



HAL
open science

Traçage des minéralisations à molybdène à l'échelle mondiale : variation du δ Mo en complément des outils isotopiques Pb, S, Re-Os

Noémie Breillat

► **To cite this version:**

Noémie Breillat. Traçage des minéralisations à molybdène à l'échelle mondiale : variation du δ Mo en complément des outils isotopiques Pb, S, Re-Os. Sciences de la Terre. Université d'Orléans, 2015. Français. NNT : 2015ORLE2079 . tel-01493998

HAL Id: tel-01493998

<https://theses.hal.science/tel-01493998v1>

Submitted on 22 Mar 2017

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.

**ÉCOLE DOCTORALE ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE
ET DE L'UNIVERS**

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, BRGM

THÈSE présentée par :
Noémie BREILLAT

soutenue le : **11 décembre 2015**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Sciences de la Terre

**Traçage des minéralisations à molybdène à
l'échelle mondiale : variation du $\delta^{98}\text{Mo}$ en
complément des outils isotopiques Pb, S, Re-Os.**

THÈSE dirigée par :

Eric MARCOUX	Professeur, Université d'Orléans
Philippe NEGREL	Docteur, BRGM
Catherine GUERROT	Docteur, BRGM

RAPPORTEURS :

Francis ALBAREDE	Professeur, ENS de Lyon
François CHABAUX	Professeur, Université de Strasbourg

JURY :

Michel PICHAVANT	Directeur du CNRS-ISTO
Guillaume DELPECH	Docteur, Université Paris-Sud 11, Orsay

Remerciements

Une thèse ne peut s'effectuer sans un soutien financier, c'est pourquoi je tiens à remercier en premier les organismes financeurs, à savoir : le BRGM, l'institut Carnot et la Région Centre.

Je souhaite remercier sincèrement mes encadrants pour m'avoir proposé ce sujet de thèse malgré mes connaissances très limitées en métallogénie. Merci à Catherine Guerrot pour son aide et ses connaissances très précieuses sur les différentes techniques de laboratoire, Philippe Négrel pour ses conseils avisés sur la rédaction et Eric Marcoux pour son aide à propos de la métallogénie.

Je remercie les rapporteurs Francis Albarède de l'ENS de Lyon et François Chabaux de l'Université de Strasbourg d'avoir accepté de juger ce travail, ainsi que Guillaume Delpech et Michel Pichavant d'avoir complété le jury.

Je tiens à remercier toute l'équipe d'ISO qui a su m'accueillir au sein du groupe des « Isopotes » au cours de ces trois ans de thèse, s'est intéressée à mon travail et m'a soutenue. Je remercie en particulier Anne-Marie Gallas, d'avoir pris du temps pour partager son savoir sur les séparations minérales, la chimie et les analyses effectuées sur TIMS ; Anne-Marie Desaulty et Michelle Robert, de m'avoir initiée et aidée à maîtriser la spectrométrie de masse sur le Neptune ; Anne-T Montech et Michaela Blessing pour l'aide sur les analyses du soufre et Christine Flehoc pour ses cours improvisés sur l'histoire de la géochimie isotopique. Je salue chaleureusement ma colocataire de bureau, Céline Bodard, pour sa bonne humeur contagieuse.

Je remercie les membres du A4 de m'avoir aiguillée sur la manière de préparer les différents échantillons et pour leur assistance matérielle.

De manière plus générale, merci à la Direction des Laboratoires du BRGM de m'avoir accueillie dans son enceinte. Un grand merci à Aziza, qui mérite son oscar de la meilleure secrétaire pour son implication et son efficacité.

Un grand merci à tous ceux qui ont contribué à ce travail en m'aidant à acquérir ou en envoyant des échantillons de molybdénites (certaines fois non sans mal) : Thierry Augé, Laurent Bailly, Delphine Bruyère, Wolfram Kloppmann et Johann Tuduri du BRGM, Daniel P.S. de Oliveira du LNEG, (Portugal), Richard Wanty du US Geological Survey (USA), Jeffrey Chiarerzelli de l'Université St. Lawrence (USA), Michel Jébrak et Emilie Delpech de l'UQAM (Canada), Hans Isaksson de Geovista Luleå (Suède), Degao Zhai du Laboratoire des Processus Géologiques et des Ressources Minérales (Chine), Anita Berzina de l'Institut de Géologie et de Minéralogie de Novosibirsk (Russie), Vladimir Kovalenker de

l'Institut des Gisements, Petrography, Minéralogie, et Géochimie, de l'Académie Russe des Sciences de Moscow (Russie) et Jianjun Liu de l'Université des Géosciences de Beijing (Chine). Merci également à la carrière BGP de nous avoir laissé accéder aux rebus de la Carrière de la Clarté-Ploumanac'h.

Je remercie chaleureusement Samia Berrada de la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech, Université Cadi Ayyad, Marrakech (Maroc) et sa famille pour son accueil chaleureux et son aide sur le terrain à Azegour.

Je remercie également David Selby du Département des Sciences de la Terre de l'Université de Durham (Angleterre) pour les analyses Re-OS.

Une thèse c'est aussi des rencontres amicales, merci à l'ADSO. Joséphine (euh non, Cécile) et Wilfrid, Marc, Mag et Payou, merci pour toutes nos journées et soirées détentes. Une pensée va aussi à tous ceux que j'ai côtoyés au cours de mes années d'études : Gre, Tyy, Tony, Gravito, p'tite Morgane, DDP, Marine (merci pour tes corrections).

Un grand merci à mes parents, ma sœur et mon frère qui ont su me soutenir au cours de ces nombreuses années d'études, ainsi qu'au reste de ma famille.

Et enfin, le meilleur pour la fin, merci à Clément pour son aide, son soutien et pour partager et égayer mon quotidien.

Table des matières

Remerciements	3
Liste des figures	10
Liste des tableaux	14
Abréviations	15
INTRODUCTION GENERALE	17
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART - LE MOLYBDENE	21
Introduction	21
1 Le molybdène	21
1.1 Chimie	21
1.2 Isotopie du molybdène	23
1.3 Utilisation du molybdène.....	24
2 La molybdénite	24
2.1 Généralités et chimie	24
2.2 Occurrences	26
2.2.1 Porphyres	26
2.2.2 Occurrences relatives aux granites	27
2.2.3 Skarns	29
2.2.4 Oxydes de Fer	30
2.2.5 Veines épithermales polymétalliques	30
2.2.6 Fentes alpines.....	31
3 L'isotopie du molybdène	31
3.1 Notions générales sur l'isotopie	31
3.2 Report des données	32
3.3 Indicateur des conditions de réduction-oxydation.....	33
3.3.1 En milieu marin	34
3.3.2 Eaux de rivières	38
3.4 Traceur de pollution	39
3.5 Météorites	39
3.6 Biologie	39

3.7	Etudes métallogéniques	40
3.8	Granites et basaltes	44
Conclusion.....		45
Références		46
 CHAPITRE II : METHODOLOGIE - ANALYSES ISOTOPIQUES.....		53
Introduction		53
1	Isotopie du molybdène	53
1.1	Revue bibliographique de la mesure isotopique du molybdène	53
1.1.1	Préparation de l'échantillon	53
1.1.2	Chimie	54
1.1.3	Correction du biais de masse	54
1.1.3.1	Double spike (ou standard interne)	54
1.1.3.2	Standard bracketing.....	55
1.1.3.3	Standard externe	55
1.1.4	Effets de matrice	58
1.1.5	Spectrométrie de masse.....	58
1.1.5.1	TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry)	58
1.1.5.2	MC-ICP-MS (Multi-Collector Inductively-Coupled-Plasma Mass-Spectrometer).....	59
1.1.6	Standards	60
1.2	Méthode développée	61
1.2.1	Préparation des échantillons.....	61
1.2.1.1	Cas des échantillons riches en MoS ₂	61
1.2.1.2	Cas des échantillons pauvres en MoS ₂	61
1.2.2	Mise en solution	62
1.2.3	Spectrométrie de masse.....	63
1.2.4	Expression des résultats	65
1.2.5	Correction du biais de masse	66
1.2.6	Standard	67
1.2.7	Reproductibilité.....	67
1.2.8	Matériaux de références	70
1.2.9	Blancs	71
2	Isotopie du soufre	71
2.1	Préparation de l'échantillon	72
2.2	Spectrométrie de masse	72

2.3	Correction du biais de masse instrumental	73
3	Isotopie du plomb	73
3.1	Préparation de l'échantillon	73
3.1.1	Les feldspaths	73
3.1.2	Les sulfures	74
3.2	Séparation sur colonnes	74
3.3	Spectrométrie de masse	75
3.3.1	Chargement de l'échantillon	75
3.3.2	Analyse au TIMS	75
4	Datations Re-Os	76
4.1	Préparation de l'échantillon	76
4.1.1	Broyage	76
4.1.2	Séparation minérale	76
4.1.2.1	Liqueurs denses	76
4.1.2.2	Loupe binoculaire	77
4.1.3	Chimie	77
4.2	Analyse	78
	Récapitulatif des analyses isotopiques effectuées	78
	Références	79
	CHAPITRE III : NOUVELLE BASE DE DONNEES DES ISOTOPES DU MOLYBDENE DANS LES MOLYBDENITES – APPROCHE STATISTIQUE ET IMPLICATIONS CONCERNANT LES MINERALISATIONS	83
	Résumé	83
	Introduction	83
1.1	Matériel	84
1.2	Résultats et discussion	84
	A new global database of $\delta^{98}\text{Mo}$ in molybdenites: a literature review and new data	86
	Abstract	86
1.	Introduction	87
2.	The samples used for the databank	88
3.	Method	99
4.	Results and discussion	102
4.1.	$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ variations and occurrence types	108

4.2. Variability of $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ at occurrence scale	114
4.3. Variability of $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ at sample scale	117
5. Conclusions.....	117
Acknowledgments.....	119
References.....	120
Supplementary data	124
CHAPITRE IV : ETUDE DE CAS - LE SKARN D'AZEGOUR (HAUT-ATLAS, MAROC)	139
Introduction	139
Résumé	139
Multi-isotopic tracing (Mo, S, Pb, Re-Os) of the Mo-W Azegour skarn (High-Atlas, Morocco)	141
Abstract	141
1. Introduction.....	142
2. Geological context.....	144
3. Methodology	147
3.1. Molybdenum isotopic composition	147
3.2. Sulphur isotopic composition	147
3.3. Lead isotopic composition	148
3.4. Re-Os isotopic composition	148
4. Results and discussion	149
4.1. Re-Os dating of the molybdenites	149
4.2. Molybdenum isotopic composition of the molybdenites	150
4.3. Possible causes of Molybdenum isotopic composition variations	152
4.4. Source of ore-forming fluids: Sulphur isotopic composition	153
4.5. Source of ore-forming fluids: Lead isotopic composition.....	156
4.6. Origin of ore-forming elements	159
5. Conclusion.....	159
Acknowledgment	160
References.....	161
CHAPITRE V : ETUDE DE CAS – LE COMPLEXE CONCENTRIQUE DE PLOUMANAC'H	165
Introduction	165
1 Contexte géologique	165
1.1 La chaîne Varisque	165
1.2 Le Massif armoricain.....	167

1.3	Le complexe plutonique de Ploumanac'h.....	170
1.4	Le granite de la Clarté	176
2	Echantillonnage et analyses	177
3	Résultats et discussion	178
3.1	Isotopie du molybdène	178
3.2	Soufre.....	179
3.3	Plomb.....	180
3.4	Datation Re-Os.....	183
3.5	Une vision globale de la minéralisation en molybdénites sur le site de ploumanac'h	184
	Conclusion.....	185
	Références	186
	CONCLUSION GENERALE.....	191

Liste des figures

Figure I-1 : Diagramme de Pourbaix pour le molybdène montrant la prédominance des espèces selon le potentiel rédox et le pH (Anbar, 2004).....	23
Figure I-2 : Répartition des isotopes stables du molybdène (D'après Moore <i>et al.</i> , 1974).	24
Figure I-3 : Molybdénite de la Butte (Abitibi, Canada), ressemblant au graphite de par sa couleur : gris argenté avec un éclat métallique. Les feuillets sont très flexibles. La molybdénite cristallise dans le système hexagonal et a un clivage parfait {001}.	25
Figure I-4 : Molybdénite du Skarn d'Azegour en section polie observée au microscope polarisant. La molybdénite se présente sous la forme caractéristique de lamelles plus ou moins plissées avec un fort pléochroïsme allant du blanc au gris foncé.	26
Figure I-5 : a) Schéma de la mise en place d'un porphyre. b) Photo d'un échantillon de porphyre (mine de Climax) avec un stockwerk de molybdénite.	27
Figure I-6 : Granite rose et pegmatite associée de Ploumanac'h (Côte d'Armor, France).....	28
Figure I-7 : Schéma explicatif simplifié d'un skarn. Le granite intrusif induit un métasomatisme de la roche calcaire encaissante.	29
Figure I-8 : Contact entre le granite et le skarn d'Azegour (Maroc).....	30
Figure I-9 : Compositions isotopiques du molybdène des molybdénites (ce travail), des granites (Siebert <i>et al.</i> , 2003) et basaltes (Voegelin <i>et al.</i> , 2012), de l'eau de rivière (Archer & Vance, 2008 ; Pearce <i>et al.</i> , 2010 ; Neubert <i>et al.</i> , 2011 ; Voegelin <i>et al.</i> , 2012), de l'eau de mer (Barling <i>et al.</i> , 2001 ; Siebert <i>et al.</i> , 2003 ; Goldberg <i>et al.</i> , 2013) et de sédiments de différents milieux de dépôts : en milieu oxique (Barling <i>et al.</i> , 2001 ; Siebert <i>et al.</i> , 2003), en milieu suboxique (Siebert <i>et al.</i> , 2006), en milieu anoxique (Poulson <i>et al.</i> , 2006) et en milieu euxique (Barling <i>et al.</i> , 2001 ; Arnold <i>et al.</i> , 2004). Les traits rouges représentent les moyennes de certaines catégories.	34
Figure I-10 : Evolution de la concentration en Mo (trait plein) et en H ₂ S (trait pointillé) en fonction de la profondeur de la colonne d'eau (Emerson & Huested, 1991 ; Neretin <i>et al.</i> , 2001).	37
Figure I-11 : Evolution du comportement du molybdène et de sa signature isotopique, selon les différents types de sédiments marins (déposés en milieu oxique, anoxique et euxinique, Poulson <i>et al.</i> , 2006). ..	38
Figure I-12 : $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ des molybdénites de différents types d'occurrence. Données de Siebert <i>et al.</i> , 2001 ; Barling <i>et al.</i> , 2001 ; Wieser & De Laeter, 2003 ; Hannah <i>et al.</i> , 2007 ; Malinovsky <i>et al.</i> , 2005, 2007 ; Mathur <i>et al.</i> , 2010 ; Greber <i>et al.</i> , 2011 et 2014 ; Shafiei <i>et al.</i> , 2014.	41
Figure I-13 : $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ de molybdénites du gisement de Questa (USA) classé selon les stades successifs de minéralisation. Le $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ augmente au cours de la minéralisation. Les barres noires montrent la médiane des trois stades de minéralisation (Greber <i>et al.</i> , 2014).	43
Figure I-14 : Identification d'âge Re-Os « anormaux » grâce à des signatures isotopiques du molybdène : plus faibles pour un porphyre (en violet) et plus élevées pour des veines épithermales polymétalliques (en bleu), un gisement métamorphique (en vert) et un gisement de type IOGC (en orange) (d'après	

Mathur <i>et al.</i> , 2010). Les rectangles représentent les âges considérés comme raisonnables. Pour un second porphyre (en rouge) les âges mesurés sont corrects malgré la variabilité du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$	44
Figure II-1 : Schéma explicatif du MC-ICP-MS Neptune (Thermo Scientific).	60
Figure II-2 : Echantillon de granodiorite de Sunderbyn (région de Luleå, Suède) présentant quelques grains de molybdénite <1 mm (ici entouré en rouge) demandant une extraction par broyage et séparateur magnétique Frantz.	62
Figure II-3 : Mise en solution des molybdénites dans de l'eau régale ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) et quelques gouttes d'HBr placés sur une plaque chauffante.	63
Figure II-4 : Salle blanche du MC-ICP-MS Neptune du BRGM.	64
Figure II-5 : Droite de fractionnement entre le $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ et $\delta^{97}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ des échantillons et standards (n=199) analysés au cours de cette étude. La pente de la droite mesurée est de 1,48 ce qui est proche de la valeur théorique de 1,5, montrant la justesse des corrections isobariques et du biais de masse effectuées.	67
Figure II-6 : Reproductibilité du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ de a) la solution obtenue à partir de la molybdénite d'Henderson 8599, $2\sigma=0,07\text{‰}$ et n=97 et b) la solution ICP, $2\sigma=0,07\text{‰}$ et n=137. Les carrés jaunes représentent les valeurs aberrantes qui ont été exclues des calculs de reproductibilité.	69
Figure II-7 : Comparaison des $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ versus $\delta^{97}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ des 4 solutions fractionnées. Les points bleus montrent les valeurs mesurées au BRGM qui sont en accord avec les moyennes référencées par Wen <i>et al.</i> (2010).	71
Figure II-8 : Photo et schéma de l'Analyseur Élémentaire IRMS - Delta V Plus (Flash EA) de Thermo Finnigan en flux continu.	72
Figure II-9 : Four utilisé pour les analyses isotopiques du $\delta^{34}\text{S}$	73
Figure II-10 : Colonne de séparation chimique du plomb.	75
Figure II-11 : Séparation par liqueur dense diodométhane. La molybdénite étant plus dense que le diodométhane (3,3), elle se retrouve dans la partie inférieure de la colonne.	77
Figure III-1 : Worldwide distribution of analysed molybdenite samples. Red points (n=198) are data from this study and green points are data from the literature (n=193).	89
Figure III-2: Long-term reproducibility of the $\delta^{98}\text{Mo}$: a) ICP standard solution (Techlab n°B3015042): $2\sigma=0.08\text{‰}$ (n=137); and b) Henderson molybdenite 8599: $2\sigma=0.08\text{‰}$ (n=85).	100
Figure III-3 : Plot of $\delta^{97}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ versus $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ values of four fractionated solutions, and comparison with the results obtained at ENS-Lyon, CRPG Nancy and LISG-MLR (Wen <i>et al.</i> , 2010). All data are plotted on the theoretical mass-fractionation line.	102
Figure III-4: $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ variations of molybdenite for the different occurrence/deposit types: granite, pegmatite, perigranitic vein, greisen, porphyry deposit, skarn, Alpine-type fissure vein, IOCG, polymetallic epithermal vein and unknown origin (this study and the literature, see text for details). Number of samples, mean value and 2σ (standard deviation) are given for each occurrence/deposit type.	108

Figure III-5: Histogram of $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ ratios of molybdenite in the different occurrence types (same list as Fig. 4). The curve (dotted line) indicates the Gaussian distribution that best fits the observed data: mean=0.04; 2σ (standard deviation) =1.04.	110
Figure III-6: Probability-Probability (P-P) plot showing the fit with a normal law with a mean value of 0.04‰ and a 2σ of 1.04‰.	111
Figure III-7: Histogram of $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ ratios of MoS_2 in granite, pegmatite and perigranitic vein. The curve (dotted line) indicates the Gaussian distribution for each deposit type that best fits the observed data.	113
Figure III-8: Box plots of $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ ratios in molybdenites according to the occurrence types (this study and the literature, see text for details); a) skarn, b) pegmatite and c) porphyry deposit. The red vertical line represents the mean value and the black vertical line the median value; the box represents 1 st and 3 rd quartiles. The horizontal line corresponds to minimum and maximum accepted values. The symbols mark outliers.	115
Figure IV-1: Location of the Azegour skarn in North part of Moroccan High-Atlas.	143
Figure IV-2: Geological map of the Azegour region.	143
Figure IV-3: Geological map of the Azegour Skarn.	145
Figure IV-4: a) Granite and skarn contact in Azegour. b) Tizgui disseminated molybdenite in grenatite. c) Coarse molybdenite from the Azegour mine. d) Azegour molybdenite. e) Chalcopryrite from Azegour mine. f) Chalcopryrite from Azegour mine. g) Pyrrhotite from Tizgui mine. h) Pyrrhotite from Tizgui mine.	146
Figure IV-5: Histogram of Mo isotopic composition of molybdenite samples from Azegour mine (in green) and Tizgui mine (in yellow).	152
Figure IV-6: Histogram of $\delta^{34}\text{S}$ isotopic composition of molybdenite samples (in green), chalcopryrite samples (in red) and pyrrhotite samples (in purple) from Azegour mine, Azegour-Tizgui road and from Tizgui mine.	155
Figure IV-7: $\delta^{34}\text{S}$ of sulfide from the Azegour skarn compared to $\delta^{34}\text{S}$ of ore deposits and to the marine sediments (modified from Jébrack & Marcoux, 2008).	156
Figure IV-8: $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram of chalcopryrite (Cpy), pyrrhotite (Py), molybdenite (MoS_2) and K-feldspar from Azegour (points), galena from Amensif deposit (blue cross, Ilmen <i>et al.</i> , 1994) and K-feldspar from various Moroccan Hercynian granitoids (grey cross, Mrini, 1985 ; Michard-vitrac <i>et al.</i> , 1981) with the Stacey and kramers (1975) growth curve (SK) et Doe and Zartman (1979) mantle, upper crust (UC) and orogen curves. The measured ratios have been corrected for the addition of radiogenic Pb, assuming an age of 271 Ma.	158
Figure V-1 : Chaîne Varisque s'étendant du Texas à l'Europe de l'Est (Matte, 2001).	167
Figure V-2 : Carte géologique du massif Armoricaïn (d'après la carte géologique au 1:1 000 000), localisation du complexe de Ploumanac'h et du massif de Plouaret.	169

Figure V-3 : Structure du Massif armoricain avec les cisaillements séparant les différents domaines du Massif armoricain : le Domaine Nord-Armoricain, le domaine Centre-Armoricain, le domaine Sud-Armoricain et le Domaine du Léon (Ballèvre <i>et al.</i> , 2009).....	170
Figure V-4 : Alignement WSW-ENE des « granites rouges du carbonifère ».....	171
Figure V-5 : Carte géologique du complexe plutonique de Ploumanac’h (d’après Barrière, 1977a), les points verts montrent les sites de prélèvements.	172
Figure V-6 : Interprétation simplifiée de l’architecture du complexe de Ploumanac’h (d’après Barrière, 1976).	173
Figure V-7 : a) Granite intermédiaire du complexe de Ploumanac’h (γ_{2a}). b) Granite de l’île-Grande (γ_{3b}). ...	174
Figure V-8 : Compositions isotopiques de l’oxygène en fonction des rapports isotopiques initiaux du strontium des granites du complexe de Ploumanac’h. La ligne pointillée représente la droite de mélange entre un magma basaltique (Sr = 430 ppm) et granitique (Sr = 190 ppm) (Albarède <i>et al.</i> , 1980).	175
Figure V-9 : a) Carrière BGP de la Clarté-Ploumanac’h dont les rebus nous ont été rendus accessibles pour la recherche d’échantillons. b) Limite granite-pegmatite sur un bloc provenant de cette même carrière. c) Section polie de la pegmatite de Ploumanac’h où l’on aperçoit des lamelles de molybdénites allant jusqu’à 1,3 cm de longueur. d) Poche de granite orbiculaire d’un bloc provenant de la carrière BGP. .	177
Figure V-10 : Boîtes à moustaches illustrant la répartition du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ de Ploumanac’h, d’Alpajahorn (Greber <i>et al.</i> , 2011) et de l’ensemble des pegmatites (n=80) analysées au cours de cette étude et des données recueillies dans la littérature (Malinovsky <i>et al.</i> , 2007 ; Greber <i>et al.</i> , 2011). La boîte contient toutes les valeurs comprises entre le premier et troisième quartile, le trait vertical noir représente la médiane et le trait vertical rouge, la moyenne.	179
Figure V-11 : Répartition des compositions isotopiques du $\delta^{34}\text{S}$ des molybdénites de Ploumanac’h.	180
Figure V-12 : Compositions isotopiques du Pb des feldspaths de la pegmatite et du granite de Ploumanac’h (γ_1), des dunes de Landrellec (γ_2) et du granite de l’île Grande (γ_{3b}) par rapport aux courbes de Stacey & Kramers (1975) (SK) et Doe & Zartman (1979) (croûte supérieure, orogène et manteau). Sont reportés les rapports isotopiques du Plomb des filons Pb-Zn et des feldspaths potassiques du massif de Plouaret (KF, Marcoux, 1987), ainsi que des données sur les feldspaths potassiques (KF) du granite de Ploumanac’h obtenues par Michard-Vitrac <i>et al.</i> , 1981.	182
Figure V-13 : Comparaison des différentes datations effectuées sur le complexe de Ploumanac’h : datations Re-Os sur MoS_2 effectuées au cours de cette étude, U/Pb sur zircon (Ballouard <i>et al.</i> , 2015) et Rb/Sr (Vidal, 1976). La zone rose correspond aux faciès γ_{1a} , γ_{1b} , γ_2 , et la zone violette correspond au dernier pulse magmatique (γ_3).	184

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Principaux minéraux contenant du molybdène et leur état d'oxydation.....	22
Tableau I-2 : Correction à apporter aux données de la littérature pour obtenir des données comparables normalisées au NIST3134.	33
Tableau II-1 : Tableau des abondances (en %) des isotopes du Sr, Mo, Zr, Ru et Pd et interférence isobariques entre le Mo, le Zr et le Ru.	57
Tableau II-2 : Correction à apporter aux données pour obtenir des données comparables, normalisées au NIST3134.....	61
Tableau II-3 : Récapitulatif des réglages utilisés pour les analyses isotopiques du Mo sur MC-ICP-MS Neptune au BRGM.....	64
Tableau II-4 : Configuration de cage permettant l'analyse isotopique du Mo avec une correction du biais de masse par ajout de Zr et correction des interférences isobariques.	65
Tableau II-5 : Comparaison des $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ obtenus sur les 4 solutions fractionnées.	70
Table III-1 : Description of the occurrences analysed in this study, including seven samples from six localities without enough information concerning the occurrence type or even the precise location, referred to hereafter as 'undefined'. References to sub samples are indicated by an additional subscript a to d, meaning up to 4 subsamples, i.e. same rock sample referred MoXXX and up to 4 samples of molybdenite grain in the samples MoXXX.	90
Table III-2: Mo-isotope data of molybdenites analysed for this study. Data are relative to NIST3134 ($\delta^{98}\text{Mo}=0$). Long-term external reproducibility of 0.08‰ (2 σ) on $\delta^{98}\text{Mo}$	103
Tableau IV-1: Re-Os analyses in molybdenites and calculated ages of molybdenites from Tizgui and Azegour mines. *uncertainty includes that associated with the decay constant.....	150
Table IV-2: Mo-isotope data of molybdenites analyzed for this study. Data are relative to NIST3134 ($\delta^{98}\text{Mo}=0$). Long-term external reproducibility of 0.08‰ (2 σ) on $\delta^{98}\text{Mo}$	151
Tableau IV-3: S-isotope data of molybdenites, chalcopyrites and pyrrhotites analyzed for this study.....	154
Tableau IV-4: Lead isotopic composition of chalcopyrite, molybdenite and pyrrhotite samples from Tizgui and Azegour and K-feldspar from the Azegour granite.	157
Tableau V-1 : Compositions isotopiques en Mo des molybdénites de la Clarté- Ploumanac'h, « n » indique le nombre de réplicats d'analyses effectués sur l'échantillon.	178
Tableau V-2 : Compositions isotopiques du $\delta^{34}\text{S}$ des molybdénites de la pegmatite de Ploumanac'h.	180
Tableau V-3 : Compositions isotopiques des molybdénites (MoS_2) et des feldspaths (Fd) composant l'auréole concentrique de Ploumanac'h.....	181
Tableau V-4 : Résultats des datations Re-Os sur les molybdénites de la pegmatite de Ploumanac'h.....	183

Abréviations

BRGM : Bureau de Recherche Géologique et Minière

CDT : Canyon Diablo Troilite

EA : Elementary Analyser

Eh : Potentiel d'oxydo-réduction

ICP-MS : Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

IOCG : Iron Oxide Copper Gold

ISTO : Institut des Sciences de la Terre d'Orléans

MC-ICP-MS : Multi Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

Mo : Molybdène

MoS₂ : Molybdénite

Nd : Néodyme

NIST : National Institute of Standards and Technology

Os : Osmium

Pb : Plomb

ppm : Partie par million

ppb : Partie par milliard

Re : Rhénium

S : Soufre

Sr : Strontium

TIMS : Thermal Ionisation Mass Spectrometer

uma : Unité de masse atomique

$\delta^{98}\text{Mo}$: Composition isotopique du molybdène

$\delta^{34}\text{S}$: Composition isotopique du soufre

Introduction générale

La demande croissante en métaux (de bases ou de métaux rares), associée à une pénurie pour certains d'entre eux, entraîne une forte relance des activités liées aux ressources minérales. Elle rend d'autant plus importante la compréhension des processus d'enrichissement en métaux et la proposition de modèles métallogéniques. Dans le contexte particulier des nouveaux axes politiques sur les ressources minérales, les méthodologies d'analyse sont encore largement imparfaites, voire exploratoires, pour certains outils. Par ailleurs, l'amélioration des instruments encourage l'analyse d'échantillons de plus en plus variés à une échelle de plus en plus fine.

La géochimie isotopique s'est révélée d'un apport important quant à l'identification et la caractérisation de gisements métalliques, par l'utilisation d'outils isotopiques traditionnels utilisés classiquement (isotopes du plomb, isotopes du soufre). La dernière décennie a vu une très importante évolution des technologies analytiques, notamment avec l'apparition des ICP-MS à multi-collection, donnant accès à la mise au point de nouvelles méthodes d'analyses isotopiques, tels les isotopes du cuivre, du zinc, du molybdène, de l'osmium, etc... La combinaison de ces éléments n'a pour l'instant été que très peu utilisée alors qu'elle pourrait améliorer notre connaissance des gisements métalliques à travers le traçage des sources, la compréhension de la mobilité des métaux ou les processus de concentration des métaux.

Dans ce cadre, l'objectif principal de la thèse est d'étudier et de comprendre les variations isotopiques du molybdène des molybdénites, afin d'établir un lien entre signature isotopique du molybdène et contexte géologique. Dans un premier temps, cette étude a nécessité un développement de la méthodologie analytique de l'isotope du molybdène, sur MC-ICP-MS, au sein des laboratoires du BRGM, qui n'effectuaient pas cette analyse jusqu'alors. Le développement de cette méthode a permis l'acquisition de nouvelles données, qui ont pu être associées à celles issues de la littérature, afin d'étudier les relations existantes entre type d'occurrence et composition isotopique du molybdène.

Dans un deuxième temps, une approche multi-isotopique a été proposée, pour mieux contraindre les processus de mises en place de deux occurrences de molybdène. Pour ce faire, des systèmes plus classiques (soufre et plomb), ont été utilisés en regard des analyses isotopiques du molybdène et de datations rhénium-osmium.

Ce manuscrit s'articule sur cinq chapitres.

Le premier chapitre correspond à une synthèse de l'état de l'art sur les différentes utilisations du molybdène, et surtout de l'isotopie du molybdène dans les géosciences.

Le chapitre II répertorie les différentes méthodes analytiques de géochimie isotopique utilisées pour mener à bien cette étude. Une synthèse des différentes techniques d'analyses isotopiques du molybdène y est présentée et est suivie de la méthodologie développée au cours de ce travail.

Le chapitre III intègre une base de données des compositions isotopiques du molybdène des molybdénites de différents contextes géologiques. Cette base de donnée est composée de données ayant été acquises lors de cette étude et de données collectées dans la littérature. La constitution de cette base de données permet de mieux appréhender les variations de la composition isotopique du molybdène des molybdénites et d'étudier la relation entre ces variations et le type d'occurrence.

Dans les chapitres IV et V, nous présentons deux études de cas avec une approche multi-isotopique. La première s'intéresse au skarn d'Azegour (Maroc). Ce skarn présente un intérêt économique puisque le molybdène y a été exploité et pourrait l'être de nouveau. La seconde étude de cas a été effectuée sur le complexe concentrique de Ploumanac'h (France), une occurrence de molybdène dans une pegmatite. Ces études de cas permettent d'étudier la variation intra-occurrence de la composition isotopique en molybdène, tout en amenant une approche multi-isotopique plus classique.

Chapitre I : Etat de l'art - le molybdène

Introduction

Le molybdène (Mo) est un métal de transition isolé pour la première fois par Carl Wilhelm Scheele en 1778, à partir d'une molybdénite. La molybdénite est le principal minéral porteur de Mo et le seul qui soit exploité pour le Mo. Le Mo est utilisé en industrie, notamment pour ses propriétés de résistance à haute température.

Dans le domaine scientifique, au cours des vingt dernières années, de nombreuses études se sont intéressées au fractionnement isotopique du molybdène, à la fois sur des échantillons naturels et sur des échantillons expérimentaux. Ces études montrent une gamme de variation de la composition isotopique du Mo ($\delta^{98}\text{Mo}$) de 4‰ pour les échantillons naturels. Ce fractionnement isotopique est principalement dû à des transformations des espèces contenant du Mo et est souvent associé à des conditions d'oxydo-réduction particulières. Ainsi, l'isotopie du molybdène a été utilisée pour repérer des événements d'anoxie ou d'oxygénation, marine ou atmosphérique, pour comprendre les processus d'altérations, pour identifier une pollution anthropique, pour tracer les sources et processus de minéralisation des occurrences métallifères et pour permettre un enregistrement des processus biologiques (Zerkle *et al.*, 2011).

Dans cette étude, nous proposons d'améliorer nos connaissances sur les gisements métalliques grâce à l'isotopie du molybdène.

1 Le molybdène

1.1 Chimie

Le molybdène (Mo) est un métal de transition de numéro atomique 42 et de masse atomique $M=95,96 \text{ g.mol}^{-1}$. Sa teneur moyenne, dans la croûte terrestre, est seulement de 1 à 2 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Taylor & McLennan, 1985). Néanmoins, il est le métal de transition le plus abondant dans l'eau de mer avec une concentration d'environ 105 nmol.kg^{-1} (Morris, 1975 ; Collier, 1985 ; Emerson & Husteded, 1991). Il y est principalement présent sous la forme d'ion molybdate (MoO_4^{2-}). Le temps de résidence du Mo dans l'océan est de 0,8 Ma (Morris, 1975). Le Mo de l'eau de mer provient principalement des rivières qui se chargent en Mo par l'altération physico-chimique des roches continentales.

Le Mo est présent dans différents minéraux avec différents états d'oxydation, comme résumé dans le tableau suivant (Tableau I-1). Il est principalement présent sous la forme de molybdénite et seule cette dernière est exploitée pour le Mo.

Minéral	Formule chimique	Etat d'oxydation
Molybdénite	MoS ₂	IV
Molybdite	MoO ₃ , H ₂ O	VI
Wulfénite	Pb(MoO ₄)	VI
Ferrimolybdite	Fe ₂ (MoO ₄) ₃ .8(H ₂ O)	VI
Powellite	Ca(MoO ₄)	VI

Tableau I-1 : Principaux minéraux contenant du molybdène et leur état d'oxydation.

Suite à l'altération des roches continentales, le molybdène se retrouve en solution et peut être présent sous différentes formes selon les conditions de pH et le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) (Fig. I-1). Dans les eaux oxygénées, les oxyanions MoO₄²⁻ sont dominants. Dans des conditions de pH<5, les espèces HMoO₄⁻ et H₂MoO₄ prévalent. Le molybdène peut être par la suite incorporé dans les sédiments lors de la formation d'oxydes ferromagnésiens lorsque l'eau est oxygénée, ou par absorption sous la forme de thiomolybdates dans la matière organique en contexte sulfidique (Fig. I-1) (Anbar, 2004 ; Crusius *et al.*, 1996 ; McManus *et al.*, 2006).

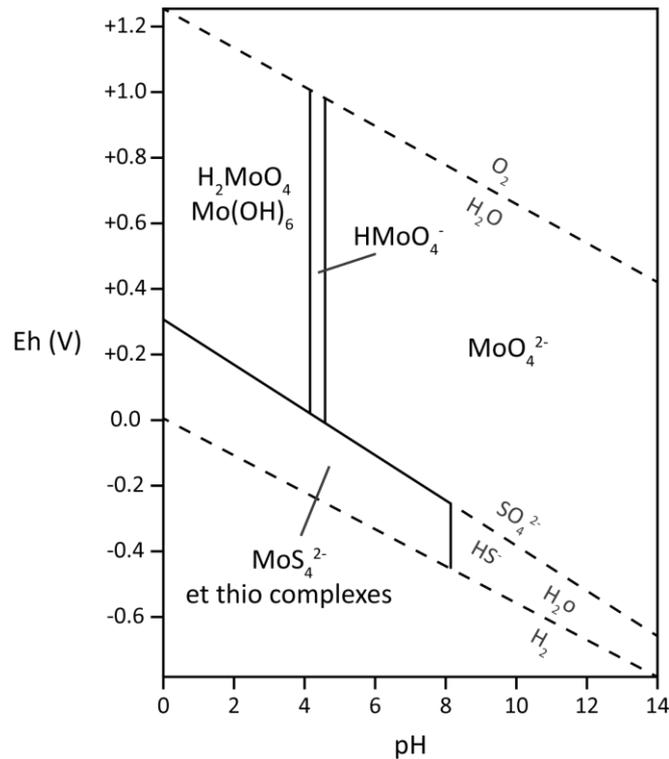


Figure I-1 : Diagramme de Pourbaix pour le molybdène montrant la prédominance des espèces selon le potentiel rédox et le pH (Anbar, 2004).

1.2 Isotopie du molybdène

Le molybdène possède sept isotopes naturels d'abondances variables : ^{92}Mo (abondance de 14,84%), ^{94}Mo (9,25%), ^{95}Mo (15,92%), ^{96}Mo (16,68%), ^{97}Mo (9,55%), ^{98}Mo (24,13%), ^{100}Mo (9,63%) (Fig. I-2) (Moore *et al.*, 1974). Les sept premiers sont stables. Le ^{100}Mo , possédant une demi-vie de 10^{19} ans, peut être considéré aussi comme un isotope stable.

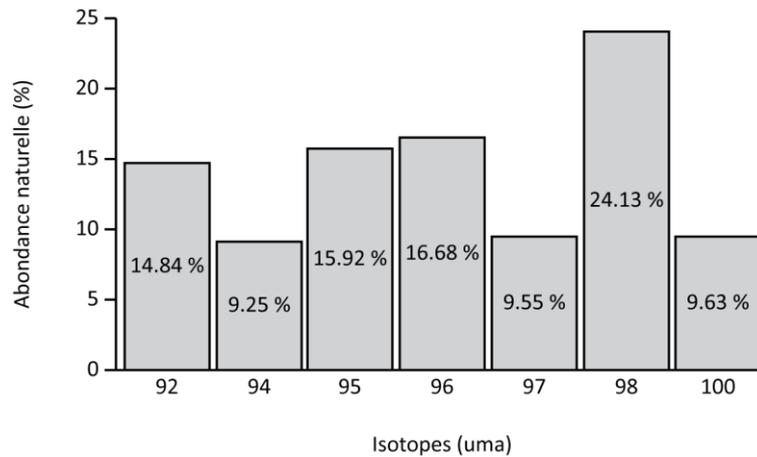


Figure I-2 : Répartition des isotopes stables du molybdène (D'après Moore *et al.*, 1974).

1.3 Utilisation du molybdène

Les caractéristiques du molybdène en font un élément fréquemment utilisé dans le milieu industriel. En effet, le molybdène a un point de fusion élevé (2 623°C) et un module d'élasticité élevé (320GPa à 20°C). Il est donc couramment utilisé dans l'industrie comme composant d'alliage permettant de résister à de fortes tensions et des hautes températures. Grâce à ses propriétés de conductivité thermique et de dilatation thermique, il est fréquemment utilisé en alliage comme semi-conducteur pour l'électronique de puissance. De plus, à haute température, le molybdène sert de lubrifiant. Ainsi, il est souvent utilisé dans la manufacture d'avions et de missiles. Il présente aussi une forte résistance à la corrosion chimique et est donc présent dans des aciers inoxydables, utilisés dans le domaine marin. Il peut également servir à la réalisation d'alliages dentaires. Il peut être utilisé comme catalyseur dans l'industrie pétrolière afin d'éliminer les composés organiques soufrés du pétrole. Le Mo est utilisé dans les encres et peintures en tant que pigment orange. Le ⁹⁹Mo est un isotope de synthèse utilisé en médecine nucléaire.

2 La molybdénite

2.1 Généralités et chimie

La molybdénite a été décrite par Scheele en 1778. Sa couleur gris foncé, son éclat métallique (Fig. I-3 et I-4) et sa dureté de 1 à 1,5 sur l'échelle de Mohs la rendent difficilement différenciable du graphite. La molybdénite cristallise en feuillets dans le système hexagonal avec un clivage parfait {001}.

La molybdénite cristallise à partir d'ions molybdates transportés dans les fluides hydrothermaux. Les molybdates hydratés ($\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) réagissent en phase gazeuse avec l' H_2S , lorsque l'oxygène diminue avec le déclin de température (Rempel *et al.*, 2006), selon la formule suivante :



La molybdénite (MoS_2) est le seul minéral de molybdène. Elle contient 59,54% de molybdène. Concernant les éléments en traces, la molybdénite peut contenir du rhodium, de l'argent, de l'or et du sélénium. La molybdénite est aussi le principal porteur de rhénium qui se substitue au Mo pour donner $(\text{Mo,Re})\text{S}_2$, la concentration en Re pouvant aller de quelques $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ à 2%. Lorsque la molybdénite est enrichie en fer ($(\text{Mo,Fe})\text{S}_2$), on parle alors de fémolite.



Figure I-3 : Molybdénite de la Butte (Abitibi, Canada), ressemblant au graphite de par sa couleur : gris argenté avec un éclat métallique. Les feuillets sont très flexibles. La molybdénite cristallise dans le système hexagonal et a un clivage parfait {001}.

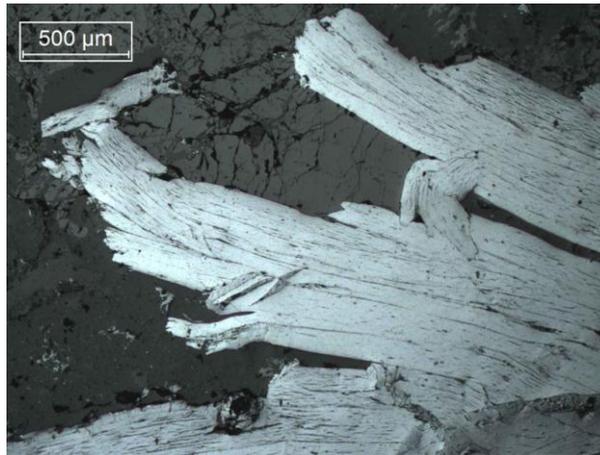


Figure I-4 : Molybdénite du Skarn d'Azegour en section polie observée au microscope polarisant. La molybdénite se présente sous la forme caractéristique de lamelles plus ou moins plissées avec un fort pléochroïsme allant du blanc au gris foncé.

2.2 Occurrences

La molybdénite cristallise dans différents contextes géologiques décrits ci-dessous. Dans certains cas, les concentrations de molybdénite sont importantes et permettent son exploitation. On parlera alors de gisements. Dans d'autres cas, la molybdénite est trop rare pour être exploitée. On ne peut donc pas parler de gisement, mais de gîtes ou d'indices. Dans la suite de ce travail, nous parlerons d'occurrence pour désigner les concentrations de molybdénite exploitées ou non, sans distinctions.

2.2.1 *Porphyres*

Les gisements porphyriques représentent 99% du Mo exploité. Parmi les plus connus, on peut citer Climax et Bingham aux USA (Geraghty *et al.*, 1988 ; Redmond & Einaudi, 2010), Endako au Canada (Selby & Creaser, 2001) et Chuquicamata au Chili (Ossandón *et al.*, 2001).

On distingue deux types de porphyres qui se mettent en place dans des contextes très différents. D'une part, les porphyres cuprifères, se forment en contexte de subduction par plutonisme felsique (ex : Chuquicamata au Chili, Bingham aux USA). D'autre part, les porphyres à Mo qui, eux, se forment dans des rifts intracontinentaux et sont associés à des calderas et du volcanisme felsique (ex : Climax, Questa et Henderson aux USA).

Dans les deux cas, le magma est mixte, à la fois mantellique et crustal. Il est également riche en eau. Les métaux, dont le Mo qui provient du magma crustal, se concentrent dans ces fluides qui remontent en haut du batholite vers 2-3 km de profondeur, jusqu'à ce que la pression hydrostatique devienne supérieure à la pression lithostatique. L'explosion hydrothermale fissure le toit de la chambre magmatique. Les fluides s'échappent par les fissures, faisant diminuer la pression. Ceci déstabilise les complexes métalliques en solution. Les métaux présents dans les fluides cristallisent dans des réseaux de fissures denses appelés stockwerk (Fig. I-5). La température de cristallisation est comprise entre 400 et 600°C (White *et al.*, 1981).

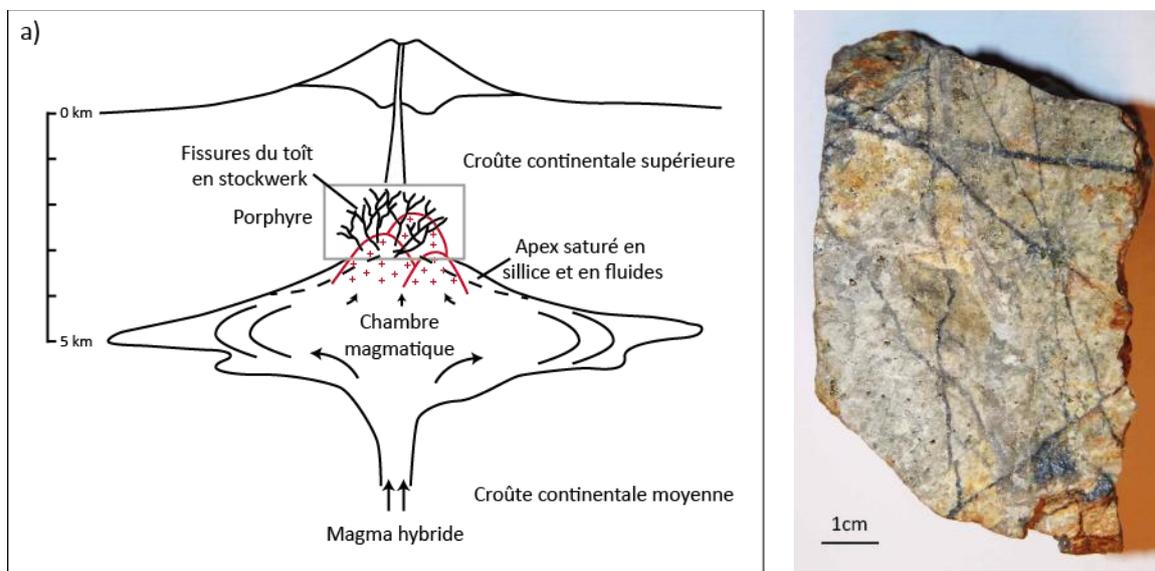


Figure I-5 : a) Schéma de la mise en place d'un porphyre. b) Photo d'un échantillon de porphyre (mine de Climax) avec un stockwerk de molybdénite.

2.2.2 Occurrences relatives aux granites

Certains magmas granitiques sont enrichis en molybdène. Ce molybdène est présent sous la forme de molybdénite dans les minéralisations du granite et/ou dans les manifestations pneumatolytiques-hydrothermales : les pegmatites, les filons périgranitiques et les greisens (faciès d'altération riche en quartz et muscovite).

Les granites cristallisent à des températures comprises entre 600 et 1000°C.

Les pegmatites correspondent aux derniers fluides du magma en contexte de collision continentale par un plutonisme felsique de collision et d'hypercollision. Les pegmatites sont majoritairement

extérieures au granite. Elles se mettent en place après le granite mais avant les filons périgranitiques. Les grandes fractures formées dans le granite par la fracturation hydraulique et le lent refroidissement du magma au centre des poches de pegmatites permettent le développement de cristaux de grande taille (de quelques centimètres jusqu'à 10 m) (Fig. I-6). La température de formation est estimée entre 350°C et 900°C (London, 2009). Les pegmatites contiennent les mêmes minéraux que le granite encaissant et sont enrichies en éléments rares et volatils comme le lithium, le béryllium, le césium ou le tantale (Jackson, 1997, Clark & Steigeler, 2000). Dans les pegmatites, la molybdénite est souvent associée à la scheelite (CaWO_4), la cassitérite (SnO_2) et la wolframite ($(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})\text{WO}_4$).

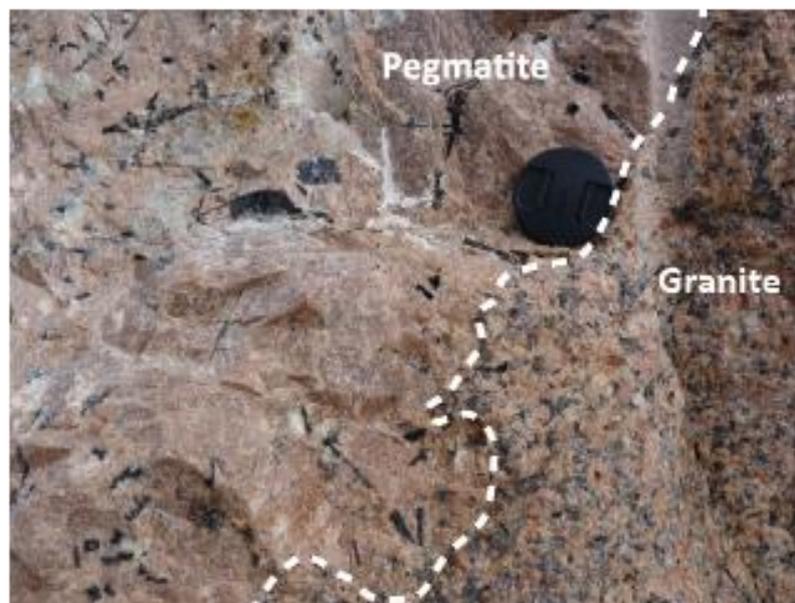


Figure I-6 : Granite rose et pegmatite associée de Ploumanac'h (Côte d'Armor, France).

Les filons périgranitiques se forment postérieurement aux pegmatites, à la fin de la phase de cristallisation du granite. La température de cristallisation est inférieure à la transition pneumatolytique et hydrothermale (environ 300-400°C).

Les greisens sont sub-contemporains des filons périgranitiques. Ces deux formations sont souvent associées. Leur mise en place se fait principalement dans la partie apicale des leucogranites riches en silice (Stemprok, 1987). Les greisens correspondent à une altération hydrothermale due au remplacement de silicates alumineux (feldspaths) par du quartz, de la muscovite, de la topaze, de la fluorite ou encore de la tourmaline lors d'une interaction avec un fluide magmatique. Les

enrichissements en étain, tungstène, molybdène ou béryllium sont fréquents. La température de cristallisation des greisens se situe entre 250°C et 450°C et à une pression comprise entre 0,5 kb et 2,5 kb (Stemprok, 1987).

2.2.3 Skarns

Un skarn est une formation calcaire qui a été pyrométasomatisée (transformation à l'état solide sous l'effet de la chaleur) au contact d'une intrusion plutonique felsique (Fig. I-7 et I-8). Les skarns sont fréquemment associés à des porphyres et se trouvent à moins de 1 km de l'intrusion. Parfois, le skarn se forme à l'intérieur de l'intrusion, on parle alors d'endoskarn. Les fluides chargés en métaux sont extrudés du granite et réagissent avec les carbonates de l'encaissant. La morphologie des skarns est complexe. Elle est contrôlée structurellement et stratigraphiquement. Lorsque l'encaissant est une roche silico-alumineuse, la roche formée sera une cornéenne. La température de formation des molybdénites, dans ce cas, se situe entre 500°C et 600°C (Lentz & Suzuki, 2000). La molybdénite peut y être associée avec de la galène (PbS), de la magnétite (Fe_3O_4), de l'uraninite (UO_2), de la scheelite ($CaWO_4$), de la chalcopryrite ($CuFeS_2$)...

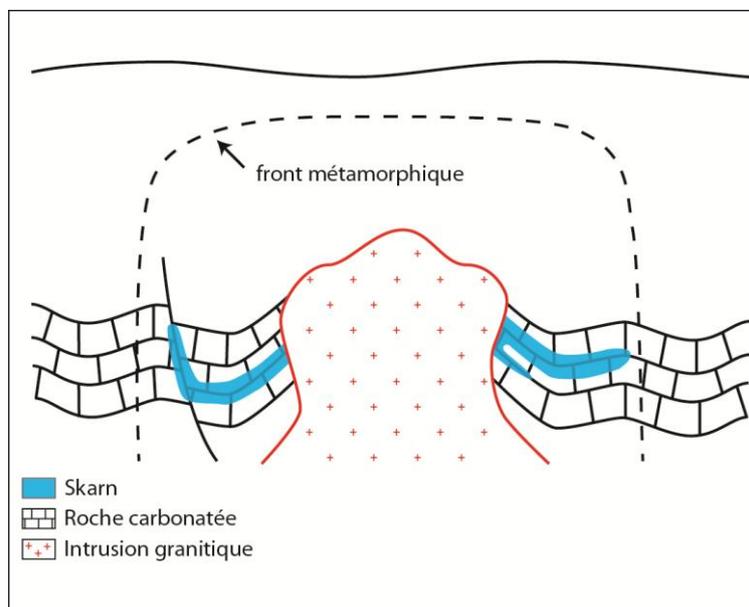


Figure I-7 : Schéma explicatif simplifié d'un skarn. Le granite intrusif induit un métasomatisme de la roche calcaire encaissante.



Figure I-8 : Contact entre le granite et le skarn d'Azegour (Maroc).

2.2.4 Oxydes de Fer

Communément appelés les IOCG (Iron Oxides Copper Gold deposits), ces gisements se forment dans les rifts continentaux et dans les arcs volcaniques. Ils contiennent principalement de l'hématite (Fe_2O_3) et de la magnétite (Fe_3O_4) (Ray & Lefebure, 2000). Ils sont principalement exploités pour le fer, le cobalt, le cuivre, l'or et l'uranium. Le cobalt, le thorium et le molybdène sont souvent associés dans ces gisements (Ray & Lefebure, 2000). Ce type de dépôt se forme par métasomatisme alcalin pour remplacer des brèches ou veines par une minéralisation massive. Les températures de cristallisation sont variables, entre 160°C et 800°C , comme au gisement de Marcona (Chen, 2008).

2.2.5 Veines épithermales polymétalliques

Associées aux porphyres, les veines épithermales polymétalliques cristallisent à basse température, entre 100°C et 320°C , et à de faibles profondeurs, entre 0 et 2 km (Simmons *et al.*, 2005). Les fluides hydrothermaux cristallisent dans des veines, des brèches ou des pores ou par remplacement de la roche encaissante. Ces veines sont exploitées pour l'or et l'argent.

2.2.6 Fentes alpines

Les fentes alpines se forment dans des cavités qui s'ouvrent durant les phases de tensions alpines. Les minéraux cristallisent à partir de fluides hydrothermaux enrichis lors de la lixiviation des roches encaissantes. Les températures de cristallisation sont variables mais inférieures à 300°C. Les minéraux typiquement trouvés dans les fentes alpines sont le quartz, la fluorite, la calcite, la chlorite, la titanite, le rutile et l'hématite.

3 L'isotopie du molybdène

3.1 Notions générales sur l'isotopie

Ces dernières années, l'isotopie est devenue un outil robuste et fréquemment utilisé afin de mieux appréhender et contraindre les processus géologiques. En effet, dans le cas des isotopes stables (cas des isotopes du molybdène), les différents isotopes ne se distribuent pas de manière homogène selon les processus mis en jeu. Les isotopes légers, ayant des forces de liaisons plus faibles que les isotopes lourds, sont mobilisés plus facilement que ces derniers. Ainsi, les isotopes légers seront, par exemple, plus abondants dans une phase gazeuse que dans une phase liquide. On parle alors de fractionnement isotopique.

Ce fractionnement isotopique est mesuré grâce à la comparaison de deux rapports isotopiques (R) :

$$R = \frac{\text{Teneur de l'isotope rare}}{\text{Teneur de l'isotope abondant}}$$

Le rapport de l'échantillon et celui d'un standard sont mesurés afin de pouvoir comparer les valeurs entre elles. La notation internationalement utilisée est celle du δ soit :

$$\delta = \left[\frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right] * 1000$$

Les δ (exprimés en ‰) permettent ainsi de comparer les signatures isotopiques des différents réservoirs et comprendre les processus qui ont engendré ces fractionnements. Dans cette étude, les différents δMo obtenus vont nous permettre de discuter des processus de minéralisations de la molybdénite : origine des fluides, évolution de ces fluides ou encore température de cristallisation.

3.2 Report des données

Le molybdène possédant 7 isotopes stables, plusieurs rapports isotopiques peuvent être analysés et reportés. La plupart des données sont reportées selon la notation $\delta^{9X}\text{Mo}$ définie par l'équation suivante :

$$\delta^{9X}\text{Mo}_{\text{NIST}} = \left[\frac{(\text{9XMo}/\text{9YMo})_{\text{sample}}}{(\text{9XMo}/\text{9YMo})_{\text{standard}}} - 1 \right] * 1000$$

Ainsi, les notations utilisées par les différents auteurs pour reporter les données isotopiques sont :

- $\delta^{97/95}\text{Mo}$ (ex : Marthur *et al.*, 2010) car ces deux isotopes ne présentent pas d'interférences analytiques (Anbar *et al.*, 2001 ; Barling *et al.*, 2001),
- $\delta^{98/95}\text{Mo}$ (ex : Nägler *et al.*, 2013), qui est le rapport le plus utilisé afin d'éviter les interférences avec le double spike ^{97}Mo - ^{100}Mo le plus couramment utilisé (Siebert *et al.*, 2001),
- ‰/uma (‰ par unité de masse atomique) qui permet de s'affranchir des rapports mesurés (ex : Hannah *et al.*, 2007 ; Wieser & de Laeter, 2003).

