



**HAL**  
open science

# Partage des métaux entre liquide sulfuré et liquide silicaté : Expérimentation, modélisation et applications aux gisements de sulfures magmatiques

Clément Ferraina

## ► To cite this version:

Clément Ferraina. Partage des métaux entre liquide sulfuré et liquide silicaté : Expérimentation, modélisation et applications aux gisements de sulfures magmatiques. Sciences de la Terre. Université d'Orléans, 2018. Français. NNT : 2018ORLE2004 . tel-01887161

**HAL Id: tel-01887161**

**<https://theses.hal.science/tel-01887161v1>**

Submitted on 3 Oct 2018

**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

**THÈSE** présentée par :  
**Clément FERRAINA**

soutenue le : **17 Avril 2018**

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

Discipline/ Spécialité : Sciences de la Terre

**Partage des métaux**  
**entre liquide sulfuré et liquide silicaté :**  
Expérimentation, modélisation et applications  
aux gisements de sulfures magmatiques

**THÈSE dirigée par :**

**Stanislas SIZARET**

Professeur, ISTO, Orléans

**THÈSE co-encadrée par :**

**Giada IACONO-MARZIANO**

CR, ISTO, Orléans

**RAPPORTEURS :**

**Guy LIBOUREL**

Professeur, OCA, Nice

**Jean-Pierre LORAND**

DR, LPG, Nantes (*Président du jury*)

---

**JURY :**

**Nicholas ARNDT**

Professeur, ISTerre, Grenoble

**Isabelle DUHAMEL-ACHIN**

Chercheur-Ingénieur, BRGM, Orléans



## Remerciements

Voilà, c'est fait ! Cette thèse tant attendue est désormais terminée, ce fut une incroyable aventure, une quête magistrale, qui n'aurait pu être effectuée seul, et qui nécessita l'aide et le soutien de nombreuses personnes, que ce soit d'un point de vue professionnel ou personnel. Tout ce travail n'aurait pu être abouti sans la présence et la contribution de nombreuses personnes, citées dans ces quelques pages (sans oublier, je l'espère).

En premier lieu, je tiens à remercier mes directeurs et co-encadrants, Stanislas Sizaret et Giada Iacono-Marziano pour la confiance que vous m'avez accordé en me choisissant comme candidat pour mener à bien ces recherches. Plus particulièrement, *grazie a te*, Giada, beaucoup plus qu'une simple co-encadrante, tu as été le pilier autour duquel tout s'est construit, je te remercie de m'avoir formé aux joies de la science expérimentale, et merci pour ton éternel soutien, ton accompagnement (jusqu'au bout du monde !) et ton amitié tout au long de ces 3 ans et demi.

Je tiens également à remercier les différents membres du jury qui ont accepté d'examiner ce travail : Guy Libourel, Jean-Pierre Lorand, Nick Arndt et Isabelle Duhamel-Achin. Merci également pour vos commentaires et remarques constructifs dans les rapports et lors de la soutenance finale.

Ce travail n'aurait pas non plus existé sans l'aide financière de la région Centre-Val de Loire (bourse de thèse), du projet ANR JCJC InterVol (porté par Giada Iacono-Marziano, pour la majorité des dépenses), du LabeX VOLTAIRE (pour les quelques mois supplémentaires), et de l'EquipeX PLANEX (permettant l'accès au parc expérimental et analytique de l'ISTO).

Merci à tous les collègues de l'ISTO et d'ailleurs pour leurs formations, connaissances et aides apportées avec les différentes techniques analytiques et expérimentales utilisées dans cette thèse :

- Giada Iacono-Marziano, Rémi Champallier, Juan Andujar et Nicolas Di Mattia pour toute la préparation que demande une expérience en autoclaves à chauffage interne.
- Fred Savoie, Esteban Le Moing, Rémi Champallier, Rémy Planckaert et Didier Bellenoue pour leurs disponibilités à l'atelier mécanique.
- Ida Di Carlo pour les analyses en microsonde électronique.
- Ida Di Carlo, Patricia Juillot-Benoist et Sylvain Janiec pour la microscopie électronique à balayage.
- Henrique Da Mota\*, Bernard Gratuze\*, Fai Tcha\*, Julien Flament\*, Giada Iacono-Marziano, Sébastien Jégo, Gaëlle Prouteau et Saskia Erdmann pour les analyses laser (\*IRAMAT).
- Giada Iacono-Marziano, Emanuela Gennaro et Nolwenn Le Gall pour les analyses en infrarouge.
- Laurent Arbaret et Margaux Le Vaillant (CSIRO) pour les analyses en microtomographie X.
- Zineb Nabyl pour son aide dans l'expérience en piston cylindre inattendue entre le dépôt du manuscrit et la soutenance.
- Sylvain Janiec, Leïla Hashim, Juan Andujar, Cédric Demeurie (Géoressources Nancy) pour la fabrication de lames minces et le polissage des échantillons.
- Yohann Brossard, Tatianna Apaya-Gadabaya et Bastien Juranville pour leurs différents services informatiques.
- Emmanuel Le Trong et Fabrice Gaillard pour leurs aides dans les domaines de la programmation, des statistiques, et de la thermodynamique.
- Marie-Noëlle Pailhès, Olivier Gaudefroy, Virginie Lancelot, et Marlène Lallemand pour toutes les formalités et questions administratives, et Nathalie Pothier pour son aide bibliographique.
- Alexandre Tarantola et Aurélien Églinger, mes encadrants durant mon cursus universitaire à Nancy (Géoressources), qui m'ont préparé de la Licence au Master et donné envie de poursuivre en thèse.



Je tiens ensuite à remercier les collègues de l'ISTO, côtoyés au quotidien durant cette thèse, en commençant par les personnes ayant successivement partagé ma compagnie dans ce grand bureau 212 : Giulia, Karine et Nicolas. Merci à tous les membres du laboratoire (une énumération serait trop longue, et j'aurais peur d'oublier beaucoup de monde, vous vous y reconnaitrez), pour votre bonne humeur au quotidien, pendant les repas de midi animés, les pauses thé/café improvisées, ou les soirées ambiancées. Mention spéciale à ceux qui ont accepté mes caprices et m'ont suivi dans les innombrables sorties à la bonne pioche, et à Disneyland ! Merci à vous tous !

J'aimerais aussi remercier les amis rencontrés durant ces années, pour la plupart doctorants d'autres laboratoires du campus d'Orléans, avec qui nous avons pu redonner vie un tant soit peu à l'ADSO (Association des Doctorants Scientifiques Orléanais) qui nous a permis de se soutenir mutuellement dans les difficultés rencontrées malgré des sujets radicalement différents, et bien évidemment partager des moments de pur divertissement, bien loin du sérieux de la recherche. Merci à vous tous, dans un ordre totalement aléatoire : Franck, Maxime, Francesco, Martin, Chloé, Hélène, Marina, Kelly, Wilfried, Audrey, Annaëlle, Emanuela, Anna, Guillaume, Alba, Dounia, Charlotte, Alexey, Anastasia et tous ceux que j'oublie !

Je n'oublie pas non plus les amis de longue date, rencontrés à l'université pour la plupart : Tofff, Yohan, Luc, Aurélie, Fanny, Maeva, Romain, Raphael, Aurélie, Babette, Cindy, Guillaume, et autres membres de la « communauté » nancéenne. Merci à vous pour tous ces week-ends entre amis qui permettent de déconnecter du travail, c'est toujours un plaisir de vous avoir.

Un énorme merci également à toute ma Famille (avec un très grand F), merci de m'avoir aidé et encouragé à continuer dans cette voie même si ce travail sur les « cailloux » était bien souvent un terme flou pour vous. Merci pour tous les moments passés ensemble qui sont toujours un réel plaisir, et merci d'être venu en force pour assister à la soutenance finale.

Et enfin, merci à toi Emanuela, d'avoir toujours été à mes côtés, et ce malgré la distance qui nous a bien souvent séparé, grâce à toi, mon monde a changé, je veux croire en nous. Ti amo.

## Table des matières

Remerciements .....	i
Table des matières .....	iii
I. Introduction.....	1
I.1. Gisements de Ni-Cu-PGE d'origine magmatique.....	1
I.1.1. La source mantellique .....	2
I.1.2. La saturation en sulfures .....	4
I.1.3. Le transport des gouttelettes de liquide sulfuré et le dépôt .....	6
I.2. Formation des gisements de sulfures magmatiques.....	7
I.3. Les coefficients de partage.....	11
I.4. Les gisements de la région de Noril'sk-Talnakh : cadre géologique.....	18
I.5. Problématique et moyens mis en œuvre .....	29
II. Matériels et Méthodes expérimentaux.....	31
II.1. Matériels de départ et préparation des verres de départ .....	31
II.2. Expériences en conditions magmatiques .....	39
II.2.1. Autoclave à chauffage interne .....	39
II.2.2. Préparation des capsules .....	40
II.2.3. Durée des expériences .....	41
II.2.4. Le contrôle et l'estimation des conditions oxydoréductrices .....	41
II.3. Préparation des échantillons.....	46
II.4. Méthodes analytiques .....	47
II.4.1. Microscope optique .....	47
II.4.2. Microscope électronique à balayage (MEB).....	47
II.4.3. Microsonde électronique (EMP) .....	48
II.4.4. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	52
II.4.5. LA-ICP-MS .....	55
II.4.6. Microtomographie aux rayons X .....	58
II.5. Modélisation thermodynamique .....	59
III. Résultats expérimentaux.....	61
III.1. Expériences effectuées.....	61
III.2. Détermination des conditions d'oxydoréduction .....	68
III.3. Caractérisation texturale des échantillons.....	70
III.4. Bordure de réaction échantillon - capsule, et perte en fer .....	73
III.5. Bilans de masse et proportions de phases .....	79
III.6. Composition du liquide sulfuré trempé .....	82

III.6.1. Homogénéité des gouttelettes de liquide sulfuré trempé.....	82
III.6.2. Éléments majeurs .....	85
III.6.3. Éléments traces .....	88
III.7. Composition du verre silicaté.....	93
III.7.1. Éléments majeurs .....	96
III.7.2. Teneur en eau.....	97
III.7.3. Teneur en soufre .....	98
III.7.4. Éléments traces .....	99
III.7.5. Nanoparticules de platine .....	105
III.8. Composition des olivines.....	108
III.9. Coefficients de partage liquide sulfuré - liquide silicaté .....	109
III.10. Échange et partage du nickel avec les olivines .....	113
III.10.1. Échange du nickel entre liquide sulfuré et olivine .....	113
III.10.2. Partage du nickel entre olivine et liquide silicaté .....	116
IV. Discussion des résultats expérimentaux et applications aux cas naturels .....	119
IV.1. Atteinte de l'équilibre .....	119
IV.2. Variations des coefficients de partage : effet des différents paramètres .....	122
IV.2.1. Concentration des métaux.....	122
IV.2.2. Conditions d'oxydoréduction .....	126
IV.3. Comparaison aux compositions naturelles .....	129
V. Modélisation thermodynamique .....	139
V.1. Construction des bases de données .....	139
V.2. La teneur en oxygène dans le liquide sulfuré .....	142
V.3. Le partage de Ni et Cu entre liquide sulfuré et liquide silicaté .....	151
V.3.1. Le partage du nickel .....	151
V.3.2. Le partage du cuivre.....	155
V.4. Résultats des modélisations.....	157
V.5. Le partage des éléments traces (Co, Pd, Ag, Pt, Au) .....	163
V.5.1. Le partage du cobalt.....	164
V.5.2. Le partage du palladium.....	165
V.5.3. Le partage de l'argent .....	167
V.5.4. Le partage du platine .....	169
V.5.5. Le partage de l'or .....	172
V.6. Comparaison avec les modèles précédents.....	175
V.7. Utilisations du modèle .....	179
V.7.1. Limitations des modèles .....	179

V.7.2. Résultats des modélisations.....	182
VI. Perspectives .....	189
VI.1. Rôle de la $fS_2$ .....	189
VI.2. Étude approfondie de la phase fluide .....	190
VI.3. Amélioration du modèle thermodynamique .....	191
VII. Conclusion .....	193
Références bibliographiques.....	195
Annexe I : Méthodes expérimentales .....	A-1
Fonctionnement des autoclaves à chauffage interne .....	A-1
Fabrication des Capsules .....	A-3
Métaux et tailles testés .....	A-3
Préparation des capsules .....	A-4
Réalisation des expériences .....	A-6
Fabrication des <i>sensors</i> , et des capsules <i>sensor</i> .....	A-7
Annexe II : Méthodes analytiques.....	A-8
Mesure de masse volumique pour la spectrométrie infrarouge (FTIR) .....	A-8
LA-ICP-MS .....	A-9
Méthode utilisée .....	A-9
Méthode de traitement des données : Choix du couple Standard Externe – Standard Interne.....	A-12
Tests sur la taille du faisceau et la fréquence d’analyse .....	A-14
Annexe III: Articles publiés .....	A-25
Iacono-Marziano et al., 2017 :.....	A-26
Morizet et al., 2017 : .....	A-27
Mao et al., 2017 :.....	A-28



## I. Introduction

Cette première partie sert d'introduction générale présentant les généralités sur les différents processus impliqués dans la formation des gisements de sulfures magmatiques, depuis la création d'un magma par fusion du manteau, jusqu'au dépôt des minéraux enrichis en éléments d'intérêt économique (I.1). Dans une seconde partie (I.2), une revue des gisements de sulfures magmatiques est présentée, décrivant les grandes différences entre plusieurs gisements, particulièrement vis-à-vis de leur contenu en métaux. Le partage des métaux entre liquide sulfuré et liquide silicaté est abordé dans une troisième partie (I.3), présentant les généralités du partage ainsi qu'une revue des différentes études expérimentales existantes pour la détermination des coefficients de partage. Enfin, le contexte géologique de la région de Noril'sk-Talnakh, porteuse d'un des plus importants gisements de sulfures magmatiques (Ni, Cu, Pd, Pt) est présenté (I.4), avant d'aborder les problématiques et originalités de cette étude (I.5).

### I.1. Gisements de Ni-Cu-PGE d'origine magmatique

Un gisement métallifère est une concentration économiquement rentable d'une ou plusieurs espèces métalliques (fer, nickel, cuivre, platine, or, etc.) produites grâce à différents processus géologiques, pouvant être d'ordre sédimentaire, hydrothermal, métamorphique ou magmatique (Misra, 2000; Robb, 2005; Jébrak and Marcoux, 2008; Cuney, 2016). Dans tous ces cas, la compréhension d'un gisement métallifère passe par la compréhension de trois grandes étapes : (i) déterminer la source des métaux, généralement présents en faible concentration dans un volume important, (ii) déterminer le mode de transport des métaux de la source au dépôt, et (iii) déterminer les mécanismes d'enrichissement et de concentration engendrant la formation d'un dépôt en un volume généralement restreint (Robb, 2005; Jébrak and Marcoux, 2008). Un gisement sera qualifié de gisement magmatique lorsque les différents processus à l'origine de sa formation sont d'ordre purement magmatique (fusion de roches, cristallisation de magma, immiscibilité de liquides, etc.). L'apport de l'expérimentation en conditions magmatiques aide à comprendre et quantifier les différents processus impliqués dans la formation de ces gisements.

Chaque substance minérale va préférentiellement être rencontrée au sein de certains types de magmas et donc de roches en fonction de leurs conditions d'équilibre, et de leurs affinités chimiques (Misra, 2000; Robb, 2005; Jébrak and Marcoux, 2008; Cuney, 2016). Les éléments sidérophiles et chalcophiles (éléments du groupe du platine (PGE), nickel, cuivre, chrome) sont essentiellement associés avec des roches magmatiques mafiques à ultramafiques tandis que les éléments lithophiles (lithium, terres rares (REE), uranium, tungstène) sont plutôt en association avec des roches felsiques ou alcalines (Robb, 2005; Jébrak and Marcoux, 2008; Naldrett, 2011; Cuney, 2016).

Dans ce travail de thèse, le cas des gisements de sulfures magmatiques enrichis en Ni-Cu-PGE et associés aux magmas mafiques et ultramafiques sera traité.

La formation de ces gisements dépend de plusieurs processus magmatiques (Figure I-1) : (i) la genèse d'un magma mafique ou ultramafique enrichi en métaux économiquement intéressants par fusion du manteau, (ii) le transport de ce magma dans la lithosphère, (iii) la saturation en sulfures, (iv) l'enrichissement de ces phases, et (v) la concentration dans un volume restreint (Barnes and Maier, 1999; Naldrett, 2004; Arndt et al., 2005; Robb, 2005; Jébrak and Marcoux, 2008; Naldrett, 2011; Mungall, 2014; Barnes et al., 2016; Le Vaillant et al., 2018).

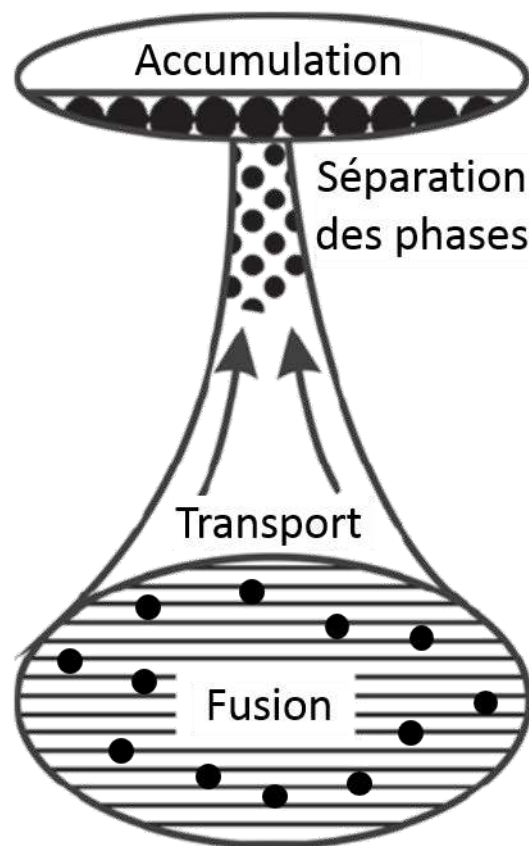


Figure I-1: Schéma simplifié du processus de formation d'un gisement de sulfures magmatiques, modifié d'après Mungall (2014).

### I.1.1. La source mantellique

Les gisements de sulfures magmatiques se forment généralement à partir des magmas mafiques à ultramafiques issus de la fusion du manteau supérieur (Misra, 2000; Barnes et al., 2016). Le taux de fusion du manteau va contrôler l'enrichissement du magma produit en métaux, et particulièrement en éléments du groupe du platine (PGE). Dans le manteau supérieur, ces éléments sont contenus au sein de sulfures ou d'alliages métalliques (Lorand, 1990; Barnes and Maier, 1999; Arndt et al., 2005; Mungall and Naldrett, 2008; Naldrett, 2011; Lorand and Luguet, 2016), un fort taux de fusion est

nécessaire pour fondre complètement ces phases et donc enrichir le magma en éléments sidérophiles et chalcophiles (Figure I-2).

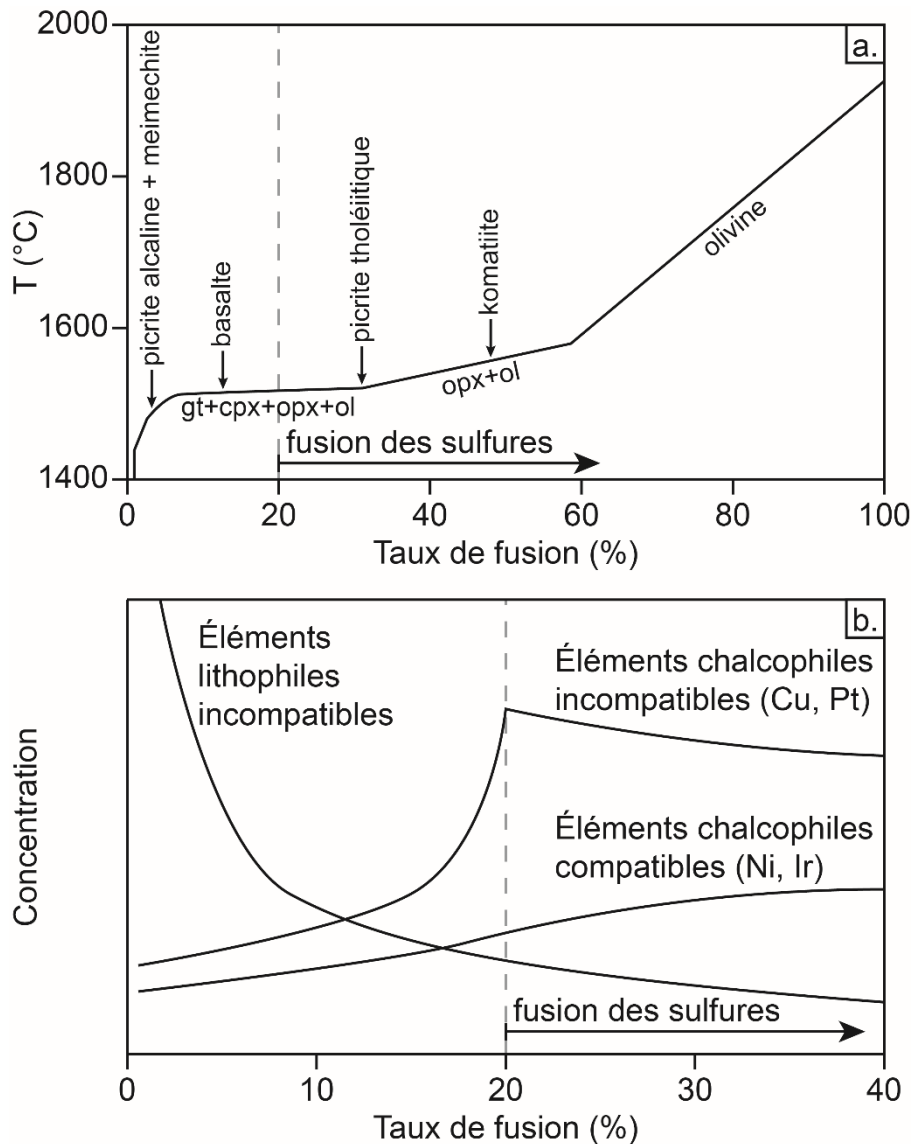


Figure I-2: a. Evolution de la composition du liquide produit en fonction du taux de fusion du manteau. cpx : clinopyroxène, gt: grenat, ol : olivine, opx : orthopyroxène. b. Evolution générale de la concentration des éléments en fonction du taux de fusion du manteau. La flèche « fusion des sulfures » indique la disparition totale de ceux-ci. Modifié d'après Arndt et al. (2005).

La Figure I-2 a. montre l'évolution de la composition du magma produit en fonction du taux de fusion partielle, ainsi que les minéraux silicatés qui fondent (Arndt et al., 2005; Mungall, 2014). La fusion totale des sulfures a lieu seulement à partir de 20 % de fusion partielle, limitant l'enrichissement maximal en éléments sidérophiles et chalcophiles aux magmas picritiques tholéitiques et komatiitiques. La Figure I-2 b. représente la concentration des éléments libérés dans le magma par rapport au taux de fusion. Les éléments lithophiles incompatibles (LILE, HFSE, LREE) vont être relâchés dans le magma dès les premiers pourcentages de fusion. Les éléments chalcophiles et sidérophiles (Ni,



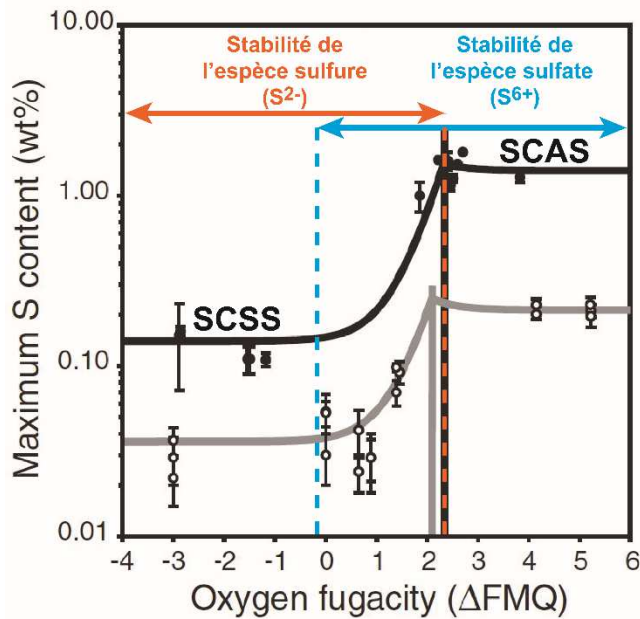
Cu, PGE), vont être enrichis graduellement dans le liquide pendant la fusion des minéraux porteurs de ces éléments (i.e. les sulfures et alliages), et brutalement lorsque la fusion de ces phases sera complète (taux de fusion > 20 %). Cet enrichissement rapide sera plus marqué pour les éléments chalcophiles et sidérophiles les plus incompatibles tels que le cuivre et le platine. Au contraire, les éléments chalcophiles et sidérophiles les plus compatibles, comme le nickel et l'iridium par exemple, ne seront pas totalement libérés dans le liquide silicaté, car encore présents dans l'olivine résiduelle (Figure I-2 b.).

La nécessité de fort taux de fusion partielle pour enrichir le magma en éléments chalcophiles et sidérophiles explique pourquoi les gisements de sulfures magmatiques sont essentiellement associés à des roches mafiques à ultramafiques, telles que les picrites et les komatiites (Figure I-2 a, Arndt et al., 2005; Mungall and Naldrett, 2008).

### I.1.2. La saturation en sulfures

Le magma ainsi produit va servir de moyen de transport pour les éléments métalliques, celui-ci va pouvoir remonter dans la croûte et s'accumuler, formant des chambres magmatiques, ou des réseaux de sills et de dykes (Barnes et al., 2016, et références internes). Les éléments métalliques sont généralement transportés dissous dans le liquide silicaté, tant que n'est pas atteinte la saturation en sulfures, c'est-à-dire l'apparition d'un liquide sulfuré immiscible (Mavrogenes and O'Neill, 1999; Robertson et al., 2015). En effet, un liquide silicaté peut contenir une quantité de soufre dissous limitée, qui, si elle est dépassée, va produire la formation de sulfures ou de sulfates (en fonction des conditions d'oxydoréduction). Cette quantité de soufre qui peut être dissoute dans le liquide silicaté à saturation en sulfures est appelée SCSS (« Sulfur Content at Sulfide Saturation »). La SCSS est dépendante de la composition du magma et des conditions d'oxydoréduction, autrement dit de la fugacité d'oxygène :  $fO_2$  (Jugo, 2009).

Pour une composition donnée (basaltique par exemple, courbe noire de la Figure I-3, Jugo, 2009) la quantité de soufre pouvant être dissous dans le liquide silicaté augmente avec la  $fO_2$ , c'est la zone de transition entre le soufre dissous sous forme  $S^{2-}$  (sulfure) et  $S^{6+}$  (sulfate). Dans cette zone, les deux espèces du soufre coexistent, le rapport  $S^{6+}/S^{2-}$  augmentant avec la  $fO_2$ . Pour pouvoir ségréger un liquide sulfuré, un magma doit donc contenir une quantité de S supérieur à la SCSS, et se trouver dans les conditions de stabilité de  $S^{2-}$  (< QFM+2, Figure I-3). En conditions plus oxydantes que QFM+2,  $S^{6+}$  devient l'espèce dominante dans le liquide silicaté, la quantité de soufre pouvant être dissous est maximale, et le liquide sulfuré n'est plus stable, l'anhydrite magmatique étant la phase en équilibre avec le liquide silicaté, on parle donc de SCAS (« Sulfur Content at Anhydrite Saturation »).



- Carroll and Rutherford, 1985, 1987  
trachyandésite hydratée  
1025 °C, 200 MPa
- Jugo et al. 2005  
liquide basaltique  
1300 °C, 1 GPa

Figure I-3: Solubilité du soufre dans le verre silicaté en fonction de la  $fO_2$ . SCSS : Concentration en soufre à saturation en sulfures. SCAS : Concentration en soufre à saturation en anhydrite. Les données de Carroll and Rutherford, (1985; 1987) sont pour des liquides trachyandésitiques hydratés à 1025 °C et 200 MPa, celles de Jugo et al. (2005) pour des liquides basaltiques anhydres à 1300 °C et 1 GPa. Modifié d'après Jugo (2009).

Les études expérimentales ont mis en évidence que la SCSS est dépendante de plusieurs paramètres, dont la pression qui possède un rôle majeur : une baisse de pression va entraîner une augmentation de la SCSS (Mavrogenes and O'Neill, 1999). La température possède un effet inverse sur la solubilité du soufre, qui est cependant, plus faible que celui de la pression (Mavrogenes and O'Neill, 1999; Arndt et al., 2005). Un magma saturé en sulfures qui remonte au sein de la croûte (baisse de pression et de température) aura donc tendance à dissoudre les sulfures qu'il contient, tandis qu'un magma sous-saturé en sulfures dans sa zone source sera de plus en plus sous-saturé en sulfures durant sa remontée dans la croûte (Arndt et al., 2005). Également, la cristallisation d'un liquide implique une baisse de la SCSS (O'Neill and Mavrogenes, 2002; Li and Ripley, 2005), ainsi un magma qui refroidit et cristallise sera plus favorable à la ségrégation de sulfures. Les processus qui peuvent amener le magma à atteindre la saturation en sulfures sont donc le refroidissement et la différenciation du magma, le mélange des magmas, l'assimilation de roches encaissantes riches en silice, ou l'assimilation de roches riches en soufre (Naldrett, 1999; Naldrett, 2004; Arndt et al., 2005; Ripley and Li, 2013). En particulier, l'apport de soufre externe est l'un des processus les plus souvent évoqués dans la littérature en métallogénie pour atteindre la saturation en sulfures dans les magmas en conditions crustales, car c'est le mécanisme le plus efficace pour atteindre d'importantes sursaturations en sulfures qui caractérisent la majorité des gisements de sulfures magmatiques (Naldrett, 2004).

En effet, durant la remontée et le stationnement dans la croûte, le magma peut interagir avec les différentes formations qu'il traverse, et ainsi s'enrichir en certains éléments et/ou modifier son état d'oxydation (Iacono-Marziano et al., 2017). Des magmas qui traversent des formations porteuses de soufre (niveaux sulfurés, évaporites), pourront alors s'enrichir en S et potentiellement créer un liquide sulfuré. Si le magma est assez chaud pour dissoudre une formation riche en sulfures, une augmentation de S dissous sous forme  $S^{2-}$  pourra se produire, la limite maximale de concentration en soufre à saturation en sulfures (SCSS) du liquide silicaté sera dépassée, ségrégeant alors du liquide sulfuré.

Dans le cas d'une assimilation de sulfates, le magma verra son contenu en soufre ( $S^{6+}$ ) augmenter. Dans ce cas de figure par contre, la fugacité d'oxygène du magma va également augmenter, et les sulfures pourraient ne plus être stables au profit des sulfates (Iacono-Marziano et al., 2017).

### 1.1.3. Le transport des gouttelettes de liquide sulfuré et le dépôt

L'exsolution (ou ségrégation) d'un liquide sulfuré se traduit par l'apparition de gouttelettes sulfurées au sein du liquide silicaté. La quantité et la taille de ces gouttelettes va varier avec la concentration en soufre du magma au moment de l'exsolution, une forte teneur en soufre, largement supérieure à la SCSS, va produire une plus grande quantité de liquide sulfuré (Robertson et al., 2015). Ces gouttelettes de liquide sulfuré peuvent se déplacer indépendamment ou non du liquide silicaté, et migrer à travers les minéraux silicatés du magma ou des roches encaissantes (Chung and Mungall, 2009; Robertson et al., 2015; Barnes et al., 2017b).

Plusieurs paramètres inhérents au liquide silicaté peuvent influencer sur la bonne qualité du transport, la préservation, le regroupement ou l'éclatement des gouttelettes de liquide sulfuré (Robertson et al., 2015; Barnes et al., 2016), impactant directement la qualité du gisement de sulfures. Comme déjà mentionné, les variations de paramètres physicochimiques engendrant une augmentation de la solubilité du soufre dans le magma (baisse de la pression, appauvrissement en silice), provoquera la dissolution progressive des gouttelettes sulfurées (Mavrogenes and O'Neill, 1999; Arndt et al., 2005). D'autres paramètres, purement mécaniques, peuvent également affecter le transport et la taille des gouttelettes tels que la viscosité du magma et la turbulence de l'écoulement qui peuvent désintégrer la structure des gouttelettes (Robertson et al., 2015). Ceci provoque une diminution de la taille de celles-ci ainsi qu'un éparpillement dans le liquide silicaté.

Néanmoins, les gouttelettes de liquide sulfuré possèdent une densité plus importante que celle du liquide silicaté, impliquant qu'elles auront généralement tendance à se concentrer et s'accumuler en base des chambres ou des conduits magmatiques (Barnes and Maier, 1999; Naldrett, 2004; Naldrett, 2011; Mungall, 2014). Cette accumulation de liquide sulfuré peut être retrouvée à la base de l'intrusion magmatique, ou bien migrer isolément dans les roches encaissantes sous-jacentes (Barnes et al., 2016;

Barnes et al., 2017a). Si le liquide sulfuré est piégé, généralement par un piège structural, il peut refroidir et cristalliser d'une façon indépendante du magma et former des sulfures massifs (Barnes and Maier, 1999; Naldrett, 2004; Naldrett, 2011; Mungall, 2014). Plus l'accumulation sera importante et localisée, plus le gisement aura un potentiel économique important (Naldrett, 2004; Naldrett, 2011; Barnes et al., 2016).

Deux facteurs liés sont donc très importants dans la formation d'un gisement de sulfures magmatiques, (1) le timing de la saturation en sulfures dans le magma (et le cas échéant de l'apport en soufre externe), et (2) le partage des éléments économiquement intéressants dans le liquide sulfuré.

(1) Un magma qui sera saturé en sulfure tôt durant son transport dans la croûte ne pourra pas donner de gisement exploitable (Arndt et al., 2005) : les sulfures pourraient s'accumuler à des profondeurs inaccessibles pour l'exploitation minière, ou, se déstabiliser ultérieurement sous l'effet d'un changement des conditions du milieu.

(2) Les différents métaux économiquement intéressants possèdent soit un comportement chalcophile (affinité avec le S) ou sidérophile (affinité avec le Fe). Ainsi, lors de la formation d'un liquide sulfuré, ces métaux vont préférer s'associer au liquide sulfuré plutôt que de rester dissous dans le liquide silicaté (Kiseeva et al., 2017). On parle alors de partage des métaux entre les liquides sulfuré et silicaté (noté  $D_M^{sul/sil}$ ). Ce partage va être dépendant des paramètres physicochimiques du magma (température, fugacité d'oxygène, fugacité de soufre, composition chimique de l'un et l'autre des liquides, etc.), et va conditionner l'enrichissement du liquide sulfuré en métaux d'intérêts, et donc de la qualité du gisement. Étudier ce partage, permettra donc de connaître dans quelles conditions le liquide sulfuré sera le plus enrichi en éléments métalliques.

## 1.2. Formation des gisements de sulfures magmatiques

Les gisements de sulfures magmatiques de Ni-Cu-PGE se forment donc par ségrégation et concentration d'un liquide sulfuré à partir d'un magma mafique à ultramafique (Naldrett, 2004; Arndt et al., 2005; Barnes et al., 2016). Lors de la ségrégation, les éléments économiquement intéressants (Ni, Cu, PGE, etc.) se partagent entre les liquides sulfuré et silicaté. Ces gisements sont peu nombreux (entre 30 et 40 localités, Naldrett, 2011), répartis inégalement sur la surface du globe, mais existent sur tous les continents (Canada, Afrique du Sud, Sibérie, Australie, Chine, Figure I-4).

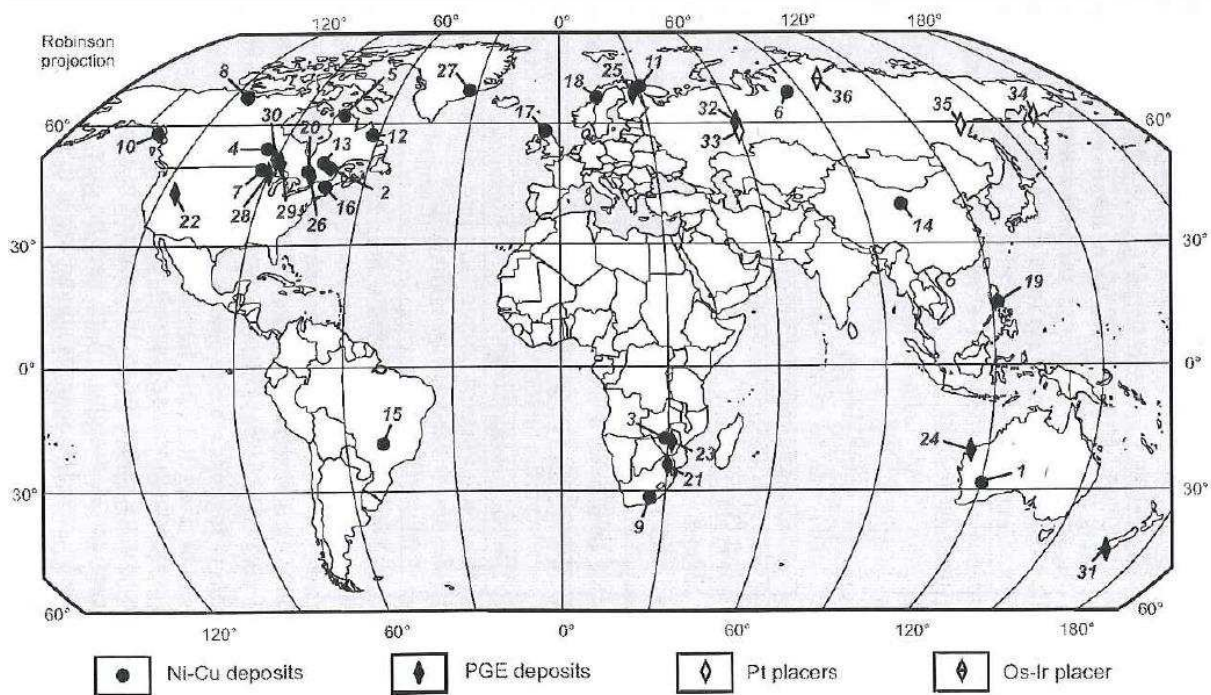


Figure I-4: Distribution mondiale des plus importants gisements de sulfures magmatiques. Les noms de chaque gisement correspondant aux numéros sont explicités dans le Tableau I-1. D'après Naldrett (2004).

Ils sont classés en deux ensembles en fonction de leur teneur en métaux, le premier groupe correspondant aux gisements riches en métaux de base (Ni et Cu, Tableau I-1, Figure I-5), et le second aux gisements enrichis en métaux précieux (PGE, Tableau I-1, Figure I-5). Naldrett (2004) classe les différents gisements en fonction de leur caractéristiques pétrotectoniques (Tableau I-1). L'association de ces gisements avec des environnements de rifting continental ou intra-cratonique et avec des magmas komatiitiques à tholéiitiques suggère qu'ils sont formés par des processus magmatiques simples (section I.1.1). Néanmoins, le faible nombre de gisements, leurs différentes conditions de mises en place, ainsi que les différences dans les minéralisations et dans les roches intrusives associées indiquent une complexité de processus conduisant à leur formation (Arndt et al., 2005; Jébrak and Marcoux, 2008; Arndt et al., 2010). En particulier, le débat est toujours ouvert quant à la capacité d'un magma d'origine mantellique de former un gisement de sulfures magmatiques, sans l'occurrence d'interactions avec les roches encaissantes lors de sa remontée (Arndt et al., 2005).

Tableau I-1: Classification pétrotectonique des gisements de sulfures magmatiques. \* Les numéros correspondent à la Figure I-4. D'après Naldrett (2004).

