 4 km (250-175 °C and 1.6 – 1.0 kbar) is related to fluid unmixing and triggered multiple overgrowth textures in pyrites as well as solubility fluctuations of As and Au species within the fluid (Velásquez et al., *submitted to EG*). This, in turn, promoted Au-remobilization and recrystallization in As-rich growth zones, as disseminated invisible Au during ductile deformation, and as visible Au within fractures crosscutting pyrites at a later stage, where brittle fracturing related to overpressures became the dominant deformation process.

## **Chapitre 4: Etude texturale et cristalochimique de la pyrite. Implications sur la minéralisation aurifère.**

Dans le chapitre précédent, nous avons proposé un modèle de formation pour le système de veines qui renferme la minéralisation, en définissant ce dernier comme un « vein-mesh corridor », i.e., un couloir de déformation minéralisé. Dans ce chapitre nous allons chercher à comprendre comment la minéralisation s'est développée dans ce « couloir ». Pour cela, il est important de retenir du chapitre précédent les caractéristiques suivantes: i) le couloir enregistre une histoire de formation en plusieurs phases, reliées à une succession de microséismes, en présence d'un même fluide hydrothermal à H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl, à faible salinité, dans la transition fragile-ductile; ii) chaque microséisme serait accompagné de changements brusques et localisés de pression de confinement, associés à chaque franchissement de la limite entre régime supra-lithostatique et régime quasi-hydrostatique et vice-versa; de plus, lors des chutes de pression, on enregistrerait une ébullition localisée du fluide hydrothermal, comme le montre l'étude des inclusions fluides; iii) l'or est toujours étroitement lié à la pyrite, soit sous forme d'inclusion, soit en remplissage de fractures, et la pyrite se trouve quasi-systématiquement incluse dans les fragments de metabasaltes et presque jamais dans les minéraux de la gangue des veines.

Prenant en considération ce dernier point, nous avons effectué une étude texturale et cristalochimique plus détaillée de la pyrite, mais aussi de l'or et de la paragenèse associée à l'or, afin de saisir : i) la raison pour laquelle la pyrite se développe préférentiellement dans les fragments de metabasaltes; ii) les processus de formation et de déformation de la pyrite et iii) la formation des grains d'or qui se trouvent dans la pyrite et qui font d'El Callao un gisement de classe mondiale. Pour mener à bien ce travail, nous avons utilisé tout d'abord des techniques d'observation, comprenant la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage, afin de repérer les différents types de pyrite (environ 250 cristaux de pyrite observés). Ensuite, nous avons utilisé plusieurs techniques analytiques, à savoir la microsonde électronique et le LA-ICP-MS, dans le but d'obtenir les compositions des divers types de pyrite, spécifiquement les compositions en éléments traces tels As, Cu, Ag, Sb, Te, Pb, Bi et

notamment en Au (communément appelé «or invisible»). Ce dernier peut se trouver dans la structure cristalline de la pyrite ou sous forme de nanoparticules (Cabri et al., 1989; Cook et Chryssoulis, 1990) et il est généralement considéré comme primaire (e.g., Simon et al., 1999a; Reich et al., 2005; Cook et al., 2009).

Dans ce qui suit, nous allons discuter de ces divers sujets qui ont également été l'objet de la publication intitulée: « *Formation and Deformation of Pyrite and Implications for Gold Mineralization at The El Callao Mining District, Venezuela* », soumise à *Economic Geology*, présentée à la suite de ce chapitre. L'appel des figures et tableaux dans ce chapitre sera réalisé comme suit: les figures et tableaux notés 4-x correspondent à ceux insérés dans ce chapitre; les figures et tableaux notés IV.x correspondent à ceux présentés dans la publication.

#### **4.1. Caractéristiques morphologiques de la pyrite**

La taille des grains de pyrite varie de quelques microns à quelques centimètres au sein de la veine. Cette variation s'observe tant au niveau des échantillons qu'au niveau de la lame mince.

Au niveau de l'échantillon voire de l'affleurement, on distingue deux habitus pour les pyrites : i) des cristaux automorphes isolés dans la matrice, avec une taille qui peut atteindre jusqu'à 2-3cm (Fig. IV.8A); ii) des amas de pyrite qui correspondent à un ensemble de cristaux de petite taille, pouvant former des alignements couvrant une superficie de plusieurs  $\text{cm}^2$  (Fig. IV.8B); ce dernier type de pyrite se rencontre préférentiellement à proximité des failles, particulièrement dans la zone d'intersection entre la veine Colombia et la Faille Santa María, là où les teneurs en or sont les plus élevées dans la Mine.

Au microscope, on constate que la différence entre les deux habitus de pyrite est principalement due à la densité de fractures qui affectent les cristaux. Les cristaux de grande taille et automorphes présentent peu ou pas de fractures (Fig. IV.8C), alors que les amas de pyrite sont constitués d'un ensemble de petits fragments, qui semblent

résulter de la fracturation voire même de la pulvérisation d'anciens cristaux automorphes (Fig. IV.8C).

Cette fracturation correspondrait à une déformation par micro-cisaillement, indicative d'un comportement fragile. La fracturation observée est principalement due à un cisaillement simple. Elle se manifeste par le développement intensif de fractures qui se croisent à 90° correspondant à des plans de clivages cubiques orthogonaux (e.g., Craig et al., 1998). Les cristaux peuvent être également affectés par une fracturation due à un cisaillement orienté (Cook et al., 2009; Barrie et al., 2010a), qui se marquent par des fractures généralement courbes, se croisant avec un angle différent de 90°. Quel que soit le type de déformation, les fractures ne présentent aucune orientation préférentielle à l'échelle de la lame mince et les divers plans de fractures parallèles peuvent être suivis sur une dizaine de mm, mais jamais au-delà. C'est pour cette raison qu'il n'a pas été possible de relier les différentes familles de fractures des pyrites aux divers événements de déformation décrits dans la mine par Guilloux (1997). Quel que soit le mode de fracturation, ce sont toujours les mêmes minéraux que l'on retrouve en remplissage des fractures des pyrites, à savoir l'ankérite, l'albite, la chalcopyrite, la sphalérite, la chlorite et l'or (Fig. IV.9).

#### **4.2. Les divers types de pyrite**

La plupart des cristaux de pyrite de la veine montrent les mêmes caractéristiques lorsqu'on les regarde au microscope optique en lumière réfléchié ; i.e., elles se caractérisent par un cœur xénomorphe riche en inclusions minérales et une bordure automorphe plus limpide (Fig. IV.5A, D). Toutefois, les images MEB en mode électrons rétrodiffusés montrent que certains cristaux ont une bordure plus complexe, avec plusieurs zones de surcroissance révélées par la présence d'arsenic (Fig. IV.5E). Cela nous a conduit à distinguer deux types de pyrite dans le gisement : une pyrite à surcroissance unique (Fig. IV.5C) et une pyrite à surcroissance complexe (Fig. IV.5F). Le type le plus abondant est celui à surcroissance unique, mais les deux types se rencontrent de façon aléatoire dans le couloir.

#### 4.2.1. Pyrite à surcroissance unique

Comme on vient de le montrer, ce type de pyrite se caractérise par un cœur xénomorphe riche en inclusions et une bordure automorphe plus limpide, définissant deux générations pour les pyrites à surcroissance unique (Fig. IV.5A). Les images MEB en mode électrons rétrodiffusés de ces deux générations de pyrite n'ont révélé aucune variation de composition au niveau des éléments majeurs (e.g., As, Fig. IV.5B); elles semblent donc être homogènes. Les inclusions rencontrées dans le cœur (Fig. IV.6A), correspondent majoritairement aux minéraux suivants ; ankérite,  $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ , albite,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  et rutile  $\text{TiO}_2$ ; accessoirement, on trouve aussi la muscovite,  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ , la chlorite,  $(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{OH})_6$ , la chalcopryrite,  $\text{CuFeS}_2$ , la sphalérite,  $(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$ , le glaucodot,  $(\text{Co},\text{Fe})\text{AsS}$ , la monazite,  $(\text{La},\text{Ce},\text{Nd})\text{PO}_4$ , l'apatite,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$  et le xénotime,  $\text{YPO}_4$ ; et enfin, plus rarement l'or,  $(\text{Au},\text{Ag})$  (e.g., Fig. IV.6B). Dans la bordure, les inclusions minérales sont très rares mais on a pu retrouver les minéraux suivants: l'or  $(\text{Au},\text{Ag})$  (e.g., Fig. IV.6C), la chalcopryrite et la sphalérite, et exceptionnellement l'albite, l'ankérite, et la tellurobismuthite,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

#### 4.2.2. Pyrite à surcroissance complexe

Ce type de pyrite se caractérise par la présence dans les zones de bordure de fines bandes enrichies en arsenic (détectable au MEB, e.g., Figs. IV.5D et IV.7), qui se développent parallèlement aux faces du cristal. Toutefois, comme pour la pyrite à surcroissance unique, on distingue également pour ce faciès deux générations, à savoir : i) un cœur xénomorphe riche en inclusions minérales et pauvre en As (non détecté par le MEB et ii) une bordure presque dépourvue d'inclusions, montrant plusieurs séquences de surcroissance qui débuteraient toujours par une «micro-zone» riche en As et se termineraient par une zone pauvre en As. Les inclusions minérales du cœur sont les mêmes que celles trouvées dans le cœur des pyrites à surcroissance unique et les rares inclusions reconnues dans la bordure sont également les mêmes que celles des cristaux à surcroissance simple (e.g., Fig. IV.7).

#### 4.2.3. Relation pyrite - or

Pour essayer de comprendre la relation entre la pyrite et l'or visible, nous avons réalisé des mosaïques (à partir d'images en mode électrons rétrodiffusés, e.g., Fig. 4-1) à l'échelle de la lame mince entière, avec un réglage du MEB qui permet de distinguer les grains d'or (de couleur blanc intense) par rapport aux autres inclusions de chalcopryrite ou de sphalérite, par exemple; de plus, nous avons confirmé à l'aide du spectromètre EDS couplé au MEB la présence de grains d'or et aussi identifié tous les autres minéraux trouvés en inclusion dans la pyrite ou en remplissage des fractures. Ces mosaïques montrent que l'or est toujours lié à la pyrite et pas aux autres minéraux des fragments de metabasaltes, i.e., l'ankérite, le quartz ou l'albite. Ensuite, il est évident que l'or se trouve principalement dans les fractures des pyrites et même lorsqu'il se présente sous forme de micro-inclusions, celles-ci se situent à proximité de fractures.

#### 4.3. Concentration en éléments majeurs dans les deux types de pyrite

Dans les pyrites à surcroissance simple, la composition moyenne est  $S = 52,8 \pm 0,6$  wt% (RSD=1,1%) et  $Fe = 46,8 \pm 0,3$  wt% (RSD=0,7%), pour 61 points d'analyse à la microsonde électronique. La concentration en As varie entre 420 ppm (la limite de détection) et 3580 ppm; celle en Co varie entre 120 ppm (la limite de détection) et 1500 ppm; celle en Ni varie entre 120 ppm (la limite de détection) et 390 ppm. On remarquera qu'il n'existe aucune corrélation entre ces éléments comme le montrent les valeurs des coefficients de corrélation entre les 3 éléments, avec  $r^2_{(As-Co)} = 0,06$ ,  $r^2_{(As-Ni)} = -0,26$  et  $r^2_{(Co-Ni)} = -0,05$  (pour 47 points d'analyse). Toutes les données sont présentées dans le tableau IV.A2. Pour mettre en évidence les variations de composition entre les deux générations de pyrite (Py1 et Py2), nous avons construit des cartes d'iso-concentration (e.g., Fig. IV.10). Ces cartes montrent une forte hétérogénéité en As et Co, mais ces variations de composition ne se superposent pas aux deux générations de pyrite.

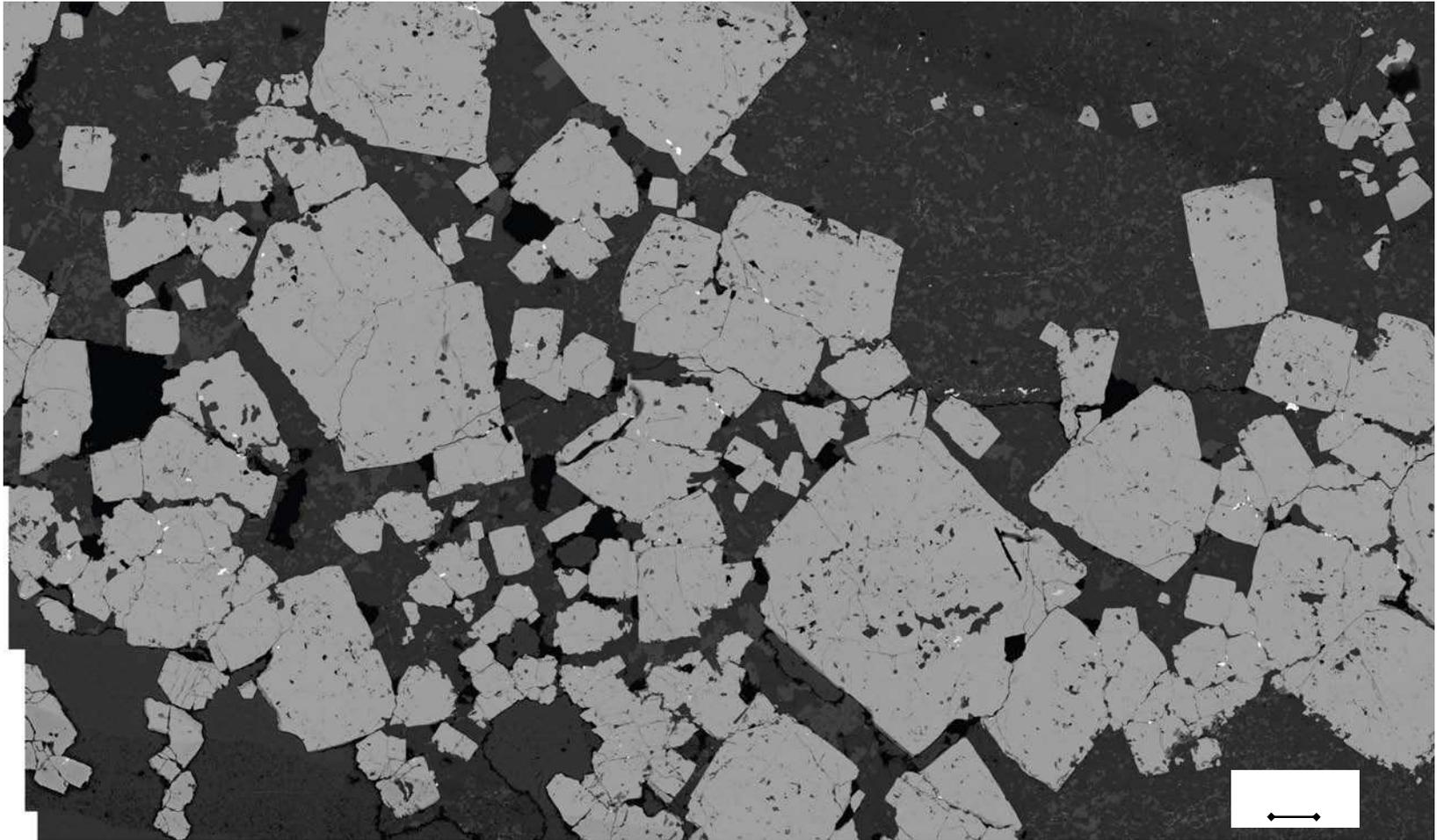


Fig. 4-1A. Mosaïque regroupant plusieurs images MEB, montrant des cristaux fracturés de pyrite (en gris clair) dans la matrice des fragments de metabasaltes, et les grains d'or (en blanc intense) en remplissage de fractures ou en inclusion dans la pyrite.

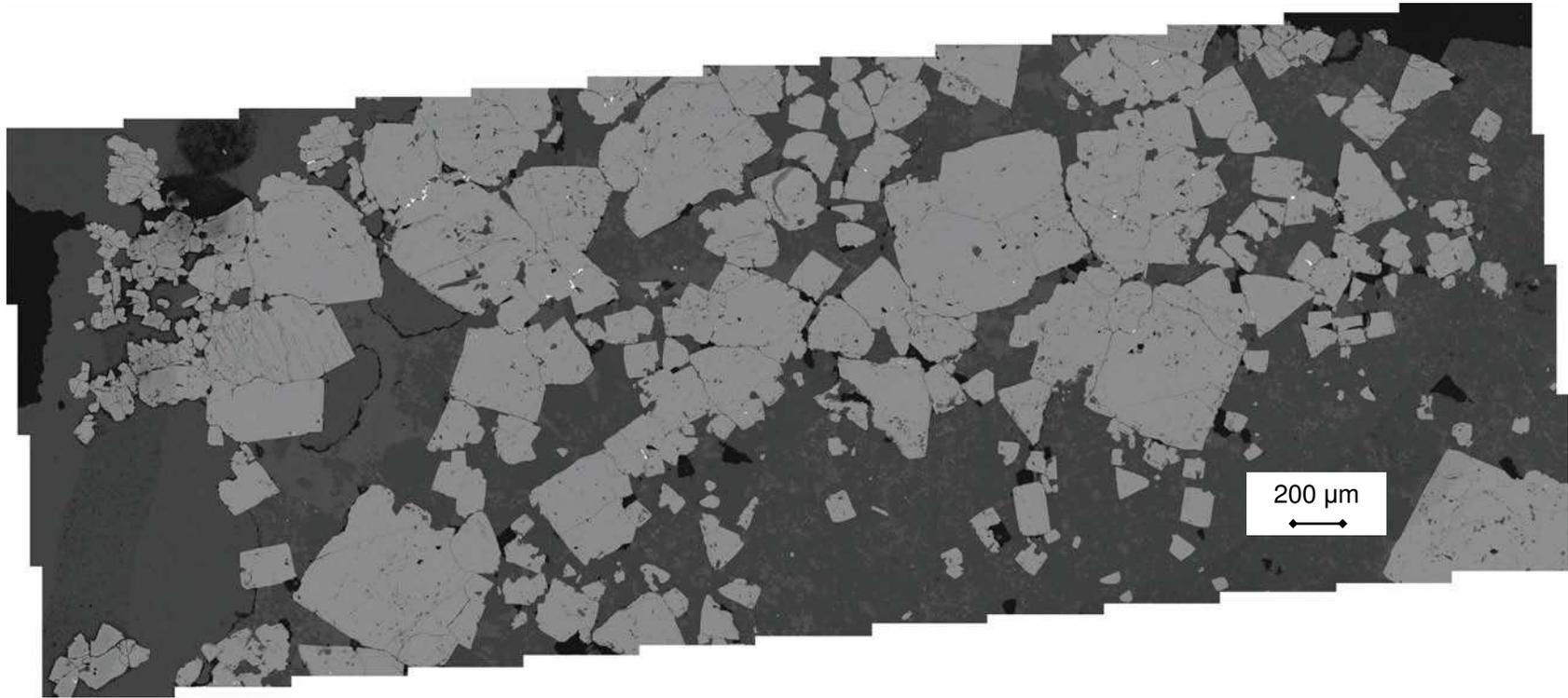


Fig. 4-1B. Mosaïque regroupant plusieurs images MEB, montrant des cristaux fracturés de pyrite (en gris clair) dans la matrice des fragments de metabasaltes, et les grains d'or (en blanc intense) en remplissage de fractures ou en inclusion dans la pyrite.

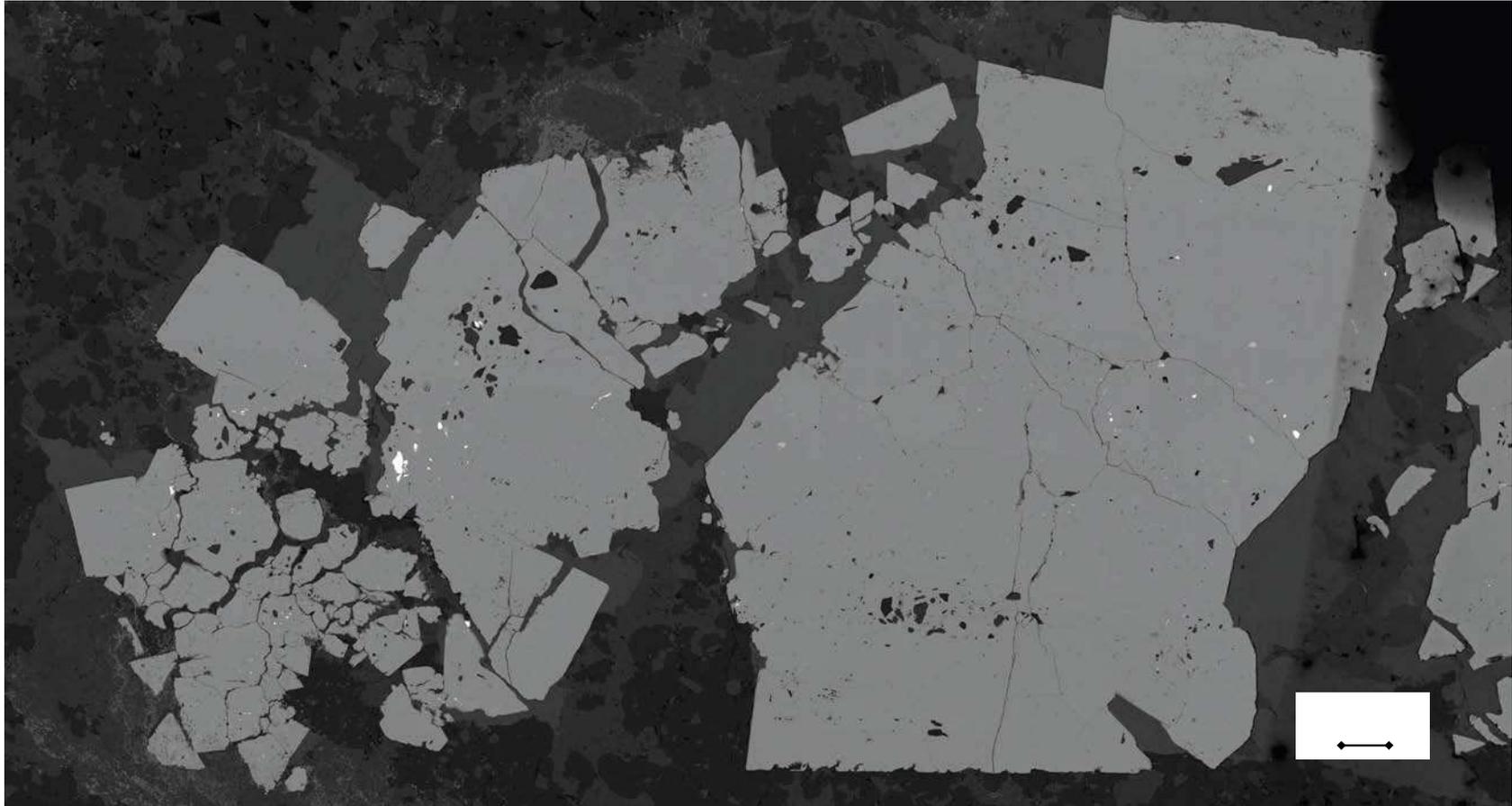


Fig. 4-1C. Mosaïque regroupant plusieurs images MEB, montrant des cristaux fracturés de pyrite (en gris clair) dans la matrice des fragments de metabasaltes, et les grains d'or (en blanc intense) en remplissage de fractures ou en inclusion dans la pyrite.

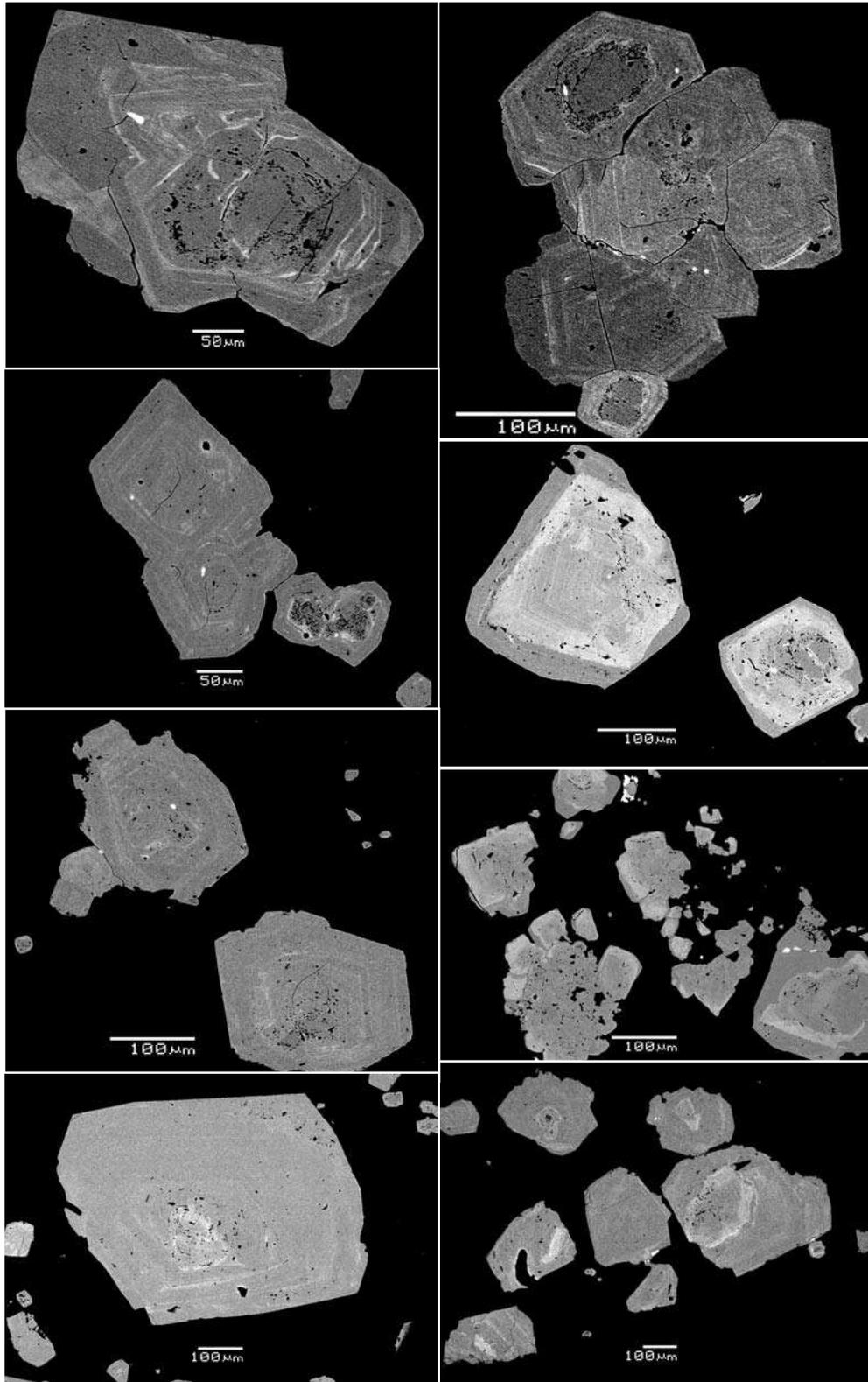


Fig. 4-2. Montage photo de plusieurs images en mode électrons rétrodiffusés de plusieurs exemples de cristaux de pyrite du type à surcroissance complexe.

Dans les pyrites à surcroissance complexe, la concentration en S varie entre 49,5% et 53,6% poids (307 points d'analyses à la microsonde électronique, cf., Tableau IV.A3), celle en Fe entre 45,2% et 47,5% poids et celle en As entre 420 ppm (LOD) et 5% poids, mais peut atteindre exceptionnellement jusqu'à 10% poids (e.g. 332-C1). Lorsqu'on regarde la relation entre le soufre et l'arsenic (Fig. IV.11, cf. Tableau IV.A3) on trouve une forte corrélation négative entre ces deux éléments ( $R^2 = -0,92$  pour les 307 points d'analyse), indiquant très probablement que l'arsenic se trouve dans la structure cristalline de la pyrite en substitution au soufre, sous la forme  $Fe(As_xS_{1-x})_2$  (cf. Fleet et al., 1989) ; ces pyrites correspondraient donc aux pyrites arsenifères de type  $As^{1-}$  (e.g., Fleet et al., 1989; Fleet et al., 1993; Fleet and Mumin, 1997; Simon et al., 1999; Reich et al., 2005). En ce qui concerne les deux autres éléments, Co et Ni, leur concentration varie entre 120 ppm et 1,6% poids et entre 120 ppm et 1,1% poids, respectivement. Comme pour les pyrites à surcroissance simple, il n'y a pas pour les pyrites à surcroissance complexe de corrélation entre l'arsenic, le cobalt et le nickel ( $r^2_{(As-Co)} = -0,02$ ;  $r^2_{(As-Ni)} = 0,2$ ;  $r^2_{(Co-Ni)} = -0,01$ ; sur 854 points d'analyse à la microsonde électronique, cf. Tableau IV.A4). Nous avons également construit des cartes d'iso-concentration pour observer la distribution de l'arsenic, du cobalt et du nickel dans les cristaux zonés (Tableau IV.A4), présentées dans la figure IV.12 (deux cristaux de la lame 332-C8) et dans la figure 4-3 pour deux autres cristaux (332-C1 et 332-C4). Ces cartes confirment les images MEB, i. e. que c'est l'arsenic qui est responsable de la zonation des pyrites, mais ni le cobalt ni le nickel ne suivent l'arsenic dans cette zonation. C'est la deuxième génération (bordure) qui est systématiquement la plus riche en As. Nous avons comparé ces cartes d'iso-concentrations aux images obtenues par imagerie LA-ICP-MS pour les mêmes éléments (Fig. IV.12); les résultats obtenus par les deux méthodes sont globalement identiques. Enfin, les images LA-ICP-MS montrent souvent une fine bordure externe ( $\sim 10 \mu m$ ) enrichie en  $Co \pm Ni$  (Fig. IV.12).

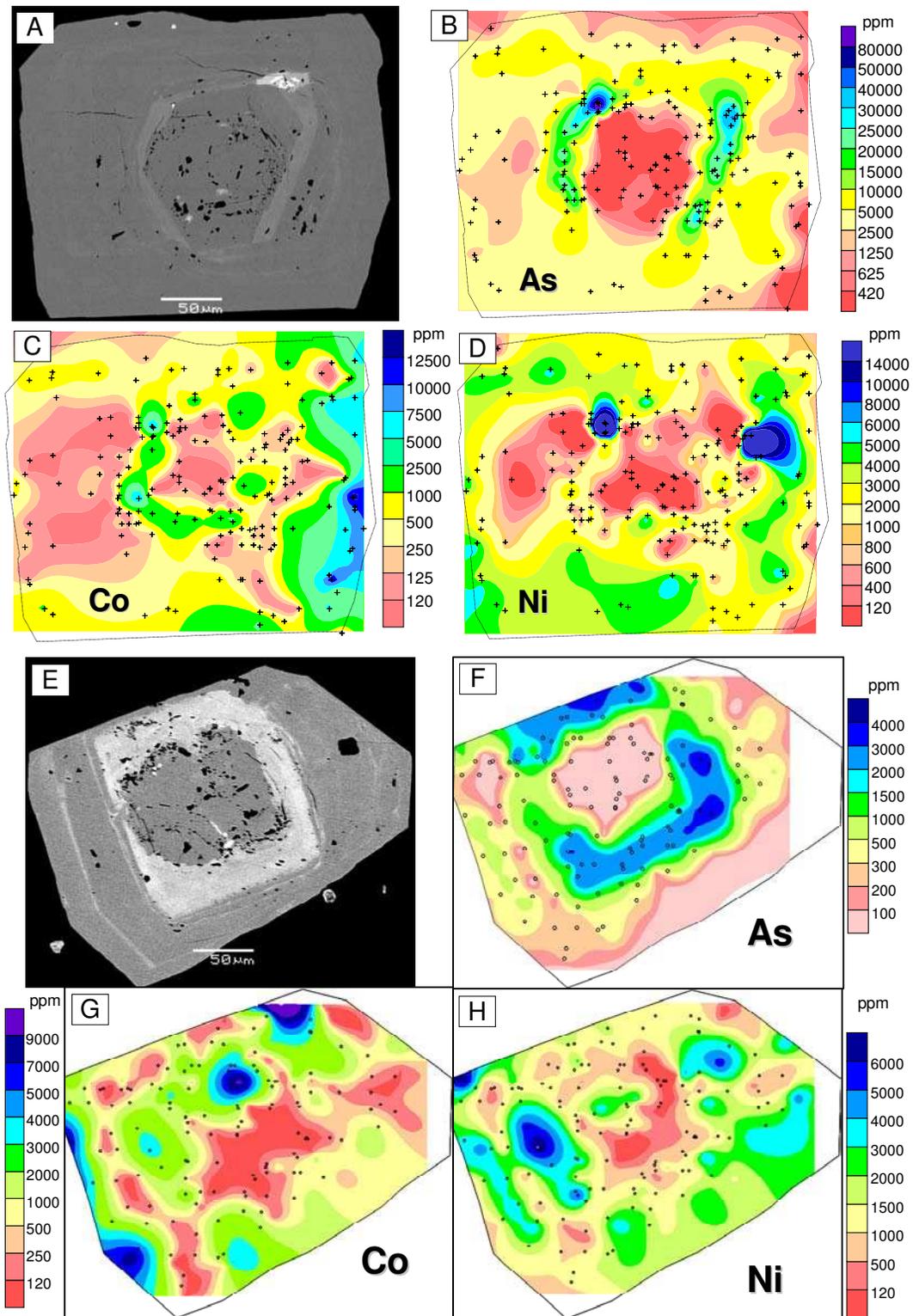


Fig. 4-3. Images en mode électrons rétrodiffusés (MEB) de cristaux de pyrite à surcroissance complexe (A et E) et cartes d'isoconcentrations construites pour As (B et F), Co (C et G) et Ni (D et H) à partir des données obtenues à la microsonde électronique.

#### 4.4. Concentration en éléments traces dans les deux types de pyrite

Il est connu que la pyrite peut contenir de petites quantités d'autres éléments considérés comme traces (e.g., Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Pd, Ru, Sb, Se, Sn, Te, Tl et Zn) ; toutefois, seuls As, Co, Ni, Sb et probablement Cu, Ag, Au et Sn pourraient être incorporés dans le réseau cristallin de la pyrite (Abratis et al., 2004). Plus rarement, il a été signalé la présence d'éléments du groupe du platine (PGE) dans des pyrites provenant des pyroxénites du « Great Dyke » au Zimbabwe (e.g., Oberthür et al., 1997a). Dans ces dernières, les auteurs ont mesuré les concentrations moyennes suivantes :Pt = 233ppm ; Pd = 9ppm ; Ru = 40ppm ; Rh = 10ppm. Ces auteurs ont montré la présence de micro-inclusions métalliques de PGE mais considèrent aussi que certains de ces éléments pourraient constituer des solutions solides dans la pyrite. Compte tenu des données chimiques existantes sur les pyrites (Cf ci-dessus), il a été décidé d'analyser à l'ICP/MS les éléments suivants pour les pyrites d'El Callao (d'après la classification proposée par Huston et al., 1995): i) les éléments présents en substitution stœchiométrique: Ni, Se et Te; ii) les éléments présents en substitution non stœchiométrique: As, Au, Tl et Mo; iii) les éléments métalliques présents sous forme de nano-inclusions: Cu, Bi, Pb, Ag, Sb, et Cd. Ensuite, nous avons analysé les PGE: Rh, Pd, Os, Ir et Pt. Enfin, pour contrôler la présence d'inclusions minérales non sulfurées, nous avons également analysé les éléments non métalliques suivants: Si et Na (albite), Ca et Mn (ankérite), Ti (rutile) et La (monazite).

##### 4.4.1. Caractéristiques des spectres LA-ICP-MS des différentes générations de pyrite

Nous allons vérifier dans cette partie si les différentes générations de pyrite mises en évidence par l'étude texturale peuvent être distinguées par leur composition en éléments traces. Nous avons également cherché à repérer les pyrites qui renfermaient de l'or «invisible» (cf., Cook and Chryssoulis, 1990) se trouvant soit dans leur structure cristalline soit sous forme de nano-inclusions de taille inférieure à 1µm (cf., Cabri et al., 1989), afin de connaître la nature des autres éléments traces associés à cet or. Pour cela nous avons observé séparément les spectres obtenus pour chaque génération de pyrite et mis en évidence leurs principales différences.

En ce qui concerne les cristaux de pyrite du type à surcroissance unique, les principales différences entre les deux générations (i.e., cœur et bordure) sont : dans le cœur (Fig. IV.13A), les éléments suivants Cu, Te, Bi, Au, Ag, Sb et Pb, sont toujours présents et leurs spectres se suivent de manière identique; dans la zone de bordure (Fig. IV.13B), ces mêmes éléments peuvent être présents ou absents sans pour autant trouver une quelconque corrélation entre eux, à l'exception des paires  $^{197}\text{Au}$  et  $^{107}\text{Ag}$  et  $^{209}\text{Bi}$  et  $^{125}\text{Te}$ ; toutefois, quand ces divers éléments sont présents dans les zones de bordure, ils sont plus faiblement concentrés que dans le cœur. Concernant  $^{75}\text{As}$ , on retrouve les mêmes spectres pour les deux générations de pyrite (Fig. IV.13A, B), avec des valeurs de signal nettement au-dessus de celles des autres éléments (comprises entre  $1 \times 10^7$  et  $1 \times 10^8$  cps), indépendantes de la présence ou non de  $^{197}\text{Au}$ . Le fait de trouver un signal pour  $^{197}\text{Au}$ , tant dans le cœur que dans la bordure, indique qu'il y a de l'or « invisible » dans les deux générations de pyrite. Cet or peut donc être considéré comme de l'or primaire (e.g., Simon et al., 1999; Reich et al., 2005; Cook et al., 2009).

Lorsque nous regardons les spectres correspondant aux diverses générations dans les cristaux du type à surcroissance complexe, i.e., cœur, «micro-zones» de la bordure riches en As et zones de la bordure pauvres en As, nous trouvons les caractéristiques suivantes : i) dans le cœur (Fig. IV.14A), les spectres correspondant aux  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  et  $^{209}\text{Bi}$  se suivent de manière identique et leur signaux se décollent nettement du bruit de fond ; le spectre de  $^{75}\text{As}$  a un signal entre  $1 \times 10^7$  et  $1 \times 10^8$  cps. Toutes ces caractéristiques sont similaires à celles observées pour le cœur de la pyrite à surcroissance simple ; ii) dans les «micro-zones» riches en As (Fig. IV.14B), le fait marquant est le fort enrichissement en arsenic, d'environ un ordre de grandeur par rapport au cœur (entre  $1 \times 10^8$  et  $1 \times 10^9$  cps) ;  $^{197}\text{Au}$  et  $^{63}\text{Cu}$  sont également enrichis dans cette pyrite relativement aux cœurs des deux types de pyrite; les spectres des autres éléments sont identiques à ceux observés pour les cœurs. iii) dans les zones de bordure pauvres en As (Fig. IV.14B), on retrouve pour tous les éléments, les mêmes spectres que pour la bordure de la pyrite de type à surcroissance unique.

#### 4.4.2. Détermination des concentrations en éléments traces

Nous avons déterminé les concentrations précises des éléments présents dans chaque génération de pyrite pour les types zonés et non zonés. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.1 et dans le diagramme de distribution des éléments (Fig. IV.16).

On constate pour les deux types de pyrite que la première génération (cœurs) est plus riche en éléments en traces que la deuxième génération (bordures), à l'exception de As et Se qui ont les mêmes concentrations dans les deux générations; la couronne intermédiaire des pyrites à surcroissance complexe (micro-zones riches en As) se démarquent de toutes les autres par, évidemment, de plus fortes valeurs en As, mais aussi en Cu et Au. Enfin, comme l'avaient montré les analyses à la microsonde, on trouve dans toutes ces pyrites des teneurs relativement élevées en Ni mais celles-ci sont de même grandeur dans les diverses générations de pyrite.

Concernant la relation entre les éléments (Tableau IV.2) on remarque que les données sont bien dispersées et présentent généralement des coefficients de corrélation ( $r^2$ ) très faibles. Ce comportement peut se comprendre lorsqu'on regarde les images LA-ICP-MS des cristaux de pyrite (Figs. 4-4 – 4-8) établies pour les éléments suivants:  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ , mais aussi  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{55}\text{Mg}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{182}\text{W}$ , éléments analysés pour contrôler la présence d'inclusions minérales, qui montrent également une distribution hétérogène de la plupart des éléments en traces. Toutefois, on constate que les plus fortes corrélations s'observent entre les éléments dont les spectres se suivent de manière identique, et uniquement pour les pyrites de première génération, i.e., les cœurs; les plus fortes valeurs sont entre Au et des éléments tels Bi ( $r^2_{(\text{Au-Bi})}=+0,48$ ), Te ( $r^2_{(\text{Au-Te})}=+0,43$ ) et Cu ( $r^2_{(\text{Au-Cu})}=+0,38$ ) qui sont nettement supérieures à celle à As ( $r^2_{(\text{Au-As})}=+0,19$ ).

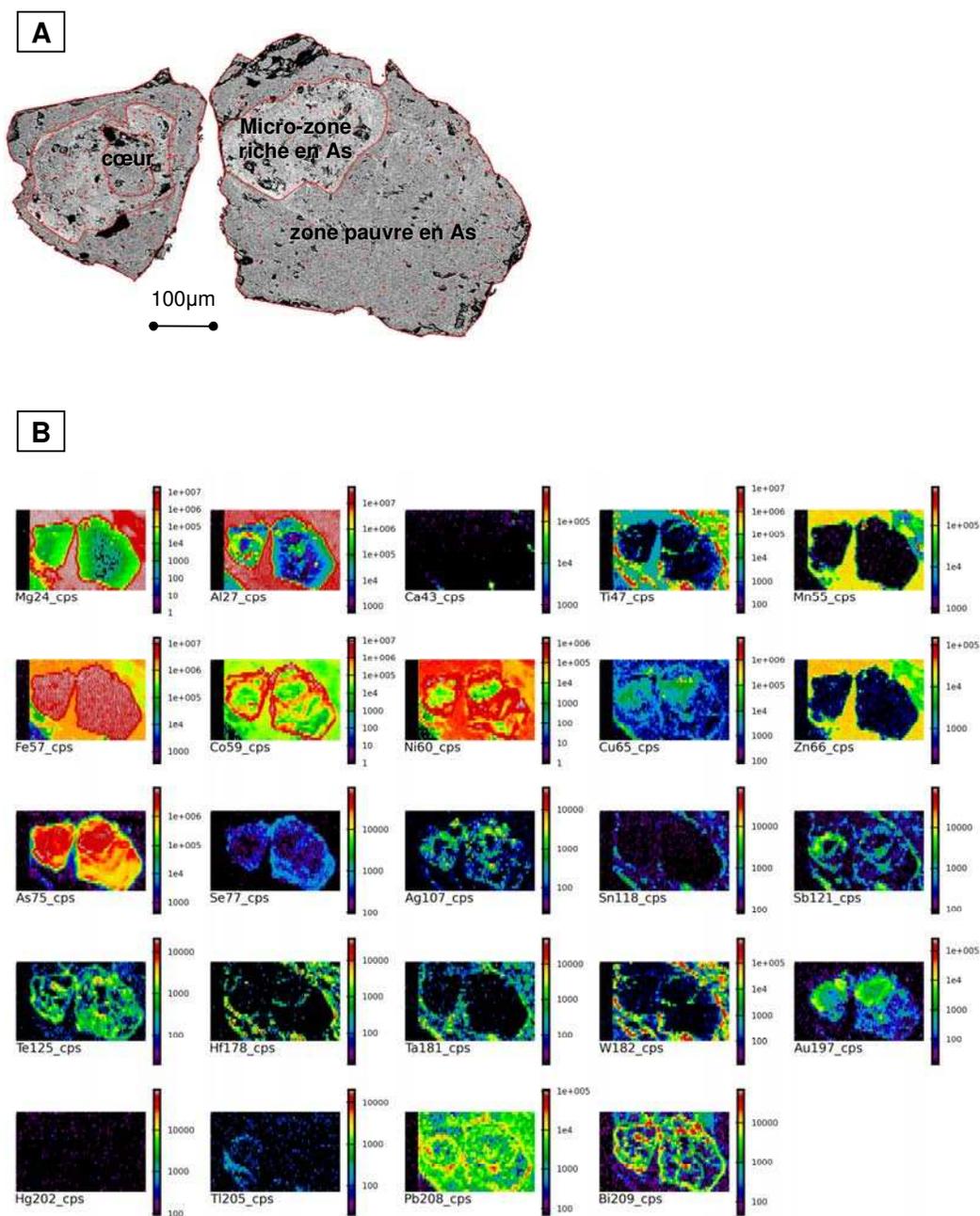


Fig. 4-4. A) Image MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant deux cristaux de pyrite du type à surcroissance complexe, avec leur zonation, i.e., cœur riche en inclusions minérales et bordure composée par une séquence composée d'une «micro-zone» riche en As suivie d'une zone pauvre en As. B) Image LA-ICP-MS montrant la distribution spatiale des éléments traces ( $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{55}\text{Mg}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{182}\text{W}$ ) dans ces cristaux ; à noter la très forte relation entre les éléments As, Au et Cu, et dans une moindre proportion Ag, Sb, Pb et Bi dans les «micro-zones».