De plus, en l'absence d'un standard de référence international, de nombreux standards non certifiés ont été utilisés pour reporter les données isotopiques du Mo, parfois les différents laboratoires utilisant leur propre standard « maison » (Goldberg *et al.*, 2013).

Ce n'est qu'à partir de 2010 que Wen *et al.* (2010) proposent, pour le molybdène, un standard commun pouvant être utilisé par les différents laboratoires : le NIST3134. Nägler *et al.* (2013) ont, quant à eux, proposé le NIST3134 comme standard commun pour le molybdène mais avec une valeur du $\delta^{98}\text{Mo}$ du NIST3134 de +0,25‰. En effet, la plupart des données publiées sont relatives à des standards de valeurs proches les unes des autres mais inférieures d'environ 0,25‰ au NIST3134. Cette valeur du NIST3134 permettrait donc la comparaison de la plupart des données au premier ordre (Nägler *et al.*, 2013).

A noter que dans la suite du manuscrit, toutes les compositions isotopiques du Mo seront données sous la forme $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ défini comme :

$$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}} = \left[\frac{(\text{98Mo}/\text{95Mo})_{\text{sample}}}{(\text{98Mo}/\text{95Mo})_{\text{standard}}} - 1 \right] * 1000$$

La valeur de $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ étant définie comme égale à 0, les différentes données recueillies dans la littérature, relatives à d'autres standards, seront corrigées selon le tableau I-2.

	$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$	References
Roch Mo2	-0,34	Goldberg <i>et al.</i> (2013)
JMC 602332B	-0,27	Goldberg <i>et al.</i> (2013)
Roch Mo1	-0,37	Goldberg <i>et al.</i> (2013)
High purity std 320304	-0,27	Malinovsky <i>et al.</i> (2007), Goldberg <i>et al.</i> (2013)
JMC pure metal ROD	-0,05	Lane <i>et al.</i> (2013)

Tableau I-2 : Correction à apporter aux données de la littérature pour obtenir des données comparables normalisées au NIST3134.

L'isotopie du molybdène est un outil important en géosciences en tant que traceurs de processus, d'où l'importance d'une telle standardisation des données afin de comparer les données de la composition isotopique du molybdène entre elles.

3.3 Indicateur des conditions de réduction-oxydation

Les isotopes du molybdène ont été largement étudiés ces dernières années, notamment comme outils de reconstitutions des paléo-climats ou encore dans les gisements métalliques. Les différents environnements présentent des valeurs caractéristiques du $\delta^{98}\text{Mo}$ dues aux différents processus mis en jeu, présentés ci-dessous (Fig. I-9).

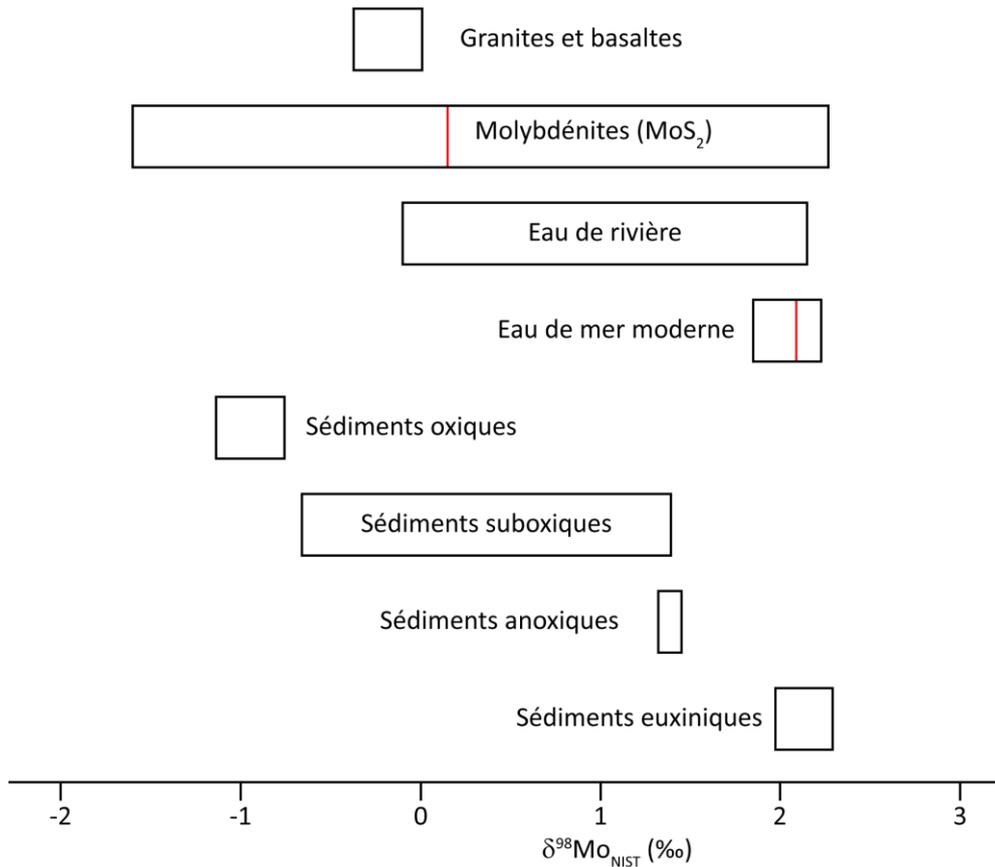


Figure I-9 : Compositions isotopiques du molybdène des molybdénites (ce travail), des granites (Siebert *et al.*, 2003) et basaltes (Voegelin *et al.*, 2012), de l'eau de rivière (Archer & Vance, 2008 ; Pearce *et al.*, 2010 ; Neubert *et al.*, 2011 ; Voegelin *et al.*, 2012), de l'eau de mer (Barling *et al.*, 2001 ; Siebert *et al.*, 2003 ; Goldberg *et al.*, 2013) et de sédiments de différents milieux de dépôts : en milieu oxique (Barling *et al.*, 2001 ; Siebert *et al.*, 2003), en milieu suboxique (Siebert *et al.*, 2006), en milieu anoxique (Poulson *et al.*, 2006) et en milieu euxique (Barling *et al.*, 2001 ; Arnold *et al.*, 2004). Les traits rouges représentent les moyennes de certaines catégories.

3.3.1 En milieu marin

Le Mo est le métal de transition le plus abondant dans l'eau de mer, avec une concentration de 105 nmol.kg^{-1} (Collier, 1984 ; Emerson & Husted, 1991). Les principales sources d'apport du molybdène, dans les océans, sont les rivières, à travers l'altération continentale, et en moindre importance les sources hydrothermales (Morford & Emerson, 1999 ; McManus *et al.*, 2002 ; McManus *et al.*, 2006). L'eau de mer a une composition isotopique moyenne en Mo homogène quel que soit le point de prélèvement (Goldberg *et al.*, 2013 ; Greber *et al.*, 2012 ; Nakagawa *et al.*, 2012), avec des valeurs allant de +1,85‰ (Barling *et al.*, 2001) à +2,23‰ (Siebert *et al.*, 2003). Ceci s'explique par le long

temps de résidence du Mo, de l'ordre de 800 000 ans (Morris, 1975). La valeur de la composition isotopique moyenne du molybdène de l'eau de mer (MOMo : Mean Ocean Molybdenum), selon la notation adoptée dans notre travail, est de $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}(\text{MOMo}) = +2,09 \pm 0,10\text{‰}$ (donnée issues de Nögler *et al.*, 2013).

Le molybdène et ses isotopes sont fréquemment utilisés en géosciences, sur les sédiments marins comme proxy des conditions paléo-rédox et pour évaluer les étendues des paléo-océans anoxiques (Barling *et al.*, 2001 ; Anbar & Knoll, 2002 ; Siebert *et al.*, 2003 ; Arnold *et al.*, 2004 ; Anbar, 2004 ; Pearce *et al.*, 2008 ; Kendall *et al.*, 2009 ; Dahl *et al.*, 2010 ; Duan *et al.*, 2010 ; Voegelin *et al.*, 2010 ; Kendall *et al.*, 2011 ; Czaja *et al.*, 2012...). Le comportement du molybdène diffère selon le type de sédiments analysés (Fig. I-9).

- En milieu oxygéné :

Le molybdène, qui est présent sous forme d'anion molybdate soluble MoO_4^{2-} (Manheim & Landergren, 1974) en milieu oxygéné, est réactif avec le manganèse et le fer (Chappaz *et al.*, 2008). Il est principalement piégé par les oxydes de manganèse, par adsorption ou coprécipitation (Barling *et al.*, 2001 ; Golberg *et al.*, 2012). Ces oxydes Fe-Mn, du fait de leur enrichissement en Mo, ont fait l'objet d'étude isotopique dès 2001 (Barling *et al.*, 2001). Ils incorporent préférentiellement les isotopes légers du Mo et peuvent ainsi présenter des $\delta^{98}\text{Mo}$ plus faible de 3‰ par rapport à l'eau de mer (Barling *et al.*, 2001 ; Barling & Anbar, 2004 ; Siebert *et al.*, 2003). Ces premières investigations ont montré que le $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ varie peu dans ces nodules : $\pm 0,38\text{‰}$ (Siebert *et al.*, 2003), et ce, malgré l'échelle de temps étudiée (60 Ma). Ceci montre qu'au cours du temps, le $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ de l'eau de mer n'a pas varié (Siebert *et al.*, 2003).

- En milieu sub-oxiques (ou dysoxiques)

Ce type de sédiment se dépose lorsque l'eau de fond est pauvre en O_2 dissous ($< 5\mu\text{mol.kg}^{-1}$) et sans H_2S dans la colonne d'eau. Ces sédiments sont enrichis en Mo et les isotopes légers du Mo sont préférentiellement incorporés dans ces sédiments (Poulson *et al.*, 2006 ; Siebert *et al.*, 2006). Siebert *et al.* (2006) et Barling *et al.* (2001) ont analysés des sédiments suboxiques dont les valeurs de $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ vont de -0,66 à +1,39‰.

- Milieu réduit, anoxique :

Dans ce contexte, les processus anaérobiques dominent. Le Mo précipite sous la forme de Mo-Fe-S et sous la forme d'oxythiomolybdate ($\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$) lorsque les sulfures atteignent une concentration de $0,1 \mu\text{mol.kg}^{-1}$ (Helz *et al.*, 1996). La composition isotopique en Mo des sédiments déposés en milieu anoxique a une moyenne de $+1,39\text{‰}$ (Poulson *et al.*, 2006). Lorsque ce phénomène se produit dans un bassin océanique fermé (ex : en Mer Noire), les sédiments incorporent préférentiellement des isotopes du molybdène légers, ce qui engendre une augmentation du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}=+2,7\text{‰}$ de l'eau de mer (Nägler *et al.*, 2011).

- En milieu euxinique (anoxique-sulfidique) :

Dans des conditions euxiniques, le molybdène est remobilisé de l'eau vers les sédiments (ex : Crusius *et al.*, 1996). Lorsque la concentration de H_2S augmente ($>100 \mu\text{mol.kg}^{-1}$), les ions molybdates se transforment en ions tétrathiomolybdates (MoS_4) (Helz *et al.*, 1996) qui sont moins solubles et réactifs avec la matière organique ou les sulfures présents. Ainsi, la concentration dans la colonne d'eau diminue pour augmenter dans les sédiments (Fig. I-10). Lorsque le molybdène dépasse $100 \mu\text{g.g}^{-1}$, Scott & Lyons (2012) considèrent le milieu de dépôt comme euxinique. Ce processus représente 50 à 65% de la perte de Mo de l'océan (Scott *et al.*, 2008 ; Dahl *et al.*, 2010 ; Kendall *et al.*, 2011). Ces fonds ne représentent que 5% des fonds marins actuels et sont présents par exemple en Mer Noire ou dans le bassin de Cariaco au Venezuela (Lyons & Berner, 1992 ; Lyons *et al.*, 2003). Dans ces conditions, aucun fractionnement isotopique n'est observé par rapport à l'eau de mer. Ceci est dû à l'aspect conservatif du passage du MoO_4^{2-} en MoS_4^{2-} qui sera piégé dans les sédiments (Barling *et al.*, 2001 ; Arnold *et al.*, 2004 ; Poulson *et al.*, 2006).

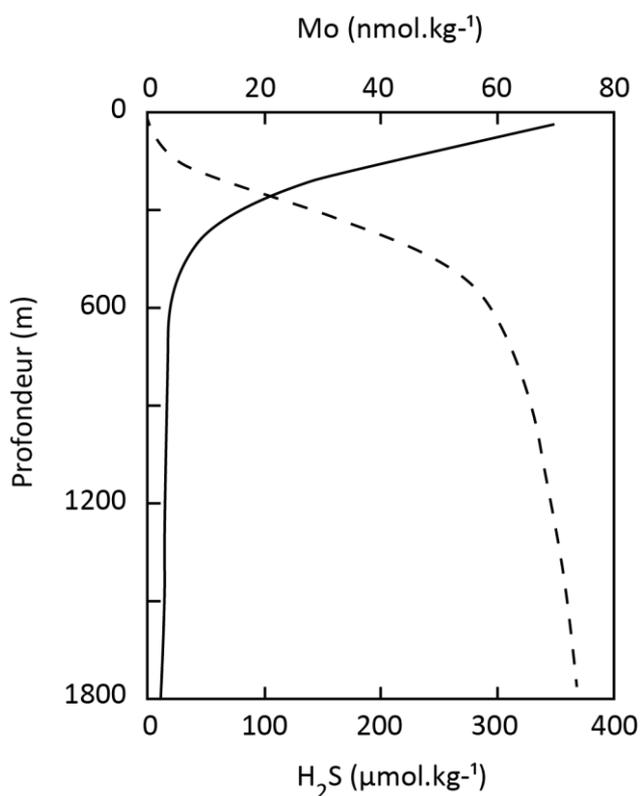


Figure I-10 : Evolution de la concentration en Mo (trait plein) et en H₂S (trait pointillé) en fonction de la profondeur de la colonne d'eau (Emerson & Husted, 1991 ; Neretin *et al.*, 2001).

- Sédiments clastiques et pélagiques :

Peu de sédiments clastiques et pélagiques ont été analysés. Les sédiments pélagiques sont enrichis en Mo (3,4 à 185 $\mu\text{g.g}^{-1}$), avec une signature isotopique équivalente de celle des oxydes ferromagnésiens, qui ont des valeurs du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ comprises entre -0,61‰ et -0,80‰ (Siebert *et al.*, 2003). Les sédiments clastiques sont plus pauvres en Mo (1-3 $\mu\text{g.g}^{-1}$) et présentent une signature isotopique comprise entre de -0,21‰ à +0,09‰.

Toutes ces variations de la concentration et du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$, selon les conditions de dépôt actuelles (Fig. I-11), permettent de contraindre les environnements de dépôts passés et de suivre l'évolution de la composition atmosphérique en O₂. Par exemple, une oxygénation avant le GOE (Great Oxidation Event) a pu être mise en évidence par Duan *et al.* (2010). Des nouvelles données sur les conditions lors de l'ETM2 (Eocene Thermal Maximum 2) (Dickson & Cohen, 2012) et le PETM (Paleocene-Eocene Thermal Maximum) (Dickson *et al.*, 2012) ont pu être déterminées. Ces études peuvent aussi être réalisées dans des environnements lacustres ou dans des fjords (Ex : Malinovsky *et al.*, 2007).

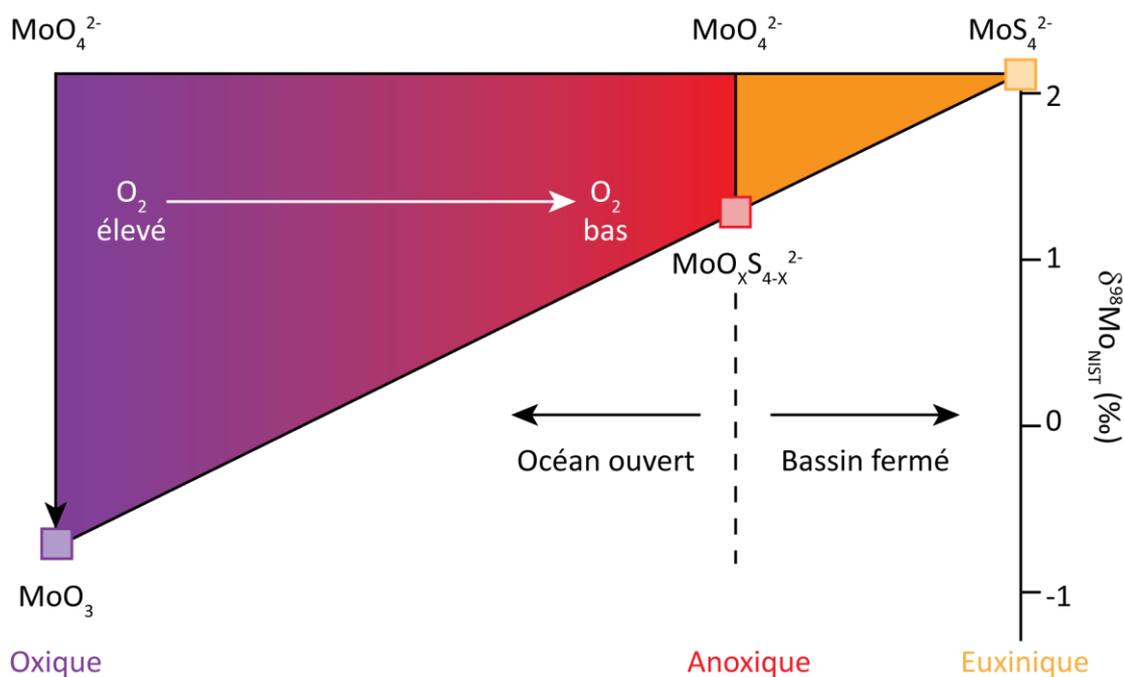


Figure I-11 : Evolution du comportement du molybdène et de sa signature isotopique, selon les différents types de sédiments marins (déposés en milieu oxique, anoxique et euxinique, Poulson *et al.*, 2006).

3.3.2 Eaux de rivières

La principale source du Mo, dans les océans, résulte, via les apports par les rivières, de l'altération des continents. Il est donc important de bien contraindre ces apports afin d'observer l'effet de l'altération des roches continentales sur la composition isotopique en Mo des eaux de rivières.

Barling *et al.* (2001), Arnold *et al.* (2004), Nägler *et al.* (2005) et Siebert *et al.* (2006) considéraient que la composition isotopique des rivières équivalait à la composition isotopique moyenne des roches continentales. Mais des études plus récentes ont montré des compositions isotopiques plus variables et comprises entre -0,10‰ et +2,15‰ (Archer & Vance, 2008 ; Pearce *et al.*, 2010 ; Neubert *et al.*, 2011 ; Voegelin *et al.*, 2012). La composition isotopique en Mo de l'eau de rivière, dans les parties hautes des bassins versants, est proche de celle des roches continentales. Mais l'eau s'enrichit progressivement en isotopes lourds vers l'aval des bassins versants. Ceci montre bien le rôle et l'influence de l'altération des roches sur le fractionnement isotopique du Mo (Pearce *et al.*, 2010). Rahaman *et al.* (2014) observent un $\delta^{98}\text{Mo}$ plus élevé dans l'eau de rivière que celui observé dans le bassin de drainage constitué de basalte. Ceci pourrait s'expliquer par une altération

préférentielle des minéraux sulfurés, riches en molybdène, et une mobilisation préférentielle vers les sédiments des isotopes légers durant le transport (Pearce *et al.*, 2010 ; Rahaman *et al.*, 2014).

3.4 Traceur de pollution

Lane *et al.* (2013) ont analysé les particules dans l'air, provenant de différents milieux : d'un sous-sol de maison, d'un laboratoire, d'une zone de station météo et d'un garage de bus. Ils ont observé une nette augmentation de la concentration en Mo dans le garage de bus par rapport aux autres milieux étudiés. Ces concentrations élevées dans le garage de bus peuvent s'expliquer par l'utilisation de MoS₂ comme catalyseur dans les carburants. L'étude de la concentration en Mo dans l'atmosphère pourrait donc servir de traceur de pollution liée aux émissions des véhicules. La composition isotopique du Mo a aussi été analysée pour la zone du garage de bus. Les valeurs pour cette zone s'échelonnent de -0,18‰ à +0,94‰. Néanmoins, aucune comparaison avec des valeurs isotopiques de l'air n'est possible, ceci étant dû au manque d'étude de ce type (Lane *et al.*, 2013).

De tels traçages de pollution ont aussi été réalisés dans les sédiments de deux lacs ayant connus des pollutions de molybdène anthropique (Chappaz *et al.*, 2012). La signature isotopique des sédiments diffère selon l'origine naturelle ou anthropique du Mo pour ces deux lacs. Grâce à un bilan de masse, la composition isotopique du Mo anthropique de ce secteur a pu être estimée (à +0,1‰ et +0,2‰) et les résultats sont cohérents avec celle de la source de pollution (une fonderie de cuivre à proximité).

3.5 Météorites

Les météorites ont été les premiers échantillons naturels à faire l'objet d'études isotopiques du Mo (Murthy, 1962 ; 1963). Ces études ont permis d'observer des variations de la composition isotopique en Mo des météorites entre elles et par rapport au Mo terrestre. Néanmoins, ces travaux, très anciens, présentaient des biais analytiques importants. Des auteurs continuent à travailler sur la composition isotopique du Mo des météorites (ex : Dauphas *et al.*, 2002 ; Burkhardt *et al.*, 2011) afin de mieux comprendre l'évolution du système solaire.

3.6 Biologie

Le molybdène est un micronutriment essentiel, servant comme une co-enzyme essentielle pour la plupart des organismes. Cette co-enzyme permet la fixation de l'azote, la réduction des nitrates et

l'oxydation de soufre réduit en sulfate. Toutefois, les fractionnements isotopiques du Mo biologiquement induits ne sont pas bien contraints. Des études ont montré que les bactéries concentrent les isotopes légers du Mo, notamment lors de la fixation de N₂ dans les sols (eg. Liermann *et al.*, 2005 et Zerckle *et al.*, 2011).

3.7 Etudes métallogéniques

Le Mo est peu présent dans la croûte, 1 à 2 µg.g⁻¹ en moyenne (Taylor & McLennan, 1985). La composition isotopique du molybdène s'avère être un outil important dans les études de formation des gisements. La molybdénite est le plus souvent utilisée pour sa forte concentration en Mo, de 59,94% (Murthy, 1963 ; Lu & Massuda, 1992 ; Anbar *et al.*, 2001 ; Barling, 2001 ; Siebert *et al.*, 2001 ; Wieser & De Laeter, 2000, 2003, 2004 ; Malinovsky *et al.*, 2005, 2007 ; Hannah *et al.*, 2007 ; Mathur *et al.*, 2010 ; Greber *et al.*, 2011, 2014 ; Shafiei *et al.*, 2014).

La molybdénite est une des principales sources de Mo apporté dans les océans, par l'altération continentale. Il est donc important, pour les nombreuses études paléoclimatiques, qui existent et qui se basent sur une composition isotopique moyenne de la croûte continentale de -0,25‰, de bien contraindre la composition isotopique de cette source principale de Mo. Il est donc important d'améliorer notre connaissance de cette source « continentale » de Mo. De plus, les processus magmatiques et hydrothermaux, mis en jeu, dans les variations de la composition isotopique du Mo, n'ont pas encore été compris.

Les compositions isotopiques des molybdénites analysées à l'heure actuelle dans la littérature varient de -1,62 à +2,27‰ (Anbar *et al.*, 2001 ; Siebert *et al.*, 2001 ; Wieser & De Laeter, 2003 ; Greber *et al.*, 2011 et 2014 ; Malinovsky *et al.*, 2005 et 2007 ; Mathur *et al.*, 2010 ; Hannah *et al.*, 2007) ; ces compositions ayant pu être reportées selon le standard NIST3134. La valeur moyenne est de +0,15‰ (Greber *et al.*, 2011)

Plusieurs auteurs ont notés des différences dans la signature isotopique en Mo selon le type d'occurrence. Des différences sont observables entre les molybdénites de skarn, d'oxyde de fer, de veines épithermales et de porphyre (Mathur *et al.*, 2010). Cette étude est basée sur 34 échantillons (20 venant de Pietruszka *et al.*, 2006 et de Hannah *et al.*, 2007). Le manque de données comparables est dû à l'absence de standard de référence. Grâce aux travaux de Goldberg *et al.* (2013), de Malinovsky *et al.* (2007) et de Lane *et al.* (2013) (Tableau I-2), la comparaison des données issues de différentes publications (Barling *et al.*, 2001 ; Siebert *et al.*, 2001 ; Wieser & De Laeter, 2003 ; Malinovsky *et al.*, 2005 ; Hannah *et al.*, 2007 ; Malinovsky *et al.*, 2007 ; Mathur *et al.*, 2010 et Greber

et al., 2011 et 2014) a été possible. Ces données sont synthétisées dans le tableau I-2 du supplementary material du chapitre III. La figure I-12 représente les 167 données de $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ sur les molybdénites venant de 8 types d'occurrence différents (granites, pegmatites, veines périgranitiques, greisens, skarns, porphyres, IOGC, veines polymétalliques). Cette figure montre une légère augmentation du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ dans les occurrences liées aux granites : plus la mise en place de la molybdénite est tardive dans l'occurrence, plus la composition isotopique en Mo est enrichie en isotopes lourds. Ceci pourrait être lié à la température de cristallisation qui décroît des granites vers les greisens. Cette tendance pourrait être confirmée avec l'apport de nouvelles données.

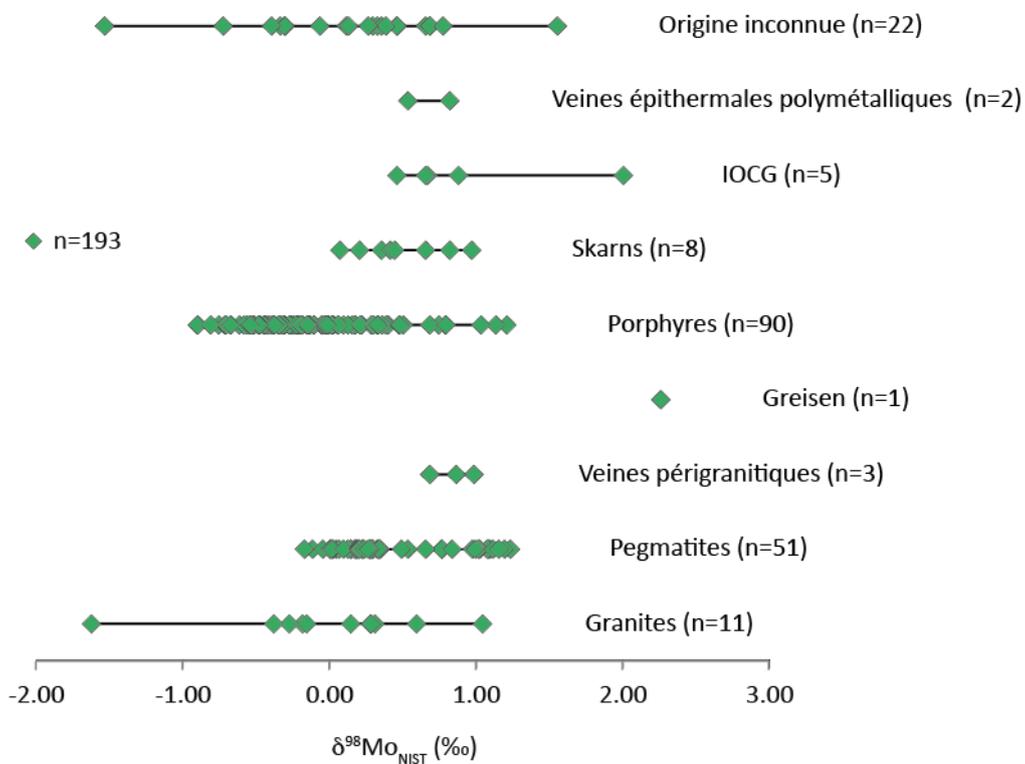


Figure I-12 : $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ des molybdénites de différents types d'occurrence. Données de Siebert *et al.*, 2001 ; Barling *et al.*, 2001 ; Wieser & De Laeter, 2003 ; Hannah *et al.*, 2007 ; Malinovsky *et al.*, 2005, 2007 ; Mathur *et al.*, 2010 ; Greber *et al.*, 2011 et 2014 ; Shafiei *et al.*, 2014.

Plusieurs auteurs ont reporté des variations isotopiques du molybdène à l'échelle d'une occurrence, voire même à l'échelle centimétrique (Hannah *et al.*, 2007 ; Mathur *et al.*, 2010 ; Greber *et al.*, 2011 ; Shafiei *et al.*, 2014).

Hannah *et al.* (2007) ainsi que Mathur *et al.* (2010) proposent comme première explication à ces variations, un processus suivant une distillation de Rayleigh lors de la cristallisation de la molybdénite à partir d'une phase gazeuse contenant du $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en MoS_2 solide. Ceci serait dû au fait que la phase gazeuse subit un fractionnement isotopique lors de la cristallisation de la molybdénite, le gaz restant est donc isotopiquement différencié (le Mo, cristallisant dans les MoS_2 , étant constitué préférentiellement d'isotopes légers, plus facilement mobilisables).

Dans le cas des occurrences étudiées par Greber *et al.* (2011), le fractionnement suivant la loi de distillation de Rayleigh ne suffit pas à expliquer les importantes variations isotopiques observées (de -1,86‰ à +1,15‰, avec une bimodalité dans la répartition des résultats) pour une même occurrence. Plusieurs processus pourraient expliquer les variations observées à l'échelle d'un gisement (Hannah *et al.*, 2007 ; Mathur *et al.*, 2010 ; Greber *et al.*, 2011 et 2014) mais aussi à l'échelle centimétrique (Greber *et al.*, 2011) :

- Les molybdénites, ayant été soumises à un métamorphisme, peuvent subir une recristallisation et donc être marquées par un fractionnement tardif. Ce métamorphisme peut être identifié par des observations pétrographiques ou grâce à la cohérence des âges Re-Os et U-Pb. En effet, le métamorphisme aurait pour conséquence de ré-ouvrir le système Re-Os des molybdénites.
- Une première minéralisation issue d'une phase gazeuse et une autre issue d'une saumure.
- Différentes phases de cristallisation impliquant différents états de réduction identifiables par une multimodalité des $\delta^{98}\text{Mo}$.

Le fractionnement suivant la loi de distillation de Rayleigh implique un système clos pour le Mo. La molybdénite cristalliserait préférentiellement avec des isotopes légers qui sont plus facilement mobilisables. Ainsi, la composition isotopique en Mo du fluide serait de plus en plus lourde. L'étude du gisement de Questa (USA) faite par Greber *et al.* (2014) soutient cette hypothèse. Les variations du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ des molybdénites provenant de stades de minéralisation différents ont été étudiées. Une brèche magmatique hydrothermale, allant d'un faciès proche de la source à un faciès hydrothermal, est recoupée par un stockwerk qui lui serait postérieur de 0,1Ma (Klemm *et al.*, 2008). La signature isotopique du Mo des MoS_2 du stockwerk est supérieure de 0,50‰ à celle de la brèche magmatique. La brèche hydrothermale présente des compositions isotopiques intermédiaires, ce qui montre un enrichissement progressif en isotopes lourds des fluides magmatiques au cours de la cristallisation (Fig. I-13).

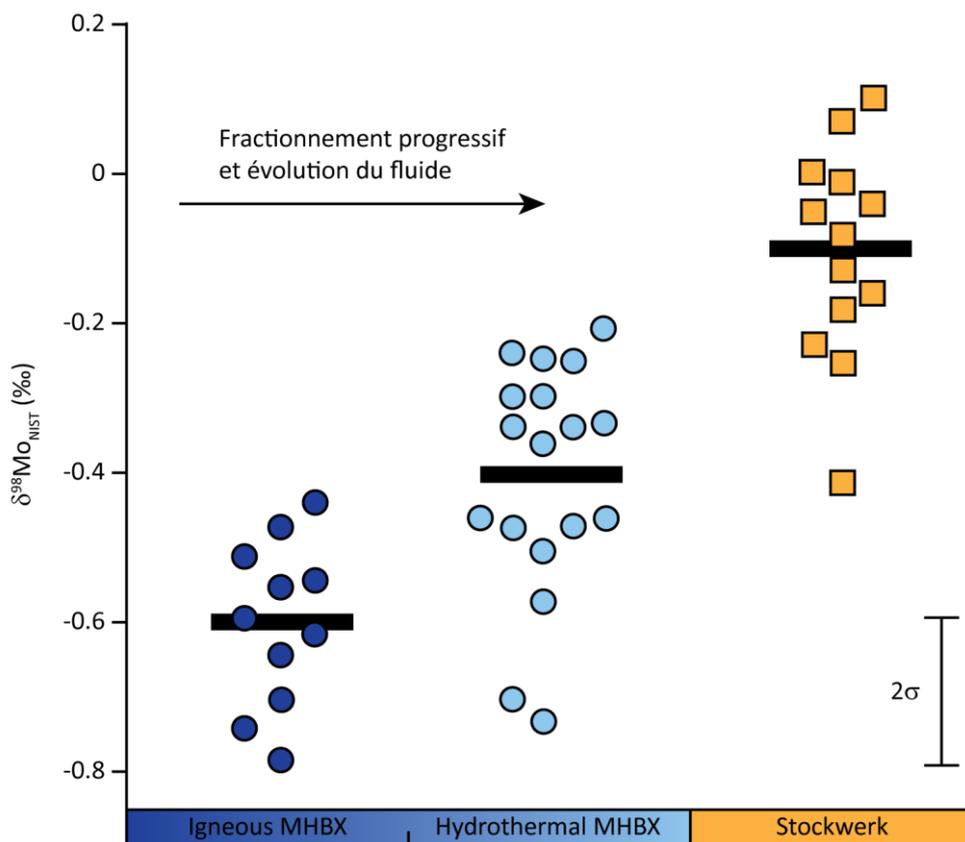


Figure I-13 : $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ de molybdénites du gisement de Questa (USA) classé selon les stades successifs de minéralisation. Le $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ augmente au cours de la minéralisation. Les barres noires montrent la médiane des trois stades de minéralisation (Greber *et al.*, 2014).

A l'inverse, Shafiei *et al.* (2014) montrent une diminution du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ entre le premier stade de minéralisation et le dernier. Ils mettent en cause les différents polytypes de la molybdénite (2H et 3R). En effet, les isotopes les plus lourds auront tendance à se concentrer dans les cristaux de MoS_2 les plus denses, à savoir les MoS_2 de type 2H.

Au sein d'un même gisement de type porphyrique, le $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ varie en fonction de l'âge de la molybdénite (Mathur *et al.*, 2010). La composition isotopique du molybdène pourrait aussi servir pour identifier des molybdénites qui peuvent être datées par la méthode Re-Os. Des analyses semblent en effet montrer que plus les concentrations en Re sont élevées, plus les $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ diminuent. La composition isotopique du molybdène permettrait également d'identifier une réouverture du système Re-Os. Une correspondance entre des âges Re-Os anormaux et des anomalies du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ a été identifiée par Mathur *et al.* (2010). Les $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ des échantillons en question sont soit plus faibles, soit plus élevés que les valeurs des échantillons ne montrant pas d'âges Re-Os anormaux (Fig. I-14), et ce, pour différents types d'occurrence. Les échantillons avaient

été observés au MEB auparavant et ne montraient aucune hétérogénéité. En revanche, sur cette même figure I-14, le porphyre d'El Tiente au Chili, montre des $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ de molybdénites qui varient de 0,90‰ alors que les datations Re-Os de ces échantillons sont correctes.

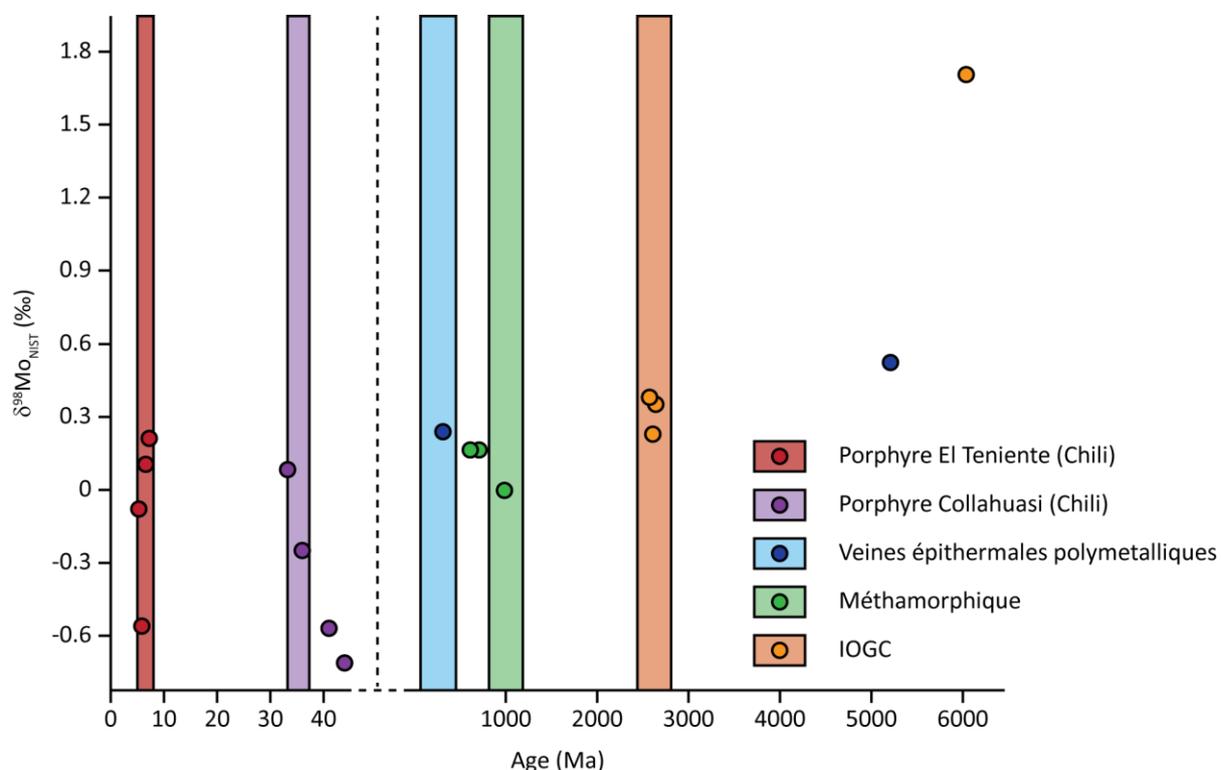


Figure I-14 : Identification d'âge Re-Os « anormaux » grâce à des signatures isotopiques du molybdène : plus faibles pour un porphyre (en violet) et plus élevées pour des veines épithémiales polymétalliques (en bleu), un gisement méthamorphique (en vert) et un gisement de type IOGC (en orange) (d'après Mathur *et al.*, 2010). Les rectangles représentent les âges considérés comme raisonnables. Pour un second porphyre (en rouge) les âges mesurés sont corrects malgré la variabilité du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$.

3.8 Granites et basaltes

Les molybdénites ne sont pas les seuls minéraux dont le $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ a été analysé. En roche totale, les basaltes ont une signature isotopique de -0,15‰ (Voegelin *et al.*, 2012), similaire à celle des granites (Siebert *et al.*, 2003). Peu de données sont disponibles mais elles tendent à montrer que le $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ des granites et des basaltes varie peu.

Conclusion

Outre ses utilisations en tant que matériau résistant aux hautes pressions et hautes températures et ses qualités de semi-conducteur, le molybdène est beaucoup utilisé, depuis peu, en géosciences, notamment comme outil pour reconstituer les conditions de réduction-oxydations passées. Mais, dernièrement, des études se sont intéressées aux applications possibles de l'isotopie du molybdène pour les gisements et occurrences contenant de la molybdénite. Le $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ de ces molybdénites présente des différences selon le type d'occurrence, ce qui pourrait être lié à des différences de température. Les variations à l'échelle d'un gisement pourraient notamment s'expliquer par un fractionnement de Rayleigh et par un fractionnement lors du passage d'un stade de minéralisation à un autre.

Dans cette thèse, nous proposons une étude approfondie de l'isotopie du molybdène des molybdénites, afin de mieux comprendre le fractionnement isotopique du molybdène lors de la cristallisation des molybdénites et mieux contraindre la mise en place de ce type d'occurrence. Des études ont déjà montré des variations isotopiques du molybdène des molybdénites, mais les bases de données utilisées ne présentant que 20-30 échantillons, les causes de ce fractionnement isotopiques ne sont pas clairement identifiées. De plus, une telle étude permettra d'apporter de nouvelles données sur la principale source du molybdène océanique.

Références

- Anbar, A.D., 2004. Molybdenum Stable Isotopes: Observations, Interpretations and Directions. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 55, 429-454.
- Anbar, A.D., Knab, K.A., Barling, J., 2001. Precise determination of mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum using MC-ICP-MS. *Analytical Chemistry* 73, 1425-1431, DOI: 10.1021/ac000829w.
- Anbar, A.D., Knoll, A.H., 2002. Proterozoic Ocean Chemistry and Evolution: A Bioinorganic Bridge? *Science* 297, 1137-1142, DOI: 10.1126/science.1069651.
- Archer, C., Vance, D., 2008. The isotopic signature of the global riverine molybdenum flux and anoxia in the ancient oceans. *Nature Geoscience* 1, 597-600, DOI: 10.1038/ngeo282.
- Arnold, G.L., Anbar, A.D., Barling, J., Lyons, T.W., 2004. Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in mid-Proterozoic oceans. *Science* 304, 87-90, DOI: 10.1126/science.1091785.
- Barling, J., Anbar, A.D., 2004. Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides. *Earth and Planetary Science Letters* 217, 315-329, DOI: 10.1016/S0012-821X(03)00608-3.
- Barling, J., Arnold, G.L., Anbar, A.D., 2001. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum. *Earth and Planetary Science Letters* 193, 447-457.
- Burkhardt, C., Kleine, T., Oberli, F., Pack, A., Bourdon, B., Wieler, R., 2011. Molybdenum isotope anomalies in meteorites: Constraints on solar nebula evolution and origin of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* 312, 390-400, DOI: 10.1016/j.epsl.2011.10.010.
- Chappaz, A., Gobeil, C., Tessier, A., 2008. Geochemical and anthropogenic enrichments of Mo in sediments from perennially oxic and seasonally anoxic lakes in Eastern Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 170-184, DOI: 10.1016/j.gca.2007.10.014.
- Chappaz, A., Lyons, T.W., Gordon, G.W., Anbar, A.D., 2012. Isotopic Fingerprints of Anthropogenic Molybdenum in Lake Sediments. *Environmental Science & Technology* 46, 10934-10940, DOI: 10.1021/es3019379.
- Chen, H., 2008. The Marcona – Mina Justa district, south-central Perú: Implications for the genesis and definition of the iron oxide-copper (-gold) ore deposit clan. PhD thesis, 280 p.8.
- Clark, J.O.E., Steigeler, S., 2000. *The Facts on File Dictionary of Earth Science*. Checkmark Books, New York, 240.
- Collier, R.W., 1985. Molybdenum in the Northeast Pacific Ocean. *Limnology and Oceanography*, 30, 1351-1354.
- Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T., Sage, D., 1996. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth and Planetary Science Letters* 145, 65-78.
- Czaja, A.D., Johnson, C.M., Roden, E.E., Beard, B.L., Voegelin, A.R., Nägler, Th.F., Beukes, N. J., Wille, M., 2012. Evidence for free oxygen in the Neoproterozoic ocean based on coupled iron-molybdenum isotope fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 86, 118-137, DOI : 10.1016/j.gca.2012.03.007.
- Dahl, T.W., Anbar, A.D., Gordon, G.W., Rosing, M.T., Frei, R., Canfield, D.E., 2010. The behavior of molybdenum and its isotopes across the chemocline and in the sediments of sulfidic Lake Cadagno, Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 144-163, DOI: 10.1016/j.gca.2009.09.018.
- Dauphas, N., Marthy, B., Reisberg, L., 2002. Molybdenum evidence for inherited planetary scale isotope heterogeneity of the protosolar nebula. *The Astrophysical Journal* 565, 640-644.

- Dickson, A.J., Cohen, A.S., 2012. A molybdenum isotope record of Eocene Thermal Maximum 2: Implications for global ocean redox during the early Eocene. *Paleoceanography* 27, 3230, DOI: 10.1029/2012PA002346.
- Dickson, A.J., Cohen, A.S., Coe, A.L., 2012. Seawater oxygenation during the Paleocene-Eocene Thermal Maximum. *Geology* 40, 639-642, DOI: 10.1130/G32977.1.
- Duan, Y., Anbar, A.D., Arnold, G.L., Lyons, T.W., Gordon, G.W., Kendall, B., 2010. Molybdenum isotope evidence for mild environmental oxygenation before the Great Oxidation Event. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 6655-6668, DOI: 10.1016/j.gca.2010.08.035.
- Emerson, S.R., Huested, S.S., 1991. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Marine Chemistry* 34, 177-196.
- Geraghty, E.P., Carten, R.B., Walker, B.M., 1988. Tilting of Urad-Henderson and Climax porphyry molybdenum systems, central Colorado, as related to northern Rio Grande rift tectonics. *Geological Society of America Bulletin* 11, 1780-1786, DOI: 10.1130/0016-7606(1988)100<1780:TouHAC>2.3.CO;2.
- Goldberg, T., Gordon, G., Izon, G., Archer, C., Pearce, C.R., McManus, J., Anbar, A.D., Rehkämper, M., 2013. Resolution of inter-laboratory discrepancies in Mo isotope data: an intercalibration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28, 724-735, DOI: 10.1039/C3JA30375F.
- Greber, N.D., Hofmann, B.A., Voegelin, A.R., Villa, I.M., Nägler, T.F., 2011. Mo isotope composition in Mo-rich high- and low-T hydrothermal systems from the Swiss Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, DOI: 6600-6609, DOI: 10.1016/j.gca.2011.08.034.
- Greber, N.D., Pettke, T., Nägler, T.F., 2014. Magmatic-hydrothermal molybdenum isotope fractionation and its relevance to the igneous crustal signature. *Lithos* 190-191, 104-110, DOI: 10.1016/j.lithos.2013.11.006.
- Greber, N.D., Siebert, C., Nägler, T.F., Pettke, T., 2012. $\delta^{98/95}\text{Mo}$ values and molybdenum concentration data for NIST SRM 610, 612 and 3134: Towards a common protocol for reporting Mo data. *Geostandards and Geoanalytical Research* 36-3, 291-300, DOI: 10.1111/j.1751-908X.2012.00160.x.
- Hannah, J.L., Stein, H.J., Wieser, M.E., de Laeter, J.R., Varner, M.D., 2007. Molybdenum isotope variations in molybdenite: Vapor transport and Rayleigh fractionation of Mo. *Geology* 35, 703-706, DOI: 10.1130/G23538A.1.
- Helz, G.R., Miller, C.V., Charnock, J.M., Mosselmans, J.F.W., Patrick, R.A.D., Garner, C.D., Vaughn, D.J., 1996. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3631-3642, DOI: 10.1016/0016-7037(96)00195-0.
- Jackson, J.A., 1997. *Glossary of Geology* (4th edition). American Geological Institute, Alexandria, Virginia, 472.
- Kendall, B., Creaser, R.A., Gordon, G.W., Anbar, A.D., 2009. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 2534-2558, DOI: 10.1016/j.gca.2009.02.013.
- Kendall, B., Gordon, G.W., Poulton, S.W., Anbar, A.D., 2011. Molybdenum isotope constraints on the extent of late Paleoproterozoic ocean euxinia. *Earth and Planetary Science Letters* 307, 450-460, DOI: 10.1016/j.epsl.2011.05.019.
- Lane, S., Proemse, B.C., Tennant, A., Wieser, M.E., 2013. Concentration measurements and isotopic composition of airborne molybdenum collected in an urban environment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405, 2957-2963, DOI: 10.1007/s00216-012-6660-9.
- Liermann, L.J., Guynn, R.L., Anbar, A., Brantley, S.L., 2005. Production of a molybdophore during metal-targeted dissolution of silicates by soil bacteria. *Chemical Geology* 220, 285-302, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2005.04.013.
- London, D., 2009. Pegmatites. *The Canadian Mineralogist*, Special Publication 10, 363.

- Lu, Q., Massuda, A., 1992. High accuracy measurement of isotope ratios of molybdenum in some terrestrial molybdenites. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 3, 10-17, DOI: 10.1016/1044-0305(92)85013-A.
- Lyons, T.W., Berner, R.B., 1992. Carbon–sulfur–iron systematics of the upper-most deep-water sediments of the Black Sea. *Chemical Geology* 99, 1-27, DOI: 10.1016/0009-2541(92)90028-4.
- Lyons, T.W., Werne, J.P., Hollander, D.J., Murray, R.W., 2003. Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chem. Geol.* 195, 131-157, DOI: 10.1016/S0009-2541(02)00392-3.
- Malinovsky, D., Hammarlund, D., Ilyashuk, B., Martinsson, O., Gelting, J., 2007. Variations in the isotopic composition of molybdenum in freshwater lake systems. *Chemical Geology* 236, 181-198, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2006.09.006.
- Malinovsky, D., Rodushkin, I., Baxter, D.C., Ingri, J., Öhlander, B., 2005. Molybdenum isotope ratio measurements on geological samples by MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry* 245, 94-107, DOI: 10.1016/j.ijms.2005.07.007.
- Manheim, F.T., Landergren, S., 1974. Molybdenum. In: *Handbook of Geochemistry*. Wedepohl (ed) Springer-Verlag, New-York, 42-H-1-42-H-5.
- Mathur, R., Brantley, S., Anbar, A., Munizaga, F., MaksaeV, V., Newberry, R., Vervoort, J., Hart, G., 2010. Variation of Mo isotopes from molybdenite in high-temperature hydrothermal ore deposits. *Miner Deposita* 45, 43-50, DOI: 10.1007/s00126-009-0257-z.
- McManus, J., Berelson, W.M., Severmann, S., Poulson, R.L., Hammond, D.E., Klinkhammer, G.P., Holm, C., 2006. Molybdenum and uranium geochemistry in continental margin sediments: Paleoproxy potential. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4643–4662, DOI: 10.1016/j.gca.2006.06.1564.
- McManus, J., Nägler, T.F., Siebert, C., Wheat, C.G., Hammond, D.E., 2002. Oceanic molybdenum isotope fractionation: Diagenesis and hydrothermal ridge-flank alteration. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 3, 1078-1087, DOI: 10.1029/2002GC000356.
- Moore, L.J., Machlan, L.A., Shields, W.R., Garner, E.L., 1974. Internal normalization techniques for high accurate isotope dilution analyses. Application to molybdenum and nickel in standard reference materials. *Analytical Chemistry* 46, 1082-1089.
- Morford, J.L., Emerson, S., 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 1735–1750, DOI: 10.1016/S0016-7037(99)00126-X.
- Morris, A.W., 1975. Dissolved molybdenum and vanadium in the northeast Atlantic ocean. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 22, 49-54, DOI: 10.1016/0011-7471(75)90018-2.
- Murthy, V.R., 1962. Isotopic anomalies of molybdenum in some iron meteorites. *Journal of Geophysical Research* 67, 905-907, DOI: 10.1029/JZ067i002p00905.
- Murthy, V.R., 1963. Elemental and isotopic abundances of molybdenum in some meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 27, 1171-1178, DOI: 10.1016/0016-7037(63)90098-X.
- Nägler, T., Neubert, N., Böttcher, M.E., Dellwig, O., Schnetger, B., 2011. Molybdenum isotope fractionation in pelagic euxinia: Evidence from the modern Black and Baltic Seas. *Chemical Geology* 289, 1–11, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2011.07.001.
- Nägler, T.F., Anbar, A.D., Archer, C., Goldberg, T., Gordon, G.W., Greber, N.D., Siebert, C., Sohrin, Y., Vance, D., 2013. Proposal for an International Molybdenum Isotope Measurement Standard and Data Representation. *Geostandards and Geoanalytical Research* 38, 149-151, DOI: 10.1111/j.1751-908X.2013.00275.x.

- Nägler, T.F., Siebert, C., Lüschen, H., Böttcher, M.E., 2005. Sedimentary Mo isotope record across the Holocene fresh-brackish water transition of the Black Sea. *Chemical Geology* 219, 283-295, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2005.03.006.
- Nakagawa, Y., Takano, S., Firdaus, M.L., Norisuye, K., Hirata, T., Vance, D., Sohrin, Y., 2012. The molybdenum isotopic composition of the modern ocean. *Geochemical Journal* 46, 131-141, DOI: 10.2343/geochemj.1.0158.
- Neretin, L.N., Volkov, I.I., Böttcher, M.E., Grinenko, V.A., 2001. A sulfur budget for the Black Sea anoxic zone. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 48, 2569-2593, DOI: 10.1016/S0967-0637(01)00030-9.
- Neubert, N., Heri, A.R., Voegelin, A.R., Nägler, T.F., Schlunegger, F., Villa, I.M., 2011. The molybdenum isotopic composition in river water: Constraints from small catchments. *Earth and Planetary Science Letters* 304, 180-190, DOI: 10.1016/j.epsl.2011.02.001.
- Ossandón, C.G., Fréaut, C.R., Gustafson, L.B., Lindsay, D.D., Zentilli, M., 2001. Geology of the Chuquicamata Mine: A Progress Report. *Economic Geology* 96, 249-270, DOI: 10.2113/gsecongeo.96.2.249.
- Pearce, C.R., Coe, A.L., Cohen, A.S., 2010. Seawater redox variations during the deposition of the Kimmeridge Clay Formation, United Kingdom (Upper Jurassic): Evidence from molybdenum isotopes and trace metal ratios. *Paleoceanography* 25, 4213 1-15, DOI: 10.1029/2010PA001963.
- Pearce, C.R., Cohen, A.S., Coe, A.L., Burton, K.W., 2008. Molybdenum isotope evidence for global ocean anoxia coupled with perturbations to the carbon cycle during the Early Jurassic. *Geology* 36, 231-234, DOI: 10.1130/G24446A.1.
- Pietruszka, A.J., Walker, R.J., Candela, P.A., 2006. Determination of mass-dependent molybdenum isotopic variations by MC-ICP-MS: An evaluation of matrix effects. *Chemical Geology* 225, 121- 136, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2005.09.002.
- Poulson, R.L., Siebert, C., McManus, J., Berelson, W.M., 2006. Authigenic molybdenum isotope signatures in marine sediments. *Geology* 34, 617-620, DOI: 10.1130/G22485.1.
- Rahaman, W., Goswami, V., Singh, S.K., Rai, V.K., 2014. Molybdenum isotopes in two Indian estuaries: Mixing characteristics and input to oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 141, 407-422, DOI: 10.1016/j.gca.2014.06.027.
- Ray, G.E., Lefebure, D.V., 2000. A Synopsis of Iron Oxide ± Cu ± Au ± P ± REE Deposits of the Candelaria-Kiruna-Olympic Dam Family. *Geological Fieldwork*, 267-271.
- Redmond, P.B., Einaudi, M.T., 2010. The Bingham Canyon porphyry Cu-Mo-Au Deposit. I. Sequence of intrusions, vein formation, and sulfide deposition. *Economic Geology* 105, 43-68, DOI: 10.2113/gsecongeo.105.1.43.
- Rempel, K.U., Migdisov, A.A., Williams-Jones, A.E., 2006. The solubility and speciation of molybdenum in water vapour at elevated temperatures and pressures: Implications for ore genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 687-696, DOI: 10.1016/j.gca.2005.09.013.
- Scott, C., Lyons, T.W., 2012. Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: Refining the paleoproxies. *Chemical Geology* 324-325, 19-27, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2012.05.012.
- Scott, C., Lyons, T.W., Bekker, A., Poulton, S.W., Shen, Y., Chu, X., Anbar, A.D., 2008. Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean. *Nature* 452, 456-460, DOI: 10.1038/nature06811.
- Selby, D., Creaser, R.A., 2001. Re-Os Geochronology and Systematics in Molybdenite from the Endako Porphyry Molybdenum Deposit, British Columbia, Canada *Economic Geology*, 96, 197-204, DOI: 10.2113/gsecongeo.96.1.197.

- Siebert, C., McManus, J., Bice, A., Poulson, R., Berelson, W.M., 2006. Molybdenum isotope signatures in continental margin marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 241, 723-733, DOI: 10.1016/j.epsl.2005.11.010.
- Siebert, C., Nägler, T.F., von Blanckenburg, F., Kramers, J.D., 2003. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography. *Earth and Planetary Science Letters* 211, 159-171, DOI: 10.1016/S0012-821X(03)00189-4.
- Siebert, S., Nägler, T.F., Kramers, J.D., 2001. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 2, paper number 2000GC000124, DOI: 10.1029/2000GC000124.
- Simmons, S.F., White, N.C., John, D.A., 2005. Geological characteristics of epithermal precious and base metal deposits. *Economic Geology 100th Anniversary Volume 1905-2005*, 485-522.
- Stemprok, M., 1987. Greisenization (a review). *Geologische Rundschau* 76-1, 169-175, DOI: 10.1007/BF01820580.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The continental crust: its composition and evolution*. Oxford, Blackwell Scientific Publications.
- Tossell, J.A., 2005. Calculating the partitioning of the isotopes of Mo between oxidic and sulfidic species in aqueous solution. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 69-12, 2981-2993. DOI: 10.1016/j.gca.2005.01.016.
- Voegelin, A.R., Nägler, T.F., Beukes, N.J., Lacassie, J.P., 2010. Molybdenum isotopes in late Archean carbonate rocks: Implications for early Earth oxygenation. *Precambrian Research* 182, 70-82, DOI: 10.1016/j.precamres.2010.07.001.
- Voegelin, A.R., Nägler, T.F., Pettke, T., Neubert, N., Steinmann, M., Pourret, O., Villa, I.M., 2012. The impact of igneous bedrock weathering on the Mo isotopic composition of stream waters: Natural samples and laboratory experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 86, 150-165, DOI: 10.1016/j.gca.2012.02.029.
- Wen, H., Carignan, J., Cloquet, C., Zhu, X., Zhang, Y., 2010. Isotopic delta values of molybdenum standard reference and prepared solutions measured by MC-ICP-MS: Proposition for delta zero and secondary references. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25, 716-721, DOI: 10.1039/B921060A.
- White, W.H., Bookstrom, A.A., Kamilli, R.J., Ganster, M.W., Smith, R.P., Ranta, D.E., Steininger, R.C., 1981. Character and origin of Climax-type molybdenum deposits. *Econ. Geol. 75th Anniversary Volume*, 270-316.
- Wieser, M.E., De Laeter, J.R., 2000. Thermal ionization mass spectrometry of molybdenum isotopes. *International Journal of Mass Spectrometry* 197, 253-261.
- Wieser, M.E., De Laeter, J.R., 2003. A preliminary study of isotope fractionation in molybdenites. *International Journal of Mass Spectrometry* 225, 177-183. DOI: 10.1016/S1387-3806(02)01115-6.
- Wieser, M.E., De Laeter, J.R., Stein, H., Tuttas, D., Schwieters, J., 2004. Molybdenum isotope abundance variations measured in molybdenites by double-spiking thermal ionization mass spectrometry. *Goldschmidt 2004*, A376.
- Zerkle, A.L., Scheiderich, K., Maresca, J.A., Liermann, L.J., Brantley, S.L., 2011. Molybdenum isotope fractionation by cyanobacterial assimilation during nitrate utilization and N₂ fixation. *Geobiology* 9, 94-106, DOI: 10.1111/j.1472-4669.2010.00262.x.