Type de gisement	Magmatisme lié	Province et Gisements*	Age	Contexte tectonique	
Ni-Cu	Komatiite	1 = Ceinture de roche verte de Wiluna-Norseman (a.Kambalda, b. Mt Keith, c. Perseverance, etc.)	Archéen	Ceintures de roches vertes (rift?)	
		2 = Abitibi	Archéen		
		3 = Zimbabwe	Archéen		
		4 = Thompson	Paléoprotérozoïque	Rifting de marge continentale	
		5 = Raglan	Paléoprotérozoïque		
	Trappe basaltique	6 = Noril'sk	Pharérozoïque	Rift (jonction triple)	
		7 = Duluth	Néoprotérozoïque		
		8 = Muskox	Néoprotérozoïque		
		9 = Insizwa	Pharérozoïque	Rifting de marge continentale	
		10 = Wrangelia	Pharérozoïque	Rifting d'arc insulaire	
		Ferropicrite	11 = Pechenga	Mésoprotérozoïque	Rifting de marge continentale
		Anorthosite-Granite-Troctolite	12 = Voisey's Bay	Néoprotérozoïque	Rift
	Picrite-Tholéiite	13 = Montcalm	Archéen	Ceintures de roches vertes (rift?)	
14 = Jinchuan		Mésoprotérozoïque	Rifting de marge continentale		
15 = Niquelandia		Mésoprotérozoïque	Rifting continental		
16 = Moxie		Pharérozoïque	Orogène (compressif)		
17 = Aberdeenshire Gabbros		Pharérozoïque			
18 = Rona		Pharérozoïque			
	19 = Acoje	Pharérozoïque	Ceinture d'ophiolite (océanique)		
	Magma formé par un impact météoritique	20 = Sudbury	Mésoprotérozoïque	Impact météoritique	
PGE	Magma type U, légère proportion de magma tholéiitique	21 = Bushveld (a. Merensky Reef, b. UG-2, c. Platereff)	Paléoprotérozoïque	Intra-cratonique	
		22 = Stillwater (J-M Reef)	Archéen	Non déterminé	
		23 = Great Dyke	Archéen	Rift intra-cratonique	
	Magma type U et tholéiitique	24 = Munni Munni	Archéen	Intra-cratonique ?	
		25 = Penikat, Protimo	Paléoprotérozoïque		
	Magma tholéiitique	26 = East Bull Lake, River Valley	Paléoprotérozoïque	Rifting de marge continentale	
		27 = Skaergaard (Platinova), Cap Edvard Holm	Pharérozoïque		
		28 = Sonju Lake	Néoprotérozoïque	Rift (jonction triple)	
		29 = Coldwell	Néoprotérozoïque		
		30 = Lac des Iles	Archéen	Non déterminé	
Magma mafique calc-alkalin	31 = Longwoods	Pharérozoïque	Orogène (arc insulaire)		
	32 = Volkovsky	Pharérozoïque			



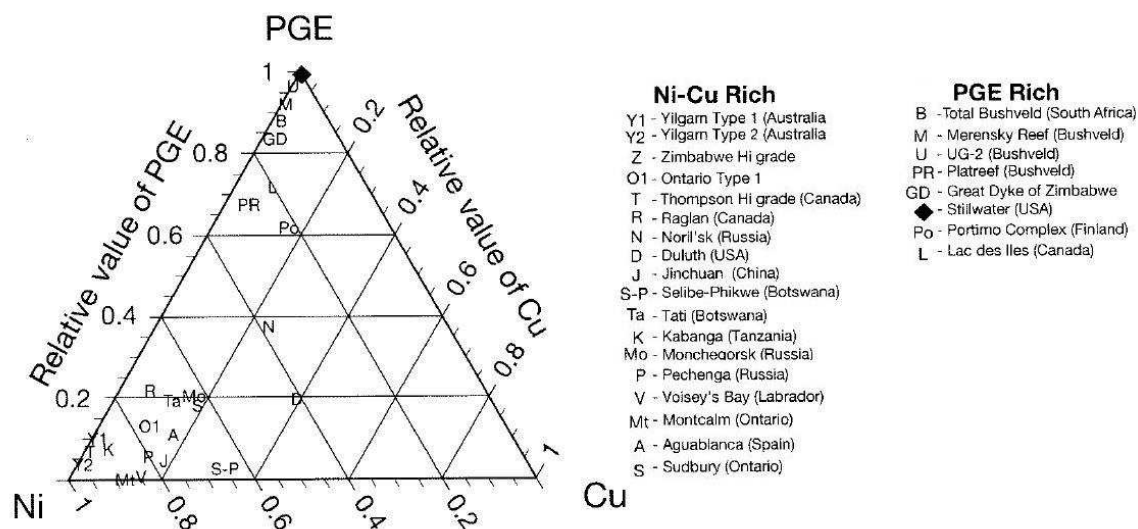


Figure I-5: Diagramme ternaire des gisements de sulfures magmatiques en fonction de leur concentration relative en Ni, Cu et PGE. D'après Naldrett, (2011).

Parmi ces gisements, les plus grosses réserves de nickel appartiennent aux gisements de Noril'sk et de Sudbury (Noril'sk : plus de 23 millions de tonnes de Ni ; Figure I-6 a.). Pour les ressources en PGE, le Bushveld est le plus gros producteur (plus de 65 000 tonnes, Figure I-6 b.). En ce qui concerne le gisement de Noril'sk, la teneur en PGE (plus de 12 000 tonnes) est remarquablement élevée, alors que ces métaux ne sont exploités qu'en sous-produits à partir des sulfures (Naldrett, 2004).

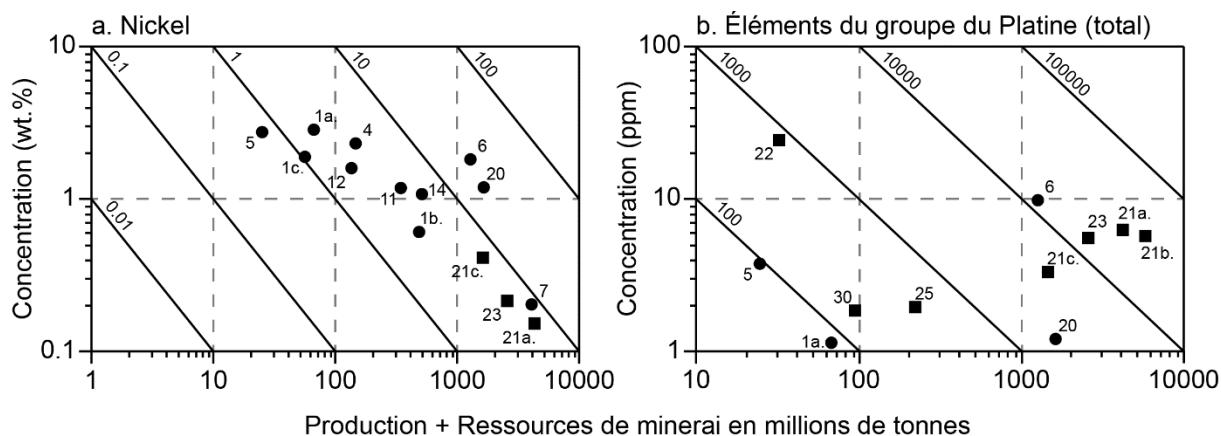


Figure I-6: Diagramme de concentration du nickel (a.) et des PGE, tous confondus (b.), en fonction de la production et des ressources des différents gisements du Tableau I-1. Les droites obliques et les valeurs représentent la quantité de Ni (en millions de tonnes) et de PGE (en tonnes) contenue dans le gisement (produit de la concentration et des ressources). D'après Naldrett (2004).

Le nickel et le cuivre sont des éléments chalcophiles, les éléments du groupe du platine sont considérés comme éléments sidérophiles, et possèdent tous une affinité avec la phase sulfurée en comparaison avec la phase silicatée. Cependant les éléments sidérophiles semblent être plus compatibles avec le liquide sulfuré que les éléments chalcophiles. Cette compatibilité s'exprime par le biais du coefficient

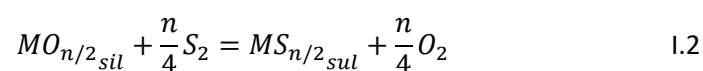
de partage (section suivante I.3), plus ce dernier est élevé, plus l'élément aura tendance à se concentrer dans la phase sulfurée (Lorand and Luguët, 2016; Kiseeva et al., 2017). Ainsi, dans les premiers stades de création d'un liquide sulfuré, les éléments plus compatibles (généralement les platinoïdes) vont immédiatement enrichir le liquide sulfuré, et, au fur à mesure que la quantité de liquide sulfuré augmente, voir leur concentration « diminuer » par dilution (Mungall and Naldrett, 2008). Au contraire, les éléments moins compatibles (Ni et Cu, par exemple) vont enrichir le liquide sulfuré plus lentement. De ce fait, les plus gros volumes de liquides sulfurés doivent être plus riches en Ni et Cu (cas de Sudbury), alors que les plus petits volumes doivent être plus riches en platinoïdes (cas du Bushveld). Le gisement de Noril'sk est singulier, car enrichi à la fois en métaux de base et en métaux nobles (Figure I-5, Figure I-6).

### I.3. Les coefficients de partage

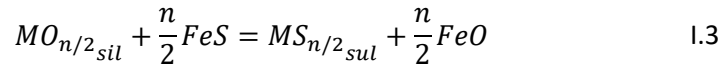
Le partage des métaux entre liquide sulfuré et liquide silicaté est exprimé par le biais d'un coefficient de partage de Nernst ( $D_M^{sul/sil}$ ), défini par le rapport de concentration massique du métal d'intérêt entre les deux phases considérées (équation I.1).

$$D_M^{sul/sil} = \frac{C_M^{sul}}{C_M^{sil}} \quad I.1$$

Avec  $C_M^{sul}$  la concentration massique (en wt.%) du métal  $M$  dans le liquide sulfuré et  $C_M^{sil}$  la concentration massique dans le liquide silicaté. Ces coefficients de partage sont généralement liés à une réaction d'échange du métal entre le liquide sulfuré et le liquide silicaté (équations I.2 et I.3), en faisant intervenir des espèces chimiques métal-oxygène dans le liquide silicaté ( $MO_{n/2_{sil}}$ ) et métal-sulfure dans le liquide sulfuré ( $MS_{n/2_{sul}}$ ), liées préférentiellement par liaisons covalentes (Lorand and Luguët, 2016). Les approches diffèrent selon les auteurs (Brenan et al., 2016; Kiseeva et al., 2017, et références internes), considérant un équilibre avec la phase gazeuse ( $O_2$ ,  $S_2$ ) ou avec un équilibre faisant intervenir un échange avec le fer (FeO, FeS). Généralement des équilibres simples sont considérés, sans changement d'état de valence de l'élément au cours de la réaction ( $n$  dans les équations I.2 et I.3), néanmoins, pour certains éléments, il peut s'avérer nécessaire de faire intervenir des espèces différentes, pouvant s'accompagner d'un changement d'état de valence. Nous verrons également dans le chapitre V que l'intervention d'espèces « hybrides » associées à O et à S dans le liquide silicaté peut être requise pour expliquer le partage.







Ces équations (1.2 et 1.3) possèdent une constante de réaction (K) qui permet de définir le coefficient de partage (Kiseeva et al., 2017), proportionnellement à  $\log \frac{fO_2}{fS_2}$  et  $\log[FeO]$  respectivement (équations 1.4 et 1.5, en posant l'activité de FeS à l'unité).

$$\log D_M = K - \frac{n}{4} \log \frac{fO_2}{fS_2} \quad 1.4$$

$$\log D_M = K - \frac{n}{2} \log[FeO] \quad 1.5$$

La première approche (équations 1.2 et 1.4), faisant intervenir un équilibre avec O<sub>2</sub> et S<sub>2</sub> sera utilisée comme base de la modélisation thermodynamique du chapitre V.

Il est très difficile de déterminer un coefficient de partage entre des liquides sulfuré et silicaté à partir d'une roche naturelle du fait de la cristallisation et de la différenciation successive qui peuvent intervenir dans ces liquides. Les seuls exemples proviennent de basaltes vitreux/aphyriques de ride médio-océanique (MORB) qui contiennent des gouttes de liquide sulfuré trempé (Francis, 1990; Peach et al., 1990; Patten et al., 2013). Les coefficients de partage des métaux entre un liquide sulfuré et un liquide silicaté ont donc essentiellement été déterminés grâce à l'expérimentation (Tableau 1-2), permettant de s'affranchir de toute perturbation tardive pouvant survenir dans la nature.

L'expérimentation permet un contrôle précis de différents paramètres physicochimiques tels que la température (*T*), la pression (*P*), les conditions d'oxydoréduction par le biais de la fugacité d'oxygène (*f*O<sub>2</sub>), mais également des compositions étudiées (systèmes chimiques simplifiés, teneur en eau, etc.). Les premières déterminations expérimentales du partage des métaux entre des liquides sulfurés et silicatés ont été menées vers la fin des années 70 (MacLean and Shimazaki, 1976; Rajamani and Naldrett, 1978; Fleet et al., 1981). Ces premières études expérimentales concernant les métaux de base (Fe, Ni, Co, Cu) sont effectuées dans des tubes de silice scellés aux alentours de 1200 °C et sous une pression de 1 bar (MacLean and Shimazaki, 1976; Rajamani and Naldrett, 1978). Un système synthétique et simplifié FeS-FeO-SiO<sub>2</sub> est étudié par MacLean and Shimazaki (1976). Rajamani and Naldrett (1978) ont complexifié ce système pour se rapprocher de compositions basaltiques naturelles, mais toujours avec des compositions synthétiques. En parallèle de ces études, Fleet et al. (1981), mènent des expérimentations avec une composition naturelle (UWO2, un basalte alcalin à olivine provenant d'Islande).

Les premières déterminations expérimentales des coefficients de partage des PGE ont été effectuées par Stone et al. (1990). Ces expériences utilisent un mélange de basalte UWO2, de monosulfures de fer (FeS) et de nickel (NiS), sont dopées en PGE (de quelques ppb à une centaine de ppm) et sont menées dans des fours à atmosphère contrôlée, à 1 bar (Stone et al., 1990). Ce protocole expérimental est conservé pour d'autres études (Fleet et al., 1991; Gaetani and Grove, 1997; Crocket et al., 1997; Fleet et al., 1999), tout en apportant de nouvelles pistes de compréhension pour l'effet de différents paramètres compositionnels. En parallèle, d'autres auteurs mènent des expérimentation à haute pression et haute température, pour plus de cohérence avec les données naturelles, mais ne contrôlent pas forcément les fugacités d'oxygène et de soufre (Bezmen et al., 1991; Peach and Mathez, 1993; Bezmen et al., 1994; Peach et al., 1994).

La base de données des coefficients de partage des éléments chalcophile et sidérophile est conséquente, et montre une large gamme de valeurs, s'étendant sur plusieurs ordres de grandeur (Tableau I-2). Cette disparité s'explique par le vaste choix d'équipements expérimentaux utilisés, ainsi que la large gamme de conditions étudiées (Tableau I-2). En particulier, pour nombre de ces données la fugacité d'oxygène n'est pas forcément contrôlée ou connue (Tableau I-2).

Tableau I-2: Gammes des conditions des expériences de détermination des coefficients de partage. n.a. : valeur non connue ou non mesurée.

Référence	Nombre d'expériences								T (°C)	P (MPa)	log( $f_{O_2}$ )	$\Delta Q_{FM}$	log( $f_{S_2}$ )
	Total	Co	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au					
Maclean and Shimazaki, 1976	7	6	6	7	-	-	-	-	1150	0.1	n.a.	n.a.	n.a.
Rajamani and Naldrett, 1978	26	3	12	11	-	-	-	-	1255 to 1325	0.1	n.a.	n.a.	n.a.
Stone et al., 1990	4	-	-	-	4	-	4	3	1200	0.1	-9.2	-0.9	-0.9
Bezmen et al., 1991	7	-	-	-	-	-	-	7	1200 to 1350	100 to 400	-12.4 to -9.9	-4.9 to -3.2	-3.7 to 0.3
Peach and Mathez, 1993	11	-	11	-	-	-	-	-	1450	800	-3.8 to -3.1	-9.1 to -8.4	-2.5 to -0.5
Bezmen et al., 1994	27	-	-	-	12	-	-	14	1200 to 1350	100 to 400	-12 to -9.8	-3.9 to -2.8	-4 to -0.3
Peach et al., 1994	9	-	-	-	9	-	-	-	1450	800	-8.8 to -8.5	-3.5 to -3.2	-2.1 to -1
Fleet et al., 1996	18	-	-	-	17	-	14	-	1200 to 1250	0.1	-11.3 to -7.2	-3.0 to 0.5	-1.1 to 3.4
Gaetani and Grove, 1997	22	4	20	8	-	-	-	-	1350	0.1	-10.6 to -7.9	-3.9 to -1.1	-2.4 to -1
Crocket et al., 1997	7	-	-	-	6	-	6	7	1250	0.1	n.a.	n.a.	n.a.
Fleet et al., 1999	10	-	-	-	9	-	10	10	1300	0.1	-12 to -11.4	-4.8 to -4.2	-2.3 to 0.3
Ripley et al., 2002	21	-	-	21	-	-	-	-	1245	0.1	-11.3 to -8.4	-3.5 to -0.6	-2.9 to -1.1
Fonseca et al., 2009*	32	-	-	-	-	-	32	-	1200 to 1400	0.1	-14.9 to -10.3	-6.6 to -2	-5.0 to -1.3
Botcharnikov et al., 2011	3	-	-	-	-	-	-	3	1050	200	-10.5 to -9.2	-0.4 to 0.9	0.0 to 1.9
Beermann et al., 2011	3	-	-	-	-	-	-	3	1150 to 1200	200	-8.6 to -7.6	0.1 to 0.4	0.1 to 0.6
Li and Audétat, 2012**	13	13	13	13	-	13	-	10	1185 to 1300	1500 to 3000	-10.3 to -5.3	-3.1 to 1.0	-2.4 to -2.0
Botcharnikov et al., 2013	2	-	-	-	-	-	-	2	1100 to 1150	200	-8.1 to -8.0	0.7 to 1.3	n.a.
Kiseeva and Wood, 2013	19	19	17	19	-	19	-	-	1400	1500	n.a.	n.a.	n.a.
Li and Audétat, 2013, and Li, 2014**	10	6	9	9	-	-	-	10	1200	1500	-9.3 to -6.2	-2.1 to 1.0	-1.1 to 2.1
Mungall and Brenan, 2014	15	-	-	11	7	-	8	7	1200	0.1	-10.8 to -9.1	-2.5 to -0.8	-0.4 to -1.7
Kiseeva and Wood, 2015	29	29	29	29	-	29	-	-	1300 to 1700	1500	n.a.	n.a.	n.a.
Wood and Kiseeva, 2015	6	-	-	6	-	-	-	-	1400 to 1460	1500	n.a.	n.a.	n.a.
Li and Audétat, 2015**	6	6	6	6	-	6	-	6	1000 to 1200	500 to 1500	-12.1 to -8.7	-1.7 to -1.6	n.a.

\* expérience indirecte

\*\* présence de MSS en équilibre avec le liquide sulfuré

A pression atmosphérique (0.1 MPa), les expériences de partage sont réalisées dans des ampoules de silice scellées, ou bien dans des fours à atmosphère contrôlée (SO<sub>2</sub>-CO-CO<sub>2</sub>). Dans les expériences produites à haute pression, la charge est placée dans une capsule de métal noble soudée aux deux extrémités. Dans certains cas, des interactions entre la capsule de métal noble et l'échantillon peuvent être problématiques, ainsi certaines études incluent des capsules de graphite ou d'olivine afin de séparer convenablement la charge expérimentale du contenant. Cependant, la présence de graphite peut empêcher la détermination de la fugacité d'oxygène, qui ne pourra pas être supérieure au tampon CCO (carbone-oxyde de carbone).

Dans la majorité des études de coefficients de partage entre liquide sulfuré et liquide silicaté, des expériences « directes » sont généralement menées, dans lesquelles les deux liquides sont présents et en équilibre (Stone et al., 1990; Peach and Mathez, 1993; Bezmen et al., 1994; Peach et al., 1994; Fleet et al., 1996; Gaetani and Grove, 1997; Fleet et al., 1999; Ripley et al., 2002; Botcharnikov et al., 2011; Beermann et al., 2011; Mungall and Brenan, 2014; Li and Audétat, 2015, et références internes). L'étude de Fonseca et al. (2009), en revanche, utilise des expériences dites « indirectes », dans lesquelles seul le liquide sulfuré est présent, pendant que les teneurs en métaux du liquide silicaté sont déterminées par des lois de solubilités issues d'autres études. L'avantage de cette approche est qu'aucune contamination entre les deux phases ne peut avoir lieu. Cependant, les lois de solubilités utilisées sont définies dans des conditions magmatiques simplifiées (composition restreinte à la composition de l'eutectique anorthite-diopside, sans fer, et sans soufre) et ne prennent donc pas en compte l'effet du fer et du soufre sur les solubilités des métaux dans les liquides silicatés, qui ne sont pas négligeables (Laurenz et al., 2010; Laurenz, 2012; Laurenz et al., 2013; Laurenz et al., 2016). Pour cette raison, l'étude de Fonseca et al. (2009) ne sera pas prise en compte pour la modélisation effectuée dans ce travail de thèse. De la même façon, plusieurs études montrent la présence de différentes phases sulfurées (solution solide de monosulfure, liquide sulfuré) pouvant être en équilibre (Li and Audétat, 2012; Li and Audétat, 2013; Li, 2014; Li and Audétat, 2015). La présence d'une solution solide de monosulfure (mss) en coexistence avec un liquide sulfuré implique un partage des métaux entre ces deux phases ( $D^{mss/sul}$ ) et entre la mss et le liquide silicaté ( $D^{mss/sil}$ ), qui impactent indirectement les coefficients de partage entre liquide silicaté et liquide sulfuré ( $D^{sul/sil}$ ). Pour cette raison, les échantillons présentant un équilibre entre mss et liquide sulfuré sont également écartés de cette étude.

Un des points communs entre toutes ces études de coefficients de partage est le dopage en métaux des charges expérimentales, pour une raison principalement technique : il est plus facile d'analyser un métal présent en concentration élevée, l'homogénéisation du système est alors plus rapide, et les limites de détection sont plus faibles. Néanmoins, des questions subsistent quant au comportement

des éléments suivant leur concentration dans le système (i.e. si l'élément est majeur ou présent sous forme de traces). De nombreuses études ont montré des évolutions des coefficients de partage d'éléments traces entre un minéral et un liquide silicaté avec la teneur de l'élément considéré dans le minéral (Drake and Holloway, 1981; Li and Audétat, 2013, et références internes). Les différences de concentrations peuvent influencer sur les coefficients d'activité dans le cas où la loi de Henry n'est pas respectée. En effet, à haute dilution (faible concentration), les éléments traces peuvent être très dispersés dans le liquide sulfuré, et n'affectent pas les propriétés générales de ce liquide (Prowatke and Klemme, 2006, et références internes). Dans ce cas, les coefficients d'activité des éléments traces sont constants et les activités sont donc directement proportionnelles aux concentrations, autrement dit, l'élément suit la loi de Henry (Mysen, 1979; Drake and Holloway, 1981; Chabot et al., 2003; Prowatke and Klemme, 2006, et références internes). Le partage d'un élément respectant la loi de Henry sera donc indépendant de la concentration de cet élément dans le système. Dans la majorité des études antérieures, le liquide sulfuré (ou le sulfure) est produit de manière synthétique et dopé en éléments traces avant l'expérience où il sera mis en équilibre avec un liquide silicaté. Les éléments normalement en traces dans la nature deviennent alors des éléments majeurs dans les expériences (par exemple Pt pour Mungall and Brenan, 2014, ou Au pour Li and Audétat, 2013), la loi de Henry ne pourrait plus être respectée, ce qui pourrait avoir un effet non négligeable sur la détermination des coefficients de partage et leurs applications directes aux cas naturels.

Les coefficients de partage de Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt et Au des études de la littérature qui ont contrôlé ou estimé la fugacité d'oxygène sont reportés dans la Figure I-7, en fonction de la  $fO_2$  (exprimée en  $\Delta QFM$ ). Ces métaux montrent de larges gammes de variation sur leurs coefficients de partage (en particulier, Pd, Pt, et Au varient sur 3 à 4 ordres de grandeur, Figure I-7), qui sont probablement dues à la grande diversité de conditions expérimentales (température, pression, composition, etc., Tableau I-2). La fugacité d'oxygène de ces études couvre une gamme très large (de QFM-7 à QFM+1), cependant très peu d'expériences ont été effectuées dans des conditions de  $fO_2 \geq QFM$  (Figure I-7, Figure I-8, Fleet et al., 1996; Botcharnikov et al., 2011; Li and Audétat, 2013; Li, 2014). Il existe donc un important manque de donnée en conditions oxydantes ( $> QFM$ ), qui sont cruciales car relatives aux magmas terrestres (Figure I-8). En effet, en considérant les gammes de  $fO_2$  de magmas d'origine mantellique actuels (MORB, basaltes d'arc) i.e. entre QFM-1 et QFM+2 (Figure I-8, Gaillard et al., 2015), l'applicabilité des données de la littérature en conditions crustales, permettant de comprendre l'enrichissement en métaux des gisements de sulfures magmatiques, apparaît comme limitée.

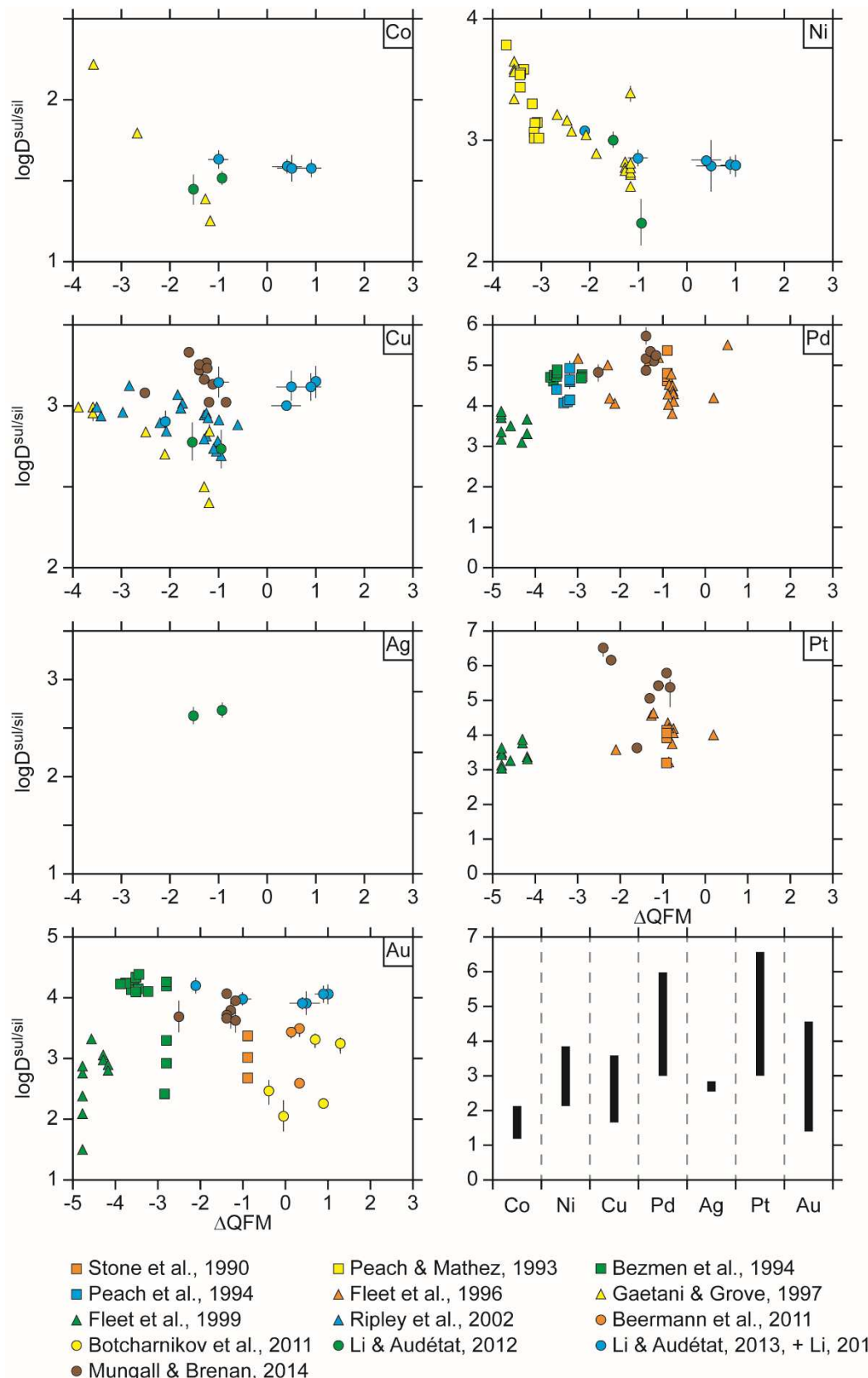


Figure I-7: Valeurs des coefficients de partage de la littérature pour Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, et Au en fonction de la fugacité d'oxygène. Le dernier graphique représente la variation globale des coefficients de partage de la littérature pour chaque élément, sans tenir compte de la  $f\text{O}_2$ .

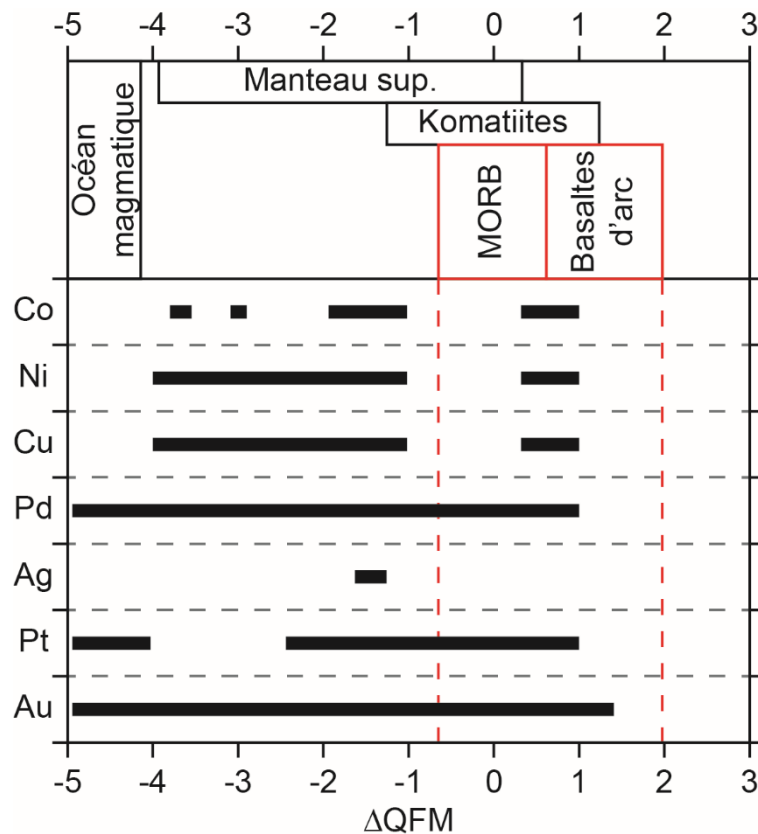


Figure I-8: Gammes de  $fO_2$  dont les coefficients de partage existent dans la littérature pour chaque élément de la Figure I-7. Intervalles de  $fO_2$  estimés pour les magmas d'origine mantellique, d'après Gaillard et al. (2015). En rouge, gamme de  $fO_2$  des magmas actuels.

#### I.4. Les gisements de la région de Noril'sk-Talnakh : cadre géologique

Les gisements de la région de Noril'sk-Talnakh, situés au Nord-Ouest de la plateforme sibérienne, constituent l'une des plus grande réserves de Ni et PGE au monde (section I.2, Czamanske et al., 2002; Naldrett, 2004, et références internes). De plus, les ressources principales de ces gisements sont concentrées sur une zone de 8x18 km (appelée jonction de Talnakh), ce qui en fait un gisement de petite extension comparé à Sudbury (30x60 km) ou au complexe du Bushveld (280x450 km), et donc un gisement exceptionnel (Naldrett, 2004, et références internes).

Les gisements de sulfures massifs et disséminés de la région de Noril'sk sont associés à des intrusions mafiques/ultramafiques à l'intérieur d'épaisses séquences sédimentaires (Figure I-9), qui consistent en une alternance de sédiments carbonatés (dolomies, marnes, calcaires), évaporitiques (principalement des anhydrites) et détritiques (argiles, grès), d'âge Cambrien à Dévonien, surmontée par une série détritique (Tungusskaya) contenant d'importants dépôts de charbon (Czamanske et al., 2002; Naldrett, 2004; Sluzhenikin et al., 2014).

Les intrusions minéralisées sont associées à la faille de Noril'sk-Kharaelakh, s'étendant jusqu'à la base de la croûte (Rempel, 1994; Naldrett, 2004, et références internes, Barnes et al., 2016). Vingt-deux intrusions sont connues dans cette région, mais seulement trois (Noril'sk I, Talnakh et Kharaelakh) montrent la présence de sulfures massifs, pendant que les autres sont minéralisées en sulfures disséminés ou sont stériles (Naldrett, 2004, et références internes). Les intrusions minéralisées sont composées de gabbrodolérite, et s'étendent sur 20 km, avec une largeur comprise de 1 à 2 km et une épaisseur de 250 à 350 m (Czamanske et al., 2002; Naldrett, 2004; Sluzhenikin et al., 2014). Les sulfures disséminés sont localisés dans les parties inférieures de l'intrusion, composées de gabbrodolérites picritique et taxitique (association de gabbro à olivine, troctolite et roches ultramafiques, avec des tailles et proportions de minéraux très variables) ; les sulfures massifs se trouvent généralement sous l'intrusion, dans les roches sédimentaires encaissantes, souvent sans contact clair avec l'intrusion (Czamanske et al., 2002; Naldrett, 2004; Sluzhenikin et al., 2014). La puissance des sulfures massifs peut atteindre jusqu'à 45 m (Czamanske et al., 2002; Naldrett, 2004; Sluzhenikin et al., 2014). La proportion totale de sulfures (massifs + disséminés) par rapport à la masse totale de l'intrusion globale est estimée entre 2 et 10 wt.% (Naldrett, 1992; Naldrett, 2004). Cette large gamme de proportion de sulfures est très mal contrainte, du fait que le volume total des intrusions n'est pas connu, à cause de la possibilité que les intrusions représentent des conduits vers la surface, en communication donc avec les coulées de laves (Naldrett, 2004, et références internes).

La forte proportion de sulfures créée dans les intrusions, ainsi que la prépondérance des évaporites dans la séquence sédimentaire, et la composition isotopique du soufre des minéralisations ont conduit de nombreux auteurs à proposer la nécessité d'un apport de soufre extérieur dans le magma provenant des anhydrites sédimentaires (Naldrett, 1992; Li et al., 2003; Arndt et al., 2003; Naldrett, 2004; Arndt et al., 2005; Li et al., 2009; Ripley and Li, 2013; Iacono-Marziano et al., 2017). Des expériences en conditions magmatiques et des calculs thermodynamiques réalisés en parallèle de ce travail de thèse montrent que l'assimilation de sulfates permet d'enrichir le magma en soufre, mais inhibe la ségrégation d'un liquide sulfuré (Iacono-Marziano et al., 2017, présenté dans l'Annexe III). Une réduction du magma est donc nécessaire pour atteindre la saturation en sulfures et, dans le cas des intrusions de Noril'sk-Talnakh, est probablement due à l'interaction avec de la matière organique (Naldrett, 2004; Arndt et al., 2005; Iacono-Marziano et al., 2012; Iacono-Marziano et al., 2017). Cette deuxième interaction est corroborée par la position des intrusions minéralisées à l'intérieur de la séquence sédimentaire (au niveau et remplaçant partiellement les roches riches en charbon ou en argilites), et par les épaisses auréoles métamorphiques et métasomatiques qui sont uniquement visibles autour des intrusions minéralisées (Iacono-Marziano et al., 2017, et références internes).



La mise en place des intrusions minéralisées a eu lieu à la limite Permien-Trias (250 Ma) et est contemporaine à celle des trapps de Sibérie, le plus grand épanchement basaltique continental connu sur Terre ( $\approx 4.10^6 \text{ km}^3$ , Masaitis, 1983), formant des couches de basalte tholéitique de plus de 3500 m d'épaisseur surplombant le bassin sédimentaire (Figure I-10, Czamanske et al., 2002; Naldrett, 2004; Sluzhenikin et al., 2014).

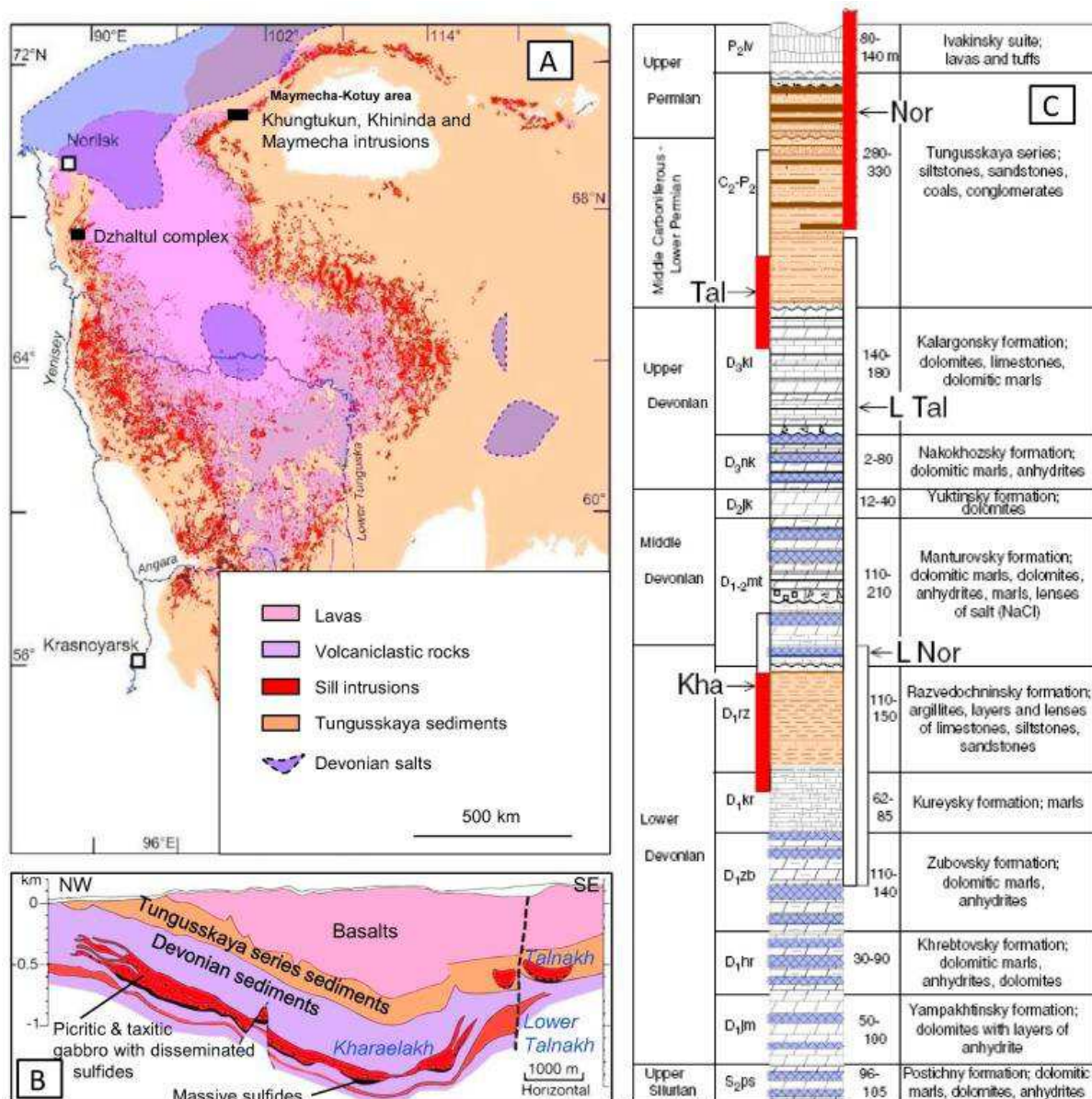


Figure I-9: A. Carte géologique du bassin de Tunguska montrant la distribution des roches magmatiques intrusives et extrusives, ainsi que la distribution des sédiments évaporitiques, et la position du gisement de Noril'sk. B. Coupe NO-SE des intrusions de Talnakh et de Kharaelakh. C. Colonne stratigraphique de la région de Noril'sk-Talnakh présentant la position des intrusions minéralisées en sulfures massifs (en rouge), des séries sédimentaires (en orange), et des évaporites type anhydrite (en bleu). Figure issue de Iacono-Marziano et al. (2017).