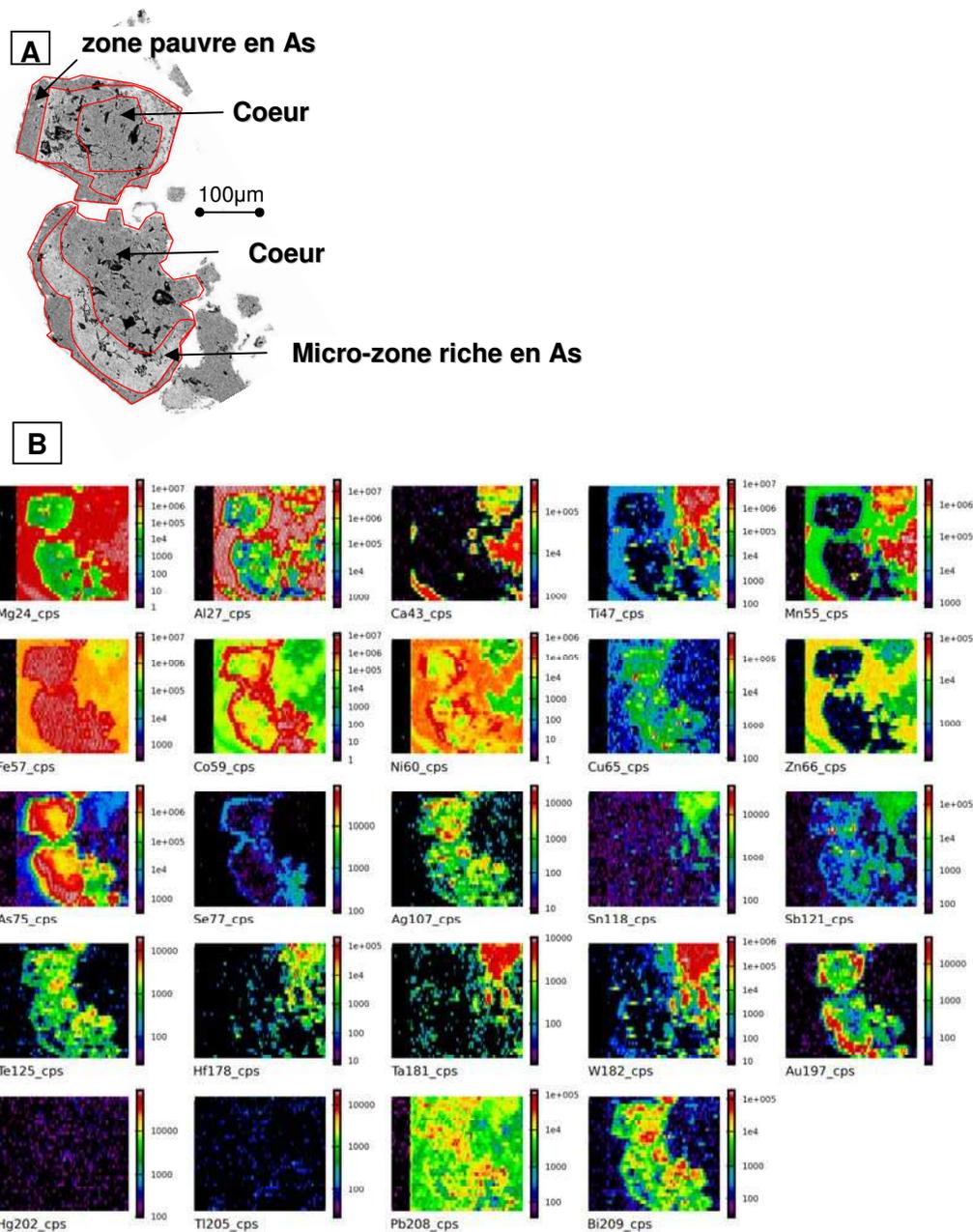


Fig. 4-5. A) Image MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant deux cristaux de pyrite du type à surcroissance complexe, avec leur zonation, i.e., cœur riche en inclusions minérales et bordure composée par une séquence formée d'une «micro-zone» riche en As suivie d'une zone pauvre en As. B) Image LA-ICP-MS montrant la distribution spatiale des éléments traces ( $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{55}\text{Mg}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{182}\text{W}$ ) dans ces cristaux; à noter la forte relation entre les éléments As, Au et Cu dans les «micro-zones», et une distribution plus hétérogène pour le reste des éléments.

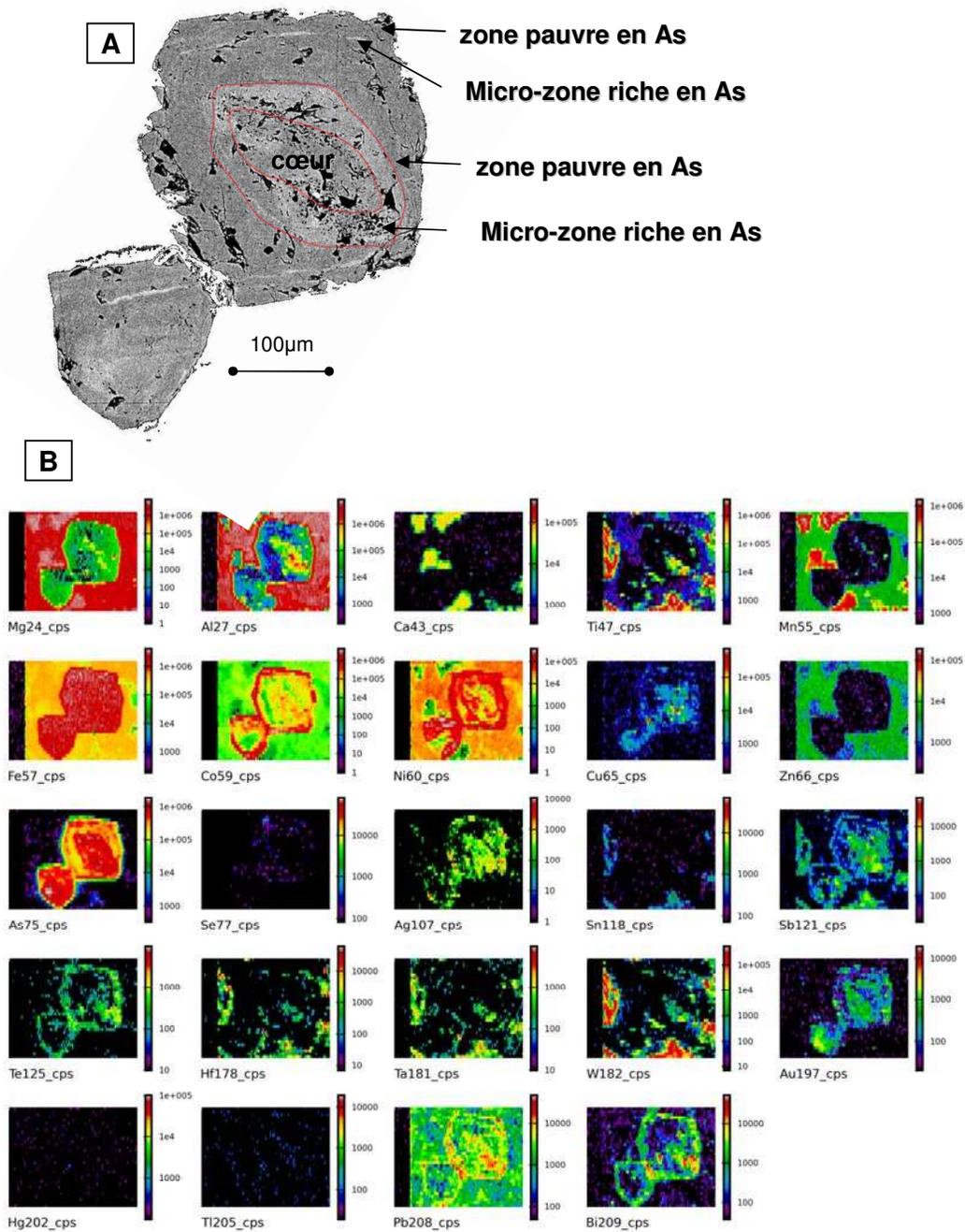


Fig. 4-6. A) Image MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant deux cristaux de pyrite du type à surcroissance complexe, avec leur zonation, i.e., cœur riche en inclusions minérales et bordure composée de deux séquences successives comprenant la «micro-zone» riche en As suivie de la zone pauvre en As. B) Image LA-ICP-MS montrant la distribution spatiale des éléments traces ( $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{55}\text{Mg}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{182}\text{W}$ ) dans ces cristaux, avec une forte relation entre les éléments As, Au et Cu dans les «micro-zones» et une distribution plus hétérogène pour le reste des éléments.

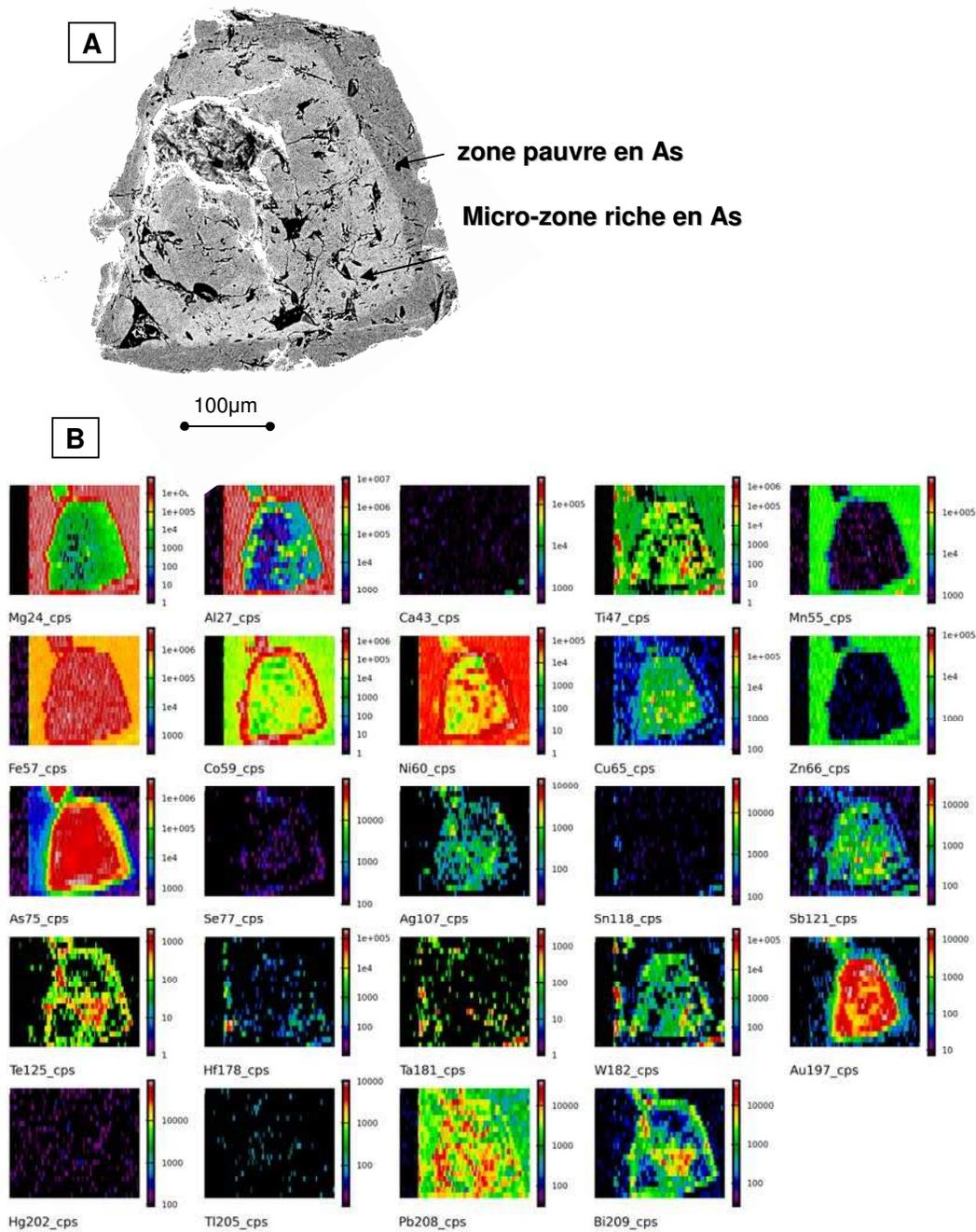


Fig. 4-7. A) Image MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant un cristal de pyrite du type à surcroissance complexe, montrant seulement la bordure composée de la «micro-zone» riche en As suivie de la zone pauvre en As. B) Image LA-ICP-MS montrant la distribution spatiale des éléments traces ( $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{55}\text{Mg}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{182}\text{W}$ ) dans ce cristal, avec une forte relation entre les éléments As, Au et Cu dans les « micro-zones » et une distribution plus hétérogène pour le reste des éléments.

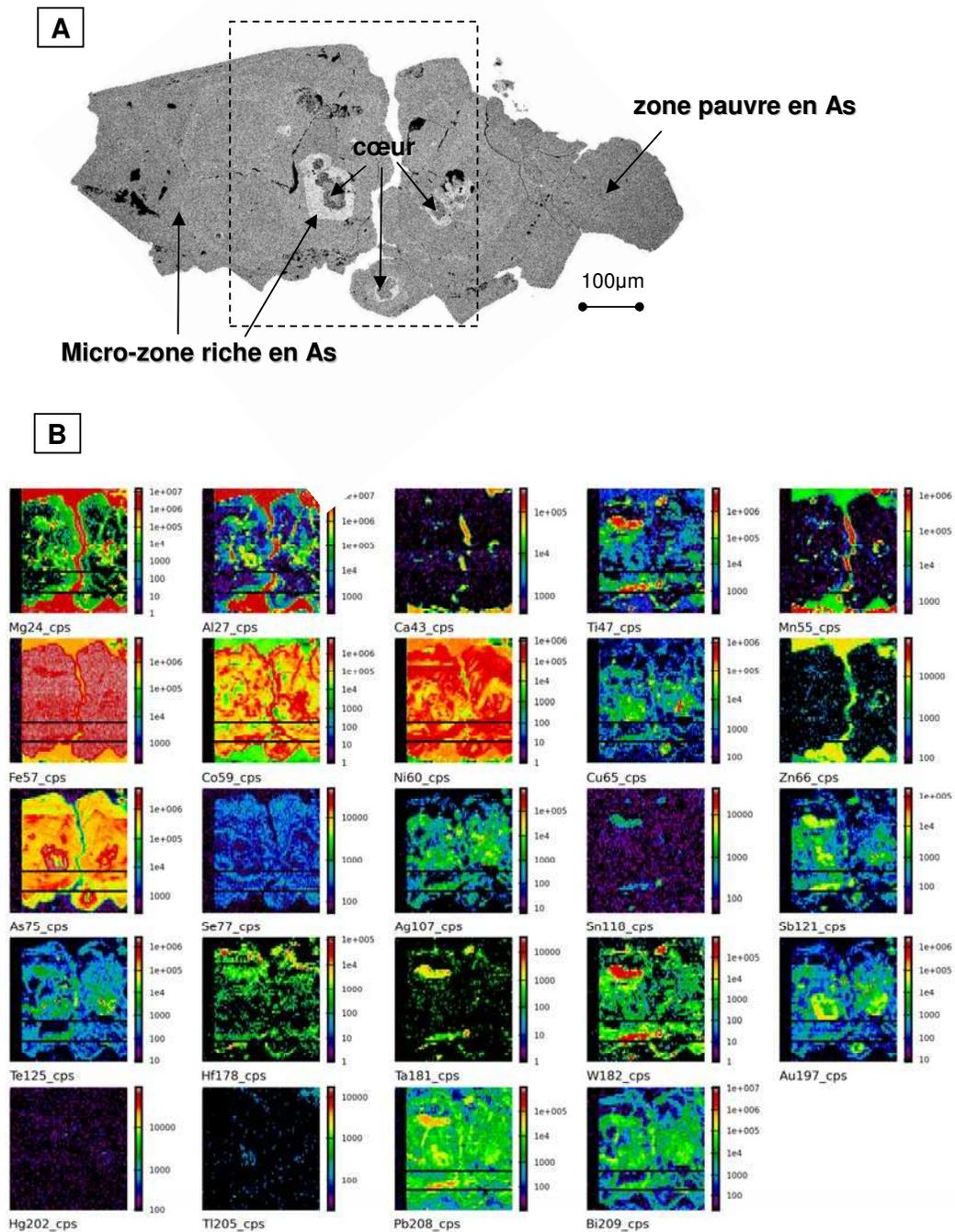


Fig. 4-8. A) Image MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant deux cristaux de pyrite du type à surcroissance complexe, avec leur zonation, i.e., cœur riche en inclusions minérales et bordure composée par deux séquences successives formées chacune d'une «micro-zone» riche en As suivie d'une zone pauvre en As. B) Image LA-ICP-MS montrant la distribution spatiale des éléments traces ( $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{55}\text{Mg}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{182}\text{W}$ ) dans ces cristaux, avec une forte relation entre les éléments As, Au et Cu, et dans une moindre proportion Ag, Sb, Pb et Bi dans les «micro-zones».

#### **4.5. Les diverses «expressions» de l'or et leur pureté**

Les données texturales et chimiques précédemment décrites, nous ont permis de mettre en évidence trois modes d'expression pour l'or dans la veine: i) l'or invisible, qui a été détecté dans tous les types et générations de pyrite (Figs. IV.13 et IV.14), avec une concentration en or qui varie entre 0,01 ppm (la limite de détection) et 1,3 ppm dans la première génération de deux types des pyrites (les cœurs); entre 0,01 ppm (la limite de détection) et 0,7 ppm dans la bordure de la pyrite à surcroissance unique et dans les zones pauvres en As de la bordure à surcroissance rythmique; et entre 4,5 ppm et 23 ppm pour les «micro-zones» riches en As de la bordure à surcroissance rythmique ; ii) les grains d'or visibles trouvés en inclusion dans la pyrite (Figs. IV.6 et IV.7), se présentant sous forme de grains arrondis, dont la taille atteint 15-20µm au maximum ; et iii) l'or en remplissage des fractures affectant tous les cristaux de pyrite (Fig. IV.9), formant des grains dont la taille atteint parfois les 100 µm. C'est cette dernière «expression» qui représente la majeure partie de la minéralisation.

Nous avons analysé les deux types de grains d'or : i) l'or en inclusion dans les deux types de pyrite (11 grains analysés à la microsonde électronique), et ii) l'or dans les fractures (24 grains analysés). Les concentrations moyennes en Au et Ag obtenues sont respectivement de (Table IV.3): i) Au = 90,8±1,2% en poids et Ag = 8,8±1,2% en poids ; et ii) Au = 92,4±1,6% en poids et Ag = 7,7±1,1% en poids. Les valeurs obtenues pour la pureté de l'or ( $1000\text{Au}/(\text{Au}+\text{Ag})$  en % poids) sont ainsi respectivement égales à 912±12 et 932±12 (Table IV.3). Ces valeurs de pureté sont celles classiquement trouvées dans les gisements d'or orogéniques (gold fineness > 900; e.g., Morrison et al., 1991).

#### **4.6. Modèle génétique de formation et de déformation de la pyrite: implications sur la chronologie de formation de l'or associé**

À partir de l'étude texturale nous avons reconnu différentes étapes dans la formation et ensuite déformation de la pyrite, et nous avons cherché à situer la précipitation des différentes générations d'or par rapport à cette succession d'évènements.

Lors des stades importants de déformation des roches encaissantes, à relier aux zones de cisaillement D2 de l'orogénèse transamazonienne, il y a eu fracturation des basaltes dans des zones localisées constituant ainsi des drains facilitant la circulation de fluides hydrothermaux, à l'origine de la formation des caisses filoniennes. Ces dernières se formeraient à partir des fluides qui isolent des fragments de metabasalte et précipitent divers minéraux, essentiellement quartz, albite et ankérite, formant par la suite le réseau de veines qui englobent ces fragments de metabasalte. Ces derniers subissent alors une très forte altération hydrothermale qui se surimpose à la paragenèse métamorphique que l'on observe encore dans les metabasaltes situés en dehors de ces caisses filoniennes. Cette paragenèse hydrothermale se compose essentiellement d'ankérite, d'albite, de quartz, de pyrite et plus accessoirement de chlorite et de muscovite. Les cristaux de pyrite présentent systématiquement un cœur riche en inclusions correspondant à une première génération de cristallisation, entouré d'une bordure à *surcroissance unique* ou à *surcroissance complexe*, correspondant à une deuxième génération de cristallisation.

#### 4.6.1. Formation de la première génération de pyrite (cœurs des cristaux)

La première génération de pyrite (Py1) se formerait à partir de minéraux riches en fer, notamment l'ankérite (Fig. IV.19A). Ces cristaux d'ankérite renferment souvent des inclusions de rutile organisées suivant une ou deux directions cristallographiques (Fig. IV.19B). Cette association de minéraux (ankérite – rutile) laisse penser que ces carbonates de fer se formeraient eux-mêmes à partir d'anciens cristaux de titanomagnétite à exsolution d'ilménite que l'on a par ailleurs reconnus dans les metabasaltes (Fig. IV.19C). L'interaction du fluide hydrothermal avec ces oxydes de fer et titane entraînerait leur dissolution et leur remplacement par l'ankérite ; le titane, compte tenu de son caractère fortement immobile, précipiterait sur place sous forme de rutile, en lieu et place des anciennes ilménites (Fig. IV.19B). Les cœurs des pyrites englobent souvent ces cristaux d'ankérite et de rutile, et on peut même suivre en continu les inclusions de rutile depuis l'ankérite vers la pyrite (Fig. IV.19A). On peut trouver également en inclusion dans cette première génération de pyrite les autres minéraux qui composent la paragenèse d'altération du metabasalte, à savoir l'albite, le quartz, la chlorite et la muscovite. Cela implique que le fluide, à partir duquel les cœurs de pyrite

ont cristallisés, a utilisé le fer des minéraux présents dans le metabasalte altéré, notamment celui de l'ankérite (Fig. IV.20A, B). C'est très certainement pour cette raison que la pyrite se trouve principalement dans les fragments de metabasalte et beaucoup plus rarement dans les veinules ou les veines.

Les cœurs des cristaux de pyrite renferment de très faibles concentrations en or invisible (entre 0,01 et 1,3 ppm), considéré comme étant de l'or primaire, i.e., formé en même temps que la pyrite hôte. Le fluide hydrothermal à l'origine de cette première génération de pyrite était très certainement réducteur, compte tenu de l'absence de minéraux comme l'hématite ou des sulfates dans la paragenèse, et des faibles valeurs isotopiques du soufre (valeurs des rapports  $\delta^{34}\text{S}$  comprises entre 0 et +3); de ce fait, l'or a très certainement été transporté complexé au soufre (e.g.,  $\text{Au}(\text{HS})^{2-}$ ; Pokrovsky et al., 2009 et ses références). La pyrite se formant par remplacement de l'ankérite, les thio-complexes d'or-soufre ont pu être déstabilisés lors de cette transformation consommatrice de soufre, entraînant alors la précipitation de l'or dans la pyrite (voir Williams-Jones et al., 2009). L'or peut se retrouver soit dans le réseau de la pyrite par le processus de substitution de la molécule  $\text{AsS}^{3-}$  à la place de  $\text{S}_2^{2-}$  et en conséquence l'entrée d'un ion  $\text{Au}^+$  à la place du  $\text{Fe}^{2+}$ , soit sous forme de nanoparticules de sulfosels complexes (cf. Deditius et al., 2011), accompagné d'autres éléments qui ne peuvent être incorporés dans la structure cristalline de la pyrite par substitution au fer ou au soufre (e.g., Bi, Sb, Cu, Tl et Pb; cf. Frost et al., 2002). L'association systématique de l'or à ces éléments (les spectres LA-ICP-MS de ces divers métaux se suivent de manière mimique) dans les cœurs des pyrites militeraient en faveur de l'existence de ces nanoparticules.

#### *4.6.2. Formation de la deuxième génération de pyrite (bordures des cristaux)*

Dans le cas de la pyrite à surcroissance unique, la bordure peut complètement englober la Py1 (Fig. IV.10A), ou ne se développer que sur une face du cristal de Py1 (Figs. IV.6A et IV.18A), généralement celle située à la limite entre le fragment de metabasalte et la veine, en remplissage des ombres de pression formées sur une bordure des cœurs. Cela indiquerait que le fluide initial était sous-saturé en pyrite et le cœur ne

pouvait se former que par transformation d'un minéral ferrifère (ici l'ankérite); mais lorsque la saturation en pyrite du fluide sera atteinte, on cristallisera alors la bordure de la pyrite directement à partir du fluide. Celle-ci se développera préférentiellement dans les espaces ouverts qui deviendront ensuite des veines ou des ombres de pression. Nous considérons que les deux générations de pyrite se sont formées lors du même événement de déformation, mais associées à différents micro-seismes.

Dans le cas de la pyrite à surcroissance complexe, on observe au niveau de la bordure une succession de «micro-zones» riches en As intercalées de zones pauvres en As. Cette zonation rythmique est caractéristique de ce type de pyrite et pourrait correspondre à plusieurs séquences de surcroissance débutant toujours par une «micro-zone» riche en As et se terminant par une zone pauvre en As. Elle peut se répéter un grand nombre de fois (nous avons observé 7 séquences dans un même cristal; e.g., Fig. IV.7A, B) et chaque séquence se formerait à chaque nouvelle arrivée de fluide. Celle-ci serait associée à un événement sismique qui ouvrirait un espace en bordure du cristal (ombre de pression) dans lequel cristalliserait la nouvelle séquence. Les «micro-zones» riches en As sont aussi riches en Au, indiquant que les mécanismes qui ont contrôlé la précipitation de l'As ont sûrement contrôlé la précipitation de l'or, comme on le discute ci-dessous.

Les bordures des deux types de pyrite, comme leur cœur, contiennent de l'or invisible. Les «micro-zones» riches en As des pyrites à surcroissance complexe, sont les plus riches en or, environ 1 ordre de grandeur de plus que les cœurs. Les données chimiques (analyses et images LA-ICP-MS) montrent qu'il y a une forte relation entre l'arsenic et l'or dans ces «micro-zones». Cette relation entre As et Au dans les pyrites arsenifères a été largement discuté dans la littérature, avec le consensus sur le fait que la présence d'arsenic favorise la précipitation de l'or, spécialement dans ce type de pyrite (e.g., Fleet et al., 1989; Fleet et al., 1993; Fleet and Mumin, 1997; Simon et al., 1999b; Reich et al., 2005). Toutefois, le mécanisme précis par lequel l'arsenic faciliterait la précipitation de l'or reste encore à débattre. Le mécanisme généralement invoqué est celui qui implique la substitution non stœchiométrique de la molécule  $AsS^{3-}$  à la place de  $S_2^{2-}$  dans la structure cristalline de la pyrite, car celle-ci permettrait l'entrée d'un ion

Au<sup>+</sup> à la place du Fe<sup>2+</sup> (Simon et al., 1999b). Les autres mécanismes également cités sont les réactions électrochimiques de surface (e.g., Maddox et al, 1998) et celles de chimisorption (e.g., Fleet and Mumin, 1997).

Bien qu'il y ait deux types de bordure dans nos pyrites, i.e., à surcroissance unique et à surcroissance complexe, nous considérons qu'elles se formeraient de façon simultanée et à partir du même fluide, les «micro-zones» représentant les conditions les plus favorables pour la précipitation de l'arsenic et de l'or.

Ainsi, après la formation des cœurs de pyrite, les microséismes successifs ont généré l'ouverture d'espaces autour des cœurs qui deviendront par la suite des ombres de pression. Cette ouverture générerait à l'échelle locale une brusque chute de pression qui déclencherait l'ébullition locale du fluide hydrothermal (Cf chapitre III). Ce processus d'ébullition se produirait pour des températures autour de 300°C (= température d'homogénéisation des inclusions primaires) et entrainerait la précipitation de plusieurs minéraux à partir de la phase liquide, car lors de l'ébullition une partie des molécules d'eau passent en phase gazeuse entraînant la saturation de certains métaux dans le liquide résiduel. L'arsenic, l'or et le fer ont des coefficients de partition vapeur-liquide qui favorisent leur stabilité chimique dans la phase liquide à 300°C (Pokrovski et al., 2002a, 2005; 2008; Kouzmanov and Pokrovski, 2012) et lors de l'ébullition le fluide résiduel peut devenir saturé en pyrite arsenifère et or métallique. De plus, l'ébullition peut également provoquer la perte d'autres composants volatils tels H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub>, qui entrainerait alors une diminution de l'acidité du fluide résiduel (i.e., augmentation de pH), induisant la diminution de la solubilité des minéraux sulfurés. C'est ainsi que se formeraient les «micro-zones» riches en As, mais aussi en Au, autour des cœurs de pyrite (Fig. IV.20C).

Ensuite, quand les conditions pour la précipitation de l'arsenic et de l'or deviennent moins favorables, i.e., diminution de l'intensité de l'ébullition et/ou appauvrissement du fluide résiduel dans ces métaux, on cristallisera les zones pauvres en arsenic jusqu'à ce que l'ombre de pression soit remplie à la fin du cycle associé au microséisme (Fig. IV.20C). Ce scénario pourrait se répéter à chaque nouveau microséisme, avec formation

d'une séquence qui débiterait par la «micro-zone» riche en As et se terminerai par la zone pauvre en As (Fig. IV.20D).

On considère que ce processus d'ébullition serait plus efficace à proximité des drains par lesquels les fluides transitent; en s'éloignant du drain principal, les conditions seraient moins favorables à la précipitation de l'As-Au et /ou le liquide résiduel serait déjà appauvri en ces métaux, et dans ce cas on précipiterait une pyrite à surcroissance unique. Cette distribution géographique des deux types de pyrite a déjà été décrite dans des gisements aurifères orogéniques (e.g. Ashanti, Ghana; Mumin et al., 1994); ces auteurs proposaient que plusieurs pulses de fluides hydrothermaux alimenteraient le système et induiraient la cristallisation des sulfures les plus riches en arsenic à proximité de la source; en s'éloignant de la source, la composition des fluides s'appauvrirait en As et les sulfures rencontrés en position plus distale par rapport aux drains ont peu ou pas de zones enrichies en arsenic. Concernant le gisement d'El Callao, on n'observe pas cette répartition géographique bien ordonnée des deux types de pyrite, peut être en raison d'une complexité tectonique plus grande, avec de multiples épisodes de déformation dans la transition fragile-ductile suivis de plusieurs événements de déformation cassante associés au régime fragile.

Enfin, nous avons mis en évidence la présence d'or invisible dans toutes les générations de pyrite; on peut alors considérer que l'or primaire dans le gisement d'El Callao était de «l'or invisible» associé à la pyrite. Si on considère également que ces pyrites ont des concentrations anormalement élevées en Ni et Co (valeurs pouvant atteindre 1,1 % et 1,6 % en poids, respectivement), on peut envisager que la source de ces métaux et donc de l'or serait les metabasaltes de la Formation El Callao, i.e., roches encaissantes des veines minéralisées. Cette hypothèse s'appuie également sur le fait que ces metabasaltes seraient d'anciens basaltes de plateau océanique formés à partir d'un panache mantellique (cf. chapitre I de ce manuscrit, Velásquez et al., 2011), connus pour être anormaux en or (Bierlein et Craw, 2009).

#### 4.7. Remobilisation de l'or «invisible»

Pour évaluer la relation entre or «visible» et or «invisible», nous avons reporté les compositions des pyrites (concentration en arsenic *versus* concentration en or) dans un même diagramme (Fig. IV.21); ce diagramme montre également la limite de solubilité de l'or dans les sulfures telle proposée par Reich et al., (2005). D'après le graphique (Fig. IV.21) nous pouvons observer que: i) il n'y a pas de relation de dépendance entre l'arsenic et l'or pour nos pyrites ( $r^2_{Py1}=0,19$  et  $r^2_{Py2}=0,49$ ), puisque les concentrations en arsenic correspondant aux cœurs et bordures sont quasi-identiques alors que celles en or sont différentes, celles des cœurs étant plus élevées que celles des bordures; et ii) toutes les données de nos pyrites sont situées nettement en dessous de la limite de solubilité de l'or dans les pyrites.

D'après Reich et al. (2005), les données qui sont inférieures à la limite de solubilité correspondent à des pyrites dans lesquelles l'or se trouve sous la forme de solution solide ( $Au^{1+}$ ) ou de nano-inclusions ( $Au^0$ ) et les concentrations en or «invisible» sont insuffisantes pour former des grains d'or visibles; au contraire, celles qui sont au-dessus de cette limite correspondent à des pyrites où il y a eu assez d'or pour former des grains d'or visibles ( $Au^0$ ). En suivant ce modèle, les compositions de nos pyrites indiqueraient que l'or devrait se trouver uniquement sous forme de solution solide; or, nous observons fréquemment des grains d'or en inclusion dans toutes nos pyrites. Cette contradiction pourrait être attribuée à la position de la limite de solubilité, qui a été établie par Reich pour des pyrites provenant de gisements de type Carlin, lesquels se forment à des températures entre  $\sim 150^\circ C$  et  $250^\circ C$  (cf. Reich et al. 2005), conditions différentes de celles des gisements orogéniques.

Une autre hypothèse serait que les grains d'or trouvés en remplissage des fractures et en inclusion dans les pyrites seraient le produit de la remobilisation d'une partie de l'or «invisible» et de sa re-précipitation lors des divers épisodes de déformation liés à la succession de microséismes (D2) et surtout liés aux événements de déformation ultérieur à la formation du corridor, ceux associés au régime fragile (D3). En effet, le fait d'avoir une pureté élevée et identique pour les différents grains d'or analysés, que

ce soit ceux en inclusion (pureté = 912) ou ceux en remplissage des fractures (pureté = 932), serait plus en adéquation avec les compositions d'or remobilisés plutôt que primaires. Cet argument a déjà été utilisé (e.g. Oberthür et al., 1997b) pour justifier de processus de remobilisation de l'or invisible dans les gisements d'Ashanti (Ghana). De plus, ces grains d'or, qu'ils soient en inclusion ou dans les fractures, sont systématiquement accompagnés par la même paragenèse minérale (i.e., chalcopryrite + sphalérite + ankérite + albite) ce qui pourrait indiquer leur contemporanéité. Cette remobilisation se ferait, lors des nombreuses phases de déformation qui affectent toutes les générations de pyrite, par l'intermédiaire de fluides dont nous trouvons parfois la «trace» au sein des pyrites qui renferment des grains d'or (Fig. IV.22). Le fluide dissoudrait l'or invisible de la structure cristalline de la pyrite (e.g., Larocque et al., 1995; Vaughan et Kyin, 2004) et le re-précipiterait sous forme d'or visible, et ce sur des distances très courtes, de l'ordre du micromètre (e.g., Sung et al., 2009).

Dans ce processus de remobilisation de l'or, d'autres éléments sont concernés. C'est notamment le cas du Cu qui montre une forte relation avec l'or. Cette relation s'observe: i) au niveau des éléments en traces dans la pyrite, les pyrites les plus riches en Au sont systématiquement plus riches en Cu (les cœurs sont plus riche en Au et Cu que les bordures; Fig. IV.16); et ii) au niveau minéralogique, car les grains d'or formés lors de la remobilisation sont quasi-systématiquement accompagnés de chalcopryrite (e.g., Fig. IV.9A, C), ce qui démontrerait que le cuivre et l'or seraient remobilisés au cours du même processus. Il en est de même pour d'autres éléments en traces comme le Bi, Te,  $\pm$ Pb et  $\pm$ Sb pour lesquels on observe aussi des corrélations avec l'or invisible, notamment dans les cœurs des pyrites où ces éléments sont les plus concentrés (Figs. IV.13A et IV.14A). Dans la bordure, les teneurs en ces éléments sont nettement plus faibles et hétérogènes (Fig. IV.13B et IV.14C), mais par contre, on observe un plus grand nombre de micro-inclusions d'or et de tellures.

Lors de la remobilisation, ces divers éléments, i.e., Au, Cu, Bi, Te, Ag, Sb et Pb, qui sont dans la pyrite, seraient remis en solution par le fluide et précipiteraient à nouveau mais séparément en microcristaux d'or, de chalcopryrite et de tellures (e.g., tellurobismuthite), lors des divers événements de déformation, par des réactions

couplées dissolution-reprécipitation (e.g., Putnis, 2002; Xia et al., 2009). Cette remobilisation serait plus efficace si on considère que l'or et les autres métaux sont dans la pyrite sous forme de nanoparticules de sulfosels, comme le laisse penser les spectres LA-ICP-MS. Elle serait beaucoup plus importante dans la bordure de la pyrite car cette dernière est bien plus affectée par la déformation D3, ce qui expliquerait alors les plus faibles concentrations de tous ces éléments traces dans les bordures des pyrites et l'abondance des micro-inclusions. Ce «scénario» de remobilisation a déjà été proposé pour des gisements orogéniques, pour lesquels les concentrations en As et Au des pyrites se situaient également en-dessous de la limite de solubilité (e.g., Morey et al., 2008 et Sung et al., 2009 pour divers gisements d'or orogéniques du Yilgarn craton). Il avait déjà été envisagé par Mumin et al., (1994) et Oberthür et al., (1997b), pour des gisements orogéniques dans le district Bogosu-Prestea (Ashanti Gold Belt, Ghana).

En conclusion, c'est ce scénario de remobilisation de l'or invisible que nous retenons pour la formation du gisement d'El Callao. Il induirait la formation de grains d'or visibles en inclusion ou en remplissage de fissures dans les pyrites (Fig. IV.20E), ce qui permet souvent d'avoir un gisement économiquement exploitable. C'est notamment le cas du gisement d'El Callao, où seul l'or des fissures est récupéré.

La question qui reste en suspens est de savoir si l'or invisible contenu dans les pyrites du gisement est suffisant pour former tout l'or visible qu'on estime avoir dans le gisement, i.e., réserves prouvées de 740 tonnes d'or (cf. Guilloux, 1997; Mendoza, 2000). Pour essayer de répondre à cette question, nous avons fait le bilan de masse suivant: prenant la représentation 3D faite avec le logiciel *Gemcom Software International* par le département de géologie de la Compagnie minière MINERVEN (Fig. 4-9) des trois corridors présents dans la Mine et aussi dans le District, i.e., Veines Colombia, América et Hansa, , nous avons calculé la surface (en m<sup>2</sup>) de chaque corridor (Tableau 4-1) ; avec une épaisseur minimale des corridors de 10 m, on estime alors le volume de ces 3 corridors (Tableau 4-1). Ensuite, on estime que dans chacun de ces corridors il y a en moyenne 2% en volume de pyrite, même si cette valeur est souvent plus élevée dans certains fragments de metabasalte fortement pyritisés. Sachant que la

densité (masse volumique) de la pyrite est de  $5,01 \text{ g/cm}^3$  on trouve une masse de pyrite égale à  $4,60\text{E}+06$  tonnes de pyrite pour les 3 corridors (Tableau 4-1).

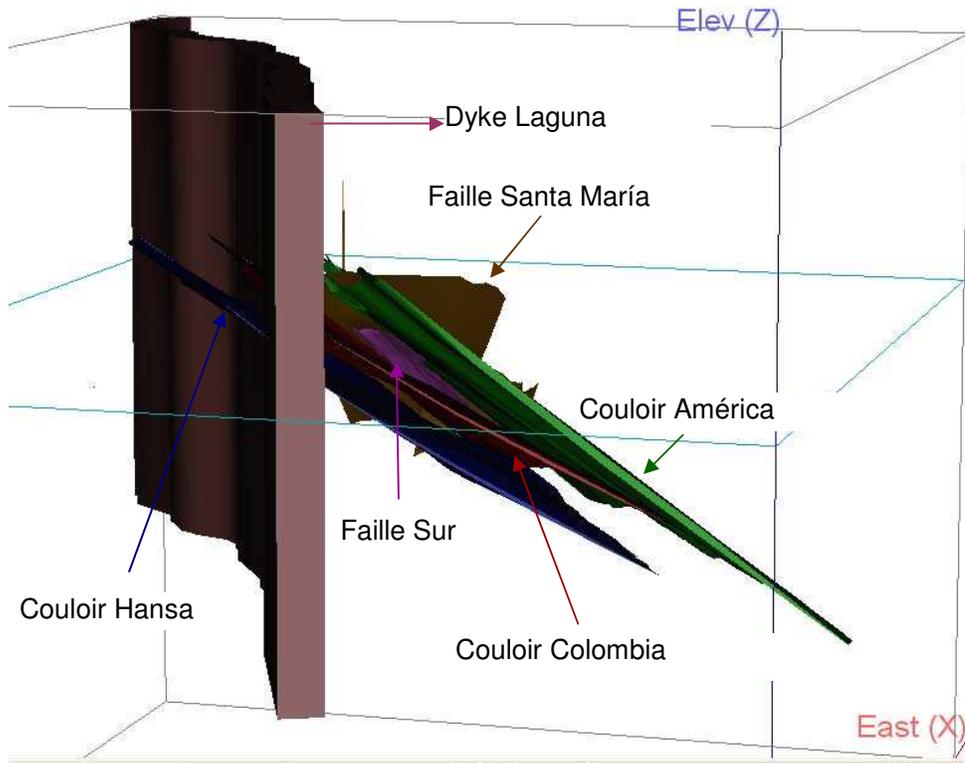


Fig. 4-9. Représentation 3D montrant la configuration spatiale des trois couloirs de déformation minéralisés dans la Mine Colombia, et leur relation avec les failles Santa María et Sur, et le Dyke Laguna.

Comme nous venons de montrer que l'or invisible dans nos pyrites a été remobilisé, on peut supposer que la concentration en Au dans les pyrites avant la remobilisation était beaucoup plus élevée. Compte tenu de la limite de solubilité proposée par Reich et al. (2005), les pyrites ayant des concentrations en arsenic comprises entre 0,1 et 1 % en poids (valeur moyenne dans nos pyrites) pourraient avoir une concentration d'or invisible d'environ 100-200 ppm. Cette limite de solubilité proposée pour des pyrites provenant des gisements de type Carlin formés à basse température ( $150^{\circ}\text{-}200^{\circ}\text{C}$ ), serait multipliée par un facteur de 10 pour des pyrites de gisements orogéniques qui se forment à  $300^{\circ}\text{C}$  (e.g., Reich et al., 2005). De même, lorsqu'on regarde la concentration en or invisible dans les pyrites orogéniques, on trouve par exemple des valeurs pouvant atteindre les 3.000 ppm, comme pour les pyrites arsenifères provenant de la Mine

Sunrise Dam (Yilgarn Craton, Australie ; cf. Sung et al., 2009) ou des valeurs de 330 ppm pour les pyrites de Bogosu-Prestea (Ashanti Gold Belt, Ghana ; cf. Mumin et al., 1994) ; et dans les deux cas (Australie et Ghana), la remobilisation de l'or invisible pour former de l'or visible a été évoquée. Ainsi, on peut raisonnablement prendre comme concentration initiale en or invisible une valeur de 100 ppm pour les pyrites d'El Callao. Compte tenu de la masse de pyrite estimée et de la remobilisation quasi-totale de l'or invisible (i.e., 99% de l'or invisible car il ne reste que 0,1 à 1 ppm d'or dans les pyrites d'El Callao) donnerait une quantité d'or égale à 460 tonnes d'or visible, valeur tout à fait comparable à celle représentant les réserves du gisement.

Tableau 4-1. Détail du bilan de masse permettant l'estimation de l'or remobilisé dans les trois couloirs, i.e., Colombia, América et Hansa, de la Mine Colombia (et du district aurifère d'El Callao).

<b>couloir</b>	<b>Colombia</b>	<b>América</b>	<b>Hansa</b>	<b>total</b>
surface, m <sup>2</sup>	1,37E+06	1,92E+06	1,31E+06	4,59E+06
volume, m <sup>3</sup> (* 10m)	1,37E+07	1,92E+07	1,31E+07	4,59E+07
volume de pyrite, m <sup>3</sup> (* 2% vol)	2,74E+05	3,83E+05	2,61E+05	9,19E+05
masse de pyrite, kg (* 5010 kg/m <sup>3</sup> )	1,37E+09	1,92E+09	1,31E+09	4,60E+09
masse de pyrite, tonnes	1,37E+06	1,92E+06	1,31E+06	4,60E+06
masse d'or, gr : 100g <sub>(Au)</sub> /1ton <sub>(pyrite)</sub>	1,37E+08	1,92E+08	1,31E+08	4,60E+08
<b>Or visible (tonnes)</b>	<b>137,2</b>	<b>192,1</b>	<b>131,0</b>	<b>460,3</b>

Enfin, pour étayer cette hypothèse, nous avons essayé de mettre en évidence des variations de concentration en or au sein d'un même cristal de pyrite, de part et d'autre d'une fracture renfermant un grain d'or visible. En effet, si on peut montrer qu'en se rapprochant de la fracture la pyrite renferme moins d'or, cela appuierait notre hypothèse de remobilisation. Malheureusement, notre tentative a échoué et ce pour deux raisons; la première est liée à la taille du faisceau du laser beaucoup trop large (diamètre de 100 µm), ce qui ne nous a pas permis de faire des profils avec une distribution homogène des points d'analyse de chaque côté de la fracture remplie avec de l'or visible; la deuxième, est que nos pyrites (sans prendre en considération les «micro-zones» riches en As) ont des concentrations en or invisible qui ne dépassent jamais les 3 ppm, ce qui rend difficile la mise en évidence de variation. Dans un deuxième temps, nous avons

voulu faire des cartes d'isoconcentrations par l'imagerie LA-ICP-MS sur une configuration similaire (i.e., cristal de pyrite fracturé avec de l'or visible en remplissage de fracture), mais les conditions d'analyse (e.g., Large et al., 2009) ne permettent pas de faire des images sur des cristaux de pyrite renfermant de l'or visible, car l'intensité (nombre de coups par seconde) de l'or visible est très supérieure à celle de l'or invisible (jusqu'à  $\times 10^4$ - $10^6$ ). C'est pour cette raison que nous avons effectué les images LA-ICP-MS sur des cristaux sans grains d'or visible (au moins au microscope électronique) pour essayer de comprendre la distribution spatiale de l'or, mais aussi de tous les autres métaux, à la surface d'un cristal. Nous avons choisi des cristaux de pyrite à surcroissance complexe, pour mettre en évidence la relation entre l'arsenic, l'or et le cuivre, dans les «micro-zones» riches en As; toutefois, en dehors de ces micro-zones et pour tous les autres éléments analysés, on observe une distribution bien hétérogène, qui ne permet pas de discuter de la remobilisation.

## **Publication IV**

# **Formation and Deformation of Pyrite and Implications for Gold Mineralization at The El Callao Mining District, Venezuela**

German Velásquez,<sup>1,2</sup> Didier Béziat,<sup>2</sup> Stefano Salvi,<sup>2\*</sup> Luc Siebenaller,<sup>2</sup> Anastassia Y. Borisova,<sup>2,3</sup> Gleb S. Pokrovski,<sup>2</sup> and Philippe de Parseval<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Universidad Central de Venezuela, Instituto de Ciencias de la Tierra, Avenida Los Ilustres, Los Chaguaramos, Caracas 3895, Venezuela.

<sup>2</sup> Université de Toulouse, CNRS, Géosciences Environnement Toulouse, Institut de Recherche pour le Développement, Observatoire Midi-Pyrénées, 14 Av. Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France.

<sup>3</sup> Geological Department, Moscow State University, Vorobevu Gory, 119899, Moscow, Russia.

\* Corresponding author: stefano.salvi@get.obs-mip.fr

## Abstract

The El Callao Mining District is the most important gold producing region in Venezuela. The district is hosted in the Paleoproterozoic Guasipati-El Callao Greenstone Belt, which is part of the Guayana Craton, the Venezuelan extension of the Guiana Shield of South America. It consists of volcanic and volcano-sedimentary sequences that have been affected by several deformation events, particularly, localized shear zones. The Colombia mine, the largest active exploitation in the district, produces 4 tons of gold annually with reserves estimated at 740 tons and grades of up to 60g/t. Here, mineralization is concentrated within a vein network, known as the Colombia corridor, a shear-fracture hosted mesh of interconnected quartz-ankerite-albite veins enclosing fragments of altered metabasaltic host rocks. Gold is found almost exclusively in the metabasaltic fragments, closely associated to pyrite in which it occurs as invisible gold, as micron-sized native gold inclusions, and filling fractures.