Chapitre II : Méthodologie - analyses isotopiques

Introduction

L'arrivée des MC-ICP-MS (Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) a permis d'observer des variations isotopiques d'échantillons naturels de divers éléments tels que le Fe, le Cu, le Zn, mais aussi le Mo et ce, de manière précise. Dans le cadre de cette thèse, plusieurs types d'analyses isotopiques ont été effectués (Mo, Pb, S, Re-Os).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, divers échantillons naturels peuvent être analysés afin de déterminer la composition isotopique en Mo. Au cours de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur les analyses isotopiques du molybdène des molybdénites. Toutes les analyses isotopiques du Mo ont été effectuées au laboratoire du BRGM. De telles analyses n'ayant jamais été effectuées au BRGM, une partie de ce travail a consisté à développer la méthode au BRGM, à partir des différentes méthodes utilisées dans les différents laboratoires qui procèdent déjà aux analyses isotopiques du molybdène.

Les analyses du Pb et du S ont été effectuées, elles aussi, au BRGM, sur des molybdénites, des chalcopyrites et des pyrrhotites, selon les méthodologies décrites dans ce chapitre qui sont utilisées en routine au BRGM. Les datations Re-Os ont été réalisées par David Selby à l'Université de Durham (Angleterre).

1 Isotopie du molybdène

1.1 Revue bibliographique de la mesure isotopique du molybdène

1.1.1 Préparation de l'échantillon

De manière générale, la molybdénite est prélevée directement sur l'échantillon, sinon l'échantillon subit un broyage et les grains de molybdénite sont séparés des autres minéraux. La dissolution de la molybdénite s'effectue dans de l'eau régale : un mélange HCl/HNO₃ selon les proportions 3/1 sur plaque chauffante portée à 95-100°C, béccher fermé (ex : Wieser & De Laeter, 2003). L'échantillon est ensuite évaporé avant d'être reconstitué avec du HNO₃ ou du HCl selon les protocoles.

1.1.2 Chimie

La plupart des échantillons naturels nécessitent une chimie par chromatographie échangeuse d'ion de pré-concentration et de purification pour les analyses isotopiques du Mo, à l'exception des molybdénites contenant 59,65% de Mo et aucun autre élément majeur que le S (Anbar *et al.*, 2001 ; Barling *et al.*, 2001 ; Siebert *et al.*, 2001, Malinovsky *et al.*, 2007, Mathur *et al.*, 2010). Mathur *et al.* (2010) ont notamment procédé à l'analyse avec et sans processus de séparation chromatographique sur un même échantillon et n'ont pas trouvé de différence notable entre les résultats.

1.1.3 Correction du biais de masse

Une difficulté de l'analyse isotopique du molybdène réside dans la correction précise du fractionnement induit lors de l'analyse en spectrométrie de masse. Trois méthodes peuvent être utilisées : le standard interne, le sample-standard bracketing et le standard externe. Ces trois méthodes permettent l'obtention de résultats cohérents (Siebert *et al.*, 2001, Anbar *et al.*, 2001, Malinovsky *et al.*, 2005, Pietruszka *et al.*, 2006).

1.1.3.1 Double spike (ou standard interne)

La méthode consiste à rajouter, en quantité connue, une solution de deux isotopes de l'élément analysé dont le rapport est connu (Wetherill, 1964 ; Siebert *et al.*, 2001). Cette méthode est possible pour le Mo car il possède 7 isotopes stables. Elle présente l'avantage d'être la méthode la plus juste puisque le spike subit exactement le même fractionnement que le Mo de la solution à analyser. Elle peut être utilisée pour les analyses sur TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometer) et sur MC-ICP-MS. Cette technique est donc considérée comme la plus précise. Néanmoins elle est compliquée à mettre en œuvre en raison de la précision à apporter pour la préparation du double spike, la précision de l'analyse dépendant de la pureté du double spike utilisé et de la validité de sa calibration.

De nombreux auteurs utilisent le double spike afin de corriger le biais de masse mais tous n'utilisent pas les mêmes masses pour leur double spike :

- ^{97}Mo - ^{100}Mo (ex : Siebert *et al.*, 2001) est le double spike le plus utilisé

- ^{94}Mo - ^{100}Mo (Wieser & De Laeter, 2003)
- ^{95}Mo - ^{98}Mo (Wetherill, 1964),
- ^{94}Mo - ^{98}Mo (Lu & Masuda, 1992),
- ^{96}Mo - ^{98}Mo (Dauphas *et al.*, 2004),
- ^{92}Mo - ^{98}Mo (Wieser & De Laeter, 2009).

Le choix le plus fréquent du double spike ^{97}Mo - ^{100}Mo impose une notation du δMo excluant le ^{97}Mo pourtant intéressant puisque ne présentant pas d'interférence isobarique.

1.1.3.2 *Standard bracketing*

Cette méthode consiste à alterner le passage d'un standard, dont la valeur du fractionnement est connue, et le passage d'un échantillon afin d'effectuer une correction sur l'échantillon. Cette méthode permet de pallier au fractionnement de masse induit par la machine. Elle est utilisable sur MC-ICP-MS. Les avantages de cette méthode, par rapport au double spike, sont sa facilité de mise en place et son insensibilité à un effet de mémoire (Albarède & Beard, 2004).

1.1.3.3 *Standard externe*

La correction externe du biais de masse consiste à rajouter un élément de masse proche de celui à analyser afin de corriger le biais induit par l'instrument. La méthode repose sur l'hypothèse que le fractionnement sera le même pour le Mo et l'élément ajouté à condition que leur masse soient proches (Longerich *et al.*, 1987 ; Maréchal *et al.*, 1999). Cette méthode est applicable pour les analyses effectuées sur MC-ICP-MS. Pour le Mo, quatre éléments peuvent être utilisés :

- Le zirconium (Zr) est privilégié (Anbar *et al.*, 2001) pour sa masse proche de celle du Mo. Le Zr est l'élément le plus utilisé comme standard externe pour les analyses isotopique du Mo.
- Plus rarement le ruthénium (Ru) a été testé par Anbar *et al.* (2001).
- Le strontium (Sr) a été utilisé par Dauphas *et al.* (2001).
- Le palladium (Pd) a été utilisé par Malinovsky *et al.* (2005).

Cette méthode présente l'avantage d'être simple à mettre en place mais augmente le risque d'interférence isobarique (Tableau II-1). Le Sr et le Pd ont des masses plus éloignées du Mo que le Ru

ou le Zr, ils ne présentent pas d'interférences, mais cette méthode nécessite l'utilisation de masses les plus proches possible afin de corriger au mieux le biais de masse.

Chapitre 2 : Méthodologie : analyses isotopiques

Masse	84	86	87	88	90	91	92	94	95	96	97	98	99	100	101	102	104	105	106	108	110	
Abondance du Sr	0,6	9,9	7,0	82,6																		
Abondance du Mo							14,8	9,3	15,9	16,7	9,6	24,1		9,6								
Abondance du Zr					51,5	11,2	17,2	17,4		2,8												
Abondance du Ru										5,5		1,9	12,7	12,6	17,0	31,6	18,7					
Abondance du Pd																	1,0	11,1	22,3	27,3	26,5	11,7

Tableau II-1 : Tableau des abondances (en %) des isotopes du Sr, Mo, Zr, Ru et Pd et interférence isobariques entre le Mo, le Zr et le Ru.

1.1.4 Effets de matrice

Pietruszka *et al.* (2006) ont testé les différents effets de matrice pouvant affecter les mesures isotopiques du molybdène. Si la plupart des éléments testés n'affectent pas les résultats, le magnésium et le sodium peuvent les altérer. Les analyses corrigées à l'aide d'un standard bracketing et d'un standard externe au Zr sont mieux corrigées de cet effet de matrice qu'une analyse corrigée avec un simple standard bracketing. Il paraît donc important de mettre en place, pour une correction du biais de masses par standard bracketing, une seconde correction du biais de masse avec un standard externe au Zr.

1.1.5 Spectrométrie de masse

Les variations du δMo étant faibles dans les échantillons naturels (<1‰ par unité de masse), il est important d'utiliser un spectromètre de masse qui donnera une mesure précise et reproductible afin de pouvoir comparer les résultats obtenus. Deux types de spectromètres sont couramment utilisés : les TIMS ou les MC-ICP-MS. Les différences entre ces deux méthodes se situent au niveau de la méthode d'introduction et d'ionisation de l'échantillon, la partie analyseur étant similaire (Albarède & Beard, 2004).

1.1.5.1 TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry)

Les analyses sur TIMS nécessitent le dépôt de l'échantillon sur un filament. Ce dernier est ensuite traversé par un courant permettant, sous vide, la vaporisation et l'ionisation de l'échantillon. Les premières analyses isotopiques du molybdène ont été réalisées sur TIMS sur des météorites (Murthy, 1962 et 1963). Ces premières analyses comportaient néanmoins des problèmes de corrections du biais de masse induit durant l'analyse (Wetherill, 1964). Les P-TIMS (Positive Thermal Ionization Mass Spectrometry) sont traditionnellement utilisés pour les études isotopiques du Mo. Un N-TIMS (Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry) peut aussi être utilisé (Wieser *et al.*, 2007). Dans ce cas, ce sont les ions MoO_3^- qui sont analysés. Les avantages du N-TIMS sont, d'une part, son efficacité d'ionisation plus élevée que sur P-TIMS et, d'autre part, une plus grande stabilité des ions MoO_3^- que des ions Mo^+ analysés sur P-TIMS. Néanmoins, l'analyse des ions MoO_3^- implique des corrections plus importantes dues aux interférences liées aux différents isotopes de l'oxygène et donc à une diminution de la précision (Wieser *et al.*, 2007). Plusieurs laboratoires utilisent encore des TIMS pour leurs analyses isotopiques du Mo (ex : Lu et Masuda 1992 ; Dauphas *et al.*, 2002a, b ; Wieser & De

Laeter, 2000, 2003, 2009 ; Wieser *et al.*, 2004, 2007). Le fractionnement isotopique (de type Rayleigh), qui a lieu au cours de l'analyse isotopique, est un problème majeur des analyses effectuées sur P-TIMS (Wieser *et al.*, 2007). Ce fractionnement est linéaire dans le temps (environ 2,4‰/amu) et se présente par un enrichissement en isotopes légers (suivant un mécanisme de distillation de Rayleigh) durant les premières phases d'évaporation.

1.1.5.2 MC-ICP-MS (*Multi-Collector Inductively-Coupled-Plasma Mass-Spectrometer*)

Dans ce type de spectromètre, l'introduction de l'échantillon se fait généralement sous forme liquide. Le plasma permet la vaporisation, l'atomisation et l'ionisation de l'échantillon (Fig. II-1). Ce n'est qu'en 1995, avec le développement des analyses sur MC-ICP-MS, que Lee & Halliday (1995) ont mis au point une méthode sur MC-ICP-MS. Il est généralement préféré au TIMS pour sa haute capacité d'ionisation des éléments et pour la possibilité de corriger le biais de masse instrumental par standard bracketing et par un standard externe (Albarède *et al.*, 2004). En revanche, les interférences isobariques, le biais de masse instrumental et les effets de matrice sont plus importants que pour les analyses effectuées sur TIMS (Albarède & Beard, 2004). Pour les analyses isotopiques du Mo, le MC-ICP-MS permet l'analyse de petits échantillons (<1 µg) et d'effectuer une correction par rapport à un blanc ce qui n'est pas possible sur TIMS. Wieser *et al.* (2007) ont comparé les résultats obtenus avec un TIMS et un MC-ICP-MS et ont conclu que le MC-ICP-MS permet des résultats plus justes et plus précis lors de l'analyse d'échantillons naturels pour le Mo. Contrairement aux analyses réalisées sur TIMS, il n'y a pas de fractionnement isotopique dépendant du temps au cours de l'analyse. La plupart des laboratoires analysant les compositions isotopiques du Mo le font sur des MC-ICP-MS.

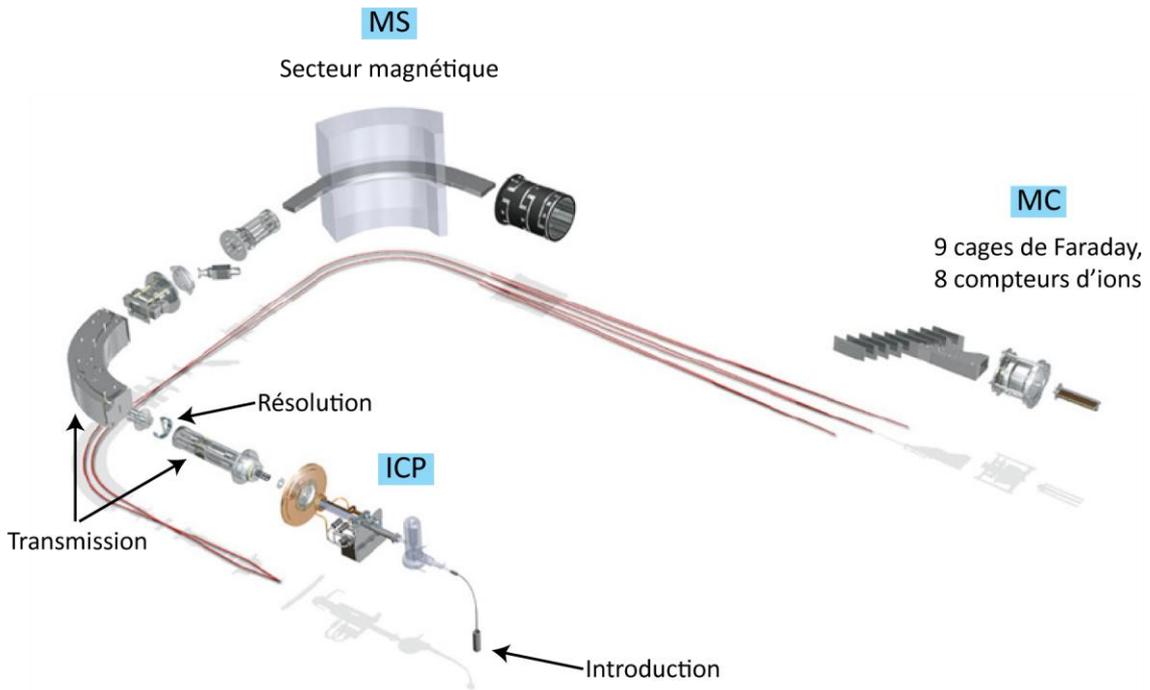


Figure II-1 : Schéma explicatif du MC-ICP-MS Neptune (Thermo Scientific).

1.1.6 Standards

Le problème des standards a déjà été abordé dans le chapitre précédent. Durant la phase bibliographique effectuée au cours de cette thèse, 20 standards de normalisation différents ont été identifiés. Grâce aux standardisations effectuées par Goldberg *et al.* (2013), Malinovsky *et al.* (2007) et Lane *et al.* (2013), les données acquises sur les molybdénites ont pu être comparées, à l'exception de celles de Pietruszka *et al.* (2006) (Tableau II-2).

	$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$	Références
Roch Mo2	-0,34	Goldberg <i>et al.</i> (2013)
JMC 602332B	-0,27	Goldberg <i>et al.</i> (2013)
Roch Mo1	-0,37	Goldberg <i>et al.</i> (2013)
High purity std 320304	-0,27	Malinovsky <i>et al.</i> (2007), Goldberg <i>et al.</i> (2013)
JMC pure metal ROD	-0,05	Lane <i>et al.</i> (2013)

Tableau II-2 : Correction à apporter aux données pour obtenir des données comparables, normalisées au NIST3134.

1.2 Méthode développée

1.2.1 Préparation des échantillons

1.2.1.1 Cas des échantillons riches en MoS_2

La molybdénite est récupérée sur les échantillons et triée sous loupe binoculaire à l'aide d'une pince. Greber *et al.* (2011) ont identifié des variations isotopiques du Mo significatives au sein d'un même échantillon. Afin d'obtenir une valeur représentative de l'échantillon de la molybdénite étudiée, plus de 100 mg de molybdénite sont prélevés (lorsque l'échantillon le permet). L'intégralité de la molybdénite prélevée est ensuite broyée dans un mortier en agate afin de s'assurer de l'homogénéité de la poudre de molybdénite.

1.2.1.2 Cas des échantillons pauvres en MoS_2

Certains échantillons pauvres en molybdénite, comme les échantillons de granodiorite provenant de Sunderbyn (région de Luleå, Suède) analysés au cours de cette étude (Fig. II-2), sont d'abord broyés afin de ne garder que la fraction correspondant à la maille de libération de la molybdénite (ici 63-125 μm). Un tri est d'abord effectué par un séparateur magnétique Frantz (la molybdénite est non magnétique). La fraction non magnétique est ensuite purifiée sous loupe binoculaire afin de ne prélever que la molybdénite.



Figure II-2 : Echantillon de granodiorite de Sunderbyn (région de Luleå, Suède) présentant quelques grains de molybdénite <1 mm (ici entouré en rouge) demandant une extraction par broyage et séparateur magnétique Frantz.

1.2.2 *Mise en solution*

La dissolution de 0,1 à 10 mg (selon la quantité d'échantillon disponible) s'effectue avec de l'eau régale (1 part HNO_3 14N, 3 parts HCl 6N) et de quelques gouttes d' HBr afin d'éliminer les sulfures libres. La réaction s'effectue d'abord à froid dans un bécher en téflon durant 1h, puis le bécher est fermé et placé sur une plaque chauffante à 100°C jusqu'à dissolution totale de la molybdénite (soit quelques jours) (Fig. II-3). Par la suite, la solution obtenue est mise à évaporer puis reconstituée avec du HNO_3 à 3%. La molybdénite dissoute est ensuite conditionnée dans un tube de 10 ml avec 3% d' HNO_3 .



Figure II-3 : Mise en solution des molybdénites dans de l'eau régale ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) et quelques gouttes d'HBr placés sur une plaque chauffante.

1.2.3 Spectrométrie de masse

Le BRGM dispose d'un MC-ICP-MS Neptune (Fig. II-4) sur lequel toutes les analyses isotopiques du molybdène sont effectuées avec les réglages présentés dans le tableau II-3. Pour les analyses, un aliquote de la solution concentrée de molybdène est prélevé et dopé au Zr afin d'obtenir une solution composée de Mo à $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, de HNO_3 à 3% et de Zr à $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Les Skimmer cônes utilisés sont des cônes de type H. La mesure isotopique est réalisée en basse résolution (>400). Pour les échantillons et les standards, un bloc de 20 mesures est réalisé et un bloc de 10 mesures est réalisé pour les blancs. Un centrage de pic est effectué à chaque début de bloc.



Figure II-4 : Salle blanche du MC-ICP-MS Neptune du BRGM.

Puissance	1200 W
Flux du gaz de refroidissement (Ar)	15,75 l.min ⁻¹
Flux du gaz auxiliaire (Ar)	1 l.min ⁻¹
Flux du gaz vecteur de l'échantillon (Ar)	1,2 l.min ⁻¹
Tension d'extraction	2000 V
Tension d'accélération	10000 V
Cages de Faraday	H4 H3 H2 H1 Ax L1 L2 L3
Chambre de nébulisation	Double chambre de Scott
Nébuliseur	PFA microcentrique (50 µl.min ⁻¹)
Cône Skimmer	Type H
Sensibilité	8 V.µg ⁻¹ .ml ⁻¹
Temps d'arrivée de l'échantillon	90 s
Nombre de bloc	1
Nombre de cycles	20
Temps d'intégration	8 s
Temps de la mesure	2 min
Temps de rinçage	2 min
Centrage du pic	Avant chaque bloc
Standard	NIST3134 ⁹¹ Zr/ ⁹⁰ Zr solution standard ICP Zirconium
Standard interne	CertiPUR Merck
Conditionnement (échantillons, standards, rinçages)	3% v/v HNO ₃
Concentration de travail pour le Mo (standards et échantillons)	1 µg.ml ⁻¹

Tableau II-3 : Récapitulatif des réglages utilisés pour les analyses isotopiques du Mo sur MC-ICP-MS Neptune au BRGM

La configuration de cage (Tableau II-4) a été choisie afin de permettre la correction du biais de masse par calibration externe ^{90}Zr et ^{91}Zr qui ne présentent pas d'interférence. Le ^{99}Ru est nécessaire pour la correction de la masse 98, où le Mo et le Ru interfèrent. Les masses 92, 94, 95, 97 et 98 du molybdène peuvent être mesurées. En revanche, cette configuration de cage ne nous permet pas d'analyser les masses 96 et 100 du molybdène. Les masses ^{95}Mo et ^{97}Mo ne présentent pas d'interférences, ce qui permettra l'obtention d'un rapport isotopique libre d'interférence. Le ^{98}Mo , couramment utilisé dans la littérature et le plus abondant, sera utilisé pour le report des données.

Masse	90	91	92	94	95	96	97	98	99	100	101	102	104
Configuration de cage	L4	L3	L2	L1	Ax	H1		H2	H3	H4			
Abondance de Mo				14,8	9,25	15,9	16,7	9,55	24,1		9,63		
Abondance de Zr	51,5	11,2	17,2	17,4		2,8							
Abondance de Ru							5,52	1,88	12,7	12,6	17	31,6	18,7

Tableau II-4 : Configuration de cage permettant l'analyse isotopique du Mo avec une correction du biais de masse par ajout de Zr et correction des interférences isobariques.

Les échantillons sont placés dans un passeur automatique et introduit par aspiration libre. Les mesures sont réalisées dans des séquences pouvant aller jusqu'à 48 passages d'échantillon, alternant avec le standard et des blancs.

1.2.4 Expression des résultats

Les rapports mesurés sont exprimés en $\delta^{xx}\text{Mo}$ (en ‰) selon les définitions suivantes :

$$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}} = \left[\frac{(^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo})_{\text{sample}}}{(^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo})_{\text{standard}}} - 1 \right] * 1000 \text{ (eq. 1)}$$

$$\delta^{97}\text{Mo}_{\text{NIST}} = \left[\frac{(^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo})_{\text{sample}}}{(^{97}\text{Mo}/^{95}\text{Mo})_{\text{standard}}} - 1 \right] * 1000 \text{ (eq. 2)}$$

Comme pour le standard, il n'y a pas de norme sur l'expression des résultats. Les différents auteurs les expriment principalement sous la forme $\delta^{97}\text{Mo}$ (e.g. Marthur *et al.*, 2010) ou $\delta^{98}\text{Mo}$ (e.g. Nägler *et al.*, 2013). Cette dernière notation étant la plus utilisée, nous exprimeront, dans la suite du manuscrit, les rapports isotopiques mesurés selon la notation $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ définie par l'équation 1.

Afin de comparer plus facilement les données, pour les auteurs utilisant le $\delta^{97}\text{Mo}$, la notation $\delta^{97}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ (eq. 2) sera conservée dans les tableaux de résultats.

1.2.5 Correction du biais de masse

Le biais de masse instrumental est corrigé grâce à la relation reliant le fractionnement du Mo et celui d'un élément ayant une masse proche (ici le Zr) selon l'équation :

$$\left(\frac{98\text{Mo}}{95\text{Mo}}\right)_{\text{réel ech}} = \left(\frac{98\text{Mo}}{95\text{Mo}}\right)_{\text{mes ech}} * \left(\frac{98}{95}\right)^{f_{\text{Mo}}}$$

Avec :

$$f_{\text{Mo}} = f_{\text{Zr}} = \frac{\ln\left(\frac{(91\text{Zr}/90\text{Zr})_{\text{réel std}}}{(91\text{Zr}/90\text{Zr})_{\text{mes std}}}\right)}{\ln\left(\frac{M(91\text{Zr})}{M(90\text{Zr})}\right)}$$

Cette correction du biais de masse s'effectue donc par l'ajout d'un standard externe au zirconium (standard ICP Zirconium CertiPUR Merck) à 0,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ et par standard-sample bracketing. La comparaison entre le rapport mesuré des masses ^{90}Zr et ^{91}Zr et le rapport réel des abondances naturelles permet de calculer le fractionnement induit par la machine et donc de corriger en conséquence.

La droite de fractionnement du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ versus $\delta^{97}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ montre une pente de 1,48 (Fig. II-5) proche de la pente théorique de 1,5, ce qui montre que les corrections du biais de masse et des interférences isobariques apportées sont justes.

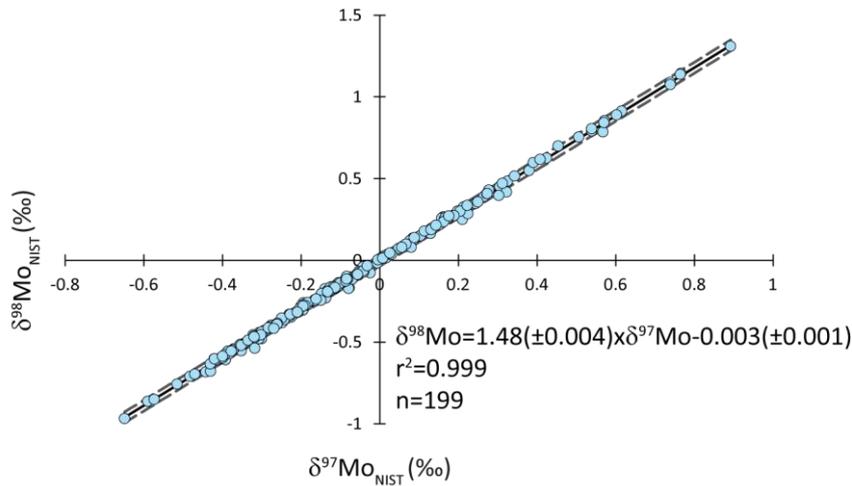


Figure II-5 : Droite de fractionnement entre le $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ et $\delta^{97}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ des échantillons et standards ($n=199$) analysés au cours de cette étude. La pente de la droite mesurée est de 1,48 ce qui est proche de la valeur théorique de 1,5, montrant la justesse des corrections isobariques et du biais de masse effectuées.

1.2.6 Standard

Pour cette étude, nous avons choisi de travailler avec le NIST3134 (lot#891307) proposé comme standard international pour le molybdène avec une valeur de 0‰ (Wen *et al.*, 2010 ; Greber *et al.*, 2012 ; Goldberg *et al.*, 2013 ; Nägler *et al.*, 2013).

1.2.7 Reproductibilité

Les analyses du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ ont été effectuées de mai 2012 à juin 2014. Afin de s'assurer de la reproductibilité de nos mesures, et donc de la comparaison des différents résultats obtenus au cours du temps, deux solutions standards ont été passées dans chaque séquence d'analyse afin de mesurer la reproductibilité.

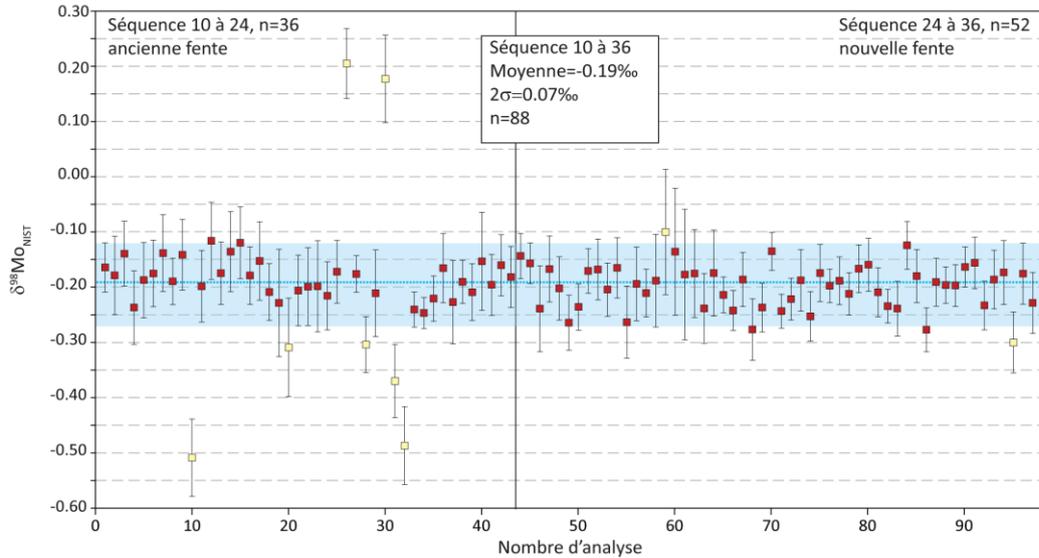
La première solution est une solution standard ICP de Mo Techlab n°B3015042. Cette solution a été analysée 137 fois sur 36 séquences (de mai 2012 à juin 2014). La reproductibilité obtenue pour le $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ de cette solution est de $2\sigma=0,07\%$ (Fig. II-6).

La seconde solution est une solution obtenue par dissolution de la molybdénite d'Henderson 8599 développée par Markey *et al.* (2007) et fournie par NIST. Cette molybdénite est certifiée et utilisée comme matériel de référence pour ses teneurs en rhénium et osmium et pour la datation Re-Os.

Ainsi, nous avons pu suivre la reproductibilité des analyses sur un matériel possédant une matrice similaire aux échantillons analysés lors de cette étude. Pour cette solution nous obtenons également une reproductibilité du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ de 0,07‰ (Fig. II-6) montrant que la matrice de la molybdénite n'affecte pas la reproductibilité des mesures. La molybdénite d'Henderson a été analysée 96 fois à partir de deux mises en solutions différentes (comme décrit en 2.2.1) : la première solution a été analysée 91 fois sur 27 séquences différentes (d'octobre 2012 à juin 2014) et la seconde a été analysée 6 fois sur 3 séquences différentes (juillet 2013).

Ce suivi nous a permis de constater une meilleure reproductibilité à partir de la séquence 25 (passage de $2\sigma=0,10\text{‰}$ à $2\sigma=0,07\text{‰}$ pour la solution ICP). Cette meilleure reproductibilité correspond à un remplacement de la fente du Neptune. Cette nouvelle fente a permis l'obtention d'une forme de pic plus carrée et un plateau plus plat qui ont permis des mesures plus fiables. Moins de mesures aberrantes ont ainsi été constatées suite au changement de cette fente (Fig. II-6).

a) Henderson Molybdénite



b) Solution ICP

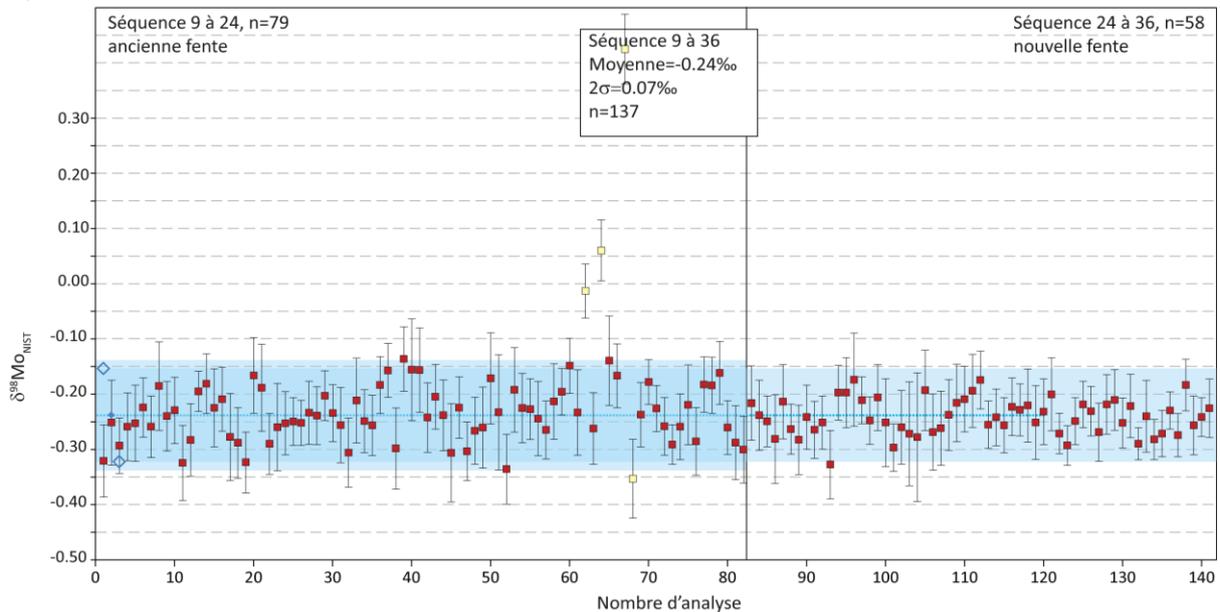


Figure II-6 : Reproductibilité du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ de a) la solution obtenue à partir de la molybdénite d'Henderson 8599, $2\sigma=0,07\%$ et $n=97$ et b) la solution ICP, $2\sigma=0,07\%$ et $n=137$. Les carrés jaunes représentent les valeurs aberrantes qui ont été exclues des calculs de reproductibilité.

Deux autres molybdénites de référence pour les datations Re-Os ont été développées par Du *et al.* (2004) : JDC et HLP. Nous n'avons malheureusement pas pu nous les procurer (en revanche des valeurs du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ ont pu être trouvées dans la bibliographie) et sont donc intégrées à notre base de données.

Pour les échantillons de MoS₂, les solutions obtenues sont analysées au minimum quatre fois dans, au moins, deux séquences différentes. Certaines valeurs ont été écartées lorsqu'elles étaient aberrantes, et au moins deux passages supplémentaires ont été effectués afin de confirmer la valeur finale. Pour chaque échantillon le 2σ est donné avec la moyenne des différents passages. Il est en général inférieur à 0,15‰ pour le δ⁹⁸Mo_{NIST}.

L'erreur interne sur chaque détermination est toujours meilleure que 0,12‰ et généralement de 0,06‰ (2σ_m, n=20 scans).

1.2.8 Matériaux de références

Afin de contrôler la qualité des analyses, Wen *et al.* (2010) ont mis à disposition des solutions de Mo fractionnées à l'aide d'enrichissements relatifs lors d'élutions sur résines échangeuses d'ions. La comparaison de leurs valeurs et celles que nous avons obtenues montre la justesse de nos mesures et de nos corrections. Pour chaque solution, les résultats obtenus sont cohérents avec ceux obtenus par les différents laboratoires ayant analysés ces solutions (Tableau II-5 et Fig. II-7), à savoir : le Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (France), l'école Normale Supérieure de Lyon (France) et the Laboratory of Isotope Geology in the Ministry of Land and Resources (Chine), tous répertoriés dans Wen *et al.* (2010).

		δ ⁹⁸ Mo _{NIST}	
		brgm	Wen <i>et al.</i> 2010
Solution 1	moyenne	3,46‰	3,24‰
	2σ	0,06‰	0,35‰
	n	30	
Solution 2	moyenne	1,56‰	1,42‰
	2σ	0,08‰	0,41‰
	n	33	
Solution 3	moyenne	-1,67‰	-1,63‰
	2σ	0,06‰	0,29‰
	n	33	
Solution 4	moyenne	-2,80‰	-2,88‰
	2σ	0,05‰	0,32‰
	n	32	

Tableau II-5 : Comparaison des δ⁹⁸Mo_{NIST} obtenus sur les 4 solutions fractionnées.

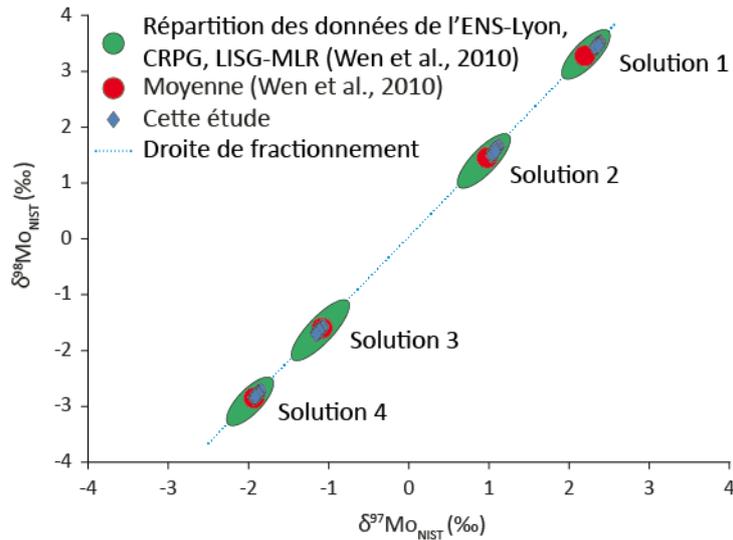


Figure II-7 : Comparaison des $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ versus $\delta^{97}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ des 4 solutions fractionnées. Les points bleus montrent les valeurs mesurées au BRGM qui sont en accord avec les moyennes référencées par Wen *et al.* (2010).

1.2.9 Blancs

Au cours de l'analyse, des blancs (solution HNO_3 à 3%) sont passés en alternance avec les standards et échantillons afin de retirer le bruit de fond sur les échantillons et les standards. Le suivi des blanc au cours de la séquence permet aussi de vérifier l'efficacité du rinçage afin d'éviter un effet mémoire.

Des blancs analytiques ont aussi été réalisés en suivant la même procédure que lors de la mise en solution des molybdénites, leur contribution étant inférieure à 1‰, elle est considérée comme négligeable, comparée à la concentration des échantillons.

2 Isotopie du soufre

La méthodologie décrite ci-dessous est celle utilisée en routine au BRGM. Des analyses isotopiques du soufre ont été réalisées sur 39 molybdénites d'Azegour (Maroc), de Ploumanac'h (France), de Montbelleux (France) et d'Henderson (USA), 4 chalcopyrites et 5 pyrrhotites d'Azegour (Maroc). Les valeurs seront données sous la forme d'une notation delta (en ‰) relative au standard CDT :

$$\delta^{34}\text{S} = \left[\frac{(34\text{S}/32\text{S})_{\text{sample}}}{(34\text{S}/32\text{S})_{\text{standard}}} - 1 \right] * 1000$$

2.1 Préparation de l'échantillon

Après prélèvement des minéraux à analyser sous loupe binoculaire ou à l'aide d'une micro-dremel, les échantillons sont broyés finement dans un mortier en agate. De 100 μg à 150 μg de MoS_2 sont placés dans une capsule en étain. Du pentoxyde de vanadium (V_2O_5) est ajouté comme catalyseur lors de la combustion.

2.2 Spectrométrie de masse

L'analyse isotopique s'effectue sur un Analyseur Élémentaire IRMS Delta V Plus (Flash EA) de Thermo Finnigan en flux continu (Fig. II-8). La capsule d'étain est placée dans un carrousel qui l'injecte automatiquement dans un four à réaction composé de couches successives de laine de quartz, de cuivre réduit en fil, de laine de quartz, d'oxyde de cuivre et de nouveau de la laine de quartz (Fig. II-9). Le four est porté à 1000°C et un flash à oxygène permet la libération de différents gaz dont le SO_2 . Le SO_2 est purifié chromatographiquement et analysé par spectrométrie de masse en flux continu. Deux répliquats d'analyses sont effectués. Si l'erreur (σ) sur la moyenne entre les deux mesures est supérieure à 0,5‰, deux répliquats sont de nouveaux effectués. La précision ainsi obtenue est généralement de 0,3‰.

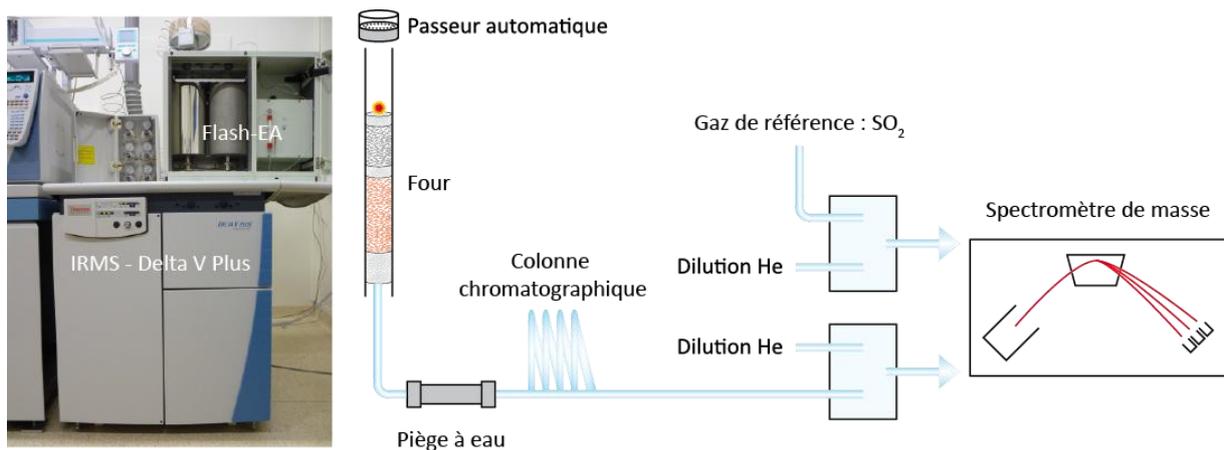


Figure II-8 : Photo et schéma de l'Analyseur Élémentaire IRMS - Delta V Plus (Flash EA) de Thermo Finnigan en flux continu.

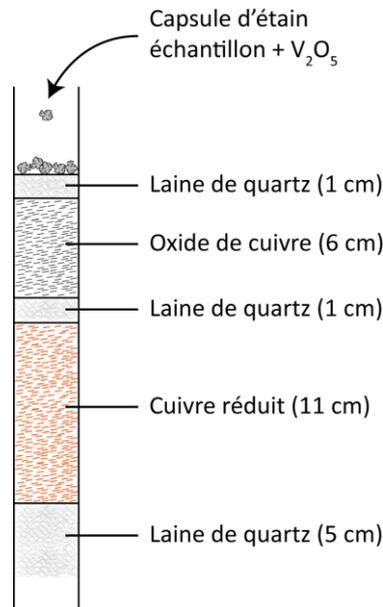


Figure II-9 : Four utilisé pour les analyses isotopiques du $\delta^{34}\text{S}$.

2.3 Correction du biais de masse instrumental

Le biais de masse instrumental est corrigé grâce au passage d'une gamme de matériaux de référence : Merck CdS, PS1, SF1, IAEAS2, IAEAS3 dont les valeurs certifiées respectives du $\delta^{34}\text{S}$ sont : 15,90‰, -1,20‰, -0,30‰, 21,70‰ et -30,40‰. Cette gamme est réalisée en début et en fin de séquence afin de s'assurer qu'il n'y ait pas de dérive durant la séquence.

3 Isotopie du plomb

Les analyses isotopiques du plomb ont été effectuées sur 5 molybdénites d'Azegour et de Ploumanac'h, 8 feldspaths d'Azegour et de Ploumanac'h, 4 chalcopyrates et 5 pyrrhotites d'Azegour selon le mode opératoire utilisé au BRGM et décrit ci-dessous.

3.1 Préparation de l'échantillon

3.1.1 Les feldspaths

Pour l'analyse des feldspaths, un broyage ménagé a permis un tri des minéraux sous loupe binoculaire. Les feldspaths sont ensuite nettoyés en HCl 6N à froid puis en HNO₃ 7N. Entre 100 mg et 200 mg de feldspaths sont dissous, en milieu fermé, dans une solution composée de 1 ml d'HNO₃

concentré, de quelques gouttes d'acide perchlorique suprapur (HClO_4) et 5 ml d'acide fluorhydrique (HF) sur une plaque chauffante portée à 95-100°C jusqu'à dissolution des grains. Après évaporation, le résidu est repris avec de l' H_2O puis évaporé de nouveau, repris avec 3 ml d'HCl 2N, de nouveau évaporé et enfin repris par 4 ml d'HBr 1N. Après dosage à l'ICP-MS du Pb, la quantité nécessaire de solution est prélevée pour obtenir 1 µg de Pb.

3.1.2 Les sulfures

Les sulfures sont prélevés à la micro-Dremel ou directement à la pince avant d'être attaqués à froid par un mélange : 3 ml de HCl 6 N + 3 ml de HNO_3 7 N + une goutte d'HBr concentré. Ce mélange est ensuite évaporé. Le dépôt est repris avec le même mélange et évaporé immédiatement. Le résidu est alors repris par 4 ml d'HBr 1N.

3.2 Séparation sur colonnes

Deux types de colonnes sont utilisés successivement pour la séparation du Pb sur colonne : la première contient 1 ml de résine, la seconde (nommée clean-up) 0,1 ml de résine (Fig. II-10). La résine utilisée est de l'AG 1X8 100-200 mesh sous forme acétate. Après conditionnement de la colonne avec de l'HBr 1N, l'échantillon est chargé sur la résine avec du HBr 1N. Après passage de l'échantillon, 5 ml d'HBr 1N puis 3 ml d'HCl 2N sont ajoutés successivement afin d'éluer la matrice, le plomb restant fixé sur la résine. La récupération du Pb s'effectue à l'aide de 6 ml d'HCl 6N. La solution récupérée est ensuite évaporée à sec puis le dépôt est repris avec 300 µl d'HCl 2N. La seconde colonne est conditionnée en HCl 2N. L'échantillon est chargé sur la colonne, puis 300 µl d'HCl 2N sont ajoutés pour éliminer la matrice résiduelle. La récupération s'effectue avec 900 µl d'HCl 6N. Cette solution est portée à sec puis le dépôt repris avec 3 gouttes d' HNO_3 14N. Cette solution est de nouveau évaporée afin d'obtenir le résidu utilisé pour l'analyse au spectromètre de masse.



Figure II-10 : Colonne de séparation chimique du plomb.

3.3 Spectrométrie de masse

3.3.1 *Chargement de l'échantillon*

Le dépôt de l'échantillon s'effectue sur un mono-filament de Re (40 μm) après avoir déposé et évaporé partiellement 2 μl de solution de silicagel servant d'activateur et de régulateur d'émission. L'échantillon sec est repris en H_3PO_4 (0,25 N) avec un volume permettant d'obtenir une solution à environ 100 ng/ μl de plomb. 2 μl de cette solution (environ 200 ng de Pb) sont chargés sur le filament et l'échantillon est ensuite évaporé doucement, puis la température est montée brièvement jusqu'à ce que le filament devienne rouge vif.

3.3.2 *Analyse au TIMS*

Les analyses isotopiques du Pb sont effectuées sur TIMS Mat 262 en mode statique. La température moyenne d'émission pour l'analyse se situe entre 1250°C et 1300°C. Une normalisation externe est effectuée grâce au standard NBS SRM 982. Plusieurs rapports isotopiques sont mesurés : $^{206/204}\text{Pb}$, $^{207/204}\text{Pb}$, $^{208/204}\text{Pb}$, $^{208/206}\text{Pb}$, $^{207/206}\text{Pb}$, $^{208/207}\text{Pb}$. La précision interne sur la mesure est inférieure à 0,01‰ (2 σ) sur tous les rapports isotopiques mesurés. La reproductibilité externe est respectivement

de 0,06‰, 0,09‰ et 0,12‰ pour les rapports $^{206}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}/^{204}\text{Pb}$. Les valeurs mesurées sont corrigées du fractionnement instrumental, ce fractionnement est de 0,15‰/u.m.a (par unité de masse atomique).

4 Datations Re-Os

Les datations Re-Os ont été réalisées par David Selby de l'Université de Durham après le broyage et les séparations minérales effectuées au BRGM. Ces analyses ont été réalisées sur 6 molybdénites (Azegour et Ploumanac'h).

4.1 Préparation de l'échantillon

La méthodologie utilisée et décrite ci-après, est adaptée de Selby & Creaser (2004).

4.1.1 Broyage

Un broyage ménagé est effectué à l'aide d'un mortier d'Abisch afin d'obtenir différentes fractions granulométriques pour atteindre la maille de libération des différents minéraux souhaités : 63-125 μm , 125-250 μm , 250-500 μm . Les différentes fractions sont nettoyées à l'éthanol afin d'éliminer les particules plus fines collées aux minéraux avant d'être séchées.

4.1.2 Séparation minérale

Les séparations minérales sont réalisées sur les fractions 125-250 μm , 250-500 μm pour les molybdénites de Ploumanac'h et 125-250 μm pour les molybdénites d'Azegour.

4.1.2.1 Liqueurs denses

La première phase de la séparation minérale a été faite par gravité dans la liqueur dense diodométhane (iodure de méthylène) de densité 3,3. La molybdénite ayant une densité de 4,7 à 4,8, (Parfenoff *et al.*, 1970), elle est séparée des minéraux légers de l'échantillon (Fig. II-11).



Figure II-11 : Séparation par liqueur dense diodométhane. La molybdénite étant plus dense que le diodométhane (3,3), elle se retrouve dans la partie inférieure de la colonne.

4.1.2.2 Loupe binoculaire

Une dernière phase de tri manuel est effectuée sous loupe binoculaire afin d'éliminer les grains mixtes et impuretés restants.

4.1.3 Chimie

La suite des manipulations a été effectuée par David Selby à l'Université de Durham. La procédure utilisée est détaillée dans Selby & Creaser (2001a, b). Les échantillons de molybdénite sont pesés et insérés dans des tubes Carius selon la méthode développée par Shirey & Walker (1995). L'Osmium étant volatil et ayant tendance à s'incorporer aux parois en téflon (Birck *et al.*, 1997), le tube Carius est la méthode la plus utilisée pour les analyses de Re-Os. Du spike ^{185}Re est ajouté en quantité connue ainsi que de l'osmium isotopiquement normal. La mise en solution s'effectue dans de l'eau régale inversée (2 ml d' HNO_3 16 N et 1 ml d' HCl 12 N) à 240°C , dans des tubes Carius, durant 24h. Les tubes Carius sont des tubes scellés en pyrex qui permettent une dilution à température élevée (240°C) et à des pressions élevées. Les tubes sont ensuite refroidis. L'extraction de l'Osmium se fait sous la forme d' OsO_4 par extraction au solvant, microdistillation (Birck *et al.*, 1987).

4.2 Analyse

Les analyses ont été réalisées par dilution isotopique sur NTIMS par David Selby.

Récapitulatif des analyses isotopiques effectuées

- Au cours de ce travail de thèse, 198 analyses de la composition isotopique de molybdénites ont été effectuées.
- La composition isotopique du soufre a été déterminée pour 39 molybdénites, 4 chalcopyrites et 5 pyrrhotites.
- Des datations Re-Os ont été effectuées en collaboration avec David Selby sur 6 molybdénites.

Références

- Albarède, F., Beard, B., 2004. Analytical Methods for Non-Traditional Isotopes. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 55, 113-152, DOI: 1529-6466/04/0055-0004\$05.00.
- Anbar, A.D., Knab, K.A., Barling, J., 2001. Precise determination of mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum using MC-ICP-MS. *Analytical Chemistry* 73, 1425-1431, DOI: 10.1021/ac000829w.
- Barling, J., Arnold, G.L., Anbar, A.D., 2001. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum. *Earth and Planetary Science Letters* 193, 447-457.
- Birck, J.L., RoyBarman, M., and Capmas, F., 1997, Re-Os measurements at the femtomole level in natural samples. *Geostandards Newsletter*, 20, 19–27.
- Dauphas, N., Reisberg, L., Marty, B., 2001. Solvent Extraction, Ion Chromatography, and Mass Spectrometry of Molybdenum Isotopes. *Analytical Chemistry* 73, 2613-2616.
- Dauphas, N., Marty, B., Reisberg, L., 2002a. Molybdenum nucleosynthetic dichotomy revealed in primitive meteorites. *Astrophysical Journal* 569, L139-L142.
- Dauphas, N., Marty, B., Reisberg, L., 2002b. Molybdenum evidence for inherited planetary scale isotope heterogeneity of the protosolar nebula. *Astrophysical Journal* 565, 640-644.
- Dauphas, N., Davis, A.M., Marty, B., Reisberg, L., 2004. The cosmic molybdenum–ruthenium isotope correlation. *Earth and Planetary Science Letters* 226, 465-475, DOI: 10.1016/j.epsl.2004.07.026.
- Du, A., Wu, S., Sun, D., Wang, S., Qu, W., Markey, R., Stain, H., Morgan, J., Malinovsky, D., 2004. Preparation and Certification of Re-Os Dating Reference Materials: Molybdenites HPL and JDC. *Geostandards and Geoanalytical Research* 28, 1, 41-52.
- Goldberg, T., Gordon, G., Izon, G., Archer, C., Pearce, C.R., McManus, J., Anbar, A.D., Rehkämper, M., 2013. Resolution of inter-laboratory discrepancies in Mo isotope data: an intercalibration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28, 724-735, DOI: 10.1039/C3JA30375F.
- Lane, S., Proemse, B.C., Tennant, A., Wieser, M.E., 2013. Concentration measurements and isotopic composition of airborne molybdenum collected in an urban environment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405, 2957-2963, DOI: 10.1007/s00216-012-6660-9.
- Lee, D.C., Halliday, A.N., 1995. Precise determinations of the isotopic compositions and atomic weights of molybdenum, tellurium, tin and tungsten using ICP magnetic sector multiple collector mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 146/147, 35-46, DOI: 10.1016/0168-1176(95)04201-U.
- Longerich, H.P., Fryer, B.J., Strong, D.F., 1987. Determination of lead isotope ratios by inductively coupled plasmamass spectrometry (ICP-MS). *Spectrochimica Acta B* 42, 39-48.
- Lu, Q., Masuda, A., 1992. High accuracy measurement of isotope ratios of molybdenum in some terrestrial molybdenites. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 3, 10-17, DOI: 10.1016/1044-0305(92)85013-A.
- Malinovsky, D., Rodushkin, I., Baxter, D.C., Ingri, J., Öhlander, B., 2005. Molybdenum isotope ratio measurements on geological samples by MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry* 245, 94-107, DOI: 10.1016/j.ijms.2005.07.007.
- Malinovsky, D., Hammarlund, D., Ilyashuk, B., Martinsson, O., Gelting, J., 2007. Variations in the isotopic composition of molybdenum in freshwater lake systems. *Chemical Geology* 236, 181-198, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2006.09.006.

- Maréchal, C.N., Telouk, P., Albarède, F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic composition by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* 156, 251-273.
- Markey R., Stein H.J., Hannah, J.L., Zimmerman, A., Selby, D., Creaser, R.A., 2007. Standardizing Re–Os geochronology: A new molybdenite reference material (Henderson, USA) and the stoichiometry of Os salts. *Chemical Geology* 244, 74-87, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2007.06.002.
- Mathur, R., Brantley, S., Anbar, A., Munizaga, F., MaksaeV, V., Newberry, R., Vervoort, J., Hart, G., 2010. Variation of Mo isotopes from molybdenite in high-temperature hydrothermal ore deposits. *Miner Deposita* 45, 43-50, DOI: 10.1007/s00126-009-0257-z.
- Murthy, V.R., 1962. Isotopic anomalies of molybdenum in some iron meteorites. *Journal of Geophysical Research* 67, 905-907, DOI: 10.1029/JZ067i002p00905.
- Murthy, V.R., 1963. Elemental and isotopic abundances of molybdenum in some meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 27, 1171-1178, DOI: 10.1016/0016-7037(63)90098-X.
- Parfenoff, A., Pomerol, C., Tourenq, J., 1970. *Les minéraux en grains, méthodes d'étude et détermination*. Paris : Masson, 550.
- Pietruszka, A.J., Walker, R.J., Candela, P.A., 2006. Determination of mass-dependent molybdenum isotopic variations by MC-ICP-MS: An evaluation of matrix effects. *Chemical Geology* 225, 121- 136, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2005.09.002.
- Selby, D., Creaser, R.A., 2001a. Re-Os Geochronology and Systematics in Molybdenite from the Endako Porphyry Molybdenum Deposit, British Columbia, Canada *Economic Geology*, 96, 197-204, DOI: 10.2113/gsecongeo.96.1.197.
- Selby, D., Creaser, R.A., 2001b. Late and mid-Cretaceous mineralization in the northern Canadian Cordillera: Constraints from Re-Os molybdenite dates. *Economic Geology* 96, 1461-1467.
- Selby, D., Creaser, R.A., 2004. Macroscale NTIMS and microscale LA-MC-ICP-MS Re-Os isotopic analysis of molybdenite: Testing spatial restrictions for reliable Re-Os age determinations, and implications for the decoupling of Re and Os within molybdenite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 19, 3897-3908, DOI: 10.1016/j.gca.2004.03.022.
- Siebert, S., Nägler, T.F., Kramers, J.D., 2001. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 2, paper number 2000GC000124, DOI: 10.1029/2000GC000124.
- Wen, H., Carignan, J., Cloquet, C., Zhu, X., Zhang, Y., 2010. Isotopic delta values of molybdenum standard reference and prepared solutions measured by MC-ICP-MS: Proposition for delta zero and secondary references. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25, 716-721, DOI: 10.1039/B921060A.
- Wetherill, G.W., 1964. Isotopic Composition and Concentration of Molybdenum in Iron Meteorites. *Journal of Geophysical Research* 69, 20, 4403-4408.
- Wieser, M., De Laeter, J.R., Stein, H., Tüttas, D., Schwieters, 2004. Molybdenum isotope abundance variations measured in molybdenites by double-spiking thermal ionisation mass spectrometry. *Goldschmidt*, A376, 4.2.P10.
- Wieser, M.E., De Laeter, J.R., 2009. Molybdenum isotope mass fractionation in iron meteorites. *International Journal of Mass Spectrometry* 286, 98-103, DOI: 10.1016/j.ijms.2009.07.006.
- Wieser, M.E., De Laeter, J.R., 2000. Thermal ionization mass spectrometry of molybdenum isotopes. *International Journal of Mass Spectrometry* 197, 253-261.