La séquence volcanique est composée de onze différentes suites (Figure I-10) et repose sur les sédiments de la série Tunguskaya sans discordance (Figure I-9, Figure I-10, Naldrett, 2004, et références internes). La parenté de ces laves avec les magmas qui ont formé les gisements de sulfures magmatiques est une des grandes questions toujours débattues du fait qu'il n'y ait aucun conduit visible sur le terrain entre les intrusions et les laves (Czamanske et al., 2002, et références internes). Néanmoins, de nombreuses études géochimiques et isotopiques permettent de relier les intrusions avec certaines suites magmatiques (Figure I-10, Czamanske et al., 2002).

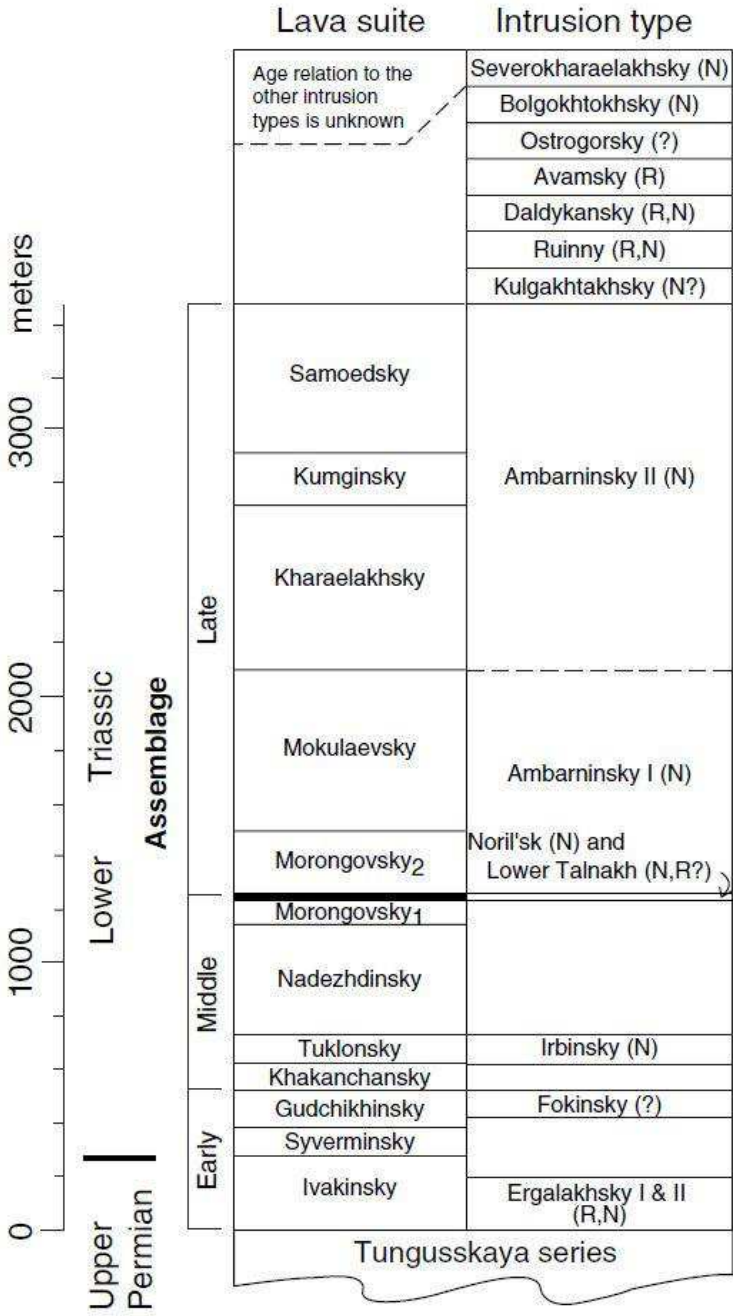


Figure I-10: Stratigraphie des épanchements basaltiques de la région de Noril'sk, et corrélations supposées avec les intrusions. Figure issue de Czamanske et al. (2002).

Ces différentes laves montrent des teneurs variées en éléments chalcophiles et sidérophiles (Tableau I-3) : les suites les plus enrichies en métaux sont Gudchikhinsky (Gd) et Tuklonsky (Tk), et les plus récentes à partir de Morongovsky (Naldrett, 2004, et références internes, Tableau I-3, Figure I-11). Gd et Tk sont les seules suites à présenter des laves picritiques, qui sont les roches plus riches en Ni et Co parmi toutes les formations ; par contre, les laves plus enrichies en Cu, Pt et Pd sont celles plus récentes à partir de la suite Morongovsky (Tableau I-3, Figure I-11). De nombreux auteurs proposent généralement les laves de Tuklonsky (picrite et basalte) comme équivalentes au magma parent à l'origine des intrusions minéralisées en sulfures de la région de Noril'sk, invoquant le fort appauvrissement en éléments chalcophiles et sidérophiles entre les suites de Tuklonsky et de Nadezhdinsky (Tableau I-3, Figure I-11) comme étant lié à la ségrégation d'un liquide sulfuré (Naldrett, 1992; Brüggmann et al., 1993; Lightfoot and Naldrett, 1994; Naldrett, 2004; Naldrett, 2011; Mungall, 2014). D'autres études (Wooden et al., 1993; Czamanske et al., 1994; Lightfoot et al., 1994; Czamanske et al., 2002) montrent que les intrusions porteuses des minéralisations sont équivalentes en composition de roche totale avec celle des basaltes des suites de Morongovsky (Mr2) et Mokulaevsky (Mk).

Tableau I-3: Teneurs moyennes en éléments chalcophiles et sidérophiles des laves de Noril'sk, d'après Naldrett (2004, et références internes). Les suites sont présentées à partir de la base, les noms complets sont donnés dans la Figure I-10.

Unité	Iv1	Iv2	Iv3	Sv	Gd1	Gd2 (picr)
Ni (ppm)	43	36	19	59	74	696
Co (ppm)	39	31	25	35	37	70
Cu (ppm)	37	24	26	34	58	107
Pd (ppb)	< 0.5	< 0.5	< 0.5 - 4.9	< 0.5 - 2	< 0.5 - 2.7	6.9
Pt (ppb)	< 0.5 - 0.7	< 0.5 - 1	< 0.5 - 1	< 0.5 - 3	< 0.5 - 5.8	8.8

Unité	Hk (Tuff)	Tk (bas)	Tk (picr)	Nd1	Nd2	Nd3
Ni (ppm)	118	118	288	28	44	86
Co (ppm)	35	48	72	35	39	40
Cu (ppm)	110	103	69	33	78	92
Pd (ppb)	6.9	10.99	8.24	< 0.5 - 2.9	< 2	< 2 - 8.2
Pt (ppb)	5.7	9.3	11.2	< 0.5 - 5	< 0.7 - 2.5	< 1 - 7.8

Unité	Mr1	Mr2	Mk	Hr	Km	Sm
Ni (ppm)	86	116	111	123	94	118
Co (ppm)	43	46	45	47	44	46
Cu (ppm)	103	117	135	160	152	165
Pd (ppb)	4.91	7.74	8.92	15	14	12.5
Pt (ppb)	6.23	9.11	9.46	11	11	11.83

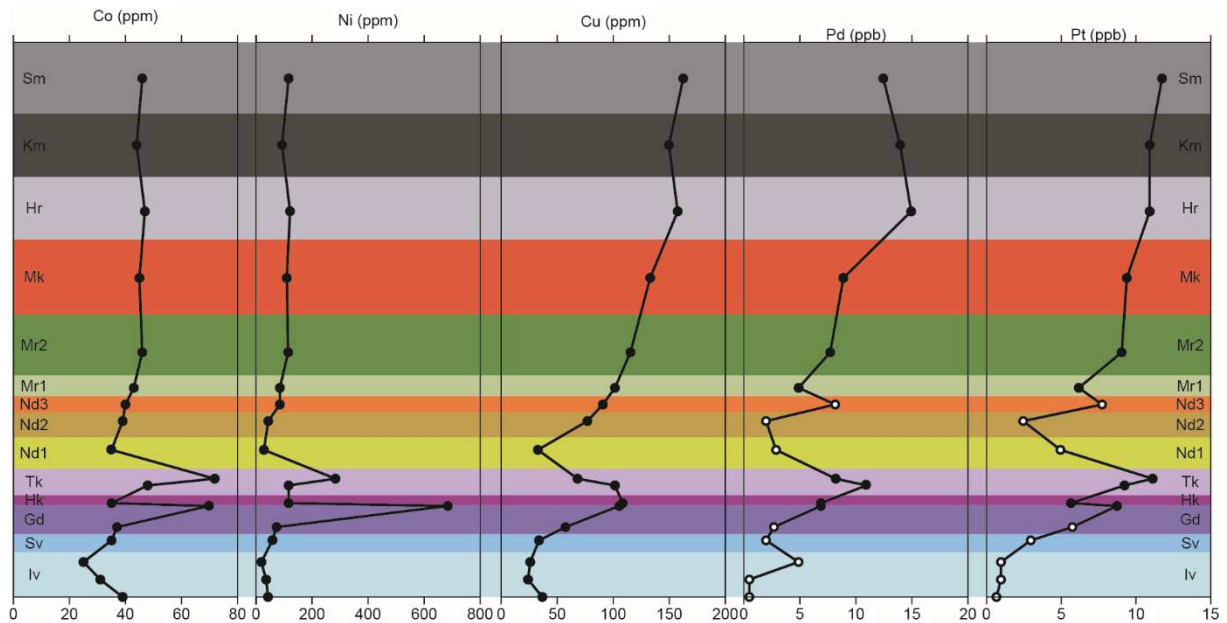
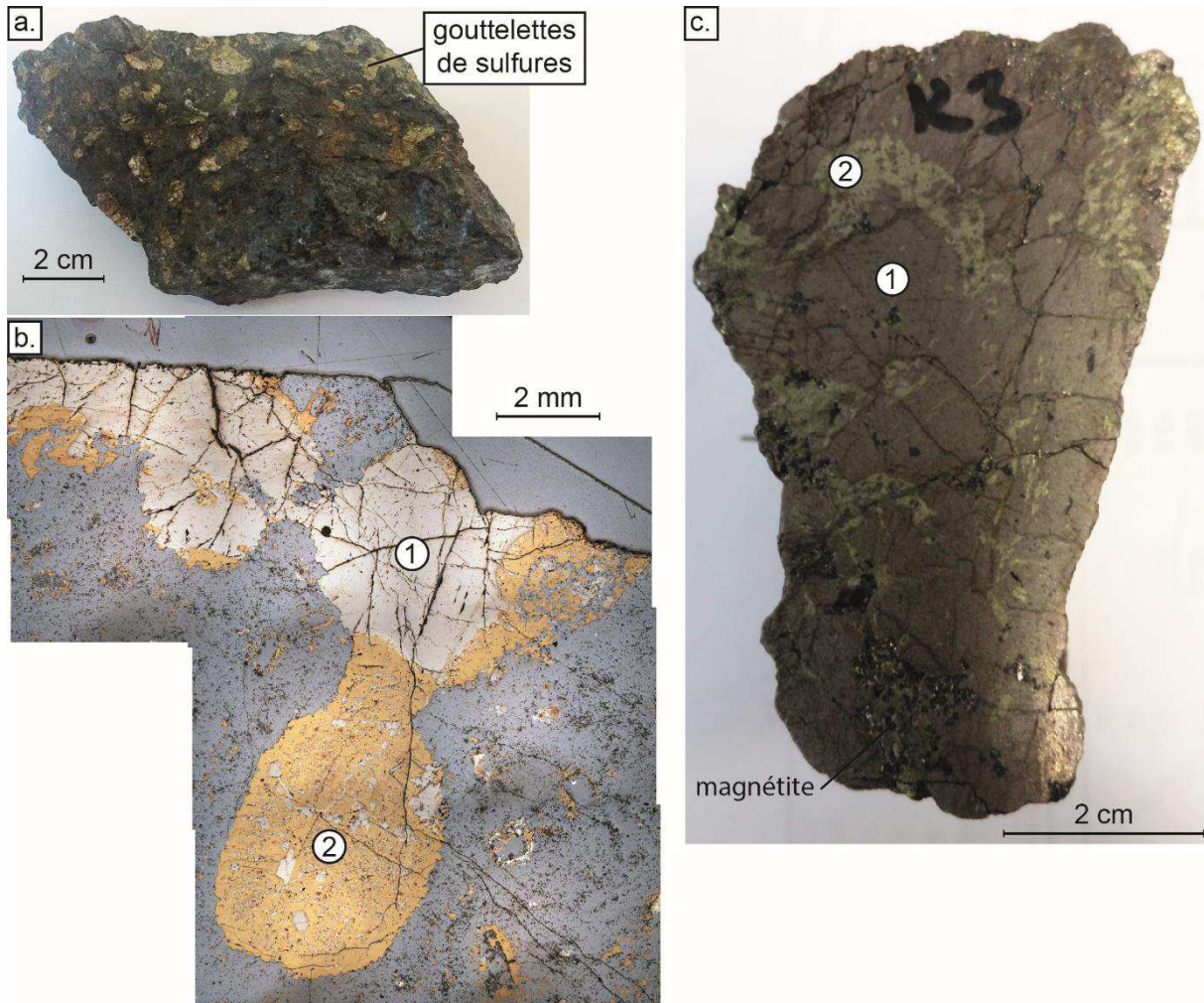


Figure I-11: Variations de concentrations des éléments chalcophiles et sidérophiles dans les laves de la région de Noril'sk. Les points blancs représentent des concentrations sous la limite de détection. D'après les valeurs compilées par Naldrett, (2004, 2011).

Les sulfures de Noril'sk possèdent des compositions différentes en fonction du type de minéralisation (disséminés ou massifs, Figure I-12), de l'intrusion, et du type de roche avec lesquelles ils sont associés. Dans tous les cas, les sulfures disséminés sont plus enrichis en métaux (Ni, Cu, Pd, Pt, Au) par rapport aux sulfures massifs (Tableau I-4, Naldrett, 2004). Les sulfures disséminés (Figure I-12 a. et b.) dans la gabbrodolérite picritique sont généralement plus enrichis que ceux présents dans la gabbrodolérite taxitique, pour chacune des intrusions (Tableau I-4, Figure I-13, Naldrett, 2004). Des différences existent également entre les différentes intrusions de la région de Noril'sk-Talnakh pour les sulfures disséminés, les sulfures massifs ayant des compositions similaires (Figure I-12 c.).





- 1 : pyrrhotite  
 ancienne solution solide de monosulfure (mss)  
 2 : assemblage pyrrhotite - pentlandite - chalcopryrite  
 ancienne solution solide intermédiaire (iss)  
 Le contact entre 1 et 2 est marqué par une couronne de pentlandite

Figure I-12: Sulfures de la région de Noril'sk. a. Exemple de roche montrant la présence de gouttelettes de sulfures (sulfures disséminés, Noril'sk). b. Photos en lame mince de l'échantillon présenté en a. montrant la composition des sulfures. c. Exemple de sulfure massif, gisement de Kharaelakh.

Les sulfures disséminés liés à l'intrusion de Noril'sk (NOJ : Noril'sk Ore Junction) sont les plus enrichis de la région, mais également ceux présents en plus faible quantité (Naldrett, 2004). L'intrusion de Talnakh (Tal) et la partie centrale de l'intrusion de Kharaelakh (Kha CE) montrent des sulfures disséminés avec des compositions similaires, plus enrichis que dans la partie ouest de l'intrusion de Kharaelakh (Kha W, Tableau I-4, Figure I-13, Naldrett, 2004). Ces différences de compositions de sulfures disséminés sont généralement attribuées à des processus d'interactions entre le liquide sulfuré et le liquide silicaté (Campbell and Naldrett, 1979; Brüggmann et al., 1993; Naldrett, 2004), en effet, si un liquide sulfuré n'interagit qu'avec une faible quantité de liquide silicaté, alors son enrichissement en éléments chalcophiles sera limité. Particulièrement, le liquide silicaté sera

rapidement appauvri, et seule une faible quantité de sulfure enrichi pourra être formée (Naldrett, 2004, et références internes). Plusieurs approches permettent d'étudier cette question : la première consiste à assumer qu'une masse de liquide sulfuré s'équilibre avec une certaine masse de liquide silicaté et est ensuite isolée, c'est le facteur « R » (Campbell and Naldrett, 1979), la seconde approche est basée sur l'assumption que la masse de liquide sulfuré est continuellement exposée à du magma frais, c'est le facteur « N » (Brügmann et al., 1993). Le facteur N est décrit comme étant le rapport entre la masse de liquide silicaté (qui échange des éléments chalcophiles avec le liquide sulfuré) et la masse de liquide sulfuré (Brügmann et al., 1993; Naldrett, 2004). Les sulfures disséminés présents dans les gabbrodolérites taxitiques possèdent un rapport N plus faible que ceux présents dans les gabbrodolérites picritiques, qui pourrait être relié à la position de ces roches dans le corps intrusif : le magma circulant dans le système magmatique aurait d'abord enrichi en éléments chalcophiles les sulfures disséminés en base d'intrusion (gabbrodolérite picritique). Puis ce liquide deviendrait donc « appauvrit » en ces éléments, avant de continuer sa migration, et d'enrichir dans une moindre mesure, les sulfures disséminés présents dans la partie haute de l'intrusion (gabbrodolérite taxitique, Naldrett, 2004).

De la même manière, les différences de compositions des sulfures disséminés entre les intrusions de Noril'sk, Talnakh, Kharaelakh (partie centrale) et Kharaelakh (partie ouest) pourraient être expliquées par des facteurs N différents, liés à la proportion de sulfures ségrévés : la partie ouest de l'intrusion de Kharaelakh possède plus de sulfures que les autres (N faible) impliquant que ces derniers sont beaucoup moins enrichis en éléments chalcophiles, au contraire de l'intrusion de Noril'sk, qui possède la plus faible proportion de sulfures (N élevé), mais qui sont les plus enrichis (Naldrett, 2004).

Tableau I-4: Teneurs moyennes en Ni, Cu, Pt, Pd et Au des sulfures massifs et disséminés de la région de Noril'sk-Talnakh (Naldrett, 2004, et références internes). Analyses roche totale pour les sulfures massifs, recalculés à 100 % de sulfures pour les disséminés.

	Ni wt.%	Cu wt.%	Pd ppm	Pt ppm	Au ppm
Sulfures massifs (Naldrett, 2004)					
Kha W-hole KZ-868	2.89	3.83	6.42	1.47	0.11
Kha W-Taymyrsky mine	3.57	4.05	5.85	1.44	0.09
Kha CE-holeKZ-1162	3.84	12.87	15.34	2.40	0.79
Kha CE-holeKZ-1812	4.63	3.90	7.45	1.39	0.08
Tal-hole KZ-1739	4.58	4.82	7.75	1.84	0.13
Tal-hole KZ-1796	4.77	2.95	5.90	1.84	0.05
Tal-hole P-1769	5.18	3.86	12.22	2.76	0.13
Nor-hole P-3010	6.55	4.56	23.52	9.00	0.66
Valeur min	2.89	2.95	5.85	1.39	0.05
Valeur max	6.55	12.87	23.52	9.00	0.79
Moyenne	4.50	5.11	10.56	2.77	0.25
Sulfures disséminés (Naldrett, 2004)					
Nor-picrite	15.20	11.15	78.99	35.32	3.30
Nor-taxite	8.59	14.98	74.41	36.77	9.56
Tal-picrite	7.50	11.03	39.42	13.96	2.14
Tal-taxite	5.28	9.41	24.49	7.60	1.31
Kha CE-picrite	7.42	14.03	36.38	9.48	1.94
Kha CE-taxite	6.31	11.20	29.86	7.34	1.52
Kha W-taxite	4.24	7.15	14.98	3.57	0.79
Valeur min	4.24	7.15	14.98	3.57	0.79
Valeur max	15.20	14.98	78.99	36.77	9.56
Moyenne	7.79	11.28	42.65	16.29	2.94

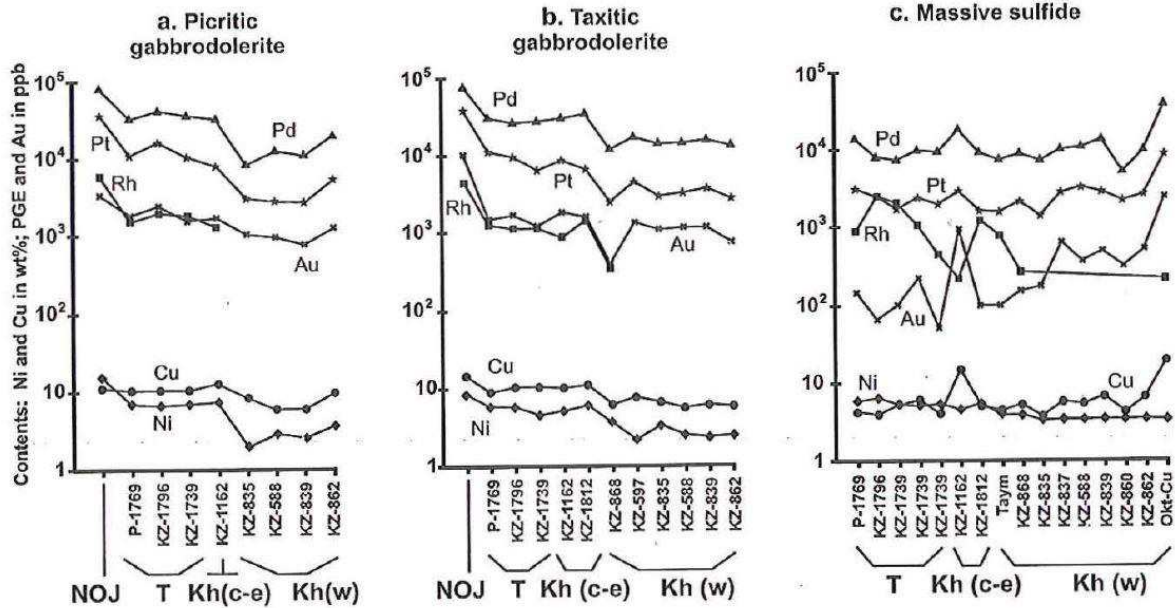


Figure I-13: Comparaison des teneurs en métaux des sulfures disséminés dans la gabbrodolérinite picritique (a.), dans la gabbrodolérinite taxitique (b.) et des sulfures massifs (c.) pour les différentes intrusions de la région de Noril'sk-Talnakh (d'après Naldrett, 2004).

Les teneurs en métaux des sulfures massifs (roche totale) et disséminés (recalculés à 100 % sulfures) sont données par Naldrett (2004) et reportés dans le Tableau I-4.

Les équations permettant le calcul des teneurs en métaux du liquide sulfuré, considérant ces facteurs, sont présentées dans l'équation I.6 pour le facteur R (Campbell and Naldrett, 1979), et dans l'équation I.7 pour le facteur N (Brüggmann et al., 1993). Les approches des facteurs R et N conduisent à des résultats similaires, seulement les teneurs finales en métaux dans le liquide sulfuré sont plus rapidement atteintes considérant le facteur N (Figure I-14, issue de Naldrett, 2004).

$$C_f^{sul} = \frac{C_0^{sil} * D_f^{sul/sil} * (R + 1)}{(R + D_f^{sul/sil})} \quad I.6$$

$$C_f^{sul} = C_0^{sil} * \left( D_f^{sul/sil} - \left[ (D_f^{sul/sil} - 1) * e^{-\frac{1}{D_f^{sul/sil}} N} \right] \right) \quad I.7$$

Avec  $C_f^{sul}$  la concentration finale du métal d'intérêt dans le liquide sulfuré,  $C_0^{sil}$  la concentration initiale dans le liquide silicaté,  $D_f^{sul/sil}$  le coefficient de partage final entre liquide sulfuré et liquide silicaté, et R et N, les facteurs R et N.



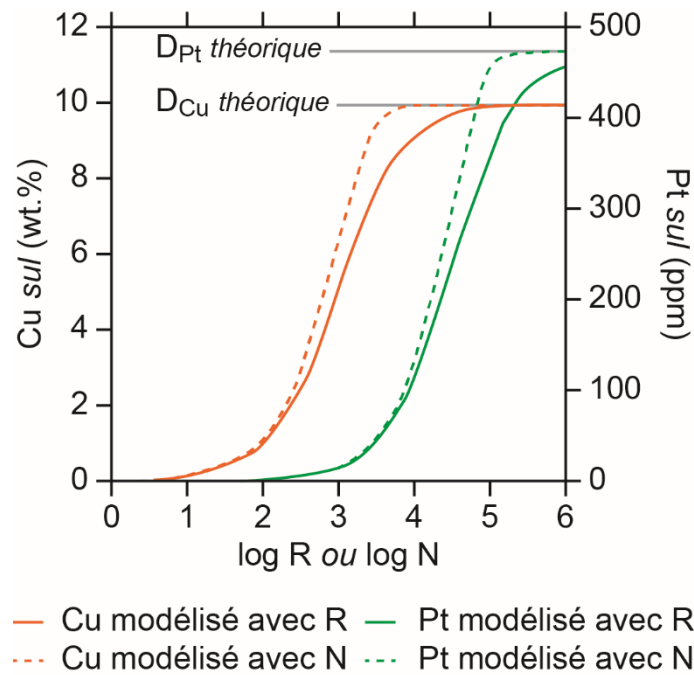


Figure I-14: Effet des variations du rapport de masse entre liquide silicaté et liquide sulfuré sur les concentrations en Cu et Pt dans le liquide sulfuré en équilibre avec des un magma basaltique contenant des concentrations typiques en ces éléments (modélisations des facteurs R et N). D'après Naldrett, 2004.

La valeur du facteur R (ou N) par rapport à la valeur du coefficient de partage théorique va contrôler le partage de l'élément, deux cas de figures peuvent alors être décrits (Figure I-14, Figure I-15) :

- Si le facteur R (ou N) est très supérieur au coefficient de partage théorique, alors la teneur de l'élément dans le liquide sulfuré sera régie par la valeur du coefficient de partage. Le coefficient de partage pouvant être déterminé à partir d'un échantillon formé dans ces conditions (appelé D apparent dans la Figure I-15) aura donc une valeur proche du coefficient de partage théorique.
- Si le facteur R (ou N) est très inférieur au coefficient de partage théorique, alors la teneur de l'élément dans le liquide sulfuré sera régie par la valeur du facteur R (ou N), même si le coefficient de partage prévoit des valeurs plus importantes. Ceci est dû au fait que le liquide silicaté n'a pas assez interagit avec le liquide sulfuré, ou qu'il n'y avait pas assez de liquide silicaté pour enrichir le liquide sulfuré, comme aurait pu le prédire les conditions d'équilibre. Le coefficient de partage pouvant être déterminé à partir d'un échantillon formé dans ces conditions aura donc une valeur proche du facteur R (ou N, Figure I-15).

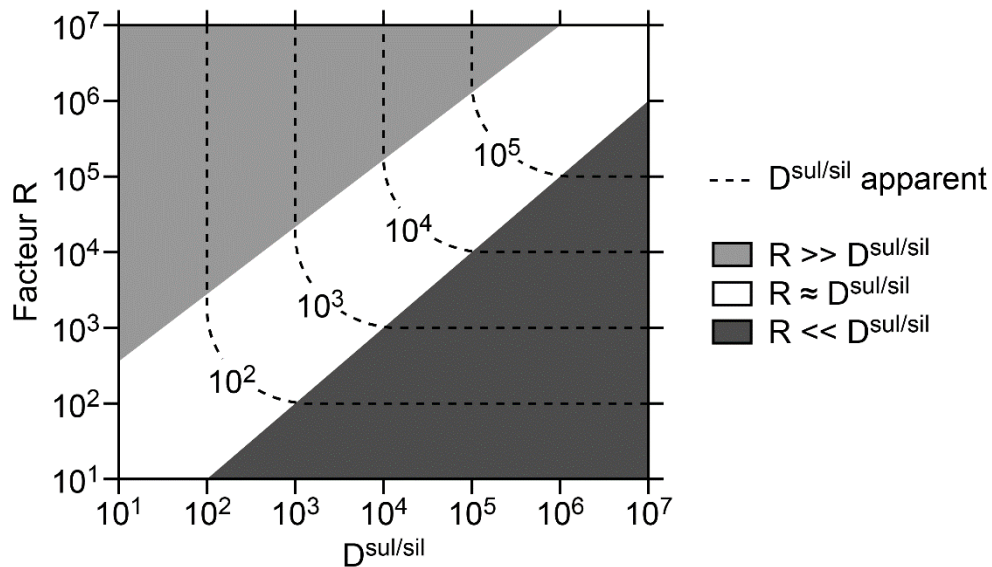


Figure I-15: Relations entre le facteur  $R$  et le coefficient de partage : si  $R$  est largement supérieur à  $D^{\text{sul/sil}}$ , le coefficient de partage apparent sera proche de  $D^{\text{sul/sil}}$ , et si  $R$  est largement inférieur à  $D^{\text{sul/sil}}$ , le coefficient de partage apparent sera proche de  $R$  (Brenan et al., 2016, et références internes). L'exemple est similaire pour le facteur  $N$ .

Les facteurs  $R$  estimés pour expliquer l'enrichissement des sulfures de Noril'sk sont généralement compris entre 1000 et 10000 (Barnes and Maier, 1999; Mungall and Brenan, 2014). Cela signifie qu'il faut 1000 à 10000 masses de liquide silicaté pour enrichir une masse de liquide sulfuré dans des teneurs correspondantes aux gisements de la région de Noril'sk.

### I.5. Problématique et moyens mis en œuvre

L'objectif de ce travail de thèse est d'apporter des compléments à la question de l'enrichissement des liquides sulfurés à l'origine des gisements de sulfures magmatiques, en employant l'expérimentation en conditions magmatiques et la modélisation thermodynamique. Les études expérimentales peuvent apporter des informations cruciales au sujet du partage des métaux entre liquide sulfuré et liquide silicaté, en permettant un contrôle sur les paramètres clés qui le déterminent (température, pression, fugacité d'oxygène, composition). La principale originalité de ce travail est d'avoir déterminé expérimentalement le partage de plusieurs éléments (Ni, Cu, Co, Pt, Pd, Ag, Au) entre liquides sulfuré et silicaté, dans des conditions plus réalistes pour les liquides sulfurés naturels, que les études précédentes. Mais également à l'aide d'un nouveau protocole expérimental permettant de faire cristalliser un liquide sulfuré directement au sein de la capsule durant l'expérience.

Les conditions de pression et température des expériences ont été choisies pour se rapprocher de celles de formation des gisements de la région de Noril'sk-Talnakh. Une température de 1200 °C et une pression de  $700 \pm 50$  bar ont été imposées aux échantillons, correspondant aux conditions d'intrusion estimées pour les magmas de Noril'sk (Krivolutskaya et al., 2001). Les expériences ont été

effectuées dans des conditions d'oxydoréduction variables ( $QFM-1.9 < fO_2 < QFM+2.1$ ) et pertinentes aux magmas d'origine mantellique, en incluant les conditions plus oxydantes ( $fO_2 > QFM$ ), qui ont rarement été étudiées (Figure I-8).

Les matériels de départ des expériences ont été des roches naturelles provenant de l'intrusion Noril'sk I et de la suite Morongovsky (Figure I-10, section II.1). La majorité des expériences ont été effectuées sans dopage en éléments métalliques, sauf pour le platine, qui reste enrichi dû à une contribution de la capsule en Pt, et l'argent, également présent en faible quantité (de l'ordre du ppm) dans la capsule en Pt.

Le but de la modélisation thermodynamique réalisée à partir des données expérimentales de cette étude et des études de littérature, a été d'établir le rôle des conditions expérimentales (température, pression, fugacité d'oxygène, fugacité de soufre, composition du liquide sulfuré) dans le partage des éléments chalcophiles et sidérophiles, pour pouvoir vérifier l'applicabilité des coefficients de partage de la littérature aux cas naturels et mieux prédire l'enrichissement des liquides sulfurés en fonction des conditions de mise en place des magmas. Cette modélisation se veut générale et pourrait être également appliquée dans d'autres domaines que la métallogénie, où sulfures et liquide silicaté sont à l'équilibre.

## II. Matériels et Méthodes

Dans ce chapitre sont détaillées les différentes techniques expérimentales et analytiques ayant servies à ce travail de thèse. Le protocole des expériences en autoclave à chauffage interne, de la préparation du matériel de départ et de la fabrication des capsules (II.1) jusqu'à l'expérience en elle-même (II.2), est décrit (une description plus complète sur le fonctionnement des machines est également donnée dans l'Annexe I). Puis la préparation des échantillons (II.3) ainsi que les multiples techniques analytiques sont présentées (II.4). Les conditions d'analyse et les méthodes utilisées pour l'acquisition et le traitement de ces données sont également discutées (II.4). Parmi ces différentes techniques analytiques, l'ablation laser couplée à la spectrométrie de masse à plasma induit (LA-ICP-MS) permettant le dosage des éléments traces a retenu une attention particulière, et de nombreux tests ont été effectués pour connaître les meilleures conditions d'analyse en fonction de la phase analysée. Les conditions finales utilisées sont décrites dans ce chapitre, et les résultats des différents tests sont donnés dans l'Annexe II. Enfin, un paragraphe (II.5) sur les outils ayant servis à la modélisation thermodynamique (présentée dans le chapitre V) complète la fin de chapitre.

### II.1. Matériels de départ et préparation des verres de départ

La picrite et le basalte utilisés comme matériels de départ proviennent de la région de Noril'sk et ont été récupérés en Août 2014 lors du field trip du *12<sup>th</sup> International Platinum Symposium* (Russie, Sluzhenikin et al., 2014). La première est une gabbrodolélite picritique (P-1005) appartenant à l'intrusion Noril'sk I et contenant des sulfures disséminés : il s'agit de la partie récupérée à 1005 m de profondeur du carottage OM-1 (Figure II-1, Sluzhenikin et al., 2014). Le basalte appartient à la suite extrusive Morongovsky (B-M-26, Figure II-2, Sluzhenikin et al., 2014).

La picrite intrusive montre la présence d'olivines, plagioclases et pyroxènes en constituants majeurs (Figure II-3 a. et b.). De nombreux oxydes (ilménite) sont présents ainsi qu'une minéralisation en sulfures disséminés (pyrrhotite, pentlandite et chalcopyrite majoritairement, Figure II-3 a. et b.). Quelques micas de type phlogopite et quelques apatites peuvent également être identifiés. Une légère altération est également visible sur le contour des olivines.

Le basalte de Morongovsky possède une texture microlitique (plagioclase et clinopyroxène) avec quelques phénocristaux de plagioclases (Figure II-3 c. et d.). De nombreux oxydes (ilménite) sont présents, ainsi qu'une forte altération.

## MASLOVSKY DEPOSIT Drill hole OM-1

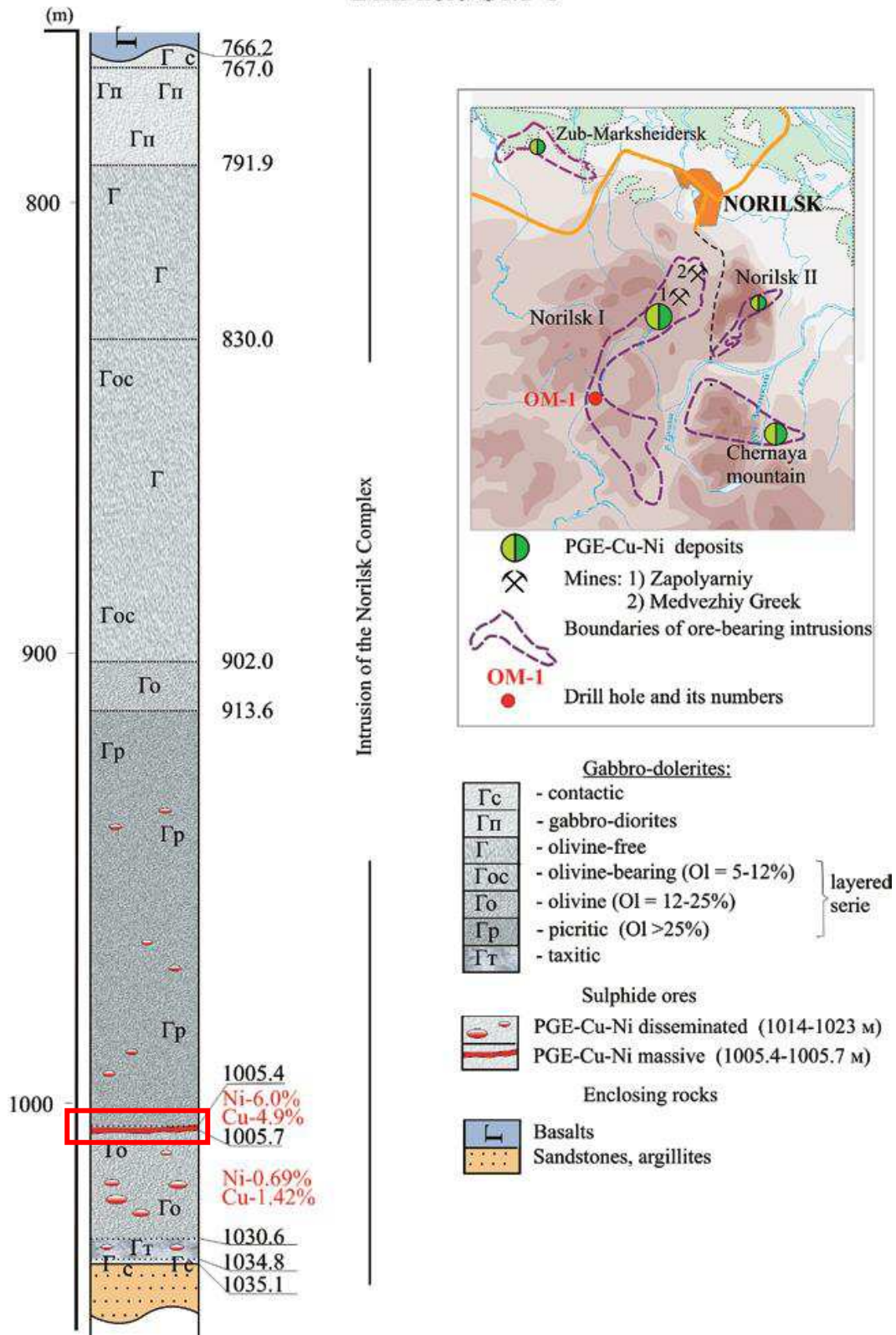


Figure II-1: Localisation et section du forage OM-1 de Maslovsky, intrusion de Noril'sk I, et référencement (rectangle rouge) de la gabbrodolélite picritique (P-1005) utilisée dans les expériences. D'après Sluzhenikin et al. (2014).