The nature, texture, and chemical composition of pyrite have been investigated in detail by a variety of analytical techniques. Based on optical and SEM-BSE observations we distinguished two types of pyrite, a simple-zoned ( $Py_{SZ}$ ) and, a less common, rhythmic-zoned pyrite ( $Py_{RZ}$ ). Both types consist of a mineral inclusion-rich core and a clearer rim but, in  $Py_{RZ}$ , the latter is composed of complex rhythmic overgrowths of alternating As-rich and As-poor bands. LA-ICP-MS analysis and images reveal the presence of invisible gold in all pyrite generations. The highest concentrations (5 to 23 ppm) are found in  $Py_{RZ}$  rims, correlated with the highest As concentrations (16,000 to 23,000 ppm). In As-poor bands, gold (< 0.01 to 1.5 ppm) and arsenic (300 to 6,000 ppm) concentrations decrease by about 1 order of magnitude. Cu, Bi, Te, Sb, Pb and Ag are always detected with invisible gold, particularly in pyrite cores, suggesting that, like these metals and metalloids, at least part of the gold occurs in sulfosalt nano-particles. Visible gold grains occur as small inclusions throughout core and rim of both pyrite types, as well as in fractures within this sulfide. In both occurrences, chalcopyrite, sphalerite, tellurobismuthite, ankerite, albite, and chlorite accompany gold, and gold fineness ranges between 900 and 930.

We suggest the following scenario for pyrite formation and gold mineralization. At an early stage of vein mesh formation, pyrite formed in the metabasaltic fragments at the expense of ankerite, which, in turn resulted from alteration of Fe-Ti oxides. Invisible

gold, together with other chalcophile elements, precipitated within the structure of pyrite, most likely by destabilization of metal-sulfide complexes during ankerite replacement. Subsequent cyclic reactivations of the shear zone caused development of pressure shadows around pyrite, generating confined, repeated decreases in pressure, which triggered local boiling of the hydrothermal fluid. This process was responsible for a number of physical-chemical changes in the fluid, all of which contributed to the formation of the As- and Au-rich overgrowths in pyrite. These were 1) removal of H<sub>2</sub>O into the vapor phase, inducing saturation of dissolved metals in the remaining liquid; 2) an increase in pH due to partition of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> into the vapor, thus decreasing the solubility of sulfide minerals and 3) an adiabatic decrease in temperature, lowering the solubility of As and Au. Waning of this process restored precipitation of regular As-poor pyrite, until the onset of a new cycle. Since pressure drops are more significant adjacent to fluid drains, Py<sub>RZ</sub> probably crystallized near newly formed veins whereas Py<sub>SZ</sub> formed away from them.

Previously formed pyrite underwent fracturing during reactivation of the deformation, and even more so through the brittle deformation events that postdated shearing, resulting in local pulverization of pyrite. This new porosity facilitated remobilization of invisible gold, as well as other chalcophile elements (Ag, Cu, Bi, Te, Pb and Sb), which reprecipitated in pyrite in the form of free gold, sulfides and tellurides, either as small inclusions or as larger grains, within fractures. This process explains the exceptionally high gold tenors found in the mine, where the Colombia corridor is intersected by the Santa Maria fault.

#### **IV.1. Introduction**

A large number of studies has documented that, in orogenic deposits, gold is almost invariably associated with sulfide and sulfarsenide minerals (e.g., Mumin et al., 1994; Oberthür et al., 1997b; Vaughan and Kyin, 2004; Morey et al., 2008; Large et al., 2009; Sung et al., 2009, and references therein). It is now established that gold can be present within the structure of sulfides such as pyrite and arsenopyrite as “invisible gold”, either as solid solution or as submicroscopic particles (Cabri et al., 1989; Cook and Chryssoulis, 1990). This form of gold, which can make up from few tens of ppb to more than 1 wt% of its host mineral (Cabri et al., 1989; Cathelineau et al., 1989), is generally

considered to be a primary depositional feature (e.g., Simon et al., 1999a; Reich et al., 2005; Cook et al., 2009). Another common occurrence of gold in these deposits, likewise closely associated with sulfides, is in the form of “visible gold” as distinct inclusions or filling fractures within these minerals. The former is considered to be either a primary feature or a result of remobilization of invisible gold, whereas it is generally agreed that fracture-filling gold results from subsequent remobilization of invisible gold (e.g., Mumin et al., 1994; Oberthür et al., 1997b; Morey et al., 2008; Large et al., 2009; Sung et al., 2009; Cook et al., 2009).

A second feature, typical of orogenic gold mineralization, is a very common association of gold with arsenic, whether in arsenian pyrite or arsenopyrite. The generally accepted explanation is that As scavenges gold, although, to this date, the exact process by which this takes place is not entirely clear (e.g., Fleet and Mumin 1997; Maddox et al., 1998; Simon et al., 1999b; Pokrovski et al., 2002a). However, the presence of As is not a necessary condition for gold mineralization in these types of settings, since there are known cases where gold is closely associated with As-free pyrite (e.g., Cook et al., 2009, and references therein).

We have addressed the above issues using a gold deposit from the El Callao Mining District (ECMD), the most prolific gold district in Venezuela (>2000 t Au; Mendoza, 2000). Although this is viewed as a world-class Paleoproterozoic orogenic gold deposit (cf. Goldfarb et al., 2001), almost no data have been published on it (Mendoza, 2000) and its metallogenetic framework remains largely unknown. Recently, in a petrogenetic study of the basaltic lithologies hosting the mineralization, Velásquez et al. (2011) showed that these rocks formed in an oceanic plateau geodynamic setting and could represent the source for gold.

This paper focuses on the genesis of the gold mineralization in the El Callao District, by a detailed investigation of the textural and crystallochemical relationships between gold and the associated metals, metalloids and sulfides, in the largest exploitation of the district, the Colombia mine. We establish a link between multiple episodes of pyrite formation and primary gold precipitation, and characterize the effect of sulfides deformation on the remobilization gold. Furthermore, we show that invisible gold is associated with both pyrite and arsenian pyrite but that As is not directly responsible for the precipitation of gold in pyrite. Our work represents the first study of this kind in the

El Callao Mining District and, to our knowledge, in the whole Guayana Craton of Venezuela.

## IV.2. Geological Setting

The El Callao Mining District is hosted by the El Callao lithostratigraphic formation, a unit of the Guasipati-El Callao Greenstone Belt (GCGB; Fig. IV.1; cf. Velásquez et al., 2011 for more information). The GCGB is part of the Paleoproterozoic Pastora Province of the Guayana Craton, the Venezuelan extension of the Guiana Shield of South America (Fig. IV.1). It is constituted of volcanic and volcano-sedimentary series, which are intruded by several granitoid complexes and locally by gabbro and diabase bodies and dikes (Menendez, 1994).

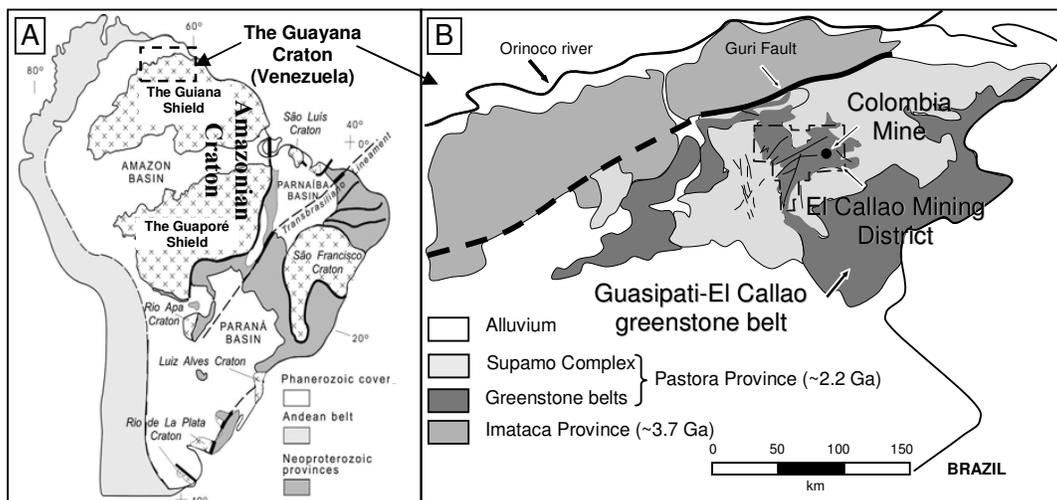


Fig. IV.1. A. Simplified geology of the geotectonic provinces of South America (modified after Cordani et al., 2009). B. Regional geology of the Guayana Craton (Venezuela) and location of the El Callao Mining District (modified after Velásquez et al., 2011). Dashed inset outlines the position of Fig. IV.2.

Rocks of the Pastora Province have been affected by a regional ductile deformation event trending NW–SE (D1), which is manifested on the outcrop by a NE-SW trending foliation (Mendoza, 2000). Locally, large-scale fragile-ductile shear zones, sub-parallel to D1 (NE-SW), formed during a D2 deformation event. Of these, the Colombia shear zone (Fig. IV.2) is the most thoroughly explored in the District (USGS–CVG–Tecmin-

CA, 1993). The structure strikes N45°-65°E and dips 38°SE. It is 2-10 m wide and forms a mineralized structure extending at least 10 km toward the southwest. Several mines have been opened on this shear zone, including the Colombia, Sosa-Mendez, Union, Peru, Chile, and Mexico mines. The last tectonic event affecting the area is characterized by brittle faults, trending NNW–SSE or NNE–SSW (D3).

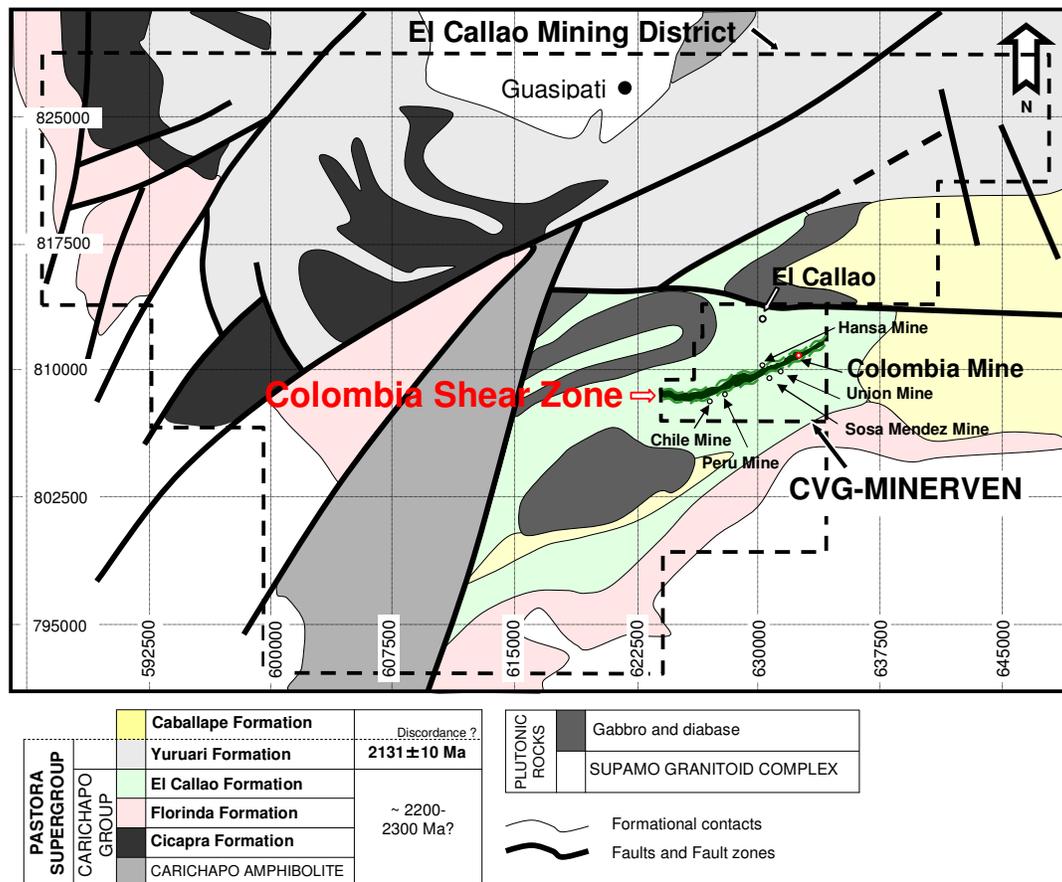


Fig. IV.2. Geology and lithostratigraphy of the El Callao Mining District (modified after Velásquez et al., 2011).

The Colombia mine is the most important mine in production of the district with an annual production of 4 tons of gold and reserves are estimated at 740 tons (Guilloux, 1997). It is exploited by CVG-MINERVEN, a Venezuelan company. The mineralization is mainly located within three vein corridors (Fig. IV.3A), associated to the Colombia shear zone: the Colombia, América and Hansa corridors. All three are cut by two N-S striking faults, the Santa María to the north-east and the Sur faults in the

south-west (Fig. IV.3A). A gabbroic dyke (Dyke Laguna) cross-cuts the three corridors and the faults (Fig. IV.3B).

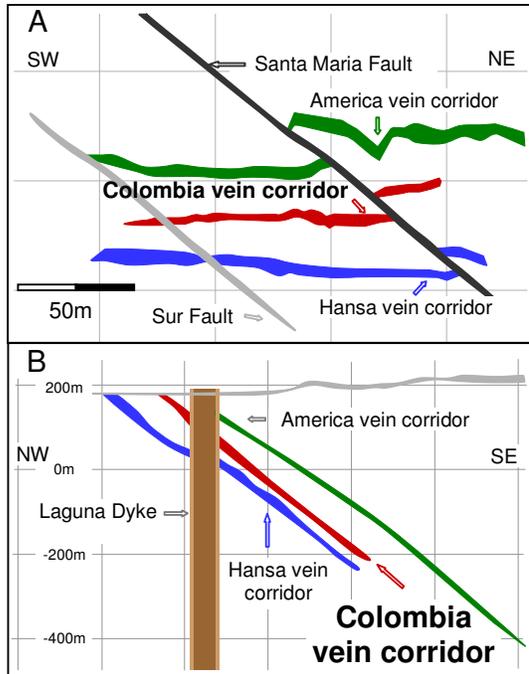


Fig. IV.3. Simplified cross sections in the Colombia mine. A. SW-NE section showing the intersection of the Colombia, América and Hansa vein corridors with the N-S trending Santa María and Sur faults. B. NW-SE section showing the Laguna Dyke cross-cutting the vein corridors.

The intersection between the Colombia corridor and the Santa María Fault marks the highest gold concentrations found in the mine (up to 60 g/t), in a zone known as “El Bolson”. Our work will concentrate on the Colombia corridor (Fig. IV.4), in the Colombia mine, which Velásquez et al. (in prep.) define as a shear-fracture hosted mesh, constituted of a network of interconnected quartz, albite and ankerite veins that envelop a large number of centimeter to meter-sized altered metabasaltic fragments. These fragments are rich in pyrite and consist mostly of ankerite, albite, quartz and sulfides, plus accessory rutile, chlorite and muscovite.

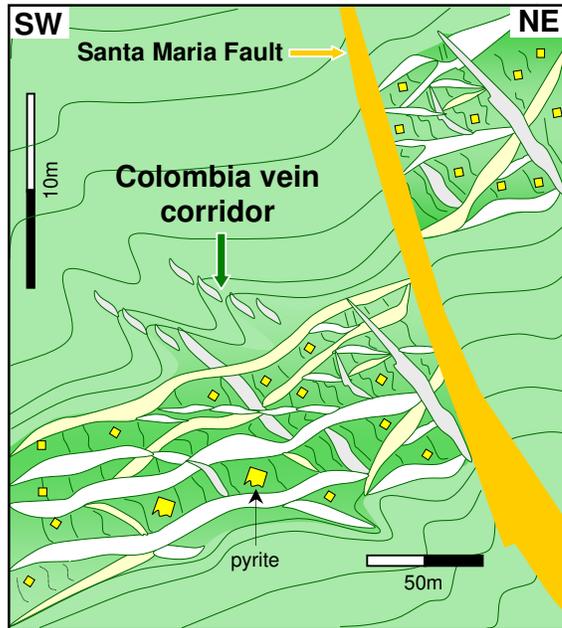


Fig. IV.4. Schematic illustration of the Colombia corridor depicting the vein mesh and its intersection with the Santa María fault.

### IV.3. Analytical Techniques

Petrographic studies were carried out at the *Géosciences Environnement Toulouse* (GET) laboratory in Toulouse, France, on 70 representative samples from different facies of the Colombia corridor. Thin sections were examined using a polarizing microscope Nikon Eclipse LV100POL in reflected and transmitted light, equipped with 5x, 10x, 20x, 50x and 100x objectives. Other techniques used include scanning electron microscopy, electron microprobe, laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) and mapping of trace elements (LA-ICP-MS-IMAGING) in order to obtain the compositions of the different pyrite generations.

#### IV.3.1. Scanning electron microscopy (SEM)

About 250 pyrite crystals were studied by SEM, at the GET Laboratory. We used a JEOL 6360LV SEM coupled to an energy dispersive X-ray spectrometer (SDD Bruker 129 eV) to acquire images in backscattered electron mode (BSE), at an acceleration voltage of 20kV. Images of zoned arsenian pyrite crystals were obtained by adjusting the contrast and brightness parameters to enhance the differences between different parts of zoned crystals.

#### *IV.3.2. Electron microprobe (EPMA)*

Sixty simple-zoned (61 analyses) and four rhythmic-zoned (307 analyses) pyrite crystals were analyzed by the electron microprobe, at the GET Laboratory, to determine their concentration in sulfur-iron and sulfur-iron-arsenic, respectively. Analyses were performed with a CAMECA SX50 electron microprobe, working with an accelerating voltage of 25 kV and a beam current of 20 nA. Chalcopyrite reference material (Cpy-RM) was used as an external calibrator. The volume of material analyzed was approximately  $10\mu\text{m}^3$ ; the counting time was 20 seconds on the element peak and 10 seconds on background noise. These same conditions were used for analysis of 35 gold grains to determine their Au and Ag concentrations, using Au and Ag metals as external calibrators.

In addition, we analyzed two simple-zoned pyrite crystals (24 analyses on 321-C1, and 23 analyses on 318B-C1) and 4 rhythmic-zoned arsenian pyrite crystals (200 analyses on 332-C1, 265 analyses on 332-C4, 140 analyses on 332-C5 and 249 analyses on 332-C8) to determine their concentration in arsenic, nickel and cobalt and to assess their spatial distribution in different generations of pyrite. The same acceleration voltage (25kV) was used but a higher beam current of 100 nA. The counting time was 60 sec to 30 sec for As and Ni and Co on the element peak, and 60 sec (As) and 20 sec (Ni and Co) for background noise. We used arsenic, nickel and cobalt metals as external calibrators. The limit of detection (LOD) was 400 ppm for arsenic and 100 ppm for cobalt and nickel.

#### *IV.3.3. LA-ICP-MS analyses*

Eighty-one spot analyses of pyrite and arsenian pyrite crystals were performed on 15 selected samples by laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), at the GET and *Géosciences Montpellier* (GM) (Montpellier, France) laboratories, to determine trace element concentrations. At the GET, we used a Ti:sapphire femtosecond (fs) laser (Pulsar 10; Amplitude Technologies) operating at 800 nm and providing 55-fs pulses with a maximum output of  $12\text{ mJ pulse}^{-1}$  (cf. Borisova et al., 2008, 2010; Freydier et al., 2008). The ablated material was carried in a flow of helium gas ( $0.46\text{ l min}^{-1}$ ), which was mixed with argon ( $1.11\text{ l min}^{-1}$ ) in the transporting tube connected to a quadrupole ICP-MS (Agilent 7500ce; Agilent

Technologies). During analyses, the fs laser Gaussian beam was focused using a  $\times 1.75$  microscope objective yielding an energy of  $1 \text{ mJ pulse}^{-1}$  on the surface and producing ablation pits of ca.  $100 \text{ }\mu\text{m}$ . Oxide level, measured using the ThO/Th ratio, was optimized to be below 1%. Trace element concentrations were calculated following the procedure outlined in Longerich et al. (1996), using a sulfide pyrrhotite-Po-726 (Sylvester et al., 2005), an in-house natural chalcopyrite Cpy-RM (Velásquez et al., 2012), and NIST SRM 610 (Pearce et al., 1997) as external calibrators, and taking  $^{57}\text{Fe}$  as the internal calibrator (see Velásquez et al., 2012 for method details). Detection limits were calculated as three times the background standard deviation value and were converted to concentration units (ppm) with the  $\text{yield}_{ms}$  parameter (e.g., Heinrich et al., 2003; Borisova et al., 2010). All calculated concentrations were comparable to the analytical precision limits of the *in situ* fs LA-ICP-QMS technique at GET ( $< 15\%$  RSD, e.g., Borisova et al., 2008, 2010) and the reference materials homogeneities ( $< 16\%$  RSD, Velásquez et al., 2012). At the GM laboratory, we used a Geolas (Microlas) automated platform housing a 193 nm Compex 102 laser from LambdaPhysik, coupled with a ThermoFinnigan ELEMENT XR high resolution (HR) ICP-MS. Ablation experiments were conducted in an ablation cell of ca.  $30 \text{ cm}^3$  in a He atmosphere ( $0.6 \text{ l min}^{-1}$ ), which enhances sensitivity and reduces inter-element fractionation during fs LA-ICP-QMS analysis (Gunther and Heinrich, 1999). The helium gas stream and particles from the sample were then mixed with Ar ( $0.85 \text{ l min}^{-1}$ ) before entering the plasma. Data were acquired in the fast E-scan mode at low resolution ( $M/\Delta M = 300$ ), devoting 3 minutes for the blank and 1 minute for measurement of the analyses. The laser was fired using an energy density of  $15 \text{ J/cm}^2$  at a frequency of 5 Hz and using a spot size of  $51 \text{ }\mu\text{m}$ . Oxide level, measured using the ThO/Th ratio, was optimized to be below 0.8%. Raw data were processed on-line using the GLITTER software package (e.g., Van Achterbergh et al., 2001), and based on a sulfide pyrrhotite-Po-726 (Sylvester et al., 2005), an in-house natural chalcopyrite Cpy-RM (Velásquez et al., 2012), and a PGE-doped NiS sulfide (PGE-A; cf. Lorand et al. 2010; Lorand and Alard, 2011) as external calibrators and taking  $^{34}\text{S}$  as the internal calibrator (Lorand et al. 2010; Lorand and Alard, 2011). Typical detection limits for the conditions described above are between 0.01 and 0.5 ppm for the trace elements included in the analytical pack. In both analytical procedures (at GET and GM) the following isotopes were monitored:  $^{23}\text{Na}$ ,

<sup>29</sup>Si, <sup>33</sup>S, <sup>34</sup>S, <sup>43</sup>Ca, <sup>47</sup>Ti, <sup>55</sup>Mn, <sup>56</sup>Fe, <sup>57</sup>Fe, <sup>60</sup>Ni, <sup>63</sup>Cu, <sup>75</sup>As, <sup>82</sup>Se, <sup>95</sup>Mo, <sup>103</sup>Rh, <sup>105</sup>Pd, <sup>107</sup>Ag, <sup>111</sup>Cd, <sup>121</sup>Sb, <sup>125</sup>Te, <sup>139</sup>La, <sup>188</sup>Os, <sup>189</sup>Os, <sup>191</sup>Ir, <sup>193</sup>Ir, <sup>194</sup>Pt, <sup>195</sup>Pt, <sup>197</sup>Au, <sup>205</sup>Tl, <sup>208</sup>Pb and <sup>209</sup>Bi.

#### *IV.3.4. Imaging of sulfides by LA-ICP-MS*

Four rhythmic-zoned arsenian pyrite crystals were analyzed to determine the spatial distribution of As, Co, Ni, Cu, Bi, Pb, Sb, Te, Au and Ag within the crystal. Trace element imaging was performed at CODES, University of Tasmania, Australia, with a New Wave UP213 ns laser ablation system operating at a wavelength of 213 nm, coupled to an Agilent 7500a ICP-QMS. A spot size of 10 - 25 microns was used for pyrite samples and 100 microns for an in-house developed STDGL2b2 reference material (Danyushevsky et al., 2011) with a pulse rate of 10 Hz and a fluency of 3.5 J cm<sup>-2</sup>. Line by line analysis by LA-ICP-QMS has been applied with measurement of the gas background every 10 spot of sample analyses. The data were acquired when the sample was moving with a constant rate of 15 μm/s under a fixed beam. The length of the sample profiles was 150 to 250 μm. Samples were ablated and pre-ablated in a He atmosphere flowing at 0.75 l min<sup>-1</sup>, in an in-house constant-geometry ablation cell. The ablated aerosol was mixed with Ar (0.75 l min<sup>-1</sup>) as a transport gas before reaching the ICP-QMS. The ICP-QMS was tuned to minimize oxides (<0.2 % ThO/Th) and maximize sensitivity for the mid and high mass isotopes. More details on imaging procedure at the University of Tasmania are given in Large et al. (2009).

#### **IV.4. Pyrite Types and Generations**

All pyrite crystals from the Colombia corridor appear identical under a reflected light petrographic microscope, i.e., they have an inclusion-rich anhedral core and a euhedral rim almost free of inclusions, forming an overall euhedral crystal (Fig. IV.5A, D). However, SEM (BSE images) observations indicate that some pyrite displays a complex zoning in their rim, which is apparent by variations in As content (Fig. IV.5E). Therefore, we distinguished a simple-zoned pyrite (Py<sub>SZ</sub>; Fig. IV.5C) and a rhythmic-zoned pyrite (Py<sub>RZ</sub>; Fig. IV.5F). The majority of pyrite crystals are of the simple-zoned type, and both types occur together and indistinctly in the Colombia vein corridor.

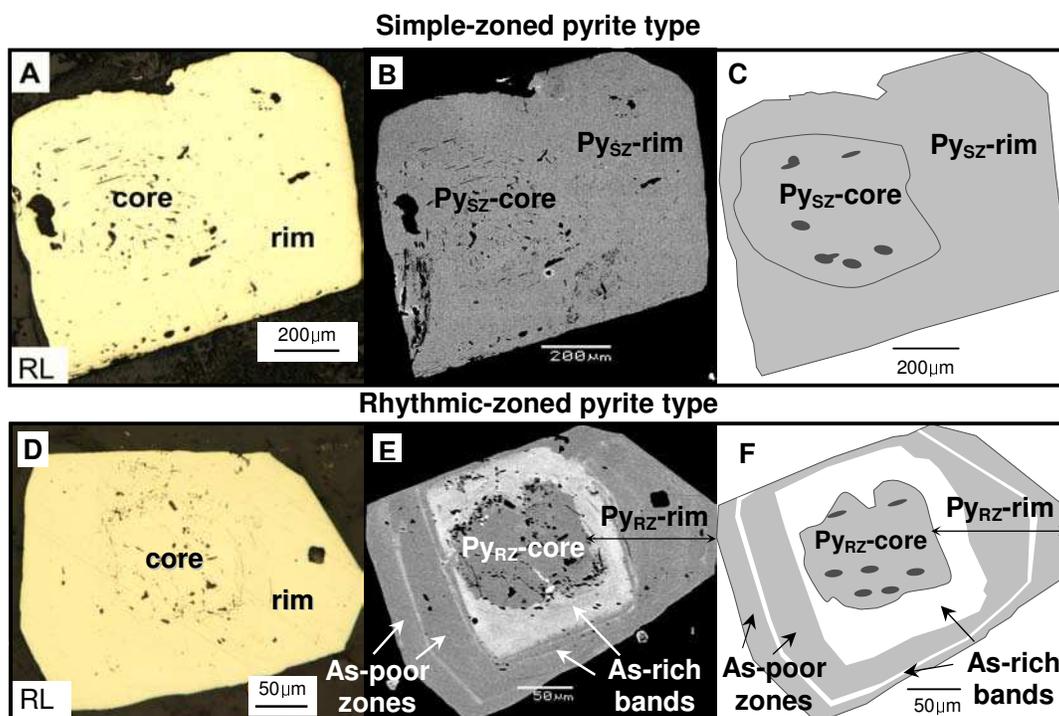


Fig. IV.5. Textures of simple-zones and rhythmic-zoned pyrite types. A and D. Reflected-light photomicrographs. B and E. SEM backscatter electron images of the same pyrite crystals as in A and D. C and F. Cartoons showing the configuration of core and rim of pyrites in A and D.

#### IV.4.1. Simple-zoned pyrite

As mentioned above,  $\text{Py}_{\text{SZ}}$  is characterized by an inclusion-rich anhedral core ( $\text{Py}_{\text{SZ}}\text{-core}$ ) and a euhedral rim that is almost free of inclusions ( $\text{Py}_{\text{SZ}}\text{-rim}$ ) (Fig. IV.5A). The most common mineral inclusions identified in  $\text{Py}_{\text{SZ}}\text{-core}$  are (Fig. IV.6A) ankerite, albite and rutile. Less common inclusions consist of muscovite, chlorite, chalcopyrite, sphalerite, glaucodot, monazite, apatite and xenotime, and, even more rarely, gold (e.g., Fig. IV.6B). Inclusions are much less abundant in  $\text{Py}_{\text{SZ}}\text{-rim}$  (e.g., Fig. IV.6C), and consist of chalcopyrite, sphalerite and gold, plus, rarely, albite, ankerite and tellurobismuthite ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ). BSE images of these two pyrite generations did not reveal compositional variations, at least for the major elements (Fig. IV.5B).

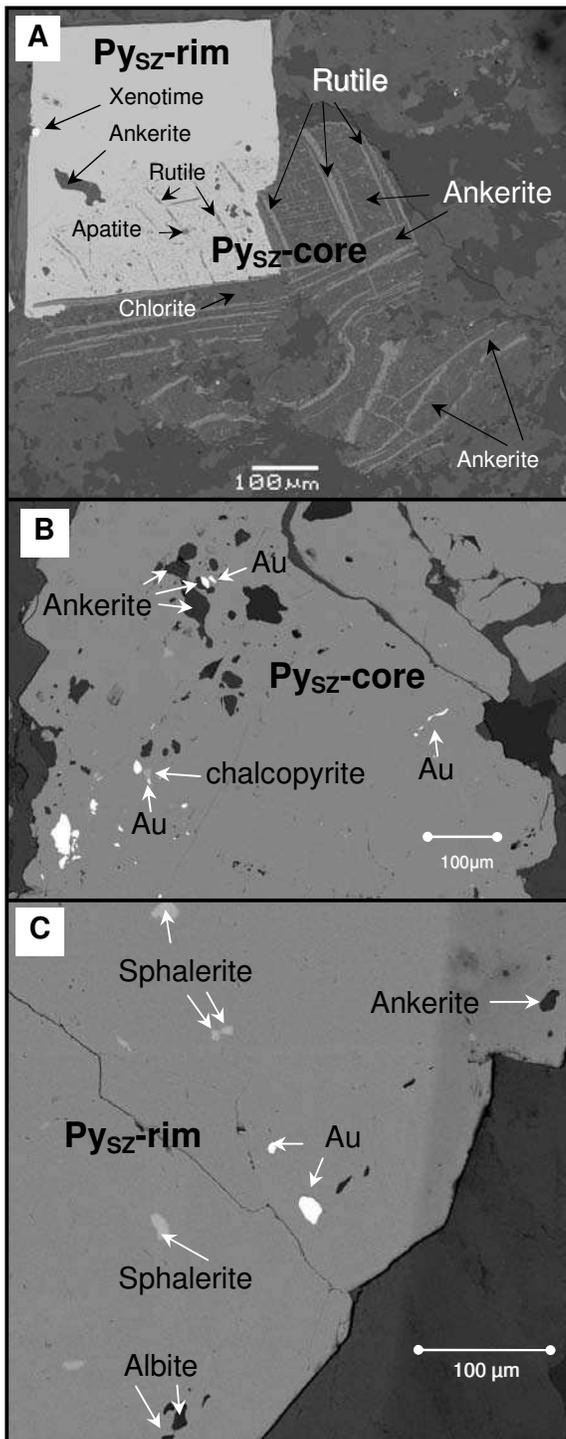


Fig. IV.6. SEM backscatter electron images of pyrite showing mineral inclusions found in simple-zoned pyrite. A. Inclusions in core and rim. B and C. Inclusions of gold, sulfides and other minerals in simple-zoned pyrite core (B) and rim (C).

#### IV.4.2. Rhythmic-zoned pyrite

Py<sub>RZ</sub> is characterized by detectable amounts of As by SEM, which, as shown by BSE images (Figs. IV.5D and IV.7), is concentrated in thin bands in the outer parts of the crystals. Thus, similarly to Py<sub>SZ</sub>, we distinguish two generations of Py<sub>RZ</sub>: i) an inclusion-rich anhedral core (Py<sub>RZ</sub>-core), ii) an inclusion-free outer part, which, in addition, is characterized by a rhythmic alternation of thin As-rich bands and larger As-poor zones (Py<sub>RZ</sub>-rim) (Fig. IV.5E, F). Py<sub>RZ</sub>-core contains no detectable As by SEM, and has a sharp boundary with the Py<sub>RZ</sub>-rim, while transitions between As-rich and As-poor bands in the rim are gradual. Mineral inclusions found in the core and the rare inclusions in the outer parts of Py<sub>RZ</sub> are the same as those found in Py<sub>SZ</sub> (e.g., Fig. IV.7).

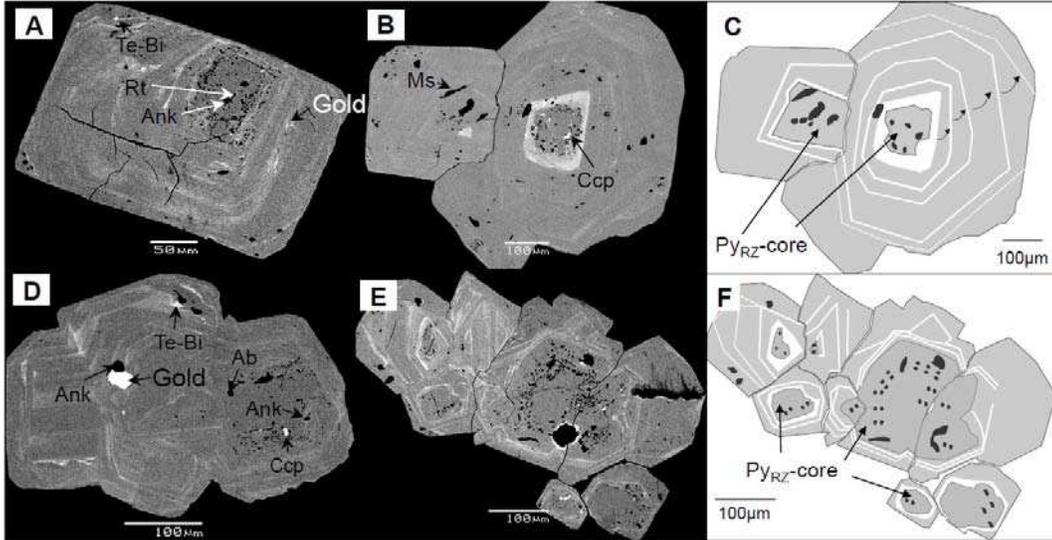


Fig. IV.7. SEM backscatter electron images of rhythmic-zoned pyrite showing overgrowths marked by several sequences of As-rich - As-poor bands. A. This image shows that the overgrowth is asymmetric and develops preferentially along one direction. Note gold inclusion in an As-rich band. B. This image illustrates that the sequential overgrowths are at an angle to each other. C. Sketch of crystals in B outlining the As-rich bands. The arrows indicate direction of rotation. D. Complex texture resulting from growth along a preferential direction, paralleled by several rotational episodes. E. Grain formed by intersection of numerous overgrowing pyrite crystals. Several pyrite cores are present, and represent the initial crystals. F. Sketch of pyrite cluster in E, outlining the As-rich bands and the different pyrite cores. Ccp = chalcopyrite, Ms = muscovite, Ank = ankerite, Te-Bi = tellurobismuthite, Ab = albite, Rt = rutile.

## IV.5. Morphological Characteristics of Pyrites

Both types of pyrite occur in two distinct habits: i) relatively large euhedral crystals of up to 2-3 cm in size isolated in the ground-mass of the metabasaltic fragments (Fig. IV.8A), and ii) small subhedral pyrite crystals grouped in large clusters (up to several cm<sup>2</sup>, Fig. IV.8B) commonly found close to late-stage faults, particularly in the area of intersection between the Colombia corridor and the Santa María Fault, where the highest gold grades in the mine are recorded. At the microscopic scale, the two habits reveal an additional characteristic, i.e., crystals are affected by fractures to different degrees. Euhedral pyrites contain only few or no fractures affecting both core and rim (Fig. IV.8C). On the other hand, pyrite clusters appear to result from fracturing or even pulverizing of former euhedral crystals (Fig. IV.8D).

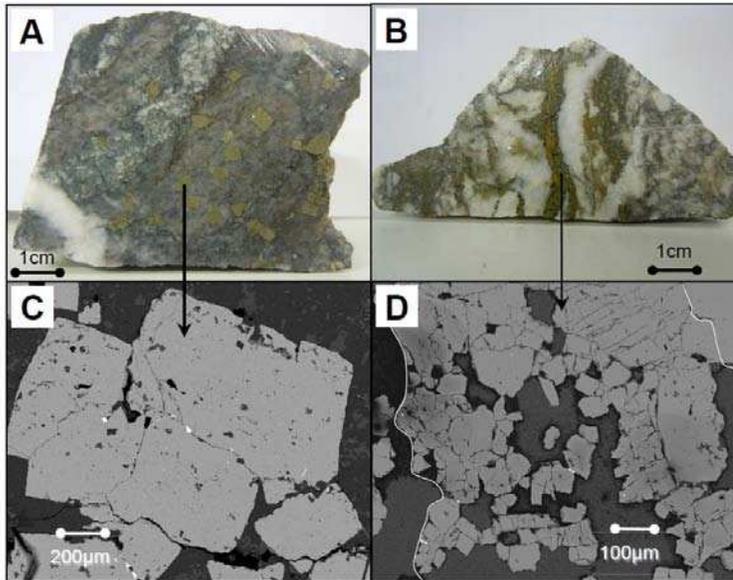


Fig. IV.8. Photographs of hand samples of basalt fragments hosting pyrite crystals, paired with SEM backscatter electron images detailing pyrite habits. A and C. Large euhedral pyrite, slightly fractured. B and D. Small subhedral to anhedral pyrite grains resulting from strong fracturing/pulverizing of previous crystals. Notice fractures intersecting mostly at 90°.

This particular microstructure is characterized by the intensive development of fractures that intersect at 90°, corresponding to the cubic cleavage of pyrite (Craig et al., 1998). Crystals can also be affected by rupture due to oriented shear (Cook et al., 2009; Barrie et al., 2010a, b), which is generally marked by curved fractures that intersect at

an angle other than 90°. A single crystal of pyrite can contain fractures linked to several deformation events. However, preferred orientations could not be recognized at the thin section scale. Therefore, linking the different families of fractures to the various deformation events recognized in the mine by Guilloux (1997) was impossible. Nevertheless, whatever the mode of fracturing, the same mineral assemblage is found filling the fractures, i.e., ankerite, albite, chalcopryrite, sphalerite, chlorite and gold (Fig. IV.9).

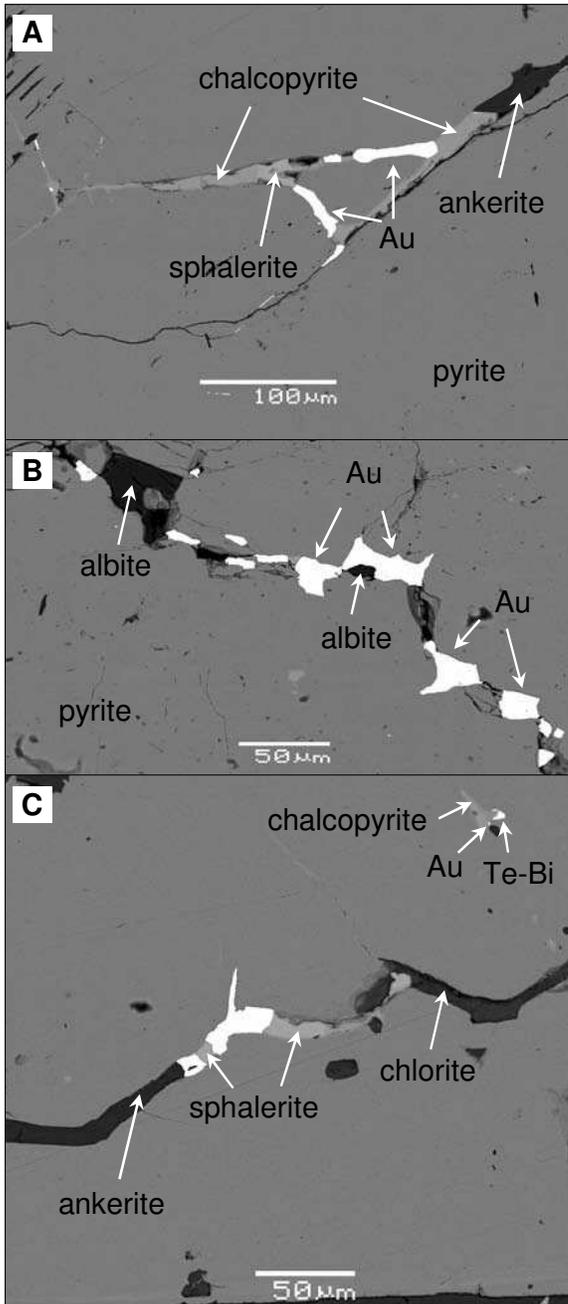


Fig. IV.9. SEM backscatter electron images showing visible gold in pyrite. A. Gold in fractures accompanied by chalcopryrite, sphalerite and ankerite. B. Gold in fractures accompanied by albite. C. Gold in fracture accompanied by sphalerite, ankerite and chlorite, and gold as inclusion with chalcopryrite and tellurobismuthite.

In addition to the above, findings the presence of As-rich bands in rhythmic-zoned pyrite permits to make textural observations, which cannot otherwise be detected. These bands show complex growth patterns that are asymmetric with respect to the cores (Fig. IV.7A, B, C, E) and that commonly grow at an angle to each other in subsequent overgrowth. This texture suggests that crystals developed preferentially along a specific direction and that there was rotation during crystal growth, indicating that pyrite rims formed during ductile shearing (Velásquez et al., in prep.). Locally, several rhythmic-zoned crystals merged together during pyrite growth resulting in interconnected crystals with complex rhythmic overgrowths (Fig. IV.7E, F).

#### **IV.6. Major and Minor Element Composition**

The average composition of simple-zoned pyrites (61 EMPA points; Table IV.A1), is S = 52.8±0.6 wt.% and Fe = 46.8±0.3 wt.%. Concentrations of As vary from 400 ppm (LOD) to 3580 ppm (47 EMPA points), while Co is comprised between 100 ppm (LOD) and 1500 ppm (47 EMPA points), and Ni between 100 ppm (LOD) and 390 ppm (47 EMPA points). The complete data set is given in the table IV.A2. Note that there is no correlation between these elements, as shown by the insignificant correlation coefficients values for the three element pairs:  $r^2_{(As-Co)} = 0.06$ ,  $r^2_{(As-Ni)} = -0.26$  and  $r^2_{(Co-Ni)} = -0.05$ . Compositional variations between the two generations of Py<sub>SZ</sub> (core and rim) are shown on iso-concentration maps (Fig. IV.10; cf. Table IV.A2), which evidence a strong heterogeneity for As and Co that, however, are independent of the particular generation of pyrite.

In rhythmic-zoned pyrite, sulfur concentration varies between 49.5 wt.% and 53.6 wt.% (307 EMPA points; Table IV.A3), Fe between 45.2 wt.% and 47.5 wt.% (307 EMPA points; Table IV.A3), and As from less than 420 ppm (LOD) to 5 wt.% (854 EMPA points; Table IV.A4), although, exceptionally, it can reach 10 wt.% (e.g., 332-C1). Sulfur and arsenic show a strong negative correlation (Fig. IV.11; cf. Table IV.A3) ( $R^2 = -0.92$ ), suggesting that arsenic is bound in the lattice of pyrite in substitution for sulfur, as Fe(As<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub> (cf. Fleet et al., 1989), corresponding to the arsenian pyrite of the As<sup>1-</sup> type (cf. Fleet et al., 1989; Fleet et al., 1993; Fleet and Mumin, 1997; Simon et al., 1999a; Reich et al., 2005). The concentrations of Co and Ni (854 EMPA points; Table

IV.A4) vary from less than 120 ppm (LOD) to 1.6 wt.% and from less than 120 ppm to 1.1 wt.%, respectively (Table IV.A2).

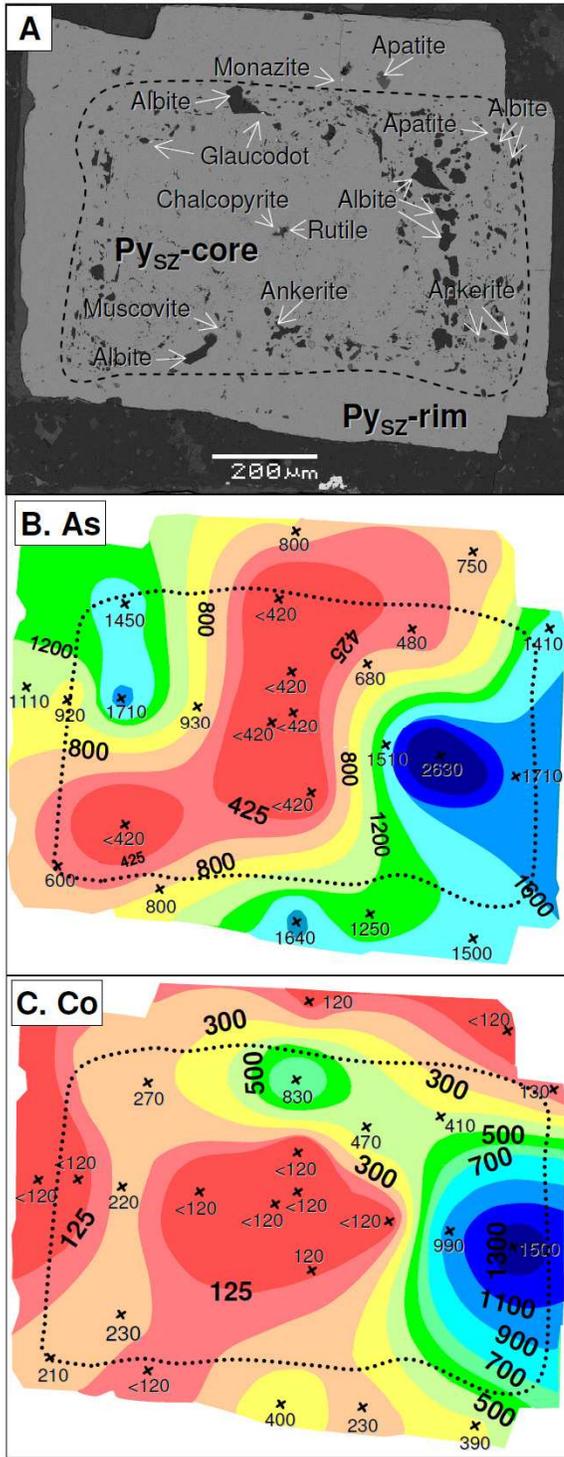


Fig. IV.10. EPMA iso-concentration maps for a simple-zoned pyrite. A. SEM backscatter electron image of the pyrite crystal, showing the inclusion-rich core and almost inclusion-free rim. B. Arsenic distribution. C. Cobalt distribution. Notice that there is no particular correlation between core and rim for these elements.