Wieser, M.E., de Laeter, J.R., 2003. A preliminary study of isotope fractionation in molybdenites. *International Journal of Mass Spectrometry* 225, 177-183. DOI: 10.1016/S1387-3806(02)01115-6.

Wieser, M.E., De Laeter, J.R., Varner, M.D., 2007. Isotope fractionation studies of molybdenum. *International Journal of Mass Spectrometry* 265, 40-48, DOI: 10.1016/j.ijms.2007.05.010.

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites – Approche statistique et implications concernant les minéralisations

Résumé

Introduction

Ce chapitre se présente sous la forme d'un article publié dans Journal of Geochemical Exploration.

Un des objectifs de ce travail de thèse consistait à mieux contraindre les variations de la composition isotopique du molybdène dans les molybdénites. Pour cela, la construction d'une large base de données du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ des molybdénites a été nécessaire. Cette base de données comprend des échantillons provenant de différents types d'occurrences : granite, pegmatite, filon périgranitique, greisen, porphyre, skarn, fente-alpine, IOGC (Iron Ore Gold Copper), veine polymétallique et également des échantillons d'âges différents. Pour certains échantillons la provenance n'a pas pu être clairement déterminée. Les données proviennent à la fois des analyses effectuées dans le cadre de cette thèse suivant la méthode présentée dans le chapitre 2 avec 198 échantillons analysés et de la littérature avec 193 valeurs trouvées : Barling *et al.* (2001), Greber *et al.* (2011, 2014), Hannah *et al.* (2007), Malinovsky *et al.* (2005, 2007), Mathur *et al.* (2010), Siebert *et al.* (2001), Wieser & de Laeter (2003). Tous les auteurs n'utilisant pas les mêmes standards, toutes ces données ont été normalisées au NIST3134 (Goldberg *et al.*, 2013, Malinovsky *et al.*, 2007, Lane *et al.*, 2013) permettant la comparaison des différentes données dans ce chapitre. Seules les données de Pietruszka *et al.* (2006) n'ont pu être intégrées dans cette étude à cause de l'absence de standard comparable au NIST3134.

1.1 Matériel

Afin de mieux comprendre les variations de la composition isotopique du molybdène selon le type d'occurrence, des molybdénites venant de différents contextes géologiques (comme décrits dans le chapitre 1) et de différents âges (de 5 Ma à 2,7 Ga) ont été recueillies et analysées. La base de données se compose de 193 valeurs issues de la littérature (Table annexe III-1) et de 198 échantillons analysés au cours de cette étude (Table III-2) et venant de différentes régions du monde (Fig. III-1). Les molybdénites proviennent de 25 granites, 80 pegmatites, 9 filons périgranitiques, 3 greisens, 180 porphyres, 42 skarns, 15 fissures alpines, 5 IOGC, 2 veines polymétalliques et 29 molybdénites dont le type de dépôts n'a pas pu être déterminé. Des gisements de grande envergure comme Bugdaya en Russie (Kovalenker *et al.*, 2011) et Climax aux Etats-Unis (Geraghty *et al.*, 1988) ainsi que d'autres gisements nouvellement découverts comme Hashitu en Chine (Zhai *et al.*, 2014) ont pu être étudiés dans le cadre de cette thèse.

1.2 Résultats et discussion

La base de données constituée dans cette thèse permet de mener une étude statistique robuste incluant la globalité des données. Les compositions isotopiques du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ des molybdénites varient entre -1,62 et 2,27‰. Il est à noter que les valeurs obtenues au cours de cette étude présentent une variation moins importante (de -0,97 à 1,31‰). La figure III-5 illustre la distribution sous forme d'un histogramme du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ des molybdénites. La valeur moyenne du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ est de $0,04 \pm 1,04\%$ (2σ) et la médiane de -0,04‰ ce qui montre une bonne symétrie dans la répartition des données. Une légère asymétrie vers la gauche est montrée par la valeur du skewness de 0,62. L'excès de kurtosis, qui permet de comparer la Gaussienne théorique de la loi normale de cette distribution et la distribution obtenue est de 1,029 ce qui reflète une distribution proche d'une distribution suivant la loi normale.

La figure III-4 illustre les variations du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ en fonction du type d'occurrence. Les molybdénites se formant à des températures plus élevées (ex : granites, pegmatites, skarns, porphyres) présentent des $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ inférieurs à celles cristallisant à des températures plus faibles (ex : filons périgranitiques, fentes-alpines). En ne considérant que les occurrences liées aux granites, une tendance à l'augmentation du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ est observée entre les granites, les pegmatites et les filons périgranitiques. Cette tendance a aussi été observée par Greber *et al.* (2014) à l'échelle du gisement de Questa (USA). Ce fractionnement peut s'expliquer par l'incorporation préférentielle d'isotopes

légers du Mo mais aussi par la température : la température de cristallisation des granites étant plus élevée (600-1000°C) que pour les pegmatites (350-450°C) et les filons périgranitiques (374°C environ).

Pour certaines occurrences, nous disposons de plusieurs échantillons et des variations à l'échelle de l'occurrence ont ainsi pu être mises en évidence. La plus grande variation identifiée concerne une occurrence de type fente-alpine : le $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ varie de 1,25‰ pour les occurrences du Glacier de Bonne Pierre (n=3) et du Ravin de la Ruine (n=3). En revanche pour certaines occurrences comme Ploumanac'h (n=8), les variations observées sont moindre, de l'ordre de 0,22‰. Ces variations intra-occurrence ne sont pas reliées au type d'occurrence. En effet, certains porphyres montrent des variations du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ importantes, comme le porphyre de Kerman avec une variation de 1,94‰, alors que d'autres montrent de très faibles variations, comme le porphyre de Zhireken avec une variation de 0,32‰.

La base de données de la composition isotopique en molybdène des molybdénites a été plus que doublée grâce à cette étude (n=391). Cette large base de données a permis de faire une analyse statistique robuste afin de mieux comprendre les variations isotopiques du molybdène. La répartition totale des données de $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ est proche d'une répartition suivant la loi normale. Des différences sur les valeurs moyennes du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ en fonction du type d'occurrence sont observables mais elles ne permettent de pas différencier le type d'occurrence en fonction du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$. Cette étude a aussi permis de montrer l'influence de la température de cristallisation sur le fractionnement des isotopes du molybdène des molybdénites. La tendance à l'augmentation du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ observée entre les granites, les pegmatites et les filons périgranitiques peut s'expliquer par l'incorporation préférentielle d'isotopes légers du Mo mais aussi par la température : la température de cristallisation des granites étant plus élevée (600-1000°C) que pour les pegmatites (350-450°C) et les filons périgranitiques (374°C environ).

Cette étude montre l'importance de l'utilisation de standards communs aux différents laboratoires afin de pouvoir comparer les données acquises dans différents laboratoires. Cela nous permet de mieux contraindre les variations du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ et donc de mieux interpréter les variations à l'échelle globale des différents types de dépôts, d'un type de dépôt mais aussi d'un gisement.



Journal of Geochemical Exploration

Available online 10 September 2015

In Press, Accepted Manuscript — Note to users



A new global database of $\delta^{98}\text{Mo}$ in molybdenites: a literature review and new data

N. Breillat,^{a, b, c} C. Guerrot^{a, b, c}, E. Marcoux^c, Ph. Négrel^{a, b, c},

a - BRGM, ISTO, UMR 7327, BP 36009, 45060 Orléans, France

b - CNRS/INSU, ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans, France

c - University of Orléans, ISTO, UMR 7327, 45071, Orléans, France

Corresponding author:

Noémie Breillat

BRGM - LAB/ISO

3 avenue Claude Guillemin BP 6009

45060 Orléans cedex 2 – France

Phone: +33 (0)2 38 64 36 48

E-mail: noemie.breillat@gmail.com

DOI: 10.1016/j.gexplo.2015.07.019.

Abstract

Isotopic compositions of Mo in molybdenites were used for deciphering a possible genetic link between isotopic variations and mineralizing processes, based on a worldwide molybdenite databank. We compared the $\delta^{98/95}\text{Mo}$ (hereafter referred as $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$) of 391 molybdenite samples (193 from the literature, 198 for this study) from different localities, different types of occurrences and different ages. The 198 molybdenite samples we analysed represent various types of mineralization in 6 granites, 11 pegmatites, 6 perigranitic veins, 2 greisen, 28 porphyry deposits, 5 skarns, 1 IOCG, and 9 Alpine-type fissure veins, with ages varying from 5 Ma to 2.7 Ga. The Mo isotopic composition was determined with an MC-ICP-MS Neptune after *aqua regia* dissolution and

adjustment to $[\text{Mo}] = 1 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. Mass bias was corrected by using Zr as dopant and standard-sample-standard bracketing. The $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ ratios were normalized to NIST3134. External reproducibility is 0.07‰ (2σ). The overall range of the $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ ratio in the 391 molybdenite samples varied from -1.62 to 2.27‰, being higher for molybdenite formed in Alpine-type veins, greisen, perigranitic veins and IOCG, than for that in granite, pegmatite, porphyry deposits and skarns. The crystallization temperature can explain some of these differences, as polymetallic Alpine-type fissure veins broadly crystallize at lower temperatures than granite, pegmatite and porphyry deposits. For some occurrences the $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ was determined on several molybdenite samples, showing variability at occurrence scale. For example, in the Azegour skarn (Morocco) the $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ varies from -0.60 to 0.42‰ ($n=29$), and in “Ravin de la Ruine” Alpine-type fissure veins (France) the variation is from -0.08 to 0.77‰ ($n=3$). No correlation is seen between $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ and the age of the deposits.

Keywords: molybdenum, molybdenite, isotopes, mineralization

1. Introduction

Over the past decades, the use of Mo-isotope compositions in the Earth Sciences has strongly increased, as well as that of other transition metals such as Fe, Cu, and Zn (Zhu *et al.*, 2002). Mo-isotope applications were mainly developed for reconstructing paleo-redox conditions in oceans (Barling *et al.*, 2001; Siebert *et al.*, 2003; Arnold *et al.*, 2004), and for investigating the main Mo input into oceans from weathering (Archer and Vance, 2008). More recently, Mo and other transition-metal isotopes were used for studying trace-metal pollution (Cu-Zn isotopes: Markl *et al.*, 2006; Borrok *et al.*, 2008; Mathur *et al.* 2013; Mo isotopes: Neubert *et al.*, 2011; Chappaz *et al.*, 2012; Lane *et al.*, 2013). Molybdenum is used for alloying steel to increase strength and temperature resistance and for tinting. As molybdenite (MoS_2) is presently the only mineral source of Mo, it is important to study MoS_2 mineralizing processes.

Several studies have reported the Mo-isotope composition of ore deposits, particularly in order to constrain mineralizing processes (Hannah *et al.*, 2007; Mathur *et al.*, 2010; Greber *et al.*, 2011; 2014; Shafiei *et al.*, 2014). Understanding Mo-isotope fractionation processes during ore-deposit genesis is very important for understanding the mineralizing process as a whole. However, data normalization is problematic as each laboratory uses its own in-house standards, rendering inter-laboratory comparison of data sets difficult. Here, we used the NIST3134, recently proposed as the international

δMo standard (Wen *et al.*, 2010; Greber *et al.*, 2012; Goldberg *et al.*, 2013; Nögler *et al.*, 2013) for homogenizing data sets of Mo isotopes in molybdenites, thus allowing the comparison of more than 391 data sets.

We discuss Mo-isotope ratios of 391 molybdenite samples from ore deposits all over the world and, for most samples, with a well understood geological context. The purpose of this study was twofold: (1) To investigate the isotopic variability of molybdenites from various geological settings covering a large time scale from Archean to “Recent” (<2 Ma); and (2) To investigate potential relationships between Mo-isotope variations and mineralizing processes. It is worth noting that samples from large Mo deposits, including Bugdaya (Kovalenker *et al.*, 2011) and Zhireken (Berzina and Sotnikov, 2010) in Russia, Climax in the United States (Geraghty *et al.*, 1988) and Chuquicamata in Chile (Ballard *et al.*, 2001), or from newly discovered ones like Hashitu in China (Zhai *et al.*, 2014) were analysed as part of this study. None of these major sites, of prime importance in terms of molybdenum reserves, have been analysed for molybdenum isotopic compositions.

2. The samples used for the databank

Deciphering the possible variations of Mo-isotope ratios in molybdenites, according to deposit type, geological context and age setting, requires the largest possible database. Thus, for this study we analysed 198 molybdenites for Mo isotopes, and, to complete our data set, we added all data from Barling *et al.* (2001), Siebert *et al.* (2001), Wieser and de Laeter (2003), Malinovsky *et al.* (2005, 2007), Hannah *et al.* (2007), Mathur *et al.* (2010), Greber *et al.* (2011, 2014), and Shafiei *et al.* (2014). These literature data used various different normalization standards and thus, to allow comparison, they were recalculated according to NIST3134 thanks to intercalibrations performed by Malinovsky *et al.* (2007), Goldberg *et al.* (2013) and Lane *et al.* (2013). The database now contains 391 data sets, including 193 molybdenite samples from the literature and 198 from our work. The samples have a world-wide provenance (Fig. 1); they were collected from ore deposits or came from various occurrences where the molybdenite content is not of economic interest. The types of molybdenite occurrences/deposits as well as studied sites and samples are described in Table 1.

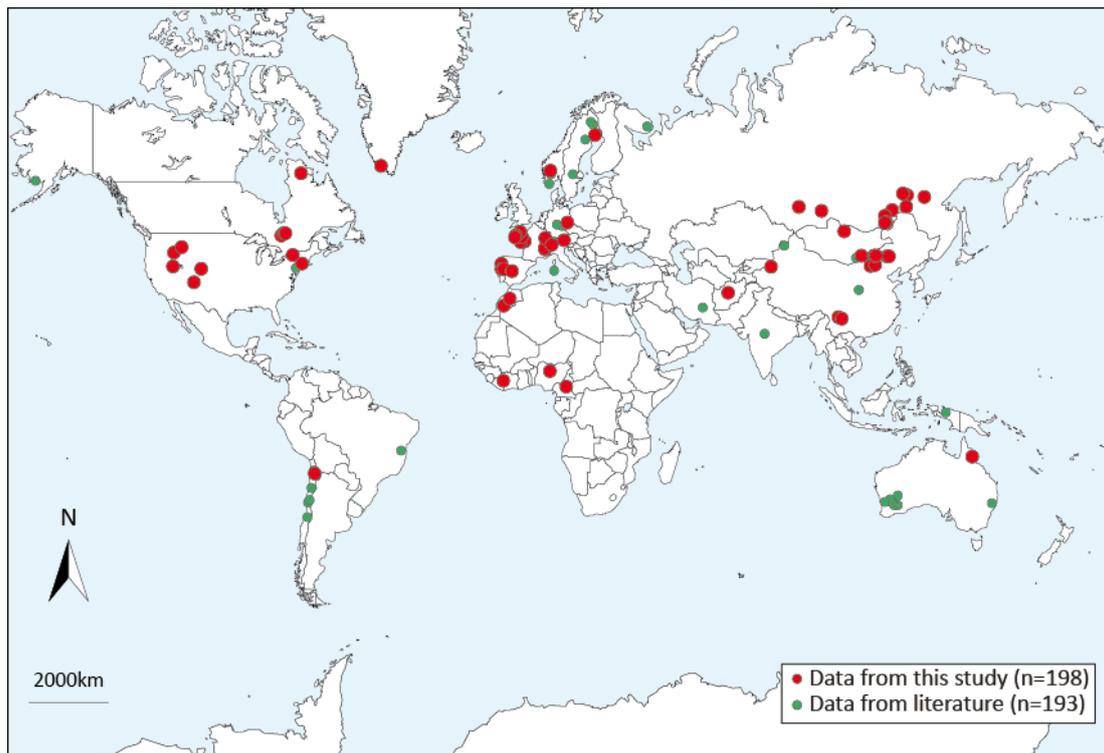


Figure III-1 : Worldwide distribution of analysed molybdenite samples. Red points (n=198) are data from this study and green points are data from the literature (n=193).

Table III-1 : Description of the occurrences analysed in this study, including seven samples from six localities without enough information concerning the occurrence type or even the precise location, referred to hereafter as 'undefined'. References to sub samples are indicated by an additional subscript a to d, meaning up to 4 subsamples, i.e. same rock sample referred MoXXX and up to 4 samples of molybdenite grain in the samples MoXXX.

Occurrence type	T°C	ID	Location	Mineral assemblage	Age
Granite	<400-600°C	Mo001	Kigom, Nigeria	Quartz vein with galena and silver	164 ± 4 Ma
		Mo031	Becon les granits, Maine-et-Loire, France		327 – 315 Ma
		Mo032	Becon les granits, Maine-et-Loire, France		327 – 315 Ma
		Mo033	Becon les granits, Maine-et-Loire, France		327 – 315 Ma
		Mo034	Becon les granits, Maine-et-Loire, France		327 – 315 Ma
		Mo053	Becon les granits, Maine-et-Loire, France		327 – 315 Ma
		Mo039	Man Departement, Ivory Coast	Pyroxene, molybdenite	Archean – Proterozoic
		Mo046	Bamiyan valley, Afghanistan		Upper Triassic to Liassic
		Mo047	Traouïéros, Côtes d'Armor, France		303 ± 15 Ma
		Mo167	Wurinitu, Inner Mongolia, China		120 – 140 Ma
		Mo168	Wurinitu, Inner Mongolia, China		120 – 140 Ma
		Mo169	Wurinitu, Inner Mongolia, China		120 – 140 Ma
		Mo170	Wurinitu, Inner Mongolia, China		120 – 140 Ma
		Mo171	Wurinitu, Inner Mongolia, China		120 – 140 Ma
		Mo002	Thornborough Hodgkinson Gold Field, Queensland, Australia		
		Mo009a	Preissac, Abitibi, Canada		2660 – 2681 Ma
		Mo009b	Preissac, Abitibi, Canada		2661 – 2681 Ma
Mo010	Château-Lambert, Vosges, France		320 - 290 Ma		
Pegmatite	350-450°C (London, 2009)	Mo012	La clarté Ploumanac'h, Côtes d'Armor, France	Alcalin feldspars, plagioclase, quartz, biotite, molybdenite	303 ± 15 Ma
		Mo026	La clarté Ploumanac'h, Côtes d'Armor, France	Alcalin feldspars, plagioclase, quartz, biotite, molybdenite	303 ± 15 Ma
		Mo061	La clarté Ploumanac'h, Côtes d'Armor, France	Alcalin feldspars, plagioclase, quartz, biotite, molybdenite	303 ± 15 Ma
		Mo062	La clarté Ploumanac'h, Côtes d'Armor, France	Alcalin feldspars, plagioclase, quartz, biotite, molybdenite	303 ± 15 Ma
		Mo064	La clarté Ploumanac'h, Côtes d'Armor, France	Alcalin feldspars, plagioclase, quartz, biotite, molybdenite	303 ± 15 Ma
		Mo065	La clarté Ploumanac'h, Côtes d'Armor, France	Alcalin feldspars, plagioclase, quartz, biotite,	303 ± 15 Ma

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites – Approche statistique et implications concernant les minéralisations

		molybdenite			
Occurrence type	T°C	ID	Location	Mineral assemblage	Age
Pegmatite	350-450°C (London, 2009)	Mo066	La clarté Ploumanac'h, Côtes d'Armor, France	Alcalin feldspars, plagioclase, quartz, biotite, molybdenite	303 ± 15 Ma
		Mo067	La clarté Ploumanac'h, Côtes d'Armor, France	Alcalin feldspars, plagioclase, quartz, biotite, molybdenite	303 ± 15 Ma
		Mo045	Nunavik, Québec, Canada	Micas, biotite, muscovite, molybdenite	
		Mo048	Menez Goailou, France	Quartz, muscovite, molybdenite	320 Ma
		Mo049	Läven, Norway	Nepheline, arfvedsonite, lepidomelane, molybdenite, aegirine, magnetite with titanium	
		Mo050	Ivigtut, Arsuk, Greenland		1248 ± 25 Ma
		Mo051	Ivigtut, Arsuk, Greenland		1248 ± 25 Ma
		Mo052	Ivigtut, Arsuk, Greenland		1248 ± 25 Ma
		Mo069	Cubos e Chao do Castanheiro, Mangualde, Portugal		330 – 310 Ma
		Mo094	Sunderbyn, Luleå area, Sweden		
		Mo095	Sunderbyn, Luleå area, Sweden		
		Mo096	Sunderbyn, Luleå area, Sweden		
		Mo097	Sunderbyn, Luleå area, Sweden		
		Mo120a	Moly Hill mine, La Motte, Abitibi, Canada		Archean
		Mo120b	Moly Hill mine, La Motte, Abitibi, Canada		Archean
		Mo120c	Moly Hill mine, La Motte, Abitibi, Canada		Archean
		Mo121a	Moly Hill mine, La Motte, Abitibi, Canada		Archean
Mo121b	Moly Hill mine, La Motte, Abitibi, Canada		Archean		
Mo121c	Moly Hill mine, La Motte, Abitibi, Canada		Archean		
Perigranitic veins	374°C	Mo025	Toul-Porz, Côtes du Nord, France	Molybdenite, quartz, scheelite, wolframite, chalcopyrite, bismuthinite	329 ± 5 Ma
		Mo028	Montbelleux-Luitré, Ile-et-Vilaine, France	Wolframite, molybdenite	490 ± 14 Ma
		Mo029	Villeray Parcé, Ile-et-Vilaine, France	Quartz, molybdenite	490 ± 14 Ma
		Mo030	La Rousselière, Loire-Atlantique, France	Molybdenite, Bismuth	320 – 290 Ma
		Mo043	Tighza-Djebel Aouam, Morocco	Molybdenite, gold, scheelite	286 Ma
Mo070	Salto do Lobo, Carris-Gerês, Portugal		330 – 310 Ma		
Occurrence type	T°C	ID	Location	Mineral assemblage	Age

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites –Approche statistique et implications concernant les
minéralisations

Greisen	<300°C (Fersman)	Mo027	Menez Gouaillou, Coray, Finistère, France	Molybdenite, arsenopyrite, bismuthinite	320 Ma
		Mo042	Altenberg, Germany		290 – 300 Ma
Mo-Porphyry deposit	<400-600°C	Mo-Hend	Henderson mine, Colorado, USA		27.66 ± 10 Ma
		Mo-Hend-b	Henderson mine, Colorado, USA		27.66 ± 10 Ma
		Mo011	Henderson mine, Colorado, USA		27.66 ± 10 Ma
		Mo081	Climax, Colorado, USA		33 – 24 Ma
		Mo082	Climax, Colorado, USA		33 – 24 Ma
Cu-Porphyry deposit	<400-600°C	Mo054	Tilly, Québec, Canada		2745.8 ± 0.8 Ma
		Mo055	Tilly, Québec, Canada		2745.8 ± 0.8 Ma
		Mo056	Questa, New Mexico, USA		24 Ma
		Mo057	Questa, New Mexico, USA		24 Ma
		Mo079	Questa, New Mexico, USA		24 Ma
		Mo080	Questa, New Mexico, USA		24 Ma
		Mo058	Don-Rouyn, Abitibi, Canada		2700 Ma
		Mo059	Don-Rouyn, Abitibi, Canada		2700 Ma
		Mo063	Bingham Canyon, Utah, USA		38.55 ± 0.19 Ma
		Mo071	Chuquicamata, Chile		39.5 - 37.5 Ma
		Mo098	Tsagaan Suvarga, Omnogovi Province, Mongolia		240 Ma
		Mo099	Tsagaan Suvarga, Omnogovi Province, Mongolia		240 Ma
		Mo100	Hashitu, China		150 ± 4 Ma
		Mo101	Hashitu, China		150 ± 4 Ma
		Mo102	Hashitu, China		150 ± 4 Ma
Mo103	Hashitu, China		150 ± 4 Ma		
Mo104	Hashitu, China		150 ± 4 Ma		
Mo105	Hashitu, China		150 ± 4 Ma		
Mo106	Hashitu, China		150 ± 4 Ma		
Mo107	Hashitu, China		150 ± 4 Ma		
Mo108	Hashitu, China		150 ± 4 Ma		
Mo109	Thompson Creek, Idaho, USA		150 ± 4 Ma		

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites –Approche statistique et implications concernant les minéralisations

Occurrence type	T°C	ID	Location	Mineral assemblage	Age
		Mo110	Thompson Creek, Idaho, USA		
		Mo111	Butte, Montana, USA		62.8 Ma
		Mo112	Butte, Montana, USA		62.8 Ma
		Mo113	Butte, Montana, USA		62.8 Ma
		Mo114	Butte, Montana, USA		62.8 Ma
		Mo115	Butte, Montana, USA		62.8 Ma
		Mo116	Butte, Montana, USA		62.8 Ma
		Mo117	Butte, Montana, USA		62.8 Ma
		Mo118	Butte, Montana, USA		62.8 Ma
		Mo119	Butte, Montana, USA		62.8 Ma
		Mo122	Sora, Russia	Quartz-molybdenite vein	405 – 388 Ma
		Mo123	Sora, Russia	Molybdenite nests in K-feldspar metasomatite	405 – 388 Ma
		Mo124	Sora, Russia	Molybdenite dissemination in syenite	405 – 388 Ma
Cu-Porphyry deposit	<400-600°C	Mo125	Sora, Russia	Molybdenite dissemination in quartz cement from breccia ore zone	405 – 388 Ma
		Mo126	Zhireken, Eastern Transbaikalia, Russia	Coarse-grained molybdenite in quartz vein	160 – 155 Ma
		Mo127	Zhireken, Eastern Transbaikalia, Russia	Molybdenite dissemination in granite	160 – 155 Ma
		Mo128	Zhireken, Eastern Transbaikalia, Russia	Molybdenite disseminated in quartz-K-feldspar metasomatite	160 – 155 Ma
		Mo129	Zhireken, Eastern Transbaikalia, Russia	Nests of molybdenite in altered fine-grained granites (argillic alteration)	160 – 155 Ma
		Mo130	Zhireken, Eastern Transbaikalia, Russia	Nests of molybdenite in potassically altered granites	160 – 155 Ma
		Mo131	Zhireken, Eastern Transbaikalia, Russia	Quartz-molybdenite veinlets	160 – 155 Ma
		Mo132	Zhireken, Eastern Transbaikalia, Russia	Molybdenite from breccia of argillized fine-grained granites (molybdenite composing cement of this breccia)	160 – 155 Ma
		Mo133	Aksug, Russia	Molybdenite veinlet in tonalite	404 – 401 Ma
		Mo134	Aksug, Russia	Molybdenite dissemination in potassically altered granodiorite porphyry	404 – 401 Ma
		Mo135	Shaktama, Eastern Transbaikalia, Russia	Molybdenite veinlet in granite	155 – 150 Ma

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites –Approche statistique et implications concernant les minéralisations

Occurrence type	T°C	ID	Location	Mineral assemblage	Age
Cu-Porphyry deposit	<400-600°C	Mo136	Shaktama, Eastern Transbaikalia, Russia	Molybdenite-pyrite vein in altered granite	155 – 150 Ma
		Mo137	Shaktama, Eastern Transbaikalia, Russia	Quartz-molybdenite veinlet	155 – 150 Ma
		Mo138	Erdenetuin Ovoo, Mongolia	Quartz-molybdenite-pyrite veinlets in granodiorite porphyry	240 – 220 Ma
		Mo139	Erdenetiin Ovoo, Mongolia	Quartz-molybdenite veinlet	240 – 220 Ma
		Mo140	Erdenetiin Ovoo, Mongolia	Molybdenite from quartz-sericite metasomatite	240 – 220 Ma
		Mo141	Bugdaya, Eastern Transbaikalia, Russia	Molybdenite veinlet in altered quartz porphyry (quartz-albite alteration)	154 ± 3 Ma
		Mo149	Bugdaya, Eastern Transbaikalia, Russia		154 ± 3 Ma
		Mo150	Bugdaya, Eastern Transbaikalia, Russia		154 ± 3 Ma
		Mo151	Bugdaya, Eastern Transbaikalia, Russia		154 ± 3 Ma
		Mo152	Bugdaya, Eastern Transbaikalia, Russia		154 ± 3 Ma
		Mo153	Bugdaya, Eastern Transbaikalia, Russia		154 ± 3 Ma
		Mo142	Davenda, Eastern Transbaikalia, Russia	Quartz-molybdenite vein	Mesozoic
		Mo143	Davenda, Eastern Transbaikalia, Russia	Quartz-molybdenite veinlet in aplite-like granite	Mesozoic
		Mo144	Davenda, Eastern Transbaikalia, Russia	Quartz-molybdenite veinlet in potassically altered granite	Mesozoic
		Mo145	Chubachi, Russia	Quartz-molybdenite veinlet in granodiorite porphyry	130 Ma
		Mo146	Veseloye, Russia	Quartz-molybdenite-pyrite vein in granite	
		Mo147	Okonon, Russia	Quartz-molybdenite-pyrite veinlet in granodiorite porphyry	
		Mo148	Vykhodnoye, Russia	Quartz-molybdenite veinlet in granodiorite porphyry	110 – 105 Ma
		Mo154	Dasuji-Zhuozi county, Inner Mongolia, China		120 - 140 Ma
		Mo155	Caosiyao-Xinghe county, Inner Mongolia, China		120 - 140 Ma
Mo156	Caosiyao-Xinghe county, Inner Mongolia, China		120 - 140 Ma		
Mo157	Caosiyao-Xinghe county, Inner Mongolia, China		120 - 140 Ma		

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites –Approche statistique et implications concernant les minéralisations

Occurrence type	T°C	ID	Location	Mineral assemblage	Age
Cu-Porphyry deposit	<400-600°C	Mo158	Caosiyao-Xinghe county, Inner Mongolia, China		120 - 140 Ma
		Mo159	Caosiyao-Xinghe county, Inner Mongolia, China		120 - 140 Ma
		Mo160	Caosiyao-Xinghe county, Inner Mongolia, China		120 - 140 Ma
		Mo161	Caosiyao-Xinghe county, Inner Mongolia, China		120 - 140 Ma
		Mo162	Ulandler-Sunid Zuoqi area, Inner Mongolia, China		120 - 140 Ma
		Mo163	Ulandler-Sunid Zuoqi area, Inner Mongolia, China		120 - 140 Ma
		Mo164	Ulandler-Sunid Zuoqi area, Inner Mongolia, China		120 - 140 Ma
		Mo165	Ulandler-Sunid Zuoqi area, Inner Mongolia, China		120 - 140 Ma
		Mo166	Ulandler-Sunid Zuoqi area, Inner Mongolia, China		120 - 140 Ma
		Mo172	Donggebi, Tianshan, China		235 Ma
		Mo173	Dongchuan, Yunnan, China	Molybdenite-mineralized albitite, disseminate	1000 - 1200 Ma
		Mo174	Linxi, Inner Mongolia, China	Dark gray silty tuffaceous slate with molybdenite veinlet and quartz vein	120 - 140 Ma
		Mo175	Linxi, Inner Mongolia, China	Hoar altered rocks with molybdenite veinlet, disseminated molybdenite, and quartz vein	120 - 140 Ma
		Mo176	Donggebi, Tianshan, China		235 Ma
		Mo177	Donggebi, Tianshan, China		235 Ma
		Mo178	Donggebi, Tianshan, China		235 Ma
Mo179	Donggebi, Tianshan, China		235 Ma		
Skarn	200-1200°C (Wallmach <i>et al.</i> , 1989)	Mo004	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
		Mo007	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites –Approche statistique et implications concernant les minéralisations

Occurrence type	T°C	ID	Location	Mineral assemblage	Age
Skarn	200-1200°C (Wallmach <i>et al.</i> , 1989)	Mo008	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
		Mo072	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
		Mo073	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
		Mo074a	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
		Mo074b	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
		Mo074c	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
		Mo075a	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
		Mo075b	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
		Mo076a	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
		Mo076b	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
		Mo077	Azegour, Morocco	Dissiminate molybdenite in grenatite	271 ± 3 Ma
		Mo078	Azegour, Morocco	Dissiminate molybdenite in grenatite	271 ± 3 Ma
		Mo084a	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
		Mo084b	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
		Mo084c	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
		Mo085a	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
Mo085b	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma		

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites –Approche statistique et implications concernant les minéralisations

Occurrence type	T°C	ID	Location	Mineral assemblage	Age
Skarn	200-1200°C (Wallmach <i>et al.</i> , 1989)	Mo085c	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
		Mo085d	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
		Mo086a	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
		Mo086b	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
		Mo087	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
		Mo088a	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
		Mo088b	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
		Mo089a	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3 Ma
		Mo089b	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3Ma
		Mo090	Azegour, Morocco	Coarse molybdenite in grenatite, few micrograins of chalcopyrite	271 ± 3Ma
		Mo035	Dielette-Flamanville, Manche, France		320 Ma
		Mo036	Dielette-Flamanville, Manche, France		320 Ma
		Mo040	Isk Imoula, Tichka, Morocco		Late hercynian
		Mo041	Ikissane, Tichka, Morocco	Molybdenite, copper	Late hercynian
		Mo083	Edwards, New York, USA		1100 Ma
Alpine-type fissure veins	<300°C	Mo013	La Meije, Hautes Alpes, France		23 – 5 Ma
		Mo014	Combe Laurichard, Hautes Alpes, France		23 – 5 Ma
		Mo015	Glacier de l'homme, Hautes Alpes, France		23 – 5 Ma
		Mo016	Clos l'Oureou, Hautes Alpes, France		23 – 5 Ma
		Mo017	Clos l'Oureou, Hautes Alpes, France		23 – 5 Ma
		Mo018	Glacier de Bonne Pierre, Isère, France		23 – 5 Ma
		Mo019	Glacier de Bonne Pierre, Isère, France		23 – 5 Ma

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites –Approche statistique et implications concernant les minéralisations

Occurrence type	T°C	ID	Location	Mineral assemblage	Age
Alpine-type fissure veins	<300°C	Mo020	Glacier de Bonne Pierre, Isère, France		23 – 5 Ma
		Mo021	Ravin de la Ruine, Isère, France		23 – 5 Ma
		Mo022	Ravin de la Ruine, Isère, France		23 – 5 Ma
		Mo023	Ravin de la Ruine, Isère, France		23 – 5 Ma
		Mo024	Tête du Rouget, Isère, France		23 – 5 Ma
		Mo037	Baltschiedertal, Switzerland		23 – 5 Ma
		Mo038	Baltschiedertal, Switzerland		23 – 5 Ma
		Mo060	Stilluptal, Zillertal, Austria	Albite, chlorite, muscovite, quartz, molybdenite	23 – 5 Ma
IOCG	160-800°C (Chen, 2008)	Mo091	Lala, China		1086 ± 8 Ma
Unknown origin		Mo003	Spain		
		Mo005	Morocco		
		Mo006	Québec, Canada		
		Mo044	Cameroon	Marble, serpentine, molybdenite	
		Mo068	Borralha, Portugal		320 Ma
		Mo092	Sunderbyn, Luleå area, Sweden		
		Mo093	Sunderbyn, Luleå area, Sweden		

3. Method

The first reliable isotope measurements for Mo were done by thermal-ionization mass spectrometry (TIMS) in the 1960s (Murthy, 1963) and improved regularly (Wieser and De Laeter, 2000) up to the development of the MC-ICP-MS method (Malinovsky *et al.*, 2005). Molybdenite (molybdenum sulphide, MoS₂) is the main molybdenum ore. As Mo is the major cation in molybdenite (59.94%), there is no need for chemical purification and/or concentration prior to analysis (Barling *et al.*, 2001).

Greber *et al.* (2011) found isotope variations within a single sample of molybdenite. Therefore, in order to obtain a representative value of the sample, the largest possible amount of molybdenite was handpicked and then powdered in order to homogenize the sample. Around 10 mg of molybdenite powder were dissolved in 4 ml of *aqua regia* (1 ml of HNO₃ 7N and 3 ml of HCl 8N) at 100 °C in PTFE beakers until complete dissolution. The solutions were dried and the residues were dissolved in 10 ml of HNO₃ 3% (v/v). From this concentrated solution, a final solution was prepared in HNO₃ 3% in order to get a final Mo concentration of 1 µg.ml⁻¹. Zr was added to this solution with a concentration of 0.5 µg.ml⁻¹. The Mo blank level for the whole procedure was less than 1‰ and thus negligible as compared to the sample concentration.

Mo-isotopic measurements were done with an MC-ICP-MS Neptune (Thermo-Finnigan) at BRGM (Orléans, France), the experimental conditions being given in supplementary data. The MC-ICP-MS is preferred over TIMS for Mo-isotope studies since Lee and Halliday (1995) showed that the MC-ICP-MS instrument could produce precise and reproducible isotopic data for elements like Mo, that are difficult to ionize and measure with TIMS. The Neptune is a double-focusing mass spectrometer equipped with eight adjustable Faraday cups and one fixed axial cup, and skimmer cones H were used during this work. Zirconium (Zr) and ruthenium (Ru) produce several isobaric interferences on 92, 94, 96 and 96, 98, 100 masses, and only ⁹⁵Mo and ⁹⁷Mo are free of interference. Such interference is easily corrected with the following cup configuration: ⁹⁰Zr-L3, ⁹¹Zr-L2, ⁹²Mo-⁹²Zr-L1, ⁹⁴Mo-⁹⁴Zr-Ax, ⁹⁵Mo-H1, ⁹⁷Mo-H2, ⁹⁸Mo-⁹⁸Ru-H3, ⁹⁹Ru-H4. In our samples and standards, ruthenium has never been detected. Mo-isotope measurements were run within sequences composed by blank, standard and sample analyses. After the sample and standard analyses, two minutes of washing (HNO₃ 3%) allowed obtaining correct blanks. The reported data represent the mean value of a minimum of 5 runs of 20 measurements.

Mass bias was corrected by $^{90/91}\text{Zr}$ external spiking (Zirconium ICP standard CertiPUR Merck) at $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (Anbar *et al.*, 2001) and standard-sample-standard bracketing. The external reproducibility obtained was 0.06‰ and 0.08‰ (2σ , $n=137$) for $\delta^{97/95}\text{Mo}$ (here referred as $\delta^{97}\text{Mo}$) and $\delta^{98}\text{Mo}$, respectively, on an ICP internal standard solution (Techlab n°B3015042) (Fig. 2a). The reproducibility was 0.05‰ and 0.08‰ (2σ , $n=85$) for $\delta^{97}\text{Mo}$ and $\delta^{98}\text{Mo}$, respectively, on a molybdenite matrix (Fig. 2b), corresponding to repeated analyses of the Henderson molybdenite (Reference Material 8599 for Re-Os, Markey *et al.*, 2007). Both are equal to the reproducibility obtained in recent work on Mo-isotope analyses on molybdenites (e.g. Greber *et al.*, 2014).

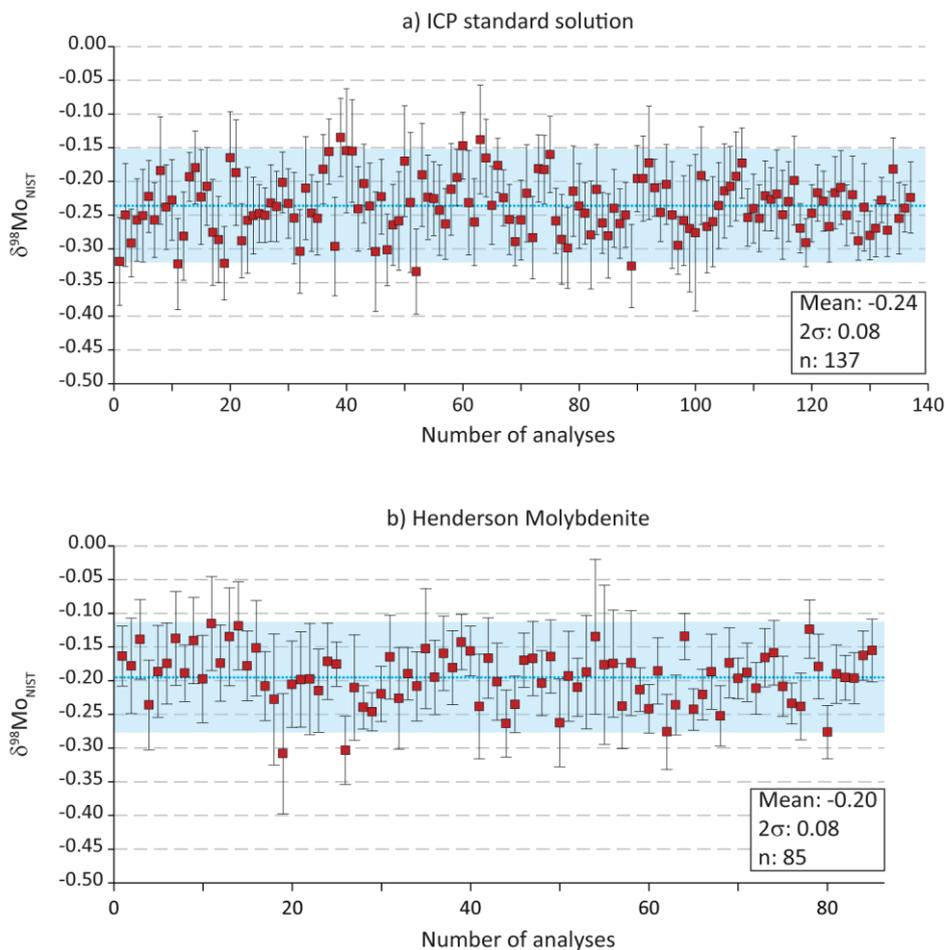


Figure III-2: Long-term reproducibility of the $\delta^{98}\text{Mo}$: a) ICP standard solution (Techlab n°B3015042); $2\sigma=0.08\text{‰}$ ($n=137$); and b) Henderson molybdenite 8599: $2\sigma=0.08\text{‰}$ ($n=85$).

All data are reported as classic $\delta^{98}\text{Mo}$ units relative to a standard solution according to the following formula:

$$\delta^{98}\text{Mo} = \left[\frac{(^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo})_{\text{sample}}}{(^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo})_{\text{standard}}} - 1 \right] * 1000 \quad (\text{Eq. 1})$$

Today, there is no internationally accepted standard and, in order to report our data in δ -units, we used the NIST3134 solution (lot#891307), which has been proposed as a reference for reporting Mo-isotopic compositions (Wen *et al.*, 2010; Greber *et al.*, 2012; Goldberg *et al.*, 2013; Nögler *et al.*, 2013). Data are often reported as $\delta^{97}\text{Mo}$, which is related to $\delta^{98}\text{Mo}$ by the relation: $\delta^{97}\text{Mo} = \frac{2}{3} \delta^{98}\text{Mo}$ (Anbar, 2004). We tested the mean of $\delta^{97}\text{Mo}$ versus $\delta^{98}\text{Mo}$ for all samples analysed for this study, the mean values for Henderson molybdenite (n=85, -0.13 ± 0.05 and $-0.20 \pm 0.08\text{‰}$ for $\delta^{97}\text{Mo}$ and $\delta^{98}\text{Mo}$, respectively) and the ICP internal standard solution (n=137, -0.16 ± 0.06 and $-0.24 \pm 0.08\text{‰}$ for $\delta^{97}\text{Mo}$ and $\delta^{98}\text{Mo}$, respectively). The relationship obtained gave a graphical slope of the fractionation line at 1.480 ± 0.004 , in full agreement with the expected value of 1.5, demonstrating the validity of our corrections (see supplementary material).

Furthermore, four eluted fractions of a Sigma-Aldrich Mo solution as described in Wen *et al.* (2010) —who proposed such fractionated Mo solutions as secondary reference materials— were analysed by three laboratories (ENS-Lyon and CRPG Nancy in France, and LISG-MLR in China). During this study, we obtained mean $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ values of $3.46 \pm 0.06\text{‰}$ (n=30), $1.57 \pm 0.08\text{‰}$ (n=33), $-1.67 \pm 0.06\text{‰}$ (n=33), $-2.81 \pm 0.06\text{‰}$ (n=32), respectively for solutions 1, 2, 3 and 4. The $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ mean values cited in Wen *et al.* (2010) are respectively $3.24 \pm 0.35\text{‰}$, $1.42 \pm 0.41\text{‰}$, $-1.63 \pm 0.29\text{‰}$ and $-2.88 \pm 0.32\text{‰}$ for the same solutions. Our results agree well with the measurements made in the three other laboratories (Fig. 3). Hereafter, the $\delta^{98}\text{Mo}$ calculated following eq. 1, where the NIST3134 is used as standard is referred to as $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$.

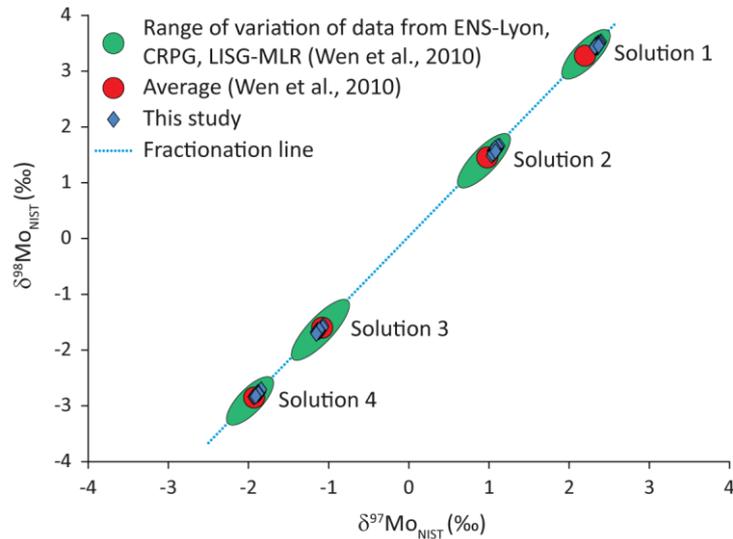


Figure III-3 : Plot of $\delta^{97}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ versus $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ values NIST of four fractionated solutions, and comparison with the results obtained at ENS-Lyon, CRPG Nancy and LISG-MLR (Wen *et al.*, 2010). All data are plotted on the theoretical mass-fractionation line.

4. Results and discussion

For this study, 198 molybdenites were analysed and the results are listed in Table 2. The following statistical analysis is based on our data (Table 2) and supplementary data from the literature (n=193; see table 2 in supplementary data). All data were converted to the NIST3134 standard in order to create internally consistent database. Unfortunately, data from Pietruszka *et al.* (2006) are could not be included because of a lack of intercalibration of their standard.

Table III-2: Mo-isotope data of molybdenites analysed for this study. Data are relative to NIST3134 ($\delta^{98}\text{Mo}=0$). Long-term external reproducibility of 0.08‰ (2 σ) on $\delta^{98}\text{Mo}$.

Occurrence type	ID	Location	n	$\delta^{97}\text{Mo}_{\text{NIST}}$	2 σ	$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$	2 σ
Granite	Mo001	Kigom, Nigeria	6	-0,22	0,04	-0,32	0,06
	Mo031	Becon les granits, Maine-et-Loire, France	5	-0,28	0,08	-0,4	0,06
	Mo032	Becon les granits, Maine-et-Loire, France	10	-0,48	0,06	-0,71	0,07
	Mo033	Becon les granits, Maine-et-Loire, France	8	-0,23	0,04	-0,34	0,05
	Mo034	Becon les granits, Maine-et-Loire, France	8	-0,01	0,04	-0,02	0,05
	Mo053	Becon les granits, Maine-et-Loire, France	5	-0,3	0,03	-0,48	0,1
	Mo039	Man Departement, Ivory Coast	8	-0,19	0,04	-0,26	0,09
	Mo046	Bamiyan valley, Afghanistan	5	0,38	0,06	0,55	0,09
	Mo047	Traouiéros, Côtes d'Armor, France	5	-0,44	0,04	-0,68	0,08
	Mo167	Wurinitu, Inner Mongolia, China	4	-0,19	0,06	-0,29	0,06
	Mo168	Wurinitu, Inner Mongolia, China	4	-0,19	0,03	-0,31	0,07
	Mo169	Wurinitu, Inner Mongolia, China	4	-0,21	0,07	-0,32	0,08
	Mo170	Wurinitu, Inner Mongolia, China	5	-0,08	0,03	-0,11	0,05
	Mo171	Wurinitu, Inner Mongolia, China	5	-0,19	0,07	-0,28	0,07
	Pegmatite	Mo002	Thornborough Hodgkinson Gold Field, Queensland, Australia	6	-0,08	0,06	-0,13
Mo009a		Preissac, Abitibi, Canada	6	-0,16	0,05	-0,24	0,07
Mo009b		Preissac, Abitibi, Canada	5	-0,41	0,03	-0,61	0,06
Mo010		Château-Lambert, Vosges, France	9	0,77	0,08	1,14	0,12
Mo012		La clarté Ploumanac'h, Côtes d'Armor, France	5	-0,31	0,06	-0,46	0,08
Mo026		La clarté Ploumanac'h, Côtes d'Armor, France	8	-0,39	0,08	-0,58	0,12
Mo061		La clarté Ploumanac'h, Côtes d'Armor, France	9	-0,42	0,05	-0,61	0,09
Mo062		La clarté Ploumanac'h, Côtes d'Armor, France	9	-0,35	0,1	-0,52	0,15
Mo064		La clarté Ploumanac'h, Côtes d'Armor, France	5	-0,43	0,06	-0,68	0,12
Mo065		La clarté Ploumanac'h, Côtes d'Armor, France	5	-0,31	0,05	-0,48	0,06
Mo066		La clarté Ploumanac'h, Côtes d'Armor, France	5	-0,39	0,08	-0,61	0,09
Mo067		La clarté Ploumanac'h, Côtes d'Armor, France	5	-0,32	0,06	-0,54	0,12
Mo045		Nunavik, Québec, Canada	5	-0,14	0,06	-0,23	0,13
Mo048		Menez Goailou, France	10	-0,04	0,07	-0,04	0,09
Mo049		Läven, Norway	6	-0,42	0,05	-0,6	0,09
Mo050		Ivigtut, Arsuk, Greenland	6	0,45	0,07	0,7	0,11
Mo051		Ivigtut, Arsuk, Greenland	6	0,39	0,04	0,6	0,1
Mo052		Ivigtut, Arsuk, Greenland	5	0,16	0,07	0,26	0,09
Mo069		Cubos e Chao do Castanheiro, Mangualde, Portugal	7	0,34	0,06	0,51	0,13
Mo094		Sunderbyn, Luleå area, Sweden	6	0,54	0,04	0,8	0,06
Mo095	Sunderbyn, Luleå area, Sweden	5	-0,11	0,02	-0,15	0,04	
Mo096	Sunderbyn, Luleå area, Sweden	10	0,27	0,07	0,41	0,08	
Mo097	Sunderbyn, Luleå area, Sweden	4	0,57	0,03	0,85	0,05	

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites –Approche statistique et implications concernant les minéralisations

Occurrence type	ID	Location	n	$\delta^{97}\text{Mo}_{\text{NIST}}$	2σ	$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$	2σ
Pegmatite	Mo120a	Moly Hill mine, La Motte, Abitibi, Canada	4	-0,2	0,02	-0,3	0,04
	Mo120b	Moly Hill mine, La Motte, Abitibi, Canada	4	-0,32	0,04	-0,47	0,06
	Mo120c	Moly Hill mine, La Motte, Abitibi, Canada	4	-0,11	0,03	-0,17	0,02
	Mo121a	Moly Hill mine, La Motte, Abitibi, Canada	4	-0,32	0,06	-0,46	0,05
	Mo121b	Moly Hill mine, La Motte, Abitibi, Canada	4	-0,16	0,03	-0,25	0,04
	Mo121c	Moly Hill mine, La Motte, Abitibi, Canada	4	-0,32	0,05	-0,47	0,06
Perigranitic veins	Mo025	Toul-Porz, Côtes du Nord, France	4	0,74	0,07	1,09	0,09
	Mo028	Montbelleux-Luitré, Ile-et-Vilaine, France	5	0,01	0,07	0,02	0,12
	Mo029	Villeray Parcé, Ille-et-Vilaine, France	5	0,02	0,07	0,01	0,11
	Mo030	La Rousselière, Loire-Atlantique, France	13	0,42	0,09	0,62	0,13
	Mo043	Tighza-Djebel Aouam, Morocco	5	0,57	0,03	0,79	0,04
	Mo070	Salto do Lobo, Carris-Gerês, Portugal	9	0,41	0,08	0,62	0,11
Greisen	Mo027	Menez Gouaillou, Coray, Finistère, France	5	-0,22	0,11	-0,35	0,11
	Mo042	Altenberg, Germany	5	0,74	0,07	1,07	0,09
Mo-Porphyry deposit	Mo-Hend	Henderson mine, Colorado, USA	47	-0,13	0,06	-0,19	0,09
	Mo-Hend-b	Henderson mine, Colorado, USA	6	-0,15	0,06	-0,22	0,1
	Mo011	Henderson mine, Colorado, USA	5	-0,4	0,04	-0,6	0,06
	Mo081	Climax, Colorado, USA	9	-0,35	0,07	-0,52	0,11
	Mo082	Climax, Colorado, USA	8	-0,1	0,07	-0,14	0,09
Cu-Porphyry deposit	Mo054	Tilly, Québec, Canada	8	-0,58	0,09	-0,86	0,13
	Mo055	Tilly, Québec, Canada	5	-0,2	0,08	-0,28	0,1
	Mo056	Questa, New Mexico, USA	8	-0,29	0,09	-0,43	0,12
	Mo057	Questa, New Mexico, USA	10	-0,19	0,08	-0,27	0,1
	Mo079	Questa, New Mexico, USA	7	-0,39	0,05	-0,57	0,09
	Mo080	Questa, New Mexico, USA	8	-0,38	0,09	-0,56	0,12
	Mo058	Don-Rouyn, Abitibi, Canada	6	0,15	0,05	0,21	0,11
	Mo059	Don-Rouyn, Abitibi, Canada	6	0,08	0,07	0,12	0,07
	Mo063	Bingham Canyon, Utah, USA	8	-0,39	0,11	-0,58	0,13
	Mo071	Chuquicamata, Chile	7	-0,11	0,06	-0,15	0,12
	Mo098	Tsagaan Suvarga, Omnogovi Province, Mongolia	4	-0,43	0,04	-0,63	0,03
	Mo099	Tsagaan Suvarga, Omnogovi Province, Mongolia	4	-0,59	0,06	-0,86	0,06
	Mo100	Hashitu, China	5	0,13	0,05	0,2	0,09
	Mo101	Hashitu, China	4	0,17	0,08	0,26	0,13
	Mo102	Hashitu, China	4	0,19	0,03	0,27	0,02
	Mo103	Hashitu, China	4	0,17	0,07	0,25	0,07
	Mo104	Hashitu, China	4	0	0,06	0	0,06
	Mo105	Hashitu, China	4	0,16	0,04	0,24	0,04
	Mo106	Hashitu, China	3	0,12	0,06	0,18	0,11
	Mo107	Hashitu, China	3	0,26	0,05	0,37	0,03
	Mo108	Hashitu, China	4	0,07	0,07	0,1	0,11
	Mo109	Thompson Creek, Idaho, USA	4	-0,11	0,05	-0,18	0,07
	Mo110	Thompson Creek, Idaho, USA	4	-0,12	0,08	-0,16	0,11
Mo111	Butte, Montana, USA	4	-0,31	0,03	-0,44	0,05	
Mo112	Butte, Montana, USA	4	-0,23	0,04	-0,33	0,05	
Mo113	Butte, Montana, USA	4	0,01	0,02	0,01	0,04	

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites –Approche statistique et implications concernant les minéralisations

Occurrence type	ID	Location	n	$\delta^{97}\text{Mo}_{\text{NIST}}$	2σ	$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$	2σ
	Mo114	Butte, Montana, USA	6	-0,3	0,06	-0,44	0,1
	Mo115	Butte, Montana, USA	4	0,03	0,08	0,04	0,06
	Mo116	Butte, Montana, USA	4	-0,25	0,04	-0,38	0,09
	Mo117	Butte, Montana, USA	6	-0,27	0,04	-0,4	0,06
	Mo118	Butte, Montana, USA	4	-0,24	0,03	-0,36	0,07
	Mo119	Butte, Montana, USA	3	-0,37	0,06	-0,54	0,09
	Mo122	Sora, Russia	4	-0,37	0,07	-0,55	0,09
	Mo123	Sora, Russia	4	-0,34	0,02	-0,51	0,07
	Mo124	Sora, Russia	4	-0,35	0,06	-0,52	0,08
	Mo125	Sora, Russia	4	-0,42	0,01	-0,6	0,02
	Mo126	Zhireken, Eastern Transbaikalia, Russia	4	-0,18	0,07	-0,26	0,12
	Mo127	Zhireken, Eastern Transbaikalia, Russia	4	-0,28	0,07	-0,41	0,08
	Mo128	Zhireken, Eastern Transbaikalia, Russia	4	-0,12	0,09	-0,16	0,13
	Mo129	Zhireken, Eastern Transbaikalia, Russia	4	-0,15	0,02	-0,21	0,05
	Mo130	Zhireken, Eastern Transbaikalia, Russia	4	-0,15	0,04	-0,25	0,08
	Mo131	Zhireken, Eastern Transbaikalia, Russia	4	-0,05	0,06	-0,09	0,05
	Mo132	Zhireken, Eastern Transbaikalia, Russia	4	-0,25	0,04	-0,36	0,06
	Mo133	Aksug, Russia	4	-0,28	0,03	-0,41	0,03
	Mo134	Aksug, Russia	6	-0,09	0,07	-0,13	0,13
	Mo135	Shaktama, Eastern Transbaikalia, Russia	4	-0,35	0,04	-0,52	0,07
	Mo136	Shaktama, Eastern Transbaikalia, Russia	4	-0,26	0,04	-0,39	0,05
	Mo137	Shaktama, Eastern Transbaikalia, Russia	4	-0,38	0,05	-0,57	0,08
	Mo138	Erdenetuin Ovoo, Mongolia	4	-0,39	0,04	-0,58	0,02
Cu-Porphyry deposit	Mo139	Erdenetiin Ovoo, Mongolia	4	-0,26	0,06	-0,39	0,11
	Mo140	Erdenetiin Ovoo, Mongolia	4	-0,33	0,06	-0,49	0,15
	Mo141	Bugdaya, Eastern Transbaikalia, Russia	4	-0,13	0,06	-0,19	0,07
	Mo149	Bugdaya, Eastern Transbaikalia, Russia	4	0,06	0,07	0,08	0,11
	Mo150	Bugdaya, Eastern Transbaikalia, Russia	4	-0,3	0,09	-0,46	0,07
	Mo151	Bugdaya, Eastern Transbaikalia, Russia	4	-0,07	0,03	-0,12	0,05
	Mo152	Bugdaya, Eastern Transbaikalia, Russia	4	-0,65	0,04	-0,97	0,09
	Mo153	Bugdaya, Eastern Transbaikalia, Russia	4	0,25	0,07	0,36	0,07
	Mo142	Davenda, Eastern Transbaikalia, Russia	4	-0,23	0,02	-0,33	0,07
	Mo143	Davenda, Eastern Transbaikalia, Russia	4	0,22	0,04	0,33	0,05
	Mo144	Davenda, Eastern Transbaikalia, Russia	4	-0,05	0,07	-0,09	0,1
	Mo145	Chubachi, Russia	4	-0,57	0,02	-0,85	0,05
	Mo146	Veseloye, Russia	4	-0,38	0,04	-0,56	0,03
	Mo147	Okonon, Russia	4	-0,27	0,06	-0,42	0,04
	Mo148	Vykhodnoye, Russia	4	0,03	0,04	0,04	0,07
	Mo154	Dasuji-Zhuozi county, Inner Mongolia, China	4	0,14	0,07	0,21	0,12
	Mo155	Caosiyao-Xinghe county, Inner Mongolia, China	4	-0,11	0,02	-0,16	0,04
Mo156	Caosiyao-Xinghe county, Inner Mongolia, China	4	-0,1	0,06	-0,14	0,08	
Mo157	Caosiyao-Xinghe county, Inner Mongolia, China	4	-0,08	0,08	-0,11	0,1	
Mo158	Caosiyao-Xinghe county, Inner Mongolia, China	4	-0,09	0,08	-0,13	0,07	
Mo159	Caosiyao-Xinghe county, Inner Mongolia, China	4	-0,11	0,06	-0,17	0,1	