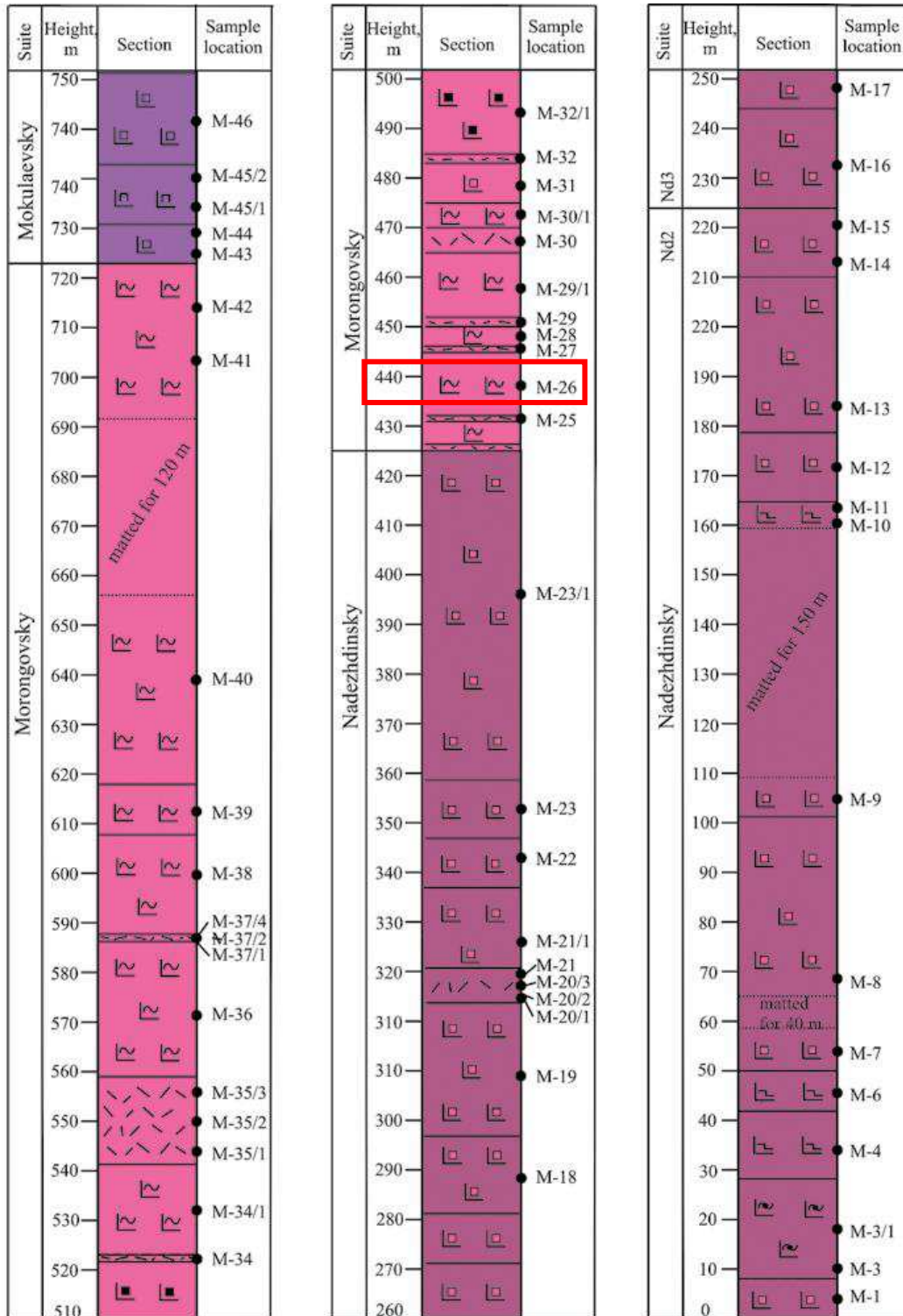


Figure II-2: Section de la suite volcanique de Mokulaevsky Creek, et référencement (rectangle rouge) du basalte de Morongovsky (M-26) utilisé dans les expériences. D'après Sluzhenikin et al. (2014).



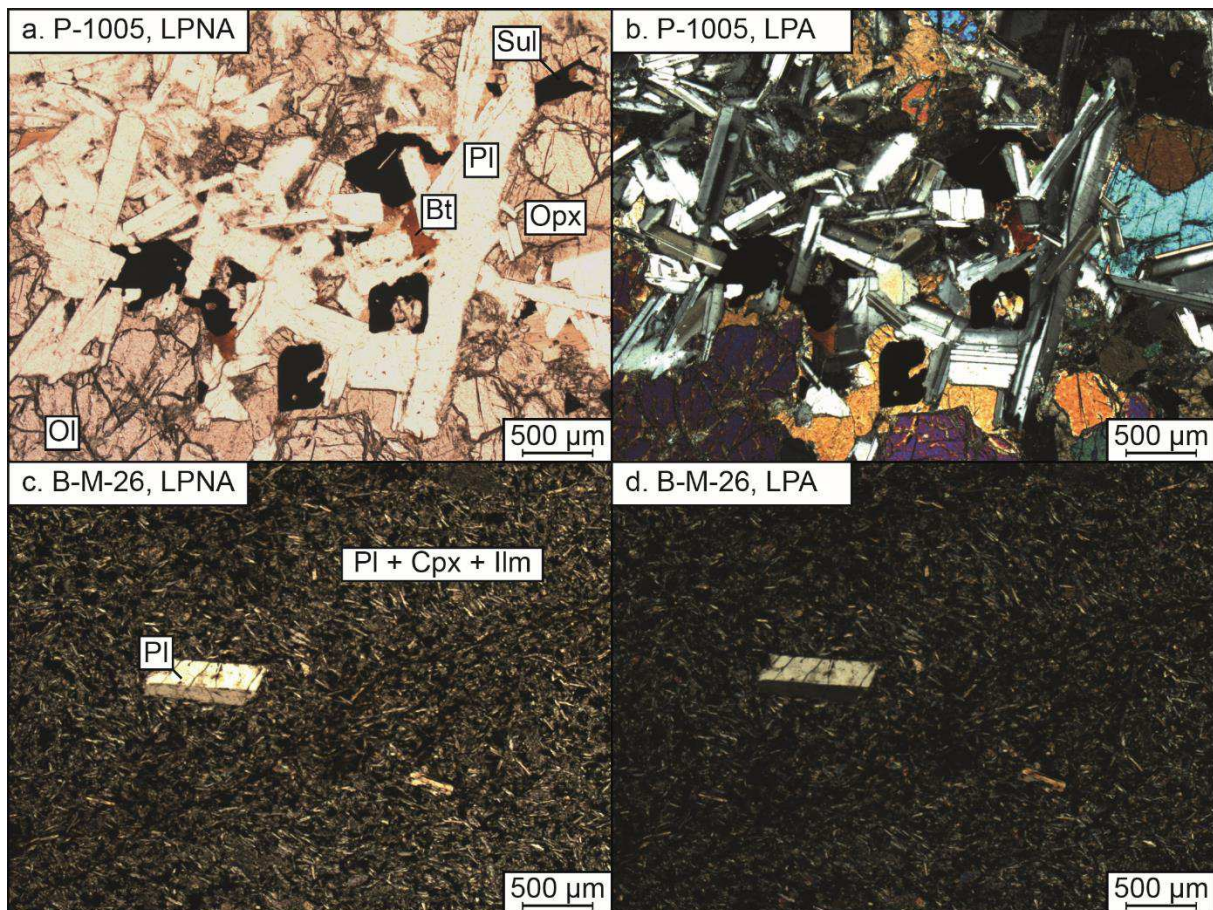


Figure II-3: Observations en lame mince des échantillons utilisés pour les verres de départ : gabbrodolélite picritique intrusive minéralisée en sulfures disséminés P-1005, a. observation en lumière polarisée non analysée (LPNA), b. observation en lumière polarisée et analysée (LPA) ; basalte extrusif de la suite de Morongovsky B-M-26, c. observation en LPNA, d. observation en LPA. Bt : biotite, Cpx : clinopyroxène, Ilm : ilménite, Ol : olivine, Opx : orthopyroxène, Pl : plagioclases, Sul : sulfures.

Les deux roches ont été d'abord fondues à haute température dans un four piézo-céramique, pour obtenir des verres de composition homogènes sans volatiles (Figure II-4, Figure II-5, Tableau II-1, Tableau II-2).

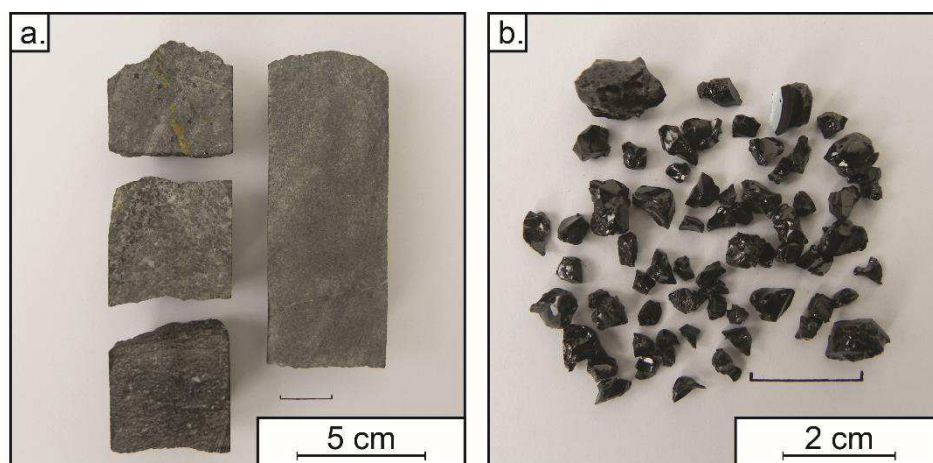


Figure II-4: a. Picrite de Noril'sk utilisée comme roche de départ. b. Verre de départ picritique formé par fusion à 1600 °C de a.

Les deux roches sélectionnées (Figure II-4 a.) sont d'abord broyées assez finement afin de permettre une fusion plus rapide. La fusion est effectuée dans un creuset en platine à 1600 °C et 1 bar, à l'air libre, pendant deux heures. A l'issue des deux heures de fusion, l'échantillon est trempé rapidement dans un bain d'eau. Le verre est ensuite extrait du creuset (Figure II-4 b.), quelques fragments sont analysés au microscope électronique à balayage (MEB, voir section II.4.2), à la microsonde électronique (EMP, voir section II.4.3) et à l'ablation laser couplé à la spectrométrie de masse à plasma induit (LA-ICP-MS, voir section II.4.5) : les verres obtenus ne contiennent pas de cristaux (Figure II-5), et possèdent une bonne homogénéité en terme de composition (Tableau II-1, Tableau II-2), comparables aux compositions naturelles déterminées par Naldrett (2004) et sont donc utilisés en tant que verres de départ pour la suite des expériences. Les verres de départ sont de nouveau broyés finement, pour pouvoir obtenir une fusion et une homogénéisation plus rapides lors des expériences en autoclave à chauffage interne (section II.2, Annexe I).



Tableau II-1: Composition (wt.%) en éléments majeurs des verres de départ (analysées par EMP). CV : coefficient de variation (écart-type divisé par la moyenne). n : nombre d'analyses.

Starting glass		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total
B-M26	Moyenne	50.17	1.12	14.98	10.13	7.13	11.82	2	0.42	98.15
	Ecart-type	0.43	0.11	0.2	0.48	0.1	0.16	0.09	0.06	0.66
	CV	1%	10%	1%	5%	1%	1%	4%	14%	1%
	n	38	38	38	38	38	38	38	38	38
P-1005	Moyenne	47.12	0.87	15.27	10.56	11.12	10.53	1.59	0.58	97.97
	Ecart-type	0.53	0.1	0.19	0.48	0.15	0.13	0.07	0.06	0.74
	CV	1%	11%	1%	5%	1%	1%	5%	10%	1%
	n	51	51	51	51	51	51	51	51	51
P-1005alu	Moyenne	47.87	0.85	15.46	11.23	11.16	10.45	1.64	0.58	99.46
	Ecart-type	0.34	0.11	0.49	0.42	0.24	0.14	0.07	0.06	0.57
	CV	1%	13%	3%	4%	2%	1%	4%	11%	1%
	n	54	54	54	54	54	54	54	54	54

Tableau II-2: Composition (ppm) en éléments traces des verres de départ (analysée par LA-ICP-MS). CV : coefficient de variation (écart-type divisé par la moyenne). n : nombre d'analyses.

Starting glass		Co	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au
B-M26	Moyenne	50.60	95.85	101.09	0.14	0.07	9.30	5.24
	Ecart-type	0.72	2.79	3.34	0.05	0.02	2.16	2.12
	CV	1%	3%	3%	38%	29%	23%	41%
	n	15	15	15	15	15	15	15
P-1005	Moyenne	75.47	693.01	600.51	0.15	0.09	12.76	4.39
	Ecart-type	0.65	20.61	10.23	0.03	0.02	0.73	0.56
	CV	1%	3%	2%	20%	27%	6%	13%
	n	12	12	12	12	12	12	12
P-1005alu	Moyenne	72.95	727.61	921.83	0.30	0.24	0.26	0.51
	Ecart-type	0.64	8.39	20.22	0.03	0.01	0.05	0.20
	CV	1%	1%	2%	11%	3%	20%	38%
	n	6	6	6	6	6	6	6

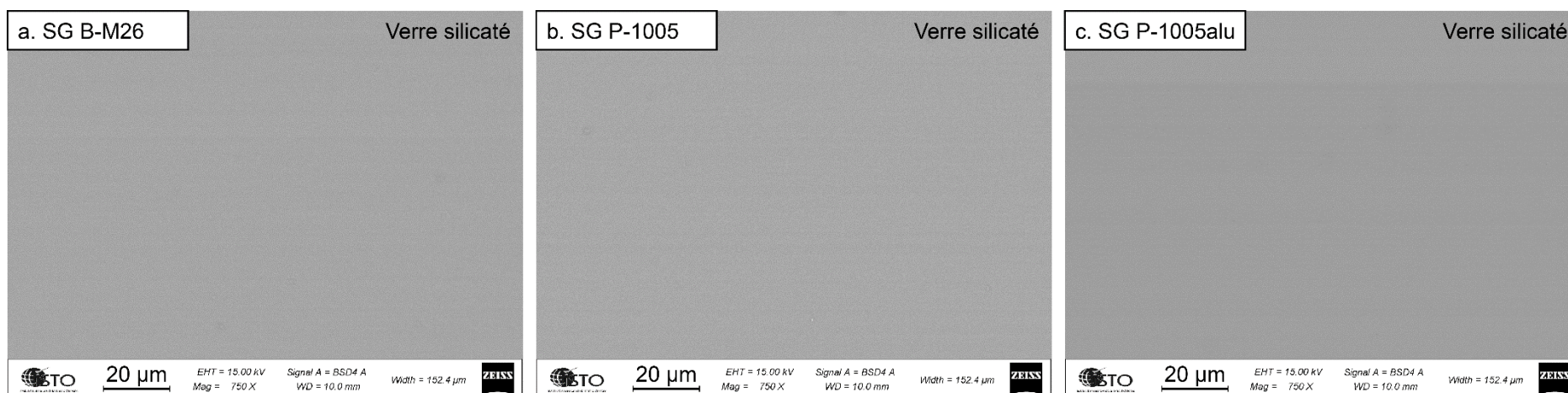


Figure II-5: Images MEB des verres de départ montrant l'absence de cristaux.

Un troisième verre de départ picritique est également produit dans des creusets en alumine pour éviter l'enrichissement du verre en Pt dans cette première phase (SG P-1005alu). La fusion est effectuée de la même manière que précédemment (1600 °C, 2 h), avec une trempe rapide dans l'air et non dans l'eau. La charge ainsi obtenue est carottée, afin d'en conserver la partie centrale, n'ayant pas interagi avec le creuset. Plusieurs fragments (dont des fragments de bordure de creuset) sont étudiés en microscopie à balayage (Figure II-6) pour en vérifier l'homogénéité. Des spinelles sont observés sur une zone restreinte (< 20 µm d'épaisseur) à la surface d'interaction avec le creuset (Figure II-6). Le reste du verre est libre de toute cristallisation (Figure II-5, Figure II-6). Les fragments ont également été analysés par microsonde électronique pour attester de l'homogénéité en composition et de l'absence d'enrichissement en Al (un enrichissement en aluminium jusqu'à 25 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est observé seulement sur les fragments de bordure de creuset, écartés lors du carottage de la partie centrale). Les compositions des trois verres de départ sont présentées dans le Tableau II-1 et le Tableau II-2. La teneur en fer du verre SG P-1005alu s'est révélée légèrement plus importante que celle du verre SG P-1005 (dû à l'absence de pertes en Fe dans le creuset en platine, Tableau II-1). Les différences dans les teneurs en Cu, Pd et Ag des deux verres picritiques correspondent probablement à une légère hétérogénéité de la poudre de départ, contenant potentiellement plus de phases enrichies lors de la formation de Palu (Tableau II-2). L'enrichissement observé vis-à-vis du platine et de l'or dans les verres produits dans le creuset en Pt correspond vraisemblablement à une diffusion à partir du creuset (Tableau II-2).

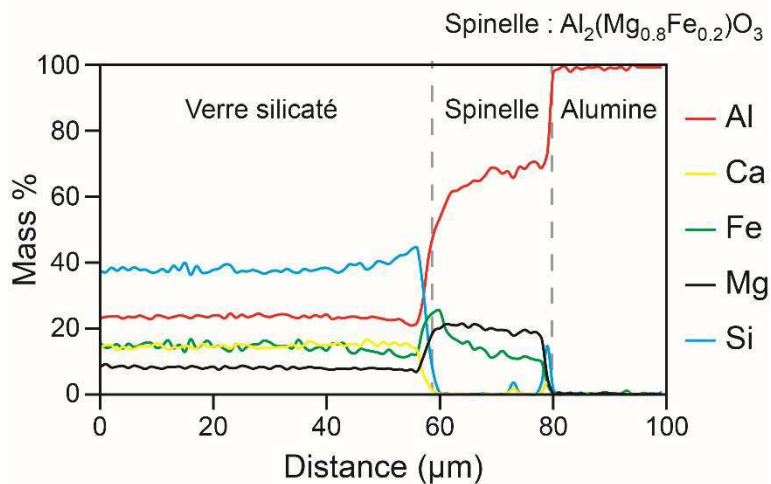
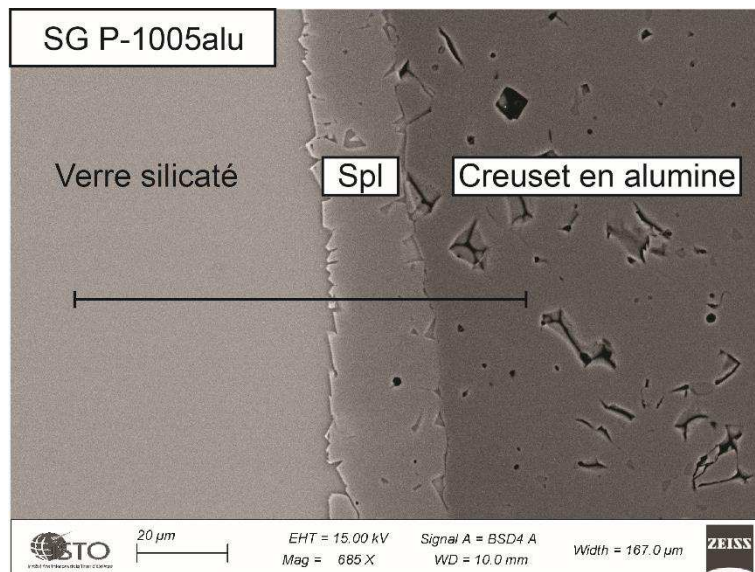


Figure II-6: Image MEB de la bordure de spinelle du verre de départ SG P-1005alu, et profil de composition

## II.2. Expériences en conditions magmatiques

### II.2.1. Autoclave à chauffage interne

L'autoclave à chauffage interne permet d'effectuer des expériences à haute température (jusqu'à 1200 °C) et moyenne pression (jusqu'à 10 kbar) sous des conditions d'oxydoréduction imposées (Champallier, 2005). Ces paramètres en font un parfait candidat pour reproduire les conditions physico-chimiques d'une chambre magmatique crustale. Les différentes expériences ont été réalisées à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO) sur les autoclaves appelés « Gros Bleu » et « Gros Vert » (Champallier, 2005).

Les avantages de cet appareil sont multiples : le grand volume interne (2.355 dm<sup>3</sup>) permet de placer plusieurs échantillons à l'intérieur du four dans des conditions identiques ( $T$ ,  $P$ ,  $fO_2$ ,  $t$ ) ; le système de trempe rapide (Roux and Lefevre, 1992; Holloway et al., 1992; Champallier, 2005), permet de refroidir

rapidement le système et de le figer, afin de pouvoir l'observer dans son état d'équilibre en conditions magmatiques (Annexe I).

Les détails du fonctionnement des autoclaves à chauffage interne sont présentés dans l'Annexe I.

### II.2.2. Préparation des capsules

Les détails des méthodes de fabrication, remplissage et vérification des capsules sont présentés dans l'Annexe I, ici seules les informations les plus importantes sont résumées. Des capsules de Pt ont été remplies avec un mélange de poudre de verre de départ et de soufre natif. Différentes proportions de soufre ajouté (500, 1000, 5000 ppm et 3 et 5 wt.%) ont été testées afin de déterminer quelle quantité était requise pour former un nombre important de sulfures ayant des tailles suffisantes pour permettre les analyses. Comme une grande partie du soufre ajouté réagit avec le métal de la capsule lors de l'expérience (Webster and Botcharnikov, 2011), 5 wt.% de soufre ajouté s'est révélé être la quantité plus adaptée pour former des sulfures analysables (diamètre > 50  $\mu\text{m}$ ). Dans une capsule en conditions très réductrice, les 5 wt.% de S ont été ajoutés sous forme de poudre de FeS pour contrer certains problèmes expérimentaux (section III.4). Chaque capsule contient également 1 à 2 wt.% d'eau. Le poids de chaque capsule est vérifié à chaque étape de préparation, mais également après expérience pour attester d'une bonne fermeture du système.

Le platine est préféré à l'alliage or-palladium pour le métal de la capsule, sur la base des interactions de ces métaux avec la charge expérimentale (et plus particulièrement le soufre et le fer qu'elle contient). L'alliage or-palladium réagit violemment avec le soufre de l'échantillon, conduisant généralement à une perforation de la capsule au bout de quelques dizaines de minutes. L'expérience GV114 (Figure II-7) a été conduite avec une capsule en alliage  $\text{Au}_{80}\text{Pd}_{20}$ , pour la durée d'une heure : la capsule est devenue perméable et n'a pas pu retenir la phase fluide présente dans la charge, conduisant à une absence de sulfure et de bulles (Figure II-7 a., b.) pendant que des poches de verre silicaté sont retrouvées au sein de la capsule (Figure II-7 c., d.).

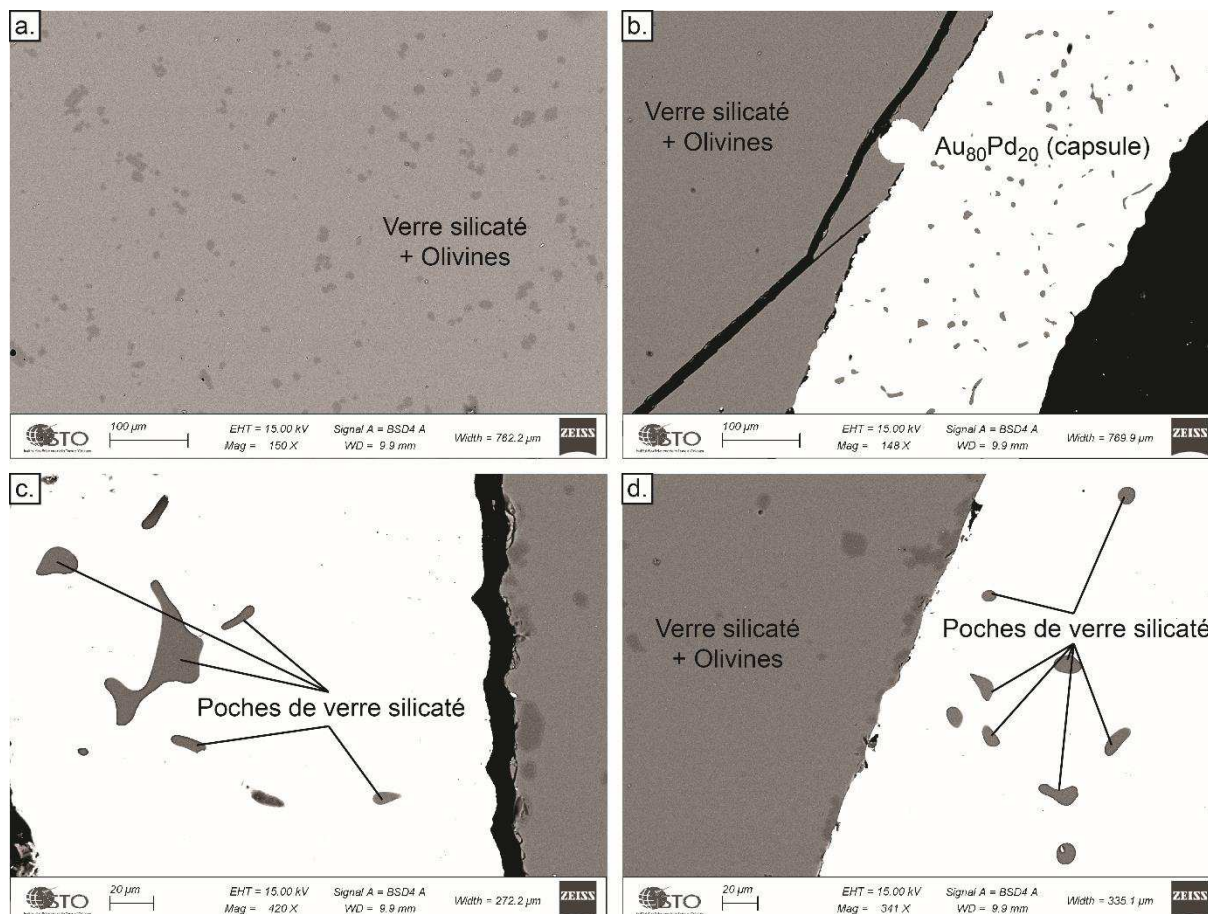


Figure II-7: Images MEB de l'expérience GV114Palu dans une capsule en  $Au_{80}Pd_{20}$ . a. Phases composant l'échantillon. b. Réaction avec la capsule, les poches de verre silicaté sont retrouvées sur toute l'épaisseur. c et d. Zooms sur les poches de verre silicaté.

Ainsi, nous avons opté pour des capsules en platine, cependant, bien qu'elles apparaissent beaucoup plus imperméables vis-à-vis du soufre, elles interagissent aussi avec l'échantillon (section III.4, Webster and Botcharnikov, 2011).

### II.2.3. Durée des expériences

Le temps d'expérience est un paramètre très important à prendre en compte (section IV.1). Des expériences avec des durées différentes (0.5, 1, et 3h) ont été menées afin de trouver les meilleures conditions pour obtenir (i) de larges plages de verre silicaté les plus homogènes en composition possible, sans sulfures ni olivine, et (ii) des sulfures de taille analysables, et homogènes en composition, mais aussi (iii) un minimum d'interactions entre l'échantillon et la capsule.

### II.2.4. Le contrôle et l'estimation des conditions oxydoréductrices

La fugacité d'oxygène au sein de l'autoclave est imposée par le biais d'un ajout de dihydrogène dans l'argon vecteur de pression. Les capsules étant perméables à  $H_2$ , et la charge expérimentale contenant

de l'eau, il est généralement assumé que la dissociation de l'eau (Equation II.1) est le processus majeur contrôlant les conditions oxydoréductrices (Botcharnikov et al., 2005).



La constante d'équilibre de cette réaction peut s'écrire sous la forme :

$$K_w = \frac{f_{H_2O}}{f_{H_2} * f_{O_2}^{1/2}} \quad \text{II.2}$$

En modifiant l'équation II.2 sous une forme logarithmique, et en arrangeant les termes, on obtient une relation linéaire pour déterminer la fugacité d'oxygène :

$$\log f_{O_2} = 2 * (\log f_{H_2O} - \log f_{H_2} - \log K_w) \quad \text{II.3}$$

La  $f_{O_2}$  de chaque capsule dépend donc de la  $f_{H_2}$  imposée dans l'autoclave (qui est la même pour toutes les capsules), et de la  $f_{H_2O}$  de la capsule (dépendante des quantités d' $H_2O$  et de S chargées dans la capsule). Ainsi pour déterminer la  $f_{O_2}$  de nos charges expérimentales, il faut dans un premier temps connaître la  $f_{H_2}$  de l'autoclave et dans un second temps, déterminer la  $f_{H_2O}$  de l'échantillon dans la capsule (section II.4.4).

La fugacité d'hydrogène ( $f_{H_2}$ ) de l'autoclave a été déterminée par la méthode des *sensors* solides (Taylor et al., 1992). Les *sensors* sont des pressés d'alliage métallique en proportion variable (Ni-Pd ou Co-Pd) et d'oxyde (NiO ou CoO). La proportion de métal dans l'alliage va être directement dépendante de la fugacité d'oxygène dans la capsule des *sensors*. Comme de larges quantités d'eau sont ajoutées à ces capsules *sensors*, nous pouvons les considérer saturées en  $H_2O$ , impliquant que l'équation II.3 peut être utilisée pour déterminer les  $f_{H_2}$  de l'autoclave. Le choix du métal (Ni ou Co) va dépendre de la gamme de  $f_{O_2}$  attendue dans l'expérience. En effet, le *sensor* Ni-Pd – NiO va pouvoir enregistrer des  $f_{O_2}$  supérieures au tampon NNO (nickel-oxyde de nickel ; Figure II-8) tandis que le *sensor* Co-Pd – CoO va pouvoir enregistrer des valeurs de  $f_{O_2}$  supérieures au tampon CoCoO (cobalt-oxyde de cobalt ; Figure II-8).



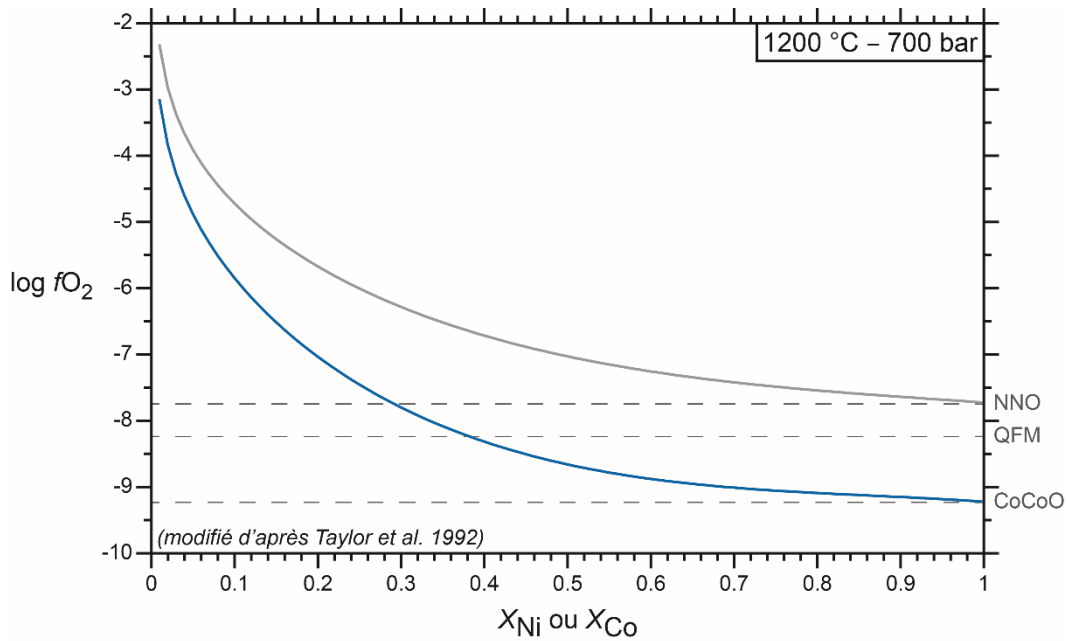


Figure II-8: Relations entre la composition du sensor et la  $fO_2$ , recalculé à 1200°C et 700 bar. En gris, sensor de composition Ni-Pd – NiO et en bleu, Co-Pd – CoO.

Deux pressés ayant des proportions différentes de métal sont insérés dans une même capsule (Annexe I). Après expérience, si l'équilibre chimique a été atteint, ces deux pressés doivent présenter des alliages ayant la même composition et donc indiquer la même  $fO_2$  (Equation II.4 Figure II-9, Annexe I). Cet équilibre chimique peut s'écrire sous la forme suivante :



Dans les cas utilisés ici, le métal M est soit Ni, soit Co, et  $x = y = 1$ . La réaction entre l'alliage métallique et l'oxyde du même métal est directement lié à la  $fO_2$  au sein de la capsule. La capsule est saturée en eau afin d'éviter que  $O_2$  soit le réactif limitant et que l'équilibre puisse être atteint (Equation II.1). La proportion de métal (Co ou Ni) présente dans l'alliage va donc correspondre à une  $fO_2$  donnée (Taylor et al., 1992, Figure II-8, Figure II-9, Figure II-10).

Plus la composition initiale des deux pressés se rapproche à celle finale, plus l'atteinte de l'équilibre sera rapide (Figure II-9 : le cas a. atteindra l'équilibre plus rapidement que le cas b.). Les *sensors* sont chargés dans la même expérience que les échantillons (Annexe I) mais, après la trempe rapide des échantillons, restent dans les conditions de l'expérience pour une durée largement supérieure (3 à 5 jours) permettant d'approcher au mieux l'équilibre chimique.



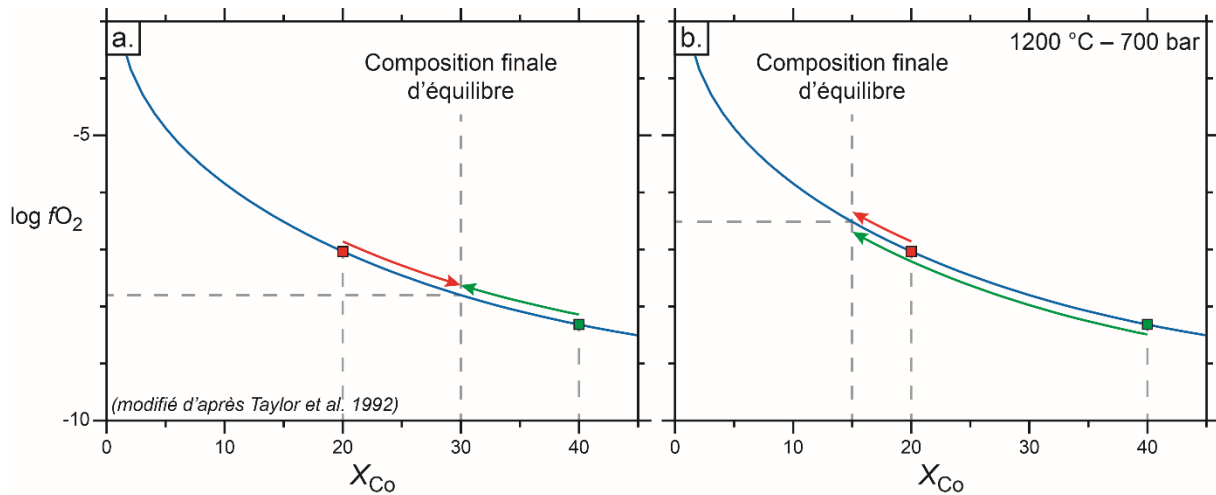


Figure II-9: Principe d'équilibration des sensors. a. La composition finale se trouve entre les compositions initiales. b. La composition finale est inférieure aux deux compositions initiales.

Les méthodes de fabrication des *sensors*, et des capsules *sensor* sont décrites précisément dans l'Annexe I.

La composition de l'alliage métallique est dosée par microsonde électronique (section II.4.3). La présence à la fois d'oxyde et d'alliage est nécessaire pour affirmer le fait que nous sommes sur la droite d'équilibre métal-oxyde (Figure II-8), et donc pouvoir utiliser les équations pour déterminer la  $f_{O_2}$  (Taylor et al., 1992, équation II.5). Néanmoins, dans la plupart de nos expériences, 3 à 5 jours ne sont pas suffisant pour atteindre l'équilibre entre les deux pressés, et ceux-ci n'ont donc pas tout à fait la même composition. Pour pouvoir estimer une  $f_{O_2}$  unique, une extrapolation linéaire est faite en prenant en compte l'état initial et l'état final du *sensor* au cours du temps (Figure II-10).

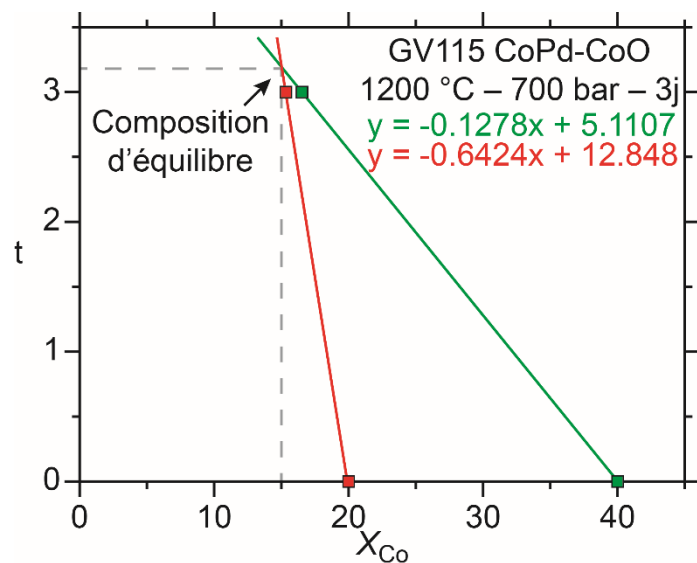


Figure II-10: Calcul de la composition d'équilibre à partir des compositions finales des sensors. L'axe des ordonnées représente le temps en jours. Les barres d'erreurs sont inférieures à la taille des symboles.

Cette composition d'équilibre permet de recalculer la fugacité d'oxygène par le biais de l'équation II.5, dérivant de l'équation de la réaction II.4 (Taylor et al., 1992).

$$\log f_{O_2} = -2 \log X_M - \frac{A + B}{2.3025 * RT} \quad \text{II.5}$$

Pour Ni-Pd ( $973 \leq T \text{ (K)} \leq 1473$ ) :

$$A = 480104 - 244.700 * T + 21.1078 * T \log T$$

$$B = 2 * (1 - X_{Ni})^2 * (-8.93 * T + 7647 * (4X_{Ni} - 1))$$

Pour Co-Pd ( $973 \leq T \text{ (K)} \leq 1473$ ) :

$$A = 491649 - 508.527 * T + 122.6909 * T \log T - 0.02518 * T^2$$

$$B = 2 * (1 - X_{Co})^2 * (-9.76 * T + 16445 * (4X_{Co} - 1))$$

La  $f_{O_2}$  calculée avec cette équation (II.5) nous permet de retrouver la  $f_{H_2}$  de tous les échantillons équilibrés lors d'une expérience. Cette  $f_{O_2}$  calculée est égale à la valeur de  $f_{O_2}$  pour tous les échantillons ayant une  $f_{H_2O}$  équivalente à la saturation en eau du système ( $f_{H_2O}$  pure, c'est-à-dire à l'équilibre avec une phase  $H_2O$  pure). Cependant, les capsules expérimentales ne sont pas saturées en eau, et ont une  $f_{H_2O}$  inférieure à  $f_{H_2O}$  pure, il convient donc d'apporter une correction sur la  $f_{O_2}$  (Botcharnikov et al., 2005). Cette correction (II.6) se rapporte à l'équation de dissociation de l'eau (liant  $f_{O_2}$ ,  $f_{H_2}$  et  $f_{H_2O}$ , équation II.1, Figure II-11) :

$$\log f_{O_2}^{capsule} = \log f_{O_2}^{saturation} - 2 \log X_{H_2O}^{fluid} \quad \text{II.6}$$

$X_{H_2O}$  représente la fraction molaire d'eau dans la capsule, elle est déterminée à partir de la quantité d' $H_2O$  dissoute dans le verre silicaté, calculée en utilisant le modèle de Iacono-Marziano et al., 2012. Les incertitudes sur la  $f_{O_2}$  sont déterminées en considérant les valeurs minimales et maximales de  $X_{H_2O}$  déterminées (sections II.4.3.1 et III.2).