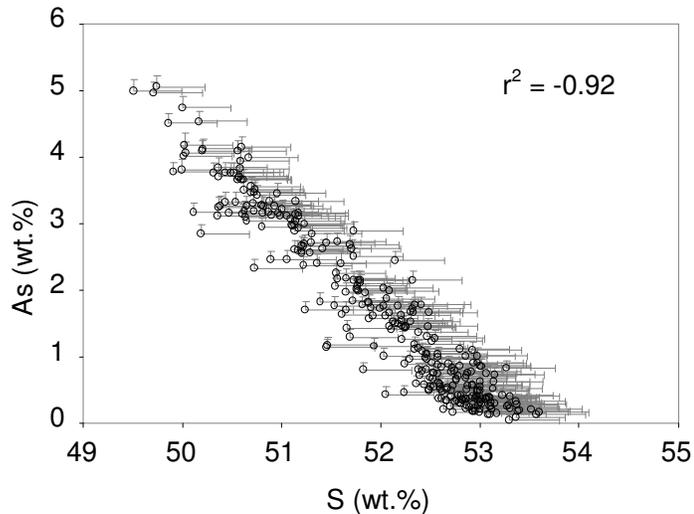


Fig. IV.11. A plot of As (wt.%) versus S (wt.%) concentrations for the rhythmic-zoned pyrite, showing a strong inverse correlation between these elements.

Similarly to simple-zoned pyrites, there is no statistically significant correlation among arsenic, cobalt and nickel ( $r^2_{(As-Co)} = -0.02$ ;  $r^2_{(As-Ni)} = 0.2$ ;  $r^2_{(Co-Ni)} = -0.01$ ) for the rhythmic-zoned pyrite type. We also constructed iso-concentration maps to observe the distribution of arsenic, cobalt and nickel in rhythmic-zoned crystals (e.g., 338-C8, Fig. IV.12; cf. Table IV.A4). These maps confirm the SEM results, i.e., arsenic is responsible for the zonation of pyrite, but neither cobalt nor nickel follow arsenic in this zonation. They also confirm the SEM observations, i.e., the layers between As-rich bands contain very little As, no more than in the  $Py_{SZ}$ -rim. LA-ICP-QMS iso-concentration imaging for the same elements (Fig. IV.12) are consistent with the above results, and, in addition, show in most samples the presence of a thin outermost edge ( $\sim 10$  microns) enriched in  $Co \pm Ni$  (Figs. IV.12 and IV.17).

#### IV.7. Trace Element Composition of Pyrite

It is known that pyrite commonly contains a range of trace elements, namely, Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Pd, Ru, Sb, Se, Sn, Te, Tl and Zn. Of these, only As, Co, Ni, Sb and possibly Cu, Ag, Au and Sn can be incorporated in its crystal lattice (Abraitis et al., 2004). More rarely, platinum group elements (PGE) have also been reported in pyrite (e.g., pyrite found in pyroxenites of the "Great Dyke" in Zimbabwe, cf. Oberthür et al., 1997a) as micro-metallic inclusions, although these

authors consider that some of these elements could also enter the pyrite lattice as solid solutions.

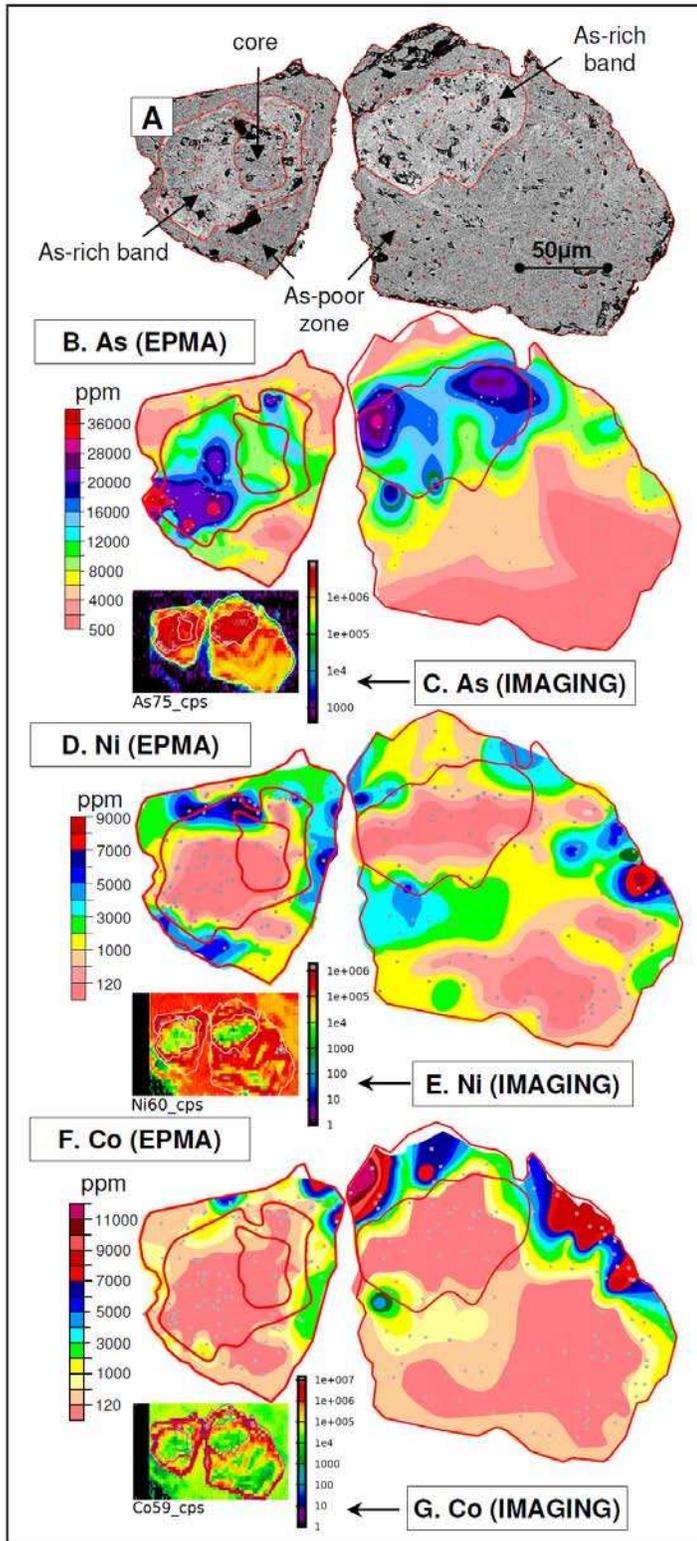


Fig. IV.12. EPMA iso-concentration maps for two rhythmic-zoned pyrites. LA-ICP-MS images are also shown, for comparison. A. SEM backscatter electron images of two rhythmic-zoned crystals showing different pyrite generations. B, D, F. As, Ni, Co EPMA distribution maps, respectively. C, E, G. As, Ni, Co LA-ICP-MS images, respectively. Small gray dots on the maps represent EMPA analytical points. Full data set is listed on Table IV.A4.

Given the above, the following groups of elements were analyzed by LA-ICP-MS (according to the classification proposed by Huston et al., 1995): i) elements present in stoichiometric substitution, i.e., Ni, Se and Te, ii) elements present in non-stoichiometric substitution, i.e., As, Au, Mo and Tl, iii) metallic elements present as nano-inclusions, i.e., Cu, Bi, Pb, Ag, Sb, Cd; and the PGE, i.e., Rh, Pd, Os, Ir and Pt. Finally, to check for the presence of non-sulfide mineral inclusions, we analyzed the following elements: Si and Na (for albite), Ca and Mn (for ankerite), Ti (for rutile) and La (for monazite).

#### *IV.7.1. General patterns of LA-ICP-MS trace element spectra*

All elements mentioned above were detected by LA-ICP-MS, except for the PGE, Mo, Cd and Tl, which were below detection limits. The presence of mineral inclusions was revealed by irregularities in the spectra. For example, an ankerite inclusion is clearly marked by formation of parallel spikes on the signals for Ca and Mn; however the presence of such an inclusion does not affect the shape of the spectra of all other elements (Figs. IV.13A and IV.14A). Similarly, to test the interference due to the presence of gold inclusions in pyrite, we deliberately ablated a pyrite sample containing visible gold inclusions. The number of count per second (cps) obtained for Au in the inclusion (Fig. IV.15A) was very high, greater than that for all other elements (except iron), and clearly overcomes the signal of invisible Au by at least two orders of magnitude (Fig. IV.15B). Thus, we are able to distinguish the presence of a deeply seated inclusion of visible gold from invisible gold. We compared the LA-ICP-MS profiles for the different generations of pyrite (i.e., Py<sub>SZ</sub>-core, Py<sub>SZ</sub>-rim, Py<sub>RZ</sub>-core and Py<sub>RZ</sub>-rim) to verify whether they could be distinguished by their trace chemical composition. In addition, we sought to identify generations containing invisible gold and the trace elements associated with it.

Key differences in the time-resolved LA-ICP-MS profiles obtained for each generation of pyrite are as follows: In Py<sub>SZ</sub>-core (Fig. IV.13A), Cu, Te, Bi, Au, Ag, Sb and Pb, are always present and their signals are correlated (i.e., mimic each other). On the other hand, in Py<sub>SZ</sub>-rim (Fig. IV.13B), only some of these elements are present at a time, and their spectra are dissimilar, except for the element pairs <sup>197</sup>Au - <sup>107</sup>Ag and <sup>209</sup>Bi - <sup>125</sup>Te which show correlated signals. In addition, trace elements detected in Py<sub>SZ</sub>-

rim are systematically less abundant than in  $\text{Py}_{\text{SZ-core}}$ . In  $\text{Py}_{\text{SZ}}$  the signal for  $^{75}\text{As}$  (between  $1 \times 10^7$  and  $1 \times 10^8$  cps; Fig. IV.13A, B) is well above that for other trace elements, and is independent of  $^{197}\text{Au}$ . The presence of a  $^{197}\text{Au}$  signal in  $\text{Py}_{\text{SZ-core}}$  and  $\text{Py}_{\text{SZ-rim}}$  indicates that both generations contain invisible gold.

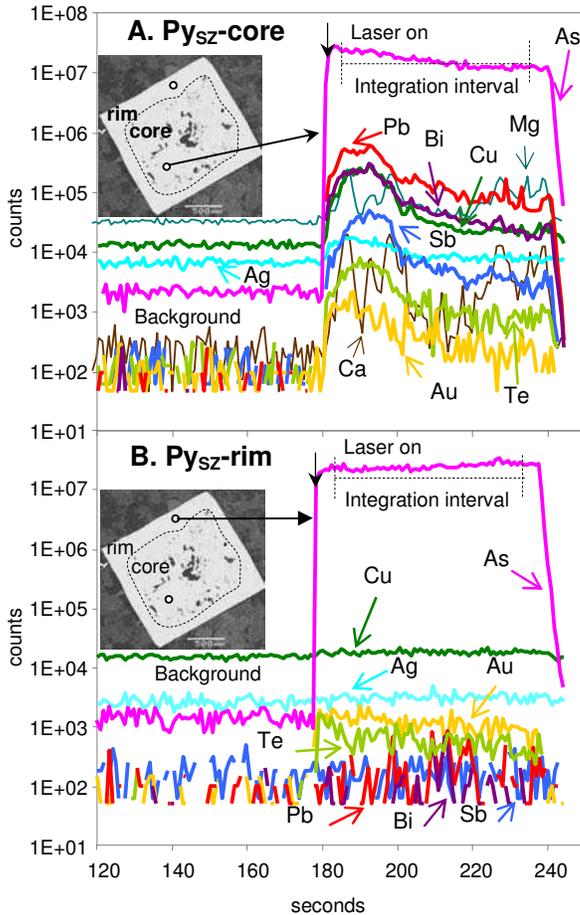


Fig. IV.13. Typical profile outputs for LA-ICP-MS analysis of core (A) and rim (B) of simple-zoned pyrite. Locations of ablation spots are shown in the SEM backscatter electron images in the insets.

The LA-ICP-MS profiles for  $\text{Py}_{\text{RZ-core}}$  have the following characteristics: spectra for  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  and  $^{209}\text{Bi}$  mimic each other and the signals are well above background;  $^{75}\text{As}$  has a consistently strong signal, between  $1 \times 10^7$  and  $1 \times 10^8$  cps (Fig. IV.14A). These features are similar to those observed for  $\text{Py}_{\text{SZ-core}}$ . The  $\text{Py}_{\text{RZ-rim}}$  consists of alternating As-rich and As-poor bands. The As-rich bands contain about an

order of magnitude more As ( $1 \times 10^8$  to  $1 \times 10^9$  cps; Fig. IV.14B) than  $\text{Py}_{\text{RZ-core}}$ ; similarly,  $^{197}\text{Au}$  and  $^{63}\text{Cu}$  are enriched in these bands with respect to the core. Spectra for other elements are identical to those for  $\text{Py}_{\text{RZ-core}}$  (and  $\text{Py}_{\text{SZ-core}}$ ). The As-poor bands (Fig. IV.14C) have the same composition than the rims of  $\text{Py}_{\text{SZ}}$ , except for As which generally slightly higher counts in the former, although we believe this to be due to interference from the As-rich bands during analysis, as confirmed by the iso-concentration maps (Fig. IV.12).

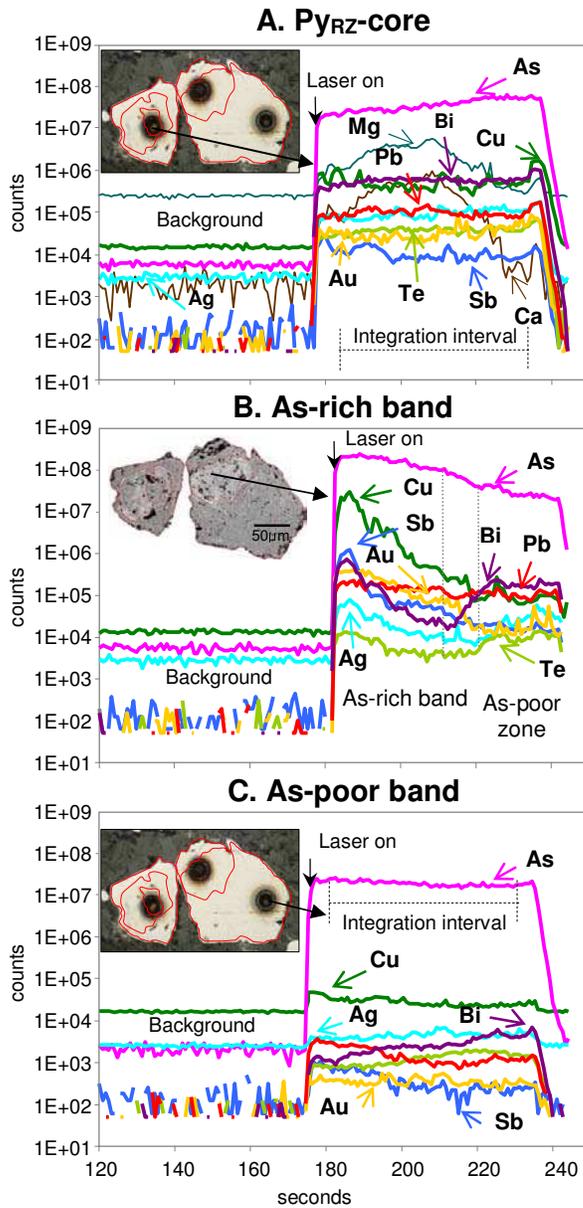


Fig. IV.14. Typical profile outputs for LA-ICP-MS analysis of core (A), As-rich band (B) and As-poor-band (C) of rhythmic-zoned pyrite. Locations of ablation spots are shown in the insets

(A and C are reflected light microphotographs taken after laser ablation; B is an SEM backscatter electron image showing compositional contrast in As).

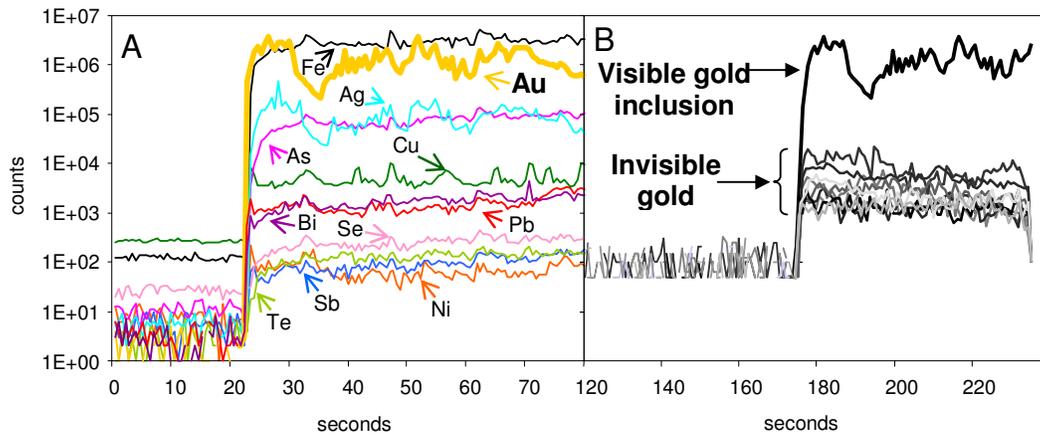


Fig. IV.15. A. LA-ICP-MS profiles of a pyrite containing a visible gold inclusion. Spectra for all analyzed elements are shown. B. A comparison of the LA-ICP-MS Au signals for several analyses of invisible gold from different pyrite crystals, with that of the visible gold inclusion in A.

#### IV.7.2. Determination of trace element concentrations

Concentrations of elements present in each generation of the two pyrite types are listed in the Table IV.1 and depicted in Fig. IV.16. In both types of pyrite, the first generation (cores) is richer in all trace elements than the second generation (rims), except for As and Se, which have the same values in both generations. The As-rich bands stand out, due to higher values of As as well as Cu and Au. Finally, as shown also by the microprobe analyses, all pyrites have relatively high Ni contents, irrespective of the pyrite generation.

Relationships between all trace-element concentration data (Table IV.2) show a large dispersion and generally low correlation coefficients ( $r^2$ ). This behavior is consistent with the LA-ICP-MS images (e.g., Fig. IV.17), which show a heterogeneous distribution of most trace elements within a pyrite crystal. However, relatively strong correlations are observed between the elements whose spectra mimic each other (Cu, Sb, Te, Au, Pb and Bi), but only for the first pyrite generation (cores of both types); stronger correlations occur between Au and Bi ( $r^2_{(Au-Bi)} = 0.48$ ), Te ( $r^2_{(Au-Te)} = 0.43$ ) and Cu ( $r^2_{(Au-Cu)} = 0.38$ ), which are statistically superior to that between Au and As ( $r^2_{(Au-As)} = 0.19$ ).

Table IV.1. LA-ICP-MS analyses of selected pyrite crystals from the Colombia Mine.

Pyrite generation	Ni	Cu	As	Se	Ag	Sb	Te	Au	Pb	Bi
	(ppm)									
Py <sub>SZ</sub> -core	<0.5	3.0	1561	31	0.43	0.21	6.1	0.54	3.2	1.64
Py <sub>SZ</sub> -core	<0.5	3.2	2165	32	0.21	0.57	16.7	0.20	8.1	0.84
Py <sub>SZ</sub> -core	<0.5	11.4	1473	32	0.18	0.20	5.8	0.25	4.0	1.98
Py <sub>SZ</sub> -core	<0.5	2.9	4955	29	0.39	0.23	10.9	1.03	3.7	1.26
Py <sub>SZ</sub> -core	<0.5	2.5	3613	36	0.28	<0.05	16.3	0.66	1.1	0.23
Py <sub>SZ</sub> -core	<0.5	10.6	959	41	0.11	0.41	15.9	0.09	5.2	0.37
Py <sub>SZ</sub> -core	<0.5	11.0	1817	35	0.15	0.56	11.0	0.18	8.7	0.54
Py <sub>SZ</sub> -core	<0.5	11.1	921	24	0.13	0.36	3.2	0.07	5.6	0.41
Py <sub>SZ</sub> -core	<0.5	5.9	1691	32	0.12	0.47	8.1	0.09	7.7	0.44
Py <sub>SZ</sub> -core	<0.5	4.8	1649	33	0.09	0.34	4.6	0.07	5.0	0.51
Py <sub>SZ</sub> -core	244.5	3.7	365	13	0.27	1.20	10.0	0.23	16.1	2.81
Py <sub>SZ</sub> -core	328.1	7.2	1139	22	0.21	0.35	3.3	0.51	6.4	1.40
Py <sub>SZ</sub> -core	490.8	2.6	620	17	0.16	0.40	5.4	0.14	7.3	1.00
Py <sub>SZ</sub> -core	0.8	2.1	1173	49	0.05	0.39	1.2	0.02	4.4	0.34
Py <sub>SZ</sub> -core	1.4	2.3	1189	55	0.06	0.59	2.1	0.09	5.2	0.66
Py <sub>SZ</sub> -core	1.0	1.6	3041	65	0.06	0.44	13.2	0.36	5.2	0.25
Py <sub>SZ</sub> -core	1.4	1.9	840	43	0.07	0.41	2.1	0.08	5.2	0.50
Py <sub>SZ</sub> -core	1.3	2.0	995	56	0.08	0.55	2.5	0.07	6.3	0.45
Py <sub>SZ</sub> -core	0.9	2.2	2537	55	0.06	0.57	8.2	0.11	6.6	0.43
Py <sub>SZ</sub> -core	47.4	67.0	2054	27	1.68	0.80	14.5	0.89	8.3	7.07
Py <sub>SZ</sub> -core	18.5	4.6	1021	24	0.48	0.27	4.7	0.59	2.9	1.72
Py <sub>SZ</sub> -core	41.8	11.8	540	22	0.16	1.51	2.6	0.07	12.4	3.02
Py <sub>SZ</sub> -core	26.0	8.9	995	78	0.04	<0.05	0.5	<0.01	0.6	<0.05
Py <sub>SZ</sub> -core	182.6	2.2	1007	41	0.03	45.98	2.2	0.10	4.5	0.47
Py <sub>SZ</sub> -core	458.8	1.5	1162	64	0.03	28.79	1.0	0.02	3.8	0.59
Py <sub>SZ</sub> -core	10.9	1.6	2004	88	0.06	4.83	4.2	0.18	2.0	0.51
Py <sub>SZ</sub> -core	16.8	1.6	2036	124	0.05	8.01	6.7	0.16	2.5	0.71
Py <sub>SZ</sub> -core	21.4	1.5	1875	78	0.03	11.06	2.1	0.09	3.0	0.60
Py <sub>SZ</sub> -core	16.3	1.3	2228	118	0.04	11.28	2.9	0.08	3.8	0.73
Py <sub>SZ</sub> -core	335.1	7.2	1496	37	0.08	71.92	3.5	0.10	17.9	1.60
Py <sub>SZ</sub> -core	48.3	2.1	2715	85	0.04	19.40	4.4	0.26	5.1	1.00
Py <sub>SZ</sub> -core	16.8	1.6	2211	112	0.05	14.50	5.7	0.12	4.6	1.03

Table IV.1. Continuation.

Pyrite generation	Ni	Cu	As	Se	Ag	Sb	Te	Au	Pb	Bi
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
Py <sub>SZ</sub> -rim	<0.5	0.4	2859	47	0.03	<0.05	31.2	0.33	0.3	0.09
Py <sub>SZ</sub> -rim	<0.5	1.5	1526	31	0.07	0.19	3.3	0.03	3.2	0.28
Py <sub>SZ</sub> -rim	93.6	<0.1	1200	35	0.04	<0.05	0.8	0.01	0.8	0.21
Py <sub>SZ</sub> -rim	108.1	0.6	399	17	0.06	0.10	0.8	0.05	1.8	0.45
Py <sub>SZ</sub> -rim	147.9	2.0	1556	43	0.08	0.17	2.0	0.06	2.1	0.53
Py <sub>SZ</sub> -rim	1125.1	3.9	2139	53	0.16	0.08	1.9	0.06	0.6	0.18
Py <sub>SZ</sub> -rim	558.5	2.3	915	24	0.08	0.25	3.4	0.07	5.6	0.62
Py <sub>SZ</sub> -rim	<0.5	0.6	2435	39	0.12	<0.05	8.2	0.20	0.8	0.14
Py <sub>SZ</sub> -rim	<0.5	1.4	2601	44	0.05	0.09	4.8	<0.01	1.5	0.19
Py <sub>SZ</sub> -rim	<0.5	1.8	1229	35	<0.01	0.08	1.0	<0.01	0.9	0.24
Py <sub>SZ</sub> -rim	<0.5	0.8	935	26	0.05	0.12	0.5	<0.01	1.8	0.27
Py <sub>SZ</sub> -rim	1.6	0.2	3393	66	0.01	<0.05	43.4	0.09	<0.05	<0.05
Py <sub>SZ</sub> -rim	1.8	0.3	2514	56	0.02	<0.05	22.7	0.14	0.1	<0.05
Py <sub>SZ</sub> -rim	2.1	0.8	2215	62	0.04	0.16	12.0	0.20	1.6	0.11
Py <sub>SZ</sub> -rim	1.5	0.8	1011	49	0.02	0.19	1.0	0.02	2.1	0.16
Py <sub>SZ</sub> -rim	160.5	0.7	846	29	0.03	0.07	1.0	0.01	1.4	0.37
Py <sub>SZ</sub> -rim	95.7	0.7	756	36	0.04	0.09	1.0	0.02	1.2	0.29
Py <sub>SZ</sub> -rim	45.7	1.2	1293	100	0.02	<0.05	0.9	<0.01	0.1	<0.05
Py <sub>SZ</sub> -rim	86.5	0.1	996	74	<0.01	<0.05	0.4	<0.01	<0.05	<0.05
Py <sub>SZ</sub> -rim	34.1	1.3	533	26	0.04	0.37	0.6	0.02	3.7	0.8
Py <sub>SZ</sub> -rim	94.1	1.1	1171	80	0.02	<0.05	0.5	<0.01	<0.05	<0.05
Py <sub>SZ</sub> -rim	21.3	0.4	919	41	0.03	0.06	2.2	0.01	0.8	0.32
Py <sub>SZ</sub> -rim	365.4	0.2	2097	75	0.01	0.17	1.6	0.06	<0.05	<0.05
Py <sub>SZ</sub> -rim	6.9	0.3	2151	117	0.01	0.21	2.6	0.08	<0.05	<0.05
Py <sub>SZ</sub> -rim	538.1	0.3	751	21	<0.01	0.69	0.3	0.01	0.5	0.05
Py <sub>SZ</sub> -rim	524.7	0.1	1257	37	0.01	0.21	0.2	<0.01	<0.05	<0.05
Py <sub>SZ</sub> -rim	50.2	0.3	1900	77	<0.01	0.10	0.9	0.13	<0.05	<0.05
Py <sub>SZ</sub> -rim	151.2	0.2	1653	92	<0.01	0.19	1.3	<0.01	0.1	<0.05
Py <sub>SZ</sub> -rim	57.9	0.3	2514	97	<0.01	0.23	2.2	0.15	0.2	<0.05
Py <sub>SZ</sub> -rim	17.2	0.6	2218	121	0.02	1.18	2.5	0.07	1.2	0.24
Py <sub>SZ</sub> -rim	10.7	1.1	836	35	0.05	0.21	1.7	0.06	2.6	0.92
Py <sub>SZ</sub> -rim	23.5	0.9	738	52	0.03	0.24	0.5	0.01	3.1	0.91

Table IV.1. Continuation.

Pyrite generation	Ni	Cu	As	Se	Ag	Sb	Te	Au	Pb	Bi
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
Py <sub>SZ</sub> -rim	36.9	1.4	981	37	0.06	0.38	3.5	0.10	4.6	1.47
Py <sub>SZ</sub> -rim	37.0	1.6	1002	36	0.04	0.40	1.9	0.04	5.3	1.64
Py <sub>SZ</sub> -rim	8.6	1.2	897	41	0.04	0.42	1.6	0.03	3.9	1.11
Py <sub>RZ</sub> -core	55.5	7.1	6620	5	0.08	0.69	2.6	0.16	0.67	0.46
Py <sub>RZ</sub> -core	235.9	7.8	2275	11	0.14	0.58	4.5	0.21	0.59	0.86
Py <sub>RZ</sub> -core	219.7	12.9	2211	34	0.31	7.22	12.4	0.32	5.67	4.30
Py <sub>RZ</sub> -core	46.7	51.5	6140	8	2.70	0.99	27.3	0.36	3.71	12.52
Py <sub>RZ</sub> -core	213.4	5.8	4016	29	0.06	0.40	1.3	1.22	0.96	0.33
Py <sub>RZ</sub> -As rich band	560.2	30.5	16324	10	0.34	0.76	8.31	4.48	1.59	6.47
Py <sub>RZ</sub> -As rich band	108.7	32.8	23087	8	0.48	1.94	3.67	22.94	2.13	1.39
Py <sub>RZ</sub> -As rich band	54.3	446.3	23360	7	2.66	0.89	20.39	12.34	3.08	9.93
Py <sub>RZ</sub> -As rich band	358.5	811.8	23067	8	0.72	13.83	4.99	19.92	4.93	4.82
Py <sub>RZ</sub> -As rich band	226.3	57.7	22062	7	0.09	3.23	0.41	21.38	2.27	0.17
Py <sub>RZ</sub> -As poor zone	204.9	7.1	2650	15	0.10	0.07	2.24	0.42	1.1	0.10
Py <sub>RZ</sub> -As poor zone	97.8	2.0	2207	24	0.25	0.03	7.57	0.49	0.2	0.32
Py <sub>RZ</sub> -As poor zone	411.0	7.5	5811	17	0.17	0.36	6.52	0.33	4.3	1.68
Py <sub>RZ</sub> -As poor zone	1066.5	4.2	4086	16	0.12	0.88	3.77	0.68	2.1	0.64

Table IV.2. Correlation coefficients among all elements of interest analyzed in pyrite. The top half of the table corresponds to core data (Py<sub>SZ</sub>-core and Py<sub>RZ</sub>-core) and the bottom half to rim data (Py<sub>SZ</sub>-rim and the As-poor zones of Py<sub>RZ</sub>-rim).

	Bi	Pb	Au	Te	Sb	Ag	Se	As	Cu
Cu	(+)0.72	(+)0.02	(+)0.38	(+)0.30	(-)0.01	(+)0.77	(-)0.06	(+)0.09	
As	(+)0.06	(-)0.13	(+)0.19	(+)0.13	(-)0.01	(+)0.05	(-)0.06		(+)0.36
Se	(-)0.04	(-)0.05	(-)0.07	(-)0.03	(+)0.05	(-)0.05		(+)0.05	(-)0.17
Ag	(+)0.09	(+)0.01	(+)0.63	(+)0.47	(-)0.01		(-)0.21	(+)0.32	(+)0.82
Sb	(+)0.09	(+)0.13	(-)0.03	(-)0.04		(+)0.05	(+)0.05	(+)0.10	(+)0.05
Te	(+)0.39	(+)0.02	(+)0.43		(+)0.02	(-)0.01	(+)0.03	(+)0.24	(+)0.003
Au	(+)0.48	(+)0.02		(+)0.06	(+)0.05	(+)0.57	(-)0.05	(+)0.49	(+)0.56
Pb	(+)0.15		(-)0.07	(-)0.04	(+)0.07	(+)0.02	(-)0.13	(-)0.03	(+)0.09
Bi		(+)0.68	(+)0.03	(+)0.02	(+)0.13	(+)0.06	(-)0.02	(+)0.04	(+)0.14

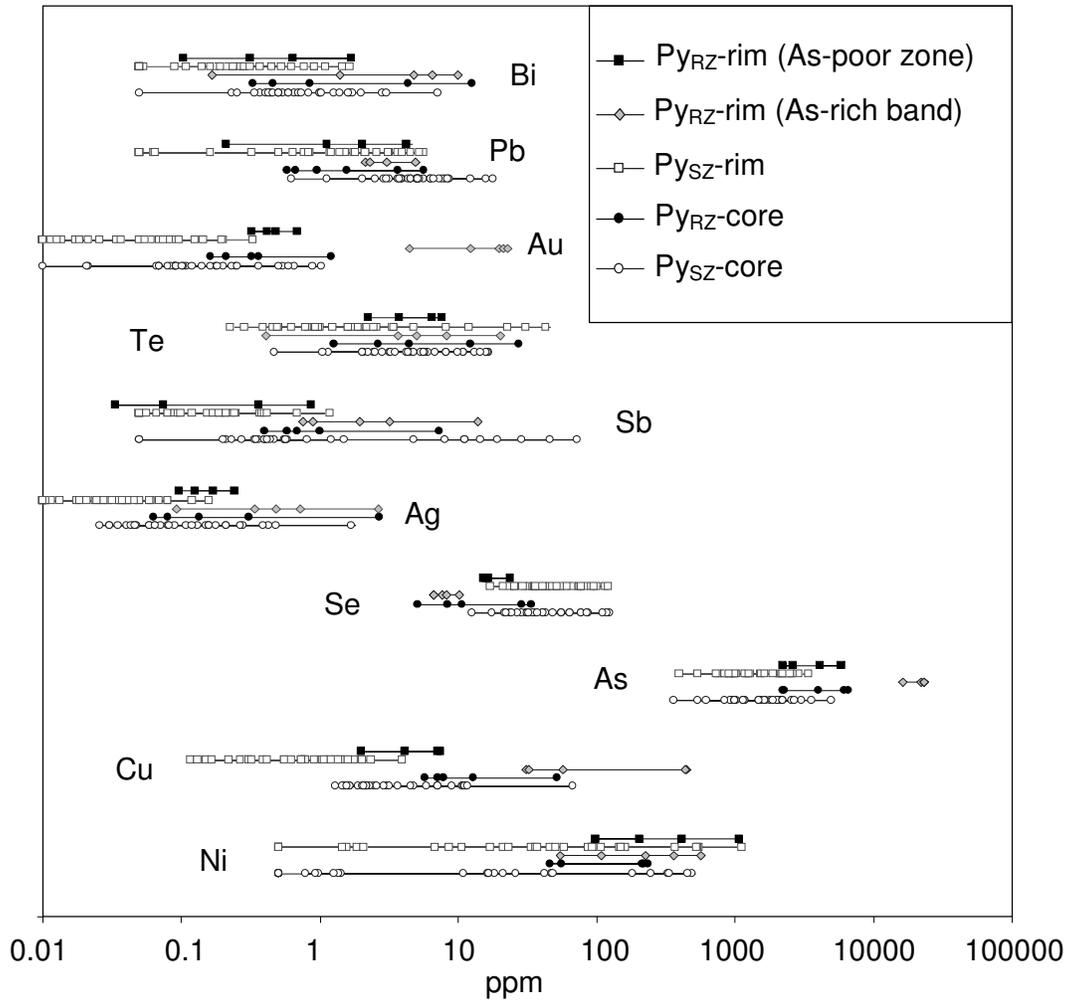


Fig. IV.16. Trace-element distribution diagram showing the variation in the Ni, Cu, As, Se, Ag, Sb, Te, Au, Pb and Bi concentrations, for all pyrite generations. Concentrations are in logarithmic scale.

#### IV.7.3. Gold occurrence and fineness

The textural and chemical data described above allowed us to recognize three modes of occurrence for gold in the Colombia corridor: (i) invisible gold, found in all pyrite types and generations (Figs. IV.13 and IV.14; Table IV.1), with Au concentrations ranging from 0.01 ppm (LOD) to 1.3 ppm in cores of both  $Py_{SZ}$  and  $Py_{RZ}$ , from 0.01 ppm (LOD) to 0.7 ppm in  $Py_{SZ}$ -rims and in the As-poor zones of  $Py_{RZ}$ -rims, and from 4.5 ppm to 23 ppm in the As-rich bands of  $Py_{RZ}$ -rims; (ii) as discrete inclusions, also found in all pyrite types, where it forms rounded grains generally smaller than 20  $\mu m$  (Figs. IV.6 and IV.7); and (iii) filling fractures that cross pyrite crystals, where it forms

grains up to 100  $\mu\text{m}$  in size (Fig. IV.9). Gold in fractures represents most of the economic mineralization.

Average Au and Ag contents of gold grains occurring as inclusions (11 grains) and in fractures (24 grains) are, respectively, Au =  $90.8 \pm 1.2$  wt.%, Ag =  $8.8 \pm 1.2$  wt.%; and Au =  $92.4 \pm 1.6$  wt.%, Ag =  $7.7 \pm 1.1$  wt.% (Table IV.3). Average gold fineness, calculated from the relationship  $1000\text{Au}/(\text{Au}+\text{Ag})$  (wt.%) is  $912 \pm 12$  and  $923 \pm 12$ , respectively. These fineness values are typical of orogenic deposits worldwide (fineness > 900; e.g., Morrison et al., 1991).

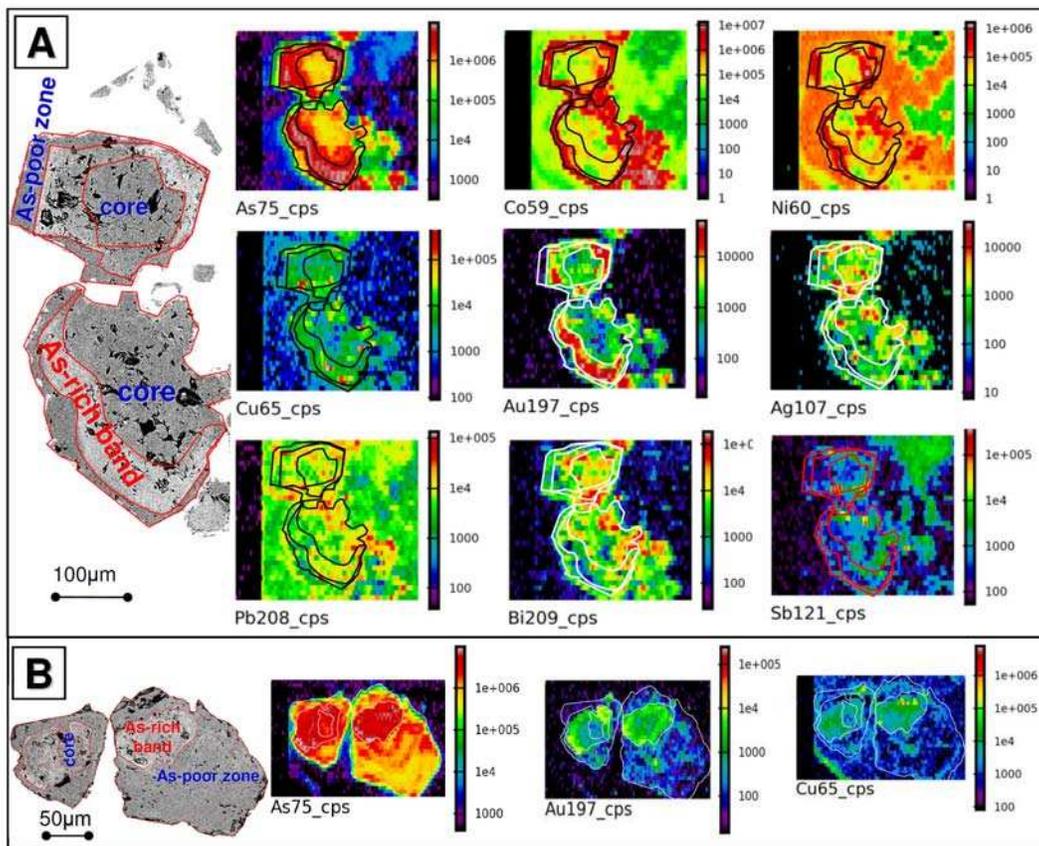


Fig. IV.17. LA-ICP-MS imaging of trace elements in rhythmic-zoned pyrite crystals (shown in SEM backscatter electron images). A. As, Co, Ni, Cu, Au, Ag, Pb, Bi and Sb distribution in counts per second; notice the good correlation for Au, As and Cu in the As-rich parts of rims, and a large dispersion for the other elements through the whole crystal. B. Au-As-Cu relationship in the As-rich zones of the rim of another pair of crystals.

Table IV.3. EPMA Au and Ag concentrations (in wt.%) and calculated gold fineness for visible gold grains, occurring as inclusions and within fractures, in pyrite.

Gold occurrence	Au (wt.%)	Ag (wt%)	Gold fineness
as inclusion	89.4	9.9	900
as inclusion	89.8	9.6	903
as inclusion	90.0	9.8	902
as inclusion	90.2	9.5	905
as inclusion	90.3	9.3	907
as inclusion	90.3	9.3	906
as inclusion	90.4	9.4	906
as inclusion	90.4	9.2	908
as inclusion	92.5	6.8	931
as inclusion	92.7	7.1	929
as inclusion	92.8	6.8	932
Average	90.8	8.8	912
SD	1.2	1.2	12
in fracture	89.7	9.5	904
in fracture	90.5	9.0	910
in fracture	90.6	9.1	908
in fracture	90.7	8.9	911
in fracture	91.0	8.8	911
in fracture	91.9	6.9	931
in fracture	92.3	7.3	927
in fracture	92.3	7.4	926
in fracture	92.4	7.3	927
in fracture	92.5	7.3	927
in fracture	92.6	7.6	924
in fracture	92.6	7.1	929
in fracture	92.6	7.1	929
in fracture	92.7	7.1	929
in fracture	92.7	6.9	931
in fracture	93.0	6.8	932
in fracture	93.4	6.9	931
in fracture	93.5	7.2	929
in fracture	93.8	7.5	926
in fracture	94.3	6.8	933
in fracture	94.4	7.3	928
in fracture	94.5	7.3	929
in fracture	95.4	7.0	932
Average	92.4	7.7	923
SD	1.6	1.1	12

## IV.8. Discussion

In the Colombia mine, mineralization occurs within a shear fracture-hosted mesh of interconnected quartz  $\pm$  ankerite and albite veins, the Colombia Vein corridor. During fluid-rock interaction that accompanied formation of the vein corridor, the metabasaltic fragments enclosed within the framework of the vein mesh (Fig. IV.4) underwent strong alteration, which overprinted the greenschist facies metamorphic paragenesis, transforming it to ankerite, albite, quartz, plus a few relicts of chlorite and muscovite.

Velásquez et al., in prep have studied the distribution of fluid inclusions in quartz and ankerite in fragments and veins, and their relationship with respect to the microstructures that affect these minerals. The highlights of this study are reported in the following paragraphs. Several generations and types of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl low-salinity fluid inclusions could be identified. Vapor-liquid ratios are variable and are characterized by a vapor-rich (CO<sub>2</sub>) and a liquid-rich (H<sub>2</sub>O-NaCl) end-member (Fig. IV.18). This is consistent for all observed fluid inclusion generations, independently of their microstructural position. The largest inclusions are often found in the core of quartz or ankerite grains and show decrepitation features (Fig. IV.18), and are interpreted as being primary. They are surrounded by a halo of smaller inclusions interpreted as pseudosecondary inclusions (Fig. IV.18). In addition, fluid inclusion trails linked to decrepitated primary inclusions or to grain boundaries are also commonly observed (Fig. IV.18). The above features are typical indicators of important pressure fluctuations (Sterner and Bodnar, 1989; Tarantola et al., 2010). As shown by the experimental work of Tarantola et al. (2010), when the internal pressure of a fluid inclusion becomes greater than the confining pressure (lithostatic load), the fluid inclusion will expand and eventually explode. The fluid will leak out and form halos of neonate fluid inclusions surrounding the decrepitated inclusion, or flow along microcracks that form parallel to crystallographic planes of the host grain. The evidence from our samples indicates that during recrystallization and deformation of quartz and ankerite, fluid inclusions deformed, and eventually exploded and partially leaked. The escaped fluid is recycled and trapped at grain boundaries or within pseudosecondary trails or even secondary fluid inclusion planes (Fig. IV.18). An additional finding is that each of these fluid inclusion generations shows clear evidence for boiling since vapor-rich and liquid-rich inclusions coexist in the same microstructure (Fig. IV.18) and show

similar homogenization temperatures (Velásquez et al., in prep.). Moreover, homogenization temperatures for primary inclusions are systematically higher ( $250 \pm 30^\circ\text{C}$  / 10 analyzed inclusions) compared to pseudosecondary and secondary inclusions ( $190 \pm 50^\circ\text{C}$  / 28 analyzed inclusions) (Velásquez et al., in prep.). These authors conclude that at each deformational stage, during dynamic recrystallization and fracturing related to fluid overpressures, each subsequent, localized pressure drop was accompanied by boiling of the fluid. They conclude that this vein network formed in a fragile-ductile transitional deformation regime (D2), by a succession of micro-seisms and in the presence of a single,  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$  low-salinity hydrothermal fluid.