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites –Approche statistique et implications concernant les minéralisations

Occurrence type	ID	Location	n	$\delta^{97}\text{Mo}_{\text{NIST}}$	2σ	$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$	2σ	
Cu-Porphyry deposit	Mo160	Caosiyao-Xinghe county, Inner Mongolia, China	4	-0,51	0,02	-0,76	0,03	
	Mo161	Caosiyao-Xinghe county, Inner Mongolia, China	4	-0,47	0,03	-0,7	0,06	
	Mo162	Ulander-Sunid Zuoqi area, Inner Mongolia, China	4	-0,04	0,07	-0,07	0,1	
	Mo163	Ulander-Sunid Zuoqi area, Inner Mongolia, China	4	-0,05	0,05	-0,07	0,06	
	Mo164	Ulander-Sunid Zuoqi area, Inner Mongolia, China	4	-0,04	0,02	-0,07	0,06	
	Mo165	Ulander-Sunid Zuoqi area, Inner Mongolia, China	4	-0,06	0,02	-0,09	0,01	
	Mo166	Ulander-Sunid Zuoqi area, Inner Mongolia, China	4	-0,03	0,02	-0,04	0,03	
	Mo172	Donggebi, Tianshan, China	5	0,09	0,06	0,14	0,07	
	Mo173	Dongchuan, Yunnan, China	5	0,57	0,02	0,84	0,05	
	Mo174	Linxi, Inner Mongolia, China	5	-0,19	0,02	-0,28	0,01	
	Mo175	Linxi, Inner Mongolia, China	5	-0,13	0,03	-0,19	0,04	
	Mo176	Donggebi, Tianshan, China	5	-0,32	0,05	-0,47	0,09	
	Mo177	Donggebi, Tianshan, China	5	-0,21	0,02	-0,32	0,05	
	Mo178	Donggebi, Tianshan, China	5	0,18	0,03	0,27	0,04	
	Mo179	Donggebi, Tianshan, China	5	-0,4	0,03	-0,59	0,07	
	Skarn	Mo004	Azegour, Morocco	6	0,05	0,09	0,07	0,11
		Mo007	Azegour, Morocco	6	-0,29	0,08	-0,43	0,09
		Mo008	Azegour, Morocco	6	0,21	0,05	0,32	0,09
		Mo072	Azegour, Morocco	5	-0,35	0,06	-0,55	0,1
Mo073		Azegour, Morocco	6	-0,4	0,09	-0,6	0,12	
Mo074a		Azegour, Morocco	5	0,21	0,07	0,25	0,12	
Mo074b		Azegour, Morocco	5	-0,08	0,03	-0,17	0,09	
Mo074c		Azegour, Morocco	6	-0,02	0,05	-0,08	0,06	
Mo075a		Azegour, Morocco	6	0,13	0,09	0,16	0,2	
Mo075b		Azegour, Morocco	6	0,23	0,07	0,29	0,1	
Mo076a		Azegour, Morocco	6	-0,08	0,07	-0,17	0,11	
Mo076b		Azegour, Morocco	6	0,32	0,07	0,42	0,13	
Mo077		Azegour, Morocco	6	0,3	0,07	0,4	0,13	
Mo078		Azegour, Morocco	6	0,08	0,1	0,08	0,19	
Mo084a		Azegour, Morocco	5	-0,18	0,04	-0,26	0,08	
Mo084b		Azegour, Morocco	5	-0,09	0,02	-0,14	0,05	
Mo084c		Azegour, Morocco	5	-0,2	0,02	-0,31	0,02	
Mo085a		Azegour, Morocco	5	-0,09	0,09	-0,13	0,1	
Mo085b		Azegour, Morocco	5	0,02	0,08	0,04	0,08	
Mo085c		Azegour, Morocco	5	-0,14	0,04	-0,17	0,05	
Mo085d		Azegour, Morocco	5	-0,08	0,03	-0,1	0,04	
Mo086a		Azegour, Morocco	8	-0,13	0,09	-0,19	0,14	
Mo086b		Azegour, Morocco	5	-0,18	0,07	-0,27	0,12	
Mo087		Azegour, Morocco	5	0,18	0,06	0,26	0,11	
Mo088a		Azegour, Morocco	5	0,03	0,05	0,04	0,04	
Mo088b		Azegour, Morocco	5	0,17	0,07	0,25	0,1	
Mo089a		Azegour, Morocco	5	0,03	0,07	0,04	0,1	
Mo089b		Azegour, Morocco	5	0,27	0,04	0,41	0,06	

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites –Approche statistique et implications concernant les minéralisations

Occurrence type	ID	Location	n	$\delta^{97}\text{Mo}_{\text{NIST}}$	2σ	$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$	2σ
Skarn	Mo090	Azegour, Morocco	5	0,11	0,04	0,18	0,08
	Mo035	Dielette-Flamanville, Manche, France	5	0	0,08	0,01	0,13
	Mo036	Dielette-Flamanville, Manche, France	10	-0,08	0,1	-0,11	0,13
	Mo040	Isk Imoula, Tichka, Morocco	8	0,09	0,04	0,14	0,07
	Mo041	Ikissane, Tichka, Morocco	6	0,51	0,08	0,75	0,12
	Mo083	Edwards, New York, USA	6	0,1	0,07	0,15	0,1
Alpine-type fissure veins	Mo013	La Meije, Hautes Alpes, France	6	0,31	0,06	0,45	0,07
	Mo014	Combe Laurichard, Hautes Alpes, France	5	0,06	0,09	0,08	0,07
	Mo015	Glacier de l'homme, Hautes Alpes, France	5	0,89	0,09	1,31	0,11
	Mo016	Clos l'Oureou, Hautes Alpes, France	6	-0,05	0,07	-0,06	0,08
	Mo017	Clos l'Oureou, Hautes Alpes, France	6	-0,07	0,06	-0,1	0,06
	Mo018	Glacier de Bonne Pierre, Isère, France	5	-0,03	0,06	-0,04	0,11
	Mo019	Glacier de Bonne Pierre, Isère, France	6	0,54	0,02	0,79	0,04
	Mo020	Glacier de Bonne Pierre, Isère, France	5	-0,31	0,09	-0,45	0,08
	Mo021	Ravin de la Ruine, Isère, France	5	-0,08	0,06	-0,11	0,06
	Mo022	Ravin de la Ruine, Isère, France	8	0,27	0,07	0,39	0,1
	Mo023	Ravin de la Ruine, Isère, France	7	0,77	0,04	1,14	0,03
	Mo024	Tête du Rouget, Isère, France	4	-0,13	0,05	-0,2	0,09
	Mo037	Baltschiedertal, Switzerland	9	0,2	0,09	0,3	0,15
	Mo038	Baltschiedertal, Switzerland	6	0,28	0,05	0,43	0,08
Mo060	Stilluptal, Zillertal, Austria	6	0,16	0,06	0,26	0,1	
IOCG	Mo091	Lala, China	8	0,21	0,08	0,3	0,12
Unknown origin	Mo003	Spain	6	0,33	0,07	0,48	0,1
	Mo005	Morocco	6	-0,05	0,03	-0,08	0,05
	Mo006	Québec, Canada	6	-0,31	0,07	-0,46	0,08
	Mo044	Cameroon	8	0,62	0,07	0,91	0,09
	Mo068	Borralha, Portugal	7	0,09	0,09	0,13	0,15
	Mo092	Sunderbyn, Luleå area, Sweden	10	0,31	0,06	0,47	0,08
	Mo093	Sunderbyn, Luleå area, Sweden	10	0,6	0,05	0,89	0,06

4.1. $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ variations and occurrence types

Figure 4 illustrates the distribution of $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ values for all data in our database, in addition with their discrimination according to the ten discriminated types of molybdenite occurrences/deposits; note that $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ vary greatly from -1.62 to 2.27‰. For the main occurrence/deposit types, variations around 2‰ for the Mo isotopes can be seen in pegmatites, skarns or porphyry deposits, up to 2.6‰ for greisen and granites.

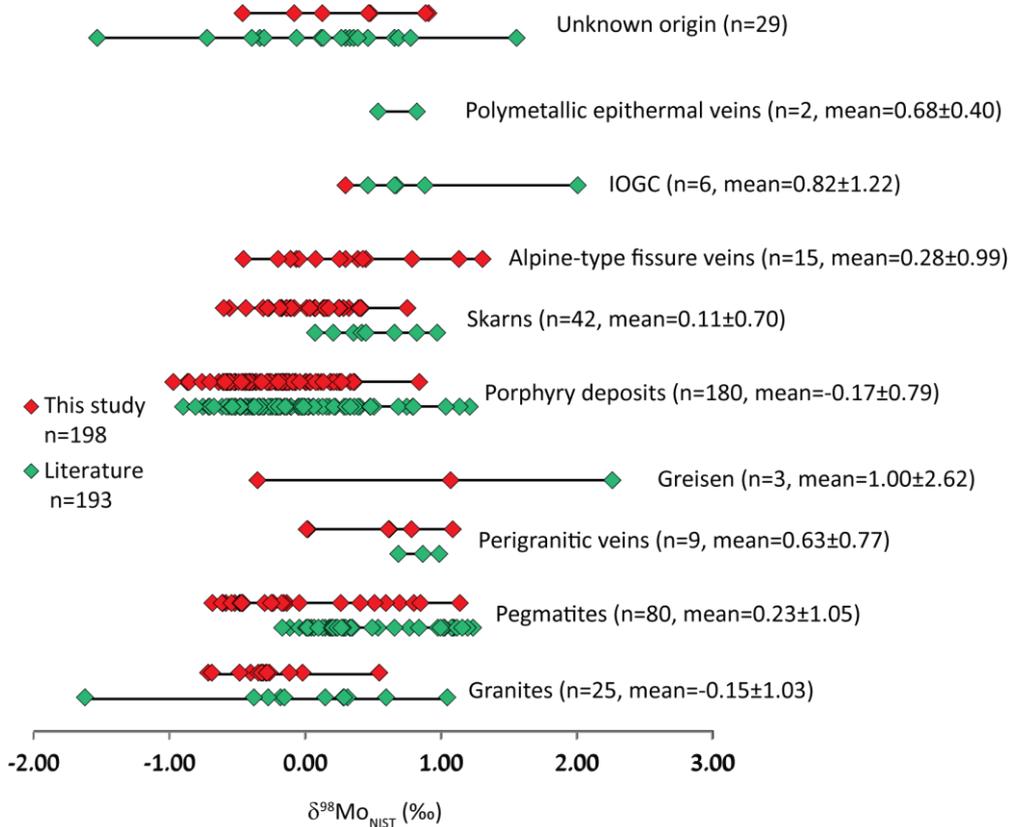


Figure III-4: $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ variations of molybdenite for the different occurrence/deposit types: granite, pegmatite, perigranitic vein, greisen, porphyry deposit, skarn, Alpine-type fissure vein, IOCG, polymetallic epithermal vein and unknown origin (this study and the literature, see text for details). Number of samples, mean value and 2 σ (standard deviation) are given for each occurrence/deposit type.

On Figure 4 we plotted also the mean values and standard deviations for the occurrence types. Even if small differences can be seen in the mean values, it is not possible to differentiate the

occurrence/deposit types of molybdenite based on their $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ values when considering the standard deviation of data (expressed as two standard deviations of the mean value).

Granite and porphyry deposits show lower $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ mean values (-0.15 and -0.17‰) than the other deposit types, while greisen (1.00‰, n=3) and IOCG (0.82‰, n=5) deposits show the highest mean values. Higher crystallization temperature of the former and lower of the latter group could explain these trends/variations. The reasons for Mo-isotope fractionation in molybdenite during magmatic and hydrothermal processes, however, are not well understood at present. Hannah *et al.* (2007) plead in favour of vapour transport and local Rayleigh distillation of Mo during molybdenite crystallization to explain the Mo isotope values in molybdenites. Although their arguments do not explain all measured values, Hannah *et al.* (2007) conclude that the “*average isotopic composition of molybdenite from any one occurrence reflects that of continental crust.*” Even if the reasons explaining Mo-isotope fractionation in molybdenites remain relatively unknown, isotopic fractionation of Mo can be the result of several processes as recently discussed (Greber *et al.*, 2014; Shafiei *et al.*, 2014). Shafiei *et al.* (2014) recently evidenced that temperature is a parameter that can influence the partition of the fluid between liquid, vapour and saline brine. Another process leading to the fractionation of Mo isotopes concerns the structural polytype of molybdenite (Shafiei *et al.*, 2014). Greber *et al.* (2014) discuss the preferential incorporation of Mo isotopes during fractional crystallization of minerals, the heavy Mo isotopes being preferentially incorporated into aqueous hydrothermal fluid, and the light Mo isotopes being incorporated into molybdenite crystals.

The large number of $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ data in our database (n=391) permits to run solid statistical analysis. The data distribution resembles the normal distribution (Fig. 5). Arithmetic mean and median, following the definition given in Meibom and Anderson (2003), are close each to other ($0.04 \pm 1.04\%$ / 2σ and -0.04‰, respectively), giving a good view of the distribution symmetry. The skewness of the data set is close to 0.62, reflecting a slightly left-derived distribution; if the distribution would be symmetric, then the mean is equal to the median and the distribution will have zero skewness. In the end, the excess kurtosis was also calculated; this is an estimate of the peakedness of the distribution compared to a Gaussian one. The dataset have an excess kurtosis of 1.029, reflecting a distribution that resembles a Gaussian one (with an excess kurtosis of 0). The slightly positive value of the excess kurtosis indicates a moderately peaked distribution. A Gaussian (normal) distribution is often used in pattern-recognition problems as the best way of modeling the probability density of experimental data; it is the distribution of the disorder maximum among all possible distributions coupling a defined mean and variance. Therefore, applying Gaussian distribution to a data set helps avoiding particular cases.

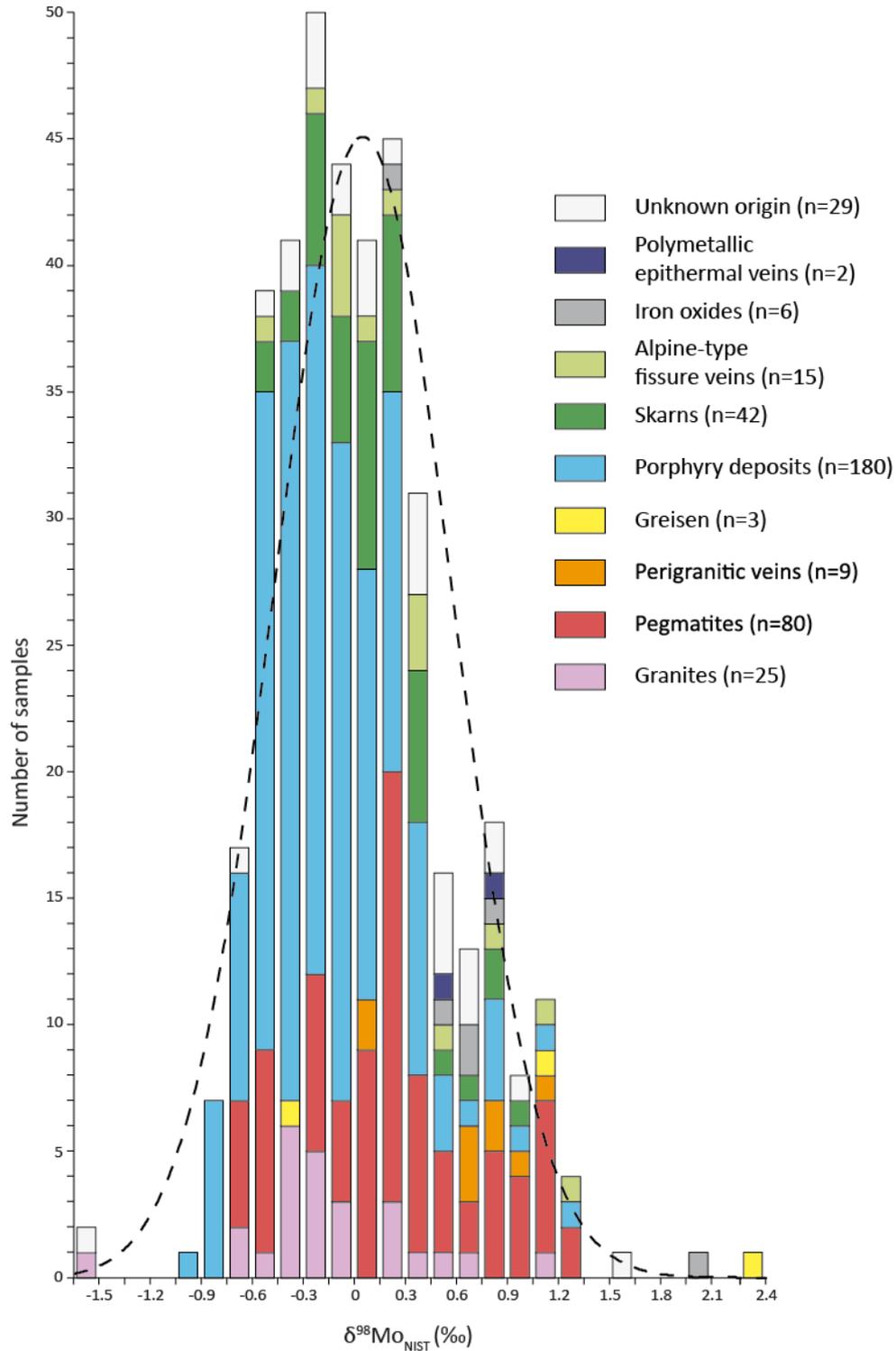


Figure III-5: Histogram of $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ ratios of molybdenite in the different occurrence types (same list as Fig. 4). The curve (dotted line) indicates the Gaussian distribution that best fits the observed data: mean=0.04; 2σ (standard deviation) =1.04.

The distribution fits well with a Gaussian curve (pointed line in Fig. 5) with an R^2 close to 0.52. The Kolmogorov–Smirnov non-parametric test —used for testing the normality of the distribution— fits also with the assumption that the $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ data distribution is Gaussian. Furthermore, the probability-probability plot (P-P plot) on Fig. 6, is a graph of the empirical cumulative-distribution function values plotted against the theoretical ones. This is a step function that jumps up by $1/n$ at each of the n data points. The P-P plot is used for determining how well a specific distribution fits the observed data. This plot will be approximately linear if the specified theoretical distribution is the correct model. According to Figure 6, the quasi-linearity of the pattern shows that the measurements are normally distributed. However, irregularities in the peak and potential contribution of the outliers can be tested by calculating a reduced chi-square value. The value for a pure normally distributed data set should be 1. The calculated value is 14 (e.g. $\chi^2_{\text{observed}}=391$ divided by the number of degrees of freedom $\nu=27$) that reflects irregularities.

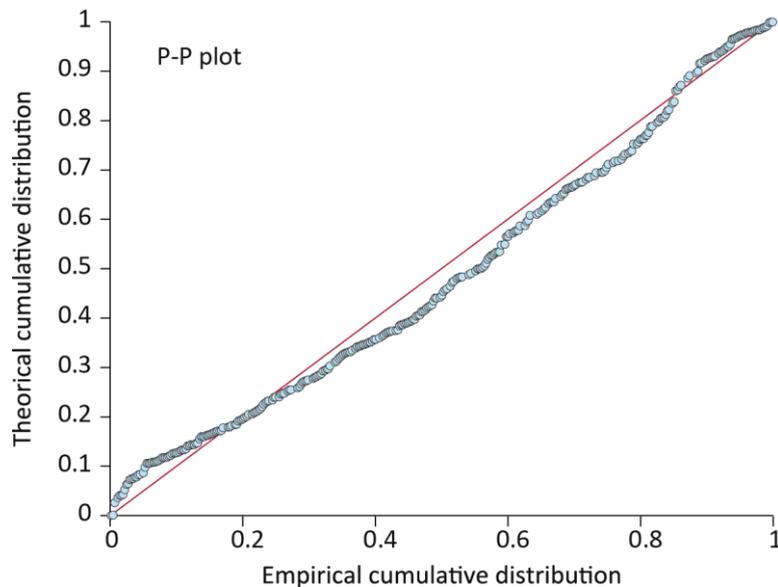


Figure III-6: Probability-Probability (P-P) plot showing the fit with a normal law with a mean value of 0.04‰ and a 2σ of 1.04‰.

Another insight of this new data set concerns the implications for the global Mo cycle. Voegelin *et al.* (2014) postulate the difficulties in defining the Mo isotope composition of the upper continental crust. Following other investigations, they used an alternative approach to constrain the Mo-isotope signature of the bulk silicate crust by using molybdenite-isotope values. This assumption is based on

the fact that molybdenite is the only mineral source of Mo and originates from crystallizing magma or from hydrothermal processes. Thus, molybdenite provides a robust proxy for a crustal Mo-isotope signature. Following Greber *et al.* (2011), Voegelin *et al.* (2014) used the published molybdenite Mo-isotope data and calculated the average value of $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}=0.15\text{‰}$ (after normalization to the NIST3134 at 0‰). This value is clearly different from the one we defined in this study (mean value of 0.04‰). Arguing like Voegelin *et al.* (2014), the wide variation of $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ over a few per mil precludes the use of molybdenite Mo-isotope ratios for constraining the value of the silicate crust. This is confirmed by the two standard deviations of the whole data set (1.04).

Our database helps investigating the nature of Mo-isotope fractionation, as well as testing any links with mineralizing processes. In order to demonstrate this we will focus on the granite-pegmatite-perigranitic vein series. For these occurrences (Fig. 7), we see that the mean $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ values evolve from granite ($-0.15\text{‰}\pm 1.03$, $n=25$) to pegmatite ($0.23\text{‰}\pm 1.05$, $n=80$) and finally to perigranitic veins ($0.63\text{‰}\pm 0.77$, $n=9$). The mean greisen value is not significant for this comparison as only three values can be used for the calculation. Measurements of the arithmetic mean and median are close for individual molybdenite occurrences, with, respectively for the mean and the median, -0.16 and -0.27 for granite, 0.23 and 0.20 for pegmatite, and 0.63 and 0.69 for perigranitic veins. For each occurrence, the similarity of the mean and median values indicates a distribution symmetry. This is also documented by the coefficient of variation (CV), ranging from -3.2 for granite, 2.3 for pegmatite and 0.6 for perigranitic veins, measuring the dispersion of samples whose means are not equal. The skewness of the three data subsets are respectively close to -0.22, 0.20 and -0.73 for granite, pegmatite and perigranitic veins. These values reflect a slightly left-derived distribution for the pegmatite and a slightly right-derived distribution for the granite and the perigranitic veins. The $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ ratios of molybdenites have an excess kurtosis of respectively 2.39, -0.74 and -0.23 for granite, pegmatite and perigranitic veins, reflecting distributions that resemble a Gaussian one (with an excess kurtosis of 0). The positive value for granite indicates a peaked distribution, while the slightly negative values for pegmatite and perigranitic veins indicates a more smoothed distribution.

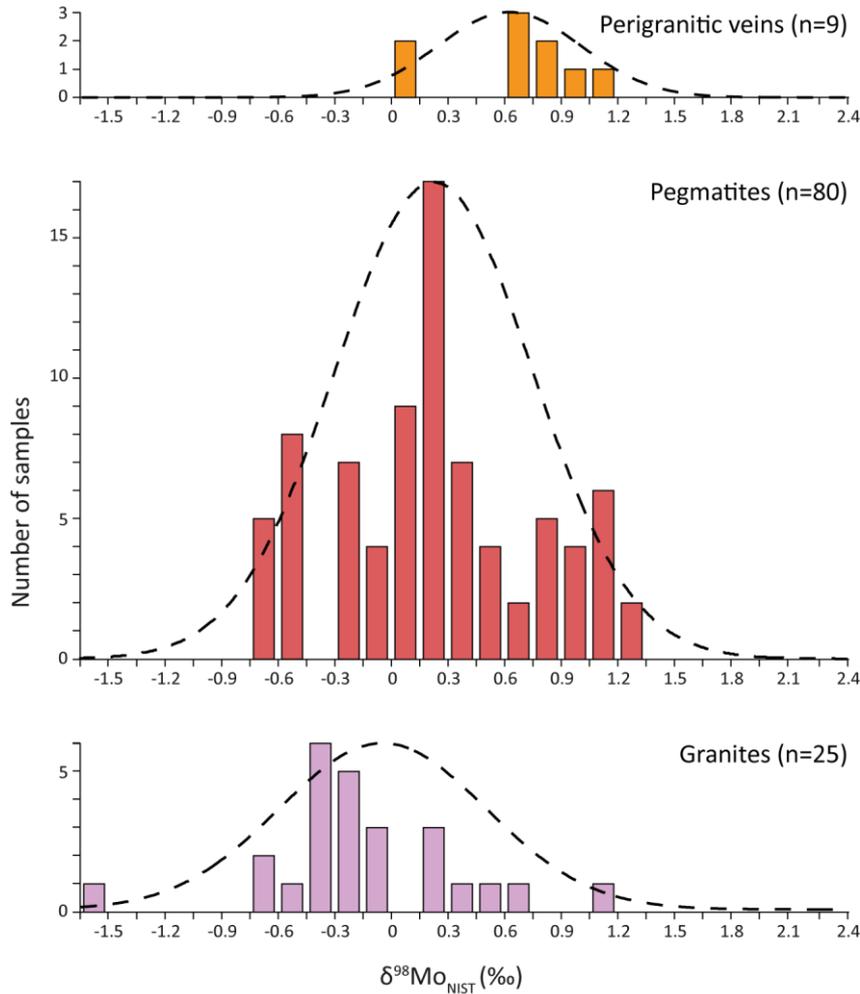


Figure III-7: Histogram of $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ ratios of MoS_2 in granite, pegmatite and perigranitic vein. The curve (dotted line) indicates the Gaussian distribution for each deposit type that best fits the observed data.

Lower $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ values (Figs. 4 and 7) are found in molybdenite-bearing granite, while perigranitic veins have the highest mean values. We used the Kruskal–Wallis analysis for comparing the $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ values obtained for these Mo occurrences, as the distribution of $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ values does not meet the normality assumption. Indeed, if each distribution would be symmetric, then the mean might be equal to the median and the distribution will have zero skewness. The results of the Kruskal–Wallis analysis show two features: the p-value is <0.05 when comparing granite-related molybdenite with the rest, and it is >0.05 when comparing molybdenite from pegmatite and perigranitic veins. This suggests that the pegmatite —and perigranitic veins— molybdenite means are statistically equal, but

that both differ from the value for granite-molybdenite. The fractionation processes for Mo isotopes could thus be higher when the temperature decreases (Greber *et al.*, 2014).

Granites crystallize at temperatures between 600 and 1000 °C and molybdenites can occur within the granitic intrusion, or in the surrounding rocks. The crystallization temperatures are between 350 °C to 450 °C for the pegmatites (London, 2009). Perigranitic veins form later than pegmatites, at the end of granite crystallizing stage when the crystallization temperature is lower, below the pneumatolytic to hydrothermal transition (about 374 °C). Not only is the crystallization temperature close for molybdenite from pegmatites and perigranitic veins with comparable means, but it is different between granite-related molybdenite and molybdenite from pegmatites. This indicates that the crystallization temperature influences the $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ values of granite-related occurrences. In addition, we can postulate that these differences, being related to the preferential incorporation of light Mo-isotopes during crystallization, will leave behind a melt enriched in heavier Mo isotopes. Greber *et al.* (2014) proposed this explanation at the occurrence scale, but with our new data we can extend this explanation to a larger scale.

Hannah *et al.* (2007) claimed no relationship between $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ and the age of mineralization. In the new data set we obtained for this study, the samples came from all continents —especially new data from Russia and China— and cover Archean to “Recent” (<2 Ma) times. Again, no relationship was observed between the isotope ratio and the age of mineralization.

4.2. Variability of $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ at occurrence scale

For some occurrences, we could analyse $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ values on several molybdenite samples. For the Bécon-les-Granits granite (Maine-et-Loire, France), from where five molybdenite samples were analysed, the $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ variation is around 0.69‰. Alpine-type fissure veins show even larger variations close to 1.25‰, as observed for both Glacier de Bonne Pierre (n=3) and Ravin de la Ruine (n=3).

Focusing on data subset covering skarns, pegmatites and porphyry deposits, we applied the box-plots approach (Fig. 8). This uses the median, quartiles, and lowest and highest data points for conveying the level, spread, and symmetry of a distribution of data values, and is easily refined to identify outlier data values.

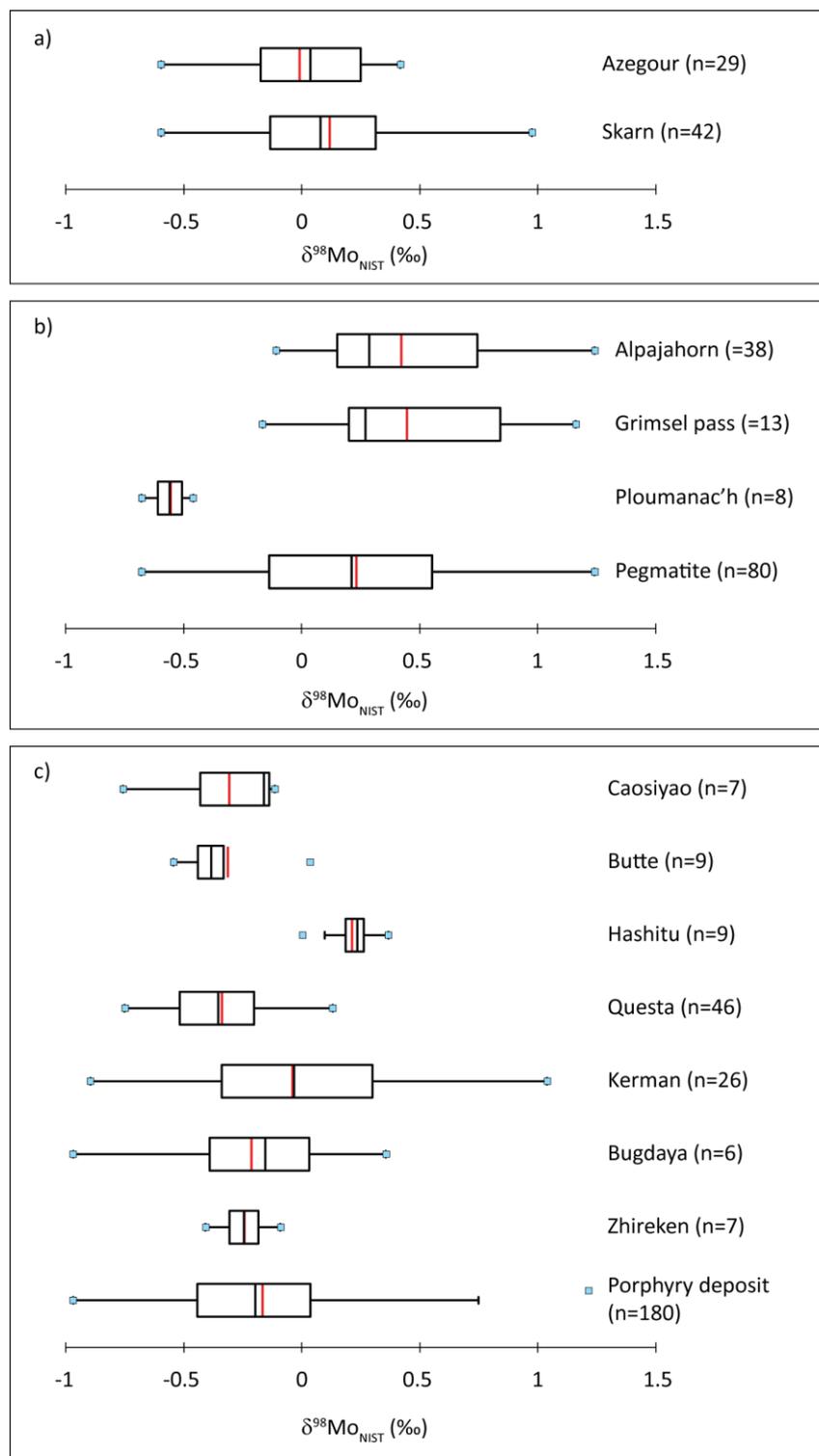


Figure III-8: Box plots of $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ ratios in molybdenites according to the occurrence types (this study and the literature, see text for details); a) skarn, b) pegmatite and c) porphyry deposit. The red vertical line represents the mean value and the black vertical line the median value; the box represents 1st and 3rd quartiles. The horizontal line corresponds to minimum and maximum accepted values. The symbols mark outliers.

For the Azegour skarn (Morocco, Permingeat, 1959; Breillat *et al.*, 2013), the $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ values of the 29 molybdenite samples cover a large range of variations, around 0.7‰, from -0.60 to 0.42‰. Compared to the other skarn samples ($n = 42$; Fig. 8a), it is clear that the Azegour group is generally similar, the median being lower than the value for all 42 skarn samples (inclusive the Azegour), the minima being close for the two sample sets while the maxima are higher in the whole skarn population.

Considering the pegmatite occurrences, Figure 8b shows the Alpajahorn site (Swiss Alps, $n=38$, Greber *et al.*, 2011), the Grimsel Pass site (Swiss Alps, $n=13$, Greber *et al.*, 2011), the Ploumanac'h pegmatite from Brittany (NW France; this study, $n=8$) as well as the whole pegmatite data set ($n=80$). Taken as a whole, the pegmatite population attains a median value of 0.21‰. The Ploumanac'h pegmatite $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ varies slightly by only 0.22‰, between the lowest value ($\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}=-0.68‰$) and the highest one ($\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}=-0.46‰$), with median $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ values of around -0.58‰ and a clearly Gaussian data distribution. Compared to the whole data set, the Ploumanac'h pegmatite occupies the lowermost values. For the Alpajahorn site data distribution is clearly non-gaussian, Greber *et al.* (2011) argued that the most plausible Mo source is related to the circulation of hydrothermal fluids exsolved during late crystallization stages of the Central Aar Massif granite. For the Ploumanac'h pegmatite, the Mo source is similar - late residual magmatic fluids. Moreover, Greber *et al.* (2011) proposed redox variations of the mineralizing fluids as the main mechanism for explaining the isotopic variations in the Alpajahorn site. For the Ploumanac'h occurrence, the narrow range of data variation may reflect short transport distance of the fluid related to the proximity of the parent granite to the pegmatite-host.

For the porphyry occurrences ($n=180$) the distribution is Gaussian. Fig. 8c shows the data for a selected series of sites. These include the Butte deposit (Rusk *et al.*, 2008; USA, $n=9$, this study), the Caosiyao deposit (China, $n=7$, this study), the Hashitu deposit (Zhai *et al.*, 2014; China, $n=9$, this study), the Questa deposit (USA, $n=46$, this study and Greber *et al.*, 2014), the Kerman deposit (Iran, $n=26$, Shafiei *et al.*, 2014), the Bugdaya deposit (Kovalenker *et al.*, 2011; Russia, $n=6$, this study), and the Zhireken deposit (Berzina and Sotnikov, 2010; Russia, $n=7$, this study). Statistical parameters for the box plot of the Zhireken, Kerman, Questa and Hashitu deposits show a clearly Gaussian distribution. Bugdaya, Butte and Cosiyao are clearly non-Gaussian distribution. Kerman deposit shows the largest variation ($\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ min=-0.90‰; max=1.04‰; median=-0.03‰) almost identical to the range of the whole porphyry-deposit data set. For Butte deposits, outliers induce a mean value

higher than the 75th percentile. However, when comparing all sites —with the exception of Hashitu—, the median values are close to that for porphyry deposits as a whole at -0.22‰.

4.3. Variability of $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ at sample scale

Variations of the $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ at centimetre scale were observed by Hannah *et al.* (2007) and Greber *et al.* (2011). Several explanations are possible for this variability, including a late metamorphic event (marked by a multi-modality of $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$, Greber *et al.*, 2011); multi-stage crystallization of molybdenite identifiable by Re-Os dating of the molybdenites (Greber *et al.*, 2014) with igneous and hydrothermal molybdenite and molybdenite crystallized in stockworks; and finally by a Rayleigh fractionation that could explain a variation of up to 0.6‰ (Hannah *et al.*, 2007; Greber *et al.*, 2014). We confirmed this by analysing different samples. First, two molybdenite samples from the Preissac pegmatite (Abitibi, Canada) were analysed; within the rock sample they were about 3 cm distant, but their $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ values differed by 0.36‰, higher than the analytical uncertainty of 0.09‰. After that, we analysed two samples from the Moly Hill pegmatite (La Motte, Abitibi, Canada). In the first one, three molybdenite spots —about 2 cm distant— were analysed, displaying a $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ variation of around 0.30‰. In the second sample, three molybdenites —again about 2 cm distant— showed a variation of 0.22‰ in the $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ values. It is clear that more work is needed to investigate the link between $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ variations and the main causes of the fractionation processes, a work that was started with the Azegour case (Breillat *et al.*, 2013).

5. Conclusions

We used variations in the Mo-isotopic composition in molybdenites (MoS_2) for studying the different types of ore deposits and particularly for understanding Mo fractionation during mineralizing processes.

A key question when using large data sets (combining data from this study and the literature) concerns the standard problem of normalizing data. As there is no international standard for Mo-isotopes, uncertainties remain when comparing data sets from different laboratories. To solve this potential problem, we used the NIST3134 —proposed as an international standard— to obtain meaningful access to different data deriving from world-wide molybdenite occurrences.

The molybdenite database used in this study thus comprises 391 Mo-isotope data, including 193 samples from the literature and 198 from this work. Thanks to this study, the number of available $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ data for molybdenite has been more than doubled. The concerned ore-deposits are porphyries, skarns, pegmatites, perigranitic veins, greisen, Alpine-type fissure veins, IOCG, epithermal veins, and a few Mo samples of undetermined origin.

The obtained $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ values varied greatly from -1.62 to 2.27‰, with the largest range for MoS_2 of greisen and granite (2.6‰). Differences can be seen in the mean values, but we could not differentiate $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ according to occurrence type when using two standard deviations of the mean value. The crystallization temperature can explain some variations, as perigranitic veins, greisen, Alpine-type fissure veins and polymetallic veins generally crystallize at lower temperatures than granite, pegmatite and porphyry deposits. Although most of studied deposits can form over a wide temperature range, granite, pegmatite, perigranitic veins and porphyry deposits usually show high formation temperatures, near to solidus temperatures of related magmas. Skarns and IOCG are more delicate, as sulphides can be deposited at various stages of the metasomatic process.

The 391 data set yielded a mean value of $0.04 \pm 1.04\text{‰}$ (2σ) and a median value of -0.04‰ $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$, both showing good symmetry in the distribution. This agrees with the data skewness, which reflects a slightly left-derived distribution, and the excess kurtosis that reflects a Gaussian and peaked distribution. The Kolmogorov–Smirnov nonparametric test for testing the distribution normality, confirmed the assumption that the distribution of all data is Gaussian.

A Kruskal–Wallis analysis of the $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ molybdenite distribution of the granite-pegmatite-perigranitic veins data subsets confirmed that the mean values of pegmatite and perigranitic veins are statistically (test of the mean) undistinguishable, however, are different from that of granites. As proposed by Greber *et al.* (2014), we explain these differences by a preferential incorporation of light Mo isotopes into molybdenite during crystallization from an aqueous fluid, leaving a melt enriched in heavier Mo isotopes. In a granitic-perigranitic environment, a trend of average values can be drawn from highest to lowest temperatures: granite (-0.13‰), pegmatite (0.23‰), perigranitic veins (0.63‰) and greisen (1.00‰). Other processes could explain these variations as Rayleigh fractionation (Hannah *et al.*, 2007) and the structural type of molybdenites in the crystal structure (Shafiei *et al.*, 2014).

It is important to work with the same standard for improving data reproducibility, and in order to have a better understanding of Mo-isotopic-composition variations at smaller scales. Thanks to the NIST3134 normalization, a huge data set could be compared. The large number of samples analysed

for this study allowed refining the Mo-isotopic composition database, as the variations are smaller in our data set than in the literature data sets.

Acknowledgments

This work is part of the first author's PhD research supported by the Region Centre and the Carnot-BRGM Institute. We thank Anne-Marie Desaulty, Anne-Marie Gallas and Michèle Robert for their help during laboratory work. Wen *et al.* are thanked for providing us with fractionated solutions. We acknowledge our BRGM colleagues Delphine Bruyère, Thierry Augé, Laurent Bailly, Wolfram Kloppmann and Johan Tuduri in helping us to find samples in the BRGM collection. Several colleagues from other institutes provided us with molybdenite samples or advice: Daniel P.S. de Oliveira (LNEG, Portugal), Richard Wanty (US Geological Survey, USA), Jeffrey Chiarerzelli (St. Lawrence University, USA), Michel Jébrak and Emilie Delpech (UQAM, Canada), Hans Isaksson (Geovista Luleå, Sweden), Degao Zhai (State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China, University of Geosciences, Beijing, China, Department of Geological Sciences, Indiana University, Bloomington, Indiana, USA), Anita Berzina (Institute of Geology and Mineralogy, Novosibirsk, Russia), Vladimir Kovalenker (Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia), and Jianjun Liu (China University of Geosciences, Beijing, China). We are grateful to Dr. H.M. Kluijver for proofreading and editing the English text. A special thank goes to the anonymous reviewer, Ryan Mathur and the Associate Editor for constructive criticism.

References

- Anbar, A.D., 2004. Molybdenum Stable Isotopes: Observations, Interpretations and Directions. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 55, 429-454.
- Anbar, A.D., Knab, K.A., Barling, J., 2001. Precise determination of mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum using MC-ICP-MS. *Analytical Chemistry* 73, 1425-1431, DOI: 10.1021/ac000829w.
- Archer, C., Vance, D., 2008. The isotopic signature of the global riverine molybdenum flux and anoxia in the ancient oceans. *Nature Geoscience* 1, 597-600, DOI: 10.1038/ngeo282.
- Arnold, G.L., Anbar, A.D., Barling, J., Lyons, T.W., 2004. Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in mid-Proterozoic oceans. *Science* 304, 87-90, DOI: 10.1126/science.1091785.
- Ballard, J.R., Palin, J.M., Williams, I.S., Campbell, I.H., Faunes, A., 2001. Two ages of porphyry intrusion resolved for the super-giant Chuquicamata copper deposit of northern Chile by ELA-ICP-MS and SHRIMP. *Geology* 29, 383-386, DOI: 10.1130/0091-7613(2001)029<0383:TAOPIR>2.0.CO;2.
- Barling, J., Arnold, G.L., Anbar, A.D., 2001. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum. *Earth and Planetary Science Letters* 193, 447-457.
- Bergman, S., Kubler, L., Martinsson, O., 2001. Description of Regional Geological and Geophysical Maps of Northern Norrbotten County (East of the Caledonian Orogen). *Geological Survey of Sweden* 56, 110.
- Berzina, A., Sotnikov, V.I., 2010. Contribution from mafic melt to the Zhireken Porphyry Mo-Cu deposit, Eastern Transbaikalia, Russia: Evidence from mafic microgranular enclaves. *International Journal of Economic and Environment Geology* 1, 42-45.
- Borrok, D.M., Nimick, D.A., Wanty, R.B., Ridley, W.I., 2008. Isotopic variations of dissolved copper and zinc in stream waters affected by historical mining. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 329-344, DOI: 10.1016/j.gca.2007.11.014.
- Breillat, N., Guerrot, C., Négrel, P., Marcoux, E., 2013. $\delta^{97/95}\text{Mo}$ in molybdenites from the Azegour skarn (Morocco). *Goldschmidt Conference, August 25-30, Florence, Italy. Mineralogical Magazine* 77, 767.
- Chappaz, A., Lyons, T.W., Gordon, G.W., Anbar, A.D., 2012. Isotopic fingerprints of anthropogenic molybdenum in lake sediments. *Environmental Science & Technology* 46, 10943-10940, DOI: dx.doi.org/10.1021/es3019379.
- Chen, H., 2008. The Marcona – Mina Justa district, south-central Peru: Implications for the genesis and definition of the iron oxide-copper (-gold) ore deposit clan. PhD thesis, 280 p.
- Chen, W.T., Zhou, M.F., 2012. Paragenesis, stable isotopes, and molybdenite Re-Os isotope age of the Lala Iron-Copper Deposit, Southwest China. *Economic Geology* 107, 459-480, DOI: 10.2113/econgeo.107.3.459.
- Fersman, A.E., 1931. Über die geochemisch-genetische Klassifikation der Granitpegmatite. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 41, 64-83.
- Geijer, P., 1924. Some Swedish Occurrences of Bornite and Chalcocite. *Geological Survey of Sweden*, 321, 52.
- Geraghty, E.P., Carten, R.B., Walker, B.M., 1988. Tilting of Urad-Henderson and Climax porphyry molybdenum systems, central Colorado, as related to northern Rio Grande rift tectonics. *Geological Society of America Bulletin* 11, 1780-1786, DOI: 10.1130/0016-7606(1988)100<1780:TOUHAC>2.3.CO;2.
- Goldberg, T., Gordon, G., Izon, G., Archer, C., Pearce, C.R., McManus, J., Anbar, A.D., Rehkämper, M., 2013. Resolution of inter-laboratory discrepancies in Mo isotope data: an intercalibration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28, 724-735, DOI: 10.1039/C3JA30375F.

- Greber, N.D., Hofmann, B.A., Voegelin, A.R., Villa, I.M., Nägler, T.F., 2011. Mo isotope composition in Mo-rich high- and low-T hydrothermal systems from the Swiss Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 6600-6609, DOI: 10.1016/j.gca.2011.08.034.
- Greber, N.D., Pettke, T., Nägler T.F., 2014. Magmatic–hydrothermal molybdenum isotope fractionation and its relevance to the igneous crustal signature. *Lithos* 190-191, 104-110, DOI: 10.1016/j.lithos.2013.11.006.
- Greber, N.D., Siebert, C., Nägler, T.F., Pettke, T., 2012. $\delta^{98}/^{95}\text{Mo}$ values and molybdenum concentration data for NIST SRM 610, 612 and 3134: Towards a common protocol for reporting Mo data. *Geostandards and Geoanalytical Research* 36-3, 291-300, DOI: 10.1111/j.1751-908X.2012.00160.x.
- Grip, E., Frietsch, R., 1973. *Ore Deposits in Sweden 2, Northern Sweden*. Almqvist & Wiksell, Stockholm, 295.
- Hannah, J.L., Stein, H.J., Wieser, M.E., de Laeter, J.R., Varner, M.D., 2007. Molybdenum isotope variations in molybdenite: Vapor transport and Rayleigh fractionation of Mo. *Geology* 35, 703-706, DOI: 10.1130/G23538A.1.
- Hofmann, B.A., Helfer, M., Diamond, L.W., Villa, I.M., Frei, R., Eikenberg, J., 2004. Topography-driven hydrothermal breccia mineralization of pliocene age at Grimsel Pass, Aar massif, Central Swiss Alps. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 84, 271–302, 84, 271–302.
- Kovalenker, V.A., Kiseleva, G.D., Krylova, T.L., Andreeva, O.V., 2011. Mineralogy and ore formation conditions of the Bugdaya Au-bearing W–Mo porphyry deposit, Eastern Transbaikal region, Russia. *Geology of Ore Deposits* 53, 93-125, DOI: 10.1134/S1075701511020048.
- Lane, S., Proemse, B.C., Tennant, A., Wieser, M.E., 2013. Concentration measurements and isotopic composition of airborne molybdenum collected in an urban environment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405, 2957-2963, DOI: 10.1007/s00216-012-6660-9.
- Lee, D.C., Halliday, A.N., 1995. Precise determinations of the isotopic compositions and atomic weights of molybdenum, tellurium, tin and tungsten using ICP magnetic sector multiple collector mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 146/147, 35-46, DOI: 10.1016/0168-1176(95)04201-U.
- London, D., 2009. Pegmatites. *The Canadian Mineralogist*, Special Publication 10, 363.
- Maksaev, V., Munizaga, F., McWilliams, M., Mathur, R., Ruiz, J., Fanning, M., 2004. New chronology for El Teniente, Chilean Andes, from U–Pb, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, Re–Os, and fission-track dating: implications for the evolution of a supergiant porphyry Cu–Mo deposit. In: Sillitoe RH, Perello J, Vidal CE (eds) *Andean metallogeny: new discoveries, concepts, and updates*. SEG special publication 11. Society of Economic Geologists, Boulder, 15–54.
- Malinovsky, D., Hammarlund, D., Ilyashuk, B., Martinsson, O., Gelting, J., 2007. Variations in the isotopic composition of molybdenum in freshwater lake systems. *Chemical Geology* 236, 181-198, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2006.09.006.
- Malinovsky, D., Rodushkin, I., Baxter, D.C., Ingri, J., Öhlander, B., 2005. Molybdenum isotope ratio measurements on geological samples by MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry* 245, 94-107, DOI: 10.1016/j.ijms.2005.07.007.
- Markey R., Stein H.J., Hannah, J.L., Zimmerman, A., Selby, D., Creaser, R.A., 2007. Standardizing Re–Os geochronology: A new molybdenite reference material (Henderson, USA) and the stoichiometry of Os salts. *Chemical Geology* 244, 74-87, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2007.06.002.
- Markl, G., Lahaye, Y., Schwinn, G., 2006. Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4215-4228, DOI: 10.1016/j.gca.2006.06.1369.

- Marschik, R., Mathur, R., Ruiz, J., Leville, R., de Almeida, A.J., 2005. Late Archean Cu–Au–Mo mineralization at Gameleira and Serra Verde, Carajás Mineral Province, Brazil: constraints from Re–Os molybdenite ages. *Miner Deposita* 39, 983-991, DOI: 10.1007/s00126-004-0450-z.
- Masterman, G.J., Cook, D.R., Berry, R.F., Clark, A.H., Archibald, D.A., Mathur, R., Walshe, J.L., Durán, M., 2004. ⁴⁰Ar–³⁹Ar and Re–Os geochronology of porphyry copper–molybdenum deposits and related copper–silver veins in the Collahuasi district, northern Chile. *Economic Geology* 99, 673-690, DOI: 10.2113/99.4.673.
- Mathur, R., Ruiz, J., Munizaga, F., 2001. Insights into Andean metallogenesis from the perspective of Re–Os analyses of sulfides. *Extended Abstract in III SSAGI International Conference* 3, 34-36.
- Mathur, R., Titley, S., Ruiz, J., Gibbins, S., Frieauf, K., 2005. A Re–Os isotope study of sedimentary rocks and copper-gold ores from the Ertzberg District, West Papua, Indonesia. *Ore Geology Reviews* 26, 207-226, DOI: 10.1016/j.oregeorev.2004.07.001.
- Mathur, R., Brantley, S., Anbar, A., Munizaga, F., MaksaeV, V., Newberry, R., Vervoort, J., Hart, G., 2010. Variation of Mo isotopes from molybdenite in high-temperature hydrothermal ore deposits. *Mineralium Deposita* 45, 43-50, DOI: 10.1007/s00126-009-0257-z.
- Mathur, R., Munk, L., Nguyen, M., Gregory, M., Anell, H., Lang, J., 2013. Modern and Paleofluid Pathways Revealed by Cu Isotope Compositions in Surface Waters and Ores of the Pebble Porphyry Cu-Au-Mo Deposit, Alaska. *Economic Geology* 108, 529-541, DOI: 10.2113/econgeo.108.3.529.
- Meibom, A., Anderson, D.L., 2003. The statistical upper mantle assemblage. *Earth and Planetary Science Letters* 217, 123-139, DOI: 10.1016/S0012-821X(03)00573-9.
- Murthy, V.R., 1963. Elemental and isotopic abundances of molybdenum in some meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 27, 1171-1178, DOI: 10.1016/0016-7037(63)90098-X.
- Nägler, T.F., Anbar, A.D., Archer, C., Goldberg, T., Gordon, G.W., Greber, N.D., Siebert, C., Sohrin, Y., Vance, D., 2013. Proposal for an international molybdenum isotope measurement standard and data representation. *Geostandards and Geoanalytical Research* 38, 149-151, DOI: 10.1111/j.1751-908X.2013.00275.x.
- Neubert, N., Heri, A.R., Voegelin, A.R., Nægler, T.F., Schlunegger, F., Villa, I.M., 2011. The molybdenum isotopic composition in river water: Constraints from small catchments. *Earth and Planetary Science Letters* 304, 180-190, DOI: 10.1016/j.epsl.2011.02.001.
- Öhlander, B., 1986. Proterozoic Mineralizations Associated with Granitoids in Northern Sweden. *Geological Survey of Sweden*, 65, 39.
- Permingeat, F., 1959. Le gisement de molybdène, tungsten et cuivre d'Azegour (Haut Atlas) : Etude pétrographique et métallogénique. *Notes et Mémoires SGM* 141, PhD thesis, 290 p.
- Pierotti, G., Mathur, R., Smith, R.C., Barra, F., 2006. Re–Os molybdenite ages for the Antietam Reservoir, Eastern PA, A story of opensystem behavior of Re–Os isotopes in molybdenite. *GSA Abstracts with Programs* 38.
- Pietruszka, A.J., Walker, R.J., Candela, P.A., 2006. Determination of mass-dependent molybdenum isotopic variations by MC-ICP-MS: An evaluation of matrix effects. *Chemical Geology* 225, 121- 136, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2005.09.002.
- Rosera, J.M., Coleman, D.S., Stein, H.J., 2013. Re-evaluating genetic models for porphyry Mo mineralization at Questa, New Mexico: implications for ore deposition following silicic ignimbrite eruption. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14-4, 785-805, DOI: 10.1002/ggge.20048.

- Rusk, B.G., Reed, M.H., Dilles, J.H., 2008. Fluid-inclusion evidence for magmatic-hydrothermal fluid evolution in the porphyry copper-molybdenum deposit at Butte, Montana. *Economic Geology* 103, 307-333, DOI: 10.2113/gsecongeo.103.2.307.
- Schaltegger, U., Corfu, F., 1992. The age and source of late Hercynian magmatism in the Central Alps - evidence from precise U-Pb ages and initial Hf isotopes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 111-3, 329-344, DOI: 10.1007/BF00311195.
- Shafiei, B., Shamanian, G., Mathur, R., Mirnejad, H., 2014. Mo isotope fractionation during hydrothermal evolution of porphyry Cu systems. *Mineralium Deposita*, DOI: 10.1007/s00126-014-0537-0.
- Siebert, C., Nägler, T.F., von Blanckenburg, F., Kramers, J.D., 2003. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography. *Earth and Planetary Science Letters* 211, 159-171, DOI: 10.1016/S0012-821X(03)00189-4.
- Siebert, S., Nägler, T.F., Kramers, J.D., 2001. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 2, paper number 2000GC000124, DOI: 10.1029/2000GC000124.
- Voegelin, A.R., Pettke, T., Greber, N.D., von Niederhäusern, B., Nägler, T.F., 2014. Magma differentiation fractionates Mo isotope ratios: Evidence from the Kos Plateau Tuff (Aegean Arc). *Lithos* 190-191, 440-448, DOI: 10.1016/j.lithos.2013.12.016.
- Wallmach, T., Hatton, C.J., Droop, G.T.R., 1989. Extreme facies of contact metamorphism developed in calc-silicate xenoliths in the eastern Bushveld Complex. *Canadian Mineralogist* 27, 509-523.
- Wanhainen, C., Billström, K., Stein, H., Martinsson, O., Nordin, R., 2005. 160 Ma of magmatic/hydrothermal and metamorphic activity in the Gällivare area: Re-Os dating of molybdenite and U-Pb dating of titanite from the Aitik Cu-Au-Ag deposit, northern Sweden. *Mineralium Deposita* 40-4, 435-447, DOI: 10.1007/s00126-005-0006-x.
- Wen, H., Carignan, J., Cloquet, C., Zhu, X., Zhang, Y., 2010. Isotopic delta values of molybdenum standard reference and prepared solutions measured by MC-ICP-MS: Proposition for delta zero and secondary references. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25, 716-721, DOI: 10.1039/B921060A.
- Wieser, M.E., De Laeter, J.R., 2000. Thermal ionization mass spectrometry of molybdenum isotopes. *International Journal of Mass Spectrometry* 197, 253-261.
- Wieser, M.E., de Laeter, J.R., 2003. A preliminary study of isotope fractionation in molybdenites. *International Journal of Mass Spectrometry* 225, 177-183.
- Zhai, D., Liu, J., Wang, J., Yang, Y., Zhang, H., Wang, X., Zhang, Q., Wang, G., Liu, Z., 2014. Zircon U-Pb and molybdenite Re-Os geochronology, and whole-rock geochemistry of the Hashitu molybdenum deposit and host granitoids, Inner Mongolia, NE China. *Journal of Asian Earth Sciences* 79, 144-160, DOI: 10.1016/j.jseaes.2013.09.008.
- Zhu, X.K., Guo, Y., Williams, R.J.P., O'Nions, R.K., Matthews, A., Belshaw, N.S., Canters, G.W., de Waal, E.C., Weser, U., Burgess, B.K., Salvato, B., 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 200, 47-62, DOI: 10.1016/S0012-821X(02)00615-5.