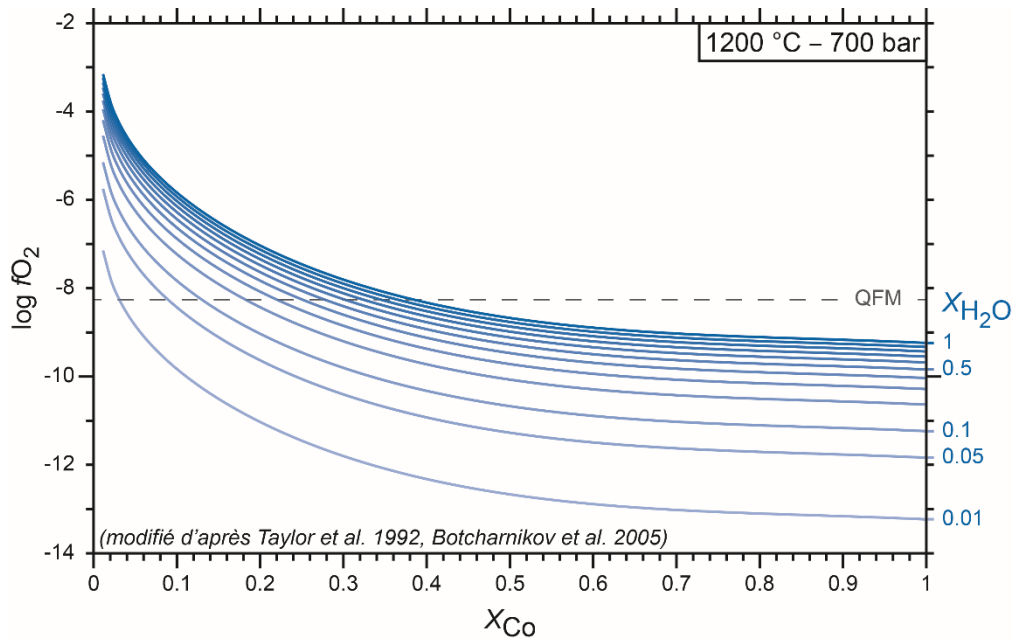


Figure II-11: Abaque pour le calcul de la fugacité d'oxygène avec la teneur en eau, calculée d'après Taylor et al., (1992) et Botcharnikov et al., (2005).

### II.3. Préparation des échantillons

L'orientation des capsules est notée sur celles-ci en fin d'expérience, afin de connaître leur position verticale dans l'autoclave (haut et bas de la capsule). La capsule est coupée sur toute sa longueur, pour former deux morceaux équivalents en taille. Ceci permet d'avoir une vision globale de tout l'échantillon : le centre et le bord de la capsule, et le haut et le bas de la capsule.

L'un de ces morceaux est monté sur un plot en résine, puis poli pour permettre les différentes observations. Le polissage s'effectue avec une série de 5 tapis abrasifs de granulométrie décroissante de 125 à 10  $\mu\text{m}$ . Un polissage final sur des draps de polissage avec des monocristaux de diamant en solution est ensuite effectué. Les échantillons sont polis pendant 15 à 60 minutes sur chaque drap par taille des cristaux de diamant décroissante (9, 3 et 1  $\mu\text{m}$ ).

Ce plot poli peut alors être observé en microscopie optique, ou analysé par ablation laser (LA-ICP-MS) tel quel. Il devra être métallisé par une fine couche de carbone ( $\approx 20 \text{ nm}$ ) pour les observations en microscopie électronique à balayage et en microsonde électronique.

Le second morceau d'échantillon est conservé en vue d'analyses ultérieures (infra-rouge, microtomographie X).

## II.4. Méthodes analytiques

### II.4.1. Microscope optique

La microscopie optique est utilisée en mode réflexion, sur les plots polis des échantillons expérimentaux. Elle permet en premier lieu de vérifier le bon état du polissage lors de la préparation des échantillons et d'observer la présence et la répartition des différentes phases dans nos produits expérimentaux, à savoir le verre silicaté, le liquide sulfuré trempé, les olivines et les bulles. La taille des gouttelettes de liquide sulfuré trempé ainsi que les interactions au contact de la capsule sont également notées. Cette étape de repérage via microscopie optique constitue un gain de temps considérable avant les observations détaillées via la microscopie électronique à balayage.

### II.4.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet une observation beaucoup plus fine et détaillée des phases qui constituent nos échantillons expérimentaux. Deux MEBs ont été utilisés, un Tescan Mira au BRGM et un Zeiss Merlin Compact à l'ISTO, avec l'assistance d'Ida Di Carlo, de Patricia Benoist-Julliot et de Sylvain Janiec.

L'échantillon est placé sous vide, et est balayé par un flux d'électrons primaires générés par un filament de tungstène sous haute tension (20 kV pour le Tescan, 15 kV pour le Zeiss). Une partie de ces électrons primaires va interagir avec les électrons des atomes présents à la surface de l'échantillon, un échange d'énergie à lieu, entraînant l'émission de nouveaux électrons dits secondaires. Ceux-ci possèdent une faible énergie et vont permettre de donner des informations sur la topographie de l'échantillon. Une autre partie de ces électrons primaires va interagir de façon quasi élastique avec le noyau des atomes présents à la surface de l'échantillon, et seront renvoyés sans grande perte d'énergie. Ces électrons sont appelés électrons rétrodiffusés et vont fournir des indications sur la nature de l'atome qu'ils ont rencontré. Cette interaction dépend du numéro atomique de l'atome et les électrons rétrodiffusés sont ensuite détectés (détecteur YAG pour le Tescan, et 5 cadrans pour le Zeiss), pour produire une image en niveaux de gris dans laquelle les phases les plus denses (numéro atomique élevé) paraîtront dans des tons de gris clairs alors que les phases les moins denses (numéro atomique faible) montreront des tons de gris foncés. La plupart des photos prises dans ce manuscrit ont été produites par imagerie en électrons rétrodiffusés. Des images détaillées ont été prises, ainsi que des panoramas généraux de tous les échantillons (Figure III-6), ces panoramas ont été construits à l'aide du logiciel Smartstitch et permettent d'avoir une vision globale des produits expérimentaux, et un meilleur repérage pour les analyses EMP et LA-ICP-MS.

Des analyses élémentaires semi-quantitatives ont été aussi réalisées via le microscope électronique à balayage en analysant les rayons X émis par l'échantillon lors de l'interaction avec le flux d'électrons

avec un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS, EDAX pour le Tescan et Bruker pour le Zeiss). Cela permet d'avoir une idée de la composition des phases.

### II.4.3. Microsonde électronique (EMP)

#### II.4.3.1. Analyses ponctuelles

La microsonde électronique est utilisée pour déterminer la composition en éléments majeurs (en concentration supérieure à la centaine de ppm) des différentes phases de nos produits expérimentaux. Les analyses par microsonde électronique ont été effectuées sur une CAMECA SX Five, à l'ISTO, avec l'assistance d'Ida Di Carlo. Le principe est similaire à la microscopie électronique à balayage, un flux d'électron est envoyé sur l'échantillon, et va réagir avec celui-ci. Les atomes vont répondre à cette interaction par émission de rayons X selon un angle propre pour chaque élément ( $2\sin\theta$ ). La microsonde est composée de cinq spectromètres différents contenant des cristaux de détections (standards et à haute résolution), et ceux-ci vont, en fonction de leur position, récupérer les rayons X émis à un angle particulier par rapport à l'échantillon. Les cristaux de détection de ces spectromètres vont ensuite changer de position pour détecter un autre panel de rayons X, et donc un autre élément. La méthode est quantitative et calibrée avec une série de standards connus, différents en fonction des éléments et phases mesurés.

Pour chaque phase analysée, les conditions d'analyse et les éléments mesurés sont différents :

#### Verres silicatés

Le programme pour analyser le verre silicaté est le suivant : tension du filament de tungstène = 15 kV, intensité du courant = 6 nA. Le faisceau d'électron est défocalisé à 10  $\mu\text{m}$  pour éviter la volatilisation des éléments légers (Na en particulier) sous l'effet de l'énergie du faisceau. Cela permet également d'analyser une zone de verre plus large et donc d'éviter les phénomènes d'hétérogénéités locales. Le Tableau II-3 présente la liste des éléments mesurés, le temps de comptage par élément, le type de détecteur et le standard utilisé pour la calibration.

Tableau II-3: Paramètres de calibration de la sonde et programme pour les analyses de verre silicaté.

Élément	Raie analysée	Cristal	Temps de comptage	Standard de calibration
Si	K $\alpha$	TAP	10	Orthose
Ti	K $\alpha$	PET	10	Magnétite
Al	K $\alpha$	TAP	10	Al <sub>2</sub> O
Fe	K $\alpha$	LIF	10	Fe <sub>2</sub> O
Mn	K $\alpha$	LIF	10	Magnétite
Mg	K $\alpha$	LTAP	10	MgO
Ca	K $\alpha$	LPET	10	Andradite
Na	K $\alpha$	LTAP	10	Albite
K	K $\alpha$	PET	10	Orthose
P	K $\alpha$	LPET	10	Apatite
S	K $\alpha$	LPET	10 – 120	BaSO <sub>4</sub>

La teneur en eau dissoute dans les verres silicatés ne peut pas être déterminée directement par microsonde électronique, l'hydrogène étant un élément trop léger pour être analysé. Le total d'une analyse par microsonde électronique dépend de la quantité d'eau présente dans le verre, mais aussi de la composition du verre (perte en Na par exemple, éléments non mesurés, ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quantifié comme FeO). Afin de déterminer une relation entre le total de l'analyse et la teneur en eau, une série de standards de verre hydratés de même composition que nos produits expérimentaux a été fabriquée (suivant le protocole de préparation des échantillons, voir aussi section II.4.4). Une expérience en autoclave à chauffage interne à 1200 °C et 2188 bars (afin de permettre la dissolution de l'eau dans le verre, et de ne pas atteindre la saturation), avec des capsules contenant 0, 0.5, 1, 2 et 4 wt.% d'eau a donc été menée. Lors de chaque session de microsonde sur des verres silicatés, ces standards sont également analysés. Ces analyses de standards permettent de construire une droite d'étalonnage reliant la concentration en eau du verre silicaté avec le total obtenu par microsonde électronique (Di Carlo, 2005). Le détail de ces calculs est expliqué dans le paragraphe II.4.4.

### Sulfures

Pour les analyses de liquide sulfuré trempé, les conditions de la microsonde sont les suivantes : tension du filament de tungstène = 20 kV, intensité du courant = 30 nA. La taille du faisceau d'électron est adaptée à la taille de la gouttelette de sulfure analysée, pour de petits sulfures, le faisceau est focalisé, pour de plus grandes tailles de sulfures, une défocalisation de 3, 6, 12 ou 20  $\mu$ m a pu être utilisée. La défocalisation du faisceau permet de moyenniser l'analyse et d'éviter certains biais analytiques pouvant être dus à des exsolutions qui se peuvent se former pendant la trempe du liquide sulfuré. Les paramètres de calibration sont présentés dans le Tableau II-4.

Tableau II-4: Paramètres de calibration de la sonde et programme pour les analyses de liquide sulfuré.

Élément	Raie analysée	Cristal	Temps de comptage	Standard de calibration
Si	K $\alpha$	LTAP	10	Albite
S	K $\alpha$	PET	10	Pyrite
Fe	K $\alpha$	LIF	10	Pyrite
Co	K $\alpha$	LIF	10	Co <sup>0</sup> (métal)
Ni	K $\alpha$	LIF	10	Ni <sup>0</sup> (métal)
Cu	K $\alpha$	LLIF	10	Cu <sup>0</sup> (métal)
Pt	L $\alpha$	PET	10 – 60	Pt <sup>0</sup> (métal)
O	K $\alpha$	PCO	10 – 120	Magnétite

Le silicium est dosé afin de vérifier que seul le sulfure est analysé, et qu'il n'y a pas de contamination par le verre ou l'olivine autour. Les analyses de sulfures présentant une teneur en Si supérieure à 0.1 wt.% sont systématiquement écartées. Cette étape fondamentale permet d'enlever les analyses où une contribution des phases silicatées pourrait avoir eu lieu, particulièrement sur la détermination de l'oxygène dissous dans les sulfures.

Le dosage de la concentration d'oxygène dans le sulfure par microsonde électronique a été effectué pour la première fois à l'ISTO dans le cadre de cette thèse et il a donc fallu déterminer les meilleurs standards et spectromètres pour une détermination optimale de l'oxygène (Fonseca et al., 2008).

Tous les standards non silicatés contenant de l'oxygène (magnétite, hématite, MgO, ZnO, AlON, et hambergite), ainsi que l'andradite, ont été testés afin de déterminer le standard de calibration le plus adéquat. Un sulfure de nos échantillons a été analysé afin de localiser la position ( $2\sin\theta$ ) du pic de l'oxygène pour nos sulfures et le comparer avec les positions du pic de l'oxygène des différents standards. Il est apparu que le pic de l'oxygène dans la magnétite était dans la même position que celle de notre échantillon sur le cristal PCO ( $2\sin\theta = 52.913$ ), la magnétite a donc été utilisée comme standard pour le dosage de l'oxygène dans le sulfure.

Enfin, il est nécessaire avant chaque séance d'analyse d'oxygène, de polir les échantillons et les standards afin d'avoir une surface fraîche, et une métallisation uniforme identique sur échantillons et standards. En général, la métallisation est effectuée au dernier moment, pour avoir le plus petit laps de temps avant le début des analyses.

#### Capsules

Les capsules en platine ont été analysées dans le but de déterminer si une perte en fer existe dans les expériences (quelle est la quantité de fer perdue, et sur quelle distance l'élément diffuse). Le programme servant à analyser les capsules prend en compte une tension du filament de 15 kV, une intensité de courant de 20 nA, et un faisceau focalisé.

Tableau II-5: Paramètres de calibration de la sonde et programme pour les analyses de capsule.

Élément	Raie analysée	Cristal	Temps de comptage	Standard de calibration
Si	K $\alpha$	TAP	10	Albite
S	K $\alpha$	LPET	10	Pyrite
Fe	K $\alpha$	LIF	10	Pyrite
Ni	K $\alpha$	LIF	10 – 60	Ni <sup>0</sup> (métal)
Cu	K $\alpha$	LLIF	10 – 60	Cu <sup>0</sup> (métal)
Pd	L $\alpha$	LPET	10	Pd <sup>0</sup> (métal)
Pt	L $\alpha$	LLIF	10	Pt <sup>0</sup> (métal)
Au	L $\alpha$	LIF	10	Au <sup>0</sup> (métal)

### Olivine

L'analyse des olivines a été conduite sous une tension de 20 kV, et une intensité de 30 nA, avec un faisceau d'électron focalisé (Tableau II-6). Les analyses des olivines ont permis la détermination de coefficients de partage du Ni faisant intervenir l'olivine (section III.10). Co et Cu ont été analysés mais n'ont jamais pu être détectés car inférieurs aux limites de détection de la machine.

Tableau II-6: Paramètres de calibration de la sonde et programme pour les analyses d'olivine.

Élément	Raie analysée	Cristal	Temps de comptage	Standard de calibration
Si	K $\alpha$	TAP	10	Olivine
Al	K $\alpha$	TAP	10	Al <sub>2</sub> O
Fe	K $\alpha$	LIF	10	Fe <sub>2</sub> O
Co	K $\alpha$	LIF	10 – 120	Co <sup>0</sup> (métal)
Ni	K $\alpha$	LLIF	10 – 120	NiO
Cu	K $\alpha$	LLIF	10 – 120	Cu <sup>0</sup> (métal)
Mg	K $\alpha$	LTAP	10	MgO
Ca	K $\alpha$	PET	10	Andradite

### Sensors

Les analyses de *sensors* ont utilisé le programme suivant : tension de 15 kV, intensité de 20 nA, avec un faisceau d'électrons focalisé (Tableau II-7).

Tableau II-7: Paramètres de calibration de la sonde et programme pour les analyses de sensor.

Élément	Raie analysée	Cristal	Temps de comptage	Standard de calibration
S	K $\alpha$	LPET	10	Pyrite
Fe	K $\alpha$	LIF	10	Pyrite
Co	K $\alpha$	LLIF	10	Co <sup>0</sup> (métal)
Ni	K $\alpha$	LIF	10	Ni <sup>0</sup> (métal)
Pd	L $\alpha$	LPET	10	Pd <sup>0</sup> (métal)
Pt	L $\alpha$	PET	10	Pt <sup>0</sup> (métal)
Au	L $\alpha$	LIF	10	Au <sup>0</sup> (métal)



#### II.4.3.2. Cartographie X

La microsonde électronique permet également de construire des cartes chimiques par rayons X de la surface de l'échantillon. La résolution maximale pouvant être atteinte est de 1  $\mu\text{m}$  et la limite de détection est la même que pour les analyses ponctuelles (plusieurs centaines de ppm). Elles ont été utilisées pour voir la distribution des métaux (essentiellement Ni et Cu) dans les gouttelettes de liquide sulfuré. La cartographie X a également permis d'observer la variation de la teneur en métaux (Fe, Ni, Cu, Pt) dans la bordure de réaction et dans la capsule. Pour effectuer des cartographies par microsonde électronique, les conditions ont été fixées à 20 kV, 100 nA, avec un temps de comptage (dwell time) de 100 ms pour chaque élément. Les cartographies réalisées sont semi-quantitatives (sans calibration de la machine).

#### II.4.4. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique permettant d'obtenir les spectres d'absorption d'un échantillon (Figure II-12) pour en déterminer leur composition. Un faisceau infrarouge est envoyé à travers l'échantillon, parmi les différentes longueurs d'onde contenues dans le faisceau, certaines seront absorbées par l'échantillon et d'autres transmises jusqu'au détecteur. Les longueurs d'onde absorbées par l'échantillon correspondent à des molécules ou des groupements d'éléments bien spécifiques.

Dans le cadre de cette étude, cette technique a été utilisée pour déterminer les teneurs en eau des verres expérimentaux (Stolper, 1982; Fine and Stolper, 1986; Devine et al., 1995; Di Carlo, 2005), et plus particulièrement de la série de standards de verres hydratés (section II.4.3.1 Verres silicatés). Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre Nicolet 6700 à l'ISTO.

L'utilisation du FTIR sur des verres expérimentaux requiert un double polissage : les deux faces de l'échantillon ont été polies de manière subparallèle, en obtenant une épaisseur d'environ 50 à 100  $\mu\text{m}$ .

La bande de l'eau analysée est celle correspondant à l'élongation de l'eau (symétrique et asymétrique) située à une longueur d'onde d'environ  $3535\text{ cm}^{-1}$  (Figure II-12, Stolper, 1982).

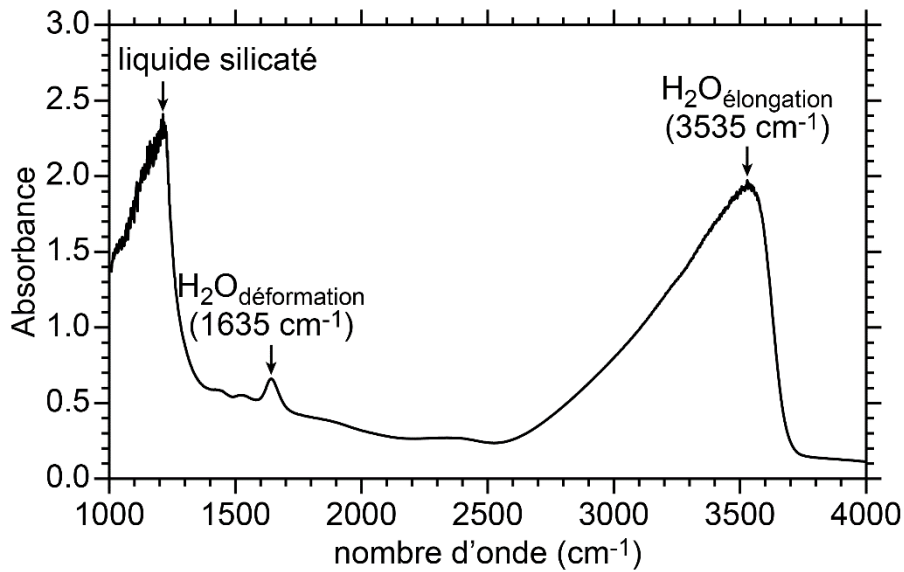


Figure II-12: Spectre d'absorption infrarouge de l'eau. Les bandes de déformation et d'élongation de la molécule d'eau sont indiquées.

Il est possible de recalculer la teneur en eau par la loi de Beer-Lambert (Stolper, 1982; Fine and Stolper, 1986, équation II.7).

$$c = \frac{18.01 * A_{3530}}{d * \rho * \varepsilon} \quad \text{II.7}$$

Avec  $c$  la concentration en  $\text{H}_2\text{O}$ , 18.01 correspond à la masse molaire de l'eau ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $A_{3530}$  l'absorbance du pic à  $3530 \text{ cm}^{-1}$ ,  $d$  l'épaisseur de l'échantillon,  $\rho$  la masse volumique du verre, et  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction en  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Le coefficient d'extinction est dépendant de la composition du verre (Stolper, 1982), n'étant pas déterminé pour des compositions picritiques, celui choisi pour calculer la teneur en eau de nos verres est celui de (Fine and Stolper, 1986) déterminé pour des verres basaltiques ( $60 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). L'épaisseur de l'échantillon pour chaque point d'analyse est déterminée avec un microscope optique équipé d'une platine de précision motorisée (quartz piézoélectrique), numérisée et calibrée. La densité des trois verres de départ a été mesurée (Annexe II), la masse volumique du verre picritique (qu'il soit fabriqué dans le creuset en alumine ou en platine) est déterminée à  $2781 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ , et celle du verre basaltique à  $2734 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ .

La série de standards hydratés (Tableau II-8) dont la teneur en eau est connue, est analysée lors de chaque séance microsonde de verre silicaté. Il est alors possible de déterminer une droite d'étalonnage reliant la teneur en eau et le total de l'analyse obtenu par microsonde électronique (Figure II-13). En utilisant cette relation, la teneur en eau dans les échantillons expérimentaux peut alors être

déterminée. L'incertitude sur la détermination de la teneur en eau par cette technique, déterminée par régression linéaire (Figure II-13), se situe généralement autour de 0.30 wt.%, mais elle est probablement plus importante à cause des légères variations de composition des échantillons par rapport aux standards (dues à la cristallisation et aux variations de  $fO_2$  qui peuvent changer la spéciation du Fe dans le verre). En particulier, les teneurs en  $H_2O$  des échantillons inférieures à 1.72 wt.% sont estimées en utilisant une extrapolation de la courbe de calibration et sont donc vraisemblablement affectées par une incertitude supérieure à 0.30 wt.%.

Tableau II-8: Teneur en eau des standards utilisés pour recalculer les teneurs en  $H_2O$  finale des échantillons par microsonde électronique.  $n$  : nombre d'analyses.

Échantillon	$H_2O_f$ (wt.%)	Ecart-type	$n$
GB1516 #1	1.72	0.37	11
GB1516 #2	1.85	0.16	5
GB1516 #3	2.12	0.16	5
GB1516 #4	3.45	0.13	5
GB1516 #5	4.95	0.47	5

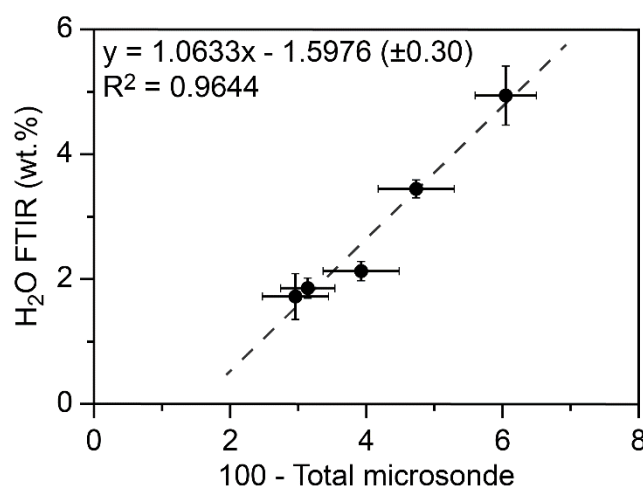


Figure II-13: Exemple de relation entre l'eau déterminée au FTIR et à la microsonde lors d'une seule séance d'analyses.

## II.4.5. LA-ICP-MS

### II.4.5.1. Principe

L'ablation laser couplée à la spectrométrie de masse à plasma induit (LA-ICP-MS) est une technique d'analyse ponctuelle destructive permettant le dosage d'éléments traces. Un faisceau laser dont la taille est sélectionnable entre quelques microns et 100  $\mu\text{m}$  de diamètre, vient percuter et ablater la surface de l'échantillon, placé dans une enceinte. Cela le transforme en une suspension de particules fines, qui seront ensuite transportées grâce à un gaz vecteur (hélium) jusqu'à la torche à plasma en entrée du spectromètre de masse. Le plasma est généré par de l'argon (avec un débit général de  $\approx 1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ ), et atteint une température de l'ordre de 6000 K, pouvant ioniser plus de 90% des éléments du tableau périodique. Cette torche plasma va permettre la sublimation et l'ionisation des différents éléments et les envoyer dans le secteur magnétique, puis le secteur électrique où ils seront séparés selon leur masse, leur charge électrique et leur vitesse, avant de venir frapper les détecteurs. Deux détecteurs sont utilisés, soit un compteur d'ions, soit une cage de Faraday. Le compteur d'ions est composé de plusieurs panneaux qui vont chacun dupliquer les ions reçus. La cage de Faraday est utilisée lorsque les éléments sont en trop grande concentration et que le signal du compteur d'ions sature.

Les analyses ont été effectuées au laboratoire IRAMAT (Orléans). Le système d'ablation utilisé est un laser Excimer Resonetics ArF à 193 nm. Il est couplé avec un spectromètre de masse à secteur magnétique (ICP-MS) Thermo Scientific™ Element XR™.

### II.4.5.2. Méthode

La méthode utilisée dépend des isotopes à analyser, ainsi que de leurs concentrations qui déterminent le mode de détection (par le compteur d'ions et/ou la cage de Faraday).

Dans le cadre de cette thèse, les isotopes analysés sont les suivants :  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{101}\text{Ru}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{105}\text{Pd}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{187}\text{Re}$ ,  $^{192}\text{Os}$ ,  $^{193}\text{Ir}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ . Dans certaines séquences, deux isotopes du platine supplémentaires ( $^{194}\text{Pt}$  et  $^{196}\text{Pt}$ ) ont aussi été analysés pour bien vérifier qu'aucune interférence ne venait s'ajouter. Un test a également été effectué avec différents isotopes de palladium ( $^{105}\text{Pd}$ ,  $^{106}\text{Pd}$  et  $^{108}\text{Pd}$ ) pour contrôler l'absence d'interférences sur cet élément. Le mode de détection et les paramètres de comptage de chaque élément sont définis automatiquement par la méthode (compteurs d'ions et cage de Faraday).

Toutes les analyses ont été conduites avec une puissance du laser réglée à 5 mJ, ce qui correspond à une fluence (énergie par unité de surface) au niveau de l'échantillon d'environ  $2.7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Chaque analyse est constituée d'une partie de background analytique, d'une durée variant de 10 à 20 secondes avant mise en route de l'ablation, afin de déterminer le bruit de fond du signal (Figure II-14). De plus, ce background permettra également au logiciel Glitter, utilisé pour le traitement de données, de calculer les erreurs et incertitudes sur les concentrations de chaque isotope (van Achterbergh et al., 2000). L'autre partie du chromatogramme (intensité du signal en fonction du temps, Figure II-14) correspond au signal de l'échantillon ablaté. Un minimum de 5 à 10 secondes de plage de signal est nécessaire pour avoir une bonne détermination de la concentration d'un élément par le calcul, et pour une bonne utilisation du logiciel Glitter. Il convient donc d'adapter la fréquence du laser pour pouvoir obtenir une résolution temporelle adéquate. Une fréquence trop basse limite le volume de matière à analyser et donc amoindrit et rend instable le signal. Une fréquence trop élevée provoque une ablation importante, et peut provoquer (i) une baisse du signal due au matériel ablaté qui n'est plus totalement éjecté, si le diamètre du cratère d'ablation est trop petit (ou plus profond que large), ou (ii) une contamination par des phases qui ne sont pas visibles à la surface.

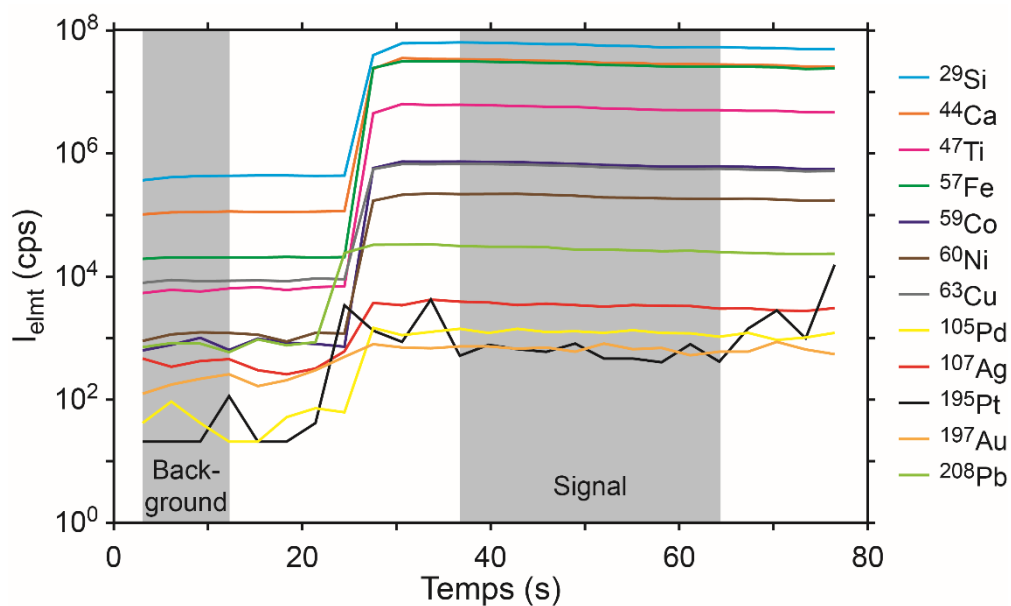


Figure II-14: Exemple d'un signal obtenu par LA-ICP-MS (obtenu sur NIST SRM 610).

Pour les sulfures, la taille du faisceau laser est adaptée à la taille du globule que l'on veut analyser. La fréquence choisie pour l'analyse des sulfures est de 2 Hz, afin d'avoir un signal d'ablation assez long, et ne pas traverser le sulfure en moins de 5 secondes.

Pour les verres silicatés, la taille du faisceau laser est généralement de 100  $\mu\text{m}$ , mais elle a dû être baissée jusqu'à 70  $\mu\text{m}$ , dans le cas où la plage de verre libre d'olivine ou de sulfures n'était pas assez grande. La fréquence utilisée est de 10 Hz, et lorsque le signal enregistre une contribution provenant de sulfures en dessous de la surface de l'échantillon, cette partie du signal est écartée lors du traitement des données (plus d'informations dans la section III.7.5).

Les standards ont été analysés avec un faisceau de 100 µm et une fréquence de 10 Hz, afin d’avoir un très bon signal pour tous les éléments analysés. Chaque séquence analytique est composée d’une vingtaine d’analyses et débute et se termine par des analyses de standards. Les NIST SRM 610 et SRM 612 (verres sodocalciques synthétiques contenant une soixantaine d’éléments chimiques, Pearce et al., 1997; Sylvester and Eggins, 1997; Jochum et al., 2005), le BCR-2G (verre basaltique de Columbia River, Rocholl, 1998; Jochum et al., 2005), ainsi que le MASS-1 (comprimé de sulfure synthétique, Wilson et al., 2002; Jochum et al., 2005; Sylvester, 2008), ont été utilisés comme standards (voir l’Annexe II pour plus de détails).

#### II.4.5.3. Traitement de données

La transformation des intensités en concentrations est faite avec l’aide du logiciel Glitter (van Achterbergh et al., 2000). Chaque spectre est vérifié afin de sélectionner le background du signal (entre 10 et 20 secondes avant l’ablation) ainsi que le signal lors de l’ablation (Figure II-14). Un intervalle de temps doit donc être sélectionné pour le background et pour le signal, dans lequel les intensités doivent être les plus stables possibles.

$$C_{Ech}^{Elmt} = I_{Ech}^{Elmt} / \left( \frac{I_{SE}^{Elmt}}{C_{SE}^{Elmt}} * \left( \frac{I_{Ech}^{SI} * C_{SE}^{SI}}{I_{SE}^{SI} * C_{Ech}^{SI}} \right) \right) \quad II.8$$

Avec  $C$  les concentrations,  $I$  les intensités moyennes (background soustrait, en cps),  $Elmt$  l’élément considéré,  $Ech$  l’échantillon,  $SE$  le standard externe et  $SI$  le standard interne (Longerich et al., 1996; van Achterbergh et al., 2000). Les abondances isotopiques (May and Wiedmeyer, 1998; Thomas, 2002) sont également prises en compte lors de la détermination de la concentration finale (van Achterbergh et al., 2000). Les limites de détection sont également calculées par Glitter selon une méthode statistique, à partir du nombre de coups total mesuré dans l’intervalle de background choisi (van Achterbergh et al., 2000).

Le standard externe est un des matériels de référence présentés dans le paragraphe précédent (NIST SRM 610 et SRM 612, BCR-2G, MASS-1), tandis que le standard interne est un élément dont la teneur est connue pour chaque échantillon (mesuré par une technique indépendante, la microsonde électronique dans notre cas). Dans le traitement des données avec Glitter le choix des standards externe et interne a été le suivant :

- pour les verres silicatés, le standard externe choisi est le NIST 610 avec pour standard interne le  $^{44}\text{Ca}$ . Le calcium étant un élément présent en quantité similaire dans le NIST 610 ( $\approx 11.5$  wt.% CaO, (Pearce et al., 1997) ainsi que dans nos échantillons (autour de 10 à 12 wt.% CaO, Tableau III-7).

- pour les sulfures, le standard externe MASS-1 a été préféré, pour garder une homogénéité de matrice. La concentration en Cu (13.4 wt.%) par rapport à celle en Ni (97 ppm) dans le MASS-1 (Wilson et al., 2002, Annexe II) étant la moins éloignée de celle de nos liquides sulfurés (quelques wt.% pour Ni et Cu, Tableau III-6), nous avons préféré utiliser  $^{63}\text{Cu}$  comme standard interne. Cependant, le Pd n'étant pas dosé et référencé dans le MASS-1, sa concentration dans les sulfures a été déterminée par le couple NIST 610 –  $^{63}\text{Cu}$  afin de garder une homogénéité de standard interne.

Les différents tests effectués pour déterminer l'influence de la taille du faisceau et de la fréquence sur les concentrations calculées sont présentés dans l'Annexe II. Ces tests montrent que le fait de changer de taille et de fréquence d'analyse entre les standards externes et les échantillons ont des conséquences mineures sur le résultat de l'analyse. Les analyses des standards externes pour les sulfures ont donc été réalisées dans les meilleures conditions pour maximiser le signal de tous les éléments (10 Hz, 100  $\mu\text{m}$ ), indépendamment de la fréquence (2 Hz) et de la taille (entre 20 et 100  $\mu\text{m}$ ) utilisées pour analyser les sulfures.

#### II.4.6. Microtomographie aux rayons X

La microtomographie X est une technique non destructive qui permet la reconstruction d'un volume 3D par imagerie de rayons X. De multiples images sont obtenues en faisant passer des rayons X à travers l'échantillon. L'échantillon tourne sur 360°, permettant l'obtention de plusieurs images de l'échantillon sous différents angles. Cela permet une reconstruction du volume de l'échantillon par empilement de toutes ces images. Le résultat final est une image en niveaux de gris, montrant l'organisation interne de l'échantillon, par la séparation des phases présentes en fonction de leur coefficient d'absorption des rayons X. Les phases les plus denses sont généralement plus claires que les phases les moins denses, pendant que le vide et les bulles de gaz apparaissent noirs.

Les analyses en microtomographie X ont été effectuées avec un microtomographe de type NanoTom à l'ISTO, par Laurent Arbaret, et avec un microtomographe 3D de type Zeiss Xradia Versa-XRM 500 au CSIRO (Perth, Australie) par Margaux Le Vaillant.

Les échantillons sont des morceaux de plusieurs  $\text{mm}^3$ , montés sur un support permettant la rotation dans l'appareil. Dans le cadre de notre étude, il est impératif de retirer de l'échantillon, toute trace de la capsule en Pt. Le platine possède un fort coefficient d'absorption des rayons X, empêchant la traversée de ces derniers, et donc la distinction des autres phases présentes dans l'échantillon.

## II.5. Modélisation thermodynamique

Un modèle thermodynamique (section V) est construit à partir des données expérimentales obtenues et celles de la littérature dans le but de déterminer la relation entre les coefficients de partage et les différents paramètres physicochimiques que sont la température ( $T$ ), la pression ( $P$ ), la fugacité d'oxygène ( $f_{O_2}$ ), la fugacité de soufre ( $f_{S_2}$ ), et la composition des différents liquides (silicaté et sulfuré).

Cette modélisation a été effectuée avec Excel, en utilisant le solveur pour permettre le paramétrage des différentes constantes selon une régression linéaire par la méthode des moindres carrés. Ce modèle permet la modélisation de la teneur en oxygène pouvant entrer dans le liquide sulfuré, et l'évolution des coefficients de partage de Ni et Cu entre le liquide silicaté et le liquide sulfuré. Des modélisations semi-empiriques ont également été construites pour le calcul des coefficients de partage de Co, Pd, Ag, Pt et Au. Toutes ces modélisations sont basées sur des réactions d'échange entre le liquide silicaté et le liquide sulfuré.

Les détails des différentes étapes de calcul sont présentés dans le chapitre V.





### III. Résultats expérimentaux

Ce chapitre contient la description de toutes les expériences et échantillons expérimentaux. Dans un premier temps, tous les échantillons expérimentaux produits sont présentés, ainsi que la sélection de ces échantillons vis-à-vis de l'étude menée (III.1). Avant d'analyser les différents échantillons pour déterminer les coefficients de partage des métaux, il est nécessaire de déterminer les valeurs de fugacité d'oxygène de chaque expérience (III.2), de caractériser la texture des échantillons (III.3), l'effet des interactions entre l'échantillon et la capsule (III.4), et les proportions des différentes phases présentes (III.5). Ces différentes caractérisations sont nécessaires pour considérer une bonne fiabilité des expériences. Les compositions en éléments majeurs et traces de chacune des phases constituant l'échantillon (liquide sulfuré, liquide silicaté, olivines) sont ensuite présentées et discutées individuellement (III.6, III.7, III.8). La détermination des compositions, et particulièrement des teneurs en métaux, s'accompagne d'une réflexion sur la qualité de l'analyse, l'homogénéité des différentes phases et de la signification des valeurs obtenues (III.6, III.7). Enfin, les coefficients de partage sont calculés, entre la phase sulfurée et le verre silicaté dans un premier temps pour chaque élément d'intérêt (III.9), puis les partages du nickel entre olivine et liquide sulfuré, et olivine et liquide silicaté sont abordés (III.10).

#### III.1. Expériences effectuées

Au total, 24 expériences ont été effectuées dans ce travail de thèse, correspondant à 64 échantillons produits, cependant pour que l'expérience soit valable, de nombreuses conditions doivent être respectées : l'échantillon doit présenter un équilibre entre ses différentes phases (liquide silicaté, liquide sulfuré, olivine, phase fluide), donc la capsule doit rester fermée pendant l'expérience et chacune de ces phases doit être homogène en composition, et surtout assez grande pour permettre une bonne analyse (la phase fluide n'a pas été analysée). La grande limite de l'approche expérimentale est que l'échantillon ne peut être considéré comme fiable que si ces conditions sont respectées. Dans cette étude un nouveau protocole expérimental a été adopté (section II.2), impliquant la ségrégation du liquide sulfuré à partir du liquide silicaté, ce qui a demandé une importante prise de risque liée à la mise en place de la méthode. Une complication ultérieure rencontrée dans cette étude a été le choix de ne pas doper le système en éléments métalliques (section I.5), ce qui a comporté des difficultés analytiques additionnelles, dues aux teneurs en éléments traces proches de la limite de détection. Ce chapitre dédié aux résultats commence donc par l'évaluation de la fiabilité des résultats obtenus pour chaque échantillon, qui a été une étape fondamentale de ce travail de thèse.

Beaucoup d'échantillons ont présenté des problèmes techniques de nature expérimentale (en rouge dans le Tableau III-1) et ont été écartés sans en analyser la composition, ce sont :

- Les échantillons dont la capsule est perforée durant l'expérience, impliquant une perte de phase fluide et de soufre et rendant impossible l'équilibre entre liquides sulfuré et silicaté.
- Les échantillons pour lesquels la trempe n'a pas été assez rapide et des cristaux de trempe se sont formés empêchant une bonne analyse du verre silicaté, pendant que les gouttelettes de liquide sulfuré trempé montrent nombreuses exsolutions (Figure III-1).
- Les échantillons dont la capsule de *sensors* a subi des dommages durant l'expérience (perforations, fuites), rendant impossible la détermination de la fugacité d'oxygène.