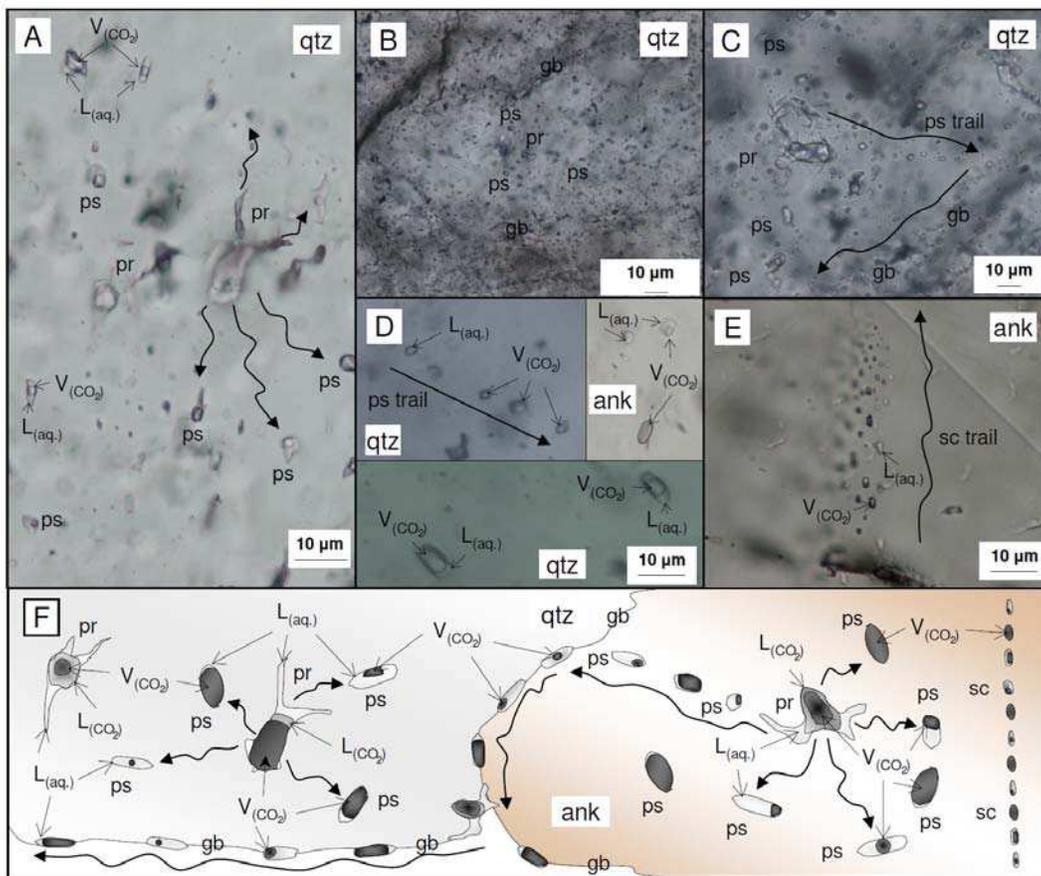


Fig. IV.18. Microphotographs under transmitted plain-polarized light (PPL) of several quartz and ankerite crystals, showing fluid inclusion distribution, types (i.e., vapor-rich and liquid-rich) and generations (i.e., primary, pseudosecondary and secondary). A. Decrepitated primary inclusion surrounded by a group of pseudosecondary inclusions. B. Decrepitated primary inclusion localized in the core of a quartz grain. C. Trail of

pseudosecondary inclusions, linked to decrepitated primary inclusions. D. Pseudosecondary inclusions with variable vapor-liquid ratios. E. Trail of secondary inclusions. F. A cartoon of neighboring ankerite and quartz grains, depicting fluid inclusion distribution, i.e., decrepitated primary inclusion in grain cores surrounded by pseudosecondary vapor-rich (CO<sub>2</sub>) and liquid-rich (H<sub>2</sub>O-NaCl) inclusions, plus pseudosecondary and secondary trails. Undulating arrows indicate fluid circulation, after decrepitation of the primary fluid inclusions. Pr = primary fluid inclusion, ps = pseudosecondary fluid inclusion, sc = secondary fluid inclusion, gb = grain boundary, ps trail = trail of pseudosecondary fluid inclusion, sc trail = trail of secondary fluid inclusion.

The large majority of gold is found in the metabasaltic fragments, associated to pyrite, which forms *simple-zoned* and *rhythmic-zoned* varieties, each consisting of texturally and chemically distinct generations, i.e., a core and a more or less complex rim (Fig. IV.5). Gold occurs either as invisible gold, inclusions, and filling fractures within this mineral. We have also seen that pyrite can undergo more or less intense fracturing (Fig. IV.8). Most pyrites are only slightly fractured (Fig. IV.8A, C), which probably resulted from the ductile deformation (D2) that accompanied the micro-seismic activity responsible for vein mesh formation. On the other hand, extreme fracturing and pulverizing of pyrite (Fig. IV.8B, D) can be observed locally, in particular near the Santa Maria fault (Fig. IV.4). This was the result of brittle deformation that took place well after formation of the vein mesh (D3).

#### *IV.8.1. Pyrite formation and primary gold crystallization*

*IV.8.1.1. Pyrite cores.* Commonly, the core of simple-zoned pyrite crystallized near or around iron-rich minerals, notably ankerite (Fig. IV.19A), which contains rutile inclusions organized in one or two crystallographic directions that can be followed to the surrounding pyrite (Fig. IV.19A). Interestingly, crystals of titanomagnetite with ilmenite exsolution occur in unaltered metamorphosed basalt in the country rock (Fig. IV.19C). The above observations imply that titanomagnetite plus ilmenite were transformed to ankerite plus rutile during incipient alteration of the metabasaltic fragments (Fig. IV.19B), and that pyrite grew by preferentially replacing the newly

formed ankerite. Other minerals that make up the alteration paragenesis of metabasalt also occur as inclusions in  $\text{Py}_{\text{SZ}}$ -core, supporting this hypothesis. It is probably for this reason that pyrite is found mainly in metabasaltic fragments rather than in veins and veinlets.

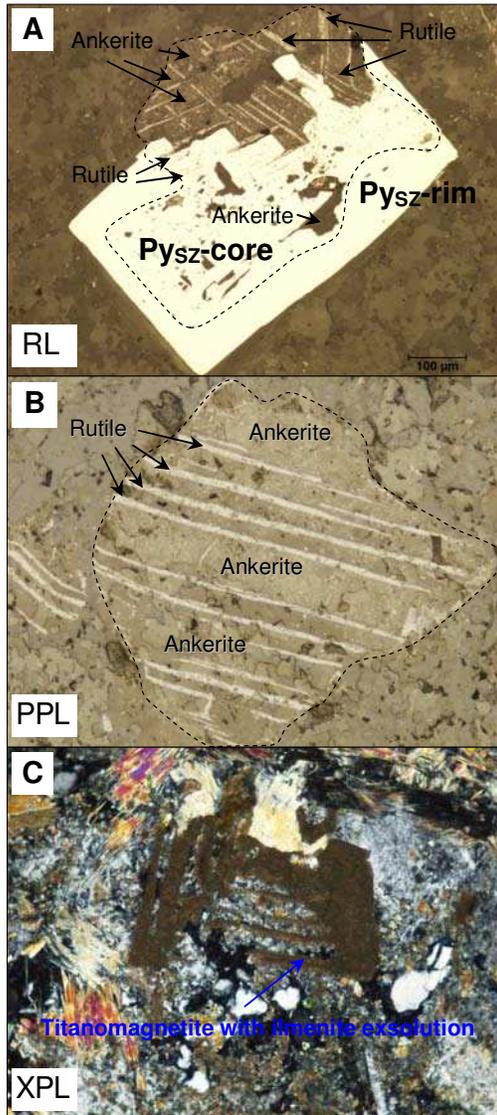


Fig. IV.19. A. Reflected light (RL) microphotograph, showing a replacement relationship between the core of a simple-zoned pyrite and an ankerite crystal with rutile inclusions. B. Microphotograph under plain-polarized transmitted light (PPL) of an ankerite crystal with rutile inclusions in an altered basalt fragment. C. Microphotograph under cross-polarized transmitted light (XPL) of a crystal of titanomagnetite with ilmenite exsolution observed in unaltered metamorphosed basalt in the country rock.

As is the case for simple-zoned pyrite, the core of rhythmic-zoned pyrite is riddled with mineral inclusions (e.g., Fig. IV.7), which are the same as those occurring in Pys<sub>Z</sub>-core. The trace element composition of the cores of both pyrite types is also similar (Fig. IV.16), as are their sulfur isotopic signatures (Velásquez et al., in prep.). It follows that the core of both pyrite types formed contemporaneously and by the same process, i.e., during early stages of vein mesh formation by ankerite replacement (Fig. IV.20A, B).

*IV.8.1.2. Gold in pyrite cores.* Cores of both pyrite types contain the same amount of invisible gold, which precipitated contemporaneously to the first pyrite generation in the vein stock. Sulfur isotopic data ( $0 < \delta^{34}\text{S} < +3$ ; Velásquez et al., in prep.) and the absence of hematite and sulfates indicate that the hydrothermal fluid was reduced during pyrite crystallization, therefore, gold was likely transported as sulfide complexes (e.g.,  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ ; Pokrovski et al., 2009 and references therein). As discussed above, pyrite cores formed at the expense of ankerite. Thus destabilization of gold sulfide complexes due to loss of  $\text{H}_2\text{S}$  from the fluid during sulfidation of the metabasaltic fragments is the most likely mechanism for gold precipitation (i.e., Ridley et al., 1996; see Williams-Jones et al., 2009 for review). Gold either entered into the pyrite structure, or precipitated as nano-particles (less than 10 nm in size) of sulfosalts (cf. Deditius et al., 2011) with other low-melting point chalcophile elements (LMCE, Frost et al., 2002) that do not enter the pyrite lattice by substitution (e.g., Ag, Bi, Sb, Cu, Sn, Tl and Pb). The systematic presence of these elements with gold in pyrite cores and the correlation of their LA-ICP-MS signals (Fig. IV.13A) may be an indication that the latter mechanism prevailed.

*IV.8.1.3. Pyrite rims.* The second generation of simple-zoned pyrite (Pys<sub>Z</sub>-rim) may either completely surround a Pys<sub>Z</sub>-core (e.g., Fig. IV.10A) or develop preferentially on one side of it (Figs. IV.6A and IV.19A), such as at the boundary between a metabasaltic fragment and a vein, or in the pressure shadow next to a Pys<sub>Z</sub>-core. This texture indicates that the fluid was progressively reaching saturation with pyrite, thus, cores replaced an existing iron mineral (ankerite), whereas rims formed after the fluid was saturated and pyrite could crystallize directly, growing preferentially in open spaces such as what were to become pressure shadows or veins. Thus, we consider that the two

generations of  $\text{Py}_{\text{SZ}}$  formed penecontemporaneously, during successive micro-seisms (Velásquez et al., in prep.).

The rhythmic zonation that characterizes  $\text{Py}_{\text{RZ}}$ -rim represents several overgrowth cycles, each beginning with an As-rich band (we found up to seven cycles in a single crystal; e.g., Fig. IV.7A, B). The mechanisms controlling the presence of As also controls precipitation of gold as discussed below.

*IV.8.1.4. Gold in pyrite rims and relationship with As.* Alike pyrite cores, rims of both pyrite types contain invisible gold. The As-rich bands in rhythmic-zoned pyrite have ~1 order of magnitude more gold than cores (Fig. IV.16), whereas the As-poor bands contain less gold than cores, similarly to  $\text{Py}_{\text{SZ}}$ -rim (Fig. IV.16). This is also well illustrated by LA-ICP-QMS images showing a clear pattern of gold enrichment coinciding with As-rich overgrowths in  $\text{Py}_{\text{RZ}}$  (Fig. IV.17). Our chemical data show a negative correlation between S and As (Fig. IV.11), and a positive relationship between As and Au in the As-rich overgrowth, which is consistent with the preferential precipitation of gold in the As-rich layers. It is commonly suggested that As-rich sulfides play a role in scavenging Au (e.g., Fleet et al., 1993; Fleet and Mumin, 1997; Simon et al., 1999b). Nevertheless, the exact scavenging mechanism remains controversial. One of the invoked mechanisms involves the nonstoichiometric substitution of  $\text{AsS}^{3-}$  for  $\text{S}_2^{2-}$  in the pyrite lattice, thus allowing the entry of an  $\text{Au}^+$  ion in a  $\text{Fe}^{2+}$  site (Simon et al., 1999b). Other mechanisms include surface electrochemical reactions (e.g., Maddox et al., 1998) and chemisorption (e.g., Fleet and Mumin 1997). More recently, Pokrovski et al. (2002a) suggested that minor dissolution of arsenopyrite during fluid-rock interaction may cause a local drop in oxygen fugacity, thereby favoring reduction of the aqueous species of gold ( $\text{Au}^+$ ) to its native state ( $\text{Au}^0$ ) and subsequent precipitation.

However, a simpler mechanism can be deduced from the mode of formation of the outer zones of both pyrite types. We propose that the rims of the two types of pyrite formed at the same time and by a same mechanism, except that the rhythmic-zoned type of pyrite grew under conditions more favorable to As and Au precipitation. According to this scenario, after pyrite core formation, a new micro-seism took place causing the creation of open space around the core (pressure shadow; Fig. IV.20B). This generated a sudden drop in pressure, which, in turn, triggered local boiling of the hydrothermal fluid

(cf. also Sibson et al., 1988; Spycher and Reed, 1989). Boiling at moderate temperature like those of this study ( $< 300^{\circ}\text{C}$ ; Velásquez et al., in prep.) is a very efficient mechanism for precipitating most minerals from the liquid phase because of removal of part of  $\text{H}_2\text{O}$  into the vapor resulting in the increase of concentrations of dissolved non-volatile components in the liquid, which may easily lead to saturation. Arsenic, gold, iron and most other metallic elements exhibit vapor-liquid partitioning coefficients largely in favor of the liquid phase at temperatures below  $300^{\circ}\text{C}$  (Pokrovski et al., 2002a, 2005; 2008; Kouzmanov and Pokrovski, 2012), and thus precipitate from the liquid phase if the extent of boiling is enough to remove sufficient part of water into the vapor and thus oversaturate the liquid with arsenian pyrite and metallic Au. In addition, the removal of volatiles such as  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{CO}_2$  into the vapor during boiling tends to decrease the acidity of the solution (i.e., increase in pH), which decreases the solubility of sulfide minerals. A third effect, resulting from rapid decompression and boiling, which is also favorable for both Au and As precipitation, is drop of temperature under adiabatic conditions. This is confirmed by equilibrium calculations using the revised thermodynamic properties of arsenopyrite and  $\text{As}(\text{OH})_3(\text{aq})$  from Perfetti et al. (2008) and those for other major minerals and fluid constituents from Kouzmanov and Pokrovski (2012) and assuming a regular solid solution between  $\text{FeS}_2$  and  $\text{FeAsS}$  (Pokrovski et al., 2002b). These calculations indicate that a decrease in temperature from  $350$  to  $300^{\circ}\text{C}$  in a fluid in equilibrium with native Au and As-pyrite under conditions of our study would result in a decrease of both Au and As concentration in the fluid phase by a factor of 2 to 5, resulting in As enrichment in pyrite by a similar factor. This is in good agreement with the variations in As and Au concentration measured both in the As-rich bands and the As-poor parts of pyrite (i.e., the cores of both pyrite types,  $\text{Py}_{\text{SZ}}\text{-rim}$  and the As-poor bands in  $\text{Py}_{\text{RZ}}\text{-rim}$ ).

From the above, it follows that, when conditions became less favorable for precipitation of Au and As, i.e., subsidence of boiling and/or depletion of the residual fluid in these metals, the As-poor bands precipitated until filling of the pressure shadow at the end of the micro-seismic cycle. This is supported by the textural data, which show that pyrite rims, as well as quartz and ankerite, grew toward the empty space of pressure shadows (e.g., Fig. IV.20C). As a subsequent micro-seism affected the rocks, it triggered precipitation of a new As-rich/As-poor sequence. As shown in a previous

section, this was accompanied by rotation of pyrite, resulting in the asymmetric aspect of the final crystals (Fig. IV.20D).

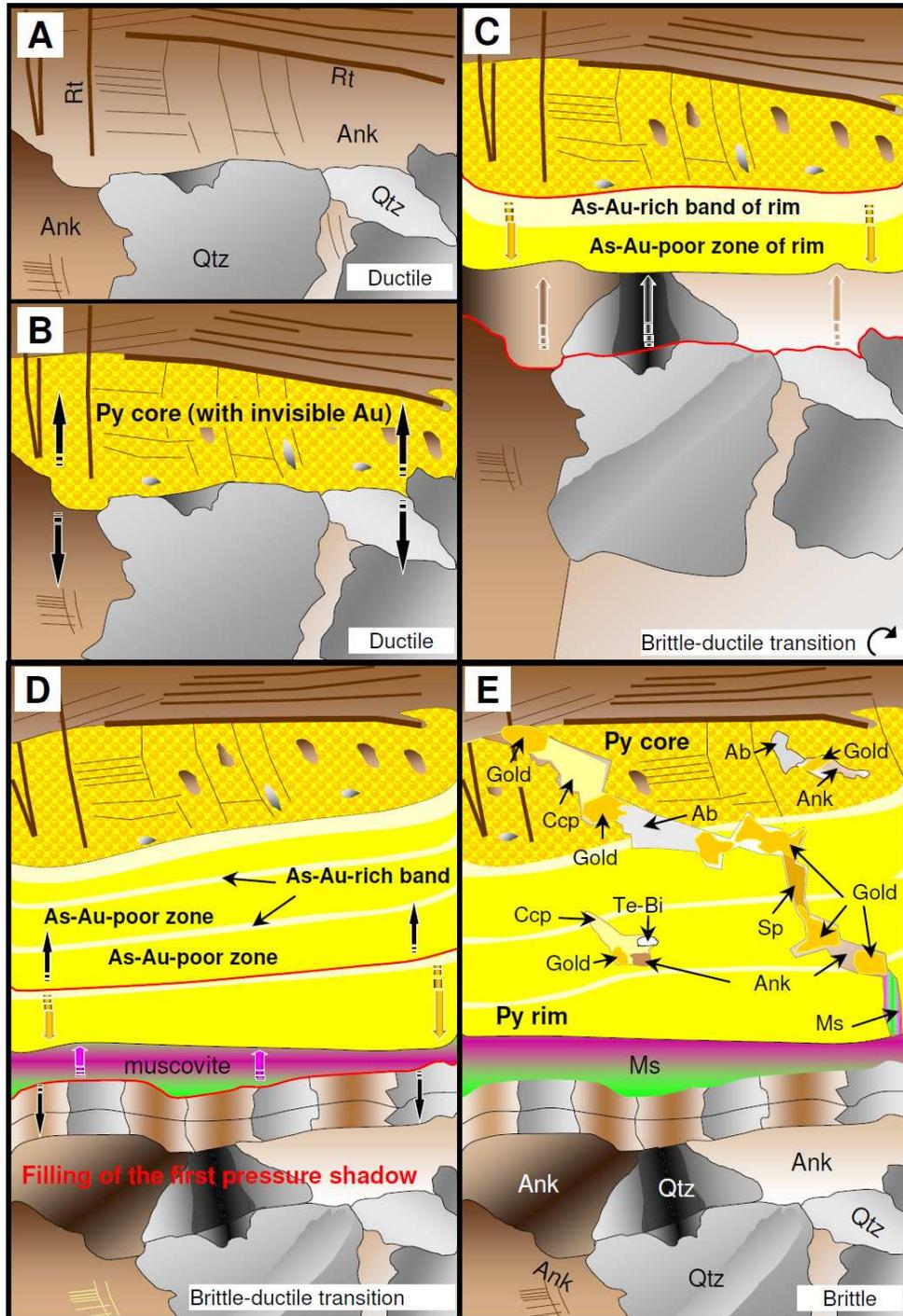


Fig. IV.20. A cartoon illustrating a model for pyrite formation at El Callao. A. Mineral paragenesis of an altered basalt fragment. B. A pyrite core forms by replacement of ankerite;

rutile and other minerals in ankerite are included within pyrite. C. Growing of an As-rich band/As-poor zone sequence into the open space created around the pyrite core (indicated by the black arrows and red lines), forming the first pyrite rim. Light arrows indicate mineral growth within the empty space. The circular arrow signifies that this process repeats itself a number of times. D. Final step of formation of a rhythmic-zoned pyrite after several cycles of rim growth, with the last pressure shadow opening stressed by a red line. E. Subsequent fracturing of the pyrite crystal, with visible gold grains precipitating as micro-inclusions and filling fractures, accompanied by chalcopyrite, ankerite, tellurobismuthite, sphalerite, albite, muscovite. Ccp = chalcopyrite, Ms = muscovite, Ank = ankerite, Te-Bi = tellurobismuthite, Ab = albite, Rt = rutile, Sp = sphalerite, Qtz = quartz.

The occurrence of  $Py_{RZ}$  vs  $Py_{SZ}$  can be explained by the fact that decompression and boiling was more efficient near fluid drains (high porosity zones), causing preferential formation of  $Py_{RZ}$ , whereas  $Py_{SZ}$  formed further away from them. A similar pattern has been described from other orogenic gold deposits (e.g., Mumin et al., 1994) for which it has been proposed that various pulses of hydrothermal fluids can cause precipitation of sulfides that are richer in arsenic closer to the source, whereas away from it, fluid composition becomes more diluted and the pyrites are less, or not at all, zoned in arsenic and gold. In our case, however, because the system was clearly affected by several deformation events accompanied by rotation, the two pyrite types appear randomly arranged in the final configuration of the Colombia vein corridor.

In summary, we have shown that invisible gold in pyrite cores and rims is primary, i.e., precipitated during pyrite formation. Our EMPA data show elevated Ni and Co concentrations in pyrite (up to 1.1 wt.% and 1.6 wt.%, respectively; Table IV.A2), indicating a mafic signature to the source of the metals. Therefore, it is likely that, similarly to Ni and Co, Au was leached from the metabasalt of the El Callao formation. Velásquez et al. (2011) have shown that the latter has an oceanic plateau signature, which is consistent with this hypothesis (cf. Bierlein and Craw, 2009). A similar gold source has been proposed for the orogenic deposits of the Eastern Goldfields Province in the Yilgarn Craton (e.g., Mikucki, 1998).

#### IV.8.2. Gold remobilization

Invisible gold occurring in the two pyrite types (Figs. IV.13 and IV.14), whether in cores or in the rims, is clearly primary (e.g., Simon et al., 1999a; Reich et al., 2005; Cook et al., 2009), whereas gold occurring in the cracks and fractures that affect pyrite crystals (Fig. IV.9) is clearly secondary. On the other hand, gold occurring as trapped inclusions within all pyrite generations (Figs. IV.6 and IV.7), could have precipitated either at the same time as the pyrite host (i.e., be primary) or during a subsequent time (i.e., be secondary).

To investigate the latter, we have plotted As vs Au contents in pyrite. All data plot below the solubility limit of gold in sulfides determined by Reich et al. (2005) for Carlin type deposits (Fig. IV.21), suggesting that gold should be in a chemically bonded form. However, this is in contradiction with the presence of gold inclusions, and suggests that the latter formed by remobilization of primary gold, probably due to fluid circulation during successive micro-seisms associated to D2 or during brittle fracturing (D3, Velásquez et al., in prep.).

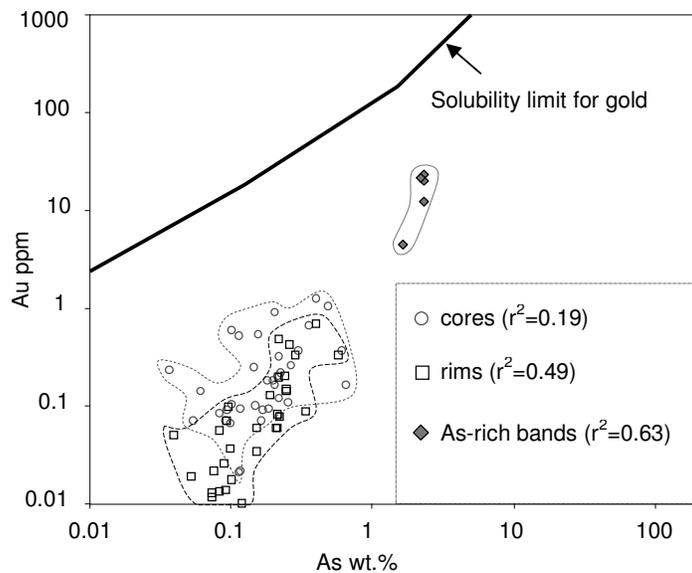


Fig. IV.21. Plot of Au vs. As for all pyrite types in the Colombia Mine. Concentrations are obtained by LA-ICP-MS and are plotted in logarithmic scale. The solubility limit for gold is from Reich et al. (2005).

Evidence for such process can be seen in figure IV.22 which shows gold grains aligned along a fluid inclusion trail in pyrite. The high purity of the gold inclusions (fineness = 912) is consistent with this scenario. It has been shown that remobilized gold commonly has fineness >900, contrasting with primary gold which has much lower values (e.g., Oberthür et al., 1997b). We cannot measure the fineness of invisible gold, however, we can estimate this value by invisible gold and silver concentrations obtained by LA-ICP-MS analyses of pyrite (Table IV.1), corresponding to fineness between 300 and 700.

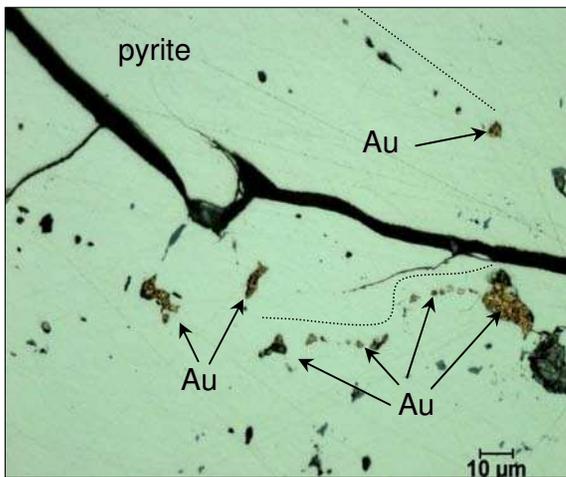


Fig. IV.22. Microphotograph under reflected light of part of a pyrite crystal. The image shows several gold inclusions aligned along fluid inclusion trails (the gold inclusions are indicated by arrows, the fluid inclusion trails are localized by dotted lines).

Additional evidence for gold remobilization is the common presence of micron size inclusions of chalcopyrite, tellurobismuthite, sphalerite, ankerite, albite with the gold inclusions (e.g., Figs. IV.6, IV.7 and IV.9C), i.e., the same metals (Cu, Bi, Te, Pb) detected with invisible gold in the pyrite core (see above). For example, copper has a positive correlation with invisible gold ( $r^2_{\text{Au-Cu}} = 0.38$  in core and  $r^2_{\text{Au-Cu}} = 0.56$  in rims), and gold inclusions are almost always accompanied by inclusions of chalcopyrite (e.g., Fig. IV.9C). Good correlations with invisible gold are also shown for Bi ( $r^2_{\text{Au-Bi}} = 0.48$  in cores), Te ( $r^2_{\text{Au-Te}} = 0.43$  in cores) and, in lesser extents, Pb and Sb (Fig. IV.13A). These metals and metalloids are less abundant and more heterogeneously distributed in pyrite rims than cores (Fig IV.13B). However, rims contain a larger number of

inclusions of gold, chalcopyrite and telluride than cores. This is likely because during pyrite deformation, fluids reacted with pyrite causing coupled dissolution–reprecipitation reactions (CDR; e.g., Putnis, 2002; Xia et al., 2009). Au and LMCE were lixiviated from pyrite and reprecipitated as inclusions of chalcopyrite, telluride (e.g., tellurobismuthite) and visible gold, within the same pyrite crystal and on very short distances (micrometer scale; e.g., Larocque et al., 1995, Vaughan and Kyin, 2004). The efficiency of this process in remobilizing Au and other elements has been shown for Au-bearing tellurides by Sung et al. (2007).

The same mineral assemblage (i.e., chalcopyrite, tellurobismuthite, sphalerite, ankerite, and albite) is also associated with gold in fractures, and the fineness of this type of Au (924) is identical to that measured in gold inclusions. Therefore, we propose that the gold grains forming inclusions and those occurring in fractures in pyrite (Fig. IV.20E) derive from remobilization of invisible gold, during vein mesh formation (D2) and/or late brittle deformation (D3), in particular near brittle faults where this process was considerably more important facilitating circulation of the fluid. This can explain the highest gold concentrations in the mine in the El Bolson area, at the intersection between the Colombia corridor and the Santa Maria fault (Fig. IV.4). A similar scenario has been proposed for various orogenic gold deposits of the Yilgarn craton where the concentrations of As and Au in pyrites were also found to be below the solubility limit of Reich et al. (2005) (e.g., Morey et al., 2008; Sung et al., 2009). Gold remobilization in this type of setting had already been considered by Mumin et al. (1994) and Oberthür et al. (1997b) for deposits in the Bogosu-Prestea district of the Ashanti Gold Belt (Ghana).

In summary, all visible gold, whether in inclusions or in fractures, is secondary and originated from remobilization of primary, invisible gold in pyrite. A question that may arise at this stage is whether this primary gold could have been sufficient to account for the gold reserves estimated in the deposit. If we take a conservative estimate of the volume percentage of pyrite in the Colombia vein corridor of 2 % and extrapolate this to the America and Hansa corridors, and using the 3D model (Gemcom software) of the mine from the MINERVEN company to estimate the volume that these corridors represent, we can calculate that there are about 4.6 millions tons of pyrite in the deposit. The solubility limit of gold in a pyrite with 0.1wt.% of As (average value in our pyrite)

given by Reich et al. (2005) is about 100 ppm at 200°C, and probably quite higher at 300°C (cf. Reich et al., 2005). Therefore, considering that before remobilization primary pyrite contained 100 ppm Au, there could have been 460 tons of invisible gold in the deposit, which is in the same ballpark as the figure of 740 tons given by the company for present day reserves (calculated from visible gold only). Another approach would be using the calculations of Mumin et al. (1994), who showed that it requires 1 mm<sup>3</sup> of pyrite containing 100 ppm invisible gold to form a visible gold grain of 30 µm in diameter by remobilizing invisible gold. Taking the volume of pyrite calculated above for the Colombia mine (i.e., 920,000 m<sup>3</sup>), we end up with 250 tons of visible gold, which is also in the same order of magnitude than proved reserves. Considering that our analyses show that, in average, actual concentrations of invisible gold are now between 0.1 and 0.5 ppm, it follows that 99% of primary gold was remobilized to form the economic deposit. This could be tested by running analytical profiles across a gold-filled fracture in a pyrite grain, to see if the amount of invisible gold decreased next to the fracture. Alas, LA-ICP-MS cannot be used because the laser impact spot diameter is way too large (between 50 and 100 µm), and EMPA does not have the resolution required for the amounts of gold left.

#### **IV.9. Summary and Conclusions**

In the El Callao Mine, the largest gold exploitation in the Guiana Shield, most of the mineralization is confined to the Colombia corridor, a large network of quartz-ankerite-albite veins. This corridor formed under ductile-brittle transitional conditions (Velásquez et al., in prep.) during cyclic activation of a shear zone, by opening of tension gaps that subsequent rotation transformed into a complex mesh of anastomosing veins enclosing fragments of metabasaltic host rocks. Fluid-rock interaction altered the metamorphic paragenesis of these metabasaltic fragments into an assemblage of mostly ankerite, quartz, albite and pyrite. With rare exceptions, gold does not occur in the veins but in the metabasaltic fragments, both as invisible gold, or as native gold small inclusions and in fractures, within pyrite.

All pyrite crystals consist of a distinct core and a rim, however, in a number of cases, the latter is characterized by a rhythmic alternation in As content. Invisible gold is present throughout a pyrite crystal, but is more abundant in the As-rich areas, whereas

gold inclusions are randomly distributed. The invisible Au mode of occurrence is tied to the process controlling pyrite formation.

At an early stage of vein mesh formation, invisible gold and other chalcophile elements precipitated as sulfosalt nano-particles in the pyrite structure by destabilization of metal-sulfide complexes during sulfidation of the metabasaltic fragments that accompanied pyrite core formation. Subsequent reactivation of the shear zone caused the development of pressure shadows around pyrite, providing the space for rim crystallization. This caused localized, repeated decreases in pressure (Velásquez et al., in prep.), which induced boiling of the hydrothermal fluid, and, consequently, provided favorable conditions for As and Au precipitation. Waning of this process restored precipitation of regular As-poor pyrite, until the onset of a new cycle. This sequence took place preferentially close to fluid drains, where pressure drops were more significant, whereas far from them only As-poor pyrite crystallized.

An additional consequence of this reactivation process is the fracturing of previously formed pyrite that continued through later brittle deformation events, which were accompanied by local faulting (e.g., the Santa Maria Fault) and resulted in more fracturing and, locally, pulverizing of pyrite. This newly created porosity facilitated fluid flow within pyrite crystals, inducing dissolution of invisible gold, which reprecipitated as small inclusions, and as larger interstitial grains in fractures. Low-melting point chalcophile elements such as Cu, Bi, Pb, Sb that were present as nanoparticles with invisible gold, were also remobilized and reprecipitated in the form of sulfides in the fractures, with gold.

An important outcome of this study is that economic gold mineralization in the Colombia mine, and likely in the whole El Callao District, was probably favored by remobilization of primary invisible gold, that took place after hydrothermal pyrite precipitation.

## IV.10. Appendix:

Table IV.A1. EPMA sulfur and iron concentrations (in wt.%) for simple-zoned pyrite.

Label	S (wt.%)	Fe (wt.%)
319-C1-2	52.4	46.6
319-C1-3	52.3	47.2
319-C1-5	52.5	46.3
319-C1-6	52.6	46.9
319-C1-7	52.6	47.0
319-C1-8	52.5	46.8
319-C2-3	52.8	47.1
319-C2-4	52.5	46.4
319-C7-1	52.7	46.7
319-C6-2	52.9	47.0
319-C5-1	53.6	46.6
319-C5-2	52.2	46.8
319-C5-3	51.9	46.0
319-C3-1	52.6	46.9
323A-C2-1	52.8	46.6
323A-C2-3	53.1	47.3
323A-C3-1	52.7	46.6
323A-C4-1	52.8	46.6
323A-C1-2	52.6	46.8
323A-C6-1	52.4	47.0
323A-C7-1	52.8	46.5
323A-C7-2	52.3	46.7
323A-C5-1	52.8	46.4
323A-C5-2	52.2	46.8
329-C1-3	52.2	46.3
329-C4-1	52.4	46.8
322-C3-5	52.2	46.3
322-C3-6	51.9	45.9
321-C4-1	52.5	47.2
321-C4-2	52.6	46.9
321-C3-1	52.5	47.2
321-C1-1	52.4	46.9
321-C1-2	52.5	46.6
321-C1-3	52.7	47.1
321-C1-4	52.5	46.6
321-C1-5	52.6	46.8
321-C2-1	52.6	47.2
321-C2-2	52.8	46.9
321-C2-3	52.9	46.9
318A-C2-1	52.9	47.2
318A-C3-4	52.0	46.4

Table IV.A1. Continuation.

Label	S (wt.%)	Fe (wt.%)
318A-C3-5	52.1	46.1
318A-C6-1	52.9	47.0
318A-C6-2	53.1	46.8
320-C1-1	52.2	46.5
320-C1-2	52.6	46.7
320-C3-1	52.8	46.7
320-C3-2	52.3	46.7
320-C3-3	53.0	46.7
320-C4-2	52.6	46.8
320-C2-1	52.7	46.8
301 C1a 5	53.8	46.5
323C-C1-3	53.7	47.1
323C-C1-4	54.5	47.2
323C-C3-5	54.2	46.9
323C-C4-3	54.0	46.9
323C-C4-4	53.8	47.1
335-C3-2	54.0	46.8
335-C3-3	53.6	46.7
335-C4-1	54.0	47.3
335-C4-2	53.9	46.5
Average	52.8	46.8
SD	0.6	0.3

Table IV.A2. EPMA arsenic, cobalt and nickel concentrations (in ppm) for simple-zoned pyrite.

Label	As (ppm)	Co (ppm)	Ni(ppm)
321-C1-1	<420	<120	<120
321-C1-2	930	<120	<120
321-C1-3	1710	220	<120
321-C1-4	920	<120	<120
321-C1-5	1110	<120	<120
321-C1-6	1450	270	<120
321-C1-7	<420	230	<120
321-C1-8	<420	<120	<120
321-C1-9	<420	<120	<120
321-C1-10	<420	830	<120
321-C1-11	<420	<120	<120
321-C1-12	750	<120	<120
321-C1-13	1410	130	<120
321-C1-14	480	410	<120
321-C1-15	680	470	<120
321-C1-16	1510	<120	<120

Table IV.A2. Continuation.

<b>Label</b>	<b>As (ppm)</b>	<b>Co (ppm)</b>	<b>Ni(ppm)</b>
321-C1-17	<420	210	<120
321-C1-18	<420	<120	<120
321-C1-19	1640	<120	<120
321-C1-20	1250	230	<120
321-C1-21	1500	390	<120
321-C1-22	<420	<120	<120
321-C1-23	2630	990	<120
321-C1-24	<420	1500	<120
318B-C1-1	2140	200	<120
318B-C1-2	2030	470	180
318B-C1-3	880	<120	160
318B-C1-4	1650	300	220
318B-C1-5	960	<120	<120
318B-C1-6	<420	<120	150
318B-C1-7	2020	1040	210
318B-C1-8	1650	<120	<120
318B-C1-9	1720	<120	<120
318B-C1-10	1570	480	<120
318B-C1-11	530	<120	<120
318B-C1-12	1150	<120	390
318B-C1-13	950	160	<120
318B-C1-14	1210	<120	<120
318B-C1-15	2770	280	130
318B-C1-16	1410	<120	<120
318B-C1-17	420	<120	<120
318B-C1-18	920	140	280
318B-C1-19	1500	190	350
318B-C1-20	3580	260	140
318B-C1-21	1099	<120	151
318B-C1-22	1183	<120	<120
318B-C1-23	1149	206	<120

Table IV.A3. EPMA sulfur, iron and arsenic concentrations (in wt.%) for rhythmic-zoned pyrite.

Label	S (wt.%)	Fe (wt.%)	As (wt.%)
332-1	51.6	46.0	2.4
332-2	50.0	45.8	4.2
332-3	51.7	45.7	2.6
332-4	52.6	47.0	0.4
332-5	52.8	46.9	0.3
332-6	52.4	46.5	1.1
332-7	52.7	46.7	0.6
332-8	52.7	46.4	0.8
332-9	52.7	47.0	0.3
332-10	52.8	46.5	0.7
332-11	53.0	46.4	0.6
332-12	53.0	46.4	0.6
332-13	53.1	46.2	0.6
332-14	52.5	46.5	1.0
332-15	52.9	46.6	0.5
332-16	51.8	46.1	2.1
332-17	53.6	46.3	0.1
332-18	52.1	45.4	2.4
332-19	52.3	46.3	1.4
332-20	53.1	46.6	0.3
332-21	52.5	46.1	1.4
332-22	52.0	46.3	1.6
332-23	51.4	46.0	2.6
332-24	50.6	45.7	3.7
332-25	53.0	46.0	1.0
332-26	53.0	46.1	0.9
332-27	52.2	46.3	1.5
332-28	52.7	46.8	0.5
332-29	52.3	46.5	1.2
332-30	52.1	46.3	1.7
332-31	52.3	46.2	1.5
332-32	52.5	46.8	0.7
332-33	52.3	46.7	1.0
332-34	52.9	46.9	0.3
332-35	52.6	47.0	0.4
332-36	52.4	46.5	1.1
332-37	51.9	46.5	1.6
332-38	52.9	46.7	0.4
332-39	52.6	46.5	0.9
332-40	52.2	46.3	1.5
332-41	52.1	46.4	1.5
332-42	52.5	46.6	1.0
332-43	51.5	45.8	2.7
332-44	51.7	46.4	2.0
332-45	52.6	46.7	0.7
332-46	52.9	46.9	0.2
332-47	52.8	46.9	0.3
332-48	53.3	46.7	0.0
332-49	52.3	45.5	2.2
332-50	52.7	46.8	0.5
332-51	51.5	47.4	1.1
332-52	52.2	46.5	1.3
332-53	52.3	46.0	1.7
332-54	51.7	45.4	2.9
332-55	52.2	46.1	1.8
332-56	51.2	45.7	3.1
332-57	52.0	45.9	2.0
332-58	50.0	45.3	4.7
332-59	50.7	45.8	3.5
332-60	53.4	46.6	0.1
332-61	53.1	46.6	0.3
332-62	52.9	46.5	0.6
332-63	52.9	46.0	1.1
332-64	52.5	46.2	1.3
332-65	51.1	45.8	3.0
332-66	53.3	46.3	0.4
332-67	50.2	45.3	4.5
332-68	53.3	46.5	0.3
332-69	52.6	46.4	1.0
332-70	52.5	46.2	1.3
332-71	52.0	46.2	1.8
332-72	50.6	45.2	4.2
332-73	53.1	46.5	0.4
332-74	53.4	46.3	0.3
332-75	51.1	45.9	3.0
332-76	51.8	46.2	2.1
332-77	51.0	45.6	3.5
332-78	52.9	46.1	1.0
332-79	53.1	46.6	0.4
332-80	53.0	46.5	0.5
332-81	53.0	46.7	0.3
332-82	52.9	46.4	0.8
332-83	52.7	47.1	0.3
332-84	52.9	46.8	0.4
332-85	53.1	46.7	0.2
332-86	53.0	46.6	0.4

Table IV.A3. Continuation.

Label	S (wt.%)	Fe (wt.%)	As (wt.%)
332-87	53.1	46.8	0.1
332-88	52.9	46.9	0.2
332-89	52.9	46.5	0.7
332-90	53.3	46.5	0.2
332-91	53.1	46.1	0.7
332-92	52.7	46.5	0.8
332-93	52.8	46.3	0.9
332-94	53.1	46.5	0.4
332-95	53.0	46.6	0.4
332-96	52.9	46.9	0.2
332-97	53.0	46.7	0.3
332-98	52.9	46.8	0.2
332-99	52.7	47.0	0.3
332-100	52.8	46.1	1.1
332-101	52.6	47.2	0.2
332-102	53.0	46.8	0.3
332-103	52.9	46.7	0.4
332-104	53.1	46.6	0.4
332-105	50.9	46.0	3.1
332-106	52.9	46.9	0.2
332-107	51.8	46.2	2.0
332-108	51.8	46.2	2.0
332-109	53.0	46.6	0.4
332-110	52.3	46.0	1.7
332-111	51.8	46.1	2.2
332-112	52.2	46.2	1.5
332-113	52.8	46.9	0.3
332-114	53.0	46.6	0.5
332-115	52.6	46.8	0.6
332-116	52.5	46.3	1.2
332-117	50.4	45.8	3.8
332-118	53.6	46.2	0.2
332-119	50.7	45.8	3.5
332-120	51.5	47.4	1.2
332-121	50.7	46.1	3.2
332-122	50.6	45.7	3.7
332-123	50.3	45.9	3.8
332-124	52.9	46.2	0.9
332-125	53.0	46.9	0.2
332-126	51.2	46.1	2.7
332-127	52.7	46.9	0.4
332-128	53.0	46.7	0.4
332-129	52.9	46.5	0.6
332-130	51.1	45.9	3.0
332-131	50.8	45.9	3.3

Label	S (wt.%)	Fe (wt.%)	As (wt.%)
332-132	50.8	45.9	3.3
332-133	53.1	46.6	0.3
332-134	50.6	45.8	3.7
332-135	50.6	45.7	3.7
332-136	51.9	46.3	1.8
332-137	50.8	45.9	3.3
332-138	51.3	45.8	2.8
332-139	51.3	46.1	2.6
332-140	51.0	45.8	3.2
332-141	51.1	45.7	3.1
332-142	49.7	45.3	5.0
332-143	51.1	45.8	3.1
332-144	52.9	46.6	0.6
332-145	52.6	46.5	0.9
332-146	52.4	47.0	0.6
332-147	52.1	46.5	1.4
332-148	52.9	46.3	0.8
332-149	50.5	45.7	3.8
332-150	51.5	46.4	2.1
332-151	52.3	46.5	1.1
332-152	50.5	45.7	3.8
332-153	50.2	45.7	4.1
332-154	52.6	46.8	0.6
332-155	50.9	46.0	3.2
332-156	50.7	45.3	4.0
332-157	52.4	46.3	1.4
332-158	50.7	45.8	3.4
332-159	51.2	45.8	3.0
332-160	53.2	46.7	0.2
332-161	53.1	46.8	0.1
332-162	51.2	45.7	3.2
332-163	51.2	46.2	2.6
332-164	50.6	46.2	3.2
332-165	51.8	46.4	1.8
332-166	52.5	46.7	0.8
332-167	53.0	46.8	0.2
332-168	51.2	46.2	2.6
332-169	51.7	46.4	1.8
332-170	50.7	45.8	3.5
332-171	51.0	45.9	3.2
332-172	50.9	45.8	3.3
332-173	50.7	46.1	3.3
332-174	52.4	46.8	0.8
332-175	53.4	46.3	0.3
332-176	52.8	46.6	0.7

Table IV.A3. Continuation.

Label	S (wt.%)	Fe (wt.%)	As (wt.%)
332-177	52.6	46.8	0.6
332-178	51.9	46.5	1.6
332-179	49.9	45.6	4.5
332-180	51.2	46.1	2.6
332-181	52.4	46.8	0.8
332-182	52.1	46.4	1.5
332-183	52.2	47.3	0.5
332-184	53.0	46.8	0.2
332-185	52.6	46.9	0.6
332-186	52.7	46.8	0.5
332-187	51.7	46.9	1.4
332-188	50.7	46.0	3.3
332-189	53.1	46.3	0.5
332-190	51.3	46.0	2.7
332-191	50.4	45.9	3.7
332-192	52.0	46.3	1.7
332-193	51.1	46.3	2.6
332-194	51.4	46.8	1.8
332-195	49.9	46.3	3.8
332-196	50.7	46.9	2.3
332-197	52.0	47.5	0.4
332-198	50.4	46.5	3.1
332-199	51.9	46.9	1.2
332-200	52.0	47.0	1.0
332-201	50.0	45.9	4.1
332-202	50.6	45.9	3.5
332-203	50.4	46.4	3.3
332-204	52.4	47.0	0.6
332-205	52.7	47.1	0.2
332-206	53.1	46.2	0.7
332-207	51.7	47.0	1.3
332-208	51.2	47.1	1.7
332-209	50.2	47.0	2.8
332-210	50.1	46.7	3.2
332-211	51.8	47.4	0.8
332-212	50.0	46.2	3.8
332-213	50.4	46.4	3.3
332-214	52.6	46.9	0.5
332-215	50.0	46.0	4.0
332-216	50.4	46.2	3.3
332-217	51.4	46.2	2.4
332-218	51.6	46.8	1.6
332-219	50.9	46.7	2.5
332-220	50.5	46.1	3.3
332-221	50.6	46.2	3.1

Label	S (wt.%)	Fe (wt.%)	As (wt.%)
332-222	51.0	45.9	3.1
332-223	52.5	46.9	0.6
332-224	50.5	46.4	3.2
332-225	52.5	47.0	0.5
332-226	52.2	46.9	0.9
332-227	52.8	46.8	0.4
332-228	52.4	46.9	0.7
332-229	52.6	46.9	0.5
332-230	53.3	45.9	0.8
332-231	51.5	46.7	1.8
332-232	51.1	46.5	2.5
332-233	52.1	46.1	1.9
332-234	49.5	45.5	5.0
332-235	52.5	46.7	0.8
332-236	51.2	46.4	2.4
332-237	52.5	45.9	1.7
332-238	50.8	46.0	3.2
332-239	53.1	46.7	0.2
332-240	50.2	45.7	4.1
332-241	51.7	46.2	2.2
332-242	51.6	46.6	1.7
332-243	52.5	47.0	0.5
332-244	53.0	46.7	0.3
332-245	52.8	46.8	0.4
332-246	50.7	46.3	3.0
332-247	50.6	46.3	3.1
332-248	51.1	45.8	3.1
332-249	52.6	46.4	1.0
332-250	51.2	46.3	2.5
332-251	50.6	45.7	3.7
332-252	52.3	46.3	1.5
332-253	52.5	46.8	0.7
332-254	52.8	46.9	0.3
332-255	52.5	46.7	0.8
332-256	52.5	46.6	0.9
332-257	51.8	46.2	2.0
332-258	51.2	46.1	2.7
332-259	51.9	46.4	1.7
332-260	50.9	45.8	3.3
332-261	52.7	46.4	0.9
332-262	51.6	46.2	2.3
332-263	49.7	45.2	5.1
332-264	51.1	45.9	3.0
332-265	52.1	45.9	2.0
332-266	50.6	45.6	3.8

Table IV.A3. Continuation.