Supplementary data

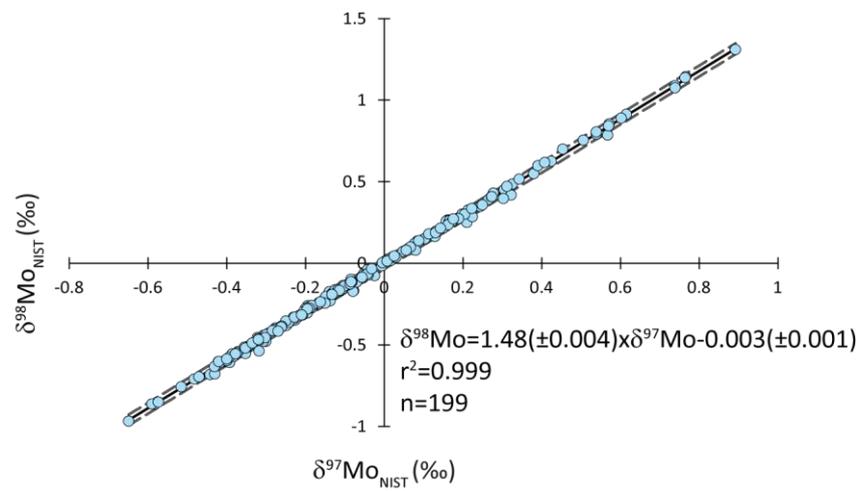


Figure 1 supplementary material: Plot of $\delta^{97}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ versus $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ for all molybdenite samples and standard solutions (Henderson molybdenite and the ICP internal standard solution Techlab n°B3015042) analysed during this study. The graphical value of the mass-fractionation line slope (1.48) agrees with the theoretical value (1.5), demonstrating the robustness of the corrections for interference and mass bias.

Radio frequency (RF) power	1200W
Ar cool gas flow	15.75l.min ⁻¹
Ar auxiliary gas flow	1l.min ⁻¹
Ar sample gas flow	1.2l.min ⁻¹
Extraction voltage	2000V
Acceleration voltage	10000V
Faraday cups	H4 H3 H2 H1 Ax L1 L2 L3
Spray chamber	Quartz dual
Nebulizer	Low-flow PFA microcentric (50μl.min ⁻¹)
Skimmer cone	H type
Sensitivity	8V.μg ⁻¹ .ml ⁻¹
Uptake time	90s
Number of cycles	20
Integration time	8s
Measurement time	2min
Rinse time	2min
Introducing media (samples, standard solutions, washes)	3% v/v HNO ₃
Molybdenum working concentration (standard solutions and samples)	1μg.ml ⁻¹

Table 1 supplementary material: Operating conditions of the MC-ICP-MS Neptune for the Mo isotopic analyses during this study.

Table 2 supplementary material: Description of the samples and Mo-isotope data of molybdenites from literature included in the statistical study (n=193). Data are relative to NIST3134 ($\delta^{98}\text{Mo}=0$).

Occurrence type	T°C	Références	Sample ID	Location	Geological description	Age	$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ (‰)
Granite	<400-600°C	Hannah <i>et al.</i> (2007)	GE99-HE1	Henneberg, Germany	Rosette in Henneberg biotite-muscovite granite.	300±1 Ma (Hannah <i>et al.</i> , 2007)	-0,18
		Wieser & de Laeter (2003)	Bencubbin 9646-50	Waddouring Dam, South West of Western Australia	Found associated with pyrite in small schlieren in granitic rocks.	–	-1,62
			Kingsgate G1343	New England Fold Belt, New South Wales South East of Glen Innes	Post-Orogenic magmatism molybdenite found in pipes and veins in leucogranites.	–	-0,15
			Spencer Brook S4516	South West of Western Australia, 3 km south of the Spencer's Brook Railway Station	Found in quartz veins associated with gneissic granite.	–	0,15
		Malinovsky <i>et al.</i> (2007)		Bispberg Fe-deposit, Säter, Sweden	Foliated chlorite rock with disseminated molybdenite flakes and magnetite. Molybdenite mainly along foliation planes. Sample from the footwall contact to the Bispber iron ore. Hosted by 1.9 Ga metavolcanic rocks (Wanhainen <i>et al.</i> , 2005).	1742±17 Ma (Bergman <i>et al.</i> , 2001)	1,05
				Allebuoda granites, Sweden	Molybdenite-bearing quartz veins are related to ~1.8 Ga aplitic granite. The sample was located at the contact zone between the granite and metasupracrustals. The molybdenite-mineralised aplite is very quartz-rich and potassic.	1829±6 Ma (Malinovsky <i>et al.</i> , 2007)	0,60
				Kåtaberget granites, Sweden	Molybdenite occurs as irregularly distributed coarse aggregates in aplites, which is situated in central parts of 1.9 Ga granite intrusion.	1875±6 Ma (Malinovsky <i>et al.</i> , 2007)	0,32
				Lietchsavo granites, Sweden	Quartz–tourmaline vein with aggregates of bornite and chalcopyrite and disseminated molybdenite. Hosted by 1.9 Ga metavolcanic rocks (Wanhainen <i>et al.</i> , 2005).	–	0,29

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites –Approche statistique et implications concernant les minéralisations

Occurrence type	T°C	Références	Sample ID	Location	Geological description	Age	$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ (‰)
Granite	<400-600°C	Malinovsky <i>et al.</i> (2007)		The Kola peninsula, Russia	Granitic rock.	1787±7 Ma (Malinovsky <i>et al.</i> , 2007)	-0,27
				Aggojavre granite, northern Sweden	Aplitic granite with disseminated molybdenite, pyrite and fluorite. Also narrow quartz veins with molybdenite, pyrite and fluorite. Intrudes 2.8 Ga gneisses (Wanhainen <i>et al.</i> , 2005).	–	-0,38
				Kåtaberget granites, Sweden	Molybdenite occurs as irregularly distributed coarse aggregates in aplites, which is situated in central parts of ~1.9 Ga granite intrusions.	1875±6 Ma	0,29
Pegmatite	350-450°C (London, 2009)	Greber <i>et al.</i> (2011)	AJ002 a	Alpajahorn, Aar Massif, Switzerland		298±2 Ma (Schaltegger & Corfu, 1992)	1,10
			AJ002 b				0,77
			AJ002 c				1,09
			AJ002 d				0,77
			AJ003 a	1,24			
			AJ003 b	1,08			
			AJ003 c	1,20			
			AJ003 d	1,03			
			AJ005 a	0,28			
			AJ005 b	0,35			
			AJ005 c	0,23			
			AJ006 a	0,02			
			AJ006 b	0,18			
			AJ006 c	0,05			
			AJ006 d	0,07			
			AJ006 e	0,19			
			AJ007 a	0,23			
			AJ007 b	0,34			
AJ007 c	-0,11						
AJ008 a	0,15						

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites –Approche statistique et implications concernant les minéralisations

Occurrence type	T°C	Références	Sample ID	Location	Geological description	Age	$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ (‰)
Pegmatite	350-450°C (London, 2009)	Greber <i>et al.</i> (2011)	AJ008 b	Alpajahorn, Aar Massif, Switzerland		298±2 Ma (Schaltegger & Corfu, 1992)	0,15
			AJ008 c				0,18
			AJ008 d				0,13
			AJ009 a				0,23
			AJ009 b				0,19
			AJ009 c				0,30
			AJ010 a				0,33
			AJ010 b				0,01
			AJ010 c				-0,04
			AJ010 d				0,01
			AJ010 e				0,29
			AJ010 f				0,03
			AJ011 a				1,02
			AJ011 b				0,98
		B2324 a	0,30				
		B2324 b	0,34				
		AJW20 a	0,54				
		AJW20 b	0,66				
		31301 a	Grimsel pass, Aar Massif, Switzerland			3.30±0.06 Ma (Hofmann <i>et al.</i> , 2004)	0,02
		31302 b					0,10
		A8280					1,00
		A9490 a					1,12
		A9490 b					1,16
		B8635					0,28
		GrMo 01 a					0,20
		GrMo 01 b					0,21
GrMo 02 a	0,24						
GrMo 03 a	0,27						
	Malinovsky <i>et al.</i> (2007)		the Kola peninsula, Russia		1780±20 Ma (Malinovsky <i>et al.</i> , 2007)	0,84	

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites –Approche statistique et implications concernant les minéralisations

Occurrence type	T°C	Références	Sample ID	Location	Geological description	Age	$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ (‰)
Pegmatite	350-450°C (London, 2009)	Malinovsky <i>et al.</i> (2007)		Vähävaara pegmatite, Gällivare, Sweden	Narrow pegmatite dykes with disseminated and coarse-grained molybdenite and some bornite. Intrudes 1.9 Ga metavolcanic rocks.	–	0,50
				Ahmavuoma Cu–Co–Au deposit, Sweden	Microcline rich granite–pegmatite with disseminated and fine-grained molybdenite. Intrudes 1.9 Ga metavolcanic rocks with pyrite–chalcopyrite mineralization.	–	-0,17
Perigranitic veins	374°C	Hannah <i>et al.</i> (2007)	Flumini Binu, Teulada	Sardinia, Italy	Cm patch associated with a quartz-rich region of an aplitic rock with Fe-oxide stain.	–	0,87
			Su Seinargiu 1		Cm patch in massive quartz vein with Fe oxide staining.	–	0,69
			Su Seinargiu 2		2 cm patch associated with massive quartz vein, fresh.	289±1 Ma (Hannah <i>et al.</i> , 2007)	0,99
Greisen	<300°C (Fersman)	Malinovsky <i>et al.</i> (2007)		Storträsket W-deposit, Sweden	Greisenized albitic leucogranite with quartz veins containing wolframite, molybdenite, scheelite, arsenopyrite, pyrite, fluorite and tourmaline (Öhlander, 1986).	–	2,27
Mo-Porphyry deposit	<400-600°C	Greber <i>et al.</i> (2014)	QDU 2.2 a	Questa deposit, USA	Igneous MHBX.	24.76-24.51 Ma (Rosera <i>et al.</i> , 2013)	-0,41
			QDU 2.2 b				-0,48
			QDU 2.2 c				-0,75
			QDU 2.2 d				-0,44
			QDU 2.2 e				-0,51
			QDU 2.2 f				-0,61
			QDU 2 a				-0,52
QDU 2 b	-0,56						

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites –Approche statistique et implications concernant les minéralisations

Occurrence type	T°C	Références	Sample ID	Location	Geological description	Age	$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ (‰)
Mo-Porphyry deposit	<400-600°C	Greber <i>et al.</i> (2014)	QDU 2 c	Questa deposit, USA	Igneous MHBX.	24.76-24.51 Ma (Rosera <i>et al.</i> , 2013)	-0,67
			QDU A a				-0,71
			QDU A b				-0,58
			QDS 2 a		Hydrothermal MHBX.	-0,44	
			QDS 2 b			-0,22	
			QDS 2 c			-0,43	
			QDS 2.2 a			-0,43	
			QDS 2.2 b			-0,44	
			QDS 2.2 c			-0,3	
			QDS 4.3 a			-0,27	
			QDS 4.3 b			-0,33	
			QDS 4.3 c			-0,27	
			QDS 4.3 d			-0,31	
			QDS 4.4 a			-0,22	
			QDS 4.4 b			-0,18	
			QDS 4.4 c			-0,21	
			QDS 4.4 d			-0,31	
			QDS 4.8 a			-0,47	
			QDS 4.8 b		-0,7		
			QDS 4.8 c		-0,54		
			QDS 4.8 d		-0,67		
			QDS 3 a		Stockwork.	0,1	
			QDS 3 b			-0,01	
			QDS 3 c			-0,05	
			QDS 3.1 a			-0,2	
			QDS 3.1 b			-0,15	
			QDS 3.1 c			-0,13	
			QDS 3.1 d			-0,02	
			QDS 3.2 a			-0,22	
			QDS 3.2 b			0,03	

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites –Approche statistique et implications concernant les minéralisations

Occurrence type	T°C	Références	Sample ID	Location	Geological description	Age	$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ (‰)
Mo-Porphyry deposit	<400-600°C	Greber <i>et al.</i> (2014)	QDS 3.2 c	Questa deposit, USA	Stockwork.	24.76-24.51 Ma (Rosera <i>et al.</i> , 2013)	-0,38
			QDS 3.2 d				-0,1
			Nr. 4 a				0,02
			Nr. 4 b				0,13
Cu-Porphyry deposit	<400-600°C	Mathur <i>et al.</i> (2010)	Tt Mo-1	El Teniente, Chili	Breccia with coarse-grained anhydrite–K-feldspar–chalcopyrite–molybdenite hosted by Sewell stock.	5.60±0.02 Ma (Maksaev <i>et al.</i> , 2004)	0,41
			Tt Mo-6		Quartz–molybdenite vein hosted by Teniente dacite, potassic alteration.	4.87±0.02 Ma (Maksaev <i>et al.</i> , 2004)	-0,24
			Tt Mo-8		Quartz–chalcopyrite–molybdenite vein hosted by northern quartz tonalite porphyry, sericite alteration.	4.42±0.02 Ma (Maksaev <i>et al.</i> , 2004)	0,23
			Tt 2176		Breccia with coarse-grained anhydrite–biotite–chalcopyrite–molybdenite hosted by Sewell stock.	6.31±0.03 Ma (Maksaev <i>et al.</i> , 2004)	0,51
		Collahuasi, Chili	CLL108B	Quartz–molybdenite vein hosted by Ujina porphyry, Rosario pit, potassic alteration.	44±0.3 Ma (Masterman <i>et al.</i> , 2004)	-0,39	
			CLL204	Quartz–molybdenite vein hosted by Ujina porphyry, Rosario pit, potassic alteration.	41±0.3 Ma (Masterman <i>et al.</i> , 2004)	-0,26	
			CLL124B	Molybdenite vein hosted by Dacite Ines, Rosario pit, sericite alteration.	36±0.2 Ma (Masterman <i>et al.</i> , 2004)	0,06	
			CLLGM	Quartz–molybdenite–chalcopyrite–pyrite hosted by Rosario porphyry, Rosario pit, potassic alteration.	33.3±0.2 Ma (Masterman <i>et al.</i> , 2004)	0,39	
			Pelambres	Los Pelambres, Chili	Quartz–molybdenite vein.	10.56±0.05 Ma (Mathur <i>et al.</i> , 2001)	0,00

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites –Approche statistique et implications concernant les minéralisations

Occurrence type	T°C	Références	Sample ID	Location	Geological description	Age	$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ (‰)
Cu-Porphyry deposit	<400-600°C	Mathur <i>et al.</i> (2010)	Gras Mo	Grasberg, Irian Jaya, Indonesia	Quartz–chalcopyrite–molybdenite vein hosted by Grasberg quartz monzodiorite, sericite alteration.	2.88±0.02 Ma (Mathur <i>et al.</i> , 2005)	-0,11
			Andacollo	Andacollo, Chili	Molybdenite vein in biotized andesite near porphyritic dike.	109±1 Ma (Masterman <i>et al.</i> , 2004)	-0,35
			KP 36	Inca de Oro, Chili	Quartz–molybdenite–chlorite vein hosted by K-feldspar porphyry.	94±0.5 Ma (Masterman <i>et al.</i> , 2004)	0,18
			KP 42		Quartz–pyrite–molybdenite vein hosted by Dinamarquesa porphyry.	62±0.5 Ma (Masterman <i>et al.</i> , 2004)	0,80
		Hannah <i>et al.</i> 2007	CH02-LP1	Los Pelambres, Chile	Porphyry Cu deposit; stockwork vein, main-stage B vein.	10.56±0.04 Ma (Hannah <i>et al.</i> , 2007)	0,48
			CH02-LP13		Porphyry Cu deposit; stockwork vein, early-stage EB vein.	11.53±0.04 Ma (Hannah <i>et al.</i> , 2007)	0,75
		Hugo North	Oyu Tolgoi, Mongolia	Porphyry Cu deposit, mm molybdenum stockwork veins in highly altered (advanced sericitic-argillic) quartz monzodiorite porphyry.	371±1 Ma (Hannah <i>et al.</i> , 2007)	0,69	
		SW Oyu Tolgoi		Porphyry Cu deposit, mm molybdenum stockwork veins in highly altered (advanced sericitic-argillic) quartz monzodiorite porphyry.	371±1 Ma (Hannah <i>et al.</i> , 2007)	0,03	
		Harbour Lights	Harbour Lights (Leonora), Yilgarn, Australia	Quartz veinlet in porphyry cutting talc-chlorite-carbonate schist.	2755±9 Ma (Hannah <i>et al.</i> , 2007)	0,33	
		Malinovsky <i>et al.</i> (2007)		Aitik Cu–Au deposit, Gällivare, Sweden	Biotite rock with some quartz and coarse-grained aggregates of molybdenite in a shear zone in the Aitik ore. Hosted by 1.9 Ga metavolcanic rocks (Wanhainen <i>et al.</i> , 2005).	–	1,22

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites –Approche statistique et implications concernant les minéralisations

Occurrence type	T°C	Références	Sample ID	Location	Geological description	Age	$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ (‰)	
Cu-Porphyry deposit	<400-600°C	Malinovsky <i>et al.</i> (2007)		Ferrum Cu–Au deposit, Gällivare, Sweden	Disseminated molybdenite in a quartz–pyroxene vein in association to quartz–tourmaline alteration with disseminated chalcopyrite and bornite. Hosted by 1.9 Ga metavolcanic rocks (Wanhainen <i>et al.</i> , 2005).	–	1,14	
			JDC	Tuwu-Yandong porphyry copper deposit, China	The sample was from Tuwu–Yandong porphyry Cu deposit. The sample was acquired as molybdenite powder from Geological Survey of China.	141±2 Ma (Grip and Frietsch, 1973).	0,18	
		Malinovsky 2005		Tuwu-Yandong porphyry copper deposit, China				0,16
		Shafiei <i>et al.</i> (2014)	SCP-6	SarCheshmeh, Kerman porphyry copper deposit, Iran		Quartz-Molybdenite±Pyrite.	–	-0,34
			SCP-9		Quartz-Molybdenite-Pyrite-Biotite.	–	0,02	
			DZP-1		DarrehZar, Kerman porphyry copper deposit, Iran	Quartz-Molybdenite.	–	-0,90
			DZP-2		Quartz-Molybdenite.	–	-0,90	
			DZP-3		Quartz-Molybdenite-Chalcopyrite-Orthoclase.	–	-0,34	
			DZP-8		Quartz-Molybdenite-Chalcopyrite±Pyrite-Anhydrite.	–	0,37	
			DAP-1		Quartz-Molybdenite±Pyrite.	–	-0,04	
			DAP-4		Quartz-Molybdenite-Pyrite.	–	-0,19	
			DAP-9		Quartz-Pyrite-Molybdenite.	–	-0,37	
			DAP-11		Quartz-Chalcopyrite-Molybdenite.	–	-0,15	
			DAP-14		Quartz-Molybdenite-Pyrite.	–	0,29	
			SKP-3		SarKuh, Kerman porphyry copper deposit, Iran	Quartz-Molybdenite-Chalcopyrite-Orthoclase.	–	0,49
			SKP-4			Quartz-Molybdenite.	–	-0,13
			SKP-6			Quartz-Molybdenite.	–	0,34
			SKP-8			Quartz-Molybdenite-Orthoclase±Chalcopyrite.	–	0,80
			SKP-9			Quartz-Molybdenite-Pyrite-Anhydrite-Orthoclase.	–	1,04
			NCP-1		NowChun, Kerman porphyry copper deposit, Iran	Quartz-Molybdenite-Anhydrite.	–	0,22
NCP-4	Quartz-Molybdenite-Orthoclase.		–			0,31		

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites –Approche statistique et implications concernant les minéralisations

Occurrence type	T°C	Références	Sample ID	Location	Geological description	Age	$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ (‰)
Cu-Porphyry deposit	<400-600°C	Shafiei <i>et al.</i> (2014)	KVP-1	Kerver, Kerman porphyry copper deposit, Iran	Quartz-Molybdenite-Pyrite.	–	-0,48
			KVP-4-1		Quartz-Pyrite-Molybdenite.	–	-0,03
			KVP-4-2		Quartz-Pyrite-Chalcopyrite-Molybdenite.	–	-0,15
			KVP-11		Quartz-Molybdenite.	–	-0,54
			KVP-12		Quartz-Molybdenite-Chalcopyrite-Anhydrite.	–	0,34
			KVP-13		Quartz-Molybdenite-Pyrite.	–	0,07
		MP-1	Meiduk, Kerman porphyry copper deposit, Iran	Quartz-Pyrite-Molybdenite.	–	-0,81	
		ADP-3	Abdar, Kerman porphyry copper deposit, Iran	Quartz-Pyrite-Molybdenite.	–	-0,01	
Skarn	200-1200°C (Wallmach <i>et al.</i> , 1989)	Mathur <i>et al.</i> (2010)	PC729	Pine Creek, USA	Molybdenite–scheelite vein.	–	0,08
			Alp-2	Alpine, USA	Molybdenite–scheelite vein.	–	0,66
			Strawberry	Strawberry, USA	Molybdenite–scheelite vein.	–	0,98
			Hand-Point	Hand-Point, USA	Molybdenite–scheelite vein.	–	0,83
		Hannah <i>et al.</i> (2007)	SW02-SK1	Särkivaara, north Sweden	Calc-silicate skarn.	1783±6 Ma (Hannah <i>et al.</i> , 2007)	0,36
			SW02-SK2		Coarse-grained pyroxene skarn.	1766±6 Ma (Hannah <i>et al.</i> , 2007)	0,42
			SW02-SK3		Scapolite-epidote skarn.		0,45
Malinovsky <i>et al.</i> (2007)		Särkivaara Cu-deposit, Svappavaara, Sweden	Scapolite–garnet–pyroxene-epidote skarn with chalcopyrite, pyrrhotite, pyrite and molybdenite. Sample with aggregates of molybdenite in pyrite-rich skarn of epidote, pyroxene and garnet (Geijer, 1924).	–	0,21		
IOCG	160-800°C (Chen, 2008)	Mathur <i>et al.</i> (2010)	XB99015	Serra Verde, Brazil	Quartz–Chalcopyrite-Molybdenite in biotized andesite.	2609±13 Ma (Marschik <i>et al.</i> , 2005)	0,47

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites –Approche statistique et implications concernant les minéralisations

Occurrence type	T°C	Références	Sample ID	Location	Geological description	Age	$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ (‰)
IOCG	160-800°C (Chen, 2008)	Mathur <i>et al.</i> (2010)	XB99018	Serra Verde, Brazil	Quartz–Chalcopyrite–Molybdenite in biotized andesite.	6032 Ma (Mathur <i>et al.</i> , 2010)	2,01
			XB90572	Garimpo Fernando, Brazil	Molybdenite in massive chalcopyrite vein with disseminated quartz and hornblende.	2592±13 Ma (Marschik <i>et al.</i> , 2005)	0,68
			XB2K001	Gameleira, Brazil	Molybdenite–Chalcopyrite in biotized andesite.	2614±14 Ma (Marschik <i>et al.</i> , 2005)	0,66
		Malinovsky <i>et al.</i> (2007)		Kirunavara Fe-deposit, Kiruna, Sweden	Anhydrite with talc and disseminated molybdenite brecciating magnetite ore. Hosted by 1.9 Ga metavolcanic rocks (Wanhainen <i>et al.</i> , 2005).	–	0,89
Polymetallic veins		Mathur <i>et al.</i> (2010)	Mo altbg	Freiberg district, Germany	Molybdenite flakes in quartz vein.	303±3 Ma (Masterman <i>et al.</i> , 2004)	0,54
			Mo altbg 5000		Molybdenite flakes in quartz vein	5200 Ma (Masterman <i>et al.</i> , 2004)	0,83
Unknown origin		Hannah <i>et al.</i> (2007)	NW01-KS2	Konstali, south Norway	Quartz-rich center of quartzofeldspathic vein.	953±3 Ma (Hannah <i>et al.</i> , 2007)	0,66
			NW01-KS3	Konstali, south Norway	Feldspar-rich margin of quartzofeldspathic vein.	948±4 Ma (Hannah <i>et al.</i> , 2007)	0,12
			ORBD-49, sep 1	Ora Banda-Enterprise, Yilgarn, Australia	Molybdenite from an ultramafic clast contained in a late ankerite vein.	2683±9 Ma (Hannah <i>et al.</i> , 2007)	-0,33
			ORBD-49, sep 2	Ora Banda-Enterprise, Yilgarn, Australia	Molybdenite from an ultramafic clast contained in a late ankerite vein.	2688±9 Ma (Hannah <i>et al.</i> , 2007)	0,69

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites –Approche statistique et implications concernant les minéralisations

Occurrence type	T°C	Références	Sample ID	Location	Geological description	Age	$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ (‰)	
Unknown origin		Malinovsky <i>et al.</i> (2007)	HLP-5	Carbonate vein-type Mo-Pb deposit in the Jinduicheng-Huanglongpu area of Shaanxi Province, China	The sample was from a carbonate vein-type Mo-Pb deposit in the Jinduicheng-Huanglongpu area of Shaanxi province on the southern margin of the north China platform. The sample was acquired as molybdenite powder from Geological Survey of China.	223±2 Ma (Grip and Frietsch, 1973).	-0,30	
		Malinovsky <i>et al.</i> (2005)	HPL-5				-0,30	
		Siebert <i>et al.</i> (2001)	HPL-5				-0,30	
		Mathur <i>et al.</i> (2010)	Ant-1B	Antietam Reservoir, USA	Molybdenite flakes in plagioclase-chlorite dike that crosscuts K-feldspar-hornblende-quartz gneiss, Metamorphic.	983±5 Ma (Pierotti <i>et al.</i> , 2006)	0,30	
			Ant-Boa				702 Ma (Pierotti <i>et al.</i> , 2006)	0,47
			Ant-2				607 Ma (Pierotti <i>et al.</i> , 2006)	0,47
		Hannah <i>et al.</i> (2007)	NW01-KS1	Konstali, south Norway	Foliation-parallel molybdenite in amphibolite.	934±4 Ma (Hannah <i>et al.</i> , 2007)	0,33	
			NW97-LG3	Langvatn, south Norway	Associated with zone of ductile deformation in metagabbro.	1033±4 Ma (Hannah <i>et al.</i> , 2007)	0,36	
			NW00-LG7	Kobberknuten, south Norway	Cuts metabasalt foliation and associated with brittle fractures.	1016±3 Ma (Hannah <i>et al.</i> , 2007)	0,69	
			Edna May 2	Edna May, Yilgarn, australia	Associated with quartz reef in tonalitic Edna May gneiss.	2735±9 Ma (Hannah <i>et al.</i> , 2007)	1,56	
		Barling <i>et al.</i> (2001)	34844	Nambucca, Deepwater and Wallaroo, Australia			-	-0,06
			34843				-	0,14
			34840				-	-0,39
		Wieser & de Laeter (2003)	Edna May S1743 B	Westonia gold deposit, Western Australia	Found in quartz veins; the mineralisation is considered to be due to primary magmatism.	-	-1,53	
	India WAM 92		Unknown	Unknown	-	-0,72		

Chapitre III : Nouvelle base de données des isotopes du molybdène dans les molybdénites –Approche statistique et implications concernant les minéralisations

Occurrence type	T°C	Références	Sample ID	Location	Geological description	Age	$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ (‰)
Unknown origin		Malinovsky <i>et al.</i> (2007)		Pikkujärvi Cu-deposit, Kiruna, Sweden	Coarse-grained aggregate of molybdenite with some chalcopyrite in association to mineralization of disseminated chalcopyrite and scapolite–microcline–tourmaline alteration. Hosted by 1.9 Ga quartzmonzonite (Wanhainen <i>et al.</i> , 2005).	–	0,78
				Bratt Cu–Au deposit, Gällivare, Sweden	Magnetite ore with pyroxene and some calcite with small amounts of disseminated molybdenite and chalcopyrite in association to Cu–Au–Fe mineralization. Hosted by 1.9 Ga metavolcanic rocks (Wanhainen <i>et al.</i> , 2005).	–	0,39
				Nunasvaara Mo-deposit, Gällivare, Sweden	Molybdenite and some pyrite, chalcopyrite, magnetite and apatite in orthogneiss with scapolite, hornblende and epidote. Molybdenite as coarse-grained aggregates along foliation and disseminated. Hosted by 1.8–1.9 Ga gabbro (Geijer, 1924).	–	0,27

Chapitre IV : Etude de cas - le skarn d’Azegour (Haut-Atlas, Maroc)

Introduction

La géochimie isotopique se révèle d’un grand apport dans l’étude des gisements métalliques. Les différents outils proposés par la géochimie isotopique permettent une meilleure compréhension des sources, de la mobilité et des processus de concentration des métaux.

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les variations de la composition isotopique du Mo des MoS_2 . Cette étude permet de mieux contraindre l’isotopie du Mo sur MoS_2 . Dans les deux chapitres qui suivent, nous proposons une étude multi-isotopique sur deux occurrences, avec la mise en application de l’isotopie du Mo couplée à des systèmes isotopiques plus classiques (S, Pb, Re-Os). Ces occurrences possèdent déjà des expertises pétrologiques, structurales, géochronologiques, gîtologiques et géodynamiques. Le skarn d’Azegour et la pegmatite de Ploumanac’h ont été choisis pour réaliser cette mise en application.

Le premier cas d’étude s’intéresse au skarn d’Azegour (Haut-Atlas, Maroc). Ce skarn présente un intérêt économique puisque le molybdène y a été exploité et pourrait l’être de nouveau. Ce chapitre est présenté sous la forme d’un article en cours de préparation dont un bref résumé est fait ci-après.

Résumé

Le skarn à Mo-W-Cu d’Azegour revêt un intérêt économique puisqu’il a été exploité de 1932 à 1959 sur trois mines différentes (Azegour, Tizgui et Entifa). Suite au rachat de la mine en 2012, une réouverture de la mine n’est pas à exclure.

Le skarn d’Azegour se situe sur la bordure nord du Haut-Atlas marocain. Il s’est mis en place dans des séries volcano-sédimentaires du Paléozoïque (Cambrien-Georgien Inférieur). Le granite hercynien (le granite d’Azegour) recoupe cette série volcano-sédimentaire en créant une auréole métamorphique de contact.

Les datations Re-Os de deux molybdénites d’Azegour indiquent des âges de $276,56 \pm 1,51$ Ma et $276,84 \pm 1,49$ Ma. Ces âges sont cohérents avec les datations Rb-Sr précédemment effectuées sur le

granite d’Azegour: 269 ± 11 Ma (Charlot *et al.*, 1967) et 271 ± 3 Ma (Mrini, 1985). La datation effectuée sur une molybdénite de Tizgui ($267,79 \pm 1,45$ Ma) montre en revanche un âge plus jeune que pour les molybdénites d’Azegour. Cet écart de 9 Ma pourrait s’expliquer par deux phases de minéralisations distinctes.

Les $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ de 26 échantillons de molybdénites des rebus de la mine d’Azegour et deux de la mine de Tizgui ont été mesurés. La variation observée est de 1,02‰ (de -0,60‰ à 0,42‰). Les $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$, des deux échantillons de Tizgui (0,08‰ et 0,40‰), ne diffèrent pas de ceux des échantillons d’Azegour. Au sein d’un même échantillon, deux cristaux de MoS_2 peuvent présenter une différence des $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ jusqu’à 0,40‰. Les variations observées ne peuvent pas être reliées à une différence de faciès ou aux différents lieux de prélèvements. Elles peuvent être expliquées par un fractionnement de Rayleigh.

Les $\delta^{34}\text{S}$ des molybdénites, des pyrrhotites et des chalcopyrites sont compris entre 8,0‰ et 14,7‰. Les sulfures issus de fluides magmatiques ont des $\delta^{34}\text{S}$ de 0 ± 3 ‰. Les valeurs élevées observées à Azegour suggère une contamination par l’encaissant carbonaté.

Cette contamination par la roche encaissante est confirmée par l’isotopie du plomb. Les compositions isotopiques du plomb se situent sous la courbe de Stacey et Kramers (1975) qui représente l’évolution moyenne du plomb crustal. Ceci indique une contribution mantellique du plomb. Cette contribution mantellique pourrait s’expliquer par une contamination par l’encaissant composé de série volcano-sédimentaire du Permien.

L’étude multi-isotopique menée sur ce gisement, nous permet de relier le skarn d’Azegour avec le granite affleurant à proximité. Les fluides hydrothermaux issus mis alors en circulation ont permis la minéralisation du skarn avec une forte contamination des roches encaissantes.

Multi-isotopic tracing (Mo, S, Pb, Re-Os) of the Mo-W Azegour skarn (High-Atlas, Morocco)

N. Breillat,^{a, b, c,} C. Guerrot,^{a, b, c,} E. Marcoux,^{c,} Ph. Négrel,^{a, b, c,}

S. Berrada,^d D. Selby,^e

a - BRGM, ISTO, UMR 7327, BP 36009, 45060 Orléans, France

b - CNRS/INSU, ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans, France

c - University of Orléans, ISTO, UMR 7327, 45071, Orléans, France

d - Laboratoire Géo-Ressources, Département de Géologie, Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Morocco

e - Department of Earth Sciences, Durham University, Durham DH1 3LE, UK

Corresponding author: Noémie Breillat

BRGM - LAB/ISO ; 3 avenue Claude Guillemin BP 6009

45060 Orléans cedex 2 – France; E-mail: noemie.breillat@gmail.com

Abstract

The Mo-Cu-W Azegour skarn is located in the High-Atlas in Morocco. This skarn is associated with a Late Hercynian alkaline granitic intrusion. We investigated the origin of the mineralisation thanks to Re-Os geochronology and a multi-isotopic study using Mo, S and Pb isotopes. The age of mineralization defined by Re-Os molybdenite geochronology is 276 ± 1.2 Ma ($n=2$) for the Azegour mine, and 267 ± 1.2 ($n=1$) for the Tizgui deposit arguing for a multi-phased mineralization. The $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ of molybdenite range from -0.60‰ to 0.42‰ ($n=26$) for the Azegour mine and from 0.08‰ to 0.40‰ ($n=2$) for the Tizgui mine. Variations of the $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ can occur either at the deposit scale with a difference of about 0.72‰ , but also at the sample scale (few cm), in that case, the largest difference is up to 0.40‰ . For the Azegour skarn, there is no direct relationship for explaining the Mo fractionation in molybdenite between the facies or the two sample locations. A Rayleigh fractionation model and a multi-phased mineralization are proposed as main processes explaining the $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ variation.

Additional investigations using Pb and S isotopic compositions have been performed on molybdenite, pyrrhotite, chalcopyrite and on the associated granite. The high $\delta^{34}\text{S}$ values (8 to 14.7‰) indicate a sedimentary origin of sulfur from the Cambrian sedimentary series. The initial $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio of common Pb is 18.08 to 18.30 for chalcopyrite and pyrrhotite indicating a strong contribution of the hosting volcano-sedimentary series.

Keywords: Azegour skarn, molybdenite, molybdenum, lead, sulfur, isotopes, Re-Os geochronology, mineralization.

1. Introduction

Molybdenum (Mo) isotopes are frequently used to investigate ocean and lake (paleo-)redox conditions (Archer and Vance, 2008). In the frame of mineral resources, only few studies have been performed regarding Mo isotopes in molybdenite. This studies have principle focused on molybdenite in pegmatite veins (Greber *et al.*, 2011), and porphyry systems (Greber *et al.*, 2014; Shafiei *et al.*, 2015). Early studies looked at Mo isotope variability in associated with molybdenite occurrence (Hannah *et al.*, 2007; Mathur *et al.*, 2010; Breillat *et al.*, 2015). These studies show the influence of the crystallisation temperature, stage of crystallisation, Rayleigh processes and crystal structure (2H or 3R polytypes) on Mo isotopic composition.

The present study focuses on the Azegour skarn in Morocco. Located in the High-Atlas, the Azegour site (Fig. IV-1) is a Mo-W-Cu exploited skarns with three historic mines. This skarn was exploited from 1932 to 1959 leading to 1300t of MoS₂. The Mo content is estimated around 8 000t. A re-opening of the mine is possible. Molybdenite is not the only economically important mineral in the Azegour skarn as indicated by the amount of scheelite (27t) and chalcopyrite (5600t) that have been exploited. The existence of Mo deposits in this area is known over more than 3.5km and three mines (Main Azegour, Tizgui and Entifa) have been used for the exploitation of molybdenum (Fig. IV-2).

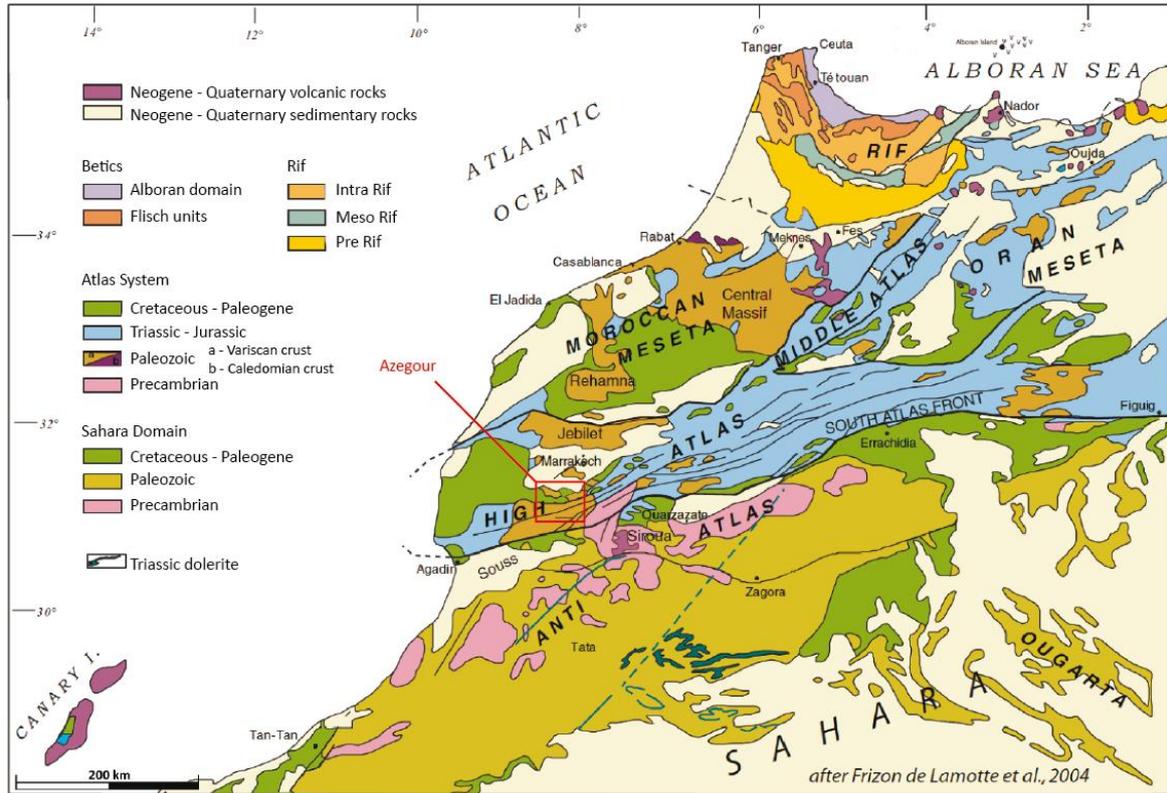


Figure IV-1: Location of the Azegour skarn in North part of Moroccan High-Atlas.

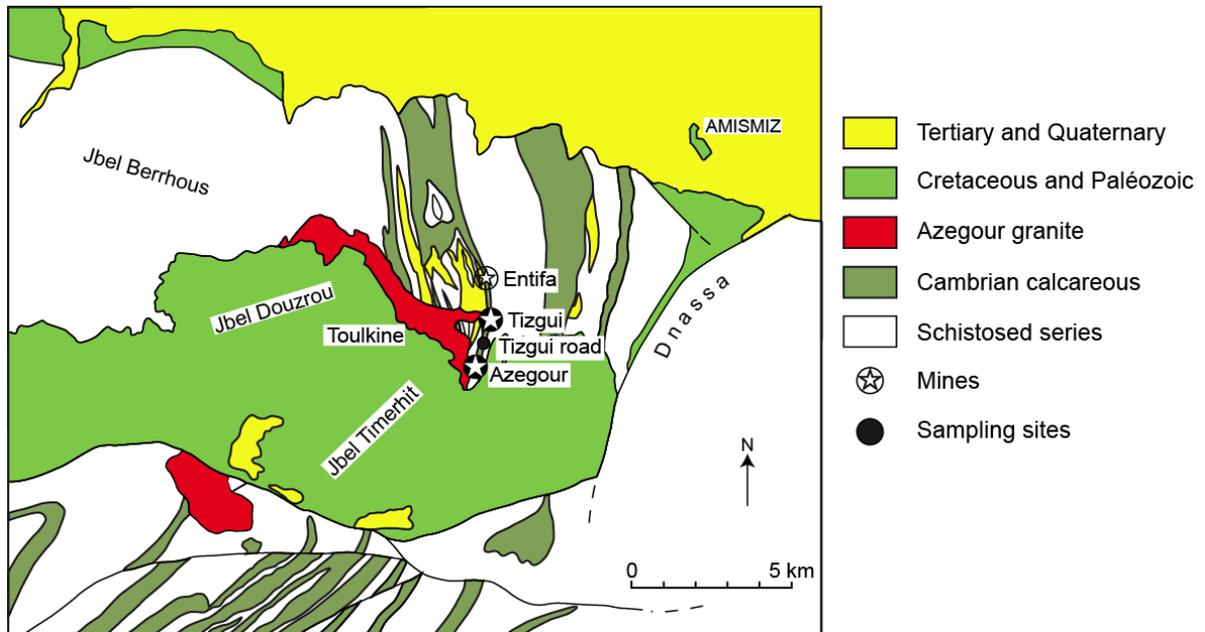


Figure IV-2: Geological map of the Azegour region.

We investigated the use of multi-isotope systematics to trace the origins of the Mo mineralisation and to better constrain the Azegour skarn deposit. In complement to classical isotope tools like Pb isotopes of sulphides and feldspar and S isotopes of sulphides to trace the origins of mineralisation (e.g. Shu *et al.*, 2013; Zhou *et al.*, 2014), we have applied Mo isotopes of molybdenite (Breillat *et al.*, 2015) and Re-Os molybdenite dating.

2. Geological context

The molybdenum-copper Azegour skarn in Morocco is located in 60 km in south of Marrakech in the northern boundary of High-Atlas in the south of the quaternary Haouz plain (Fig. IV-1). Numerous studies have discussed the geology of the Azegour skarn over the 80 years (e.g., Moret, 1931; Heim, 1934; Permingeat, 1957; El Amrani, 1984 and Berrada *et al.*, 2011; 2015). The skarn formed as the result of the intrusion of a Permian granite into a series of Cambrian volcano-sedimentary units (Fig. IV-2), dated by the presence of *Archoeocyathydes* (Neltner, 1938). The volcano-sedimentary series are composed by schists, volcanic complex (andesites, pyroclastites) and carbonate formations (calcareous and dolomites). A Late Hercynian alkaline granitic intrusion (Lagarde, 1987; Mrini *et al.*, 1992), named the Azegour granite, outcrops on 7km along a NW-SE direction with 1km wide and crosscut the Palaeozoic volcano-sedimentary series in which it developed a huge skarn (Fig. IV-2). This hyperaluminous pink coloured granite (Lagarde, 1987; Ait Ayad *et al.*, 2000) is mainly composed by quartz (73%), feldspars (orthoclase and plagioclase), few biotite and accessory minerals (Fig. IV-4a). The granite crystallisation is dated at 269 ± 11 Ma (Charlot *et al.*, 1967) and 271 ± 3 Ma (Mrini, 1985) by the Rb-Sr method. The Sr and Nd initial ratios (give values) obtained on the Azegour granite suggest a composite origin (crust-mantle) with strong mantle component (Mrini, 1985; Mrini *et al.*, 1992). Metasomatized carbonate layers constituting the skarn are several meters thick, and are mainly composed of massive garnetite and/or wollastonite, and seldomly of pyroxenite (Berrada *et al.*, 2015) (Fig. IV-3). Garnets belong to three different types and colors. The green-black garnet is very common, forming crystals up to 8 cm, and composed of andradite with locally a core of Al-rich andradite (up to 5% Al_2O_3). The very common brown-black garnet form thick layers associated with quartz. It often reveals a core of pure andradite surrounded by a Al-rich andradite (up to 10% Al_2O_3), close to the grossular domain. Orange garnet (Toulkine zone) is only grossular. The abundance of spessartine is always low (4% maximum). Wollastonite is slightly manganiferous, while vesuvianite is F- and Cl-rich (up to 3.3% and 1.2% respectively). The mineralogical assemblage suggests the formation of the prograde stage of the skarn around 620 - 650°C, under a pressure of 1.7 - 2kbar, and a $f\text{CO}_2$ of 31 mole %, in a reducing environment ($f\text{O}_2$ of 10^{-18} to 10^{-16} atm.), preceding a retrograde

stage. Sulphides formed during the retrograde stage (<450°C). The garnet plagioclase gneiss are the Mo-bearing minerals in the form of large crystal of molybdenites (Fig. IV-4b, c, d). As MoS₂, scheelite is occurring only in garnet plagioclase gneiss whereas chalcopyrite (Fig. IV-4e, f) and pyrrhotite (Fig. IV-4g, h) are mainly associated with pyroxenite. The skarn is covered by a tabular to monoclinical cretaceous formation.

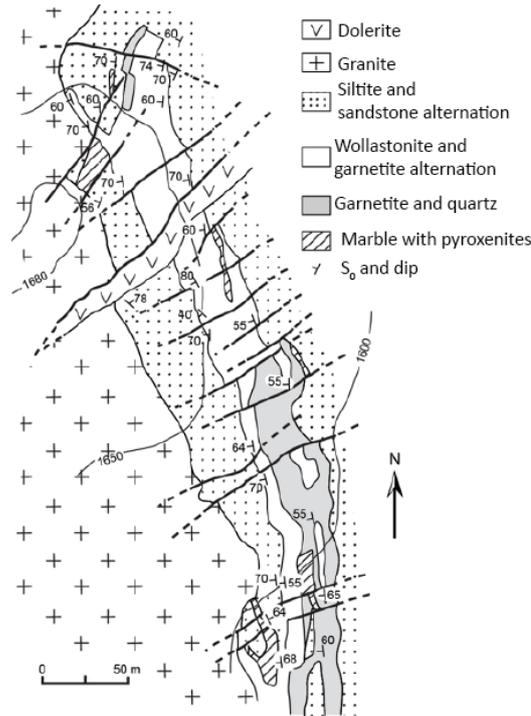


Figure IV-3: Geological map of the Azegour Skarn.



Figure IV-4: a) Granite and skarn contact in Azegour. b) Tizgui disseminated molybdenite in granatite. c) Coarse molybdenite from the Azegour mine. d) Azegour molybdenite. e) Chalcopyrite from Azegour mine. f) Chalcopyrite from Azegour mine. g) Pyrrhotite from Tizgui mine. h) Pyrrhotite from Tizgui mine.

3. Methodology

3.1. Molybdenum isotopic composition

The analyses of molybdenum isotopic composition have been performed at BRGM (France) on 29 samples of molybdenite. The Mo isotopic composition analytical procedure has been described in detail in Breillat *et al.* (2015). Briefly, the Mo-isotopic composition analyses were performed using an MC-ICP-MS Neptune (Thermo-Finnigan). Zirconium (Zr) and ruthenium (Ru) produce several isobaric interferences on 92, 94, 96 and 96, 98, 100 masses, and only ^{95}Mo and ^{97}Mo are free of interference. Such interference is easily corrected with the following cup configuration: $^{90}\text{Zr-L3}$, $^{91}\text{Zr-L2}$, $^{92}\text{Mo-}^{92}\text{Zr-L1}$, $^{94}\text{Mo-}^{94}\text{Zr-Ax}$, $^{95}\text{Mo-H1}$, $^{97}\text{Mo-H2}$, $^{98}\text{Mo-}^{98}\text{Ru-H3}$, $^{99}\text{Ru-H4}$. In our samples and standards, ruthenium has never been detected. Mo-isotope measurements were run within sequences composed by blank, standard and sample analyses. After the sample and standard analyses, two minutes of washing (HNO_3 3%) allowed obtaining correct blanks. The reported data represent the mean value of a minimum of 5 runs of 20 measurements. Mass bias was corrected by $^{90/91}\text{Zr}$ external spiking (Zirconium ICP standard CertiPUR Merck) at $0.5 \mu\text{g.ml}^{-1}$ (Anbar *et al.*, 2001) and standard-sample-standard bracketing. The external reproducibility obtained during the course of this study was 0.08‰ (2 σ) both for an ICP standard solution (Techlab n°B3015042) and a reference molybdenite (Reference Material 8599 for Re-Os, Markey *et al.*, 2007).

All data are reported as classic $\delta^{98}\text{Mo}$ units relative to a standard solution, in this case NIST SRM 3134 (lot # 891307), according to the following formula (Eq. 1):

$$\delta^{98}\text{Mo} = \left[\frac{(^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo})_{\text{sample}}}{(^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo})_{\text{standard}}} - 1 \right] * 1000 \quad (\text{Eq. 1})$$

NIST SRM 3134 solution (lot#891307) has been proposed as a reference for reporting Mo-isotopic compositions (Wen *et al.*, 2010; Greber *et al.*, 2012; Goldberg *et al.*, 2013; Nägler *et al.* 2013). As Goldberg *et al.* (2013), $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ of NIST SRM 3134 is defined as 0‰. Variation between samples is expressed as $\Delta^{98}\text{Mo}$ which corresponds to the difference between the maximum and the minimum values of the $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$.

3.2. Sulphur isotopic composition

The sulphur isotopic compositions were measured in BRGM (France) for molybdenite, chalcopyrite and pyrrhotite samples from the Azegour skarn. Molybdenite flakes were handpicked, and then crushed in agate bowl. Chalcopyrite and pyrrhotite was collected using a dremel drill. Around 100 to

150µg of the obtained powder and pentoxide of vanadium as catalyser were placed into a tin capsule. Analyses were performed on Elementary Analyser IRMS Delta V Plus (Thermo Finnigan). Sulphides were converted to SO₂ with a flash combustion at 1000°C and analysed after chromatographic separation. At least two replicates were performed. All data are reported as classic δ³⁴S units relative to vCDT standard according to the following formula (Eq. 2):

$$\delta^{34}\text{S} = \left[\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{sample}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{standard}}} - 1 \right] * 1000 \quad (\text{Eq. 2})$$

3.3. Lead isotopic composition

Lead isotopic compositions of molybdenite, chalcopyrite and pyrrhotite samples from the Azegour skarn and K-feldspar from the Azegour granite have been measured in BRGM (France) according to techniques adapted from Marcoux (1987) and Pomiès *et al.* (1998). For isotopic measurements, the sample was transferred into a Teflon container and subjected to standard dissolution procedures in hot HCl, HNO₃, HF and HClO₄. Chemical separation of Pb was done with an ion-exchange column using AG1X8 resin and blanks for this procedure were lower than 100pg and are negligible relative to the amount of sample analyzed. Measurements of the lead ratios (²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb and ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb) were obtained on a MAT262 Thermal Ionisation Mass Spectrometer (TIMS). The internal precision of the measurement is better than 0.01% (2σ_m) on all isotope ratios. The external reproducibility (2σ), based on repeated measurements of the NBS982 standard, is respectively 0.06%, 0.09% and 0.12% for the ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb and ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb ratios (Pomiès *et al.*, 1998).

For chalcopyrite, pyrrhotite and K-feldspar, Pb, U and Th contents of the sample were used for correcting the measured Pb isotope ratios for the addition of radiogenic Pb, assuming an age of 271 Ma. These corrections are insignificant for most of the sample due to very low U/Pb and Th/Pb ratios, except for AZT1a pyrrhotite (²³⁸U/²⁰⁴Pb = 15). However, the corrected ratios for this sample are in the range of the other sulphides. It is noteworthy that such correction cannot be run for molybdenites as U and Th content were below the detection limits.

3.4. Re-Os isotopic composition

Re-Os analyzes were performed on 3 molybdenites. Samples were prepared in BRGM (Orléans, France), with the chemical and mass spectrometry protocols performed at Durham University (UK) in the Laboratory for sulphide and source rock geochronology and geochemistry, a member of the

Durham Geochemistry Centre. The samples of molybdenite were ground in a mortar. Mineral separations of 125µm – 250µm fraction were obtained by traditional methods (heavy liquids, magnetic separator and handpicking under a microscope).

The procedure for the Re-Os analyzes is described in detail in Selby & Creaser (2001a, b). The Carius tube method (Shirey & Walker, 1995) was used for dissolution of the molybdenite and equilibration with the tracer solution (^{185}Re + normal Os). Osmium was separated and purified by CHCl_3 solvent extraction and micro-distillation. The rhenium was separated and purified using NaOH-acetone solvent extraction and anion chromatography. The purified Re and Os fractions were loaded onto Ni and Pt wire filaments, respectively, and analysed for their isotope composition by negative thermal ionisation mass spectrometry (NTIMS) of a Triton Scientific mass spectrometer. Molybdenites have naturally high Re content and no initial Os (Morgan *et al.*, 1968; Markey *et al.*, 1998), all ^{187}Os is derived from the decay of ^{187}Re (Faure, 1986). Model Re-Os ages were calculated using the equation $\ln(^{187}\text{Os}/^{187}\text{Re} + 1)/\lambda$, using the decay constant (λ) of $1.666\text{e}^{-11}\text{a}^{-1}$ (Smoliar *et al.*, 1996). Uncertainties include all sources of analytical uncertainty (Re and Os mass spectrometer measurements, blank abundances and isotopic compositions, spike calibrations and reproducibility of standard Re and Os isotopic values), and with and without the uncertainty in the decay constant (0.35%; Smoliar *et al.*, 1996; Selby *et al.*, 2007).

4. Results and discussion

4.1. Re-Os dating of the molybdenites

The results of Re-Os analyzes on molybdenites are given in table IV-1. The Re and ^{187}Os concentration for Tizgui MoS_2 are respectively $14\pm 0.05\text{ppm}$ and $39.35\pm 0.13\text{ppb}$. The Re concentration for the two Azegour MoS_2 is $7\pm 0.03\text{ppm}$ and $2.87\pm 0.01\text{ppb}$ and the ^{187}Os concentration is $20.31\pm 0.07\text{ppb}$ and $8.33\pm 0.02\text{ppb}$. The Re-Os model age for the Tizgui mine sample is $267.79\pm 1.45\text{Ma}$, whereas the Re-Os ages for the Azegour mine are almost 10 myr older ($276.56\pm 1.51\text{Ma}$ and $276.84\pm 1.49\text{Ma}$; Table IV-1). These results are consistent with the age of the granite crystallisation dated at $269\pm 11\text{Ma}$ (Rb-Sr, Charlot *et al.*, 1967) and $271\pm 3\text{Ma}$ (Rb-Sr, Mrini, 1985). Therefore, we can conclude that the Mo mineralisation is contemporaneous with crystallisation of the Azegour granite. However, a difference of a few Ma can be observed between the molybdenite sample from Tizgui (youngest) and samples from Azegour (oldest). The difference in the mineralization ages could be explained by two different phases of mineralisation. Molybdenite records the timing of mineralisation and by inference the age of the associated granite suggesting in this case a mutli-phased granitic intrusion.

Sample	Location	wt(g)	Re (ppm)	±	¹⁸⁷ Re (ppm)	±	¹⁸⁷ Os (ppb)	±	Age	±	*±
Mo78	Tizgui mine	0.021	14.00	0.05	8.80	0.03	39.35	0.13	267.79	1.19	1.45
Mo86b	Azegour mine	0.020	7.00	0.03	4.40	0.02	20.31	0.07	276.56	1.24	1.51
Mo89b	Azegour mine	0.100	2.87	0.01	1.80	0.01	8.33	0.02	276.84	1.22	1.49

Tableau IV-1: Re-Os analyses in molybdenites and calculated ages of molybdenites from Tizgui and Azegour mines. *uncertainty includes that associated with the decay constant.

4.2. Molybdenum isotopic composition of the molybdenites

The molybdenites from Azegour skarn display $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ that range between -0.60‰ and +0.42‰ (Table IV-2) resulting in a $\Delta^{98}\text{Mo}$ = 1.02‰. Such a variation at the scale of a deposit is coherent with the variations for other occurrences or deposits shown by previous studies. For example, Mathur *et al.* (2010) found a $\Delta^{98}\text{Mo}$ of around 0.75‰ for El Teniente occurrence in Chile. A slightly larger variation was shown by Greber *et al.* (2011) for the Grimsel Pass pegmatite ($\Delta^{98}\text{Mo}$ of ~1.14‰) and for the Alpjahorn pegmatite ($\Delta^{98}\text{Mo}$ of ~1.35‰). Greber *et al.* (2014) found a $\Delta^{98}\text{Mo}$ = 0.88‰ in the the Questa porphyry Mo ore deposit (USA). Additionally, Shafiei *et al.* (2015) reported the largest variation ($\Delta^{98}\text{Mo}$ of around 1.94‰) for the Kerman porphyry deposit (Iran).