Les autres expériences ont été analysées pour la composition des phases présentes, qui sont généralement : (1) un verre silicaté résultant de la trempe du liquide silicaté, (2) des gouttelettes sulfurées résultants de la trempe d'un liquide sulfuré, (3) des cristaux d'olivine, et (4) des bulles témoignant de la présence d'une phase fluide (Figure III-1). Une cinquième phase n'est présente que dans les expériences riches en S (section III.4), composée de sulfure de platine, elle résulte très probablement de l'interaction du Pt de la capsule avec le soufre en excès, contenu dans la phase fluide.

Les échantillons GV130Palu et GV132Palu ont été produits en présence d'une capsule en graphite, qui a empêché la trempe rapide de tout l'échantillon, et provoqué la formation de cristaux de plagioclases et de clinopyroxène. Quelques plages de verre libres de cristallisation des phases de trempe sont néanmoins présentes dans l'échantillon GV132Palu, qui sera alors conservé pour les discussions futures.

Les phases présentes dans chaque échantillon caractérisé sont compilées dans le Tableau III-2.

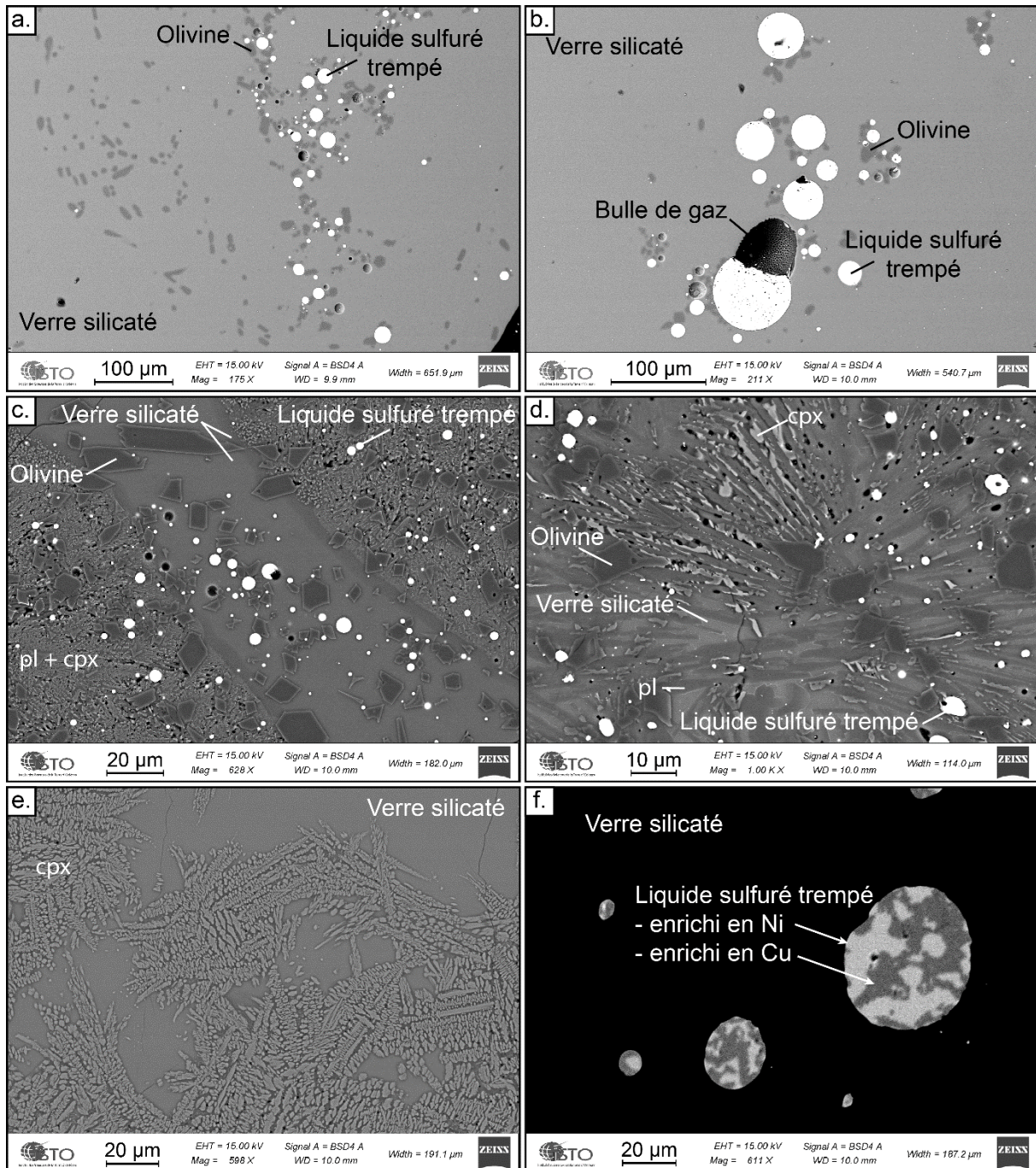


Figure III-1: Planche photo MEB des textures des échantillons. a. et b. Texture typique d'un échantillon expérimental d'une expérience classique, montrant la coexistence entre verre silicaté, gouttelettes de liquide sulfuré trempé, olivine et phase fluide (bulle de gaz). c. et d. Texture d'un échantillon dont la trempe rapide n'est pas concluante, expérience GV132Palu, capsule en graphite. cpx : clinopyroxène. pl : plagioclase. e. Texture du verre silicaté d'une expérience dont la trempe rapide n'a pas fonctionné. f. Texture de gouttelettes sulfurées d'une expérience dont la trempe rapide n'a pas fonctionné.

Tableau III-1: Résumé des conditions expérimentales pour toutes les expériences.

Nom de l'échantillon	T (°C)	P (bar)	Durée (h)	Capsule	Composition du verre de départ*	Ajouts	H <sub>2</sub> (bar)	Problème technique
GV24-AuPd	1200	730	3	Au <sub>80</sub> Pd <sub>20</sub> (5.0-5.4)	Picrite 1005		2.5	Fuite
GV24-Pt	1200	730	3	Pt (5.0-5.4)	Picrite 1005		2.5	Fuite
GV29-AuPd	1200	624	3	Au <sub>80</sub> Pd <sub>20</sub> (5.0-5.4)	Picrite 1005		2.5	Trempe auto
GV29-Pt	1200	624	3	Pt (5.0-5.4)	Picrite 1005		2.5	Trempe auto
GV30-AuPd	1200	706	3	Au <sub>80</sub> Pd <sub>20</sub> (5.0-5.4)	Picrite 1005		2.5	Trempe ratée
GV30-Pt	1200	706	3	Pt (5.0-5.4)	Picrite 1005		2.5	Trempe ratée
GV33-AuPd	1200	735	3	Au <sub>80</sub> Pd <sub>20</sub> (5.0-5.4)	Picrite 1005		2.5	Trempe ratée
GV33-Pt	1200	735	3	Pt (5.0-5.4)	Picrite 1005		2.5	Trempe ratée
GV36-1	1200	721	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG		2.5	
GV36-2	1200	721	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	Fil de Pt	2.5	
GV36-3	1200	721	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	0.1 wt.% S	2.5	
GV36-4	1200	721	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	0.5 wt.% S	2.5	
GV36-5	1200	721	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	3 wt.% S	2.5	
GB1508-F	1220	790	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	5 wt.% FeO	2.5	
GB1508-E	1220	790	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	3 wt.% S, 5 wt.% FeO	2.5	
GB1508-D	1220	790	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	3 wt.% S, 5 wt.% FeO, 1 wt.% H <sub>2</sub> O	2.5	
GB1508-C	1220	790	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	3 wt.% S, 5 wt.% FeO, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	2.5	
GB1508-B	1220	790	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	5 wt.% S, 5 wt.% FeO	2.5	
GB1508-A	1220	790	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	5 wt.% S, 5 wt.% FeO, 1 wt.% H <sub>2</sub> O	2.5	
GV47-1	1200	647	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	1 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	
GV47-2	1200	647	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	500 ppm S, 1 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	
GV47-3	1200	647	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	3 wt.% S, 1 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	
GV47-4	1200	647	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	5 wt.% S, 1 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	
GV47-5	1200	647	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	
GV47-6	1200	647	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	5 wt.% S, 5 wt.% FeO, 1 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	
GV47-7	1200	647	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	5 wt.% S, 5 wt.% FeO, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	
GV52P	1200	646	3	Pt (5.7-6.0)	Picrite 1005 SG	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	
GV52P-3FeS	1200	646	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	3 wt.% FeS, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	
GV52P-5FeS	1200	646	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	5 wt.% FeS, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	

GV59-1	1200	644	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	1 wt.% H <sub>2</sub> O	0.5	
GV59-2	1200	644	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	500 ppm S, 1 wt.% H <sub>2</sub> O	0.5	
GV59-3	1200	644	3	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	3 wt.% S, 1 wt.% H <sub>2</sub> O	0.5	
GV59-4	1200	644	3	Pt (5.7-6.0)	Picrite 1005 SG	5 wt.% S, 1 wt.% H <sub>2</sub> O	0.5	Fuite
GB44-2	1200	728	0.5	Pt (5.7-6.0)	Picrite 1005 SG	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	
GB44-1	1200	728	0.5	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SG	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	
GB76-1	1200	868	1	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SGm	2 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	Trempe auto
GB76-2	1200	868	1	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SGm	500 ppm S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	Trempe auto
GB76-3	1200	868	1	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SGm	3 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	Trempe auto
GB76-4	1200	868	1	Pt (5.7-6.0)	Picrite 1005 SGm	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	Trempe auto
GB77-1	1200	777	1	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SGm	2 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	Trempe auto
GB77-2	1200	777	1	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SGm	500 ppm S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	Trempe auto
GB77-3	1200	777	1	Pt (2.5-2.9)	Picrite 1005 SGm	3 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	Trempe auto, Fuite
GB77-4	1200	777	1	Pt (5.7-6.0)	Picrite 1005 SGm	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	Trempe auto
GB80P	1200	785	1	Pt (5.7-6.0)	Picrite 1005 SG	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	
GB80B	1200	785	1	Pt (5.7-6.0)	Basalt M26 SG	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	
GB83Palu	1200	742	1	Pt (5.7-6.0)	Picrite 1005 SGalu	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	5	
GB83B	1200	742	1	Pt (5.7-6.0)	Basalt M26 SG	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	5	Fuite
GV113B	1200	612	1	Pt (5.7-6.0)	Basalt M26 SG	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	5	
GV114Palu	1200	715	1	Au <sub>80</sub> Pd <sub>20</sub> (5.0-5.4)	Picrite 1005 SGalu	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	Fuite
GV114B	1200	715	1	Au <sub>80</sub> Pd <sub>20</sub> (5.0-5.4)	Basalt M26 SG	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	Fuite
GV115Palu	1200	677	1	Pt (5.7-6.0)	Picrite 1005 SGalu	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	
GV115P	1200	677	1	Pt (5.7-6.0)	Picrite 1005 SG	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	1.5	
GV123Palu	1200	620	1	Pt (5.7-6.0)	Picrite 1005 SGalu	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	0.5	Fuite
GV123B	1200	620	1	Pt (5.7-6.0)	Basalt M26 SG	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	0.5	
GV128Palu	1200	719	1	Pt (5.7-6.0)	Picrite 1005 SGalu	14 wt.% FeS (éq. 5wt.% S), 2 wt.% H <sub>2</sub> O	5	
GV128B	1200	719	1	Pt (5.7-6.0)	Basalt M26 SG	14 wt.% FeS (éq. 5wt.% S), 2 wt.% H <sub>2</sub> O	5	Fuite
GV130Palu	1200	2042	1	Pt (5.0-5.4)	Picrite 1005 SGalu	5 wt.% S, 1 wt.% H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O, creuset en graphite	25	Trempe ratée
GV132Palu	1200	1997	1	Pt (5.0-5.4)	Picrite 1005 SGalu	5 wt.% S, 1 wt.% H <sub>2</sub> O, 1 wt.% H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O, creuset en graphite	25	Trempe partiellement ratée
GB91Palu	1200	812	1	Pt (5.7-6.0)	Picrite 1005 SGalu	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	0.5	
GB91B	1200	812	1	Pt (5.7-6.0)	Basalt M26 SG	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	0.5	
GV159Palu	1200	765	1	Pt (5.7-6.0)	Picrite 1005 SGalu	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	0.1	
GV159B	1200	765	1	Pt (5.7-6.0)	Basalt M26 SG	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O	0.1	
GV160Palu0.3	1200	778	1	Pt (5.7-6.0)	Picrite 1005 SGalu	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O, 0.3 wt.% Co, 0.3 wt.% Ni, 0.3 wt.% Cu	1.5	
GV160Palu1	1200	778	1	Pt (5.7-6.0)	Picrite 1005 SGalu	5 wt.% S, 2 wt.% H <sub>2</sub> O, 1 wt.% Co, 1 wt.% Ni, 1 wt.% Cu	1.5	

Tableau III-2: Phases présentes dans les échantillons caractérisés et analyses effectuées. X = phase présente en quantité importante, et analyses effectuées, - = phase présente en quantité trop faible pour permettre des analyses (EMPA ou LA-ICP-MS).

Nom de l'échantillon	Verre silicaté			Liquide sulfuré trempé			Olivines		Bulles	Bordure en PtS
	Présent	EMPA	LA-ICP-MS	Présent	EMPA	LA-ICP-MS	Présent	EMPA	Présent	Présent
GV36-1	X	X					X		X	
GV36-2	X	X					X		X	
GV36-3	X	X		-			X		X	
GV36-4	X	X		-			X		X	
GV36-5	X	X		-	X		X	X	X	X
GB1508-F	X						X		X	
GB1508-E	X						X		X	X
GB1508-D	X						X		X	X
GB1508-C	X						X		X	X
GB1508-B	X						X		X	X
GB1508-A	X						X		X	X
GV47-1	X	X	X				X		X	
GV47-2	X	X	X				X		X	
GV47-3	X	X	X	-	X		X	X	X	X
GV47-4	X	X	X	X	X		X	X	X	X
GV47-5	X	X	X	X	X		X	X	X	X
GV47-6	X	X	X	X	X		X	X	X	X
GV47-7	X	X	X	X	X		X	X	X	X
GV52P	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
GV52P-3FeS	X	X					X		X	X
GV52P-5FeS	X	X		-			X		X	X
GV59-1	X	X					X		X	
GV59-2	X	X					X		X	
GV59-3	X	X		X	X		X	X	X	X
GB44-2	X	X	X	-	X		X		X	X
GB44-1	-			-	X		X		X	X
GB80P	X	X	X	-	X		X		X	X
GB80B	X	X	X	-	X				X	X
GB83Palu	X	X							X	
GV113B	X	X							X	X
GV115Palu	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
GV115P	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
GV123B	X	X		-	X				X	X
GV128Palu	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
GV132Palu	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
GB91Palu	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
GB91B	X	X		-	X				X	X
GV159Palu	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
GV159B	X			-					X	X
GV160Palu0.3	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
GV160Palu1	X								X	X

Parmi les échantillons caractérisés, 25 montrent la présence d'un liquide sulfuré trempé, mais seulement 18 possèdent des gouttelettes sulfurées suffisamment grandes pour être analysées à la microsonde électronique. Pour les analyses LA-ICP-MS, seuls 8 échantillons possèdent des gouttelettes



sulfurées assez grandes (diamètre supérieur à une vingtaine de microns) et assez nombreuses pour permettre des analyses LA-ICP-MS et une représentativité générale (Tableau III-2). Les gouttelettes sulfurées dans les échantillons utilisant le basalte en verre de départ (GB80B, GB91B, Tableau III-2), ont une taille trop petite pour être analysées par LA-ICP-MS (Figure III-2). D'autre part, les tailles des gouttelettes sulfurées et leur quantité semble également dépendante de la durée d'expérience. En effet, les expériences de trois heures (e.g. GV52, Figure III-3) ont montré beaucoup de gouttelettes de grande taille (50-100  $\mu\text{m}$ ), et de larges plages de verre « propre ». Au contraire, l'expérience de 30 minutes (GB44) contient un nombre important de petites gouttelettes de liquide sulfuré trempé, empêchant ainsi de retrouver de larges plages de verre silicaté « propre » (Figure III-3). Enfin, les expériences avec une durée d'une heure (e.g. GV115P), ont montré des sulfures de taille importante ( $>100 \mu\text{m}$ ), suffisantes pour permettre des analyses LA-ICP-MS (Figure III-3, section III.6.3). Ces derniers sont en équilibre avec un verre homogène, et présentant également des plages assez grandes pour être analysées (Figure III-3, section III.7.4).

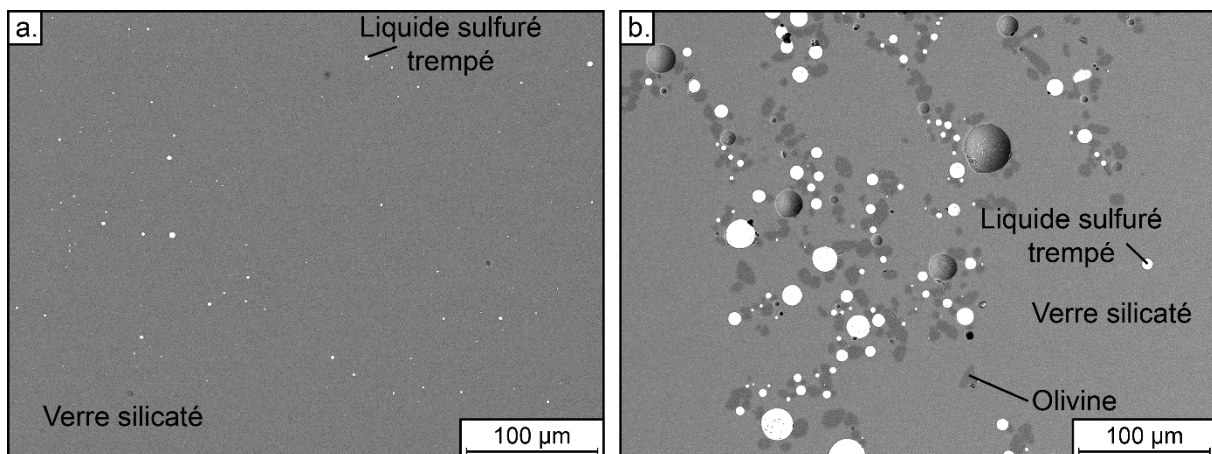


Figure III-2: Gouttelettes de liquide sulfuré trempé dans deux échantillons d'une même expérience (GB91). a. Utilisant le basalte comme verre de départ. b. Utilisant la picrite comme verre de départ.



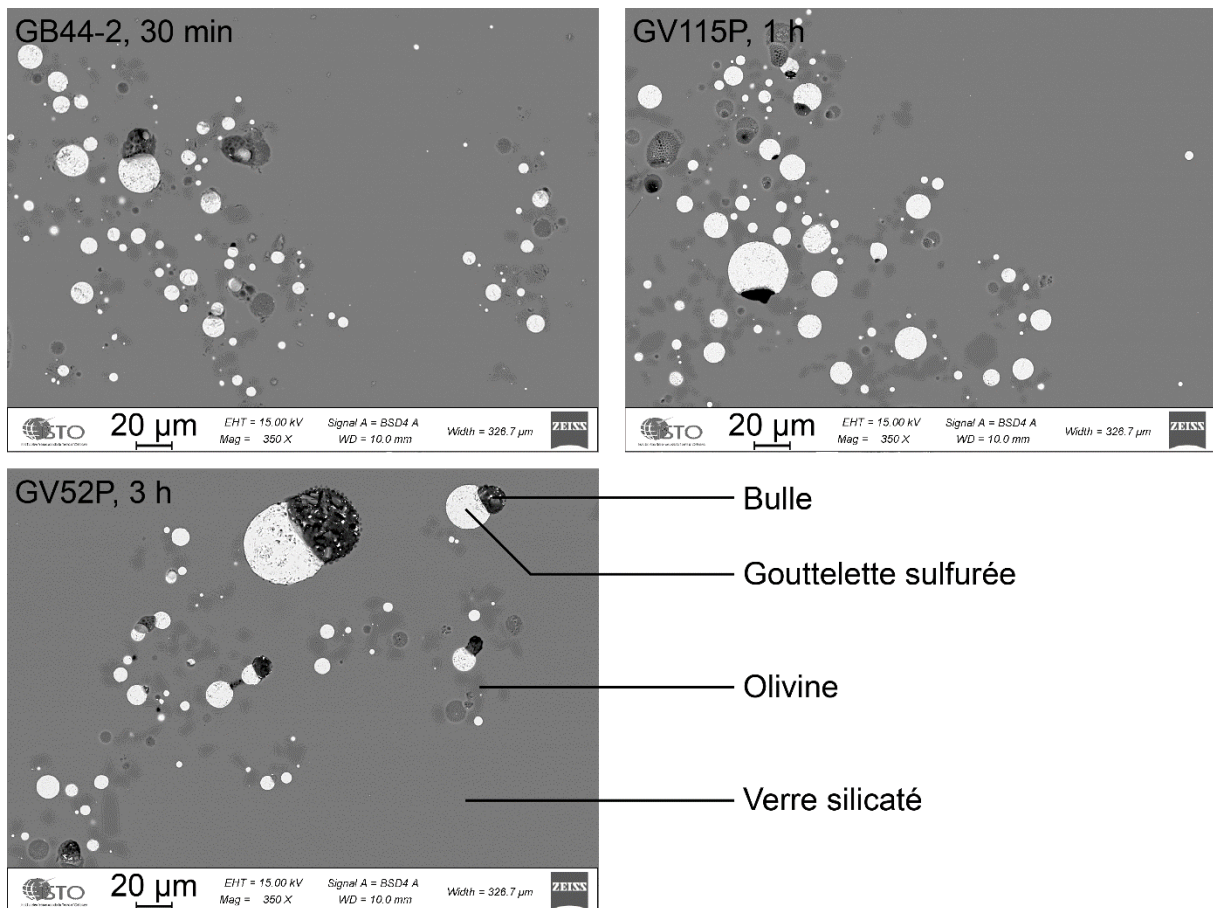


Figure III-3: Comparaison des tailles des gouttelettes sulfurées en fonction de la durée d'expérience.

De ce fait, la composition en éléments majeurs et traces du verre silicaté et des gouttelettes de liquide sulfuré trempé n'a pu être déterminée que sur 18 échantillons seulement, qui seront décrits en détail dans le reste du manuscrit (III.6, III.7).

### III.2. Détermination des conditions d'oxydoréduction

Les conditions d'oxydoréduction ( $fO_2$ ) ont été déterminées pour les 18 échantillons avec la méthode des *sensors* solides (Taylor et al., 1992, Tableau III-3, Figure III-4). La  $fO_2$  est imposée par la teneur en  $H_2$  ajoutée dans l'autoclave (Tableau III-1) et est calculée en prenant en compte la teneur en  $H_2O$  des échantillons (Botcharnikov et al., 2005, Figure III-4, sections II.4.4 et III.7.2). Les fractions molaires d'eau ( $X_{H_2O}$ ) sont calculées à l'aide des compositions moyennes du verre silicaté des échantillons et du modèle de Iacono-Marziano et al. (2012). Les valeurs minimales et maximales de  $X_{H_2O}$  déterminées par ce calcul servent à contraindre les incertitudes sur la  $fO_2$  ( $\sigma fO_2$ , Tableau III-3).

Tableau III-3: Détermination de la fugacité d'oxygène à partir de la méthode des sensors solides. La  $f_{O_2}$  de GB44-2 est basée sur GV52P (même conditions), et celle de GV132Palu est imposé comme étant au tampon CCO.

Nom de l'échantillon	XCo pressé 1	XCo pressé 2	XCo extrapolé	$\Delta QFM_{\text{sat}}$ sensor	XH <sub>2</sub> O échantillon	$f_{O_2}$ échantillon	$\sigma f_{O_2}$	$\Delta QFM$
GV36-5	20	45	27.4	0.6	0.41	-8.4	0.3	-0.17
GV47-4	16.7	16.9	16.7	1.5	0.18	-8.2	0.8	0.01
GV47-5	16.7	16.9	16.7	1.5	0.41	-7.5	0.6	0.73
GV47-6	16.7	16.9	16.7	1.5	0.31	-7.8	0.6	0.48
GV47-7	16.7	16.9	16.7	1.5	0.33	-7.7	0.5	0.54
GV52P	14.8	17.8	13.9	1.8	0.20	-7.9	0.5	0.40
GV59-3	6.6	6.9	6.4	3.1	0.14	-7.0	0.7	1.29
GB44-2	-	-	-	1.8	0.20	-7.9	0.5	0.40
GB80P	16.9	21.4	16	1.6	0.17	-8.2	0.7	0.06
GB80B	16.9	21.4	16	1.6	0.20	-8.0	0.7	0.20
GV115Palu	15.3	16.5	15	1.7	0.30	-7.6	0.6	0.65
GV115P	15.3	16.5	15	1.7	0.35	-7.5	0.8	0.79
GV128Palu	36	49.5	69.2	-0.8	0.65	-9.0	0.4	-0.78
GV132Palu	-	-	-	-	0.05	-10.1	1.0	-1.92
GB91Palu	14.3	18.4	12.9	2.2	0.17	-7.6	0.6	0.66
GB91B	14.3	18.4	12.9	2.2	0.43	-6.8	0.4	1.47
GV159Palu	3.5	3.6	3.5	3.8	0.14	-6.1	0.4	2.11
GV160Palu0.3	11.1	11.2	11	2.3	0.32	-7.0	0.4	1.27

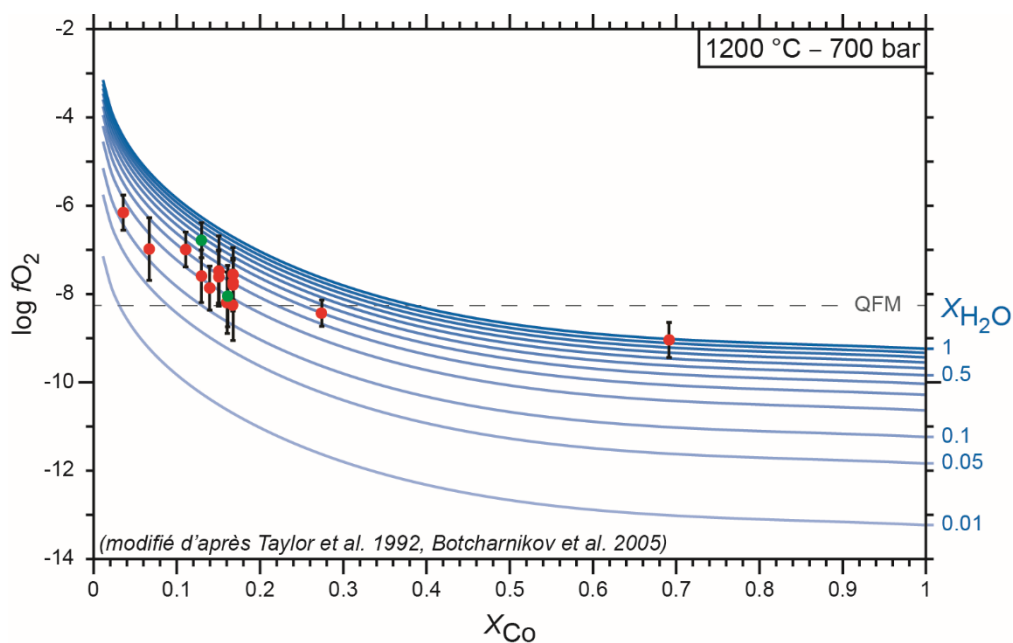


Figure III-4: Détermination de la fugacité d'oxygène des capsules à partir de la composition des sensors solides et de la teneur en eau (Taylor et al., 1992; Botcharnikov et al., 2005). Les points rouges correspondent aux différentes expériences avec la composition picritique, les points verts, avec la composition basaltique.

Les expériences effectuées couvrent une gamme de  $f_{O_2}$  de QFM-1.9 (GV132Palu) à QFM+2.1 (GV159Palu), correspondant à la gamme de  $f_{O_2}$  des magmas d'origine mantellique (MORB, basaltes d'arc, Figure I-8, Gaillard et al., 2015), avec une majorité des expériences entre QFM et QFM+1 (Tableau III-3).

### III.3. Caractérisation texturale des échantillons

Les 18 échantillons sélectionnés contiennent tous du verre silicaté, du liquide sulfuré trempé, des olivines et des bulles de gaz témoignant d'une phase fluide (Figure III-1). Les textures sont similaires pour tous les échantillons.

Le verre silicaté est homogène et ne contient pas de cristaux de trempe (Figure III-1 a., b.). Les olivines présentes dans les échantillons ont des tailles maximales de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  (Figure III-1). Elles sont distribuées dans tout l'échantillon. Le liquide sulfuré trempé est présent sous forme de gouttelettes (Figure III-1), de taille variable, jusqu'à plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ . Les observations en microtomographie X montrent une distribution aléatoire de ces gouttelettes au sein de l'échantillon (Figure III-5). Les morceaux d'échantillons observés en microtomographie X représentent 30 à 40 % de l'échantillon global et sont considérés comme représentatifs de l'ensemble. Malheureusement, l'orientation des morceaux observés en microtomographie X n'a pas pu être conservée (Figure III-5). La microscopie électronique à balayage permet également de confirmer ces observations, tout en conservant les informations spatiales horizontales (centre et bord de capsule) et verticales (haut et bas de la capsule). Les gouttelettes de sulfures les plus grosses sont généralement proches de la bordure et non au centre des capsules (Figure III-6). Néanmoins, aucune relation verticale n'a pu être observée, les gouttelettes les plus grosses pouvant être en base, au centre, ou en haut d'un échantillon (Figure III-6).

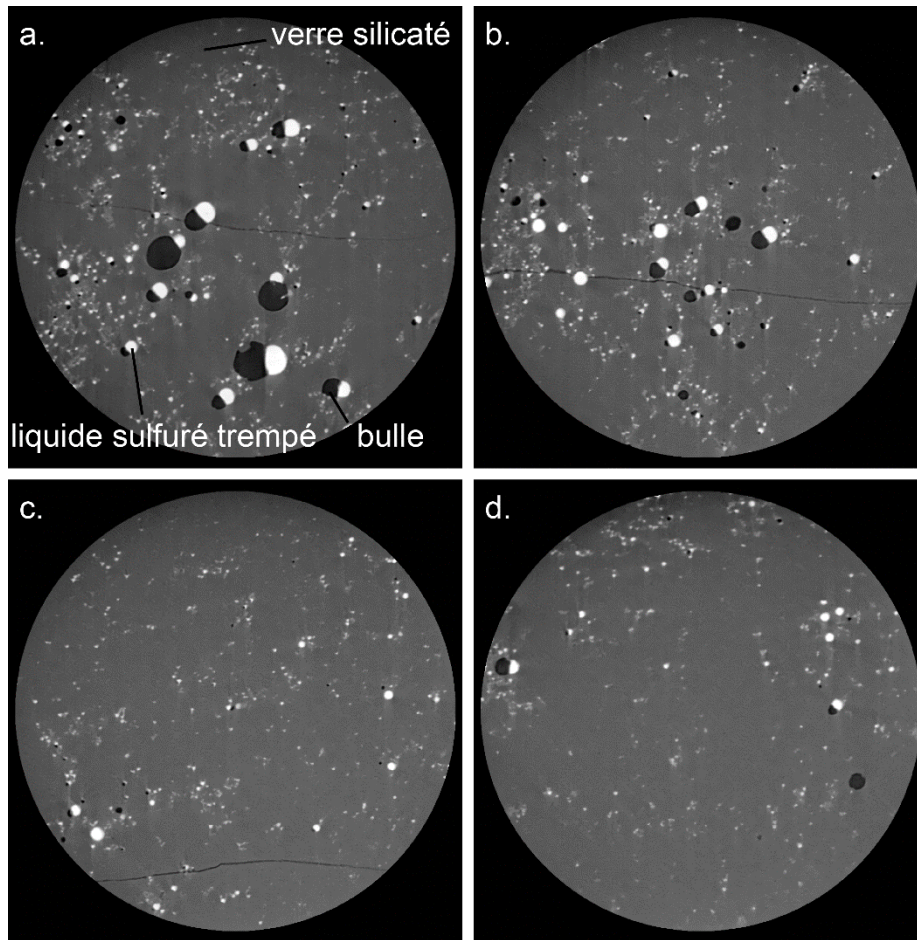


Figure III-5: Scans obtenus en microtomographie X de l'échantillon GB44.2 montrant la répartition des gouttelettes de sulfures. Chaque image est séparée de la précédente d'environ 300  $\mu\text{m}$ . L'échantillon n'est pas orienté.

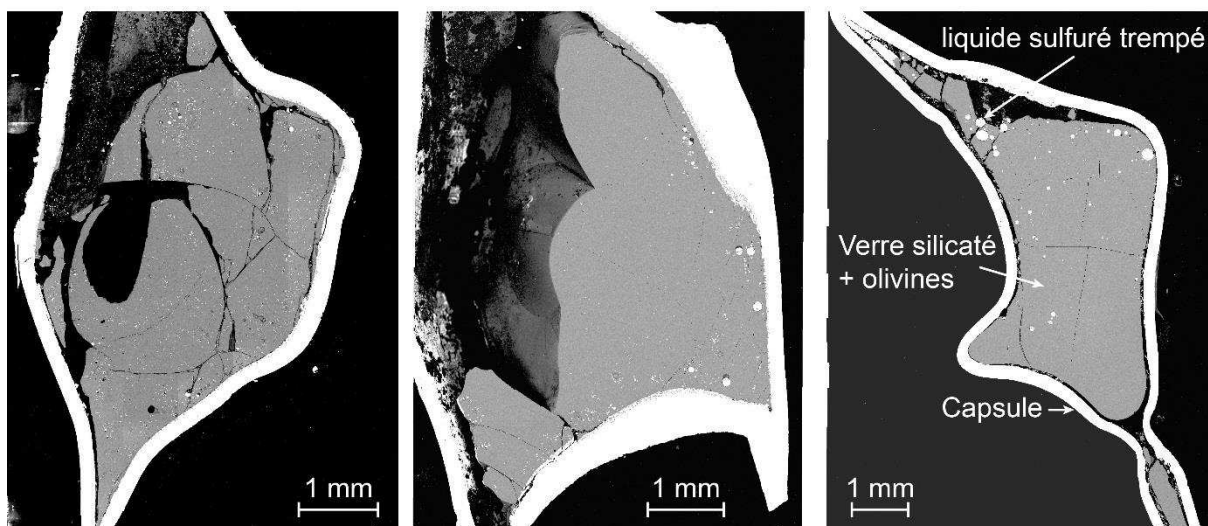


Figure III-6: Panoramas de trois échantillons montrant une distribution différente des gouttelettes de liquide sulfuré trempé. De gauche à droite : GB44-2, les gouttelettes sulfurées sont distribuées dans tout le volume de l'échantillon, GV115Palu, les gouttelettes sulfurées sont concentrées à proximité des parois de la capsule, et peu présents au centre de l'échantillon, GV128Palu, les gouttelettes sulfurées sont concentrées à proximité des parois et dans la partie haute de la capsule.



Bien que les gouttelettes de liquide sulfuré trempé puissent être isolées, elles sont généralement à proximité, voire associées aux olivines (Figure III-1, Figure III-7). Les olivines sont considérées comme un site de nucléation préférentiel pour le développement du liquide sulfuré (Rose and Brenan, 2001). Cependant, certaines images MEB montrent une couronne de cristaux d'olivine autour des gouttelettes sulfurées et semblent suggérer que la nucléation des olivines peut également être facilitée par la présence des gouttelettes de liquide sulfuré (Figure III-7).

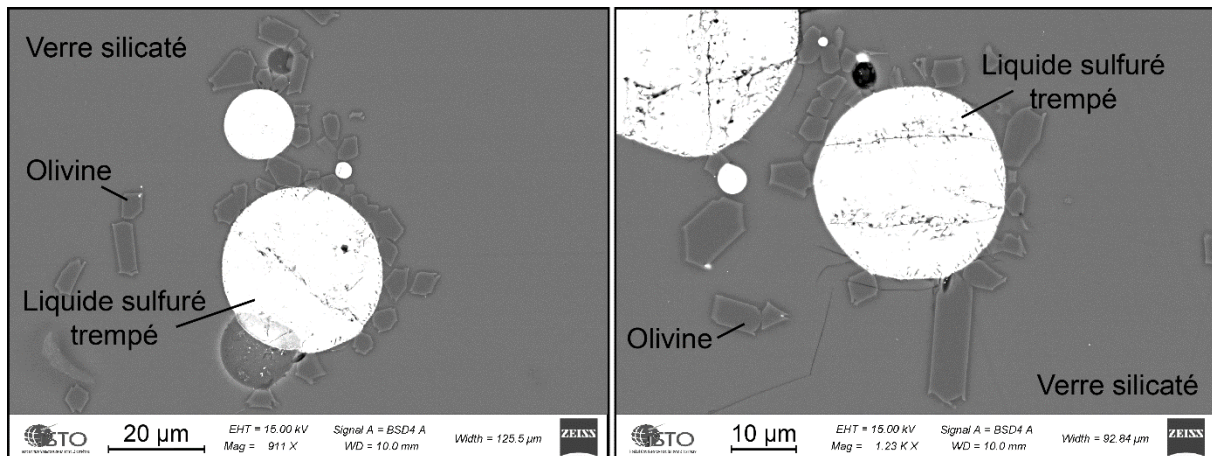


Figure III-7: Gouttelettes sulfurées associées avec les olivines (GV128Palu).

Une phase fluide est présente dans la capsule tout au long de l'expérience, et perdue lors de l'ouverture des capsules, comme témoigné par la perte en poids mesurée (section III.5). L'odeur caractéristique de soufre perçue lors de l'ouverture des capsules indique que cette phase fluide contient des espèces soufrées. La présence de cette phase fluide dans les échantillons est constatée par le biais de bulles de gaz (Figure III-1), qui sont associées aux gouttelettes de liquide sulfuré trempé, comme déjà observé par Mungall et al. (2015). Étant donné que les sections d'observation des échantillons sont planes, il est possible d'observer des bulles ou des gouttelettes sulfurées isolées. Néanmoins, les observations 3D en microtomographie X montrent que chaque gouttelette sulfurée est habituellement associée à une bulle de gaz, et inversement (Figure III-8). De plus, une orientation préférentielle est visible, les bulles de gaz indiquant généralement le « haut » de la capsule (Figure III-8).

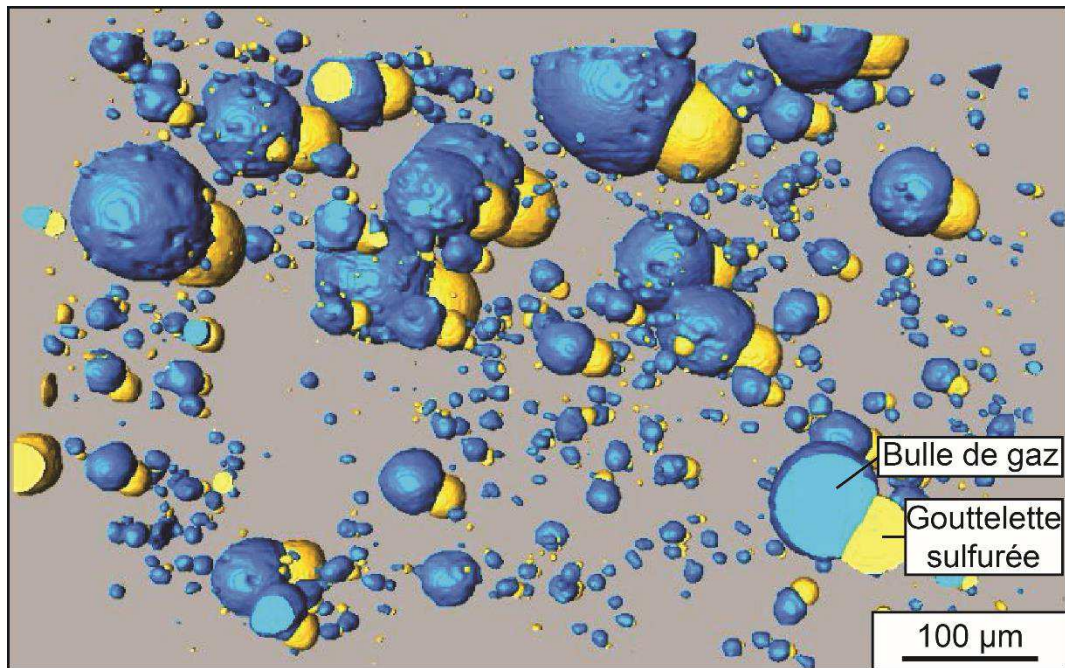


Figure III-8: Image microtomographique 3D d'un échantillon expérimental (GB44) montrant l'association des gouttelettes de liquide sulfuré trempé (en jaune) avec les bulles de gaz (en bleu). Les couleurs plus claires correspondent aux bords du volume d'intérêt. Le verre silicaté et les olivines ne sont pas représentés. Noter l'orientation préférentielle des deux phases. À partir des clichés MEB, il est possible de déterminer que les bulles de gaz indiquent généralement le « haut » de la capsule.