<b>Label</b>	<b>S (wt.%)</b>	<b>Fe (wt.%)</b>	<b>As (wt.%)</b>
332-267	53.0	46.5	0.5
332-268	51.7	45.6	2.7
332-269	51.1	45.5	3.3
332-270	50.8	46.3	2.9
332-271	50.7	45.8	3.6
332-272	52.9	46.4	0.7
332-273	50.6	45.4	4.1
332-274	51.8	46.2	2.0
332-275	52.3	46.0	1.7
332-276	51.8	46.1	2.1
332-277	50.6	45.5	3.9
332-278	52.2	46.3	1.4
332-279	52.1	46.5	1.5
332-280	51.2	45.9	2.9
332-281	50.4	45.8	3.8
332-282	52.9	46.8	0.4
332-283	52.7	46.5	0.8
332-284	53.4	46.4	0.2
332-285	52.4	46.6	1.0
332-286	51.7	46.1	2.1
332-287	52.8	46.8	0.4
332-288	53.0	46.1	0.9
332-289	53.4	46.4	0.2
332-290	53.0	46.6	0.4
332-291	51.1	46.0	2.9
332-292	52.8	46.6	0.6
332-293	53.2	46.4	0.4
332-294	51.6	45.7	2.7
332-295	53.1	46.6	0.3
332-296	53.5	46.3	0.2
332-297	52.5	46.9	0.5
332-298	52.5	46.5	1.0
332-299	51.7	45.8	2.5
332-300	52.4	45.8	1.8
332-301	51.6	46.3	2.2
332-302	52.8	46.8	0.3
332-303	53.3	46.5	0.3
332-304	53.0	46.1	0.8
332-305	51.9	46.3	1.8
332-306	52.3	45.9	1.8
332-307	52.2	46.2	1.6

Table IV.A4. EPMA arsenic, cobalt and nickel concentrations (in wt.%) for rhythmic-zoned pyrite.

SAMPLE	As (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)				
332-C1	<420	<120	<120	332-C1	26643	250	1099
332-C1	<420	166	<120	332-C1	1463	260	975
332-C1	<420	190	<120	332-C1	19366	367	1058
332-C1	23347	579	2229	332-C1	29784	257	1105
332-C1	2234	242	221	332-C1	2609	323	1502
332-C1	28244	<120	<120	332-C1	3840	<120	453
332-C1	1826	<120	<120	332-C1	3017	359	2971
332-C1	2184	571	2979	332-C1	1844	2814	1745
332-C1	1227	183	571	332-C1	627	312	549
332-C1	2315	<120	926	332-C1	<420	<120	<120
332-C1	19092	549	1945	332-C1	<420	2196	134
332-C1	4681	151	551	332-C1	<420	359	<120
332-C1	3417	255	5149	332-C1	<420	<120	<120
332-C1	1653	222	995	332-C1	<420	<120	<120
332-C1	<420	<120	<120	332-C1	<420	<120	<120
332-C1	24535	829	2030	332-C1	<420	<120	<120
332-C1	10103	296	4914	332-C1	1578	<120	<120
332-C1	87058	7492	42270	332-C1	1768	568	444
332-C1	3408	186	4989	332-C1	4102	948	2406
332-C1	8016	906	4781	332-C1	36260	123	144
332-C1	5756	410	3422	332-C1	922	5528	1458
332-C1	25800	287	1403	332-C1	<420	5773	979
332-C1	30403	245	1664	332-C1	<420	6176	909
332-C1	15840	1117	7074	332-C1	874	5622	1457
332-C1	2543	370	949	332-C1	2777	9733	2045
332-C1	2652	<120	<120	332-C1	4021	10414	2012
332-C1	6090	<120	175	332-C1	<420	6470	833
332-C1	11491	938	4326	332-C1	<420	1662	2445
332-C1	102341	8899	55301	332-C1	1597	377	2292
332-C1	1993	<120	309	332-C1	2517	457	3519
332-C1	13195	406	2024	332-C1	3551	640	3581
332-C1	<420	<120	495	332-C1	1465	<120	708
332-C1	<420	<120	<120	332-C1	3405	<120	275
332-C1	<420	<120	<120	332-C1	4710	676	3872
332-C1	<420	<120	<120	332-C1	9696	163	1457
332-C1	<420	<120	<120	332-C1	9645	<120	1439
332-C1	<420	<120	<120	332-C1	9595	<120	1349
332-C1	<420	594	<120	332-C1	6353	266	2594
332-C1	<420	2049	471	332-C1	12459	1784	6594
332-C1	<420	<120	<120	332-C1	32931	<120	124
332-C1	23019	768	1925	332-C1	3557	711	3951
332-C1	26867	<120	<120	332-C1	<420	2732	3939
332-C1	27185	852	3689	332-C1	641	184	145
332-C1	2164	1034	1107	332-C1	3230	380	2356

SAMPLE	As (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)				
332-C1	<420	961	2732	332-C1	26809	<120	254
332-C1	<420	9025	654	332-C1	21502	235	629
332-C1	23953	<120	265	332-C1	4882	<120	866
332-C1	9971	342	2680	332-C1	3741	168	992
332-C1	5128	<120	2360	332-C1	5983	<120	564
332-C1	<420	136	190	332-C1	5099	<120	328
332-C1	480	<120	140	332-C1	2739	337	2029
332-C1	26442	452	1459	332-C1	<420	<120	<120
332-C1	2403	148	596	332-C1	1098	506	345
332-C1	5639	271	1978	332-C1	4738	257	1856
332-C1	1889	221	2141	332-C1	613	3362	4530
332-C1	11349	2236	4661	332-C1	<420	2049	3147
332-C1	<420	9754	295	332-C1	3425	807	4382
332-C1	845	5991	1373	332-C1	2047	437	2798
332-C1	<420	8819	462	332-C1	8020	14235	3428
332-C1	4731	14086	1485	332-C1	8805	667	5811
332-C1	2777	501	3728	332-C1	3584	248	5233
332-C1	<420	165	1772	332-C1	2404	<120	1482
332-C1	655	<120	305	332-C1	3924	<120	1878
332-C1	4652	606	3553	332-C1	5056	649	4608
332-C1	3825	<120	<120	332-C1	9049	663	5479
332-C1	2926	240	481	332-C1	1004	126	1900
332-C1	3244	<120	2085	332-C1	4159	616	1821
332-C1	4678	202	5444	332-C1	5373	659	1913
332-C1	4405	1116	4517	332-C1	2389	1462	3035
332-C1	3126	473	4918	332-C1	1574	<120	866
332-C1	3095	<120	2795	332-C1	4135	370	3936
332-C1	<420	5821	1004	332-C1	4909	187	1722
332-C1	8155	5951	5865	332-C1	1766	121	126
332-C1	6970	1998	4807	332-C1	39750	183	844
332-C1	3633	178	2675	332-C1	32603	219	1063
332-C1	6751	163	820	332-C1	30230	498	736
332-C1	1591	<120	144	332-C1	22445	333	916
332-C1	<420	<120	<120	332-C1	10487	172	1311
332-C1	<420	<120	<120	332-C1	8581	908	58360
332-C1	<420	<120	<120	332-C1	41606	201	633
332-C1	<420	<120	<120	332-C1	36935	182	383
332-C1	<420	2582	2901	332-C1	31589	<120	<120
332-C1	880	159	136	332-C1	9645	341	3025
332-C1	28938	194	712	332-C1	8699	154	135
332-C1	6788	271	1165	332-C1	6449	284	1312
332-C1	15613	138	1741	332-C1	2675	305	1932
332-C1	8889	375	3229	332-C1	2532	<120	1174
332-C1	22747	<120	<120	332-C1	6417	1080	5315
332-C1	9564	850	3706	332-C1	4689	6408	2819
332-C1	23394	<120	170	332-C1	469	1141	5714
332-C1	15077	528	1736	332-C1	939	217	1448
332-C1	18883	586	3077	332-C1	1260	<120	591

SAMPLE	As (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)				
332-C1	21087	367	1366	332-C4	3227	632	1238
332-C1	996	<120	213	332-C4	4433	374	2933
332-C1	9735	2859	1066	332-C4	9787	921	6272
332-C1	<420	346	1273	332-C4	4658	<120	261
332-C1	<420	179	145	332-C4	8009	696	1343
332-C1	6615	123	3465	332-C4	2275	<120	135
332-C1	1767	<120	3425	332-C4	3306	<120	2351
332-C1	3878	147	2938	332-C4	9424	853	4940
332-C1	5236	645	5255	332-C4	5270	172	2139
332-C1	4402	163	2307	332-C4	7737	<120	6629
332-C1	3980	279	2207	332-C4	2878	233	1214
332-C1	4285	501	3078	332-C4	1149	<120	431
332-C1	3187	<120	4655	332-C4	2368	<120	199
332-C1	6501	4407	4683	332-C4	9483	912	7296
332-C1	2054	722	2910	332-C4	727	<120	313
332-C1	2362	178	939	332-C4	<420	<120	<120
332-C1	1285	148	174	332-C4	3036	177	1206
332-C1	7860	180	4544	332-C4	1367	376	1503
332-C4	3254	<120	1639	332-C4	2742	2455	1490
332-C4	911	7002	<120	332-C4	2116	<120	1604
332-C4	2477	<120	3253	332-C4	1825	196	2046
332-C4	3368	<120	3977	332-C4	2091	132	2666
332-C4	3681	361	3970	332-C4	2575	191	2930
332-C4	3395	8633	1645	332-C4	1463	4178	1020
332-C4	1516	301	2511	332-C4	3253	<120	2246
332-C4	814	9462	<120	332-C4	835	<120	1132
332-C4	1129	7048	<120	332-C4	2192	162	2888
332-C4	6155	913	3390	332-C4	2769	373	2649
332-C4	1477	<120	1258	332-C4	1764	<120	1990
332-C4	1595	<120	1451	332-C4	1613	<120	1511
332-C4	745	<120	708	332-C4	3360	310	2697
332-C4	925	156	418	332-C4	978	<120	1347
332-C4	774	<120	284	332-C4	4648	259	5701
332-C4	1189	<120	634	332-C4	1023	423	678
332-C4	653	<120	434	332-C4	2087	1343	1677
332-C4	1445	<120	600	332-C4	5906	4478	1936
332-C4	5156	11552	336	332-C4	3172	161	291
332-C4	2648	2314	1473	332-C4	2705	<120	417
332-C4	491	<120	156	332-C4	4135	1410	3505
332-C4	723	<120	299	332-C4	6344	574	2946
332-C4	1267	194	1067	332-C4	7167	612	4607
332-C4	803	<120	1022	332-C4	6951	809	5141
332-C4	5904	752	1799	332-C4	6599	697	5574
332-C4	3866	515	1919	332-C4	4931	585	4282
332-C4	736	<120	263	332-C4	5423	348	4632
332-C4	1236	<120	1179	332-C4	7290	1066	6756
332-C4	4226	626	4223	332-C4	6002	<120	752
				332-C4	3795	415	3427

SAMPLE	As (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)				
332-C4	9045	124	381	332-C4	7111	1407	5628
332-C4	1695	<120	2218	332-C4	1148	180	337
332-C4	1482	<120	1463	332-C4	4840	730	4449
332-C4	4295	185	2404	332-C4	13883	3123	10974
332-C4	8202	545	4785	332-C4	3031	158	2082
332-C4	2617	226	1872	332-C4	2249	<120	1055
332-C4	5386	157	1475	332-C4	3279	173	1862
332-C4	1348	<120	215	332-C4	3970	<120	133
332-C4	8427	436	4304	332-C4	5627	1055	5573
332-C4	2062	<120	682	332-C4	6497	4306	2375
332-C4	8471	252	6001	332-C4	5609	768	3900
332-C4	3368	196	2371	332-C4	5505	504	2905
332-C4	5451	<120	2625	332-C4	8053	1130	5734
332-C4	3984	<120	1083	332-C4	477	627	127
332-C4	4796	226	2481	332-C4	2795	1645	1136
332-C4	1640	<120	178	332-C4	<420	<120	<120
332-C4	1781	<120	224	332-C4	3309	1311	2923
332-C4	4971	<120	1749	332-C4	<420	472	145
332-C4	8579	217	7957	332-C4	<420	<120	<120
332-C4	2776	<120	708	332-C4	<420	2016	<120
332-C4	4158	<120	3168	332-C4	1220	1799	1882
332-C4	1685	<120	442	332-C4	<420	<120	158
332-C4	1288	<120	302	332-C4	7031	2870	6066
332-C4	4904	294	2646	332-C4	3718	456	3069
332-C4	4492	1469	2172	332-C4	2035	2843	4067
332-C4	8411	750	7286	332-C4	6109	1633	4109
332-C4	6947	1328	6347	332-C4	4666	2189	4414
332-C4	3791	801	3320	332-C4	4011	211	1510
332-C4	4604	1539	1415	332-C4	17823	765	9659
332-C4	4088	<120	3100	332-C4	4435	<120	1211
332-C4	6340	755	4938	332-C4	6766	<120	4635
332-C4	1827	<120	<120	332-C4	3419	208	2159
332-C4	1979	<120	161	332-C4	4972	291	2527
332-C4	3693	<120	1242	332-C4	2530	<120	1411
332-C4	11410	2665	3467	332-C4	1913	506	1138
332-C4	2523	<120	819	332-C4	8073	146	3243
332-C4	8267	2566	4051	332-C4	3010	217	1032
332-C4	1290	<120	397	332-C4	12143	574	9167
332-C4	17598	7219	4594	332-C4	6753	<120	2314
332-C4	7260	<120	4536	332-C4	4091	<120	314
332-C4	3273	<120	221	332-C4	3668	<120	<120
332-C4	1985	<120	<120	332-C4	7063	143	6154
332-C4	3573	<120	498	332-C4	7866	144	4474
332-C4	4283	120	1881	332-C4	7250	390	2853
332-C4	3493	252	1634	332-C4	20658	2823	8156
332-C4	3875	481	2564	332-C4	1319	<120	<120
332-C4	3948	446	3216	332-C4	9214	2035	7953
				332-C4	3813	6890	3695

SAMPLE	As (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)				
332-C4	6387	513	1284	332-C4	6527	908	4937
332-C4	5838	2748	3074	332-C4	1911	163	2703
332-C4	4136	1010	3262	332-C4	2296	358	3140
332-C4	7962	205	4657	332-C4	435	<120	350
332-C4	5519	553	4420	332-C4	1592	<120	1977
332-C4	10932	794	8626	332-C4	537	<120	139
332-C4	5790	569	4374	332-C4	851	<120	355
332-C4	6679	745	3447	332-C4	1144	<120	1559
332-C4	14008	2777	7015	332-C4	10281	1830	5725
332-C4	7902	337	4553	332-C4	916	6563	392
332-C4	442	6839	1056	332-C4	5368	315	4519
332-C4	<420	<120	268	332-C4	2846	<120	<120
332-C4	7169	1454	4400	332-C4	5520	291	5996
332-C4	4072	<120	4601	332-C4	3289	<120	2471
332-C4	3257	<120	391	332-C4	1195	<120	1012
332-C4	3931	<120	1505	332-C4	2172	<120	2061
332-C4	7854	662	6447	332-C4	2644	<120	639
332-C4	6932	6777	3762	332-C4	1749	<120	1851
332-C4	1662	<120	1403	332-C4	1677	<120	684
332-C4	2200	<120	874	332-C4	4521	474	2755
332-C4	11441	978	2309	332-C4	5194	602	4330
332-C4	14230	2715	6417	332-C4	1535	<120	887
332-C4	<420	1651	281	332-C4	2306	230	916
332-C4	6359	397	4056	332-C4	6336	6753	5669
332-C4	1379	<120	1580	332-C4	2889	2708	6592
332-C4	1388	<120	315	332-C4	<420	121	237
332-C4	2343	<120	1153	332-C4	<420	346	212
332-C4	8623	175	5238	332-C4	3252	2663	1218
332-C4	4450	<120	156	332-C4	<420	733	<120
332-C4	5095	400	3022	332-C4	<420	<120	<120
332-C4	1266	6906	177	332-C4	<420	2213	678
332-C4	1733	9570	155	332-C4	3444	304	1957
332-C4	1571	293	1246	332-C4	9252	1613	7158
332-C4	2536	<120	702	332-C4	5351	359	1320
332-C4	5176	707	3813	332-C4	3379	<120	1001
332-C4	1576	<120	1289	332-C4	3807	293	929
332-C4	933	<120	1056	332-C4	3668	<120	1798
332-C4	4663	341	4701	332-C4	12463	1921	5093
332-C4	6120	582	4783	332-C4	10035	1725	6182
332-C4	6115	<120	382	332-C4	<420	749	652
332-C4	2825	237	454	332-C4	828	7032	258
332-C4	7258	1231	3594	332-C4	1544	2555	5818
332-C4	465	1635	609	332-C4	8536	960	4198
332-C4	11137	996	5398	332-C4	3810	703	3755
332-C4	7261	1202	4690	332-C4	<420	189	417
332-C4	5610	2443	4527	332-C4	3652	1138	2633
332-C4	3427	625	4104	332-C5	2821	<120	941
				332-C5	3505	5701	981

SAMPLE	As (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)				
332-C5	2872	1675	315	332-C5	<420	230	<120
332-C5	2802	3558	400	332-C5	24538	776	2461
332-C5	3373	7365	1923	332-C5	<420	<120	<120
332-C5	3257	318	1975	332-C5	<420	<120	<120
332-C5	2706	715	1099	332-C5	<420	<120	<120
332-C5	7124	513	3840	332-C5	1380	424	1135
332-C5	6883	342	2719	332-C5	<420	<120	<120
332-C5	5831	288	2736	332-C5	<420	<120	<120
332-C5	6128	955	2490	332-C5	<420	1163	2479
332-C5	2382	<120	476	332-C5	<420	1035	2469
332-C5	2383	238	940	332-C5	<420	<120	<120
332-C5	1571	<120	<120	332-C5	15084	<120	253
332-C5	<420	<120	<120	332-C5	5737	2309	1764
332-C5	<420	<120	<120	332-C5	<420	2329	352
332-C5	596	<120	210	332-C5	<420	<120	<120
332-C5	453	<120	130	332-C5	<420	371	<120
332-C5	717	<120	<120	332-C5	22804	624	2830
332-C5	811	142	324	332-C5	29029	<120	<120
332-C5	3459	<120	801	332-C5	5016	806	1577
332-C5	34417	<120	338	332-C5	6827	1862	2386
332-C5	3066	142	1220	332-C5	2837	307	1190
332-C5	9158	1962	4346	332-C5	2645	775	942
332-C5	14245	2575	6272	332-C5	3554	<120	690
332-C5	10593	1736	3093	332-C5	2450	128	865
332-C5	31981	135	688	332-C5	9244	370	1690
332-C5	27739	<120	460	332-C5	7349	894	2394
332-C5	2936	126	<120	332-C5	4138	<120	2360
332-C5	4436	3088	1654	332-C5	5803	271	3881
332-C5	29817	<120	1410	332-C5	3019	<120	150
332-C5	26827	<120	544	332-C5	1051	153	671
332-C5	28213	<120	679	332-C5	1642	232	1322
332-C5	21469	483	1513	332-C5	8003	<120	<120
332-C5	25738	<120	<120	332-C5	<420	<120	166
332-C5	36394	570	2874	332-C5	4856	774	2544
332-C5	32658	<120	149	332-C5	2924	<120	<120
332-C5	30703	<120	585	332-C5	8374	<120	<120
332-C5	25512	1474	3712	332-C5	10292	1851	4801
332-C5	23854	680	569	332-C5	43669	<120	793
332-C5	<420	<120	<120	332-C5	4028	<120	<120
332-C5	<420	<120	<120	332-C5	3135	<120	343
332-C5	<420	<120	<120	332-C5	2723	<120	1424
332-C5	14627	261	240	332-C5	35034	171	804
332-C5	27476	177	169	332-C5	8280	<120	<120
332-C5	8206	139	390	332-C5	7748	15512	558
332-C5	1138	2694	439	332-C5	688	<120	430
332-C5	2389	349	135	332-C5	32002	<120	744
332-C5	<420	<120	<120	332-C5	19262	328	697
				332-C5	30663	<120	851

SAMPLE	As (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)				
332-C5	10712	1547	6013	332-C8	20582	<120	<120
332-C5	477	213	349	332-C8	21821	<120	<120
332-C5	5691	814	2585	332-C8	14193	<120	<120
332-C5	28243	234	689	332-C8	4322	458	4999
332-C5	<420	<120	<120	332-C8	34925	229	213
332-C5	741	8129	186	332-C8	5003	<120	3382
332-C5	<420	3445	542	332-C8	6610	425	4090
332-C5	12435	296	225	332-C8	3298	<120	1449
332-C5	26910	<120	237	332-C8	2372	<120	1106
332-C5	26741	814	1546	332-C8	3468	195	2765
332-C5	37447	187	1200	332-C8	2490	<120	476
332-C5	<420	1218	1158	332-C8	1121	<120	<120
332-C5	13825	1096	1904	332-C8	3690	<120	2102
332-C5	11794	1652	4614	332-C8	2514	<120	<120
332-C5	20715	<120	479	332-C8	2764	<120	<120
332-C5	1528	120	834	332-C8	3577	<120	379
332-C5	21890	202	339	332-C8	2544	<120	282
332-C5	26512	<120	229	332-C8	2265	<120	485
332-C5	20157	504	630	332-C8	2255	<120	601
332-C5	24368	<120	717	332-C8	3320	706	2320
332-C5	4304	649	1964	332-C8	3014	198	2405
332-C5	26857	124	1158	332-C8	4620	<120	2846
332-C5	37780	314	1840	332-C8	2941	164	1804
332-C5	<420	<120	165	332-C8	2307	<120	349
332-C5	<420	<120	<120	332-C8	3136	<120	2497
332-C5	<420	<120	<120	332-C8	3605	263	2708
332-C5	<420	<120	<120	332-C8	4666	<120	4516
332-C5	26286	<120	167	332-C8	10395	1205	8425
332-C5	2202	2072	751	332-C8	2233	10679	600
332-C5	3087	5684	1308	332-C8	4100	346	1908
332-C5	8216	1001	4738	332-C8	8464	1199	5400
332-C5	645	<120	<120	332-C8	1020	12765	199
332-C5	6938	634	1154	332-C8	1260	145	216
332-C5	4443	2145	1196	332-C8	2355	9569	223
332-C5	<420	351	152	332-C8	5963	4701	3427
332-C5	<420	719	612	332-C8	6237	2370	3670
332-C5	<420	121	<120	332-C8	5633	147	3820
332-C5	<420	1260	240	332-C8	3689	<120	626
332-C5	822	774	<120	332-C8	3285	<120	2101
332-C5	21386	360	1080	332-C8	3348	<120	479
332-C5	12507	3709	5512	332-C8	13498	133	369
332-C5	2466	191	302	332-C8	18243	<120	<120
332-C5	4400	328	2436	332-C8	5509	1389	5397
332-C5	1182	128	1108	332-C8	5882	250	4063
332-C8	<420	10226	177	332-C8	5031	<120	2924
332-C8	685	9450	296	332-C8	2055	<120	343
332-C8	14299	1873	7592	332-C8	5895	1244	3296
332-C8	25815	121	366	332-C8	6216	<120	<120

SAMPLE	As (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)				
332-C8	22136	<120	301	332-C8	14602	2981	3250
332-C8	18783	<120	<120	332-C8	5905	<120	1949
332-C8	12802	<120	<120	332-C8	7958	<120	4285
332-C8	15816	148	<120	332-C8	3745	<120	455
332-C8	8046	630	5205	332-C8	15950	447	1912
332-C8	4895	<120	1725	332-C8	17057	<120	199
332-C8	3531	147	1121	332-C8	15784	<120	<120
332-C8	<420	<120	155	332-C8	13705	<120	<120
332-C8	2624	<120	1394	332-C8	5544	4847	2067
332-C8	1036	<120	<120	332-C8	25592	<120	<120
332-C8	2664	<120	<120	332-C8	2396	716	2223
332-C8	2862	<120	<120	332-C8	1732	492	1335
332-C8	2806	<120	290	332-C8	6303	628	2388
332-C8	1975	<120	579	332-C8	15686	<120	<120
332-C8	2079	<120	820	332-C8	1721	420	1746
332-C8	2747	<120	<120	332-C8	18240	<120	<120
332-C8	2821	<120	924	332-C8	15269	166	312
332-C8	9041	<120	7482	332-C8	9457	216	5749
332-C8	10800	990	8711	332-C8	7454	130	3356
332-C8	5859	471	4354	332-C8	1160	<120	619
332-C8	1514	<120	<120	332-C8	2038	<120	200
332-C8	2514	257	1719	332-C8	922	9257	189
332-C8	3073	<120	850	332-C8	846	13212	295
332-C8	4086	<120	614	332-C8	3616	<120	604
332-C8	4051	<120	248	332-C8	3248	780	1700
332-C8	4895	426	2664	332-C8	23852	<120	478
332-C8	4540	<120	2430	332-C8	22087	<120	<120
332-C8	5941	438	3338	332-C8	1185	7600	514
332-C8	2870	<120	1645	332-C8	6336	1248	4413
332-C8	1361	<120	309	332-C8	5560	4976	4334
332-C8	1956	<120	<120	332-C8	1826	8786	1594
332-C8	2952	<120	399	332-C8	6199	757	2757
332-C8	3181	<120	<120	332-C8	6906	1013	3379
332-C8	2576	<120	<120	332-C8	4653	459	2121
332-C8	2111	<120	<120	332-C8	7295	904	4095
332-C8	2420	<120	<120	332-C8	1133	7174	607
332-C8	22847	<120	<120	332-C8	2031	<120	339
332-C8	22064	218	545	332-C8	8036	445	4675
332-C8	16776	448	834	332-C8	4602	157	2110
332-C8	11383	<120	350	332-C8	2931	588	1918
332-C8	9802	1881	4484	332-C8	7145	1495	2309
332-C8	20168	315	1097	332-C8	34581	167	835
332-C8	15061	<120	<120	332-C8	8361	873	4376
332-C8	15881	<120	<120	332-C8	36499	189	944
332-C8	17852	<120	<120	332-C8	6196	282	3582
332-C8	16093	<120	<120	332-C8	10947	353	6120
332-C8	7667	2963	2010	332-C8	9929	565	5369
				332-C8	3610	343	<120

SAMPLE	As (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)				
332-C8	7154	314	2709	332-C8	16816	<120	135
332-C8	1743	<120	<120	332-C8	21144	<120	<120
332-C8	2349	<120	639	332-C8	19248	<120	<120
332-C8	8945	2461	3952	332-C8	18508	<120	<120
332-C8	10070	2123	3472	332-C8	15987	<120	<120
332-C8	10862	1911	4224	332-C8	16384	<120	<120
332-C8	12080	2451	6297	332-C8	8472	<120	<120
332-C8	3941	277	3383	332-C8	14812	160	970
332-C8	5983	124	3874	332-C8	8432	<120	<120
332-C8	1260	<120	461	332-C8	11873	<120	<120
332-C8	4624	934	5486	332-C8	16719	<120	<120
332-C8	4643	773	4172	332-C8	13134	<120	434
332-C8	5458	631	3140	332-C8	15926	<120	516
332-C8	4207	717	5702	332-C8	1270	302	1841
332-C8	10345	377	3576	332-C8	5141	134	2312
332-C8	4161	656	2617	332-C8	21891	147	1121
332-C8	13895	1796	7237	332-C8	15753	<120	<120
332-C8	2055	<120	213	332-C8	6155	954	6956
332-C8	10722	2127	4952	332-C8	10303	1376	7440
332-C8	4589	369	7189	332-C8	12244	<120	382
332-C8	3304	346	2308	332-C8	3640	700	2411
332-C8	13405	288	924	332-C8	16916	133	226
332-C8	15045	<120	585	332-C8	4204	708	4805
332-C8	16791	<120	128	332-C8	5778	769	3152
332-C8	21713	<120	<120	332-C8	7641	770	3451
332-C8	2928	<120	829	332-C8	12292	<120	<120
332-C8	2806	<120	620	332-C8	14032	<120	<120
332-C8	1482	<120	514	332-C8	17203	<120	<120
332-C8	5862	788	2252	332-C8	18693	<120	<120
332-C8	5148	<120	<120	332-C8	10312	<120	<120
332-C8	9002	<120	<120	332-C8	15692	<120	140
332-C8	22647	<120	<120	332-C8	17704	144	165
332-C8	12356	<120	123	332-C8	22777	<120	<120
332-C8	13651	143	506	332-C8	24274	<120	<120
332-C8	20717	<120	135	332-C8	1465	<120	304
332-C8	13326	<120	<120	332-C8	2693	<120	625
332-C8	21052	<120	<120	332-C8	2537	<120	1531
332-C8	20864	<120	696	332-C8	13427	2466	5376
332-C8	29228	<120	123	332-C8	5869	715	3104
332-C8	18325	1385	3018	332-C8	5426	837	3692
332-C8	3510	751	3261	332-C8	19889	2039	2329
332-C8	14284	<120	<120	332-C8	28579	<120	165
332-C8	16741	<120	421	332-C8	27163	<120	<120
332-C8	24586	<120	1021	332-C8	12734	<120	<120
332-C8	19177	<120	268	332-C8	40277	<120	<120
332-C8	3268	331	5577	332-C8	8962	228	5049
332-C8	5128	228	6367	332-C8	21509	<120	<120
				332-C8	23979	135	932

<b>SAMPLE</b>	<b>As (ppm)</b>	<b>Co (ppm)</b>	<b>Ni (ppm)</b>
332-C8	42756	312	940
332-C8	29511	<120	<120
332-C8	14450	<120	134
332-C8	4185	253	5838
332-C8	15072	<120	135
332-C8	14308	<120	<120
332-C8	9810	<120	<120

## **Acknowledgements**

This research was partly financed by CNRS and UPS grants to D.B. and S.S. We thank A. Graterol and O. González for their help in the field, and Minerven for allowing access to the site, sampling of their drill core, and for their logistical support. This paper forms part of the PhD of G.V., funded by the Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico of the Central University of Venezuela. We are grateful to S. Gouy and T. Aigouy (SEM); J. Chmeleff, F-X. d'Abzac, F. Candaudap and A. Lanzasova (fs-LA-ICP-MS analyses at the GET Laboratory); O. Bruguier and O. Alard (LA-ICP-MS analyses at the Geoscience LAB in Montpellier, France); and L. Danyushevsky (LA-ICP-MS images at CODES, Australia) for their technical assistance. Finally, thanks to C. Cavaré-Hester for her help with drafting.

## Conclusions

L'objectif de cette étude était de comprendre le mode de formation d'un gisement aurifère, celui d'El Callao (Mine Colombia), le plus important du Venezuela, qui est considéré comme un gisement de type «géant», compte tenu de ses réserves estimées à 740 tonnes d'or (cf. Guilloux, 1997; Mendoza, 2000). El Callao appartient à un type classique de gisement, les gisements dits orogéniques. Même si le modèle général de formation est bien connu pour ce type de gisement, les processus minéralisateurs restent encore débattus, et c'est pour cela que nous esquisserons dans cette conclusion un modèle métallogénique propre au gisement d'El Callao.

Dans la Mine Colombia, la minéralisation se présente en veines, les trois principales se nommant Colombia, América et Hansa. Ces trois veines ont été définies comme étant des «corridors de déformation minéralisés», car chaque «veine» est constituée en fait d'un réseau interconnecté de veines et veinules de quartz, d'ankérite et d'albite englobant des fragments de roches encaissantes, à savoir les basaltes de la Formation El Callao. Nous interprétons la formation de ces «corridors» comme étant la conséquence de la répétition de plusieurs événements de déformation, chaque événement étant relié à un microséisme, permettant la circulation des fluides hydrothermaux, dans le domaine de la transition fragile-ductile.

Dans ces «corridors», la minéralisation est quasi-systématiquement liée à la pyrite et cette dernière se localise préférentiellement dans les fragments de metabasalte altérés, eux-mêmes englobés par le réseau interconnecté de veines et veinules, qui définissent une caisse filonienne, avec un mur et un toit. En ce qui concerne la pyrite, nous en avons distingué deux types à partir de leurs caractéristiques texturales et chimiques, une pyrite à surcroissance unique et une pyrite à surcroissance complexe, chaque type se composant de deux générations représentées par leur cœur et leur bordure. Pareillement, nous avons reconnu trois modes d'expression pour l'or, à savoir i) l'or invisible contenu dans tous les types et générations de pyrite, ii) des grains d'or visibles se présentant en micro-inclusions dans la pyrite et iii) des grains d'or en remplissage de fractures dans les cristaux de pyrite.

Les grandes étapes conduisant à la formation de ce gisement sont les suivantes:

La minéralisation aurifère est intimement liée à la formation basaltique d'El Callao. Celle-ci, de même que celles des deux unités voisines du groupe Carichapo (formations à composante komatiitique de Cicapra et Florinda), se formeraient en contexte océanique (Mar de Pastora). Cet océan séparait les deux masses continentales archéennes, celles d'Imataca et de Kunuku (3,7Ga; Montgomery, 1979). Ces diverses unités magmatiques présentent de très fortes affinités avec les ensembles volcaniques rencontrés au niveau d'un plateau océanique et sont donc considérées comme étant reliées à un panache mantellique. Ces basaltes de plateau océanique sont également connus pour avoir des concentrations en or anormalement élevées, et compte tenu de leur volume exceptionnel (plusieurs km<sup>3</sup>), cette formation basaltique pourrait représenter la source primaire de l'or dans le district d'El Callao.

A la limite océan – continent, on aurait eu une zone de subduction dont les unités volcaniques de la Formation Yuruari seraient les témoins. Par la suite, lors de l'orogénèse Transamazonienne (2,3-1,8 Ga; Mendoza, 2000) entraînant la fermeture de la mer de Pastora, on a eu juxtaposition des deux ensembles de roches, celles de domaine océanique (Groupe Carichapo et la Formation Yuruari) et celles du domaine continental de la province d'Imataca, la Faille de Guri représentant la zone de suture entre ces deux unités. Ainsi, toutes les roches volcaniques ont été soumises au minimum à une phase de déformation ductile (D1) de direction NW-SE, qui se marque régionalement par une foliation de direction NE-SW. Ensuite, ces roches ont été soumises à une deuxième phase de déformation plutôt fragile (D2), induisant la formation des grandes zones de fracturation, comme la «Colombia shear-zone», subparallèles à la Faille de Guri. Durant cette phase, il y a eu fracturation des basaltes dans des zones localisées, constituant des drains facilitant la circulation de fluides hydrothermaux, à l'origine de la formation du «corridor». L'étude des inclusions fluides faite sur des grains de quartz et ankérite qui forment le réseau des veines, nous indiquerait qu'à chaque microséisme, on avait des changements de pression de confinement, franchissant en permanence la limite entre le régime supra-lithostatique et le régime quasi-hydrostatique et vice-versa. Le fluide présent dans ce domaine de transition fragile-ductile, aurait toujours la même composition, i.e., CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à fiable salinité (4,1±0,6 % équivalent poids NaCl).

Dans ce scénario, chaque fois que la pression des fluides dépasse la pression lithostatique, on déclenche un microséisme qui engendre la fracturation avec ouverture de fentes de tension, permettant la circulation des fluides et leur interaction avec les metabasalts encaissants. Ensuite, quand la pression de fluide diminue, ces fluides précipitent leur charge minérale sous forme de lentilles d'ankérite, de quartz et d'albite. Au prochain microséisme, de nouvelles lentilles cristalliseront et celles-ci se connecteront à celles précédemment formées, jusqu'à former le réseau des veines interconnectées qui isolent les fragments de metabasalte, eux-mêmes fortement altérés par les fluides. Cette altération se manifeste essentiellement par la cristallisation d'ankérite, d'albite, de quartz, et plus accessoirement de chlorite, de muscovite et de rutile. La pyrite, quant à elle, se formerait par remplacement d'anciens cristaux d'ankérite à inclusion de rutile. Cette première pyrite est représentée par le cœur des deux types de pyrites trouvés dans le gisement, i.e., à surcroissance unique et complexe. Dans cette première génération de pyrite, l'or primaire est invisible, et se présenterait sous forme de nanoparticules de sulfosels à or et autres métaux (e.g., Pb, Te, Bi, Ag, Bi, Sb, As). Cette première partie du processus de formation du corridor se déroulerait dans le domaine ductile.

Une fois la pyrite de première génération formée, lors des microséismes suivants, un espace pourra s'ouvrir en bordure de la pyrite, i.e., une ombre de pression, dans laquelle précipitera une nouvelle génération de pyrite. Cette ouverture génèrera également une brusque chute de pression qui déclenchera l'ébullition locale du fluide hydrothermal favorisant la précipitation de pyrite arsenifère et d'or, formant les «micro-zone riches en As-Au» observées dans les cristaux de pyrite à zonation complexe. Ensuite, lorsque les conditions deviendront moins favorables pour la précipitation de ces éléments (i.e., diminution de l'intensité de l'ébullition et/ou appauvrissement du fluide résiduel dans ces métaux), on cristallisera les zones pauvres en arsenic jusqu'à ce que l'ombre de pression soit remplie à la fin du cycle associé au microséisme. Ce scénario pourrait se répéter à chaque nouveau microséisme, avec formation d'une séquence qui débiterait par la « micro-zone » riche en As et se terminerait par la zone pauvre en As. Ce processus d'ébullition serait plus efficace à proximité des drains par lesquels les fluides transitent ; en s'éloignant du drain principal, les conditions seraient moins favorables à

la précipitation de l'As-Au et /ou le liquide résiduel serait déjà appauvri en ces métaux, et dans ce cas on précipiterait une pyrite de même composition conduisant à la formation des cristaux à surcroissance unique. Dans certains cas, entre deux cycles successifs, on enregistre une rotation des cristaux de pyrite qui se marque par un décalage des zones de surcroissance de la pyrite. Ainsi, le corridor se formerait lors de l'événement de déformation D2, dans un régime associé à la transition fragile-ductile, avec précipitation d'or primaire invisible dans la pyrite.

Lors de l'événement de déformation cassante (D3), dans un régime nettement fragile, les pyrites ont été soumises à nouveau à plusieurs épisodes de fracturation, entraînant soit l'apparition de nombreuses fractures dans les cristaux, soit la cataclase des cristaux précédemment formés. Les fluides en contact avec ces fragments de pyrite, et toujours à composition à CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl, interagiront avec la pyrite, entraînant la dissolution de l'or et des éléments contenus dans les nanoparticules de sulfosels i.e., Au, Cu, Te, Bi, Pb, Sb, Ag. Ces éléments re-précipiteront, parfois au sein du même cristal, mais cette fois-ci sous forme de grains visibles d'or, de chalcopyrite et de tellurobismuthite entre autres. Cette interaction fluide-cristal est beaucoup plus marquée dans les zones intenses de déformation cassante, i.e., à proximité des failles de direction NNE-SSW – NNW-SSE liées aux événements D3, comme la faille Santa María, là où on trouve les plus fortes concentrations en or dans la mine (60 g/t). Cette relation entre l'habitus fracturé de la pyrite et la présence de grains d'or peut s'expliquer par l'augmentation de la surface spécifique des cristaux de pyrite pouvant réagir avec le fluide et entraîner la précipitation de l'or.

Ainsi, nous considérons que les grains d'or visibles qui font le gisement économique d'El Callao seraient le produit de la remobilisation et de la re-précipitation de l'or invisible contenu dans la pyrite, lors des événements de déformation ultérieurs. Nous proposons, comme guide de prospection, la recherche des zones d'intersection entre la «Colombia shear-zone», qui contient plusieurs couloirs minéralisés (e.g., Colombia , Hansa, América), et les failles tardives liées aux événements de déformation cassante.

## Perspectives

Cette étude nous a permis de proposer un modèle de formation pour la minéralisation aurifère du district d'El Callao, que nous situons, à partir de considérations géologiques, à la fin de l'orogénèse Transamazonienne (~1.8Ga; Mendoza, 2000). Mais à ce jour, l'âge absolu de la minéralisation de tout le District aurifère d'El Callao reste inconnu. C'est pour cette raison que nous venons de démarrer une étude géochronologique utilisant la méthode de datation Re-Os sur pyrite, afin de valider ou non notre modèle. Ce travail est réalisé en collaboration avec A.S. André et E. Le Mignot au Laboratoire G2R + CRPG de l'Université de Lorraine de Nancy. Par ailleurs, prenant en considération que tous les «corridors» minéralisés de la mine Colombia sont recoupés par un dyke de gabbro (Dyke Laguna), nous nous proposons de caractériser ce gabbro dans le but de: i) déterminer l'environnement tectonique de mise en place de ce dyke, en se basant sur la composition chimique du gabbro, et ii) obtenir l'âge de mise en place du dyke, ce qui nous permettrait d'avoir l'âge minimum de mise en place de la minéralisation et pouvoir ainsi faire la corrélation avec l'âge obtenu à partir de l'analyse des pyrites. L'étude pétrographique préliminaire a permis de montrer que ce gabbro renfermait des minéraux pertinents pour réaliser la datation tels le zircon et la monazite; toutefois la taille des cristaux de zircon varie entre 5 et 10  $\mu\text{m}$  (observation faite au MEB) ce qui rend quasi impossible leur utilisation ; c'est pour cela que nous allons utiliser les monazites, de taille supérieure à 30  $\mu\text{m}$ , pour faire la datation.

Par ailleurs, fort de l'expérience acquise sur le gisement d'El Callao, j'ai été associé à un nouveau travail sur des échantillons provenant de deux gisements aurifères orogéniques paléoproterozoïques (1.8-2.2 Ga) du craton Ouest-africain, à savoir: Inata (Burkina Faso) et Pampe (Ghana). Ce travail est mené dans le cadre du projet WAXI 2 (L'initiative d'exploration Ouest Africaine), qui a pour principal objectif de définir une stratégie d'exploration pour l'or. Les résultats préliminaires montrent que la première génération de sulfures, représentée par les poches à pyrite  $\pm$  arsénopyrite ( $\pm$  cobaltite/gersdorffite) intercalées dans la foliation D1, renferme de l'or invisible ce qui laisse supposer que l'or primaire était présent dans le système orogénique avant la mise en place des veines ou filons de quartz (+ albite + ankérite) auxquelles sont associées les minéralisations économiques. Dans les sulfures associés à la formation des veines

D2/D3, on trouve également de l'or invisible. Toutefois, les diverses générations de sulfures préalablement distingués par l'étude texturale ont une signature chimique différente et aucune des diverses générations orogéniques n'ont de concentration en or «invisible» suffisante pour dépasser la limite de solubilité de l'or et former des grains d'or visible. C'est pour cela que nous envisageons, tout comme pour le gisement d'El Callao, que les grains d'or trouvés en remplissage des fractures et en inclusion dans les pyrites et arsénopyrites seraient le produit de la remobilisation de l'or «invisible» et de sa re-précipitation lors des événements de déformation ultérieurs. Les résultats obtenus sont très encourageants, et ce travail devrait se poursuivre par l'étude de nouveaux gisements du Craton Ouest Africain. Je souhaiterais ainsi pouvoir continuer ce travail de caractérisation fine des sulfures associés à l'or sur ces nouveaux gisements et participer si possible à la troisième partie du projet (WAXI 3).

## Références

- Abouchami, W., Boher, M., Michard, A., and Albarède, F., 1990. A Major 2.1 Ga Event of Mafic Magmatism in West Africa: An Early Stage of Crustal Accretion. *Journal of Geophysical Research*, vol. 95, N°. B11, 17605-17629.
- Abraitis P.K., Patrick R.A.D., and Vaughan, D.J., 2004. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 74, 41-59.
- Albarède, F., 1998. The growth of continental crust. *Tectonophysics*, vol. 296, 1-14.
- Ama Salah, I., Liegeois, J.-P., and Pouclet, A., 1996. Evolution d'un arc insulaire océanique birimien précoce au Liptako nigérien (Sirba) : géologie, géochronologie et géochimie. *Journal of African Earth Sciences*, vol. 22, N° 3, 235-254.
- Attoh, K., Evans, M.J., and Bickford, M.E., 2006. Geochemistry of an ultramafic-rodinigte rock association in the Paleoproterozoic Dixcove greenstone belt, southwestern Ghana. *Journal of African Earth Sciences*, vol. 45, 333-346.
- Axen, G.J., and Selverstone, J., 1994. Stress state and Fluid pressure level along the Whipple detachment fault, California. *Geology* vol. 22, 835-838.
- Bakker, R.J., 2003. Package FLUIDS 1 Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chemical Geology*, vol. 194, 3-23.
- Bakker, R.J., and Jansen, J.B.H., 1994. A mechanism for preferential H<sub>2</sub>O leakage from fluid inclusions in quartz, based on TEM observations. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, vol. 116(1-2), 7-20.
- Barrett, T.J., and MacLean, W.H., 1997. Volcanic sequences, lithogeochemistry and hydrothermal alteration in some bimodal VMS systems. In: C.T. Barrie and M.D. Hannington (Eds.), *Volcanic-Associated Massive Sulfide Deposits: Processes and Examples in Modern and Ancient Settings*, Ottawa, Canada, p. 105–133.
- Barrie, C.D., Boyle, A.P., Cook, N.J., and Prior, D.J., 2010a. Pyrite deformation textures in the massive sulfide ore deposits of the Norwegian Caledonides. *Tectonophysics*, vol. 483, 269-286.
- Barrie, C.D., Cook, N.J., and Boyle, A.P., 2010b. Textural variation in the pyrite-rich ore deposits of the Røros district, Trondheim Region, Norway: implications for pyrite deformation mechanisms. *Mineralium Deposita*, vol. 45, 51-68.
- Barrie, I.J., and Touret, J.L.R., 1999. Fluid inclusion studies of gold-bearing quartz veins from the Yirisen deposit, Sula Mountains greenstone belt, Masumbiri, Sierra Leone. *Ore Geology Reviews*, vol. 14(3-4), 203-225.