ID	Location	n	$\delta^{97}\text{Mo}_{\text{NIST}}$	2σ	$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$	2σ
Mo004	Azegour mine	6	0.05	0.09	0.07	0.11
Mo007	Azegour mine	6	-0.29	0.08	-0.43	0.09
Mo008	Azegour mine	6	0.21	0.05	0.32	0.09
Mo072	Azegour mine	5	-0.35	0.06	-0.55	0.1
Mo073	Azegour mine	6	-0.4	0.09	-0.6	0.12
Mo074a	Azegour mine	5	0.21	0.07	0.25	0.12
Mo074b	Azegour mine	5	-0.08	0.03	-0.17	0.09
Mo074c	Azegour mine	6	-0.02	0.05	-0.08	0.06
Mo075a	Azegour mine	6	0.13	0.09	0.16	0.2
Mo075b	Azegour mine	6	0.23	0.07	0.29	0.1
Mo076a	Azegour mine	6	-0.08	0.07	-0.17	0.11
Mo076b	Azegour mine	6	0.32	0.07	0.42	0.13
Mo077	Tizgui mine	6	0.3	0.07	0.4	0.13
Mo078	Tizgui mine	6	0.08	0.1	0.08	0.19
Mo084a	Azegour mine	5	-0.18	0.04	-0.26	0.08
Mo084b	Azegour mine	5	-0.09	0.02	-0.14	0.05
Mo084c	Azegour mine	5	-0.2	0.02	-0.31	0.02
Mo085a	Azegour mine	5	-0.09	0.09	-0.13	0.1
Mo085b	Azegour mine	5	0.02	0.08	0.04	0.08
Mo085c	Azegour mine	5	-0.14	0.04	-0.17	0.05
Mo085d	Azegour mine	5	-0.08	0.03	-0.1	0.04
Mo086a	Azegour mine	8	-0.13	0.09	-0.19	0.14
Mo086b	Azegour mine	5	-0.18	0.07	-0.27	0.12
Mo087	Azegour mine	5	0.18	0.06	0.26	0.11
Mo088a	Azegour mine	5	0.03	0.05	0.04	0.04
Mo088b	Azegour mine	5	0.17	0.07	0.25	0.1
Mo089a	Azegour mine	5	0.03	0.07	0.04	0.1
Mo089b	Azegour mine	5	0.27	0.04	0.41	0.06
Mo090	Azegour mine	5	0.11	0.04	0.18	0.08

Table IV-2: Mo-isotope data of molybdenites analyzed for this study. Data are relative to NIST3134 ($\delta^{98}\text{Mo}=0$). Long-term external reproducibility of 0.08‰ (2σ) on $\delta^{98}\text{Mo}$.

The mean $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ value for the molybdenite samples of the Azegour skarn is $-0.01\pm 0.56\%$ (2σ , $n=29$). This value fully agrees with the mean value of molybdenites analysed in all literature and normalized to NIST3134 as summarized by Breillat *et al.* (2015) ($0.04\pm 1.04\%$, 2σ , $n=391$).

We investigated the possible variation of the $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ of the Azegour skarn by analysing two samples collected in the Tizgui mine, located 2km in the North of the Azegour mine. The molybdenite crystals between the two locations show distinct differences, being coarser in the Azegour mine and finer in the Tizgui mine. The $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ values are 0.08‰ and 0.40‰ in the samples from the Tizgui

mine, whereas the values for the Azegour mine are between -0.60‰ and +0.42‰ (Table IV-2). It is worth noting that no significant differences in the $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ in molybdenites between the two skarn sites can be evidenced. The variation within individual samples of $\Delta^{98}\text{Mo} = 0.59\text{‰}$, from $-0.17 \pm 0.11\text{‰}$ to $0.42 \pm 0.13\text{‰}$ (Mo076, Table IV-2), is similar to the total variation measured in the Tizgui mine and not significantly different to variations measured in the whole study.

Greber *et al.* (2011) and Shafiei *et al.* (2015) found evidence of multi-modality in the distribution of the $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ in molybdenites. Contrary to these studies, in the Azegour skarn, there is no evidence of multi-modality in the distribution of the $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ in the molybdenites as illustrated in the figure IV-5. Nonetheless, the distribution is not a normal distribution. As the multi-modality is interpreted as showing different phases of crystallisation, this implies that different phases of crystallisation can be attributed to the Azegour skarn.

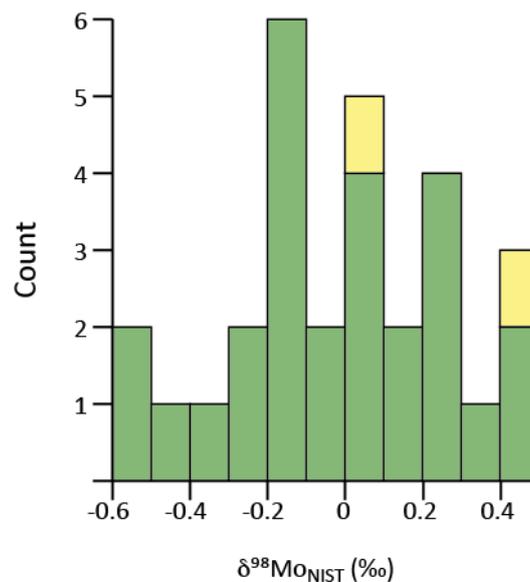


Figure IV-5: Histogram of Mo isotopic composition of molybdenite samples from Azegour mine (in green) and Tizgui mine (in yellow).

4.3. Possible causes of Molybdenum isotopic composition variations

Four processes are described in the literature to explain these variations at deposit scale and even at sample scale. First, Klemm *et al.* (2008) suggested that the fractionation of the Mo isotopes is due to the different stages of mineralisation, a progressive enrichment in heavy Mo isotopes in the residual melt of subvolcanic magma chamber being the cause of the variation in the Mo isotopes. The second

process was described by Greber *et al.* (2014), which argued for a fractionation of the Mo isotopes at the magmatic-hydrothermal transition. A third process was first described by Hannah *et al.* (2007) and later by Klemm *et al.* (2008), whom suggest that the fractionation occurs during the same stage of mineralisation, but also within an individual hand specimen is due to a Rayleigh fractionation of in hydrothermal fluid and a fractionation due to fluid phase separation (brine and vapour). Finally the last process was evoked by Shafiei *et al.* (2015). They suggested that the fractionation of the Mo isotopes could be controlled by the molybdenite structures (2H or 3R polytypes). When considering the whole variation of the Mo isotopes observed in our data set, the variation within individual hand samples, the lack of evidence of different values between the two sampling sites in Azegour and the two different facies, we argue for a Rayleigh fractionation in the hydrothermal fluid as the principal process of Mo fractionation in the Azegour skarn with an influence of different phases of crystallisation evidence by Re-Os dating.

4.4. Source of ore-forming fluids: Sulphur isotopic composition

The molybdenites from the Azegour skarn have $\delta^{34}\text{S}$ values ranging between 12.4 and 14.7‰ (Table IV-3). The molybdenite samples collected in the Tizgui mine have lower values (12.4‰, n=2) than that for the Azegour mine (12.7-14.7‰, n=27) (Table IV-3 and Fig. IV-6). The chalcopyrites have a restrictive range (10.5-12.5‰; n=5). The $\delta^{34}\text{S}$ for the pyrrhotites from Tizgui mine are 8.0 and 8.3‰ (n=2), with the pyrrhotites from Azegour mine possessing values of 12.2 and 14.2‰.

ID	Location	Mineral	$\delta^{34}\text{S}$	σ
AZM 3c	Azegour Mine	Chalcopyrite	10.5	0.0
AZM 3d	Azegour Mine	Chalcopyrite	10.7	0.0
AZM 4a	Azegour Mine	Chalcopyrite	10.8	0.1
AZM 4b	Azegour Mine	Chalcopyrite	10.9	0.1
AZM5	Azegour Mine	Chalcopyrite	12.5	0.0
AZM 3a	Azegour Mine	Pyrrhotite	12.2	0.1
AZM 3b	Azegour Mine	Pyrrhotite	14.2	0.3
AZT 1a	Tizgui Road	Pyrrhotite	8.0	0.1
AZT 1b	Tizgui Road	Pyrrhotite	8.3	0.1
Mo 4	Azegour Mine	Molybdenite	12.7	0.1
Mo 7	Azegour Mine	Molybdenite	14.7	0.0
Mo 8	Azegour Mine	Molybdenite	14.3	0.2
Mo 72	Azegour Mine	Molybdenite	12.7	0.1
Mo 73	Azegour Mine	Molybdenite	14.4	0.1
Mo 74a	Azegour Mine	Molybdenite	13.6	0.0
Mo 74b	Azegour Mine	Molybdenite	13.2	0.2
Mo 74c	Azegour Mine	Molybdenite	13.1	0.1
Mo 75a	Azegour Mine	Molybdenite	13.2	0.1
Mo 75b	Azegour Mine	Molybdenite	13.8	0.2
Mo 76a	Azegour Mine	Molybdenite	13.3	0.0
Mo 76b	Azegour Mine	Molybdenite	13.9	0.2
Mo 77	Tizgui Mine	Molybdenite	12.4	0.2
Mo 78	Tizgui Mine	Molybdenite	12.4	0.0
Mo 84a	Azegour Mine	Molybdenite	13.6	0.2
Mo 84b	Azegour Mine	Molybdenite	14.0	0.2
Mo 84c	Azegour Mine	Molybdenite	14.2	0.1
Mo 85a	Azegour Mine	Molybdenite	13.5	0.1
Mo 85b	Azegour Mine	Molybdenite	13.7	0.1
Mo 85c	Azegour Mine	Molybdenite	13.5	0.0
Mo 85d	Azegour Mine	Molybdenite	13.1	0.0
Mo 86a	Azegour Mine	Molybdenite	12.7	0.3
Mo 86b	Azegour Mine	Molybdenite	13.7	0.1
Mo 87	Azegour Mine	Molybdenite	14.2	0.1
Mo 88a	Azegour Mine	Molybdenite	14.3	0.3
Mo 88b	Azegour Mine	Molybdenite	14.1	0.0
Mo 89a	Azegour Mine	Molybdenite	13.6	0.4
Mo 89b	Azegour Mine	Molybdenite	14.3	0.1
Mo 90	Azegour Mine	Molybdenite	14.0	0.1

Tableau IV-3: S-isotope data of molybdenites, chalcopyrites and pyrrhotites analyzed for this study.

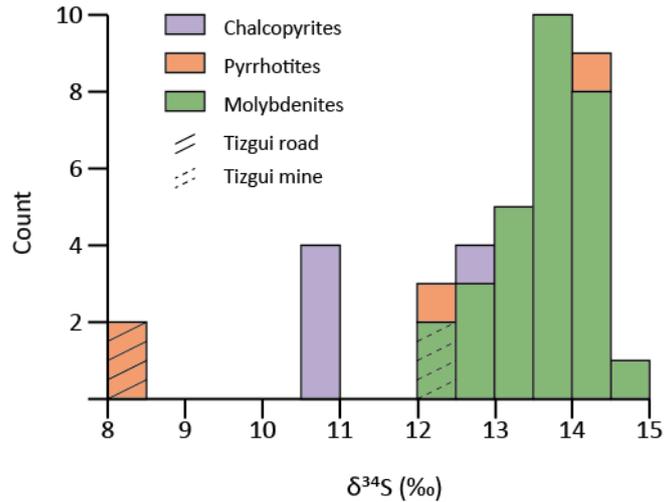


Figure IV-6: Histogram of $\delta^{34}\text{S}$ isotopic composition of molybdenite samples (in green), chalcopyrite samples (in red) and pyrrhotite samples (in purple) from Azegour mine, Azegour-Tizgui road and from Tizgui mine.

The high values observed for the Azegour skarn require a contribution from a ^{34}S -enriched sulphur source. Magmatic sulphides in uncontaminated felsic magmas generally have a signature value of $0 \pm 3\text{‰}$ (Fig. IV-7, Ohmoto, 1972; Hoef, 1997), in agreement with Liu *et al.* (2014) that suggested that $\delta^{34}\text{S}$ comprised between 2‰ and 4‰ indicate a magmatic sulphur source. The Figure IV-7 shows the $\delta^{34}\text{S}$ of different deposit types. Values for Cu-porphyry deposits are mostly between -5‰ and +5‰, with carbonate-hosted Pb-Zn ore deposits processing values from -20‰ and +20‰. Most skarns have $\delta^{34}\text{S}$ values between -5‰ and +5‰ (e.g. Ault & Williams-Jones, 2004). The high $\delta^{34}\text{S}$ values observed in Azegour fall outside the published data range that argue for a predominantly magmatic origin of sulphur in skarn deposits. The Azegour skarn is not the only skarn with high values of $\delta^{34}\text{S}$, Ishihara *et al.* (2000) observed a range from 11.1‰ to 14.8‰ for Geumseong skarn (Korea) and Rose *et al.* (1985) reported values from 6.3‰ to 19.9‰ for the Cornwall skarn (Pennsylvania, USA). A marine sedimentary source or evaporites with high $\delta^{34}\text{S}$ of sulphur cannot be precluded (e.g., Faure and Brathwaite, 2006). Ishihara *et al.* (2000; 2002) reported high $\delta^{34}\text{S}$ values for molybdenum skarn deposits in Korea and suggest that extraction and migration of sulphur of the host carbonates into the skarn mineralization. The Azegour skarn occurs in carbonate series from the lower Cambrian (Neltner, 1938), which possess $\delta^{34}\text{S}$ of $\sim 29\text{‰}$ (Fig. IV-7).

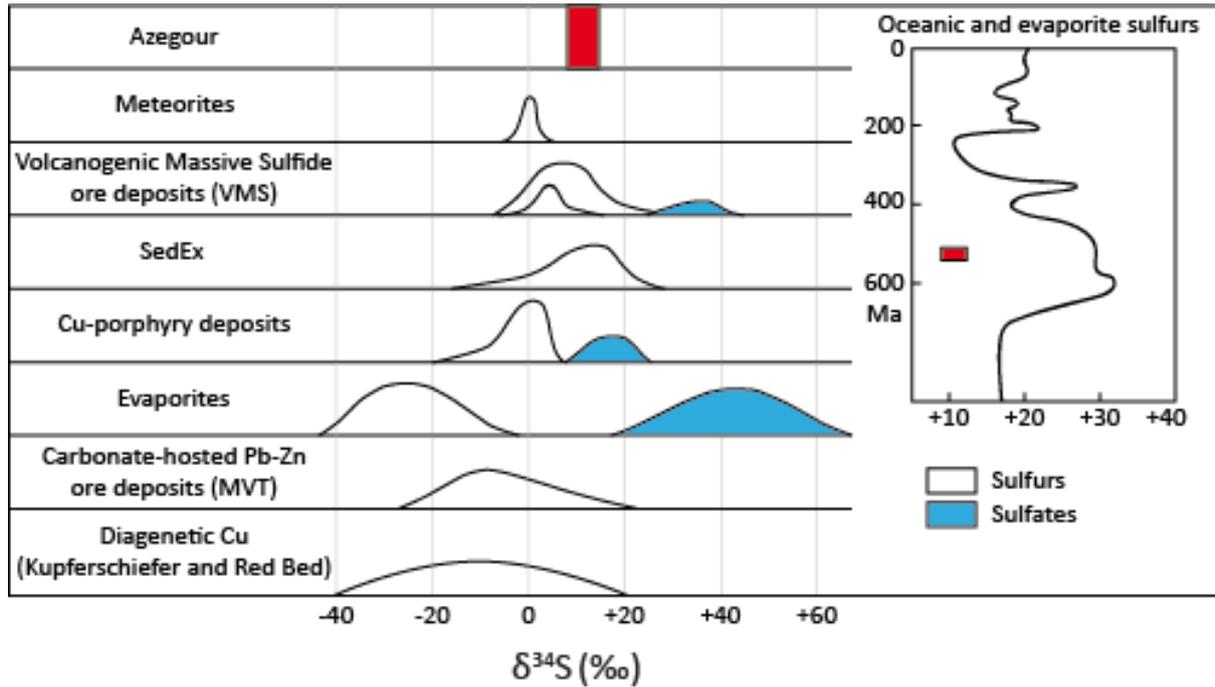


Figure IV-7: $\delta^{34}\text{S}$ of sulfide from the Azegour skarn compared to $\delta^{34}\text{S}$ of ore deposits and to the marine sediments (modified from Jébrack & Marcoux, 2008).

The $\delta^{34}\text{S}$ values of molybdenite, chalcopyrite and pyrrhotite show an overall decrease from Azegour to Tizgui along a south-north orientation. This trend could be explained by the two different phases of mineralisation identified with Re-Os ages of Azegour and Tizgui mineralisation. The influence of granite on $\delta^{34}\text{S}$ values for samples from Tizgui is stronger than for samples from Azegour.

4.5. Source of ore-forming fluids: Lead isotopic composition

Initial lead isotopic compositions ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios) calculated using a 271 Ma age are reported in table IV-4 and Fig IV-8. The range of the lead isotope composition can be illustrated by the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio, which for chalcopyrite, pyrrhotite and feldspar samples ranged from 18.08 to 18.30. Chalcopyrite $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios are very similar (18.13 to 18.23), whereas pyrrhotite $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios exhibit a range from 18.08 to 18.30. The $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios for molybdenite are higher between 18.510 and 20.011. These high values indicate either an evolution of the molybdenite with a high U/Pb ratio since crystallisation at 271 Ma or influence of a more radiogenic component in their genesis. As Pb, U and Th contents were not obtained it is then not

possible to decide between these two possibilities and these ratios will not be used in the following part.

		$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ initial	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ initial	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ initial
Pyrrhotite	AZT1a	18.081	15.582	37.937
	AZT1b	18.169	15.580	37.925
	AZM3a	18.246	15.568	37.953
	AZM3b	18.301	15.585	38.046
Chalcopyrite	AZM3c	18.210	15.573	37.957
	AZM3d	18.138	15.561	37.852
	AZM4a	18.128	15.551	37.849
	AZM4b	18.131	15.555	37.855
	AZM5	18.225	15.569	37.946
Molybdenite	Mo4	18.510	15.631	38.609
	Mo7	18.794	15.590	38.175
	Mo8	20.011	15.660	38.539
K-Feldspar	AZG	18.258	15.553	37.865

Tableau IV-4: Lead isotopic composition of chalcopyrite, molybdenite and pyrrhotite samples from Tizgui and Azegour and K-feldspar from the Azegour granite.

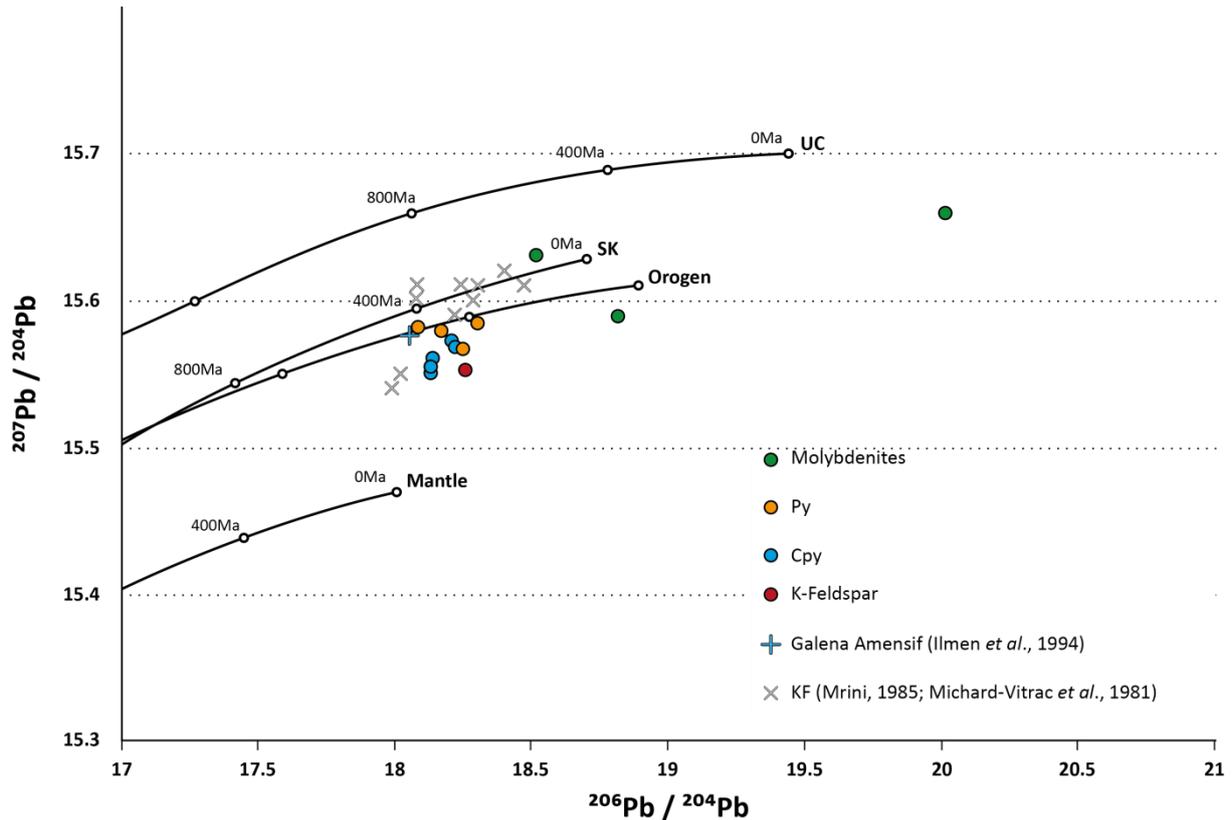


Figure IV-8: $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram of chalcopyrite (Cpy), pyrrhotite (Py), molybdenite (MoS_2) and K-feldspar from Azegour (points), galena from Amensif deposit (blue cross, Ilmen *et al.*, 1994) and K-feldspar from various Moroccan Hercynian granitoids (grey cross, Mrini, 1985 ; Michard-vitrac *et al.*, 1981) with the Stacey and kramers (1975) growth curve (SK) et Doe and Zartman (1979) mantle, upper crust (UC) and orogen curves. The measured ratios have been corrected for the addition of radiogenic Pb, assuming an age of 271 Ma.

Ilmen *et al.* (2014) have performed Pb isotopic analyses on a galena from the Amensif deposit, which is located 5km in the south of Azegour skarn and is spatially associated to the Azegour granite. The $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ isotopic ratios on galena (18.05, Fig. IV-8), comparable to the Azegour one, are interpreted as indicating a probable origin from the Lower Paleozoic volcano-sedimentary unit (Ilmen *et al.*, 2014).

For regional comparison K-Feldspar from various Moroccan Hercynian syn-orogenic or post-orogenic granites (Mrini, 1985; Michard-Vitrac, 1981) have also been reported in Figure IV-8. Our data define a narrower range with a mean $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio at 18.19 ± 0.07 (σ).

The initial $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio of the skarn was around to 18.08 - 18.30. Feldspar sample from the Azegour granite has a $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio of 18.26, the granite cannot be considered as the major source for metals of the skarn, although its role as an accessory source cannot be discarded.

4.6. Origin of ore-forming elements

The location of all Azegour samples below the Stacey & Kramers (1975) and just below orogen Doe & Zartman (1979) curves suggest that the ore forming materials are derived from a mixture of upper crustal material with an important contribution of mantle lead (Fig. IV-8). The ore-forming materials were possibly leached from the Palaeozoic volcano-sedimentary formations by Permian magmatic fluids as suggested by Ilmen *et al.* (2014). The molybdenites of the Azegour skarn are contemporaneous of the granite according to the age comparison between the Re-Os ages determined on molybdenites (range 267-276Ma) and those determined on the granite (range 269-273Ma). Sulfur and lead isotopes support an origin of elements in hydrothermal fluids associated with the granite intrusion but with a strong contribution of hosting rocks. The lead in the ore-forming fluid was likely mainly provided by the volcano-sedimentary series hosting the skarn. The sulphur of the sulfide ores of the Azegour skarn may be originated within a sedimentary source as supported by the $\delta^{34}\text{S}$.

5. Conclusion

Thanks to the isotopic study of the Azegour skarn, we can propose processes of mineralisation and fluid migration for this type of deposit. Re-Os analyses provide us robust dating for the mineralisation of the Azegour skarn. Evidence of two phases of mineralisation suggests a multi-phased granitic intrusion. Fractionation of Rayleigh in hydrothermal fluid and multi-phased crystallisation are proposed as the principal processes of Mo fractionation in the Azegour skarn and could explain Mo isotopic variation in occurrence and sample scale. ^{34}S -enrichment suggests a strong influence of surrounding sediments while Pb isotopes indicate a mixed origin (crust and mantle) in accordance with the previous Sr and Nd isotopic studies (Mrini, 1985).

Acknowledgment

This work is part of the first author’s PhD research supported by the Region Centre and the Carnot-BRGM Institute. We thank Anne-Marie Desaulty, Anne-Marie Gallas, Anne-Thèrese Montech and Alexandre Vrain for their help during laboratory work. Rebecca Neely is thanked for her corrections.

References

- Ait Ayad, N., Ribeiro, M.L., Sola, A.R., Moreira, M.E., Dias, R., Bouabdelli, M., Ezzouhaira, H., Charif, A., 2000. Le Granite d'Azegour (Maroc) : cartographie géochimique et interprétation géodynamique. *Comunicações do Instituto Geológico e Mineiro* 87, 155-164.
- Anbar, A.D., Knab, K.A., Barling, J., 2001. Precise determination of mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum using MC-ICP-MS. *Analytical Chemistry* 73, 1425-1431, DOI: 10.1021/ac000829w.
- Archer, C., Vance, D. 2008. The isotopic signature of the global riverine molybdenum flux and anoxia in the ancient oceans. *Nature geoscience*, Vol 1, 597-600.
- Ault, K.M., Williams-Jones, A.E., 2004. Sulfur and lead isotope study of the EL Mochito Zn-Pb-Ag deposit. *Economic Geology*, 99, 1223-1231.
- Berrada, S.H., Hajjaji, M., Belkadir, A., 2011. Mineralogical and geochemical features of the wollastonite deposit of Azegour, haut-atlas (Morocco). *Journal of African Earth Sciences* 60, 247-252, DOI: 10.1016/j.jafrearsci.2011.03.008.
- Berrada Hmima, S., Marcoux, E., Hafid, A., 2015. Le skarn Mo-W-Cu à grenat, wollastonite, pyroxène et vésuvianite d'Azegour (Haut-Atlas, Maroc). *Bulletin de la Société Géologique France*, 186 (1), 21-34, DOI: 10.2113/gssgfbull.186.1.21.
- Breillat, N., Guerrot, C., Marcoux, E., Négrel, Ph., 2015. A new global database of $\delta^{98}\text{Mo}$ in molybdenites: A literature review and new data. *Journal of Geochemical Exploration*, DOI: 10.1016/j.gexplo.2015.07.019,
- Charlot, R., Tisserant, D., Vidal, P., Vidal, F., 1967. Rapport technique et quelques résultats. *Compte Rendu d'Activité, Service Géologique, Maroc*, 126-137.
- Doe, B.R., & Zartman, R.E., 1979. Plumbotectonics, the phanerozoic. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 22-70.
- El Amrani, E.H.I., 1984. Contribution à l'étude pétrologique, minéralogique, métallogénique et de pétrologie structurale des formations de la région d'Azegour (Haut-Atlas occidental, Maroc). Thèse Doctorat 3ème cycle. Faculté des Sciences, Nancy I. France.
- Faure, K., and Brathwaite, R.L., 2006. Mineralogical and stable isotope studies of gold-arsenic mineralisation in the Sams Creek peralkaline porphyritic granite, South Island, New Zealand. *Mineralium Deposita*, 40, 802-827.
- Faure, G., 1986. *Principles of isotope geology*. New York, John Wiley and Sons, 589p.
- Goldberg, T., Gordon, G., Izon, G., Archer, C., Pearce, C.R., McManus, J., Anbar, A.D., Rehkämper, M., 2013. Resolution of inter-laboratory discrepancies in Mo isotope data: an intercalibration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28, 724-735, DOI: 10.1039/C3JA30375F.
- Greber, N.D., Hofmann, B.A., Voegelin, A.R., Villa, I.M., Nägler, T.F., 2011. Mo isotope composition in Mo-rich high- and low-T hydrothermal systems from the Swiss Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 6600-6609, DOI: 10.1016/j.gca.2011.08.034.
- Greber, N.D., Pettke, T., Nägler T.F., 2014. Magmatic-hydrothermal molybdenum isotope fractionation and its relevance to the igneous crustal signature. *Lithos* 190-191, 104-110, DOI: 10.1016/j.lithos.2013.11.006.
- Greber, N.D., Siebert, C., Nägler, T.F., Pettke, T., 2012. $\delta^{98/95}\text{Mo}$ values and molybdenum concentration data for NIST SRM 610, 612 and 3134: Towards a common protocol for reporting Mo data. *Geostandards and Geoanalytical Research* 36-3, 291-300, DOI: 10.1111/j.1751-908X.2012.00160.x.

- Hannah, J.L., Stein, H.J., Wieser, M.E., de Laeter, J.R., Varner, M.D., 2007. Molybdenum isotope variations in molybdenite: Vapor transport and Rayleigh fractionation of Mo. *Geology* 35, 703-706, DOI: 10.1130/G23538A.1.
- Heim, A., 1934. The molybdenum mine at Azegour, Morocco, Society of Economic Geologists, Inc. 29, 76-83.
- Hoefs, J., 1997. *Stable Isotope Geochemistry*. 4th edition. Springer-Verlag, Berlin, 1-201.
- Ilmen, S., Alansari, A., Bajddi, A., Ennaciri, A., Maacha, L., 2014. Mineralogical and geochemical characteristics of the Amensif Cu, Pb, Zn, (Ag, Au) ore deposit, Western High Atlas, Morocco. *Journal of Tethys* 2, 118-136.
- Ishihara, S., Jin, M.S., Sasaki, A., 2000. Source diversity of ore sulfur from Mesozoic- Cenozoic mineral deposits in the Korean Peninsula region. *Resource Geology* 50, 203-212.
- Ishihara, S., Kajiwaru, Y., Jin, M.S., 2002. Possible carbonate origin of ore sulfur from Geumseong Mo deposit, South Koera. *Resource Geology* 52, 279-282.
- Jébrak, M., Marcoux, E., 2008. *Géologie des ressources minérales*. Ministère des ressources naturelles et de la faune, 668p.
- Klemm, L.M., Pettke, T., Heinrich, C.A., 2008. Fluid and source magma evolution of the Questa porphyry Mo deposit, New Mexico, USA. *Mineralium Deposita* 43, 533-252.
- Lagarde, J.L., 1987. Granites tardi-carbonifères et déformation crustale. L'exemple de la Meseta marocaine. *Mémoires et Documents du CAES, Rennes*, vol. 26 (1989) 342 p.
- Liu, Y., Santosh, M., Li, S.R., Guo, P., 2014. Stable isotope geochemistry and Re–Os ages of the Yinan gold deposit, Shandong Province, northeastern China. *International Geology Review* 56, 695-710.
- Marcoux, E., 1987. Isotopes du plomb et paragenèses métalliques, traceurs de l’histoire des gîtes minéraux. Illustration des concepts de source, d’héritage et de régionalisme dans les gîtes français. Applications en recherche minière. *Documents du BRGM, N°117*, 388p.
- Markey, R., Stein, H., Morgan, J., 1998. Highly precise Re–Os dating for molybdenite using alkaline fusion and NTIMS. *Talanta* 45, 935-946.
- Markey, R., Stein, H.J., Hannah, J.L., Zimmerman, A., Selby, D., Creaser, R.A., 2007. Standardizing Re–Os geochronology: A new molybdenite reference material (Henderson, USA) and the stoichiometry of Os salts. *Chemical Geology* 244, 74-87, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2007.06.002.
- Mathur, R., Brantley, S., Anbar, A., Munizaga, F., MaksaeV, V., Newberry, R., Vervoort, J., Hart, G., 2010. Variation of Mo isotopes from molybdenite in high-temperature hydrothermal ore deposits. *Mineralium Deposita* 45, 43-50, DOI: 10.1007/s00126-009-0257-z.
- Michard-Vitrac, A., Albarède, F., Allègre, C., 1981. Lead isotopic composition of Hercynian granitic K-feldspars constrains continental genesis. *Nature* 291, 460-464, doi:10.1038/291460a0.
- Moret, L., 1931. *Recherches géologiques dans l’Atlas de Marrakech*. Notes et Mémoires. Service des Mines et Carte Géologique du Maroc, 18.
- Morgan, J.W., Lovering, J.F., Ford, R.J., 1968. Rhenium and non-radiogenic osmium in Australian molybdenites and other sulphide minerals by neutron activation analysis. *Geological Society of Australia* 15, 189-194.
- Mrini, Z., 1985. Age et origine des granitoïdes hercyniens du Maroc; Apport de la géochronologie et de la géochimie isotopique (Sr, Nd, Pb). Thèse Université Clermont-Ferrand, 156p.
- Mrini, Z., Rafi, A., Duthou, J-L., Vidal, P., 1992. Chronologie Rb-Sr des granitoïdes hercyniens du Maroc : conséquences. *Bulletin de la Société Géologique de France* 163, 281-291.

- Nägler, T.F., Anbar, A.D., Archer, C., Goldberg, T., Gordon, G.W., Greber, N.D., Siebert, C., Sohrin, Y., Vance, D., 2013. Proposal for an international molybdenum isotope measurement standard and data representation. *Geostandards and Geoanalytical Research* 38, 149-151, DOI: 10.1111/j.1751-908X.2013.00275.x.
- Neltner L., 1938. Granites du Haut-Atlas. C.R. sommaire Société Géologique de France, 70-71.
- Ohmoto, H., 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Economic Geology* 67, 551–578.
- Permingeat, F., 1957. Le gisement de molybdène, tungsten et cuivre d’Azegour (Haut Atlas) : Etude pétrographique et métallogénique. Notes et Mémoires SGM 141, PhD thesis, 290p. 248.
- Pomiès, C., Cocherie, A., Guerrot, C., Marcoux, E., Lancelot, J.R., 1998. Assessment of the precision and accuracy of lead-isotope ratios measured by TIMS for geochemical applications: example of massive sulphide deposits (Rio Tinto, Spain). *Chemical Geology*, 144: 137-149.
- Rose, A.W., Herrick, D.C., Deines, P., 1985. An Oxygen and Sulfur Isotope Study of Skarn-Type Magnetite Deposits of the Cornwall Type, Southeastern Pennsylvania. *Economic Geology* 80, 418-443.
- Selby, D., Creaser, R.A., 2001a. Re-Os geochronology and systematics in molybdenite from the Endako porphyry molybdenum deposit, British Columbia, Canada. *Economic Geology* 96, 197-204.
- Selby, D., Creaser, R.A., 2001b. Late and Mid Cretaceous mineralization in the Northern Cordillera: Constraints from Re-Os molybdenite dates. *Economic Geology* 96, 1461-1467.
- Selby, D., Creaser, R.A., Hart, C.J.R., Rombach, C.S., Thompson, J.F.H., Smith, M.T., Bakke, A.A., Goldfarb, R.J., 2002. Absolute timing of sulfide and gold mineralization: a comparison of Re–Os molybdenite and Ar–Ar mica methods from the Tintina Gold Belt, Alaska. *Geology* 30, 791-794.
- Shafiei, B., Shamanian, G., Mathur, R., Mirnejad, H., 2015. Mo isotope fractionation during hydrothermal evolution of porphyry Cu systems. *Mineralium Deposita* 50, 281-291, DOI: 10.1007/s00126-014-0537-0.
- Shirey, S.B., Walker, R.J., 1995. Carius tube digestion for low-blank rhenium-osmium analysis. *Analytical Chemistry* 67, 2136-2141.
- Shu, Q., Lai, Y., Sun, Y., Wang, C., Meng, S., 2013. Ore Genesis and Hydrothermal Evolution of the Baiyinnuo’er Zinc-Lead Skarn Deposit, Northeast China: Evidence from Isotopes (S, Pb) and Fluid Inclusions. Society of Economic Geologists, Inc. *Economic Geology* 108, 835-860.
- Stacey, J.S., Kramers, J.D., 1975. Approximation of Terrestrial Lead Isotope Evolution by a 2-Stage Model. *Earth and Planetary Science Letters* 26, 207-221.
- Stein, H.J., Markey, R.J., Morgan, J.W., Du, A., Sun, Y., 1997a. Highly precise and accurate Re–Os ages for molybdenite from the East Qinling molybdenum belt, Shaanxi Province, China. *Economic Geology* 92, 827-835.
- Stein, H.J., Markey, R.J., Morgan, J.W., Hannah, J.L., Zak, K., Sundblad, K., 1997b. Re–Os dating of shear-hosted Au deposits using molybdenite. In: *Mineral Deposits: Research And Exploration—Where Do They Meet?* (ed. H. Papunen). A.A. Balkema, Rotterdam, 313-317.
- Wen, H., Carignan, J., Cloquet, C., Zhu, X., Zhang, Y., 2010. Isotopic delta values of molybdenum standard reference and prepared solutions measured by MC-ICP-MS: Proposition for delta zero and secondary references. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25, 716-721, DOI: 10.1039/B921060A.
- Zhou, J.X., Huang, Z.L., Lv, Z.C., Zhu, X.K., Gao, J.G., Mirnejad, H., 2014. Geology, isotope geochemistry and ore genesis of the Shanshulin carbonate-hosted Pb–Zn deposit, southwest China. *Ore Geology Reviews* 63, 209-225.

Chapitre V : Etude de cas – le complexe concentrique de Ploumanac’h

Introduction

Un des sites d'étude choisi est celui de la Clarté-Ploumanac’h près de Perros-Guirec dans les Côtes-d’Armor (Bretagne, France). Le granite rose de Ploumanac’h est exploité comme pierre de construction et d’ornement. Ploumanac’h est située dans la partie Nord du Massif armoricain. Ce granite tardi-hercynien est représenté par trois intrusions granitiques concentriques. Le granite le plus externe de cette intrusion granitique est associé à des poches de pegmatites et de granite orbiculaire. Il contient occasionnellement des cristaux de molybdénite, mais c’est surtout dans la pegmatite associée que l’on peut en trouver.

Dans ce travail, nous avons cherché à caractériser les variations du Mo des molybdénites à l’échelle de cette occurrence. Afin de mieux contraindre les origines de la mise en place de cette intrusion granitique, des analyses isotopiques du soufre et du plomb ont été effectuées. Grâce aux molybdénites présentes dans l’intrusion granitique, nous avons pu effectuer des datations Re-Os et ainsi dater très précisément la mise en place de ce granite renommé.

1 Contexte géologique

1.1 La chaîne Varisque

Le Massif armoricain est une partie de la chaîne Varisque qui s’est formée à la fin du Paléozoïque, suite à la convergence de la Laurussia (Laurentia, Baltica et Avalonia) au Nord-Ouest et du Gondwana au Sud-Est (Matte, 1991) (Fig. V-1). Cette chaîne s’étend sur 1000 km de large et sur 8000 km de long, des Monts Ouachitas (Texas, USA) pour la partie la plus occidentale, au massif de Bohême (Europe centrale) pour la partie orientale (Fig. V-1). Au sud, cette chaîne s’étend jusqu’au Mauritanides en Afrique de l’Ouest (Matte, 1991). Cette chaîne est actuellement observable dans les massifs des Ardennes, de Bohême, des Vosges-Forêt Noire, en Cornouailles Britanniques, Massif central, Massif Armoricain et Massif Ibérique.

La chaîne Varisque résulte de la collision de deux continents majeurs (Gondwana et Laurussia) entraînant la fermeture de trois bassins océaniques :

- L’océan Iapetus qui séparait l’Avalonia de la Laurentia-Baltica, donnant ainsi le continent Laurussia.
- L’océan Rhéique qui sépare le Gondwana et la Laurussia.
- L’océan Galice-Bretagne qui constitue la branche méridionale de l’océan Rhéique.

La présence du microcontinent Armorica (correspondant aux massifs Ibérique, Armoricaïn et Bohémien) entre le Gondwana et la Laurussia a été identifiée grâce à des données paléomagnétiques (Perroud *et al.*, 1985). Ce microcontinent s’est séparé du Gondwana au cours de l’Ordovicien supérieur (Paris & Robardet, 1994) par l’ouverture de l’Océan Galice-Bretagne. Au cours de la collision, l’Océan Rhéique est subducté vers le Sud et l’océan Galice-Bretagne est subducté vers le Nord (Matte, 1986). La fermeture et donc les subductions océaniques et les collisions continentales engendrent une évolution polyphasée de la chaîne Varisque.

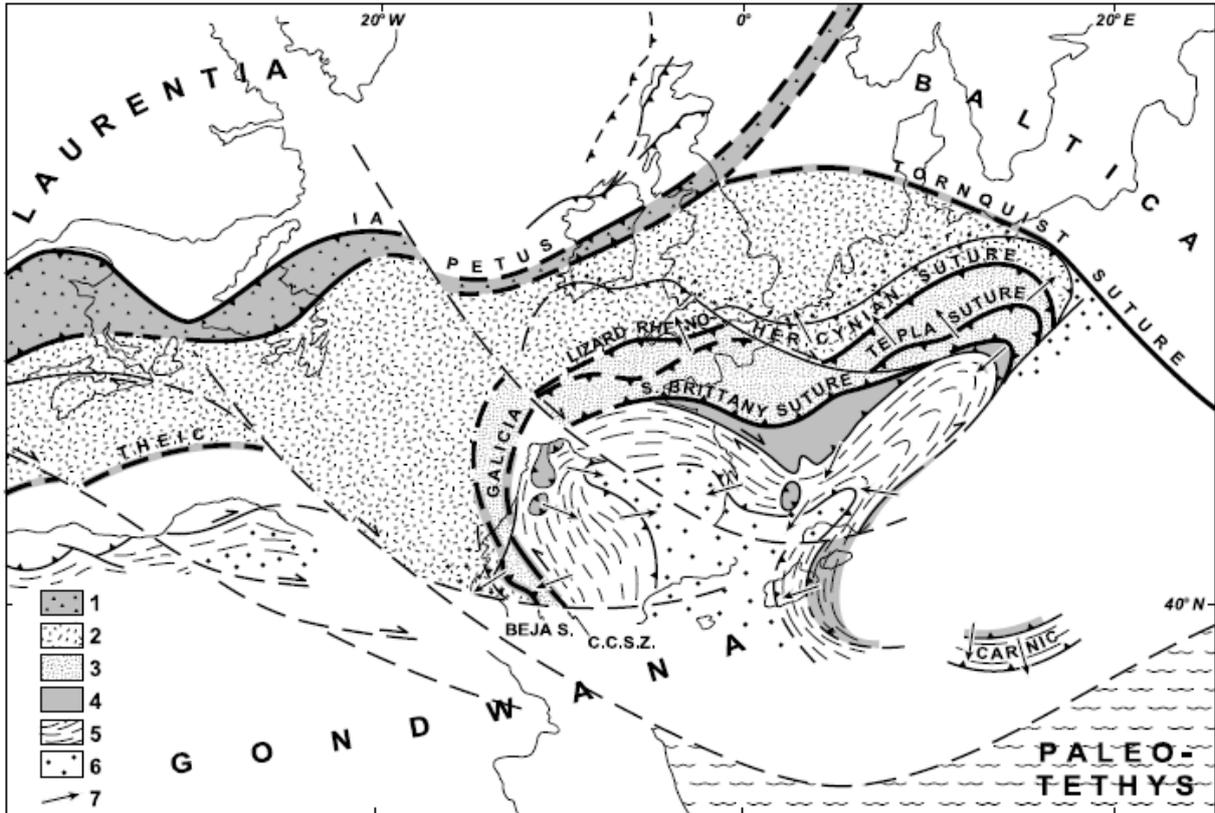


Figure V-1 : Chaîne Varisque s'étendant du Texas à l'Europe de l'Est (Matte, 2001).

1.2 Le Massif armoricain

La structure du Massif armoricain est le résultat de deux orogénèses successives : l'orogénèse cadomienne (650-550 Ma) et l'orogénèse hercynienne (420-290 Ma). Quatre grands domaines sont observables dans le Massif armoricain (Fig. V-2 et V-3) : le domaine du Léon constituant la partie nord-ouest, le Domaine Nord-Armoricain, le domaine Centre-Armoricain et le domaine Sud-Armoricain (e.g. Cogné, 1974). Ces domaines sont séparés par des grandes zones de cisaillement : le cisaillement Nord-Armoricain et le cisaillement Sud-Armoricain.

- Le domaine Nord-Armoricain est très affecté par les orogénèses icartienne (2 Ga) et cadomienne (600 Ma) et peu affecté par les contraintes hercyniennes. Il est composé de séries détritiques et d'unités magmatiques mises en place durant l'orogénèse cadomienne. La microplaque ibéro-armoricaine est à l'origine de ce domaine (Matte, 2001). Le Trégor et le Cotentin font partie de ce domaine ; le Trégor est principalement constitué de terrains cadomiens.

- Le domaine Centre-Armoricain est séparé du domaine Nord-Armoricain par un décrochement dextre : le cisaillement Nord-Armoricain. Le domaine Centre-Armoricain est constitué

de séries turbiditiques briovérienne à cambrienne (Guerrot *et al.*, 1992) contenant des niveaux d’origine volcanique datés par U-Pb sur zircon à 465 ± 1 Ma (Bonjour *et al.*, 1988). Ce socle est recouvert de sédiments paléozoïques déformés lors de l’orogène hercynienne. Ce domaine est peu déformé. Il a aussi pour origine la microplaque ibéro-armoricaine (Matte, 2001).

- Le domaine Sud-Armoricain est séparé du domaine Nord-Armoricain par le cisaillement Sud Armoricain. Il est principalement constitué de roches métamorphiques et plutoniques. Ce domaine met en évidence des déformations hercyniennes. Cette zone correspond aux zones internes de l’orogène varisque.

- Le domaine du Léon est bordé par la faille de l’Elorn au sud et par des sédiments paléozoïques de Morlaix à l’est. Il est composé d’orthogneiss (Plounévez-Lochrist et Tréglonou), de schistes et micaschistes fortement plissés et métamorphisés. Ce domaine présente localement des éclogites et des intrusions de granitoïdes du Paléozoïque inférieur et du Carbonifère. Un métamorphisme régional aurait eu lieu vers 335-340 Ma (Schulz *et al.*, 2007 ; Marcoux *et al.*, 2009 ; Faure *et al.*, 2010) mais d’autres auteurs proposent un métamorphisme plus précoce, dès le Dévonien inférieur vers 440 Ma (Paquette *et al.*, 1987). L’origine paléogéographique de ce domaine est toujours discutée (Ballèvre *et al.*, 2013). Ce domaine pourrait résulter de la subduction de l’océan Rhéique (Autran & Cogné, 1980 ; Cabanis *et al.*, 1979 ; Schulz *et al.*, 2007 ; Ballèvre *et al.*, 2009 ; Shail & Leveridge, 2009) ou correspondre à une suture océanique dénommé « océan du Conquet » (Faure *et al.*, 2010) ou être sans lien avec la fermeture océanique rhéique (Balé et Brun, 1986).

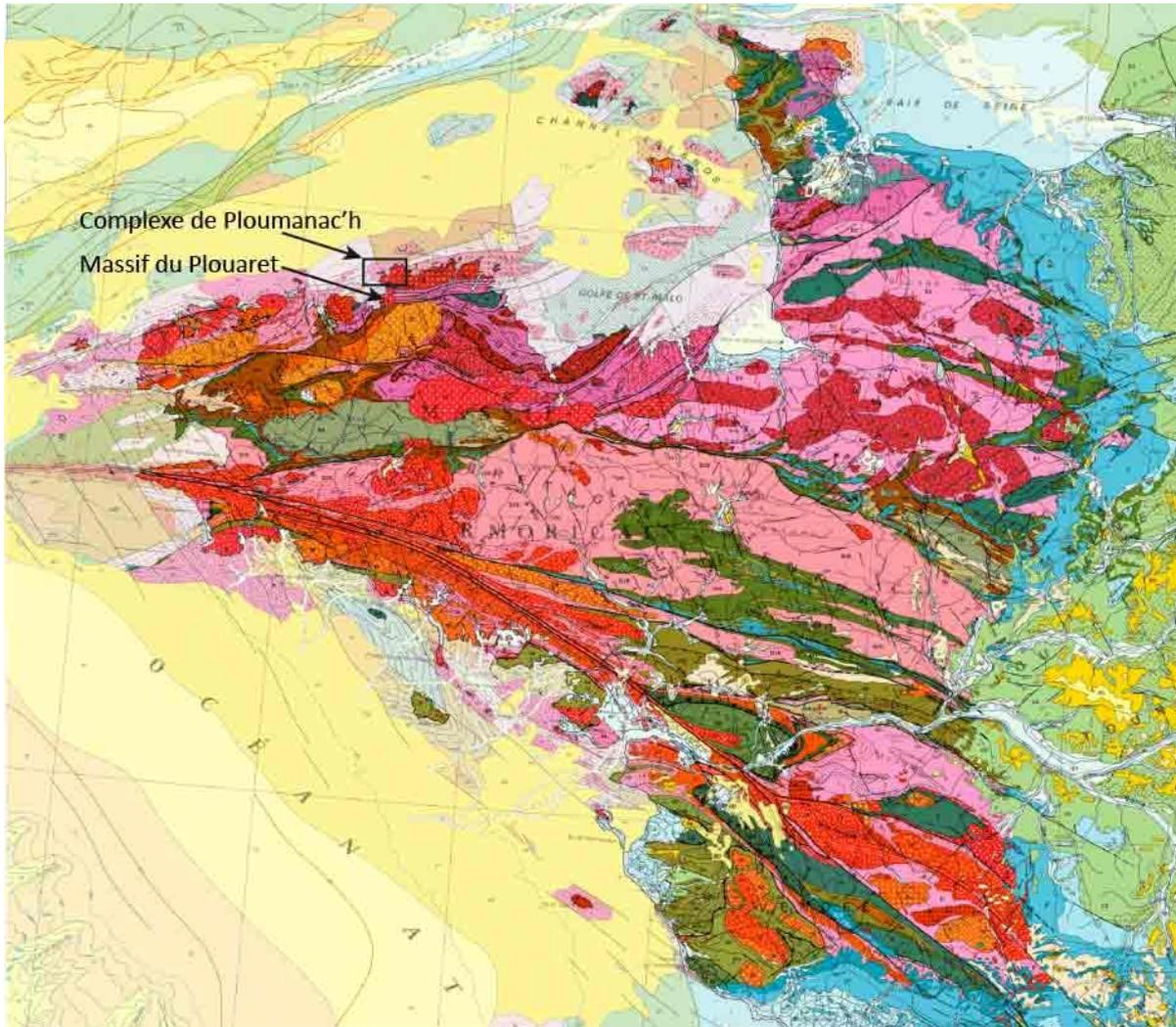


Figure V-2 : Carte géologique du massif Armoricain (d’après la carte géologique au 1:1 000 000), localisation du complexe de Ploumanac’h et du massif de Plouaret.

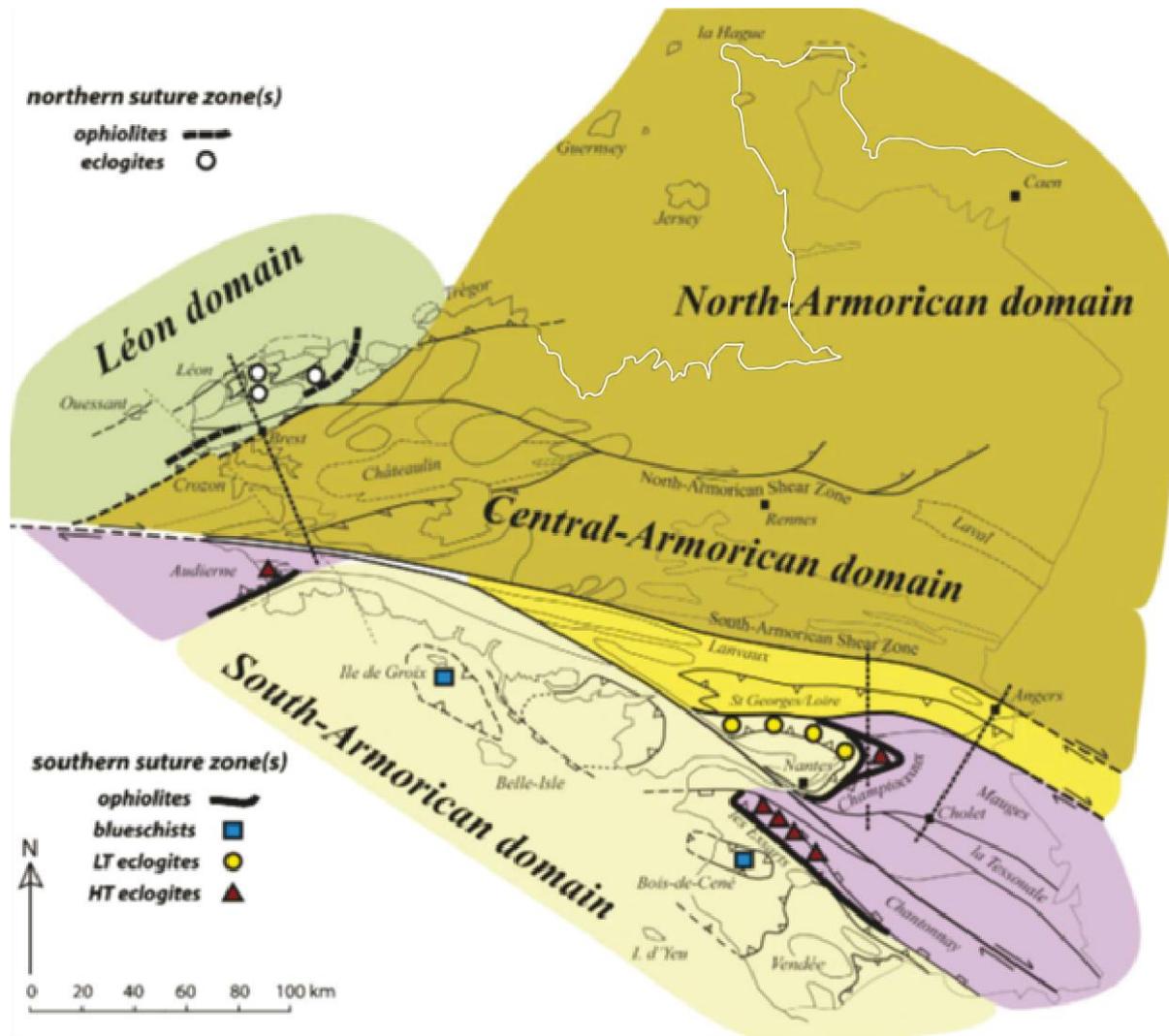


Figure V-3 : Structure du Massif armoricain avec les cisaillements séparant les différents domaines du Massif armoricain : le Domaine Nord-Armoricain, le domaine Centre-Armoricain, le domaine Sud-Armoricain et le Domaine du Léon (Ballèvre *et al.*, 2009).

1.3 Le complexe plutonique de Ploumanac’h

Le complexe plutonique de Ploumanac’h est situé dans le Nord-Ouest du Trégor dans le domaine Nord-Armoricain à proximité de Perros-Guirec. Il fait partie du « chapelet de granites rouges » (Fig. V-4) qui s’étend sur 300 km, sur un axe WSW-ESE du Finistère avec les granites d’Ouessant, d’Aber-Ildut ($301,4 \pm 4,3$ Ma, U-Pb, Marcoux *et al.*, 2009) et de la Baie de Morlaix (299 ± 12 Ma, Chantaine *et al.*, 1986) à la Manche avec les granites de Flamanville et Fermanville-Barfleur. Ce sont des granites tardi-hercyniens du Carbonifère supérieur, anorogéniques ou tardi-orogéniques et qui

correspondent à une association ferro-potassique, alcaline à alcali-calcique, métallumineuse (Capdevila, 2010).

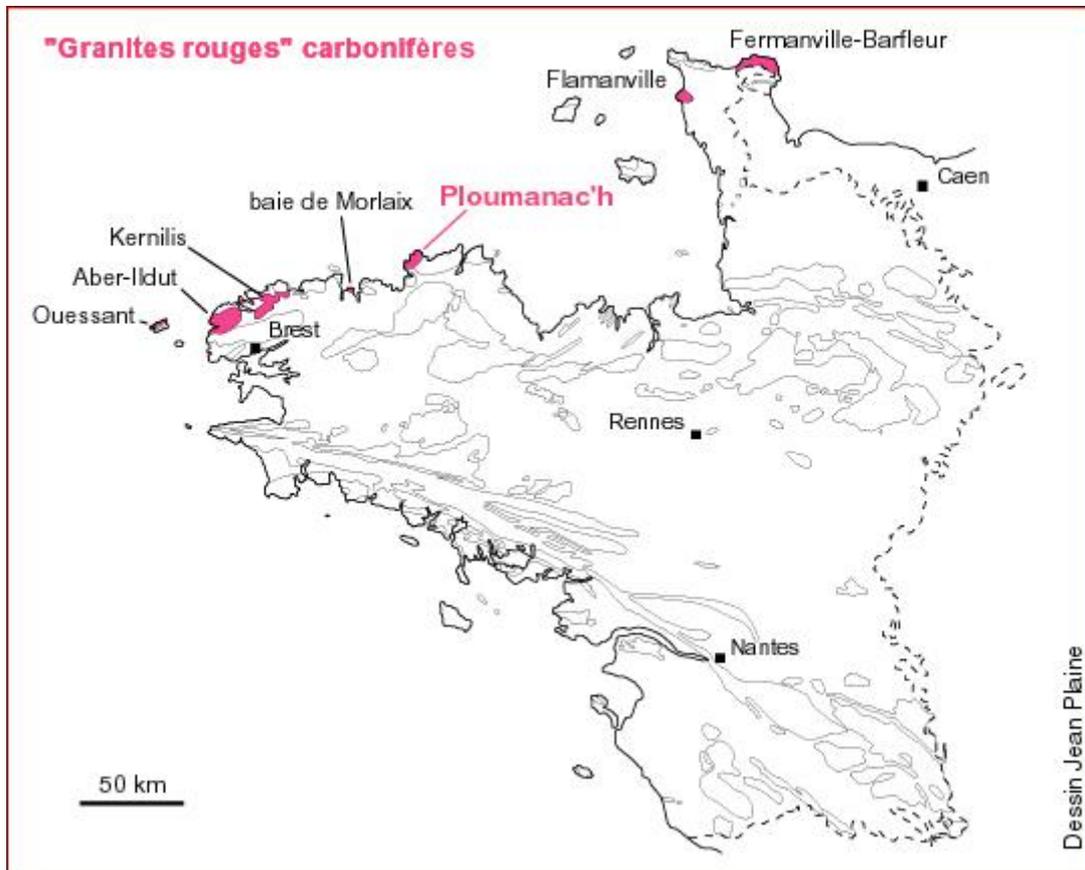


Figure V-4 : Alignement WSW-ENE des « granites rouges du carbonifère ».