#### III.4. Bordure de réaction échantillon - capsule, et perte en fer

La capsule en platine utilisée réagit avec la charge expérimentale (Webster and Botcharnikov, 2011), deux interactions sont visibles : (i) une bordure de sulfure de platine liquide se forme au contact de la capsule (Figure III-9, Figure III-10), et (ii) une perte en fer se produit de l'échantillon vers la capsule, le fer de l'échantillon possédant une forte affinité avec le platine du contenant (Merrill and Wyllie, 1973).

La bordure d'interaction est retrouvée sur toute la surface interne d'une capsule, au contact ou non de l'échantillon (Figure III-9), et homogène en épaisseur dans la plupart des cas. Elle est systématiquement observée, et est constituée d'un mélange de Pt et de S, en proportion stœchiométriques (PtS, Figure III-9, Figure III-10, Figure III-12). Les teneurs en Fe, Ni et Cu dans cette phase sont sous la limite de détection de la microsonde électronique (Figure III-12). Cette bordure semble plus épaisse lorsque la  $fO_2$  est plus réduite (Figure III-10), cependant, aucune relation précise n'a pu être établie avec la  $fO_2$  ou la durée de l'expérience (Figure III-10).

Dans de rares cas, en conditions réductrices et dans des échantillons particulièrement riches en Fe, tout le soufre ajouté se concentre dans cette bordure réactionnelle (Figure III-11), ne produisant aucun liquide sulfuré dans l'échantillon. Pour obtenir la formation du liquide sulfuré en condition réductrices ( $fO_2 < QFM-1$ ), une poudre de FeS est ajoutée à la place de la poudre de S, en respectant un ajout de 5 wt.% de soufre, cet ajout permet également de supprimer la présence de la bordure de PtS

(GV128Palu, Figure III-10). Dans cette expérience (GV128Palu), le liquide sulfuré (riche en FeS) réagit avec la capsule lorsqu'ils sont en contact, produisant une accumulation de FeS contenant des dendrites de Pt métal (Figure III-10 f.). L'absence de bordure de PtS dans les expériences utilisant du FeS et non dans celle contenant du S élémentaire, ainsi que la constante homogénéité en épaisseur de cette capsule et de sa présence sur toute la surface interne, suggèrent fortement qu'elle résulte d'une interaction entre le S de la phase fluide et le Pt de la capsule.

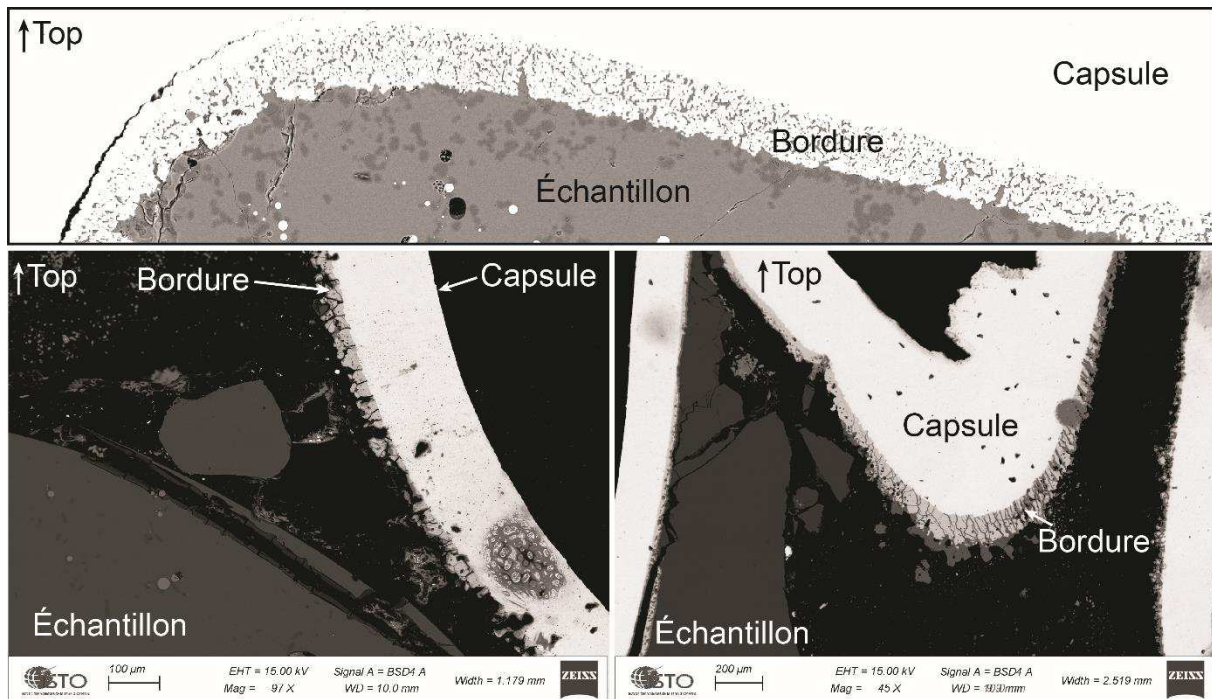


Figure III-9: Photos MEB de bordures de réaction au contact échantillon - capsule, et sans contact avec l'échantillon, situé en partie haute (top).



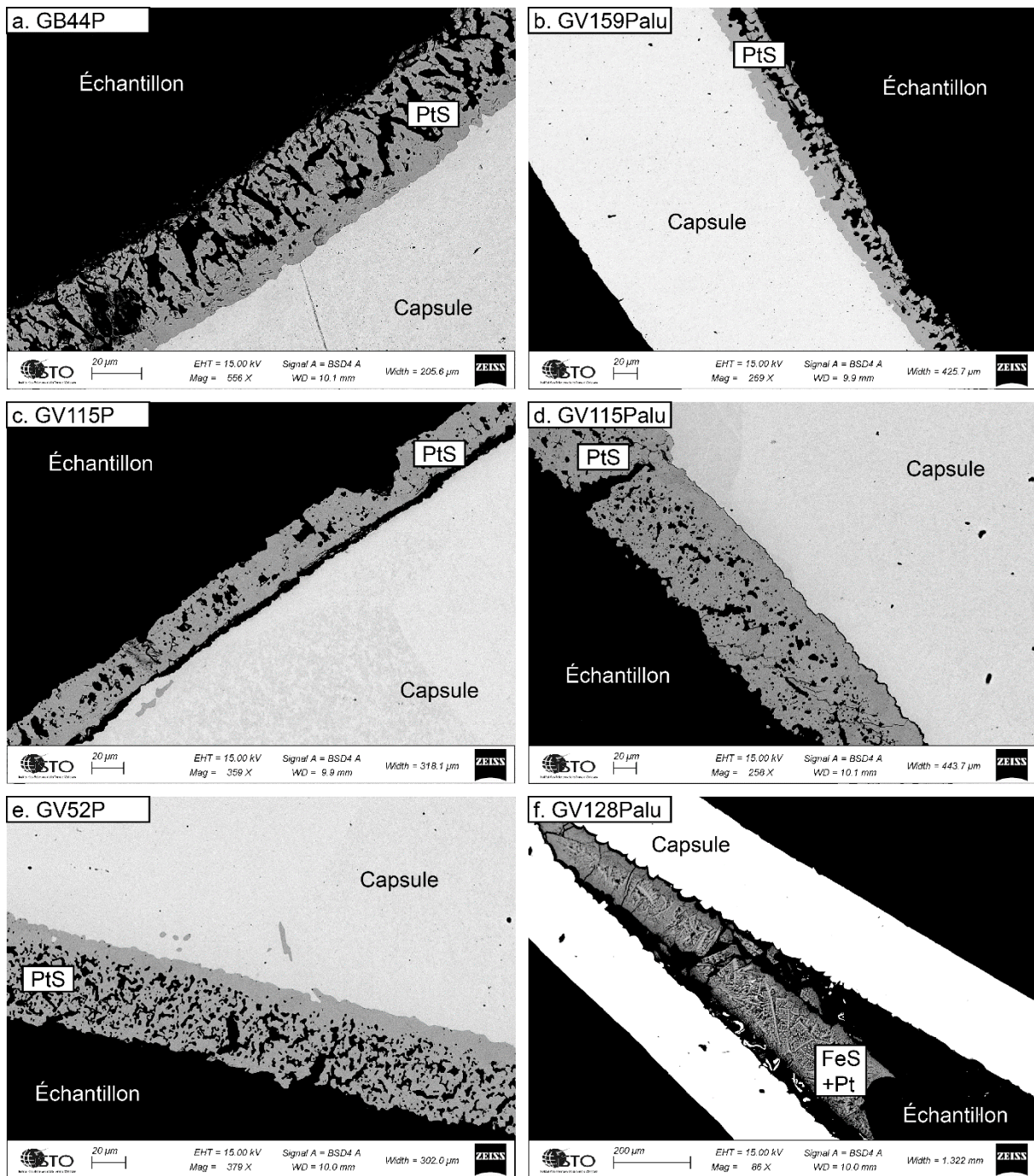


Figure III-10: Images MEB de la réaction avec la capsule en platine, pour différentes durées d'expérience et différentes  $fO_2$ . a. GB44-2, QFM+0.4,  $t = 30$  min. b. GV159Palu, QFM+2.1 ;  $t = 1$  h. c. GV115P, QFM+0.8,  $t = 1$  h. d. GV115Palu, QFM+0.7,  $t = 1$  h. e. GV52P, QFM+0.4,  $t = 3$  h. f. GV128Palu, QFM-0.7,  $t = 1$  h.

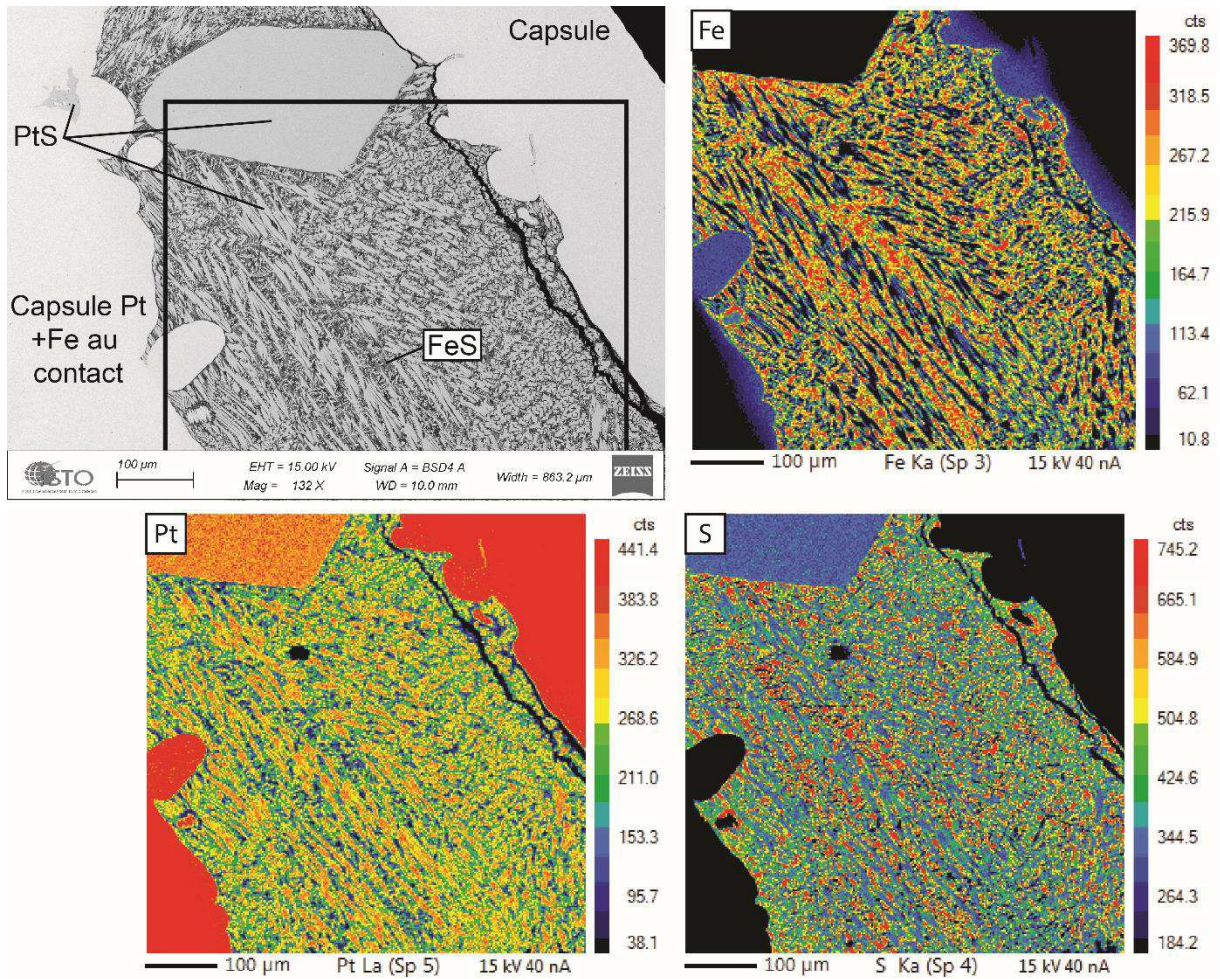


Figure III-11: Image MEB d'une bordure de réaction "extrême" et cartographies en rayons X du fer, platine et soufre (zone encadrée en noir sur la photo MEB). Le fer contenu dans la capsule est présent au niveau du contact et sur une faible distance (Figure III-12)

Une autre interaction se produisant entre la capsule et l'échantillon est la perte en fer. En effet, comme observé lors de l'étape de préparation du verre de départ dans un creuset en Pt, le fer de l'échantillon possède une forte affinité avec le platine du contenant. Le fer va ainsi diffuser dans la capsule durant l'expérience.

La diffusion du fer dans la capsule a été évaluée par microsonde électronique par le biais de profils analytiques et de cartographies (Figure III-12). Ces profils montrent que, pour les courtes durées expérimentales, la diffusion du fer dans la capsule se fait sur une très faible distance (généralement inférieure à 25 µm, Figure III-12). La concentration en fer est d'environ 10 at.% (autour de 5 wt.%) au contact échantillon - capsule et décroît rapidement (Figure III-12). Au contraire, Ni et Cu ne semblent pas diffuser dans la capsule (Figure III-12).



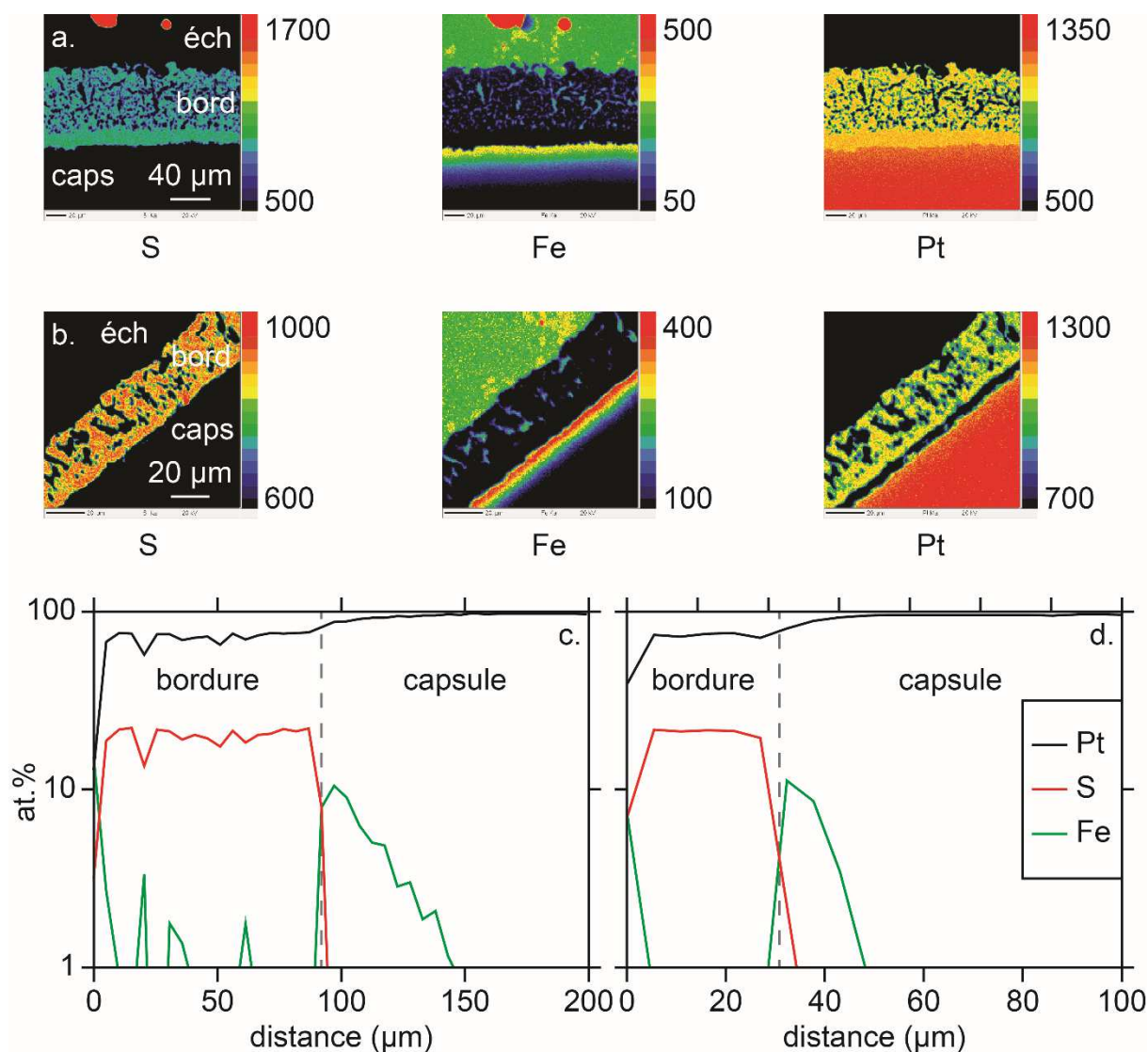


Figure III-12: Cartographies et profils des bordures de réaction et capsule. a. Cartographie élémentaire (nombre de coups) de la bordure de GV115Palu, éch = échantillon, bord = bordure de réaction, caps = capsule. b. Cartographie élémentaire (nombre de coups) de la bordure de GV115P. c. Composition (at.%) selon une traverse dans la bordure et la capsule de a. d. Composition (at.%) selon une traverse dans la bordure et la capsule de b.

La diffusion du fer dans la capsule en Pt a été déterminée par microsonde électronique pour 8 échantillons (Tableau III-4, Figure III-13) selon des profils perpendiculaires à la surface de la capsule. Les différents échantillons montrent des teneurs en fer au contact capsule-échantillon (teneur maximale au contact qui décroît avec l'éloignement) et une distance de diffusion du fer (distance à partir de laquelle la concentration en fer dans la capsule devient nulle) assez similaires entre eux (Tableau III-4, Figure III-13). Des observations précises sont masquées par le faible nombre de données, néanmoins, quelques tendances peuvent se dessiner (Figure III-13).

L'échantillon GV128Palu est dopé en fer par le biais d'ajout de FeS, et présente une teneur en fer en bordure de capsule plus importante que pour les autres échantillons (Tableau III-4, Figure III-13). De

plus, cet échantillon ne possède pas de bordure réactionnelle en PtS, rendant probablement la diffusion du fer dans la capsule plus importante, et suggérant une « protection » de la bordure de réaction vis-à-vis de la perte en fer dans les autres capsules. Un lien semble tout de même exister entre les durées d'expériences et la concentration et la distance de diffusion du fer dans la capsule. En effet, l'expérience la plus courte (GB44-2, 30 minutes) montre les teneurs en fer au contact de la capsule les plus pauvres et une distance de diffusion du fer plus courte, tandis que l'expérience la plus longue (GV52P, 3 h) montre une diffusion du fer sur la plus large distance avec des teneurs plus élevées (Tableau III-4, Figure III-13).

Tableau III-4: Résultats des profils microsonde de dosage du fer dans la capsule. Les profils ont été effectués avec un pas de 5  $\mu\text{m}$ . Le fer au contact capsule-échantillon représente la teneur maximale en fer dissous dans la capsule (wt.%), la distance de diffusion représente la position de la dernière analyse dosant du fer ( $\mu\text{m}$ ).

Échantillon	Fer au contact capsule échantillon		Distance de diffusion Médiane	Nombre de profils
	Moyenne	$\sigma$		
GV52P	4.277	0.420	25	3
GB44-2	1.745	0.408	15	3
GV115Palu	4.377	0.601	20	3
GV115P	3.444	0.158	15	3
GV128Palu	6.954	2.005	15	3
GB91Palu	3.135	0.155	20	3
GV159Palu	3.092	0.091	15	3
GV160Palu0.3	3.790	0.897	17.5	4

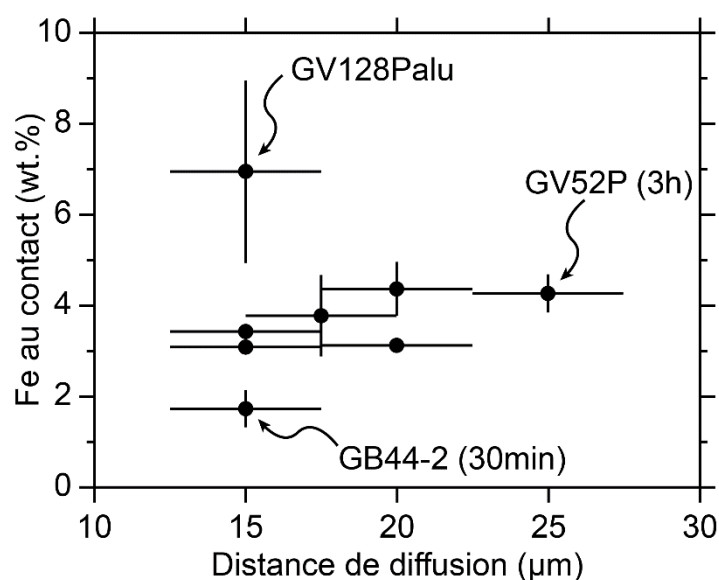


Figure III-13: Teneur en fer maximale en bordure de capsule (au contact avec le liquide silicaté) en fonction de la distance de diffusion du fer dans la capsule. Les barres d'erreurs sur la distance de diffusion correspondent à la moitié du pas utilisé dans les profils microsonde.

La perte en fer est calculée lors des bilans de masse, elle est généralement faible, inférieure à 10 % voire nulle dans la plupart des expériences. Seules les expériences GV128Palu dopée en fer, et GV132Palu dans la capsule en graphite montrent des pertes importantes, de 23 et 48 % respectivement. Cependant, pour GV132Palu, la capsule en Pt n'est pas responsable de cet appauvrissement en fer, car elle est isolée de la charge. Le fer peut se trouver dans les minéraux de cette expérience produits en quantités importantes (sulfure et olivine), ou bien dans la capsule en graphite. Le contact entre l'échantillon et la capsule interne en graphite n'a pas pu être préservé, il n'est ainsi pas possible de déterminer si la capsule en graphite a eu un effet sur la teneur de fer globale de l'échantillon.

### III.5. Bilans de masse et proportions de phases

Les proportions de chaque phase dans les échantillons n'ont pas pu être déterminées à partir des clichés 2D effectués au MEB, en effet, l'information n'aurait été que partielle sans la distribution en profondeur. Les observations 3D en microtomographie X ne permettent pas de différencier le verre silicaté des olivines, et de nombreuses perturbations (à cause de la capsule ou de la bordure en PtS) empêchent une bonne détermination des proportions de chaque phase par cette méthode. Des bilans de masse ont donc été effectués, afin de déterminer les proportions de chaque phase (Tableau III-5), à partir de leur composition (sections III.7, III.6, III.8) et de la composition initiale de la charge avant expérience (verre de départ et ajouts initiaux).

Les phases considérées sont le liquide silicaté, le liquide sulfuré, les olivines et la phase fluide (Tableau III-5). Les proportions sont estimées pour tous les échantillons dont la composition du verre silicaté, du liquide sulfuré et des olivines est connue (soit 15 échantillons, Tableau III-5). Les éléments pris en compte pour ce bilan de masse sont :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , S, Ni et Cu. Le liquide sulfuré est le principal porteur de Ni et Cu (de l'ordre du pourcent, par rapport à des centaines de ppm dans le liquide silicaté et les olivines). Ainsi, la proportion de sulfure est déterminée dans un premier temps à partir de la concentration en Ni et Cu. Les proportions des autres phases sont ensuite calculées avec l'aide du solveur sur tous les éléments. Les pertes en fer entre les compositions initiale et finale sont également déterminées.

Pour l'échantillon GV132Palu, les clinopyroxènes et plagioclases présents sont considérés comme des cristaux de trempe et ne sont pas pris en compte dans le bilan de masse.

La composition de la phase fluide n'étant pas connue, elle sera calculée en même temps que les proportions des différentes phases. Cependant, la composition et la quantité de phase fluide ne peuvent pas être estimées correctement à cause de la bordure réactionnelle au contact de la capsule en Pt (section III.4). La bordure étant composée de PtS, et le Pt provenant d'une source presque

illimitée (la capsule), elle ne peut pas être prise en compte dans les bilans de masse. Le soufre contenu dans cette bordure est donc intégré au soufre de la phase fluide, qui sera alors surestimé lors du calcul. La comparaison de ces valeurs calculées avec celles mesurées lors de l'ouverture de la capsule (Figure III-14, Tableau III-5) montre clairement cette surestimation, exceptée pour l'échantillon GV132Palu qui ne contient pas de bordure réactionnelle en PtS grâce à l'utilisation de la capsule en graphite (Figure III-14).

*Tableau III-5: Proportions (%) des différentes phases obtenues par bilan de masse. La proportion de phase fluide contient également la bordure de réaction (voir texte). La proportion de phase fluide (ouverture) est calculée par la perte en poids lors de l'ouverture des capsules, et ne prend pas en compte la composition de la bordure de réaction.*

	Verre silicaté	Liquide sulfuré	Olivine	Phase fluide	Phase fluide (ouverture)
GV47-4	93.4	0.6	1.7	4.3	0.49
GV47-5	91.9	0.9	2.7	4.6	1.11
GV47-6	89.8	2.5	4.2	3.5	0.43
GV47-7	93.6	1.4	1.0	4.0	1.10
GV52P	90.6	3.0	2.0	4.4	0.88
GV59-3	93.1	1.2	3.6	2.1	0.74
GB80B	93.4	1.2	0.0	5.0	1.32
GV115Palu	91.9	3.3	1.0	3.8	1.38
GV115P	92.1	3.2	0.8	3.8	1.28
GV128Palu	86.8	7.2	4.1	1.8	1.02
GV132Palu	82.9	2.6	9.2	5.3	5.45
GB91Palu	92.0	2.1	1.7	4.1	0.38
GB91B	94.3	1.0	0.0	4.4	0.29
GV159Palu	91.1	3.0	1.6	4.3	2.50
GV160Palu0.3	91.3	4.5	1.0	3.2	1.52

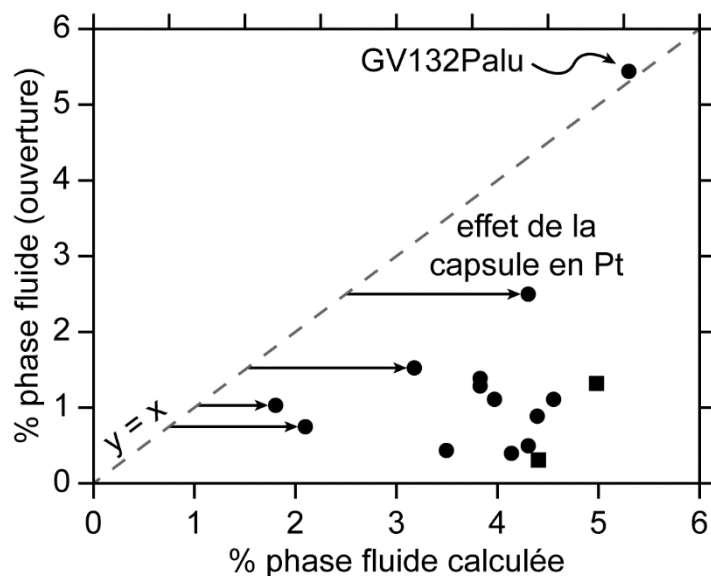


Figure III-14: Proportion de phase fluide estimée par perte en poids (lors de l'ouverture) en fonction de celle calculée (et qui prend en compte la bordure en PtS au contact de la capsule). Seul l'échantillon GV132Palu ne présentant pas de contact avec la capsule en Pt se trouve sur la droite  $y = x$ . Points : composition picritique, Carrés : composition basaltique.

Les échantillons montrent une variabilité dans la quantité de liquide sulfuré produit (0.6 - 7.2 wt.%) qui semble corrélée avec la proportion de phase fluide et de bordure réactionnelle (calculée par bilan de masse, Figure III-15 a.). La proportion de liquide sulfuré produit semble également dépendante de la quantité de S initialement chargée dans la capsule (Figure III-15 a.). Au contraire, la quantité de liquide sulfuré produit semble indépendante de la fugacité d'oxygène (Figure III-15 b.), et de la quantité d'olivine produite (Figure III-15 c.). L'échantillon GV128Palu, dopé en FeS, montre la plus grande proportion de liquide sulfuré produit (Tableau III-5). La proportion d'olivine présente dans les échantillons est également indépendante de la  $f_{O_2}$  (Figure III-15 d.).

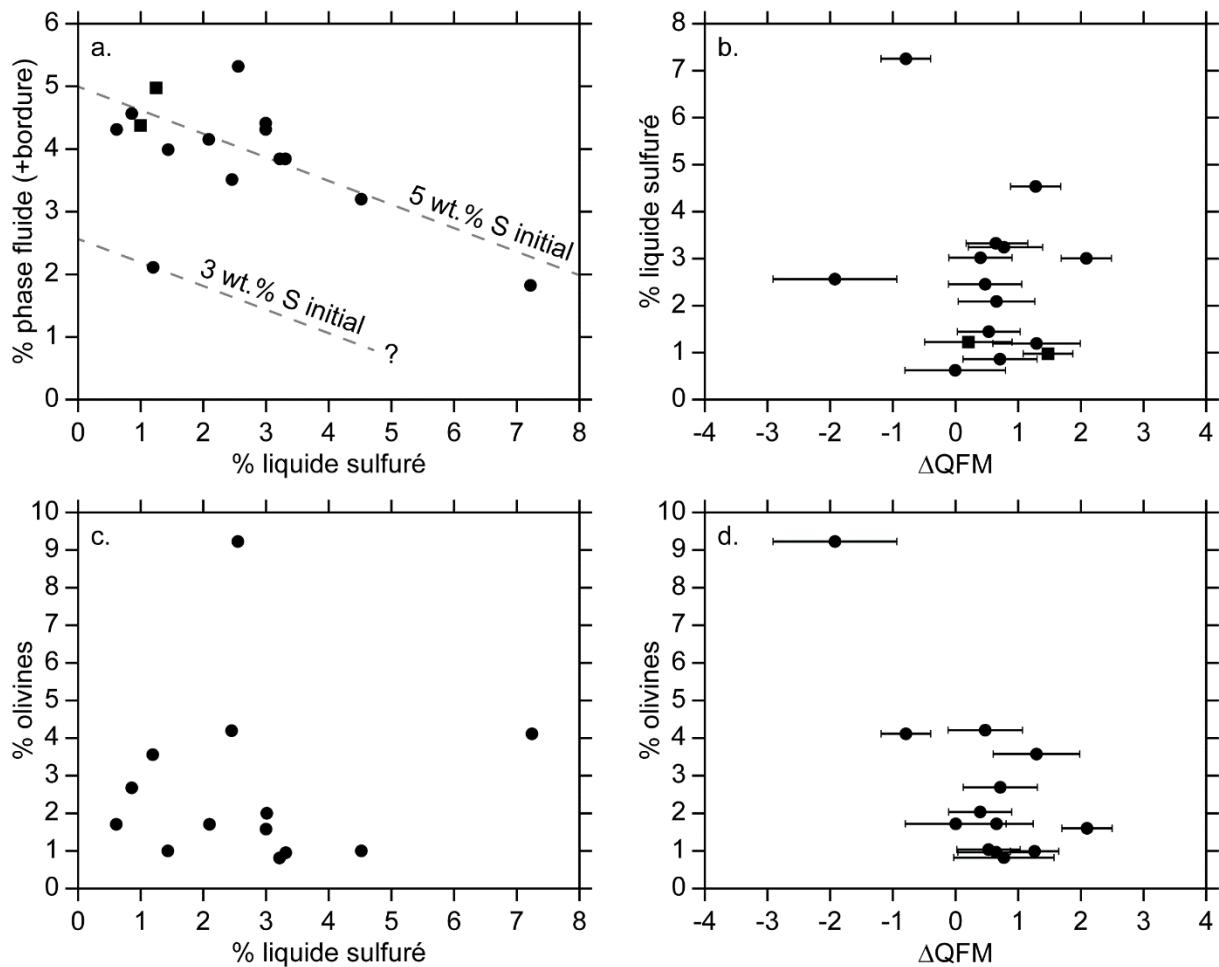


Figure III-15: Relations entre les différentes proportions de phases. a. : proportion de phase fluide en fonction de la proportion de liquide sulfuré. La droite de régression à 5 wt.% S initial a un coefficient de corrélation  $R^2 = 0.61$ . b. : proportion de liquide sulfuré en fonction de la fugacité d'oxygène exprimée en  $\Delta QFM$ . c. : proportion d'olivines en fonction de la proportion de liquide sulfuré. d. : proportion d'olivines en fonction de la fugacité d'oxygène exprimée en  $\Delta QFM$ . Points : composition picritique, Carrés : composition basaltique.

### III.6. Composition du liquide sulfuré trempé

#### III.6.1. Homogénéité des gouttelettes de liquide sulfuré trempé

Les gouttelettes de liquide sulfuré trempé formées durant les expériences sont plus ou moins homogènes en fonction de la vitesse de la trempé qu'elles ont subi (Figure III-16 a., d.). En effet, la trempé rapide permet généralement de figer le système avant l'exsolution d'une solution solide de monosulfure (mss), une phase sulfurée apparaissant lors du refroidissement « lent » d'un liquide sulfuré (Barnes et al., 2006). Néanmoins, dans certains cas où les teneurs en Ni et Cu sont supérieures à quelques wt.%, il semblerait que lors du refroidissement deux phases s'exsolvent tout de même, l'une plus riche en Ni et l'autre plus riche en Cu (Figure III-16 b., c.). Le mauvais polissage de ces gouttelettes limite les observations texturales détaillées au MEB, ainsi que les analyses ponctuelles à la sonde.



En général, la phase plus riche en Cu semble moins résistante au polissage (Figure III-16 c., d.), ce qui pourrait expliquer le polissage difficile des sulfures dans les expériences, en plus du fait que les gouttelettes sont plus molles que les autres phases (Figure III-16 a.).

La vitesse de trempe dépend (i) des problèmes techniques empêchant la chute de l'échantillon de la zone chaude à la zone froide de l'autoclave (Annexe I), (ii) du nombre et des dimensions de capsules présentes dans une même expérience (les dernières ont été réalisées avec deux capsules pour améliorer la trempe), et (iii) de la présence de la capsule de graphite (GV132Palu), qui ralentit le refroidissement de l'échantillon. Les exolutions observées dans le liquide sulfuré de l'échantillon GV160Palu0.3, qui est le plus riche en Ni et Cu (Tableau III-6), dû au dopage initial de cette expérience (Tableau III-1) sont plus marquées que dans les autres échantillons, suggérant que l'enrichissement en Ni et Cu d'un liquide sulfuré pourrait augmenter sa réactivité.

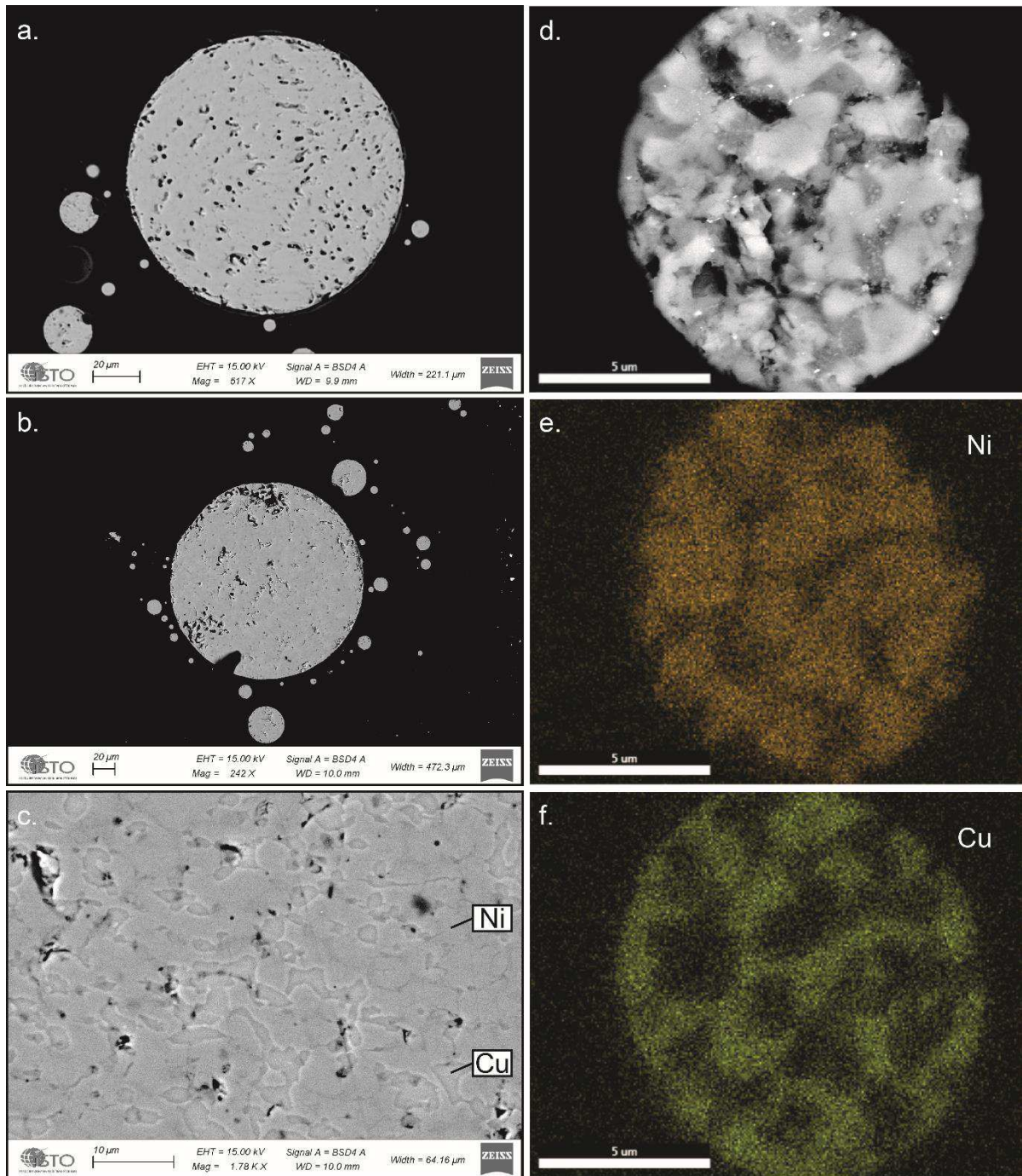


Figure III-16: Homogénéité des sulfures. a. Gouttelette (considérée homogène) sulfurée dont le polissage gêne la distinction ou non de plusieurs phases. b. Gouttelette sulfurée présentant clairement deux phases, échantillon GV160Palu0.3. c. Zoom de l'image b., les parties les plus claires correspondent à une phase légèrement plus riche en Ni alors que les plus sombres à une phase légèrement plus riche en Cu. d. Gouttelette sulfurée de l'échantillon GV47-5 montrant une forte hétérogénéité de composition due à une mauvaise trempe rapide. e. Cartographie élémentaire du Ni de l'image d. f. Cartographie élémentaire du Cu de l'image d.