- Best, M.C., 2003. *Igneous and Metamorphic Petrology*. Blackwell Pub. Brigham Young University. Oxford, 729 p.
- Béziat, D., Bourges, F., Debat, P., Lompo, M., Martin, F., and Tollon, F., 2000. A Paleoproterozoic ultramafic-mafic assemblage and associated volcanic rocks of the Boromo greenstone belt: fractionates originating from island-arc volcanic activity in the West African Craton. *Precambrian Research*, vol. 101, 25-47.
- Bierlein, F.P., and Craw, D., 2009, Petrogenetic character and provenance of metabasalts in the aspiring and Torlesse Terranes, South Island, New Zealand: Implications for the gold endowment of the Otago Schist?. *Chemical Geology*, vol. 260, 301-315.
- Bierlein, F.P., and Pisarevsky, S., 2008. Plume-related oceanic plateaus as a potential source of gold mineralization. *Economic Geology*, vol. 103, 425-430.
- Bierlein, F.P., Groves, D.I., Goldfarb, R.J., and Dubé, B., 2006. Lithospheric controls on the formation of provinces hosting giant orogenic gold deposits. *Mineralium Deposita*, vol. 40, 874-886.
- Blanchet, A., and Chauvet, A., 2000. Modalités de formation des veines de quartz aurifère du district d'El Callao (Venezuela): études texturales et des inclusions fluides. *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la Terre et des planètes / Earth and Planetary Sciences*, vol. 330, 675-682.
- Bodnar, R.J., 2003. Interpretation of data from aqueous-electrolyte fluid inclusions. In: *Fluid inclusions: Analysis and Interpretation* (eds Samson, I., Anderson, A., and Marshall, D. J.), Short Course 32, Mineralogical Association of Canada. p. 81-100.
- Boher, M., Abouchami, W., Michard, A., Albarède, F., and Arndt, N., 1992. Crustal Growth in West Africa at 2.1 Ga. *Journal of Geophysical Research*, vol. 97, 345-369.
- Bons, P.D. and Urai, J.L., 1992. Syndeformational grain growth: micro-structures and kinetics. *Journal of Structural Geology*, vol. 14(8-9), 1101-1109.
- Borisova A., Thomas R., Salvi S., Candaudap F., Lanzanova A., and Chmeleff J., 2012. Tin and associated metal and metalloids geochemistry by femtosecond LA-ICP-QMS microanalysis of pegmatite-leucogranite melt and fluid inclusions: new evidence for melt-melt fluid immiscibility. *Mineralogical Magazine*, vol. 76, 91-113.
- Borisova A.Y., Freydier R., Polvé M., Jochum K.P., and Candaudap F., 2010. Multi-Elemental Analysis of ATHO-G Rhyolitic Glass (MPI-DING Reference Material) by Femtosecond and Nanosecond LA-ICP-MS: Evidence for Significant Heterogeneity of B, V, Zn, Mo, Sn, Sb, Cs, W, Pt and Pb at the Millimetre Scale. *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 34 – N° 3, 245-255.
- Borisova A.Y., Freydier R., Polvé M., Salvi S., Candaudap F., and Aigouy T., 2008. In situ Multi-Element Analysis of the Mount Pinatubo Quartz-Hosted Melt Inclusions by NIR

- Femtosecond Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 32 – N° 2, 209-229.
- Botros, N.S., 2004. A new classification of the gold deposits of Egypt. *Ore Geology Reviews*, vol. 25, 1–37.
- Boyle, A.P., Prior, D.J., Banham, M.H., and Timms, N.E., 1998. Plastic deformation of metamorphic pyrite: new evidence from electron-backscatter diffraction and foreshatter orientation-contrast imaging. *Mineralium Deposita*, vol. 34, 71-81.
- Bürg G.H., 1930. Die Sichtbarmachung des feinverteilten Goldes in goldhoffigen Erzen und ihre wirtschaftliche Bedeutung. *Metall. u. Erz* 27, 333–338.
- Burke, E.A.J., 2001. Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos*, vol. 55(1-4), 139-158.
- Burruss, R.C., 2003. Raman spectroscopy of fluid inclusions. In: *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation* (eds Samson, I., Anderson, A., and Marshall, D. J.), Mineralogical Association of Canada, p. 279-289.
- Cabri L.J., Newville M., Gordon R.A., Crozier E.D., Sutton S.R., McMahon G., and Jiang D-T., 2000. Chemical speciation of gold in arsenopyrite. *The Canadian Mineralogist*, vol. 38, 1265-1281.
- Cabri, L.J., Chrystosoulis, S.L., de Villiers, J.P.R., Laflamme, J.H.G., and Buseck P.R., 1989. The nature of “invisible” gold in arsenopyrite. *The Canadian Mineralogist* vol. 27, p. 353-362.
- Cathelineau, M., Boiron, M., Hollinger, P., Marion, P., and Denis, M., 1989. Gold in arsenopyrites: crystal chemistry, location and state, physical and chemical conditions of deposition. *Economic Geology, Monograph* 6, 328-341.
- Chaussidon, M., 1988, *Géochimie du soufre dans le manteau et la croûte océanique: Apports de l’analyse isotopique in situ par sonde ionique*. Ph.D. dissertation. Centre de recherches pétrographiques et géochimiques, CNRS.
- Chmeleff J., Horn I., Steinhoefel G., and von Blanckenburg F., 2008. In situ determination of precise stable Si isotope ratios by UV-femtosecond laser ablation high-resolution multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology*, vol. 249, 155-166.
- Condie, K.C., 1994. Greenstones through time. In: K.C. Condie (Ed.), *Archean Crustal Evolution*, Elsevier, Amsterdam, p. 85-121.
- Condie, K.C., 1997. Contrasting sources for upper and lower continental crust: the greenstone connection. *Journal of Geology*, vol. 105, 729-736.
- Condie, K.C., 1999. Mafic crustal xenoliths and the origin of the lower continental crust. *Lithos*, vol. 46, 95-101.

- Condie, K.C., 2000. Episodic continental growth models: after-thoughts and extensions. *Tectonophysics*, vol. 322, 153-162.
- Condie, K.C., 2003. Incompatible element ratios in oceanic basalts and komatiites: Tracking deep mantle sources and continental growth rates with time. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems (G3)* 4(1), 1005, doi:10.1029/2002GC000333.
- Condie, K.C., 2005. High field strength element ratios in Archean basalts: a window to evolving sources of mantle plumes? *Lithos*, vol. 79, 491-504.
- Contributions to Mineralogy and Petrology Zhu, B., 2007. Pb-Sr-Nd Isotopic Systematics of Mantle-derived Rocks in the World. *Earth Science Frontiers*, vol. 14 (2), 24-36.
- Cook, N.J., 1996. Mineralogy of the sulphide deposits at Sulitjelma, northern Norway. *Ore Geology Reviews*, vol. 11, 303-338.
- Cook, N.J., and Chryssoulis, S.L., 1990, Concentrations of invisible gold in the common sulfides. *Canadian Mineralogist*, vol. 28, 1-16.
- Cook, N.J., Ciobanu, C.L., and Mao, J., 2009. Textural control on gold distribution in As-free pyrite from the Dongping, Huangtuliang and Hougou gold deposits, North China Craton (Hebei Province, China). *Chemical Geology*, vol. 264, 101-121.
- Cook, N.J., Halls, and C., Boyle, A.P., 1993. Deformation and metamorphism of massive sulphides at Sulitjelma, Norway. *Mineralogical Magazine*, vol. 57, 67-81.
- Cordani, U.G., Teixeira, W., D'Agrella-Filho, M.S., and Trindade, R.I., 2009. The position of the Amazonian Craton in supercontinents. *Gondwana Research*, vol. 15, 396-407.
- Cox, S.F., 1995. Faulting processes at high fluid pressures - an example of fault valve behavior from the Wattle Gully fault, Victoria, Australia. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, vol. 100(B7), 12841-12859.
- Craig J.R., Vokes F.M., and Solberg, T.N., 1998. Pyrite: physical and chemical textures. *Mineralium Deposita*, vol. 34, 82-101.
- Craig, J.R., 2001. Ore-mineral textures and the tales they tell. *Canadian Mineralogist* vol.39, 937-956.
- D'Abzac F.-X., Seydoux-Guillaume A.-M., Chmeleff J., Datas L., and Poitrasson F., 2012. In situ characterization of infra red femtosecond laser ablation in geological samples. Part B: the laser induced particles. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 27, 99-107.
- da Silva, M.G., Coelho, C.E.S., Teixeira, J.B.G., Silva, F.C.A., Silva, R.A., and Souza, J.A.B., 2001. The Rio Itapicuru greenstone belt, Bahia, Brazil: geologic evolution and review of gold mineralization. *Mineralium Deposita*, vol. 36, 345-357.
- Danyushevsky L.V., Robinson P., Gilbert S., Norman M., Large R., McGoldrick P., and Shelley M., 2011. Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation

- ICP-MS: Standard development and consideration of matrix effects. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analyses*, vol. 11, 51-60.
- Danyushevsky L.V., Robinson P., McGoldrick P., Large R.R., and Gilbert S., 2003. LA-ICPMS of sulphides: evaluation of an XRF glass disc standard for analysis of different sulphide matrixes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 67, 23.
- Day, W.C., Tosdal, R.M., Acosta, E.L., Aruspon, J.C., Carvajal, L., Cedeño, E., Lowry, G., Martínez, L.F., Noriega, J.A., Nuñez, F.J., Rojas, J., and Pietro, F., 1995. Geology of Lo Increíble mining district and U-Pb age of early Proterozoic Yuruari Formation of the Pastora Supergroup, Guayana Shield, Venezuela. U.S. Geological Survey Open-File-Report 2124, E1-E13.
- De Bievre P., and Barnes I.L., 1985. Atomic weights of the elements based on the Carbon 12 standard. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* vol. 65, 211-230.
- Deditius, A.P., Utsunomiya, S., Reich, M., Kesler, S.E., Ewing, R.C., Hough, R., and Walshe, J., 2011. Trace metal nanoparticles in pyrite. *Ore Geology Reviews*, vol. 42, 32-46.
- Dewaele S., Muchez P., and Hertogen J., 2007. Production of a matrix-matched standard for quantitative analysis of iron sulphides by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry by welding: a pilot study. *Geologica Belgica*, 10/1-2, 109-119.
- Diamond L. W., 2003. Glossary: Terms and Symbols used in Fluid Inclusion Studies, in: *Fluid Inclusions, Analysis and Interpretation* (ed. Samson I, Anderson A, Marshall D), Short Course 32, Mineralogical Association of Canada- p. 365-374.
- Ding L., Yang G., Xia F., Lenehan C.E., Qian G., McFadden A., Brugger J., Zhang X., Chen G., and Pring A., 2011. A LA-ICP-MS sulphide calibration standard based on a chalcogenide glass. *Mineralogical Magazine*, vol. 75, 279-287.
- Doumbia, S., Pouclet, A., Kouamelan, A., Peucat. J.J., Vidal, M., and Delor, C., 1998. Petrogenesis of juvenile-type Birimian (Paleoproterozoic) granitoids in Central Côte-d'Ivoire, West Africa: geochemistry and geochronology. *Precambrian Research*, vol. 87, 33-63.
- Dumas, E., and Chaisemartin, H., 1991. Estudio estructural preliminar de la Mina Colombia, Distrito Aurífero de El Callao. Informe Interno: CVG-TECMIN. CA., 50 p.
- Elliott, R.G., 1992. The geology and geochemistry of the Omai goldfield, Guyana. PhD Thesis, Oxford Brookes University, UK, 230p.
- Finlow-Bates, T., and Stumpfl, E.F., 1981. The Behaviour of So-Called Immobile Elements in Hydrothermally Altered Rocks Associated with Volcanogenic Submarine-Exhalative Ore Deposits. *Mineralium Deposita*, vol. 16, 319-328.

- Fleet, M.E., and Mumin, A.H., 1997. Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite from Carlin Trend deposits and laboratory synthesis. *The American Mineralogist*, vol. 82, 182-193.
- Fleet, M.E., Chryssoulis, S.L., MacLean, P.J., Davidson, R., and Weisener, C.G., 1993. Arsenian pyrite from gold deposits: Au and As distribution investigated by SIMS and EMP, and color staining and surface oxidation by XPS and LIMS. *Canadian Mineralogist*, vol. 31, 1-17.
- Fleet, M.E., MacLean, P.J., and Barbier, J., 1989. Oscillatory-zoned As-bearing pyrite from stratabound and stratiform gold deposits: An indicator of ore fluid evolution. *Economic Geology Monograph*, v. 6, p. 356-362.
- Freitag, K., Boyle, A.P., Nelson, E., Hitzman, M., Churchill, J., and Lopez-Pedrosa, M., 2004. The use of electron backscatter diffraction and orientation contrast imaging as tools for sulphide textural studies: example from the Greens Creek deposit (Alaska). *Mineralium Deposita*, vol. 39, 103-113.
- Freydier R., Candaudap F., Poitrasson F., Arbouet A., Chatel B., and Dupré B., 2008. Evaluation of infrared femtosecond laser ablation for the analysis of geomaterials by ICP-MS. *Journals of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 23, 702-710.
- Frost, B.R., and Touret, J.L.R., 1989. Magmatic CO<sub>2</sub> and saline melts from the Sybille Monzosyenite, Laramie Anorthosite Complex, Wyoming. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. 103, 178-186.
- Frost, B.R., Mavrogenes, J.A., and Tomkins, A.G., 2002. Partial melting of sulfide ore during medium- and high-grade metamorphism. *Canadian Mineralogist*, vol. 40, 1-18.
- Gasquet, D., Barbey, P., Adou, M., and Paquette, J.L., 2003. Structure, Sr-Nd isotope geochemistry and zircon U-Pb geochronology of the granitoids of the Dabakala area (Côte d'Ivoire): evidence for a 2.3 Ga crustal growth event in the Paleoproterozoic of West Africa? *Precambrian Research*, vol. 127, 329-354.
- Goldfarb R.J., Groves, D.I., and Gardoll, S., 2001. Orogenic gold and geologic time: a global synthesis. *Ore Geology Reviews*, vol. 18, 1-75.
- Goldstein R. H., 2003. Petrographic Analysis of Fluid Inclusion. In: *Fluid Inclusions, Analysis and Interpretation* (eds Samson, I., Anderson, A., and Marshall D. J.), Short Course 32, pp. 9-54, Mineralogical Association of Canada.
- Goldstein, R. H. and Reynolds, T. J., 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. Short course 31, Society of Economic Palenontologists and Mineralogists, Tulsa, pp. 199.

- Griffin, W.L., Ashley, P.M., Ryan, C.G., Soey, S.H., and Suter, G.F., 1991. Pyrite geochemistry in the north arm epithermal As-Au deposit, Queensland, Australia: A proton-microprobe study. *Canadian Mineralogist*, vol. 29, 185–198.
- Groves, D.I., Condie, K.C., Goldfarb, R.J., Hronsky, J.M.A., and Vielreicher, R.M., 2005. Secular changes in global tectonic processes and their influence on the temporal distribution of gold-bearing mineral deposits. *Economic Geology*, vol. 100, 203-224.
- Groves, D.I., Goldfarb, R.J., Robert, F., and Hart, C.J.R., 2003. Gold Deposits in Metamorphic Belts: Overview of Current Understanding, Outstanding Problems, Future Research, and Exploration Significance. *Economic Geology*, vol. 98, 1-29.
- Gruau, G., Martin, H., Leveque, B., and Capdevilla, R., 1985. Rb-Sr and Sm-Nd geochronology of Lower Proterozoic granite-greenstone belt terrains in French Guiana, South America. *Precambrian Research*, vol. 30, 63-80.
- Günther, D., and Heinrich, C.A., 1999. Enhanced sensitivity in LA-ICP-MS using helium-argon mixtures as aerosol carrier. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 14, 1369-1374.
- Guillong M., Danyushevsky L., Waelle M., and Raveggi M., 2011. The effect of quadrupole ICPMS interface and ion lens design on argide formation. Implications for LA-ICPMS analysis of PGE's in geological samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 26, 1401-1407.
- Guilloux, L., 1997, El distrito aurífero de El Callao, Concesiones 1 a la 12 de CVG Minerven. Informe Interno: CVG Minerven, 82 p.
- Harraz, H.Z., 2002. Fluid inclusions in the mesozonal gold deposit at Atud mine, Eastern Desert, Egypt. *Journal of African Earth Sciences*, vol. 35(3), 347-363.
- Hawkesworth, C., and Scherstén, A., 2007. Mantle plumes and geochemistry. *Chemical Geology*, vol. 241, 319-331.
- Heinrich C.A., Pettke T., Halter W.E., Aigner-Torres M., Audétat A., Günther D., Hattendorf B., Bleiner D., Guillong M., and Horn I., 2003. Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled-plasma mass-spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 67, N° 18, 3473-3496.
- Hinchey J.G., Wilton D.H.C., and Tubrett M.N., 2003. A LAM-ICP-MS study of the distribution of gold in arsenopyrite from the Iodestar prospect, Newfoundland, Canada. *The Canadian Mineralogist*, vol. 41, 353-364.
- Hirata T., and Kon Y., 2008. Evaluation of the Analytical Capability of NIR Femtosecond Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Sciences*, vol. 24, 345-353.

- Hirth, G., and Tullis, J., 1992. Dislocation creep regimes in quartz aggregates. *Journal of Structural Geology*, vol. 14(2), 145-159.
- Hofmann, A., 1988. Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 90, 297-314.
- Hollings, P., and Kerrich, R., 2004. Geochemical systematics of tholeiites from 2.86 Ga Pickle Crow Assemblage, northwestern Ontario: arc basalts with positive and negative Nb-Hf anomalies. *Precambrian Research*, vol. 134, 1-20.
- Horn I., von Blanckenburg F., Schoenberg R., Steinhoefel G., and Markl G., 2006. In situ isotope ratio determination using UV-femtosecond laser ablation with application to hydrothermal ore formation processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 70, 3677-3688.
- Huston D.L., Sie S.H., Suter G.F., Cooke D.R., and Both, R.A., 1995. Trace Elements in Sulfide Minerals from Eastern Australian Volcanic-Hosted Massive Sulfide Deposits: Part I. Proton Microprobe Analyses of Pyrite, Chalcopyrite, and Sphalerite, and Part II. Selenium Levels in Pyrite: Comparison with  $\delta^{34}\text{S}$  Values and Implications for the Source of Sulfur in Volcanogenic Hydrothermal Systems. *Economic Geology*, vol. 90, 1167-1196.
- Ikehata K., Notsu K., and Hirata T., 2008. In situ determination of Cu isotope ratios in copper-rich materials by NIR femtosecond LA-MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 23, 1003-1008.
- Jensen, L.S., 1976. A new cation plot for classifying sub-alkaline volcanic rocks. Ontario Division Mines Miscellaneous Paper No. 66.
- Jessell, M.W., Kostenko, O., and Jamtveit, B., 2003. The preservation potential of microstructures during static grain growth. *Journal of Metamorphic Geology*, vol. 21(5), 481-491.
- Johnson, E.L., and Hollister, L.S., 1995. Syndeformational fluid trapping in quartz: determining the pressure-temperature conditions of deformation from fluid inclusions and the formation of pure CO<sub>2</sub> fluid inclusions during grain-boundary migration. *Journal of Metamorphic Geology*, vol. 13, 239-249.
- Kalliokoski, J., 1965. Geología de la parte norte-central del Escudo de Guayana, Venezuela. *Boletín de Geología*, Volumen VII, Número 13, 29-104.
- Kerr, A.C., and Mahoney, J.J., 2007. Oceanic plateaus: Problematic plumes, potential paradigms. *Chemical Geology*, vol. 241, 332-353.
- Kerrich R., Cassidy, K.F., 1994. Temporal relationships of lode gold mineralization to accretion, magmatism, metamorphism and deformation - Archean to present: a review. *Ore Geology Reviews*, vol. 9, 263-310.

- Kerrick, R., Polat, A., Wyman, D.A., and Hollings, P., 1999. Trace element systematics of Mg- to Fe-tholeiitic basalt suites of the Superior Province: implications for Archean mantle reservoirs and greenstone belt genesis. *Lithos*, vol. 46, 163-187.
- Kerrick, D.M., and Caldera, K., 1998. Metamorphic CO<sub>2</sub> degassing from orogenic belts. *Chemical Geology*, vol. 145, 213–232.
- Kesler, S.E., Russell, N., and McCurdy, K., 2003. Trace-metal content of the Pueblo Viejo precious-metal deposits and their relation to other high-sulfidation epithermal systems. *Mineralium Deposita*, vol. 38(6), 668-682.
- Klein, E.L., and Fuzikawa, K., 2010. Origin of the CO<sub>2</sub>-only fluid inclusions in the Palaeoproterozoic Carará vein-quartz gold deposit, Ipitinga Auriferous District, SE-Guiana Shield, Brazil: Implications for orogenic gold mineralisation. *Ore Geology Reviews*, vol. 37(1), 31-40.
- Klein, E.L., Harris, C., Renac, C., Giret, A., Moura, C.A.V., and Fuzikawa, K., 2006. Fluid inclusion and stable isotope (O, H, C, and S) constraints on the genesis of the Serrinha gold deposit, Gurupi Belt, Northern Brazil. *Mineralium Deposita*, vol. 41, 160–178.
- Korol, B., 1965. Estratigrafía de la Serie Pastora en la región Guasipati-El Dorado. *Boletín de Geología*, Volumen VII, Número 13, 3-18.
- Kouamelan, A.N., Delor, C., and Peucat, J.J., 1997. Geochronological evidence for reworking of Archean terrains during the Early Proterozoic (2.1 Ga) in the western Côte d'Ivoire (Man Rise-West African Craton). *Precambrian Research*, vol. 86, 177-199.
- Kouzmanov, K., and Pokrovski, G.S., 2012. Hydrothermal control on metal distribution in porphyry systems: SEG Special Publication (accepted pending minor revisions).
- Kusky, T.M., and Polat, A., 1999. Growth of granite-greenstone terranes at convergent margins, and stabilization of Archean cratons. *Tectonophysics*, vol. 305, 43-73.
- Lafrance, J., Bardoux, M., Voicu, G., Stevenson, R., and Machado, N., 1999. Geological and metallogenic environments of gold deposits of the Guiana Shield: a comparative study between St-Élie (French Guiana) and Omai (Guyana). *Exploration and Mining Geology*, vol. 8 (1–2), 117-135.
- Large, R.R., Danyushevsky, L., Hollit, C., Maslennikov, V., Meffre, S., Gilbert, S., Bull, S., Scott, R., Emsbo, P., Thomas, H., Singh, B., and Foster, J., 2009. Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits. *Economic Geology*, vol. 104, 635-668.
- Larocque, A.C.L., Hodgson, C.J., Cabri, L.J., and Jackman, J.A., 1995. Ion microprobe analysis of pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite from the Mobern VMS deposit in northwestern

- Quebec: evidence for metamorphic remobilization of gold. *Canadian Mineralogist*, vol. 33, 373-388.
- Le Bas, M.J., and Streckeisen A.L., 1991. The IUGS systematics of igneous rocks. *Journal of Geological Society of London*, vol. 148, 825-833.
- Leat, P.T., Pearce, J.A., Barker, P.F., Millar, I.L., Barry, T.L., and Larter, R.D., 2004. Magma genesis and mantle flow at a subducting slab edge: the South Sandwich arc-basin system. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 227, 17-35.
- Lerouge, C., Milési, J.P., and Fouillac, A.M., 1999. The Paleoproterozoic Dorlin gold deposit, French Guiana: genetic constraints of the stable isotope geochemistry. *Chemical Geology*, vol. 155, 131-149.
- Lipin, B.I., and McKay, G.A., 1989. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. Mineralogical Society of America, Blacksburg.
- Longerich H.P., 2008. Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS); an introduction. In *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues* (P. Sylvester, ed.). Mineralogical Association of Canada. Short Course Series, 40, 1-18.
- Longerich H.P., Jackson S.E., and Günther D., 1996. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Transient Signal Data Acquisition and Analyte Concentration Calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 11, 899-904.
- Lorand, J.-P., Alard, O., and Luguët, A., 2010. Platinum-group element micronuggets and refertilization process in the Lherz peridotite. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 289, 298–310.
- Lorand, J.-P., and Alard, O., 2011. Pyrite tracks assimilation of crustal sulfur in Pyrenean peridotites. *Mineralogy and Petrology*, vol. 101, 115–128.
- Macambira, M.J.B., Vasquez, M.L., da Siva, D.C.C., Galarza, M.A., Barros, C.E., and Camelo, J., 2009. Crustal growth of the central-eastern Paleoproterozoic domain, SW Amazonian craton: Juvenile accretion vs. reworking. *Journal of South American Earth Sciences*, vol. 27, 235-246.
- MacLean, W.H., and Kranidiotis, P., 1987. Immobile Elements as Monitors of Mass Transfer in Hydrothermal Alteration: Phelps Dodge Massive Sulfide Deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology*, vol. 82, 951-962.
- Maddox, L.M., Bancroft, G.M., Scaini, M.J., and Lorimer, J.W., 1998. Invisible gold: comparison of Au deposition on pyrite and arsenopyrite. *American Mineralogist*, vol. 83, 1240-1245.

- Manikyamba, C., Kerrich, R., Naqvi, S.M., and Ram Mohan, M., 2004. Geochemical systematics of tholeiitic basalt from the 2.7 Ga Ramagiri-Hungund composite greenstone belt, Dharwar craton. *Precambrian Research*, vol. 134, 21-39.
- Manya, S., 2004. Geochemistry and petrogenesis of volcanic rocks of the Neoproterozoic Sukumaland Greenstone Belt, northwestern Tanzania. *Journal of African Earth Sciences*, vol. 40, 269-279.
- Marcoux, E., and Milési, J.P., 1993. Lead isotope signature in Early Proterozoic ore deposits in Western Africa: comparison with gold deposits in French Guiana. *Economic Geology*, vol. 88, 1862-1879.
- McDonough, W.F., and Sun, S., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, vol. 120, 223-253.
- Meissner, R., and J. Strehlau, 1982. Limits of stresses in continental crusts and their relationship to the depth-frequency distribution of shallow earthquakes, *Tectonics*, vol. 1, 73-89.
- Mendoza, V., 2000. Evolución Geotectónica y Recursos Minerales del Escudo de Guayana en Venezuela (y su Relación con el Escudo Sudamericano). *Minera Hecla Venezolana, C.A.*, 170 p.
- Menéndez, A., 1968. Revisión de la estratigrafía de la Provincia de Pastora según el estudio de la región de Guasipati, Guayana Venezolana. *Boletín de Geología, Publicación N° 19*, 309-338.
- Menéndez, A., 1972. Geología de la región de Guasipati, Guayana Venezolana. *Memorias del IV Congreso Geológico Venezolano, Boletín de Geología, Publicación Especial N° 5*, pp. 2001-2046.
- Menéndez, A., 1994. Cinturones de Rocas Verdes del Escudo de Guayana en Venezuela, Revisión Estratigráfica. *Memorias del III Simposio Internacional del Oro en Venezuela*, 123-139.
- Mikucki, E.J., 1998, Hydrothermal transport and depositional processes in Archean lode-gold systems: A review. *Ore Geology Reviews*, vol. 13, 307-321.
- Milési, J.-P., Egal, E., Ledru, P., Vernhet, Y., Thiéblemont, D., Cocherie, A., Tegye, M., Martel-Jantin, B., and Lagny, P., 1995. Les minéralisations du Nord de la Guyane Française dans leur cadre géologique. *Chronique de la Recherche Minière, N° 518*, 5-58.
- Milési, J.P., Ledru, P., Feybesse, J.-L., Dommange, A., and Marcoux, E., 1992. Early Proterozoic ore deposits and tectonics of the Birimian orogenic belt, West Africa. *Precambrian Research*, vol. 58, 305-344.
- Montgomery, C.M., 1979. Uranium-lead geochronology of the Archean Imataca Series, Venezuelan Guayana Shield. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. 69, 167-176.

- Morey, A.A., Tomkins, A.G., Bierlein, F.P., Weinberg, R.F., and Davidson, G.J., 2008. Bimodal distribution of gold in pyrite and arsenopyrite: Examples from the Archean Boorara and Bardoc Shear Systems, Yilgarn Craton, Western Australia. *Economic Geology*, vol. 103, 599-614.
- Morey, A.A., Weinberg, R.F., Bierlein, F.P., and Davidson, G.J., 2007. Gold deposits of the Bardoc tectonic zone: A distinct style of orogenic gold in the Archaean Eastern Goldfields Province, Yilgarn craton, Western Australia. *Australian Journal of Earth Sciences*, vol. 54, 783-800.
- Morrison, G.W., Rose, W.J., and Jaireth, S., 1991. Geological and geochemical controls on the silver content (finesness) of gold in gold-silver deposits. *Ore Geology Reviews*, vol. 6, 333-364.
- Mullis, J., Dubessy, J., Poty, B., and O'Neil, J., 1994. Fluid regimes during late stages of a continental collision: physical, chemical and stable isotope measurements of fluid inclusions in fissure quartz from a geotraverse through the Central Alps, Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2239-2267.
- Mumin, A.H., Fleet, M.E., and Chryssoulis, S.L., 1994. Gold mineralization in As-rich mesothermal gold ores of the Bogosu-Prestea mining district of the Ashanti Gold Belt, Ghana: remobilization of "invisible" gold: *Mineralium Deposita*, vol. 29, 445-460.
- Norcross, C., Davis, D.W., Spooner, E.T.C., and Rust, A., 2000. U-Pb and Pb-Pb age constrains on Paleoproterozoic magmatism, deformation and gold mineralization in the Omai area, Guyana Shield. *Precambrian Research*, vol. 102, 69-86.
- Oberthür, T., Cabri, L.J., Weiser, T.W., McMahon, G., and Müller, P., 1997a. Pt, Pd and other trace elements in sulfides of the main sulfide zone, Great Dyke, Zimbabwe: a reconnaissance study. *Canadian Mineralogist*, vol. 35, 597-609.
- Oberthür, T., Vetter, U., Davis, D.W., and Amanor, J.A., 1998. Age constraints on gold mineralization and Paleoproterozoic crustal evolution in the Ashanti belt of southern Ghana. *Precambrian Research*, vol. 89, 129-143.
- Oberthür, T., Vetter, U., Schmidt Mumm, A., Weiser, T., Amanor, J.A., Gyapong, W.A., Kumi, R., and Blenkinsop, T.G., 1994. The Ashanti gold mine at Obuasi in Ghana: mineralogical, geochemical, stable isotope and fluid inclusion studies on the metallogenesis of the deposit. *Geologische Jahrbuch*, vol. 100, 31-129.
- Oberthür, T., Weiser, T., Amanor, J.A., and Chryssoulis, S.L., 1997b. Mineralogical sitting and distribution of gold in quartz veins and sulfide ores of the Ashanti mine and other deposits in the Ashanti belt of Ghana: Genetic implications: *Mineralium Deposita*, vol. 32, 2-15.

- Opplinger, G.L., Murphy, B.J., and Brimhall, G.H.Jr., 1997. Is the ancestral Yellowstone hotspot responsible for the Tertiary "Carlin" mineralization in the Great Basin of Nevada? *Geology*, vol. 25, 627-630.
- Parry, W.T., and Bruhn, R.L., 1987. Fluid inclusion evidence for minimum 11 km vertical offset on the Wasatch fault, Utah. *Geology*, vol. 22, 67-70.
- Parry, W.T., and Bruhn, R.L., 1990. Fluid pressure transients on seismogenic normal faults. *Tectonophysics*, vol. 179, 335-344.
- Passchier, C.W., and Trouw, R.A.J., 2006. *Microtectonics*. Springer Verlag, Berlin., pp. 366.
- Pawlig, S., Gueye, M., Klischies, R., Schwarz, S., Wemmer, K., and Siegesmund, S., 2006. Geochemical and Sr-Nd isotopic data on the Birimian of the Kedougou-Kenieba Inlier (Eastern Senegal): Implications on the Paleoproterozoic evolution of the West African Craton. *South African Journal of Geology*, vol. 109, 411-427.
- Pearce N.J.G., Perkins W.T., Westgate J.A., Gorton M.P., Jackson S.E., Neal C.R., and Cheney S.P., 1997. A Compilation of New and Published Major and Trace Element Data for NIST SRM 610 and NIST SMR 612 Glass Reference Materials. *Geostandards Newsletter*, vol. 21, 115-144.
- Pearce, J.A., and Peate, D.W., 1995. Tectonic implications of the composition of volcanic arc magmas. *Earth and Planetary Sciences*, vol. 23, 251-285.
- Perfetti E., Pokrovski G.S., Ballerat-Busserolles K., Majer V., and Gibert F., 2008. Densities and heat capacities of aqueous arsenious and arsenic acid solutions to 350°C and 300 bar, and revised thermodynamic properties of  $\text{As}(\text{OH})_3^{\circ}(\text{aq})$ ,  $\text{AsO}(\text{OH})_3^{\circ}(\text{aq})$  and iron sulfarsenide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 72 (3), 713-731.
- Phillips, G.N., and Powell, R., 1993. Link between gold provinces. *Economic Geology*, vol. 88, 1084-1098.
- Pichavant, M., Ramboz, C., and Weisbrod, A., 1982. Fluid immiscibility in natural processes: use and misuse of fluid inclusion data: I. Phase equilibria analysis - a theoretical and geometrical approach. *Chemical Geology*, vol. 37, 1-27.
- Pirajno, F., 2004. Oceanic plateau accretion onto northwestern margin of the Yilgarn Craton, Western Australia: implications for a mantle plume event at ca. 2.0 Ga. *Journal of Geodynamics*, vol. 37, 205-231.
- Pirajno, F., Jones, J.A., Hocking, R.M., and Halilovic, J., 2004. Geology and tectonic evolution of Paleoproterozoic basins of the eastern Capricorn Orogen, Western Australia. *Precambrian Research*, vol. 128, 315-342.
- Poitrasson F., Mao X., Mao S.S., Freydier R., and Russo R.E., 2003. Comparison of Ultraviolet Femtosecond and Nanosecond Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass

- Spectrometry Analysis in Glass, Monazite, and Zircon. *Analytical Chemistry*, vol. 75, 6184-6190.
- Pokrovski, G.S., Borisova, A.Y., and Harrichoury, J.-C., 2008. The effect of sulfur on vapor-liquid fractionation of metals in hydrothermal systems: *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 266, 345-362.
- Pokrovski, G.S., Kara, S., and Roux, J., 2002a. Stability and solubility of arsenopyrite, FeAsS, in crustal fluids: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 66, 2361-2378.
- Pokrovski, G.S., Roux, J., and Harrichoury, J.-C., 2005. Fluid density control on vapor-liquid partitioning of metals in hydrothermal systems: *Geology*, vol. 33, 657-660.
- Pokrovski, G.S., Tagirov, B.R., Schott, J., Hazemann, J.-L., and Proux, O., 2009. A new view on gold speciation in sulfur-bearing hydrothermal fluids from in situ X-ray absorption spectroscopy and quantum-chemical modeling: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 73, 5406-5427.
- Pokrovski, G.S., Zakirov, I.V., Roux, J., Testemale, D., Hazemann, J.L., Bychkov, A.Y., and Golikova, G.V., 2002b. Experimental study of arsenic speciation in vapor phase to 500°C: Implications for As transport and fractionation in low-density crustal fluids and volcanic gases: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 66, 3453-3480.
- Polat, A., and Kerrich, R., 2000. Archean greenstone belt magmatism and the continental growth-mantle evolution connection: constraints from Th-U-Nb-LREE systematics of the 2.7 Ga Wawa subprovince, Superior Province, Canada. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 175, 41-54.
- Polat, A., and Kerrich, R., 2002. Nd-isotope systematics of ~2.7 Ga adakites, magnesian andesites, and arc basalts, Superior Province: evidence for shallow crustal recycling at Archean subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 202, 345-360.
- Polat, A., Kerrich, R., and Wyman, D.A., 1999. Geochemical diversity in oceanic komatiites and basalts from the late Archean Wawa greenstone belts, Superior Province, Canada: trace element and Nd Isotope evidence for a heterogeneous mantle. *Precambrian Research*, vol. 94, 139-173.
- Pouclet, A., Doumbia, S., and Vidal, M., 2006. Geodynamic setting of the Birrimian volcanism in central Ivory Coast (western Africa) and its place in the Paleoproterozoic evolution of the Man Shield. *Bull. Soc. Geol. Fr.*, t. 177, n° 2, pp. 105-121.
- Pouclet, A., Vidal, M., Delor, C., Simeon, Y., and Alric, G., 1996. Le volcanisme birimien du nord-est de la Côte-d'Ivoire, mise en évidence de deux phases volcano-tectoniques distinctes dans l'évolution géodynamique du Paléoprotérozoïque. *Bull. Soc. Géol. France*, t. 167, n° 4, pp. 529-541.

- Putnis, A., 2002. Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineralogical Magazine*, vol. 66, 689-708.
- Reich, M., Kesler, S.E., Utsunomiya, S., Palenik, C.S., Chryssoulis, S.L., and Ewing, R.C., 2005. Solubility of gold in arsenian pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 69, 2781-2796.
- Ridley W.I., and Lichte F.E., 1998. Major, trace, and ultratrace element analysis by laser ablation ICP-MS. *Reviews in Economic Geology*, vol. 7, 199-215.
- Ridley, J., Mikucki, E.J., and Groves, D.I., 1996, Archean lode-gold deposits: fluid flow and chemical evolution in vertically extensive hydrothermal systems. *Ore Geology Reviews*, vol. 10, 279-293.
- Robert, F., Boullier, A.M., and Firdaous, K., 1995. Gold-quartz veins in metamorphic terranes and their bearing on the role of fluids in faulting. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, vol. 100(B7), 12861-12879.
- Roedder, E., 1984. Fluid inclusions. *Reviews in Mineralogy*, 12.
- Rollinson, H., 1993. *Using Geochemical Data: Evolution, Presentation, and Interpretation*. Longman Scientific and Technical, UK, p. 344.
- Seydoux-Guillaume A-M., Freydier R., Poitrasson F., d'Abzac F.X, Wirth R., and Datas L., 2010. Dominance of mechanical over thermally induced damage during femtosecond laser ablation of monazite. *European Journal of Mineralogy*, vol. 22, 235-244.
- Sibson R.H., 1998. Brittle failure mode plots for compressional and extensional tectonic regimes. *Journal of Structural Geology*, vol. 20, 655-660.
- Sibson R.H., 2004. Controls on maximum fluid overpressure defining conditions for mesozonal mineralization. *Journal of Structural Geology*, vol. 26, 1127-1136.
- Sibson, R.H., 1982. Fault zone models, heat-flow, and the depth distribution of earthquakes in the continental crust of the United States. *Bulletin of the Seismological Society of America*, vol. 72(1), 151-163.
- Sibson, R.H., 1984. Roughness at the base of the seismogenic zone: contributing factors. *Journal of Geophysical Research*, vol. 89, 5791-5799.
- Sibson, R.H., 1990. Conditions for fault-valve behaviour. In: *Deformation Mechanisms, Rheology and Tectonics* (eds Knipe, R. J. & Rutter, E. H.), pp. 15-28, Geological Society Special Publication.
- Sibson, R.H., 1996. Structural permeability of fluid-driven fault-fracture meshes. *Journal of Structural Geology*, vol. 18(8), 1031-1042.
- Sibson, R.H., 2000. Fluid involvement in normal faulting. *Journal of Geodynamics*, vol. 29(3-5), 469-499.

- Sibson, R.H., and Scott, J., 1998. Stress/fault controls on the containment and release of overpressured fluids: Examples from gold-quartz vein systems in Juneau, Alaska; Victoria, Australia and Otago, New Zealand. *Ore Geology Reviews*, vol. 13(1-5), 293-306.
- Sibson, R.H., Robert, F.A., and Poulsen, K.H., 1988. High-angle reverse faults, fluid-pressure cycling, and mesothermal gold-quartz deposits. *Geology*, vol. 16, 551-555.
- Sidder, G.B., and Mendoza, V., 1995. Geology of the Venezuela Guayana Shield and its relation to the Geology of the entire Guayana Shield. U.S. Geological Survey, Bull N° 2124, p. B1-B41.
- Siebenaller, L., Boiron, M. C., Vanderhaeghe, O., Hirsch, C., Jessell, M., André-Mayer, A.S., France-Lanord, C., Photiades A., in press, Fluid record of rock exhumation across the brittle ductile transition during formation of a Metamorphic Core Complex (Naxos Island, Cyclades, Greece). *Journal of Metamorphic Geology*.
- Simon, G., Huang, H., Penner-Hahn, J.E., Kesler, S.E., and Kao, L., 1999a. Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite. *American Mineralogist*, vol. 84, 1071-1079.
- Simon, G., Kesler, S.E., and Chryssoulis, S., 1999b. Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada: implications for deposition of gold in Carlin-type deposits. *Economic Geology*, vol. 94, 405-421.
- Soumaila, A., Henry, P., and Rossy, M., 2004. Contexte de mise en place des roches basiques de la ceinture de roches vertes birimienne de Diagorou-Darbani (Liptako, Niger, Afrique de l'Ouest) : plateau océanique ou environnement d'arc/basin arrière-arc océanique. *C.R. Geoscience*, vol. 336, 1137-1147.
- Sproule, R.A., Leshner, C.M., Ayer, J.A., Thurston, P.C., and Herzberg, C.T., 2002. Spatial and temporal variations in the geochemistry of komatiites and komatiitic basalts in the Abitibi greenstone belt. *Precambrian Research*, vol. 115, 153-186.
- Spycher, N.F., and Reed, M.H., 1989. Evolution of a Broadlands-Type Epithermal ore fluid along alternative P –T Paths: Implications for the transport and deposition of base, precious, and volatile metals. *Economic Geology*, vol. 84, 328-359.
- Srivastava, R.K., Singh, R.K., and Verma, S.P., 2004. Neoarchean volcanic rocks from the southern Bastar greenstone belt. Central India: petrological and tectonic significance. *Precambrian Research*, vol. 131, 305 – 322.
- Sterner, S. M. and Bodnar, R. J., 1989. Synthetic fluid inclusions - VII. Re-equilibration of fluid inclusions in quartz during laboratory-simulated metamorphic burial and uplift. *Journal of Metamorphic Geology*, vol. 7(2), 243-260.

- Sung, Y.-H., Brugger, J., Ciobanu, C.L., Pring, A., Skinner, W., and Nugus, M., 2009. Invisible gold in arsenian pyrite and arsenopyrite from a multistage Archaean gold deposit: Sunrise Dam, Eastern Goldfields Province, Western Australia. *Mineralium Deposita*, vol. 44, 765-791.
- Sung, Y.-H., Ciobanu, C.L., Pring, A., Brugger, J., Skinner, W., Cook, N.J., and Nugus, M., 2007. Tellurides from Sunrise Dam gold deposit, Yilgarn Craton, Western Australia: a new occurrence of nagyágite. *Mineralogy and Petrology*, vol. 91, 249-270.
- Sylvester P.J., 2008. Matrix effects in Laser Ablation-ICP-MS. In *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues* (P. Sylvester, ed.). Mineralogical Association of Canada. Short Course Series, 40, 67-78.
- Sylvester P.J., Cabri L.J., Tubrett M.N., McMahon G., Laflamme J.H.G., and Peregoedova A., 2005. Synthesis and evaluation of a fused pyrrhotite standard reference material for platinum group element and gold analysis by laser ablation-ICPMS, in Törmänen, T.O., and Alapieti, T.T., eds., *10th International Platinum Symposium: Oulu*, Geological Survey of Finland, Extended Abstracts, p. 16–20.
- Sylvester, P.J., and Attoh, K., 1992. Lithostratigraphy and composition of 2.1 Ga Greenstone Belts of the West African Craton and their bearing on Crustal Evolution and the Archean-Proterozoic Boundary. *Journal of Geology*, vol. 100, 377-393.
- Tarantola, A., Diamond, L. W., and Stünitz, H., 2010. Modification of fluid inclusion in quartz by deviatoric stress I: experimentally induced changes in inclusion shapes and microstructures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. 160(6), 825-843.
- Teixeira, J.B.G., Misi, A., and Silva M.G., 2007. Supercontinent evolution and the Proterozoic metallogeny of South America. *Gondwana research*, vol. 11, 346-361.
- Tomlinson, K.Y., and Condie, K.C., 2001. Archean mantle plumes: Evidence from greenstone belt geochemistry. *Geological Society of America, Special Paper 352*, 341 – 355.
- Touret, J.L.R., 1981. Fluid inclusions in high grade metamorphic rocks. In: Hollister, L.S., Crawford, M.L. (Eds.), *Short Course in Fluid Inclusions: Applications to Petrology*. Mineralogical Association of Canada Short Course Notes, vol. 6, pp. 182–207.
- U.S. Geological Survey - CVG Tecmin, C.A., 1993, *Geology and Mineral Resource Assessment of the Venezuelan Guayana Shield: U.S.G.S. Open File, Bulletin 2062*, 121 p.
- Urai, J. L., Means, W. D. and Lister, G. S., 1986. Dynamic recrystallization of minerals. In: *Mineral and Rock Deformation; Laboratory Studies - The Paterson Volume*, Geophysical Monographs, p. 161-199.
- Van Achterbergh, E., Ryan, C.G., and Griffin, W.L., 2001. Data reduction software for LA-ICP-MS. In: Sylvester P (ed) *Laser-ablation-ICPMS in the earth sciences: principles and*

- applications. St John's, Newfoundland, USA: Min Assoc Canada, Short Course Series, vol. 29, p. 239-243.
- Vanderhaeghe, O., Ledru, P., Thiéblemont, D., Egal, E., Cocherie, A., Tegye, M., and Milési, J.P., 1998. Contrasting mechanism of crustal growth Geodynamic evolution of the Paleoproterozoic granite-greenstone belts of French Guiana. *Precambrian Research*, vol. 92, 165-193.
- Vaughan, J.P., and Kyin, A., 2004, Refractory gold ores in Archaean greenstones, Western Australia: mineralogy, gold paragenesis, metallurgical characterization and classification. *Mineralogical Magazine*, vol. 68, 255-277.
- Velásquez G., Béziat D., Salvi S., Tosiani T., and Debat P., 2011. First occurrence of Paleoproterozoic oceanic plateau in the Guiana Shield: The gold-bearing El Callao Formation, Venezuela. *Precambrian Research*, vol. 186, 181-192.
- Velásquez G., Borisova, A.Y., Salvi, S., and Béziat, D., 2012. In Situ Determination of Au and Cu in Natural Pyrite by Near-Infrared Femtosecond Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Quadrupole Mass Spectrometry: No Evidence for Matrix Effects. *Geostandards and Geoanalytical Research*, vol. 36, Issue 3, 315-324.
- Vennemann, T.W., Muntean, J.L., Kesler, S.E., Oneil, J.R., Valley, J.W., and Russell, N., 1993. Stable isotope evidence for magmatic fluids in the Pueblo-Viejo epithermal acid sulfate au-ag deposit, Dominican-Republic. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, vol. 88(1), 55-71.
- Vidal, M., and Alric, G., 1994. The Paleoproterozoic (Birimian) of Haute-Comoé in West African Craton, Ivory Coast: a transtensional back-arc basin. *Precambrian Research*, vol. 65, 207-229.
- Vidal, M., Delor, C., Pouclet, A., Simeon, Y., and Alric, G., 1996. Evolution géodynamique de l'Afrique de l'Ouest entre 2,2 Ga et 2 Ga : le style « archéen » des ceintures vertes et des ensembles sédimentaires birimiens du nord-est de la Côte-d'Ivoire. *Bull. Soc. Géol. France*, t. 167, n° 3, pp. 307-319.
- Vityk, M.O., and Bodnar, R.J., 1998. Statistical microthermometry of synthetic fluid inclusions in quartz during decompression reequilibration. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. 132, 149-162.
- Voicu, G., 1999. The geology, geochemistry and metallogeny of the Omai gold deposit, Guyana, South America. PhD Thesis, Université du Québec à Montréal, Canada, 271 p.
- Voicu, G., Bardoux, M., and Jébrak, M., 1999a. Tellurides from the Paleoproterozoic Omai gold deposit, Guiana Shield. *Canadian Mineralogist*, vol. 37 (3), 559-573.