Ce complexe granitique est intrusif dans le socle ancien du Trégor et notamment dans les gneiss ocellés icartiens de Pors-Raden (2031 +36/-28 Ma, U-Pb, Auvray *et al.*, 1980), le granite cadomien de Perros-Guirec (615 +13/-7 Ma, U-Pb, Graviou *et al.*, 1988), et la formation grésopélique de l'île Millau d'âge inconnu.

Le granite de Ploumanac'h est formé par l'intrusion successive de trois corps magmatiques, qui forment des ensembles lithologiques en auréoles concentriques. Il correspond à un « complexe centré » (Fig. V-5), l'intrusion la plus interne étant la plus récente et l'intrusion la plus externe la plus ancienne (Fig. V-6). Il s'étend selon un axe NE-SW sur 12 km de long et 8 km de large. Une isochrone Rb-Sr donne un âge à 302 ± 15 Ma (recalculée pour $\lambda^{87}\text{Rb} = 1,42 \cdot 10^{-11}\text{an}^{-1}$) à partir d'échantillons provenant de différents faciès de l'intrusion externe et de l'intrusion intermédiaire, le rapport initial

du strontium étant de $0,7058 \pm 0,0004$ (Vidal, 1976). L’emplacement de ce complexe plutonique est contraint par de profondes failles régionales (Dupuis *et al.*, 1976). De récentes datations U-Pb sur zircons (Ballouard *et al.*, 2015), permettent de caler plus précisément la mise en place du granite externe à $308,8 \pm 2,5$ Ma et celle du leucogranite interne à $301,3 \pm 1,7$ Ma.

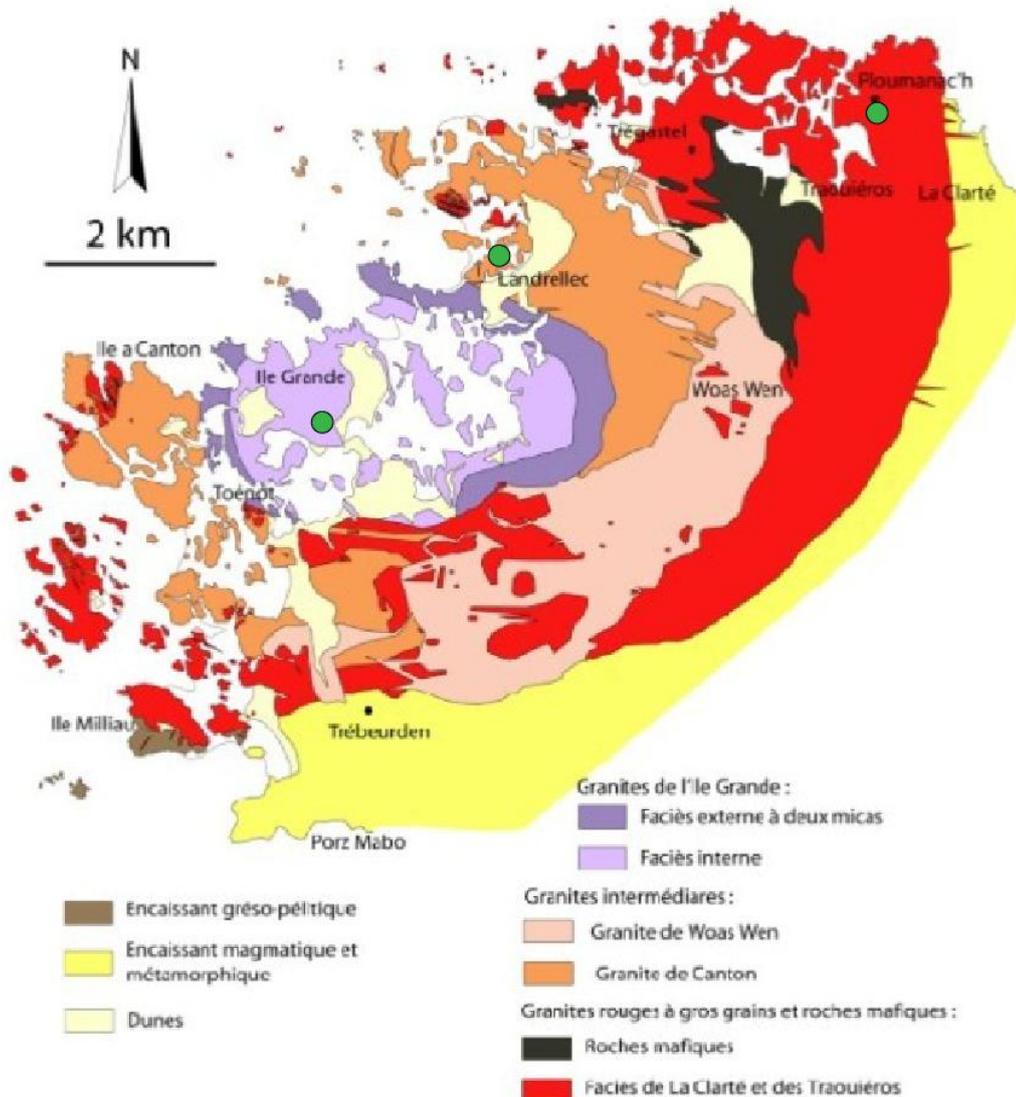


Figure V-5 : Carte géologique du complexe plutonique de Ploumanac’h (d’après Barrière, 1977a), les points verts montrent les sites de prélèvements.

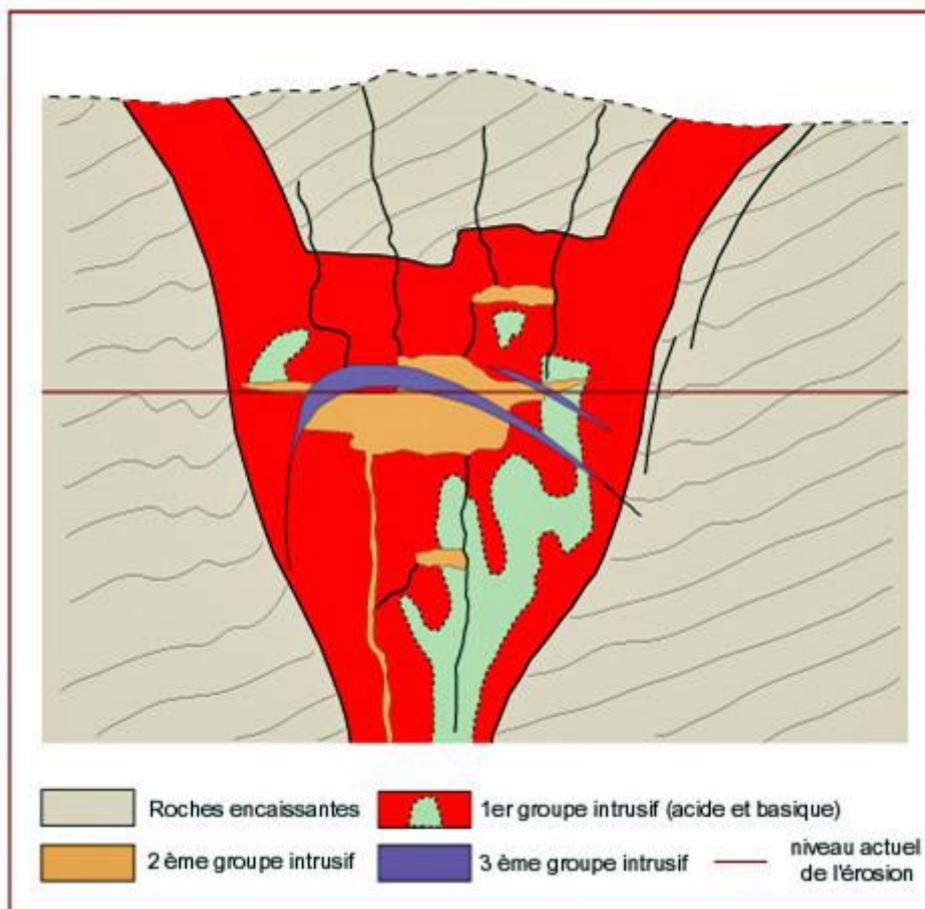


Figure V-6 : Interprétation simplifiée de l'architecture du complexe de Ploumanac'h (d'après Barrière, 1976).

L'auréole externe, qui s'étend à l'est de Ploumanac'h jusqu'à l'île de Milliau à l'ouest, est constituée de trois unités : 1) le granite de La Clarté (γ_{1a}) qui est un syénogranite à biotite-hornblende à grains plurimillimétriques de microcline perthitique lui donnant cet aspect rouge vif, 2) un monzogranite à biotite-hornblende, le granite de Traouiéros (γ_{1b}) présentant un faciès plus sombre et porphyroïde, 3) des roches basiques, les gabbros de l'anse Sainte-Anne (γ_{1c}).

La deuxième auréole est constituée de granites dits intermédiaires (γ_2) à grains plus fins (parfois légèrement porphyroïdes) de couleur grise à rose (Fig. V-7a) nommés monzogranite à biotite de Canton (γ_{2a}) et monzogranite à biotite de Woas Wen (γ_{2b}).

La troisième intrusion, au centre du complexe, est constituée des granites gris de l'île-Grande, à grains fins et de couleur claire. Ces granites présentent deux faciès : au centre, le granite gris de l'île-

Grande ressemblant au granite intermédiaire (γ_{3a}) et à l’extérieur le leucogranite de l’île-Grande (γ_{3b}) très clair et riche en muscovite (Fig. V-7b).

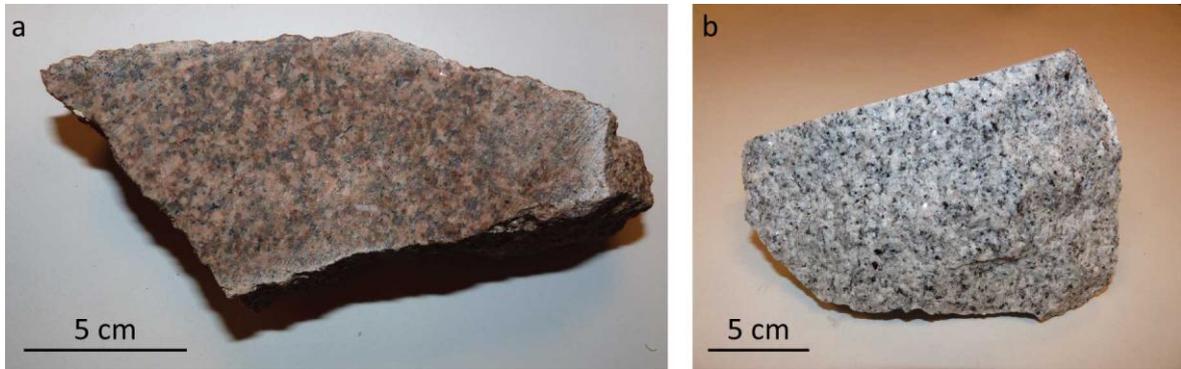


Figure V-7 : a) Granite intermédiaire du complexe de Ploumanac’h (γ_{2a}). b) Granite de l’île-Grande (γ_{3b}).

Le complexe granitique de Ploumanac’h a donné lieu à plusieurs études géologiques, pétrographiques et géochimiques (Barrois, 1909 ; Wazalwar, 1934 ; Sandrea, 1958 ; Loy, 1965 ; Dupuis, 1975 ; Vidal, 1976 ; Barrière, 1977a, b ; Albarède *et al.*, 1980 ; Decitre *et al.*, 2002). Des travaux de thermoluminescence réalisés par Dupuis (1975) tendent à montrer une mise en place successive de trois types de magmas non liés entre eux. Ceci a été confirmé par des analyses isotopiques de l’oxygène et du strontium effectuées par Albarède *et al.* (1980) qui ont permis de différencier trois groupes de granites (Fig.V- 8) :

- Les roches mafiques (γ_{1c}) ont des valeurs du $\delta^{18}\text{O}$ comprises entre 5,6‰ et 6,7‰, valeurs proches de celles du manteau primitif et un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}\approx 0,705$.
- Les granites externe (γ_{1a}) et intermédiaire (γ_2) ainsi que la partie la plus centrale du granite interne (γ_{3a}) ont des valeurs comprises entre 8,8‰ et 9,5‰ et un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}\approx 0,7062$.
- Pour le leucogranite de l’île Grande (γ_{3b}), les valeurs évoluent de 12,3‰ à la bordure avec le granite intermédiaire à 10,8‰ vers la bordure avec le granite le plus interne (γ_{3a}).

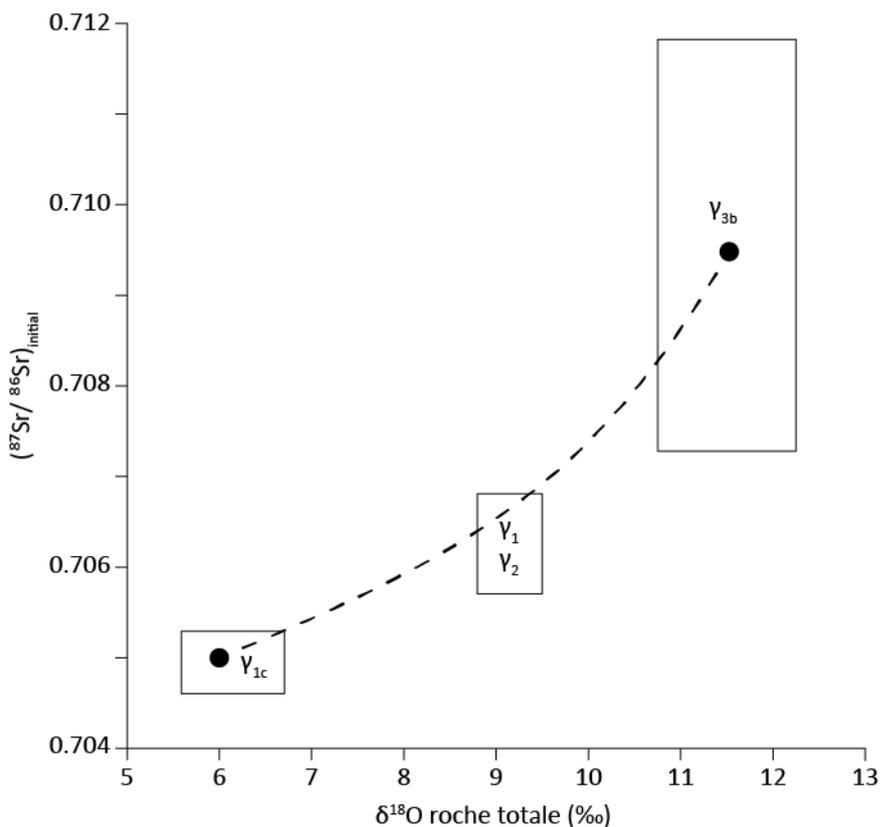


Figure V-8 : Compositions isotopiques de l’oxygène en fonction des rapports isotopiques initiaux du strontium des granites du complexe de Ploumanac’h. La ligne pointillée représente la droite de mélange entre un magma basaltique (Sr = 430 ppm) et granitique (Sr = 190 ppm) (Albarède *et al.*, 1980).

Une telle variation du $\delta^{18}\text{O}$ ne peut pas être expliquée par la cristallisation fractionnée d’une même source en système clos (Taylor, 1978). Trois pulses magmatiques sont alors identifiables avec des origines différentes comme proposées (Albarède *et al.*, 1980) :

- Le premier pulse serait d’origine mantellique pour les roches mafiques.
- Le second pulse correspond aux granites externes, intermédiaires et à la partie la plus centrale du complexe. Ce pulse pourrait correspondre à un mélange entre un magma d’origine mantellique et un magma d’origine crustale.
- Et enfin le dernier pulse serait d’origine crustale pour la partie externe du granite central. La formation de ce granite correspondrait à une fusion de roches métasédimentaires pélitiques.

Des données isotopiques Sr et Nd récentes (Capdevila, 2010 ; Malfilatre, 2012) obtenues sur les différents faciès du massif de Ploumanac’h indiquent des rapports initiaux (recalculés à 300 Ma) en accord avec ces interprétations. Les ϵ_{Nd} sont négatifs (-1 à -5), les rapports initiaux du Sr sont variables avec une majorité des données entre 0,704 et 0,707, allant jusqu’à 0,715 pour certains échantillons comme la syénogranite de la Clarté (Capdevila, 2010). L’importance, plus ou moins grande, de la participation d’un composant crustal dans la genèse des différents faciès est ainsi corroborée (Capdevila, 2010).

1.4 Le granite de la Clarté

Le granite de La Clarté est réputé et exploité pour ses qualités décoratives (Malfilatre, 2012). Durant cette étude nous avons pu avoir accès aux rebus la carrière BGP de la Clarté (Fig. V-9a) où les blocs de pegmatites sont déposés puisqu’ils ne sont pas utilisés comme pierres de constructions et ornements. Le granite de la Clarté est un granite sub-alkalin présentant des cristaux de plagioclases et des feldspaths alcalins rouges. Des poches de pegmatite sont présentes au sein de ce granite de la Clarté (Fig. V-9b). Les cristaux de quartz, de microcline rouge, de biotite, de hornblende, quelques allanites et molybdénites pluricentimétriques (Fig. V-9c) constituent le faciès de ces pegmatites. Des poches de granite orbiculaire sont aussi fréquentes (Fig. V-9d). Elles ont été décrites pour la première fois par Chauris *et al.* (1989). Les orbicules sont constituées de feldspath potassique et de quartz dans une matrice granitique ou pegmatitique (Decitre *et al.*, 2002).



Figure V-9 : a) Carrière BGP de la Clarté-Ploumanac’h dont les rebus nous ont été rendus accessibles pour la recherche d’échantillons. b) Limite granite-pegmatite sur un bloc provenant de cette même carrière. c) Section polie de la pegmatite de Ploumanac’h où l’on aperçoit des lamelles de molybdénites allant jusqu’à 1,3 cm de longueur. d) Poche de granite orbiculaire d’un bloc provenant de la carrière BGP.

2 Echantillonnage et analyses

Les 8 échantillons de molybdénite analysés au cours de cette étude ont été collectés dans les lithothèques du BRGM et de l’ISTO, mais aussi récoltés sur le terrain dans les rebus de la carrière BGP de la Clarté-Ploumanac’h (Fig. V-5). Des analyses isotopiques du molybdène, du soufre et du plomb ainsi que des datations Re-Os ont été effectuées sur ces échantillons.

Nous avons aussi prélevé, sur le terrain, des échantillons des trois granites du complexe de Ploumanac’h afin d’effectuer des analyses isotopiques du plomb sur les feldspaths potassiques. La pegmatite et le granite de Ploumanac’h, le granite intermédiaire (γ_{2a}) et le granite interne (γ_{3b}) ont

été échantillonnés (Fig. V-5). Toutes ces analyses ont été effectuées selon la méthodologie décrite dans le chapitre II.

3 Résultats et discussion

3.1 Isotopie du molybdène

Les 8 échantillons de molybdénite analysés présentent des valeurs du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ peu différentes les unes des autres : de -0,68‰ à -0,46‰ (Tableau V-1). Le $\Delta^{98}\text{Mo}$ (défini comme la différence entre la valeur maximale et la valeur minimale) est de 0,22‰. Pour rappel l’erreur sur la mesure est de 0,08‰ (2σ). La variation observée entre les $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ des molybdénites de Ploumanac’h est donc significative. En revanche, cette différence reste faible en comparaison de celles observées pour la plupart des occurrences à molybdénites étudiées (Chapitre III) pour lesquelles plusieurs échantillons de molybdénite ont été analysés (ex : $\Delta^{98}\text{Mo}=1,25\%$ pour les 3 échantillons du Ravin de la Ruine, $\Delta^{98}\text{Mo}=1,02\%$ pour les 29 échantillons d’Azegour, cf. Table III-2).

	n	$\delta^{97}\text{Mo}_{\text{NIST}}$	2σ	$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$	2σ
Mo012	5	-0,31	0,06	-0,46	0,08
Mo026	8	-0,39	0,08	-0,58	0,12
Mo061	9	-0,42	0,05	-0,61	0,09
Mo062	9	-0,35	0,10	-0,52	0,15
Mo064	5	-0,43	0,06	-0,68	0,12
Mo065	5	-0,31	0,05	-0,48	0,06
Mo066	5	-0,39	0,08	-0,61	0,09
Mo067	5	-0,32	0,06	-0,54	0,12

Tableau V-1 : Compositions isotopiques en Mo des molybdénites de la Clarté- Ploumanac’h,

« n » indique le nombre de répliquats d’analyses effectués sur l’échantillon.

La figure V-10 permet de visualiser la répartition des données qui répond à une loi normale. La moyenne de $-0,56 \pm 0,15\%$ est identique à la médiane. La comparaison avec l’ensemble des molybdénites analysées provenant de pegmatites montre que les échantillons de la Clarté-Ploumanac’h ont les valeurs de $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ les plus faibles (Fig. V-10). En considérant une autre occurrence de pegmatite, la pegmatite d’Alpajahorn en Suisse, étudiée par Greber *et al.* (2011), on peut observer que toutes les pegmatites ne présentent pas les mêmes variations intra-occurrence

pour le $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$. Alors que le $\Delta^{98}\text{Mo}$ des molybdénites de la Clarté-Ploumanac’h est très faible, celui des molybdénites d’Alpajahorn est de 1,35‰, montrant que le type d’occurrence n’intervient pas dans le fractionnement isotopique observé. La répartition bimodale observée pour le site d’Alpajahorn suggère que le fractionnement de Rayleigh ne suffit pas à expliquer la variation du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ (Greber *et al.*, 2011). Pour le site de Ploumanac’h, le faible fractionnement isotopique observé et la répartition suivant une loi normale, peuvent s’expliquer par un fractionnement de Rayleigh au cours de la cristallisation fractionnée comme proposé par Hannah *et al.* (2007). Hannah *et al.* (2007) suggèrent que la molybdénite précipite à partir d’ions molybdates contenus dans les fluides hydrothermaux avec un facteur de fractionnement de 0,999. Les isotopes légers cristallisant plus facilement, le fluide rémanent est alors de plus en plus lourd isotopiquement parlant. Les molybdénites cristallisant à partir de ce fluide s’enrichissent donc en isotopes lourds au cours du temps. Le fractionnement de Rayleigh permettrait d’expliquer les variations isotopiques du Mo présentes à Ploumanac’h.

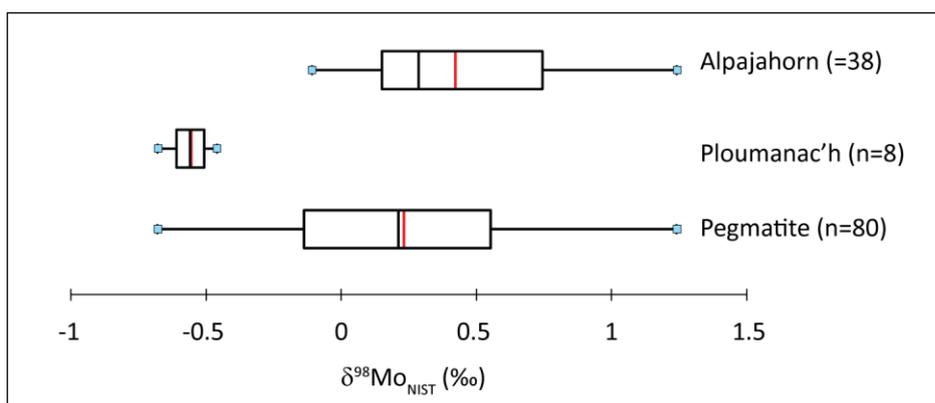


Figure V-10 : Boîtes à moustaches illustrant la répartition du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ de Ploumanac’h, d’Alpajahorn (Greber *et al.*, 2011) et de l’ensemble des pegmatites (n=80) analysées au cours de cette étude et des données recueillies dans la littérature (Malinovsky *et al.*, 2007 ; Greber *et al.*, 2011). La boîte contient toutes les valeurs comprises entre le premier et troisième quartile, le trait vertical noir représente la médiane et le trait vertical rouge, la moyenne.

3.2 Soufre

Les $\delta^{34}\text{S}$ des molybdénites de la pegmatite de Ploumanac’h sont très homogènes avec des valeurs comprises entre 2,9‰ et 4,4‰ (Tableau V-2, Fig. V-11).

	n	$\delta^{34}\text{S}$	2σ
Mo 12	2	3,4	0,1
Mo 26	2	4,3	0,1
Mo 61	2	3,3	0,2
Mo 62	2	4,4	0,0
Mo 64	2	3,3	0,2
Mo 65	2	3,2	0,1
Mo 66	2	3,2	0,0
Mo 67	2	2,9	0,1

Tableau V-2 : Compositions isotopiques du $\delta^{34}\text{S}$ des molybdénites de la pegmatite de Ploumanac’h.

Selon Ohmoto (1972), les compositions isotopiques des sulfures magmatiques ont une valeur moyenne de $0 \pm 5\%$. Les compositions isotopiques des molybdénites de la pegmatite de Ploumanac’h correspondent à celle issue d’une source magmatique, ce qui est cohérent avec le contexte géologique.

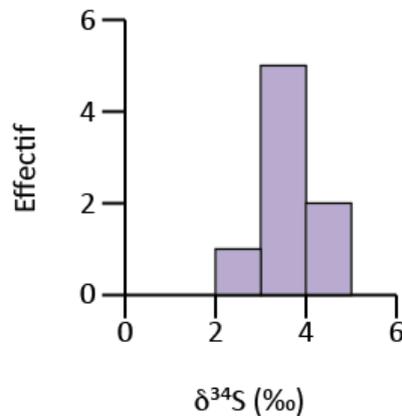


Figure V-11 : Répartition des compositions isotopiques du $\delta^{34}\text{S}$ des molybdénites de Ploumanac’h.

3.3 Plomb

Les compositions isotopiques du plomb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) sont reportées dans le tableau V-3. Les rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ sont compris entre 18,304 et 18,584 pour les

feldspaths des granites et de la pegmatite. Les molybdénites ont des valeurs élevées (23,173 et 19,985), radiogéniques. Les rapports isotopiques mesurés pour les feldspaths et les molybdénites ont été corrigés du plomb radiogénique accumulé depuis la cristallisation à 310 Ma (Tableau V-3), ramenant les valeurs initiales du rapport isotopique $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 18,220 et 18,416 pour les feldspaths, de 22,948 et 19,880 pour les molybdénites.

Minéral	Description de l'échantillon	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
					308.8Ma	308.8Ma	308.8Ma
Mo26	MoS ₂ Pegmatite (γ_{1a})	23,173	15,868	43,896	22,948	15,856	43,729
Mo62	MoS ₂ Pegmatite (γ_{1a})	19,985	15,728	39,190	19,880	15,723	39,169
PLO2A	Fd Pegmatite (γ_{1a})	18,584	15,637	38,847	18,400	15,627	38,818
PLO4A	Fd Pegmatite (γ_{1a})	18,357	15,636	38,332	18,304	15,633	38,332
PLO8	Fd Pegmatite (γ_{1a})	18,507	15,631	38,658	18,414	15,626	38,508
PLO9	Fd Pegmatite (γ_{1a})	18,366	15,632	38,370	18,351	15,631	38,364
PLO10	Fd Granite (γ_{1a})	18,440	15,620	38,520	18,365	15,616	38,441
PLO11	Fd Granite (γ_2)	18,411	15,616	38,316	18,310	15,610	38,196
PLO12	Fd Granite (γ_{3a})	18,304	15,616	38,265	18,218	15,612	38,174

Tableau V-3 : Compositions isotopiques des molybdénites (MoS₂) et des feldspaths (Fd) composant l'auréole concentrique de Ploumanac’h.

La Figure V-12 présente les diagrammes $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et situe les feldspaths analysés au cours de cette étude par rapport aux courbes de Stacey & Kramers (1975) et Doe & Zartman (1979). Tous les points se situent au niveau et juste au-dessus de la courbe de Stacey & Kramers (1975), qui représente l'évolution moyenne du plomb crustal. Le plomb a donc une origine majoritairement crustale.

Une comparaison des données isotopiques du plomb du complexe de Ploumanac’h est possible avec les filons Pb et U/Pb du Massif de Plouaret. Le massif de Plouaret se situe au sud-ouest du complexe concentrique de Ploumanac’h (Fig. V-2). Il est daté par la méthode Rb/Sr à 329 ± 5 Ma (Bambier *et al.*, 1984). Ces deux sites d'études montrent une signature isotopique du plomb similaire.

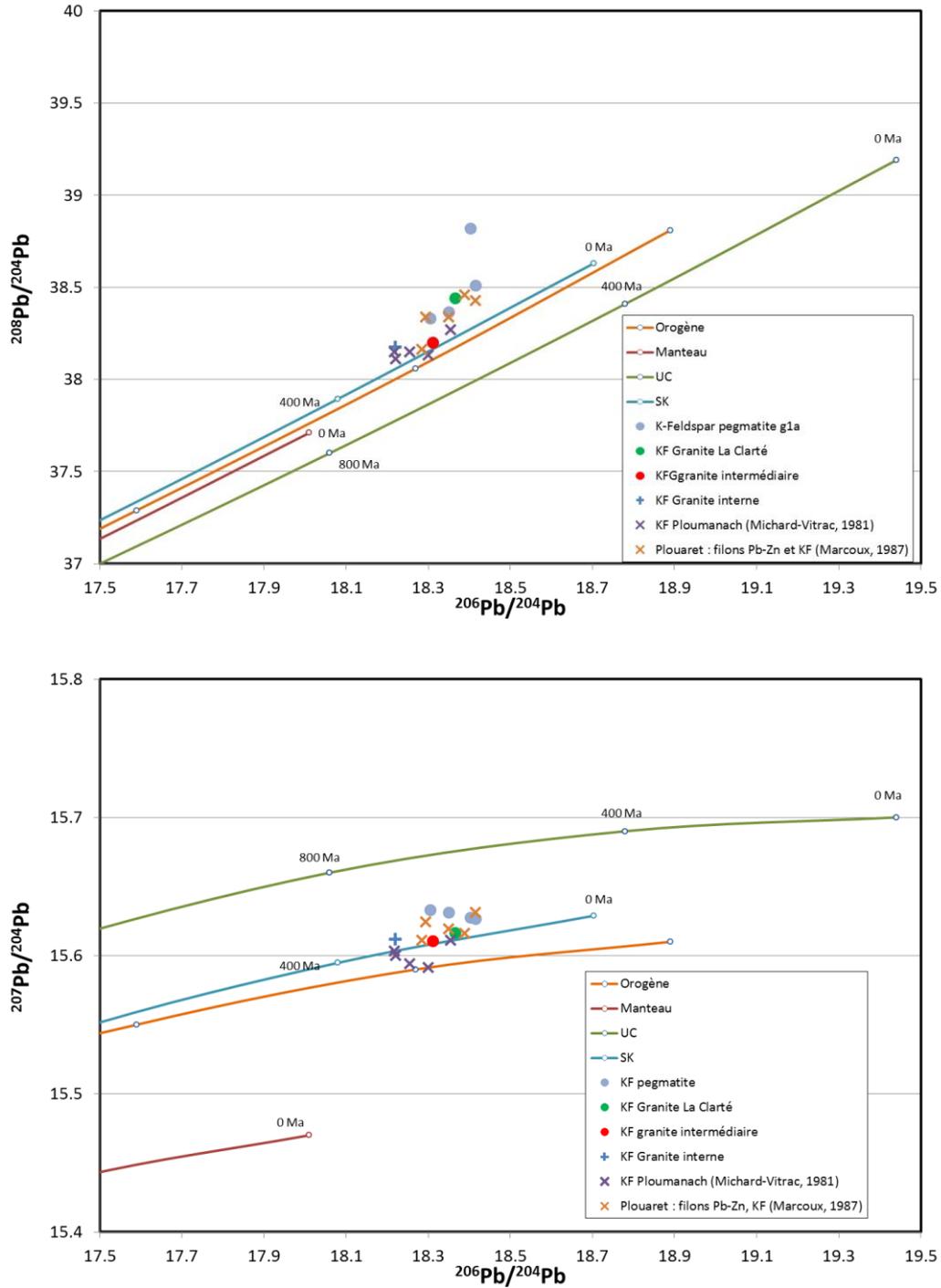


Figure V-12 : Compositions isotopiques du Pb des feldspaths de la pegmatite et du granite de Ploumanac’h (γ_1), des dunes de Landrellec (γ_2) et du granite de l’île Grande (γ_{3b}) par rapport aux courbes de Stacey & Kramers (1975) (SK) et Doe & Zartman (1979) (croûte supérieure, orogène et manteau). Sont reportés les rapports isotopiques du Plomb des filons Pb-Zn et des feldspaths potassiques du massif de Plouaret (KF, Marcoux, 1987), ainsi que des données sur les feldspaths potassiques (KF) du granite de Ploumanac’h obtenues par Michard-Vitrac *et al.*, 1981.

3.4 Datation Re-Os

Les trois molybdénites prélevées dans la pegmatite de Ploumanac’h (γ_{1a}) et datées par la méthode Re-Os indiquent des âges de $305,12 \pm 1,72$ Ma, $308,04 \pm 1,60$ Ma et $312,95 \pm 1,69$ Ma (Tableau V-4). La moyenne de ces trois âges est de $308,7 \pm 6.5$ Ma.

	Re (ppm)	±	¹⁸⁷ Re (ppm)	±	¹⁸⁷ Os (ppb)	±	Age	±	*±
Mo26	23,31	0,09	14,65	0,06	75,37	0,25	308,04	1,28	1,60
Mo62	2,14	0,01	1,34	0,00	6,84	0,02	305,12	1,41	1,70
Mo64	13,75	0,05	8,64	0,03	45,19	0,16	312,95	1,39	1,69

*incluant les incertitudes sur la constante de désintégration

Tableau V-4 : Résultats des datations Re-Os sur les molybdénites de la pegmatite de Ploumanac’h.

Ces âges sont cohérents avec la datation Rb-Sr effectuées par Vidal (1976) à 302 ± 15 Ma (correspondant à une isochrone sur des échantillons des faciès γ_{1a} , γ_{1b} , γ_{1c} et γ_2 , recalculée avec $\lambda^{87}\text{Rb} = 1,42 \cdot 10^{-11}\text{an}^{-1}$) ainsi qu’avec la datation U-Pb sur zircons (Ballouard *et al.*, 2015) à $308,8 \pm 2,5$ Ma pour la mise en place du granite externe. La figure V-13 permet de visualiser l’ensemble des âges obtenus sur le massif de Ploumanac’h et d’identifier deux âges distincts pour le deuxième pulse magmatique (γ_{1a} , γ_{1b} , γ_2) et le troisième pulse magmatique (γ_{3b}).

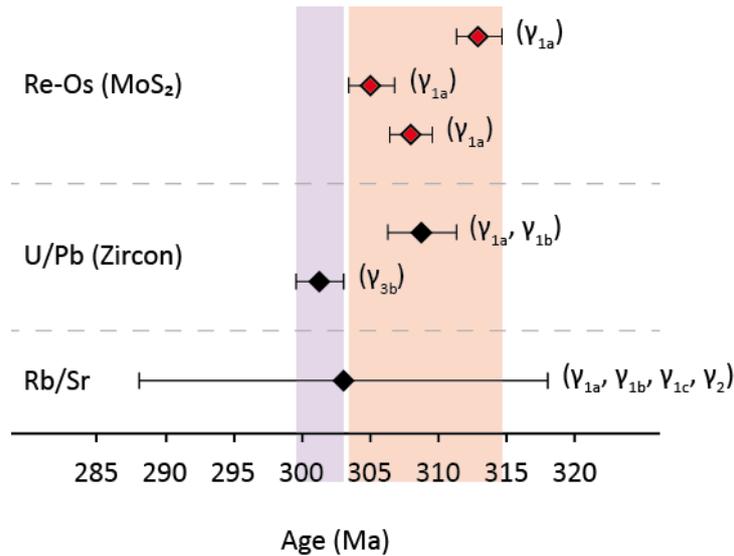


Figure V-13 : Comparaison des différentes datations effectuées sur le complexe de Ploumanac’h : datations Re-Os sur MoS₂ effectuées au cours de cette étude, U/Pb sur zircon (Ballouard *et al.*, 2015) et Rb/Sr (Vidal, 1976). La zone rose correspond aux faciès γ_{1a}, γ_{1b}, γ₂, et la zone violette correspond au dernier pulse magmatique (γ₃).

3.5 Une vision globale de la minéralisation en molybdénites sur le site de ploumanac’h

Tout comme pour le soufre, les compositions isotopiques du molybdène des molybdénites s’étalent sur un intervalle très restreint. Ceci indique une source unique de toutes les molybdénites étudiées. La légère variation observée pour le $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ s’explique aisément par la cristallisation fractionnée proposée comme processus de fractionnement par Hannah *et al.* (2007). Le soufre de ces molybdénites indique une source magmatique très cohérente en ce contexte d’intrusion granitique.

Albarède *et al.* (1980) suggèrent, grâce aux différentes données pétrographiques (Dupuis, 1975 ; Barrière 1977a, b), géochimiques (Barrière *et al.*, 1977a) et isotopiques (Vidal, 1976 ; Albarède *et al.*, 1980), une mise en place de ce complexe plutonique de Ploumanac’h selon 3 pulses successifs générant : 1) un magmatisme basique d’origine mantellique (γ_{1c}), 2) des granites à biotite (γ_{1a}, γ_{1b}, γ₂ et γ_{3a}) produits par la fusion de la croûte inférieure, 3) des granites à deux micas (γ_{3b}) par fusion d’une partie moins profonde de la croûte .

Les résultats obtenus avec les compositions isotopiques du plomb sur les feldspaths du granite externe (γ_{1a}), du granite intermédiaire (γ₂) et du granite interne (γ_{3b}) indiquent également une origine du plomb fortement impactée par la croûte supérieure. Ils sont en accord avec les récentes données

Nd et Sr (Capdevila, 2010) qui montrent une influence plus ou moins grande de croûte continentale dans la genèse de ces magmas.

Conclusion

Le granite de Ploumanac’h est à la fois une pierre ornementale de grande qualité et un des sites géologiques les plus remarquables de France. Plusieurs études se sont déjà intéressées à ce complexe afin d’en comprendre la mise en place. Dans ce travail, l’approche multi-isotopique permet de mieux caractériser la mise en place du complexe de Ploumanac’h. Les compositions isotopiques du Mo des molybdénites indiquent un faible fractionnement de Rayleigh dû à la cristallisation fractionnée. Les faibles valeurs du $\delta^{34}\text{S}$ des molybdénites indiquent une origine magmatique du soufre des molybdénites, cohérent avec le contexte géologique. Les données isotopiques du plomb des feldspaths confirment l’origine crustale du plomb apportées par les données isotopiques du strontium (Vidal, 1976) et de l’oxygène (Albarède *et al.*, 1980). Grâce aux analyses Re-Os des molybdénites, nous pouvons apporter un âge plus précis pour la mise en place de la pegmatite de Ploumanac’h qui appartient à l’auréole externe du complexe concentrique de Ploumanac’h (faciès γ_{1a}), à savoir : entre $305,12 \pm 1,72$ Ma et $312,95 \pm 1,69$ Ma, ce qui est cohérent avec les âges obtenus dans des études précédentes.

Références

- Albarède, F., Dupuis, C., Taylor, H.P., 1980. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ evidence for non-cogenetic magmas associated in a 300Ma old concentric pluton at Ploumanac’h (Brittany, France). *Journal of the Geological Society of London* 137, 641-647.
- Autran, A., Cogné, J., 1980. La zone interne de l’orogène varisque dans l’Ouest de la France et sa place dans le développement de la chaîne hercynienne. *Congrès Géologique International, XXVI, Colloque C6 (Géologie de l’Europe)*, 90-111.
- Auvray, B., Charlot, R., Vidal, P., 1980. Données nouvelles sur le Protérozoïque inférieur du domaine nord-armoricain (France): âge et signification. *Canadian Journal of Earth Sciences* 17, 532-538.
- Balé, P., Brun, J.P., 1986. Les complexes métamorphiques du Léon (NW Bretagne) : un segment du domaine éo-hercynien sud armoricain translaté au Dévonien. *Bulletin de la Société Géologique de France* 8 II, 471-477.
- Ballèvre M., Bosse V., Ducassou C. et Pitra P., 2009. Palaeozoic history of the Armorican Massif: Models for the tectonic evolution of the suture zones. *Comptes Rendus Geoscience* 341, 174-201.
- Ballèvre, M., Bosse, V., Dabard, M.P., Ducassou, C., Fourcade, S., Paquette, J.L., Peucat, J.J., Pitra, P., 2013. Histoire géologique du Massif armoricain : actualité de la recherche *Bulletin de la Société Géologique et minéralogique de Bretagne* 10-11, 5-96.
- Ballouard, C., Poujol, M., Jolivet, M., Boulvais, P., Tartese, R., Dubois, C., Hallot, E., Dabard, M.P., Ruffet, G., 2015. Geochronological and Thermochronological Constraints on the Carboniferous Magmatism from the Armorican Massif: from the source to the exhumation. *Variscan 2015*, 9-11 June 2015, Rennes, France.
- Bambier, A., Bos, P., Chantraine, J., Chauris, L., Garreau, J., Guillet, Ph., Herrouin, Y., Hirbec, Y., Lulzac, Y., Mulo, B., 1984. Notice explicative de la feuille Belle-Isle-en-Terre à 1/50 000. *Carte géologique de la France*, n° 241, BRGM, Orléans, 64 p.
- Barrière, M., 1976. Architecture et dynamisme du complexe éruptif centré de Ploumanac’h (Bretagne). *Bulletin du BRGM* 1976 (1), 247-295.
- Barrière, M., 1977a. Le complexe de Ploumanac'h (Massif Armoricain) Essai sur la mise en place et l'évolution pétrologique d'une association plutonique subalcaline tardi-orogénique. *Thèse Université de Brest*, 291 p.
- Barrière, M., 1977b. Deformation associated with the Ploumanac’h intrusive complex, Brittany. *Journal of the Geological Society of London*, 134, 3, 311-324.
- Barrois, C., 1909. Geological map of France, 1/80 000, Lannion sheet.
- Bonjour, J.L., Peucat, J.J., Chauvel, J.J., Paris, F., Cornichet, J., 1988. U-Pb zircon dating of the Early Paleozoic (Arenigian) transgression in western Brittany (France): A new constraint for the Lower Paleozoic time-scale. *Chemical Geology* 72, 329-336.
- Cabanis, B., Peucat, J.J., Michot, J., Deutsch, S., 1979. Remise en cause de l’existence d’un socle orthogneissique antécambrien dans le pays de Léon (domaine nord-armoricain) ; étude géochronologique par les méthodes Rb/Sr et U/Pb des orthogneiss de Tréglonou et de Plounévez-Lochrist. *Bulletin du BRGM* I-4, 357-364.
- Capdevila, R., 2010. Les granites vraisques du Massif Armoricain. *Bulletin de la société géologique et minéralogique de Bretagne*, 7, 1-52.

- Chantraine, J., Chauris, L., Cabanis, B., Chauris, M.M., Larsonneur, C., Herrouin, Y., Rabu, D., Luzac, Y., Bos, P., 1986. Notice explicative de la feuille Plestin-les Grèves à 1/50 000. BRGM eds, Orléans, 1986, 84p.
- Chauris, L., Hallegouet, B., Riva, N., 1989. Données préliminaires sur un faciès orbiculaire dans le granite rouge de Ploumanac'h (Massif Armoricaïn). *Compte Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* 309, II, 59-62.
- Cogné, J., 1974. Le massif Armoricaïn. In: « Géologie de la France », Debelmas edition, Doin, Paris 1, 105-161.
- Decitre, S., Gasquet, D., Marignac, C., 2002. Genesis of orbicular granitic rocks from the Ploumanac'h Plutonic Complex (Brittany, France): petrographical, mineralogical and geochemical constraints. *European Journal of Mineralogy* 14, 715-731.
- Doe, B.R., Zartman, R.E., 1979. Plumbotectonics, the phanerozoic. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 22-70.
- Dupuis, C. 1975. Relation entre les faciès d'un massif granitique à structure concentrique. Géologie et thermoluminescence. Thèse Université de Lille, 224 p.
- Dupuis, C., 1976. Le massif granitique de Ploumanac'h : association du diapirisme et de la subsidence souterraine à l'intersection des grandes failles du Trégor (Côtes du Nord). *Compte Rendus des Séances de l'Académie des Sciences de Paris* 283, 311-4.
- Faure, M., Sommers, C., Melleton, J., Cocherie, A., Rossi, P., Lautout, O., 2010. The Léon Domain : a westward extension of the Mid-German Crystalline Rise ? Structural and geochronological insights. *International Journal of Earth Sciences* 99, 65-81.
- Graviou, P., Peucat, J.J., Auvray, B., Vidal, P., 1988. The Cado- mian orogeny in the northern Armorican Massif. Petrological and geochronological constraints on a geodynamic model. *Hercynica* IV, 1-13.
- Greber, N.D., Hofmann, B.A., Voegelin, A.R., Villa, I.M., Nägler, T.F., 2011. Mo isotope composition in Mo-rich high- and low-T hydrothermal systems from the Swiss Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 6600-6609, DOI: 10.1016/j.gca.2011.08.034.
- Guerrot, C., Calvez, J.Y., Bonjour, J.L., Chantraine, J., Chauvel, J.J., Dupret, L., Rabu, D., 1992. Le Briovérien de Bretagne centrale et occidentale : nouvelles données radiométriques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* II-315, 1741-1746.
- Hannah, J.L., Stein, H.J., Wieser, M.E., de Laeter, J.R., Varner, M.D., 2007. Molybdenum isotope variations in molybdenite: Vapor transport and Rayleigh fractionation of Mo. *Geology* 35, 703-706, DOI: 10.1130/G23538A.1.
- Loy, W., 1965. De ring pluton van Tregastel. Thèse Université de Louvain.
- Malfilatre, C., 2012. Mise au point d'une méthodologie analytique d'identification des pierres naturelles de construction. Thèse Université de Rennes, 466p.
- Malinovsky, D., Hammarlund, D., Ilyashuk, B., Martinsson, O., Gelting, J., 2007. Variations in the isotopic composition of molybdenum in freshwater lake systems. *Chemical Geology* 236, 181-198, DOI: 10.1016/j.chemgeo.2006.09.006.
- Marcoux, E., 1987. Isotopes du plomb et paragenèses métalliques, traceurs de l'histoire des gîtes min'éraux : illustration des concepts de source, d'héritage et de régionalisme dans les gîtes français applications en recherche minière. Thèse Orléans : Editions du Bureau de Recherches Géologiques et Minières.
- Marcoux, E., Cocherie, A., Ruffet, G., Darboux, J.-R., Guerrot, C., 2009. Géochronologie revisitée du dôme du Léon (Massif armoricaïn, France). *Géologie de la France* 1, 17-37.
- Matte, P., 1986. Tectonics and plate tectonics model for the Variscan belt of Europe. *Tectonophysics* 126, 329-374.

- Matte, P., 1991. Accretionary history and crustal evolution of the Variscan belt in Western Europe. *Tectonophysics* 196, 309-337.
- Matte, P., 2001. The Variscan collage and orogeny (480-290 Ma) and the tectonic definition of the Armorica microplate : a review. *Terra Nova* 13, 117-121.
- Michard-Vitrac, A., Albarède, F., Allegre, C.J., 1981. Lead isotopic composition of Hercynian granitic K-feldspars constrains continental genesis. *Nature* 291, 460-464.
- Ohmoto, H., 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Economic Geology* 67, 551–578.
- Paquette, J.-L., Balé, P., Ballèvre, M., Georget, Y., 1987. Géochronologie et géochimie des éclogites du Léon : nouvelles contraintes sur l'évolution géodynamique du Nord-Ouest du Massif Armoricain. *Bulletin de Minéralogie* 110, 683-696.
- Paris, F., Robardet, M., 1994. Paleogeographic synthesis, in : Keppie, J.D., ed., *Pre-Mesozoic geology in France and related areas*. Berlin. Springer-Verlag, 172-176.
- Perroud, H., 1985. Synthèse des résultats paléomagnétiques sur le Massif Armoricain. *Hercynica* 1(1), 65-71.
- Sandrea, A., 1958. Contributions à la lithologie de la côte Nord de la Bretagne, de l'île de Siek à la baie de Perros. *Bulletin du Service de la Carte géologique* 258, 505-618.
- Schulz B., Krenn E., Finger F., Brätz H., Klemd R., 2007. Cadomian and Variscan metamorphic events in the Léon domain (Armorican Massif, France): P-T data and EMP monazite dating. In "The evolution of the Rheic Ocean: from Avalonian-Cadomian active margin to Alleghenian-Variscan collision" (U. Linneman, R.D. Nance, P. Kraft, G. Zulauf eds), *Geological Society of America Special Paper* 423, 267- 285.
- Shail, R.K., Leveridge, B.E., 2009. The Rhenohercynian passive margin of SW England: Development, inversion and extensional reactivation. *Comptes Rendus Geoscience* 341, 140-155.
- Stacey, J.S., Kramers, J.D., 1975. Approximation of Terrestrial Lead Isotope Evolution by a 2-Stage Model. *Earth and Planetary Science Letters* 26, 207-221.
- Taylor, H.P.Jr, 1978. Oxygen and hydrogen isotope studies of plutonic granitic rocks. *Earth Planetary Science Letters* 38, 177-210.
- Vidal, P., 1976. L'évolution polyorogénique du Massif Armoricain. Apport de la géochronologie et de la géochimie isotopique du strontium. Thèse Université de Rennes.
- Wazalwar, M.V., 1934. The Tregastel-Ploumanac’h complex: apetrological and geochemical study. Thèse Université de Londres.

Conclusion générale

L'essor des MC-ICP-MS a permis le développement d'analyses isotopiques d'éléments jusqu'à lors peu étudiés. C'est le cas des analyses isotopiques du Mo dont les premières analyses datent de 1962. Ce n'est qu'au cours des vingt dernières années, que l'isotopie du Mo s'est vraiment développée et a été utilisée comme outils dans les géosciences. Très utilisée dans les études paléo-environnementales, l'isotopie du molybdène en contexte métallogénique reste très peu étudiée. Pour mieux contraindre les études paléo-environnementales, il est nécessaire de connaître la composition isotopique moyenne de la croûte continentale qui est la source majoritaire du Mo océanique. Le Mo étant principalement concentré dans les molybdénites il est donc important de bien comprendre et connaître les variations isotopiques du Mo des MoS₂. De plus, l'étude des variations isotopiques du Mo, en contexte métallogénique, peut s'avérer être un outil important dans la compréhension des processus de concentration des métaux, de par l'identification de la source à la mobilité des métaux.

Dans cette étude, nous avons donc choisi de construire une base de données du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ afin de tester les liens entre les variations isotopiques du Mo des MoS₂ et le type d'occurrence, la température de cristallisation ou encore avec l'âge des minéralisations. Cette base de données comprend 198 données issues d'échantillons analysés au BRGM, selon la méthodologie mise au point dans un premier temps, et 193 données issues de la littérature et comparées à nos données par intercalibration des standards. Cette base de données, la plus importante jamais constituée pour étudier les variations isotopiques du Mo en contexte métallogénique, permet de réaliser des tests statistiques solides. Les valeurs ainsi obtenues varient de -1,62‰ à 2,27‰. La moyenne du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ est de $0,04 \pm 1,04\text{‰}$ (2σ). La distribution des données s'approche d'une distribution normale. Si les moyennes de $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ des MoS₂ diffèrent selon les types d'occurrence, les écarts-types affectés à ces valeurs ne permettent pas de différencier les types d'occurrence. La température semble néanmoins influencer sur les $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ puisque les occurrences présentant les plus fortes températures (porphyres, skarns, pegmatites et granites), ont des $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ inférieurs à celles cristallisant à de plus faibles températures (filons périgranitiques, fentes-alpines). Cette observation est aussi possible sur les occurrences liées aux granites (granites, pegmatites, filons périgranitiques), qui montrent une tendance à l'augmentation du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ des granites aux filons périgranitiques en passant par les pegmatites. Des variations intra-occurrence ont aussi pu être observées sur plusieurs occurrences. Cette variabilité intra-occurrence pouvant aller jusqu'à 1,94‰ (porphyre de Kerman), est présente

dans tous les types d'occurrences. Plusieurs processus peuvent l'expliquer : le fractionnement de Rayleigh dans le fluide hydrothermal à partir duquel la MoS₂ cristallise, les différents polytypes de MoS₂ ou encore différentes phases de cristallisation.

Dans le premier cas d'étude, le skarn d'Azegour au Maroc, les datations Re-Os effectuées sur les molybdénites du skarn nous permettent de dater avec précision les deux phases successives de minéralisation : $267,79 \pm 1,45$ Ma et $276,70 \pm 0,40$ Ma et donc d'identifier une intrusion granitique multi-phasée. Une variabilité importante du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ de 1,02‰ est observée. Aucune différence n'est identifiable entre les deux sites de prélèvements. Le fractionnement de Rayleigh et les différentes phases de minéralisation identifiées par les datations Re-Os sont proposés pour expliquer la variabilité observée. Les analyses isotopiques du soufre et du plomb montrent quand à elles une forte contribution des roches volcano-sédimentaires encaissantes.

La deuxième étude de cas, le granite de Ploumanac'h, présente une variabilité intra-occurrence très faible de 0,22‰. Cette faible variabilité et l'absence de multi-modalité dans la répartition des échantillons est cohérente avec un processus de fractionnement de Rayleigh. L'approche multi-isotopique menée sur cette occurrence permet de tracer l'origine magmatique du soufre des molybdénites. Les données isotopiques du plomb confirment les données isotopiques du Sr, Nd et O acquises dans des études précédentes montrant la contribution crustale dans la genèse des magmas de ce complexe granitique.

D'autres investigations pourraient être menées pour mieux comprendre le fractionnement isotopique du molybdène en contexte métallogénique. Notre base de données n'inclut pas de comparaison en fonction du polytype des molybdénites. Compléter ainsi la base de données permettrait de vérifier les hypothèses récentes selon lesquelles la signature isotopique du Mo diffère en fonction du polytype. Des données sur roches totales sont disponibles mais peu nombreuses. Peu d'études s'intéressent à l'isotopie du Mo des MoS₂, à l'échelle d'une occurrence. Avec ce travail nous apportons deux cas d'étude supplémentaires. La multiplication de ce genre d'étude, sur différents types d'occurrence, permettrait d'identifier et de comprendre les différents processus de fractionnement.

Noémie BREILLAT

Traçage des minéralisations à molybdène à l'échelle mondiale : variation du $\delta^{98}\text{Mo}$ en complément des outils isotopiques Pb, S, Re-Os.

Cette étude s'intéresse aux variations de la composition isotopique du Mo des molybdénites (MoS_2) afin de déterminer si un lien existe entre le type d'occurrence, les processus minéralisateurs, l'âge des occurrences et les variations observées pour le δMo . Une base de données ($n=391$) construite à partir d'analyses effectuées au cours de cette étude ($n=198$) et de donnée issue de la littérature ($n=193$) permet l'obtention de statistiques robustes sur la composition isotopique du Mo des MoS_2 . Différents types d'occurrences ont été étudiés (granites, pegmatites, greisens, filons périgranitiques, porphyres, skarns, IOGC, veines polymétalliques et fentes alpines). Tous les $\delta^{98}\text{Mo}$ ont été normalisés au NIST3134 ($\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}(\text{NIST}) = 0\text{‰}$). La répartition du $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ des MoS_2 tend à suivre une loi normale avec une moyenne de $0,04 \pm 1,04\text{‰}$ (2σ). Les moyennes des $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ sont plus élevées pour les fentes alpines, les greisens et les veines périgranitiques que pour les skarns, granites et porphyres. Ces derniers types d'occurrences cristallisent à plus haute température que les précédents. Dans le cas des occurrences liées aux granites, le $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ des granites est plus faible que celui des pegmatites et que celui des veines périgranitiques. Ceci pourrait montrer une influence de la température sur le fractionnement isotopique du Mo. Des variations intra-occurrence ont aussi été mises en évidence. L'amplitude de ces variations ne dépend pas du type d'occurrence. Les $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ du skarn d'Azegour varient de $1,02\text{‰}$. Le processus de fractionnement proposé est le fractionnement de Rayleigh lors de la cristallisation fractionnée. Des analyses isotopiques du Pb et du S montrent une forte contribution de la série volcano-sédimentaire encaissante. Les $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ de la pegmatite de Ploumanac'h varient très peu : $0,22\text{‰}$. Les analyses isotopiques du S et du Pb montrent une forte contribution crustale dans la formation des magmas.

Study of molybdenum mineralisation on a worldwide scale : $\delta^{98}\text{Mo}$ variation and isotopic tools Pb, S, Re-Os

This study focuses on isotopic composition of molybdenite (MoS_2) in order to decipher possible links between occurrence type, mineralizing processes, ages and observed δMo variations. A data base ($n=391$) have been built thanks to data from this study and data from literature allowing to run solid statistics on Mo isotopic composition of MoS_2 . Different occurrence types have been investigated (granite, pegmatite, greisens, perigranitic vein, porphyry deposit, skarn, IOCG, polymetallic epithermal vein and alpine-type fissure vein). All $\delta^{98}\text{Mo}$ have been normalized to NIST3134 ($\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}(\text{NIST}) = 0\text{‰}$). The distribution of all data is Gaussian with a mean value of $0.04 \pm 1.04\text{‰}$ (2σ). $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ mean values are higher for alpine-type fissure vein, greisens and perigranitic vein than for skarn, granite and porphyry deposit. These last occurrence types crystallize at higher temperature. For granite-related occurrences, $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ of granite is lower than $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ of pegmatite and perigranitic vein. This suggests an influence of temperature on Mo isotopic fractionation. Intra-occurrence variations have been evidenced. The intra-occurrence variations are not depending of the occurrence type. $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ of the Azegour skarn vary on large range of 1.02‰ . Rayleigh fractionation is proposed as principal fractionation process. S and Pb isotopic analyses suggest a contribution of hosting volcano-sedimentary series. $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{NIST}}$ of Ploumanac'h pegmatite vary on a narrow range of 0.22‰ . S and Pb isotopic analyses suggest a strong crustal contribution in magmas genesis.

**BRGM, 3 avenue Claude Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 2
ISTO, 1A Rue de la Ferollerie, 45100 Orléans**