- Voicu, G., Bardoux, M., and Stevenson, R., 2001. Lithostratigraphy, geochronology and gold metallogeny in the northern Guiana Shield, South America: a review. *Ore Geology Reviews*, vol. 18, 211-236.
- Voicu, G., Bardoux, M., Harnois, L., and Crépeau, R., 1997. Lithological and geochemical environment of igneous and sedimentary rocks at the Omai gold mine, Guyana, South America. *Exploration and Mining Geology*, vol. 6 (2), 153-170.
- Voicu, G., Bardoux, M., Jébrak, M., and Crépeau, R., 1999b. Structural, mineralogical, and geochemical studies of the Paleoproterozoic Omai gold deposit, Guyana. *Economic Geology*, vol. 94 (8), 1277-1304.
- Voicu, G., Bardoux, M., Stevenson, R., and Jébrak, M., 2000. Nd and Sr isotope study of hydrothermal scheelite and host rocks at Omai, Guiana Shield: implications for ore fluid source and flow path during the formation of orogenic gold deposits. *Mineralium Deposita*, vol. 35 (4), 302-314.
- Wagner, T., Boyce, A. J., Jonsson, E. and Fallick, A. E., 2004. Laser microprobe sulphur isotope analysis of arsenopyrite: experimental calibration and application to the Boliden Au-Cu-As massive sulphide deposit. *Ore Geology Reviews*, vol. 25(3-4), 311-325.
- Watson, E.B., and Brenan, J.M., 1987. Fluids in the lithosphere, 1. Experimentally-determined wetting characteristics of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O fluids and their implications for fluid transport, host-rock physical properties, and fluid inclusion formation. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 85, 497-515.
- Weaver, B.L., and Tarney, J., 1981. The Scourie dike suite: petrogenesis and geochemical nature of the Proterozoic sub-continental mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* 78, 175-188.
- Williams-Jones, A.E., Bowell, R.J., and Migdisov, A.A., 2009. Gold in Solution: Elements, vol. 5, 281-287.
- Wilson S.A., Ridley W.I., and Koenig A.E., 2002. Development of sulfide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 17, 406-409.
- Winchester, J.A., and Floyd, P.A., 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology*, vol. 20, 325-343.
- Xia, F., Brugger, J., Chen, G., Ngothai, Y., O'Neill, B., Punis, A., and Pring, A., 2009. Mechanism and kinetics of pseudomorphic mineral replacement reactions: a case study of the replacement of pentlandite by violarite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 73, 1945-1969.

- Zoheir, B., and Lehmann, B., 2011. Listvenite-lode association at the Barramiya gold mine, Eastern Desert, Egypt. *Ore Geology Reviews*, vol. 39(1-2), 101-115.
- Zoheir, B.A., 2008. Characteristics and genesis of shear zone-related gold mineralization in Egypt: A case study from the Um El Tuyor mine, south Eastern Desert. *Ore Geology Reviews*, vol. 34(3), 445-470.

## Liste des Figures

Figure 1.	A) Carte géologique simplifiée montrant les boucliers de l'Amérique du Sud (D'après Cordani et al., 2009). B) Géologie du Craton Guyanais (D'après Voicu et al., 2001).....	015
Figure 2.	Provinces géotectoniques du Craton de Guayana (D'après Sidder et Mendoza, 1995).....	016
Figure 3.	Carte montrant la localisation des 23 gisements/districts aurifères considérés du type «géant», i.e., > 500 tonnes d'or (modifiée d'après Bierlein et al., 2006). Pour comparaison nous montrons la localisation de la Mine Colombia et les réserves prouvées pour cette mine .....	024
Figure 1-1.	A. Localisation du Bloc B dans le district d'El Callao (modifié d'après Velásquez et al., 2011). I.1B. Localisation des sondages du Bloc B (document fourni par Minera HECLA VENEZOLANA) .....	028
Figure 1-2.	Photos illustrant le mode de préparation des échantillons .....	029
Figure 1-3.	(A) Plan du système de veines Colombia au niveau 4 et (B), vue en coupe suivant la ligne A-B, montrant la localisation des points d'échantillonnage .....	031
Figure 1-4.	(A) Plan du système de veines Colombia au niveau 5 et (B), vue en coupe suivant la ligne C-D, montrant la localisation des points d'échantillonnage .....	031
Figure 1-5.	(A) Plan du système de veines Colombia au niveau 5 et (B), vue en coupe suivant la ligne E-F, montrant la localisation des points d'échantillonnage .....	031
Figure 1-6.	(A) Plan du système de veines Colombia au niveau 7 et (B), dans la zone d'El Bolson, montrant la localisation des points d'échantillonnage . ....	032
Figure 1-7.	Schéma d'un système d'ablation laser femtoseconde travaillant dans le proche infrarouge (NIR) couplé avec un spectromètre de masse quadripôle à plasma inductif (LA-ICP-MS) utilisé au GET. Modifié d'après Heinrich et al. (2003) .....	036
Figure 1-8.	Images MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant la taille du faisceau (environ 100 µm) du laser dans les cristaux de pyrite .....	037
Figure 1-9.	Exemple de spectre montrant l'effet d'une inclusion de chalcopryrite dans la pyrite. Le domaine encadré représente l'intervalle du temps d'intégration retenu pour mesurer la concentration des éléments dans la	

	pyrite .....	039
Figure 1-10.	Exemple de spectres LA-ICP-MS montrant de fortes anomalies positives en Na et Si dues à l'ablation d'une inclusion d'albite, et en Ca et Mn dues à celle d'une inclusion d'ankérite. Le domaine encadré représente l'intervalle du temps d'intégration retenu pour mesurer la concentration des éléments dans la pyrite .....	040
Figure 1-11.	Exemple de spectres (en nombre de coups par seconde) obtenus pour le matériau de référence Pyrrhotite (Po-726) .....	042
Figure 1-12.	Exemple de spectres (en nombre de coups par seconde) obtenus pour le matériau de référence Chalcopyrite .....	042
Figure 1-13.	Exemple de spectres (en nombre de coups par seconde) obtenus pour le matériau de référence NIST-610 .....	043
Figure 1-14.	Exemple de spectres (en nombre de coups par seconde) obtenus pour les pyrites naturelles .....	045
Figure 1-15.	Spectres obtenus pour deux points d'analyses effectués sur le NIST-610 (an. 37-S610 et an. 05-S610). Le spectre du standard interne ( $^{57}\text{Fe}$ ) est mis en évidence (en rouge) .....	047
Figure 1-16.	Spectres LA-ICP-MS obtenus pour les éléments du groupe du platine et les éléments molybdène, cadmium et thallium .....	060
Figure 1-17.	Exemple de spectre montrant une inclusion de monazite .....	061
Figure 1-18.	Exemple de spectres montrant deux inclusions de petite taille d'ankérite. ....	062
Figure 1-19.	Signal fortement perturbé due à la présence d'une inclusion d'ankérite de grande taille .....	062
Figure 1-20.	Photo au microscope en lumière réfléchie d'un cristal de pyrite montrant une inclusion en or. A) Avant le tir au laser. B) Après le tir au laser, montrant le taille du faisceau d'environ 100 $\mu\text{m}$ .....	063
Figure 1-21.	Exemple de spectres correspondant à une inclusion visible d'or dans la pyrite .....	064
Figure 1-22.	Synthèse des divers spectres obtenus pour l'or dans la pyrite dans le cas d'une inclusion visible (analyse 65-57C2), d'or invisible (analyses 64-57C1 et 66-57C2) et de teneur inférieure à la limite de détection (analyses 67-57F, 68-57F2 et 70-57F4) .....	064
Figure I.1.	Typical NIR femtosecond LA-ICP-MS output from microanalysis of (a) pyrrhotite Po-726, (b) NIST SRM 610, (c) natural pyrite and (d)	

	chalcopyrite Cpy-RM reference samples .....	078
Figure I.2.	<sup>57</sup> Fe, <sup>63</sup> Cu and <sup>197</sup> Au average relative sensitivity values for sulfides (Po-726 and Cpy-RM) and silicate glass (NIST SRM 610) reference materials. For comparison, also shown are the values of relative sensitivity obtained by Sylvester (2008) for both sulfide (USGS MASS-1) and silicate glass (NIST SRM 610) reference materials .....	082
Figure II.1.	Geotectonic provinces of South America a) Precambrian provinces (modified after Cordani et al., 2009). b) Regional geology of the northern Guiana Shield (modified after Voicu et al., 2001) .....	096
Figure II.2.	Geological Provinces of the Guayana Craton, Venezuela (modified from Sidder and Mendoza, 1995) .....	097
Figure II.3.	Geology and lithostratigraphy of the igneous rocks of the Guasipati-El Callao Greenstone Belt (Northern part) (modified from Menéndez, 1994) .....	098
Figure II.4.	Simplified map of the geology and location of the exploration area at the El Callao mining site, also showing drilling location, in Block B (provided by Hecla Venezolana C.A.) .....	102
Figure II.5.	Diagram showing selected trace elements plotted as a function of Ce. For comparison, are also shown the tholeiitic basalts from the Ramagiri-Hungund composite greenstone belt, Dharwar craton (Southern India; Manikyamba et al., 2004) and the tholeiitic basalts of the Rwamagaza area, Sukumaland Greenstone Belt (Northwestern Tanzania; Many, 2004) .....	103
Figure II.6.	Diagram of total alkalis vs. SiO <sub>2</sub> (Le Bass and Streckeisen, 1991) for the volcanic rocks of the El Callao Formation .....	104
Figure II.7.	Diagram of SiO <sub>2</sub> vs. (Zr/TiO <sub>2</sub> )*0.001 of Winchester and Floyd (1977), showing the data for th El Callao volcanic rocks .....	104
Figure II.8.	Jensen's cationic plot (after Jensen, 1976), showing the compositional range of the ECB. The Cicapra and Florinda basalt compositions (from Menendez, 1994) are also plotted, as well as the composition range for the Narracoota Formation (from Pirajno et al., 2004). Labels are: C calc-alkaline field; T tholeiite field, with R, rhyolite, D dacite, A andesite, B basalt; HMT high-Mg tholeiite; HFT high-Fe tholeiite; K komatiites field, with B komatiitic basalt; P peridotitic komatiite .....	105

Figure II.9.	Chondrite-normalized REE patterns for the ECB (normalization after McDonough and Sun, 1995) .....	106
Figure II.10.	Primitive mantle-normalized diagrams for the ECB (normalization after de Hofmann, 1988) .....	106
Figure II.11.	Sm-Nd whole-rock isochron diagram for metavolcanics from the Paramaca Series (central French Guiana), modified from Gruau et al. (1985). The ECB values are also shown .....	107
Figure II.12.	Plot of Nb/La <sub>pm</sub> vs. Nb/Th <sub>pm</sub> for the ECB ( <i>pm</i> = normalized to primitive mantle). The solid lines highlight the compositional domain of komatiites and basalts from the Schreiber–Hemlo and White River–Dayohessarah greenstone belts, in the Wawa subprovince. Modified after Polat et al. (1999) .....	110
Figure II.13.	Plot of Zr/Nb vs. Nb/Th for the ECB. ARC, arc related basalts; N-MORB, Normal mid ocean ridge basalt; OIB, oceanic island basalt. Hypothetical mantle sources: DM, shallow depleted mantle; EN, enriched component; PM, primitive mantle; REC, recycling component; UC, upper continental crust; DEP, depleted plume component; HIMU, high $\mu$ (U/Pb) source; EM1 and EM2, enriched mantle sources (modified after Condie, 2003, 2005). Proterozoic plateau oceanic basalts are from Condie (2003) .....	111
Figure II.14.	Plot of Nb/Y vs. Zr/Y for the ECB. See Fig. II.13 for symbols and other information .....	112
Figure II.15.	Variation diagrams of Ba/Nb and Ba/Zr vs. Ti/Y for the ECB. Symbols used are: average Southern Bastar Craton (SBC) granitoids (diamond), average lower crust (plus sign), N-MORB (half-square), E-MORB (square), OIB (triangle). Modified after Srivastava et al. (2004) .....	114
Figure II.16.	Plot of initial $\epsilon$ Nd vs. initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios for the ECB. The field labelled <i>Birimian basalt and granitoid field</i> represents the compositions of Birimian basaltic and felsic lithologies from the WAC (modified after Pawlig et al., 2006) .....	115
Figure 3-1.	Photographie de la mine montrant le réseau interconnecté de veines englobent de fragments de metabasalte fortement pyritisés .....	120
Figure 3-2.	Photographie de la mine montrant la caisse filonienne qui delimitée le système de veines Colombia .....	121

Figure 3-3.	A. Photographies d'échantillons de fragments de metabasalte fortement pyritisés. B. Localisation des cristaux de pyrite dans les fragments de basalte; notez leur absence dans les veinules. C. Enrichissement en cristaux de pyrite aux épontes de la veinule .....	122
Figure 3-4.	Spectre Raman typique des inclusions fluides primaires, montrant les deux pics caractéristiques du CO <sub>2</sub> à 1282 et 1387 cm <sup>-1</sup> . En encart, la microphotographie de l'inclusion primaire analysée. IF Pr = inclusion fluide primaire; qtz = quartz .....	125
Figure 3-5.	Spectre Raman typique des inclusions fluides pseudosecondaires, montrant les deux pics caractéristiques du CO <sub>2</sub> à 1282 et 1387 cm <sup>-1</sup> . A titre de comparaison nous montrons le spectre correspondant à une analyse effectuée sur le quartz. En encart, la microphotographie de l'inclusion pseudosecondaire analysée. IF Ps = inclusion fluide pseudosecondaire; qtz = quartz .....	126
Figure 3-6.	Spectre Raman typique des inclusions fluides des joints de grain, montrant les deux pics caractéristiques du CO <sub>2</sub> à 1282 et 1387 cm <sup>-1</sup> . Insérée il apparait la microphotographie de l'inclusion de joint de grain analysée. IF Jg = inclusion fluide de joint de grain; qtz = quartz .....	126
Figure 3-7.	Spectre Raman typique des inclusions fluides des joints de grain, montrant les deux pics caractéristiques du CO <sub>2</sub> à 1282 et 1387 cm <sup>-1</sup> . En encart, la microphotographie de l'inclusion de joint de grain analysée. IF Jg = inclusion fluide de joint de grain; qtz = quartz .....	127
Fig. III.1.	<b>a</b> Simplified geological setting of the geotectonic provinces of South America (modified after Cordani et al., 2009). <b>b</b> Regional geology of the Guayana Craton (Venezuela) and location of the El Callao Mining District (modified after Velásquez et al., 2011). Dashed inset outlines the position of Fig. III.2 .....	133
Fig. III.2.	Geology and lithostratigraphy of the El Callao Mining District (modified after Velásquez et al., 2011) .....	134
Fig. III.3.	Simplified cross sections of the Colombia mine. <b>a</b> SW-NE section showing the intersection of the Colombia, América and Hansa vein corridors with the N-S trending Santa María and Sur faults. <b>b</b> NW-SE section showing the Laguna Dyke cross-cutting the vein corridors .....	137
Fig. III.4.	<b>a</b> Schematic illustration of the Colombia vein corridor depicting the vein	

	mesh and its intersection with the Santa María fault. <b>b</b> Photograph showing the interconnected vein network, enclosing several pyrite-rich metabasaltic fragments. <b>c</b> Photograph of a hand sample of a metabasaltic fragment hosting pyrite crystals adjacent to quartz-ankerite-albite vein ... ..138
Fig. III.5.	SEM backscattered electron images showing visible gold in pyrite. <b>a</b> Inclusions of gold associated to ankerite and chalcopyrite. <b>b</b> Gold as inclusion associated to chalcopyrite and tellurobismuthite (upper right) and gold in fracture related to sphalerite, ankerite and chlorite. <b>c</b> Gold in fractures associated to chalcopyrite, sphalerite and ankerite. Au = gold, Ccp = chalcopyrite, Ank = ankerite, Te-Bi = tellurobismuthite, Sp = sphalerite, Chl = chlorite .....139
Fig. III.6.	Microphotographs under cross polarized light showing the different microstructures observed in the metabasaltic fragments. <b>a</b> Ankerite, quartz and albite (Ank <sub>A</sub> , Qtz <sub>A</sub> , Ab <sub>A</sub> ) crystals found in the alteration assemblage of the metabasaltic fragments. <b>b</b> Early chlorite and muscovite (Chl <sub>M</sub> and Ms <sub>M</sub> ) found interstitially to quartz ankerite and albite that forms the alteration assemblage. <b>c</b> Pressure shadows around a pyrite crystal, filled by two generation of ankerite (Ank <sub>P1</sub> and Ank <sub>P2</sub> ) and latest muscovite and chlorite (Ms <sub>L</sub> and Chl <sub>L</sub> ). <b>d</b> Zoom on a pressure shadow area at the vicinity of a pyrite crystal, showing two generations of quartz and ankerite crystals. Note the difference in texture and internal deformation patterns between the Qtz <sub>P1</sub> and Qtz <sub>P2</sub> , where the latter are devoid of FI and internal deformation features. <b>e</b> Example of euhedral ankerite (Ank <sub>EU</sub> ) from late stage veinlets and Ms <sub>L</sub> rich shear bands crosscutting a metabasaltic fragment. <b>f</b> Crystal of fluid inclusion-rich quartz (Qtz <sub>A</sub> ) with lobate and wavy grain boundaries (indicating recrystallisation by grain boundary migration, GBM). Note also secondary muscovite crystals of Ms <sub>L</sub> at the boundary between the metabasaltic fragments and the quartz-ankerite vein .....143
Fig. III.7.	[ <b>a-d</b> ] Microphotographs under cross-polarised light of several quartz and ankerite veins, showing the different microstructures observed in the vein network (see text for explanations). Qtz <sub>A</sub> = quartz formed at the earliest stages of hydrothermal alteration, Qtz <sub>SGR</sub> = quartz formed by subgrain rotation recrystallization, Qtz <sub>EU</sub> = euhedral quartz, Ank <sub>EU</sub> = euhedral ankerite, Ms <sub>L</sub> = later muscovite .....144

- Fig. III.8. Schematic representation showing the microstructural characteristics of neighboring metabasaltic fragments and interconnected vein network. Dashed inset outlines the position of microphotographs shown in the figure III.6 (for the metabasaltic fragments) and 7 (for the vein network). See Figs. III.6 and III.7 for nomenclature and abbreviations... .....146
- Fig. III.9. Microphotographs of thick sections under transmitted light of several quartz and ankerite crystals, showing FI distribution, types (i.e., CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-salts and H<sub>2</sub>O-salts) and generations, i.e., primary (Pr-FI), pseudosecondary (Ps-FI), including the inclusions trapped along the grain boundaries (Gb-FI) and within transgranular secondary microcracks (Sc-FI). **a** Decrepitated Pr-FI surrounded by a cluster of Ps-FI. **b** Decrepitated Pr-FI localized in the core of a quartz grain and inclusions trapped along the grain boundaries. **c** Trail of Ps-FI, linked to decrepitated Pr-FI. **d** Crystals of ankerite (Ank<sub>A</sub>) with high density of Pr- and Ps-FI and another ankerite crystal formed by grain boundary migration recrystallization (Ank<sub>GBM</sub>) poorest in FI, showing a trail of Ps-FI. **e** Ps-FI trail showing variable vapor-liquid filling ratios. **f** Ankerite crystal (Ank<sub>A</sub>) rich in FI. **g** Trails of Sc-FI. **h** Zoom of microphotograph on **d** outlining the two types of FI (H<sub>2</sub>O-salt and CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-salt inclusions) found within a single secondary trail. Curvilinear arrows schematize potential fluid migration pathways accompanying decrepitation of Pr-FI . .....148
- Fig. III.10. Schematic representation of the distribution of the two FI types in function of host mineral microstructures, depicting the relative chronologies of fluid trapping with respect to microstructures. **a** Pr-FI trapped within quartz grains (Qtz<sub>A</sub>) during the earliest stages of the vein network formation. **b** and **c** show coeval dynamic recrystallization microstructures (grain boundary migration recrystallization (GBM) and subgrain rotation recrystallization (SGR) **b** Decrepitated Pr-FI within Qtz<sub>A</sub> grains, surrounded by clusters of Ps-FI (neonates) or associated to microcracks parallel to crystallographic axes, which are localized within both, the host Qtz<sub>A</sub> and Q<sub>GBM</sub> grains. **c** IF trapped at grain boundaries or within Qtz<sub>SGR</sub>. **d** Trails of Sc-FI crosscutting all other microstructures, associated to semi-brittle shear faults, which are marked by the occurrence of latter muscovite (Ms<sub>L</sub>) . .....149

Fig. III.11.	<p><b>a</b> Total homogenization temperature [<math>T_h(\text{total})</math>] versus salinity plot. <b>b</b> Ternary diagram of the <math>\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}</math> ratios of the bulk FI composition for the different types of FI and their corresponding FI generations ..... 152</p>	152
Fig. III.12.	<p><b>a</b> Photomicrograph in cross-polarized light of two pyrite crystals with the surrounding pressure shadow areas filled by primary ankerite (<math>\text{Ank}_{\text{P1}}</math> and <math>\text{Ank}_{\text{P2}}</math>) and latter muscovite and chlorite (<math>\text{Ms}_\text{L}</math> and <math>\text{Chl}_\text{L}</math>). <b>b</b> SEM image illustrating asymmetric sequential overgrowths of pyrite rims. <b>c</b> Sketch of pyrite crystals outlining the As-rich bands (bright coloured) and potential rotation of pyrite crystals between each sequence of overgrowing linked to shearing . ..... 154</p>	154
Fig. III.13.	<p>Density versus total homogenization temperature [<math>T_h(\text{total})</math>] plot for the different types of FI and their corresponding FI generations ..... 157</p>	157
Fig. III.14.	<p>P-T trapping conditions of FI. <b>a</b> Calculated isochores for studied FI. <b>b</b> Inferred P-T pathway. The black arrow indicates the suggested P-T pathway of the vein mesh. The dashed curved black line indicates the range of pressure fluctuations (red dashed arrows) within the BDT from a lithostatic pressure regime to a hydrostatic pressure regime due to fluid overpressures ..... 158</p>	158
Fig. III.15.	<p>Formation of interconnected vein network. <b>a</b> Photograph showing the quartz, ankerite and albite veins interlaminated with slivers of detached pyrite-rich metabasaltic fragments, subparallel to the country rocks. <b>c</b> A satellite vein of the interconnected network associated to extensional tension gashes, illustrating potentially the first stages of the vein network formation. <b>b</b> and <b>d</b> Sketches of vein network shown in <b>a</b> and <b>c</b>. <b>e</b> Block diagram illustrating the structural setting of the shear zone and associated vein and tension gash network including metabasaltic fragments, containing the pyrite crystals and associated gold. The red line on the top indicates the orientation of shear (c plane) ..... 161</p>	161
Fig. III.16.	<p>Schematic model for the formation of the Colombia vein mesh, including the history of pyrite crystallization and fluid trapping. <b>a (top)</b> Quartz + ankerite + albite lenses crystallized in the tension gashes, interlaminated with slivers of metabasaltic fragments, subparallel to the foliation. Note the earlier pyrite crystals formation in the metabasaltic host rock close to the lenses. This first stage is associated to a ductile deformation regime at lithostatic pressures trapping primary mixed <math>\text{CO}_2\text{-}</math> ..... 164</p>	164

H<sub>2</sub>O-salt fluids at depths below 6 km, temperatures higher than 270° and pressures higher than 1.6 kbar. **(middle)** Pyrite core and earliest As-rich pyrite overgrowth, as well as primary ankerite (Ank<sub>p1</sub>), growing towards the empty space of pressure shadows (indicated by the black arrows) formed during ductile shear of the host rock after earliest microseisms and fluid inflow into the fault zone. **(bottom)** Pr-FI trapped within quartz grains (Qtz<sub>A</sub>), during the earliest stages of the vein network formation. **b (top)** Vein network formed from the connection of several lenses. At this stage the metabasaltic fragments are rotated and become isolated. Pyrite crystallized within the metabasaltic fragments. The circular arrows signify that this process repeats itself a number of times, associated to each micro-seism, to reach the final configuration of the vein corridor that is shown in figure c. This passage is marked by the unmixing of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-salt inclusions related to important pressure fluctuations from supralithostatic (1.6 kbar) to near hydrostatic pressure regimes (1.0 kbar) towards the bottom of the BDT, in this case at around 6 km, 250°C, 1.6-1.0 kbar; see text for detailed explanations). **(middle)** The second pyrite overgrowth growing at an angle to the first overgrowth (indicated by the red circular arrows) accompanied by the primary ankerite crystallization (Ank<sub>p2</sub>), filling the empty space (indicated by the black arrows). **(bottom)** Decrepitated Pr-FI with a cluster of surrounding Ps-FI (neonates) and trail of Ps-FI, trapped during a subsequent micro-seism, associated to some quartz crystals formed by grain boundary migration recrystallization. **c (top)** Final framework of the fluid driven fault-fracture meshes and associated network of interconnected quartz, albite and ankerite veins, enclosing a large number of altered, pyrite-rich metabasaltic fragments. This passage is marked by continuous unmixing of CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-salt inclusions related to important pressure fluctuations from supralithostatic (1.0 kbar) to near hydrostatic pressure regimes (0.6 kbar) towards the top of the BDT, in this case at around 4 km, 175°C, 1-0.4kbar; see text for detailed explanations). **(middle)** Final step of pyrite crystal growth after several cycles of rim growth (indicated by the red circular arrows), with the last pressure shadow opening filled by latter muscovite (Ms<sub>i</sub>). **(bottom)** The same configuration than j, in this case associated to subgrains formed by

dynamic recrystallization. **d (top)** Later semi-brittle high angle Santa María fault, associated to brittle deformation at hydrostatic pressure regime below 0.4 kbar at depth around 4km and temperatures lower than 175°C, crosscutting the whole vein corridor. At this stage, inflow of surface derived aqueous low salinity fluids was possible. **(middle)** Subsequent fracturing of pyrite crystals, containing visible gold grains precipitating as micro-inclusions or filling fractures, accompanied by chalcopyrite, ankerite, sphalerite and secondary muscovite. **(bottom)** Trails of Sc-FI crosscutting all early-formed microstructures, associated to later semi-brittle shear faults, which are marked by the muscovite of the second generation ( $Ms_2$ ). Qtz = Quartz, Ank = ankerite, Ab = albite, Ccp = chalcopyrite, Ms = muscovite, Sp = sphalerite .....

- Fig. 4-1. A. Mosaïque regroupant plusieurs images MEB, montrant des cristaux fracturés de pyrite (en gris clair) dans la matrice des fragments de metabasaltes, et les grains d'or (en blanc intense) en remplissage de fractures ou en inclusion dans la pyrite. B. Mosaïque regroupant plusieurs images MEB, montrant des cristaux fracturés de pyrite (en gris clair) dans la matrice des fragments de metabasaltes, et les grains d'or (en blanc intense) en remplissage de fractures ou en inclusion dans la pyrite. C. Mosaïque regroupant plusieurs images MEB, montrant des cristaux fracturés de pyrite (en gris clair) dans la matrice des fragments de metabasaltes, et les grains d'or (en blanc intense) en remplissage de fractures ou en inclusion dans la pyrite .....173
- Fig. 4-2. Montage photo de plusieurs images en mode électrons rétrodiffusés de plusieurs exemples de cristaux de pyrite du type à surcroissance complexe .....176
- Fig. 4-3. Images en mode électrons rétrodiffusés (MEB) de cristaux de pyrite à surcroissance complexe (A et E) et cartes d'isoconcentrations construites pour As (B et F), Co (C et G) et Ni (D et H) à partir des données obtenues à la microsonde électronique .....178
- Fig. 4-4. A) Image MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant deux cristaux de pyrite du type à surcroissance complexe, avec leur zonation, i.e., cœur riche en inclusions minérales et bordure composée par une séquence composée d'une «micro-zone» riche en As suivie d'une zone

pauvre en As. B) Image LA-ICP-MS montrant la distribution spatiale des éléments traces ( $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{55}\text{Mg}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{182}\text{W}$ ) dans ces cristaux ; à noter la très forte relation entre les éléments As, Au et Cu, et dans une moindre proportion Ag, Sb, Pb et Bi dans les «micro-zones» .....182

Fig. 4-5. A) Image MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant deux cristaux de pyrite du type à surcroissance complexe, avec leur zonation, i.e., cœur riche en inclusions minérales et bordure composée par une séquence formée d'une «micro-zone» riche en As suivie d'une zone pauvre en As. B) Image LA-ICP-MS montrant la distribution spatiale des éléments traces ( $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{55}\text{Mg}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{182}\text{W}$ ) dans ces cristaux; à noter la forte relation entre les éléments As, Au et Cu dans les «micro-zones», et une distribution plus hétérogène pour le reste des éléments .....183

Fig. 4-6. A) Image MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant deux cristaux de pyrite du type à surcroissance complexe, avec leur zonation, i.e., cœur riche en inclusions minérales et bordure composée de deux séquences successives comprenant la «micro-zone» riche en As suivie de la zone pauvre en As. B) Image LA-ICP-MS montrant la distribution spatiale des éléments traces ( $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{55}\text{Mg}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{182}\text{W}$ ) dans ces cristaux, avec une forte relation entre les éléments As, Au et Cu dans les «micro-zones» et une distribution plus hétérogène pour le reste des éléments .....184

Fig. 4-7. A) Image MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant un cristal de pyrite du type à surcroissance complexe, montrant seulement la bordure composée de la «micro-zone» riche en As suivie de la zone pauvre en As. B) Image LA-ICP-MS montrant la distribution spatiale des éléments traces ( $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{55}\text{Mg}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{182}\text{W}$ ) dans ce cristal, avec une forte relation entre les éléments As, Au et Cu dans les «micro-zones» et une distribution plus hétérogène pour le reste des éléments .....185

Fig. 4-8.	A) Image MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant deux cristaux de pyrite du type à surcroissance complexe, avec leur zonation, i.e., cœur riche en inclusions minérales et bordure composée par deux séquences successives formées chacune d'une «micro-zone» riche en As suivie d'une zone pauvre en As. B) Image LA-ICP-MS montrant la distribution spatiale des éléments traces ( <sup>57</sup> Fe, <sup>59</sup> Co, <sup>60</sup> Ni, <sup>65</sup> Cu, <sup>66</sup> Zn, <sup>75</sup> As, <sup>77</sup> Se, <sup>107</sup> Ag, <sup>118</sup> Sn, <sup>121</sup> Sb, <sup>125</sup> Te, <sup>178</sup> Hf, <sup>197</sup> Au, <sup>205</sup> Tl, <sup>208</sup> Pb, <sup>209</sup> Bi, <sup>24</sup> Mg, <sup>27</sup> Al, <sup>43</sup> Ca, <sup>47</sup> Ti, <sup>55</sup> Mg, <sup>181</sup> Ta, <sup>182</sup> W) dans ces cristaux, avec une forte relation entre les éléments As, Au et Cu, et dans une moindre proportion Ag, Sb, Pb et Bi dans les «micro-zones» .....186	186
Fig. 4-9.	Représentation 3D montrant la configuration spatiale des trois couloirs de déformation minéralisés dans la Mine Colombia, et leur relation avec les failles Santa María et Sur, et le Dyke Laguna .....196	196
Fig. IV.1.	A. Simplified geology of the geotectonic provinces of South America (modified after Cordani et al., 2009). B. Regional geology of the Guayana Craton (Venezuela) and location of the El Callao Mining District (modified after Velásquez et al., 2011). Dashed inset outlines the position of Fig. IV.2 .....204	204
Figure IV.2.	Geology and lithostratigraphy of the El Callao Mining District (modified after Velásquez et al., 2011) .....205	205
Figure IV.3.	Simplified cross sections in the Colombia mine. A. SW-NE section showing the intersection of the Colombia, América and Hansa vein corridors with the N-S trending Santa María and Sur faults. B. NW-SE section showing the Laguna Dyke cross-cutting the vein corridors .....206	206
Figure IV.4.	Schematic illustration of the Colombia corridor depicting the vein mesh and its intersection with the Santa María fault .....207	207
Figure IV.5.	Textures of simple-zones and rhythmic-zoned pyrite types. A and D. Reflected-light photomicrographs. B and E. SEM backscatter electron images of the same pyrite crystals as in A and D. C and F. Cartoons showing the configuration of core and rim of pyrites in A and D .....211	211
Figure IV.6.	SEM backscatter electron images of pyrite showing mineral inclusions found in simple-zoned pyrite. A. Inclusions in core and rim. B and C. Inclusions of gold, sulfides and other minerals in simple-zoned pyrite core (B) and rim (C) .....212	212

Figure IV.7.	SEM backscatter electron images of rhythmic-zoned pyrite showing overgrowths marked by several sequences of As-rich - As-poor bands. A. This image shows that the overgrowth is asymmetric and develops preferentially along one direction. Note gold inclusion in an As-rich band. B. This image illustrates that the sequential overgrowths are at an angle to each other. C. Sketch of crystals in B outlining the As-rich bands. The arrows indicate direction of rotation. D. Complex texture resulting from growth along a preferential direction, paralleled by several rotational episodes. E. Grain formed by intersection of numerous overgrowing pyrite crystals. Several pyrite cores are present, and represent the initial crystals. F. Sketch of pyrite cluster in E, outlining the As-rich bands and the different pyrite cores. Ccp = chalcopyrite, Ms = muscovite, Ank = ankerite, Te-Bi = tellurobismuthite, Ab = albite, Rt = rutile .....	213
Figure IV.8.	Photographs of hand samples of basalt fragments hosting pyrite crystals, paired with SEM backscatter electron images detailing pyrite habits. A and C. Large euhedral pyrite, slightly fractured. B and D. Small subhedral to anhedral pyrite grains resulting from strong fracturing/pulverizing of previous crystals. Notice fractures intersecting mostly at 90° .....	214
Figure IV.9.	SEM backscatter electron images showing visible gold in pyrite. A. Gold in fractures accompanied by chalcopyrite, sphalerite and ankerite. B. Gold in fractures accompanied by albite. C. Gold in fracture accompanied by sphalerite, ankerite and chlorite, and gold as inclusion with chalcopyrite and tellurobismuthite.....	215
Figure IV.10.	EPMA iso-concentration maps for a simple-zoned pyrite. A. SEM backscatter electron image of the pyrite crystal, showing the inclusion-rich core and almost inclusion-free rim. B. Arsenic distribution. C. Cobalt distribution. Notice that there is no particular correlation between core and rim for these elements .....	217
Figure IV.11.	A plot of As (wt.%) versus S (wt.%) concentrations for the rhythmic-zoned pyrite, showing a strong inverse correlation between these elements .....	218
Figure IV.12.	EPMA iso-concentration maps for two rhythmic-zoned pyrites. LA-ICP-MS images are also shown, for comparison. A. SEM backscatter	

	electron images of two rhythmic-zoned crystals showing different pyrite generations. B, D, F. As, Ni, Co EPMA distribution maps, respectively. C, E, G. As, Ni, Co LA-ICP-MS images, respectively. Small gray dots on the maps represent EMPA analytical points. Full data set is listed on Table IV.A4 .....	219
Figure IV.13.	Typical profile outputs for LA-ICP-MS analysis of core (A) and rim (B) of simple-zoned pyrite. Locations of ablation spots are shown in the SEM backscatter electron images in the insets .....	221
Figure IV.14.	Typical profile outputs for LA-ICP-MS analysis of core (A), As-rich band (B) and As-poor-band (C) of rhythmic-zoned pyrite. Locations of ablation spots are shown in the insets (A and C are reflected light microphotographs taken after laser ablation; B is an SEM backscatter electron image showing compositional contrast in As) .....	222
Figure IV.15.	A. LA-ICP-MS profiles of a pyrite containing a visible gold inclusion. Spectra for all analyzed elements are shown. B. A comparison of the LA-ICP-MS Au signals for several analyses of invisible gold from different pyrite crystals, with that of the visible gold inclusion in A .....	223
Figure IV.16.	Trace-element distribution diagram showing the variation in the Ni, Cu, As, Se, Ag, Sb, Te, Au, Pb and Bi concentrations, for all pyrite generations. Concentrations are in logarithmic scale .....	227
Figure IV.17.	LA-ICP-MS imaging of trace elements in rhythmic-zoned pyrite crystals (shown in SEM backscatter electron images). A. As, Co, Ni, Cu, Au, Ag, Pb, Bi and Sb distribution in counts per second; notice the good correlation for Au, As and Cu in the As-rich parts of rims, and a large dispersion for the other elements through the whole crystal. B. Au-As-Cu relationship in the As-rich zones of the rim of another pair of crystals .....	228
Figure IV.18.	Microphotographs under transmitted plain-polarized light (PPL) of several quartz and ankerite crystals, showing fluid inclusion distribution, types (i.e., vapor-rich and liquid-rich) and generations (i.e., primary, pseudosecondary and secondary). A. Decrepitated primary inclusion surrounded by a group of pseudosecondary inclusions. B. Decrepitated primary inclusion localized in the core of a quartz grain. C. Trail of pseudosecondary inclusions, linked to decrepitated primary inclusions. D. Pseudosecondary inclusions with variables vapor-liquid ratios. E. Trail of secondary inclusions. F. A cartoon of neighboring ankerite and	

quartz grains, depicting fluid inclusion distribution, i.e., decrepitated primary inclusion in grain cores surrounded by pseudosecondary vapor-rich (CO<sub>2</sub>) and liquid-rich (H<sub>2</sub>O-NaCl) inclusions, plus pseudosecondary and secondary trails. Undulating arrows indicate fluid circulation, after decrepitation of the primary fluid inclusions. Pr = primary fluid inclusion, ps = pseudosecondary fluid inclusion, sc = secondary fluid inclusion, gb = grain boundary, ps trail = trail of pseudosecondary fluid inclusion, sc trail = trail of secondary fluid inclusion .....231

Figure IV.19. A. Reflected light (RL) microphotograph, showing a replacement relationship between the core of a simple-zoned pyrite and an ankerite crystal with rutile inclusions. B. Microphotograph under plain-polarized transmitted light (PPL) of an ankerite crystal with rutile inclusions in an altered basalt fragment. C. Microphotograph under cross-polarized transmitted light (XPL) of a crystal of titanomagnetite with ilmenite exsolutions observed in unaltered metamorphosed basalt in the country rock .....233

Figure IV.20. A cartoon illustrating a model for pyrite formation at El Callao. A. Mineral paragenesis of an altered basalt fragment. B. A pyrite core forms by replacement of ankerite; rutile and other minerals in ankerite are included within pyrite. C. Growing of an As-rich band/As-poor zone sequence into the open space created around the pyrite core (indicated by the black arrows and red lines), forming the first pyrite rim. Light arrows indicate mineral growth within the empty space. The circular arrow signifies that this process repeats itself a number of times. D. Final step of formation of a rhythmic-zoned pyrite after several cycles of rim growth, with the last pressure shadow opening stressed by a red line. E. Subsequent fracturing of the pyrite crystal, with visible gold grains precipitating as micro-inclusions and filling fractures, accompanied by chalcopyrite, ankerite, tellurobismuthite, sphalerite, albite, muscovite. Ccp = chalcopyrite, Ms = muscovite, Ank = ankerite, Te-Bi = tellurobismuthite, Ab = albite, Rt = rutile, Sp = sphalerite, Qtz = quartz . .....237

Figure IV.21. Plot of Au vs. As for all pyrite types in the Colombia Mine. Concentrations are obtained by LA-ICP-MS and are plotted in logarithmic scale. The solubility limit for gold is from Reich et al. (2005) .....239

Figure IV.22. Microphotograph under reflected light of part of a pyrite crystal. The image shows several gold inclusions aligned along fluid inclusion trails (the gold inclusions are indicated by arrows, the fluid inclusion trails are localized by dotted lines) .....240

### Liste des Tables

Tableau 1-1.	Échantillons des basaltes utilisés pour l'étude .....	029
Tableau 1-2.	Échantillons prélevés du système des veines Colombia .....	030
Tableau 1-3.	Conditions de fonctionnement du LA-ICP-MS .....	037
Tableau 1-4.	Ordre de passage des échantillons. Les «points d'analyse» correspondent aux pyrites .....	038
Tableau 1-5.	Composition des divers matériaux de références .....	043
Tableau 1-6.	Modèle de calcul de la concentration en éléments traces (e.g., Cu, As et Au) pour un point d'analyse de pyrite (point d'analyse 64-57C1), prenant comme calibrateur externe le matériau de référence NIST-610....	049
Tableau 1-7.	Modèle de calcul des paramètres liés au nombre de coups obtenu pour un matériau de référence (exemple du point d'analyse 01-S610 sur le NIST-610) .....	051
Tableau 1-8.	Valeurs du paramètre « $\text{Int}(\text{yield}_{ni}/\text{yield}_{ns})_{std}$ » calculées pour le NIST-610 .....	053
Tableau 1-9.	Valeurs du paramètre « $\text{Int}(\text{yield}_{ni}/\text{yield}_{ns})_{std}$ » calculées pour le matériau de référence Po .....	054
Tableau 1-10.	Valeurs du paramètre « $\text{Int}(\text{yield}_{ni}/\text{yield}_{ns})_{std}$ » calculées pour le matériau de référence Cpy .....	055
Tableau 1-11.	Valeurs des limites de détection pour les divers matériaux de références utilisés .....	056
Tableau 1-12.	Concentration en or calculée dans le matériau de référence Po, estimée à partir de NIST-610. L'erreur moyenne par rapport à la valeur de référence signalée pour Po ( $\text{Au} = 46.1 \pm 2.2$ ) est également montrée .....	057
Tableau 1-13.	Concentration en or calculée dans le matériau de référence NIST-610, estimée à partir de Po. L'erreur moyenne par rapport à la valeur de référence signalée pour NIST-610 ( $\text{Au} = 22.5 \mu\text{g g}^{-1}$ ) est également montrée .....	058
Tableau 1-14.	Concentration en cuivre calculée pour le matériau de référence Cpy, estimée à partir du NIST-610. L'erreur moyenne par rapport à la valeur	

	de référence signalée pour Cpy (Cu = 34.93 wt%) est également montrée .....	058
Tableau 1-15.	Concentration en cuivre calculée pour le matériau de référence NIST-610, estimée à partir de Cpy. L'erreur moyenne par rapport à la valeur de référence signalée pour NIST-610 (Cu = 430.3 $\mu\text{g g}^{-1}$ ) est également montrée .....	059
Tableau 1-16.	Composition en éléments traces des pyrites de la Mine Colombia .....	065
Tableau 1-17.	Concentrations en or ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtenues dans nos pyrites naturelles, calculée par rapport à NIST-610 et à Po ; la «différence relative» a été calculée comme suit: $[\text{Abs}(a-b)/((a+b)/2)] \times 100$ .....	066
Tableau 1-18.	Concentrations en cuivre ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtenues dans nos pyrites naturelles, calculées par rapport à NIST-610 et à Cpy .....	067
Table I.1.	Femtosecond laser ablation ICP-QMS operating conditions .....	075
Table I.2.	Reference material composition and homogeneity .....	076
Table I.3.	Gold concentrations (in $\mu\text{g g}^{-1}$ ) calculated for a given reference material taken as a sample and using another reference material as an external calibrator. Background-corrected mean count rates (cps per $\mu\text{g g}^{-1}$ ) and element sensitivities (cps per $\mu\text{g g}^{-1}$ ) are specified for $^{57}\text{Fe}$ and $^{197}\text{Au}$ on both reference materials .....	079
Table I.4.	Copper concentrations (in $\mu\text{g g}^{-1}$ ) calculated for a given reference material taken as a sample and using another reference material as the external calibrator. Background-corrected mean count rates (cps per $\mu\text{g g}^{-1}$ ) and element sensitivities (cps per $\mu\text{g g}^{-1}$ ) are specified for $^{57}\text{Fe}$ and $^{63}\text{Cu}$ for both reference materials .....	080
Table I.5.	$^{57}\text{Fe}$ , $^{63}\text{Cu}$ and $^{197}\text{Au}$ average relative sensitivity values (in cps/ $\mu\text{g g}^{-1}$ ) for sulfide (Po-726 and Cpy-RM) and silicate glass (NIST SRM 610) reference materials. Sensitivity data obtained by Sylvester (2008) for both sulphide (USGS MASS-1) and silicate glass (NIST SRM 610) reference materials are reported for comparison. The calculated relative percentage difference between the average values of sensitivities for $^{57}\text{Fe}$ , $^{63}\text{Cu}$ and $^{197}\text{Au}$ for different RM pairs (sulfide–silicate matrices) is also shown .....	081
Table I.6.	Gold and copper concentrations (in $\mu\text{g g}^{-1}$ ) calculated in natural pyrite using different RMs with silicate and sulfide matrices as external	

	calibrators .....	084
Table II.1	Representative major (wt. %) and trace (ppm) element compositions for the El Callao volcanic rocks .....	100
Table II.2.	Rb-Sr and Sm-Nd concentrations and isotopic ratios for selected basalts of the El Callao Formation .....	101
Table III.1.	Microthermometric data, calculated chemical bulk compositions and salinity for studied fluid inclusions .....	150
Table III.2.	Sulfur isotopic data ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{py-SIMS}}$ ) for all pyrite types and generations present in the Colombia Mine .....	153
Tableau 4-1.	Détail du bilan de masse permettant l'estimation de l'or remobilisé dans les trois couloirs, i.e., Colombia, América et Hansa, de la Mine Colombia (et du district aurifère d'El Callao) .....	197
Table IV.1.	LA-ICP-MS analyses of selected pyrite crystals from the Colombia Mine .....	224
Table IV.2.	Correlation coefficients among all elements of interest analyzed in pyrite. The top half of the table corresponds to core data ( $\text{Py}_{\text{SZ-core}}$ and $\text{Py}_{\text{RZ-core}}$ ) and the bottom half to rim data ( $\text{Py}_{\text{SZ-rim}}$ and the As-poor zones of $\text{Py}_{\text{RZ-rim}}$ ) .....	226
Table IV.3.	EPMA Au and Ag concentrations (in wt.%) and calculated gold fineness for visible gold grains, occurring as inclusions and within fractures, in pyrite .....	229
Table IV.A1.	EPMA sulfur and iron concentrations (in wt.%) for simple-zoned pyrite .....	244
Table IV.A2.	EPMA arsenic, cobalt and nickel concentrations (in ppm) for simple-zoned pyrite .....	245
Table IV.A3.	EPMA sulfur, iron and arsenic concentrations (in wt.%) for rhythmic-zoned pyrite .....	247
Table IV.A4.	EPMA arsenic, cobalt and nickel concentrations (in wt.%) for rhythmic-zoned pyrite .....	251