Les hétérogénéités de composition n'empêchent pas la détermination de la composition générale des phases sulfurées, puisque ces dernières sont analysées globalement, que ce soit à la microsonde ou au LA-ICP-MS (sections II.4.3, II.4.5). Néanmoins, les coefficients de variation (quotient de l'écart-type et

de la moyenne) sur les concentrations en Ni et Cu sont habituellement plus élevés quand les gouttelettes ne sont pas bien homogènes : les échantillons montrant une hétérogénéité marquée ont des coefficients de variation compris entre 40 et plus de 50 %, alors que les autres sont inférieurs à 20 %, pour Ni et pour Cu (Tableau III-6).

### III.6.2. Éléments majeurs

Les liquides sulfurés créés dans les différents échantillons ont une composition relativement homogène en terme d'éléments majeurs : une teneur en fer autour de 55 wt.%, en soufre autour de 35 wt.% et en métaux majeurs (Ni et Cu) de l'ordre d'un ou deux wt.% (Tableau III-6). Le dernier élément majeur composant le liquide sulfuré est l'oxygène (Kress, 1997; Fonseca et al., 2008; Wood and Kiseeva, 2015), de l'ordre de quelques wt.%. La teneur en O dans le liquide sulfuré varie en fonction de nombreux paramètres et est modélisée dans la section V.2.

La teneur en fer des gouttelettes sulfurées de l'échantillon GV128Palu est légèrement plus importante que dans les autres, et s'explique par le fait que cette expérience est dopée en fer, par le biais d'ajout de FeS (et non de S élémentaire, Tableau III-1, Tableau III-6). Cet échantillon est également celui qui montre les plus grandes proportions de liquide sulfuré produit, pour les mêmes raisons (7.2 %, Tableau III-5, Figure III-17).

Les gouttelettes d'un même échantillon montrent également des compositions homogènes entre elles (Tableau III-6) sauf dans les cas de (i) l'échantillon GV132Palu, dont la trempe n'a pas été assez rapide, qui montre des hétérogénéités de compositions entre les différentes gouttelettes sulfurées, avec des teneurs en Ni variant de 0.3 à 5.0 wt.%, et de Cu, de 0.5 à 3.0 wt.% (Tableau III-6), (ii) l'échantillon GV160Palu0.3 qui montre également une hétérogénéité entre les différentes gouttelettes qu'il contient : des variations en Ni entre 5.6 et 9.8 wt.%, et en Cu entre 4.8 et 13 wt.% (Tableau III-6) et qui seraient plutôt dues au dopage en métaux avant expérience, à cause de la difficulté d'obtenir une homogénéité parfaite par mélange mécanique de si petites quantités de métal (0.3 wt.%).

La teneur d'éléments majeurs dans le liquide sulfuré trempé est généralement liée à la quantité de liquide sulfuré produit (Figure III-17) : plus la quantité de liquide sulfuré produit sera importante, plus les teneurs en Ni et Cu dans ces gouttelettes sulfurées seront faibles (et donc Fe sera plus élevé). L'échantillon GV160Palu0.3 ne peut pas être comparé aux autres échantillons à cause du dopage en Ni et Cu. La teneur en oxygène présente dans le sulfure pourrait montrer une corrélation positive avec la quantité de liquide sulfuré produit, cependant celle-ci n'est pas aussi claire que pour les autres éléments.

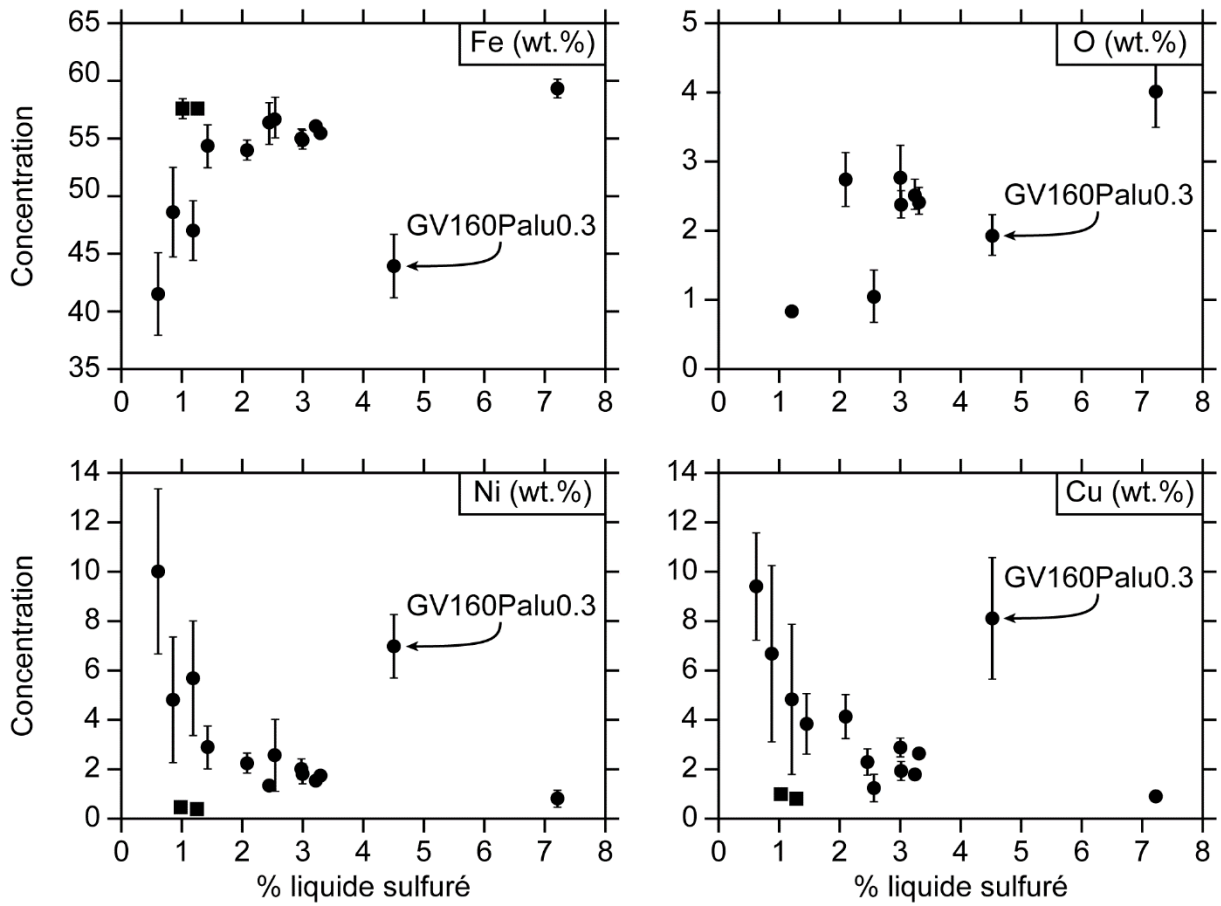


Figure III-17: Concentration de Fe, O, Ni et Cu dans le liquide sulfuré en fonction de la proportion de liquide sulfuré formé dans l'échantillon. L'échantillon dopé en métaux GV160Palu0.3 sort de la tendance générale. Points : composition picritique, Carrés : composition basaltique.

Tableau III-6: Composition du liquide sulfuré (exprimés en wt.%, et en ppm à partir de Co). Les valeurs entre parenthèses représentent l'incertitude sur le dernier chiffre. \* élément dosé en EMPA.

\*\* élément dosé en LA-ICP-MS. n : nombre d'analyses. n.a. : valeur non analysée.

	GV36-5	GV47-4	GV47-5	GV47-6	GV47-7	GV52P	GV59-3	GB44-2	GB80P
S	* 36 (3)	34.9 (7)	36 (1)	34 (1)	33 (1)	36.5 (6)	38.7 (8)	37 (1)	35.8 (4)
Fe	* 51 (2)	41 (4)	49 (4)	56 (2)	54 (2)	54.9 (8)	47 (3)	55.3 (7)	55.5 (9)
Ni	* 2.7 (4)	10 (3)	5 (3)	1.3 (2)	2.9 (9)	1.8 (4)	6 (2)	1.3 (2)	1.5 (2)
Cu	* 2.4 (4)	9 (2)	7 (4)	2.3 (5)	4 (1)	1.9 (4)	5 (3)	1.3 (2)	2.1 (8)
O	* n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	2.2 (4)	n.a.	2.8 (3)	n.a.
Total	* 91 (4)	96 (2)	96 (1)	93.6 (8)	94 (1)	96 (1)	96 (1)	96 (2)	95.1 (5)
Co	** n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1024 (227)	n.a.	n.a.	876 (96)
Pd	** n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	37 (11)	n.a.	n.a.	1.6 (4)
Ag	** n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	160 (58)	n.a.	n.a.	265 (50)
Pt	** n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	130 (54)	n.a.	n.a.	313 (194)
Au	** n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	54 (14)	n.a.	n.a.	32 (4)
n	* 13	9	45	13	14	61	7	67	20
n	** n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	16	n.a.	n.a.	4

	GB80B	GV115Palu	GV115P	GV128Palu	GV132Palu	GB91Palu	GB91B	GV159Palu	GV160Palu0.3
S	* 36.1 (6)	35.9 (7)	36.2 (5)	33.2 (6)	35.9 (6)	36.3 (5)	37 (1)	36.4 (3)	35.4 (8)
Fe	* 57.5 (2)	55.4 (5)	56.0 (6)	59.2 (8)	57 (2)	53.9 (9)	57.5 (9)	55.0 (7)	43 (3)
Ni	* 0.4 (1)	1.7 (2)	1.6 (2)	0.8 (3)	3 (1)	2.2 (4)	0.5 (1)	2.1 (3)	7 (1)
Cu	* 0.8 (1)	2.6 (3)	1.8 (3)	0.9 (2)	1.2 (6)	4.1 (9)	0.98 (9)	2.9 (4)	8 (2)
O	* n.a.	2.4 (2)	2.5 (2)	4.0 (5)	1.1 (4)	2.8 (4)	n.a.	2.8 (5)	1.9 (3)
Total	* 94.9 (7)	98 (1)	98.1 (8)	98 (1)	97.5 (8)	98 (1)	96.0 (8)	99.3 (6)	99 (2)
Co	** n.a.	1496 (278)	1726 (232)	498 (147)	716 (314)	2230 (356)	n.a.	1543 (43)	34123 (7261)
Pd	** n.a.	8 (4)	70(43)	1.8 (6)	5 (2)	10 (5)	n.a.	8.0 (5)	3.5 (5)
Ag	** n.a.	170 (75)	198 (107)	13 (8)	2 (2)	98 (71)	n.a.	41 (11)	87 (25)
Pt	** n.a.	439 (399)	383 (164)	10 (6)	4 (2)	808 (452)	n.a.	25 (18)	55 (34)
Au	** n.a.	44 (12)	61 (13)	13 (7)	14 (10)	77 (16)	n.a.	53 (20)	64 (20)
n	* 9	35	49	48	22	35	8	13	10
n	** n.a.	26	20	35	17	20	n.a.	5	8

### III.6.3. Éléments traces

La composition en éléments traces dans les gouttelettes sulfurées a été déterminée par LA-ICP-MS avec une taille de faisceau adaptée à la taille de la gouttelette (section II.4.5, Tableau III-6, Figure III-17, Figure III-19). Aucune analyse LA-ICP-MS n'a pu être effectuée sur le liquide sulfuré trempé des échantillons de composition basaltique à cause de la petite taille des gouttelettes.

Le lien entre la diminution des teneurs des éléments traces et à la fraction de liquide sulfuré qui se forme est moins claire que pour le Ni et le Cu, partiellement masqué par les barres d'erreurs (Figure III-18). Néanmoins, une décroissance de la teneur en éléments traces avec la quantité de liquide sulfuré produit semble exister.

La Figure III-19 présente la concentration de chaque métal dans le liquide sulfuré pour les différents échantillons. Les échantillons sont classés par fugacité d'oxygène décroissante (du plus oxydé au plus réduit), et le dernier (GV160Palu0.3) représente l'expérience dopée en métaux (Figure III-19). Les barres représentent les différents quartiles, et le cercle représente la valeur moyenne (Figure III-19)

Les concentrations en éléments traces (Pd, Ag, Au) des gouttelettes de sulfures varient entre le ppm et la centaine de ppm, le platine, enrichi dans nos expériences à cause de la capsule, peut atteindre des valeurs de l'ordre du millier de ppm (Figure III-19). Le cobalt montre des concentrations intermédiaires entre élément traces et élément majeur, de l'ordre du millier de ppm (Figure III-18, Figure III-19).

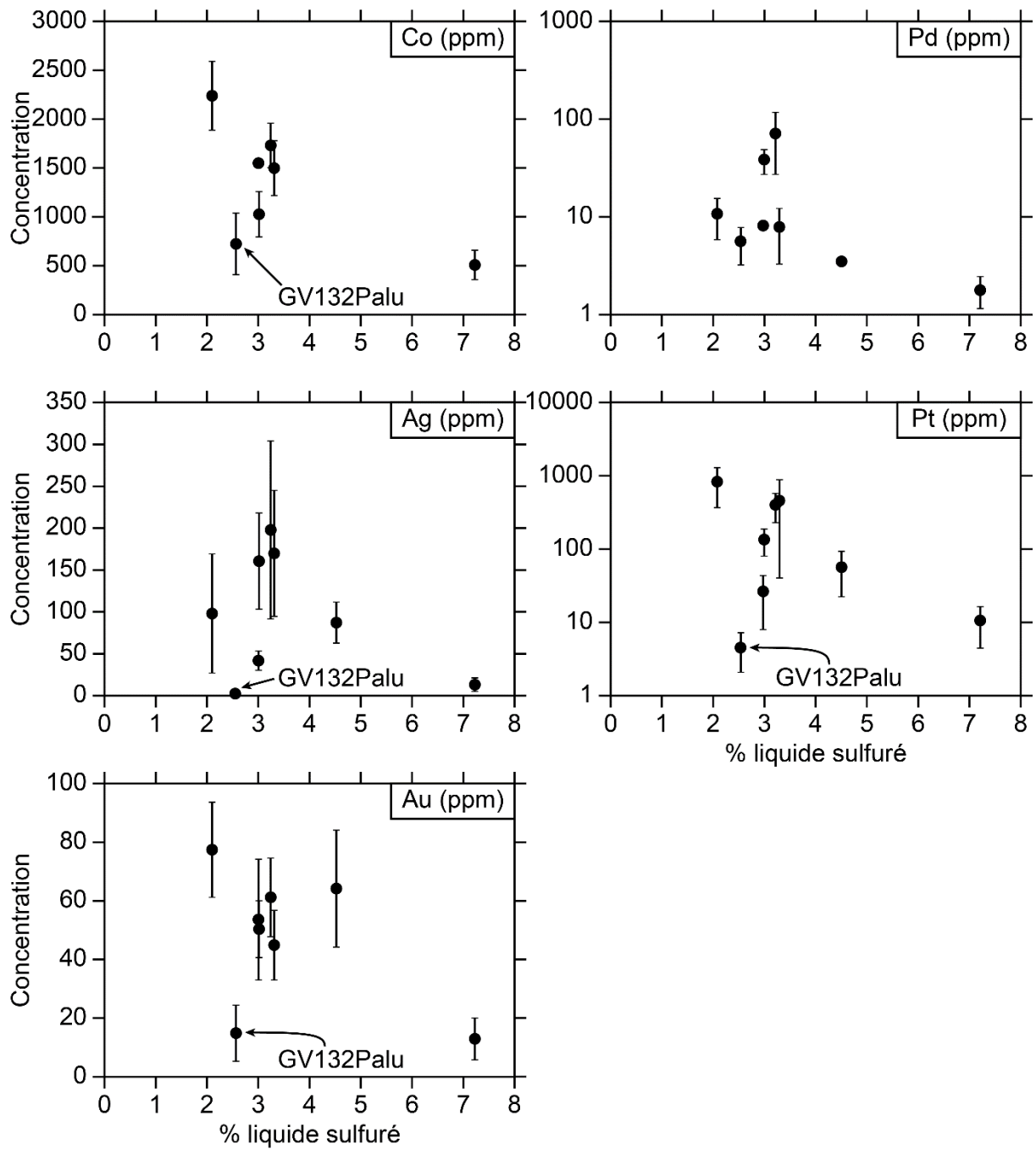


Figure III-18: Concentration en éléments traces dans le liquide sulfuré en fonction de la proportion de liquide sulfuré produit dans l'expérience. L'échantillon dopé GV160Palu.0.3 n'est pas représenté sur le graphique du Co par soucis d'échelle (teneur de 3.4 wt.%)



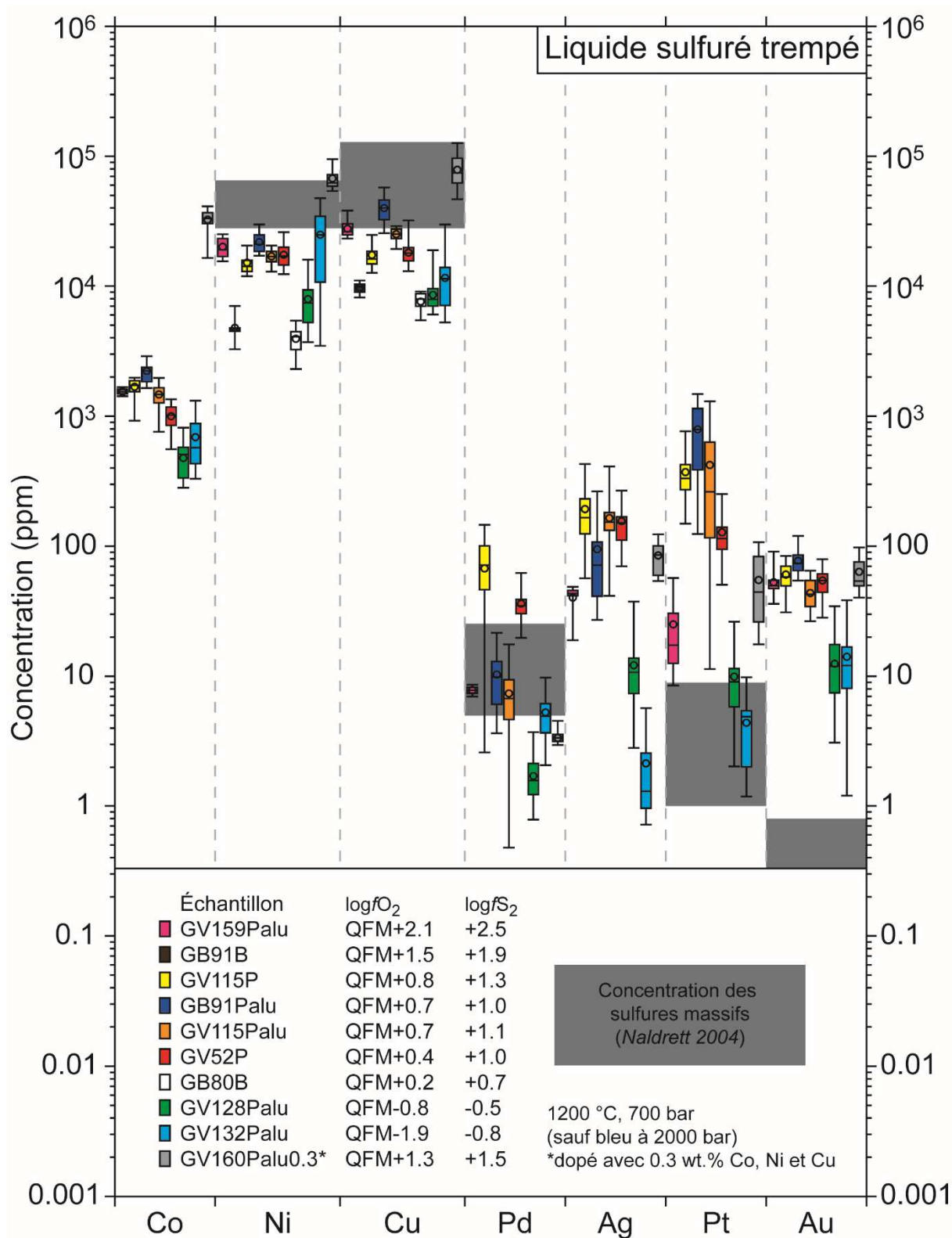


Figure III-19: Concentration en métaux du liquide sulfuré de chaque expérience. Ni et Cu sont dosés par microsonde électronique, les autres éléments par LA-ICP-MS. Chaque couleur correspond à un échantillon, et sont disposés par ordre de  $f_{O_2}$  décroissante. Les boites grises représentent les gammes de composition des sulfures massifs de la région de Noril'sk-Talnakh, d'après Naldrett (2004).



Si les gouttelettes de liquide sulfuré trempé sont assez homogènes entre elles dans un même échantillon en Ni et Cu (Tableau III-6, Figure III-19, Figure III-20,)), ce n'est pas le cas pour les autres éléments (Co, Pd, Ag, Pt, Au), où de larges variations de compositions existent entre les gouttelettes sulfurées d'un même échantillon (Tableau III-6, Figure III-19, Figure III-20, Figure III-21). Pour Co, le coefficient de variation moyen dans un échantillon est de l'ordre de 20 %, pour Pd et Au, il se trouve aux alentours de 35 %, pour Ag, il est de 50 %, et le Pt montre des variations de l'ordre de 60 % (Tableau III-6). Aucune explication n'a pu être trouvée quant à la variabilité de ce coefficient, si ce n'est une hétérogénéité propre à l'échantillon.

Cette hétérogénéité pourrait être expliquée par des processus hors équilibre impliquant la taille des gouttelettes de liquide sulfuré et la distance à la capsule en Pt. En effet, si l'échantillon n'avait pas eu le temps de s'équilibrer, la concentration en éléments traces des gouttelettes de taille plus importante pourrait être plus faible que celle des gouttelettes plus petites, une plus faible distance de diffusion étant alors plus faible pour ces dernières. Les tailles des gouttelettes de liquide sulfuré ont été mesurées sur des sections 2D (panoramas d'échantillons, Figure III-20) et représentent des tailles minimales, car la section observée ne passe pas parfaitement au centre de chaque gouttelette. Néanmoins, ces tailles ne montrent aucune relation avec les concentrations des différents métaux (Figure III-20). D'autre part, les variations observées entre les différentes gouttelettes ne sont pas communes à tous les éléments qui, au contraire, montrent des comportements distincts (Figure III-20), suggérant que l'hétérogénéité observée n'est pas liée à la taille des gouttelettes.

Le deuxième processus hors équilibre qui pourrait affecter la teneur en Pt des gouttelettes sulfurées est la diffusion du Pt de la capsule dans l'échantillon. Ceci devrait produire un gradient de concentration en platine dans l'échantillon, avec des concentrations plus importantes aux bords qu'à son centre, gradient qui devrait être visible aussi bien dans le verre silicaté que dans les gouttelettes sulfurées. Le platine est l'élément qui montre la plus grande hétérogénéité de composition dans tous les échantillons, cependant aucune variation systématique n'est observée entre les bords et le centre des capsules. Ainsi, les gouttelettes sulfurées situées proche du bord de la capsule ne sont pas plus enrichies en Pt que celles présentes au centre du même échantillon (Figure III-21). Cette même observation est visible pour les points d'analyse effectués dans le verre silicaté (section III.7.4).

D'autres hypothèses peuvent être évoquées pour expliquer ces hétérogénéités comme le timing de ségrégation des sulfures durant l'expérience. Il est possible d'imaginer que les sulfures les plus « tardifs » n'aient pas le temps de s'enrichir suffisamment en métaux, ou s'équilibrent avec un liquide silicaté déjà « appauvri » dû à la ségrégation antérieure d'autres sulfures. Le nombre de gouttelettes sulfurées se formant dans un volume restreint peut également avoir un impact sur la teneur en métaux

de ces gouttelettes : une gouttelette sera d'autant plus enrichie qu'elle sera isolée dans le liquide silicaté. Néanmoins, le manque d'information à ces sujets ne permet pas de confirmer ou d'infirmer ces hypothèses d'hétérogénéité liée à des processus cinétiques.

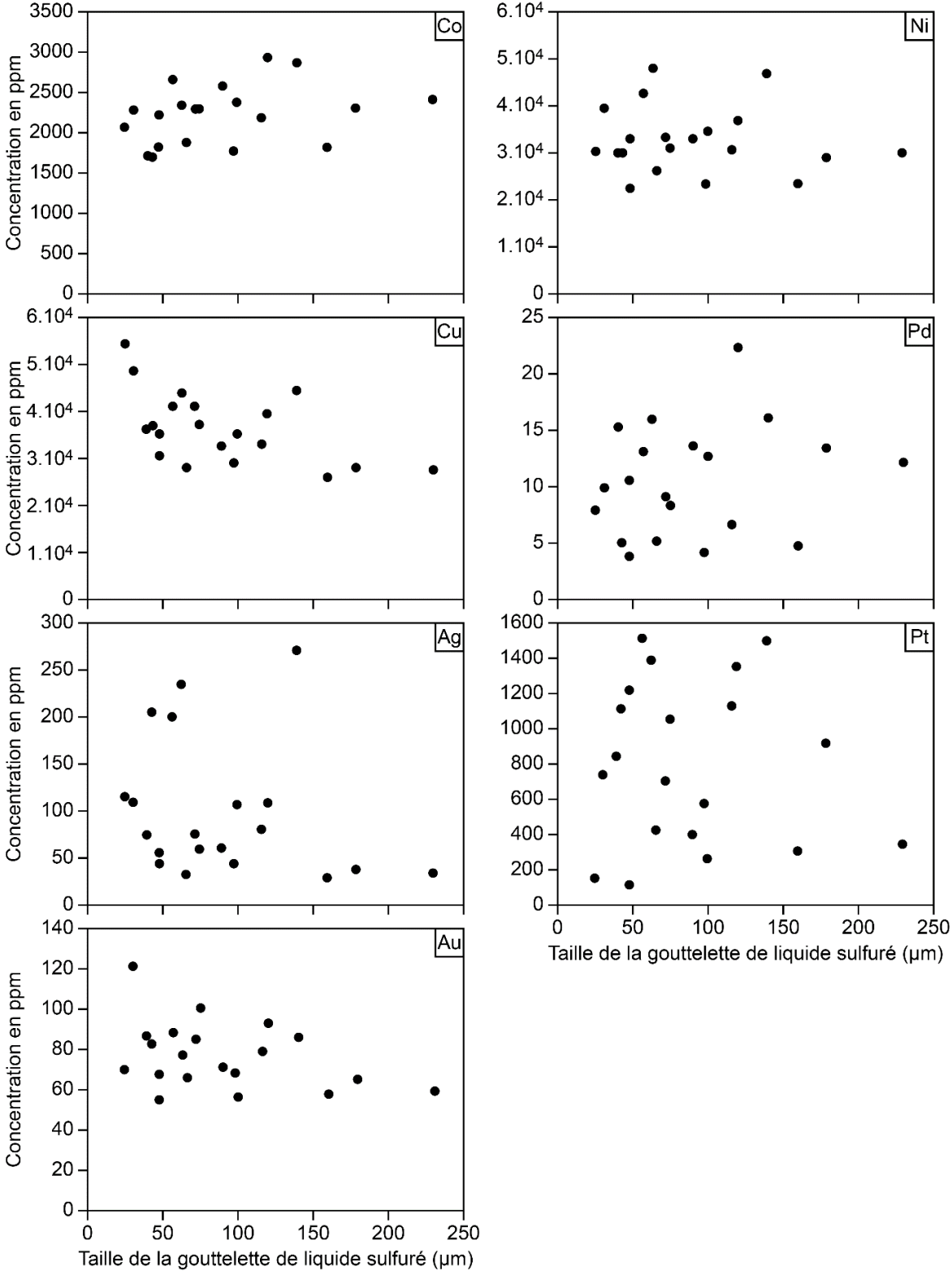


Figure III-20: Concentration en métaux dans les gouttelettes sulfurées en fonction de leur taille (échantillon GB91Palu). La taille de la gouttelette est mesurée sur une image 2D.

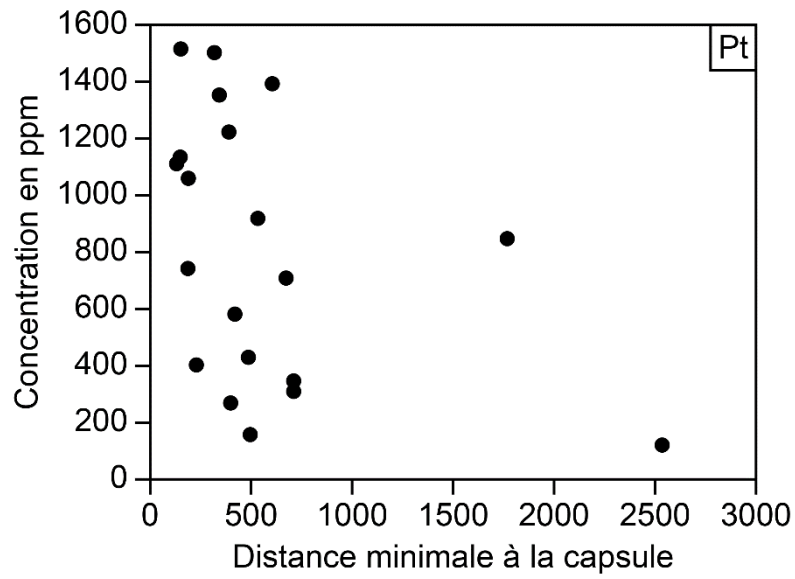


Figure III-21: Concentration en Pt dans les gouttelettes sulfurées de l'échantillon GB91Palu en fonction de la plus petite distance à la capsule. Cette distance est mesurée sur une image 2D avec la bordure la plus proche.

### III.7. Composition du verre silicaté

La composition du verre silicaté est déterminée par microsonde électronique et ablation laser pour les différentes expériences (Tableau III-7).

Tableau III-7: Composition du verre silicaté dans les différents échantillons expérimentaux (exprimés en wt.%, et en ppm à partir du S). Les valeurs entre parenthèses représentent l'incertitude sur le dernier chiffre. \* élément dosé en EMPA. \*\* élément dosé en LA-ICP-MS. n : nombre d'analyses. n.a. : valeur non analysée.

	GV36-5	GV47-4	GV47-5	GV47-6	GV47-7	GV52P	GV59-3	GB44-2	GB80P
SiO <sub>2</sub>	* 49.8 (4)	47 (1)	47.1 (6)	46 (1)	44 (1)	47.8 (3)	47.6 (6)	49.3 (5)	48.3 (5)
TiO <sub>2</sub>	* 1.0 (1)	0.9 (1)	0.9 (1)	0.8 (1)	0.8 (1)	0.9 (1)	0.91 (7)	0.9 (1)	0.9 (1)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	* 16.9 (2)	15.5 (4)	15.4 (3)	15.1 (5)	14.3 (4)	15.7 (2)	15.8 (2)	16.3 (3)	15.3 (2)
FeO <sub>tot</sub>	* 5.4 (7)	9 (1)	8.9 (8)	12 (2)	14 (2)	8.7 (4)	9.5 (7)	7.2 (5)	8.9 (5)
MgO	* 10.0 (1)	10.3 (2)	10.5 (1)	9.9 (2)	10.2 (4)	10.4 (1)	9.7 (2)	9.8 (2)	11.2 (1)
CaO	* 11.7 (2)	10.8 (3)	10.6 (3)	10.3 (4)	9.9 (3)	10.7 (1)	10.8 (1)	11.3 (2)	10.6 (2)
Na <sub>2</sub> O	* 1.79 (4)	1.6 (1)	1.64 (6)	1.61 (7)	1.5 (1)	1.72 (3)	1.75 (8)	1.72 (5)	1.65 (7)
K <sub>2</sub> O	* 0.62 (5)	0.57 (6)	0.57 (6)	0.55 (6)	0.51 (7)	0.57 (6)	0.58 (5)	0.59 (7)	0.56 (7)
Total	* 97.7 (8)	97.1 (7)	96.4 (8)	96.6 (8)	96.4 (7)	97.3 (4)	97.8 (7)	97.6 (9)	98.1 (6)
H <sub>2</sub> O	* n.a.	1.0 (7)	1.7 (8)	1.5 (8)	1.7 (7)	1.1 (4)	0.9 (6)	0.4 (9)	1.1 (6)
S	* 876 (270)	3313 (581)	2998 (470)	3123 (976)	3389 (501)	2207 (145)	3955 (283)	2658 (240)	2668 (255)
Co	** n.a.	53 (18)	52 (12)	35 (7)	50 (1)	32 (5)	n.a.	24 (4)	44 (8)
Ni	** n.a.	99 (50)	80 (26)	41 (6)	151 (65)	28 (9)	n.a.	22 (5)	39 (12)
Cu	** n.a.	62 (28)	58 (11)	34 (8)	76 (20)	18 (6)	n.a.	12 (2)	51 (12)
Pd	** n.a.	0.05 (2)	0.05 (1)	0.031 (7)	0.04 (1)	0.030 (3)	n.a.	0.035 (2)	l.d.
Ag	** n.a.	0.8 (3)	0.5 (1)	0.19 (9)	0.5 (3)	0.2 (1)	n.a.	0.23 (4)	0.25 (7)
Pt	** n.a.	5 (5)	4 (3)	3 (2)	3 (3)	0.4 (2)	n.a.	0.7 (4)	5 (2)
Au	** n.a.	0.14 (6)	0.5 (3)	0.6 (4)	0.13 (6)	0.016 (7)	n.a.	0.023 (7)	l.d.
n	* 14	30	30	30	30	17	13	17	48
n	** n.a.	11	12	11	12	15	n.a.	7	14

Tableau III-7 (cont.)

	GB80B	GV115Palu	GV115P	GV128Palu	GV132Palu	GB91Palu	GB91B	GV159Palu	GV160Palu03
SiO <sub>2</sub>	* 50.8 (4)	47.1 (5)	47.3 (5)	47.0 (8)	52 (1)	47.3 (4)	49.9 (4)	47.3 (6)	46.2 (7)
TiO <sub>2</sub>	* 1.09 (8)	0.9 (1)	0.8 (1)	0.9 (1)	0.9 (1)	0.9 (1)	1.1 (1)	0.9 (1)	0.8 (1)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	* 14.8 (1)	15.9 (2)	15.9 (2)	15.6 (2)	17.5 (5)	15.6 (2)	14.7 (1)	15.4 (2)	15.0 (3)
FeO <sub>tot</sub>	* 9.0 (4)	8.7 (7)	8.6 (5)	8.6 (7)	3.2 (8)	9.5 (4)	9.2 (5)	8.8 (3)	9.0 (7)
MgO	* 7.5 (1)	10.8 (2)	10.9 (2)	10.1 (3)	8.8 (3)	10.5 (1)	7.1 (1)	10.3 (2)	10.8 (1)
CaO	* 11.9 (1)	10.6 (2)	10.8 (2)	10.6 (2)	11.6 (5)	10.6 (1)	11.7 (1)	10.8 (1)	10.6 (2)
Na <sub>2</sub> O	* 2.00 (6)	1.73 (6)	1.70 (8)	1.6 (1)	2.0 (2)	1.68 (7)	2.05 (8)	1.65 (5)	1.61 (9)
K <sub>2</sub> O	* 0.41 (5)	0.57 (4)	0.57 (7)	0.57 (5)	0.7 (1)	0.56 (6)	0.39 (5)	0.56 (5)	0.55 (6)
Total	* 98.1 (6)	96.7 (6)	96.6 (9)	95.1 (7)	96.4 (7)	97.5 (5)	97.0 (5)	96.7 (8)	95.5 (8)
H <sub>2</sub> O	* 1.1 (7)	1.4 (7)	1.5 (11)	2.3 (8)	0.7 (8)	1.4 (5)	1.6 (5)	0.9 (5)	1.5 (6)
S	* 2062 (335)	2176 (501)	2171 (390)	1186 (145)	616 (100)	3734 (541)	3839 (400)	3544 (395)	2745 (573)
Co	** 14 (3)	33 (5)	34 (5)	13 (3)	7 (2)	43 (5)	33 (8)	38 (4)	1043 (285)
Ni	** 17 (3)	40 (10)	28 (6)	14 (4)	15 (9)	50 (13)	13 (4)	63 (17)	193 (78)
Cu	** 14 (3)	34 (14)	19 (5)	10 (2)	21 (8)	53 (16)	12 (3)	33 (10)	95 (33)
Pd	** n.a.	0.034 (5)	0.04 (1)	0.10 (4)	0.036 (3)	0.031 (3)	0.042 (4)	0.032 (3)	0.031 (2)
Ag	** 0.5 (2)	0.3 (1)	0.4 (2)	0.05 (2)	0.04 (2)	0.19 (8)	0.5 (3)	0.2 (1)	0.20 (8)
Pt	** 33 (21)	0.2 (1)	1.0 (4)	2.9 (2)	0.03 (1)	0.07 (5)	6 (2)	1.0 (4)	0.3 (1)
Au	** n.a.	0.03 (2)	0.04 (2)	0.04 (2)	0.04 (2)	0.017 (7)	0.17 (9)	0.06 (3)	0.03 (1)
n	* 31	20	20	136	21	20	20	49	41
n	** 14	26	30	24	9	25	14	11	8

### III.7.1. Éléments majeurs

La composition du verre silicaté varie très peu dans les différentes expériences (Tableau III-7). En comparaison avec la composition des verres de départ (Tableau II-1), seul le fer montre un appauvrissement de l'ordre de 2 à 3 wt.% (Tableau II-1, Tableau III-7). Le fer est plutôt homogène dans toute la capsule, aucune variation significative n'est visible à proximité de la capsule, qui pourrait résulter de la perte en fer dans la capsule en platine (section III.4). L'appauvrissement général en fer dans la capsule semble lié à la formation du liquide sulfuré, bien que masqué par les incertitudes, une baisse de la teneur en fer avec la proportion de liquide sulfuré formé est notable (flèche grise, Figure III-22). Par rapport à cet appauvrissement général, plusieurs échantillons sortent de la tendance (Figure III-22 a.) :

- GV47-6 et GV47-7 sont des échantillons dopés en FeO (5 wt.%), leur teneur en fer générale est donc plus importante au début des expériences et se retrouve sur les concentrations finales.
- GV160Palu0.3 est dopé en Co, Ni et Cu, ainsi le liquide sulfuré créé durant cette expérience n'a pas une composition aussi riche en fer que celui dans les autres échantillons. Cela contribue à un appauvrissement en fer dans le liquide silicaté légèrement plus faible.
- GV132Palu montre une cristallisation d'olivine importante qui contribue à appauvrir le liquide silicaté en fer (Figure III-22 b.). Une partie du fer a également pu être perdu dans la capsule en graphite.
- GV128Palu est un échantillon dopé en FeS (14 wt.%). Le fer utilisé pour former le liquide sulfuré provient en grande partie de cet ajout, ce qui n'engendre pas de diminution importante de la concentration en fer dans le liquide silicaté par rapport aux autres échantillons.

Les coefficients de variations (CV, calculés par le quotient de l'écart-type et de la moyenne) du fer sont inférieurs à 10 % pour la plupart des expériences d'une durée de 1 h, et sont d'environ 15 % pour certaines expériences de 3h (GV47).

Les olivines ne semblent pas contribuer de manière significative à l'appauvrissement du fer dans le liquide silicaté, excepté dans le cadre de l'échantillon GV132Palu (Figure III-22 b.).

L'appauvrissement en magnésium observé dans les verres expérimentaux par rapport à la composition de départ (Tableau II-1, Tableau III-7), est clairement lié à la cristallisation d'olivine (Figure III-22 c.).

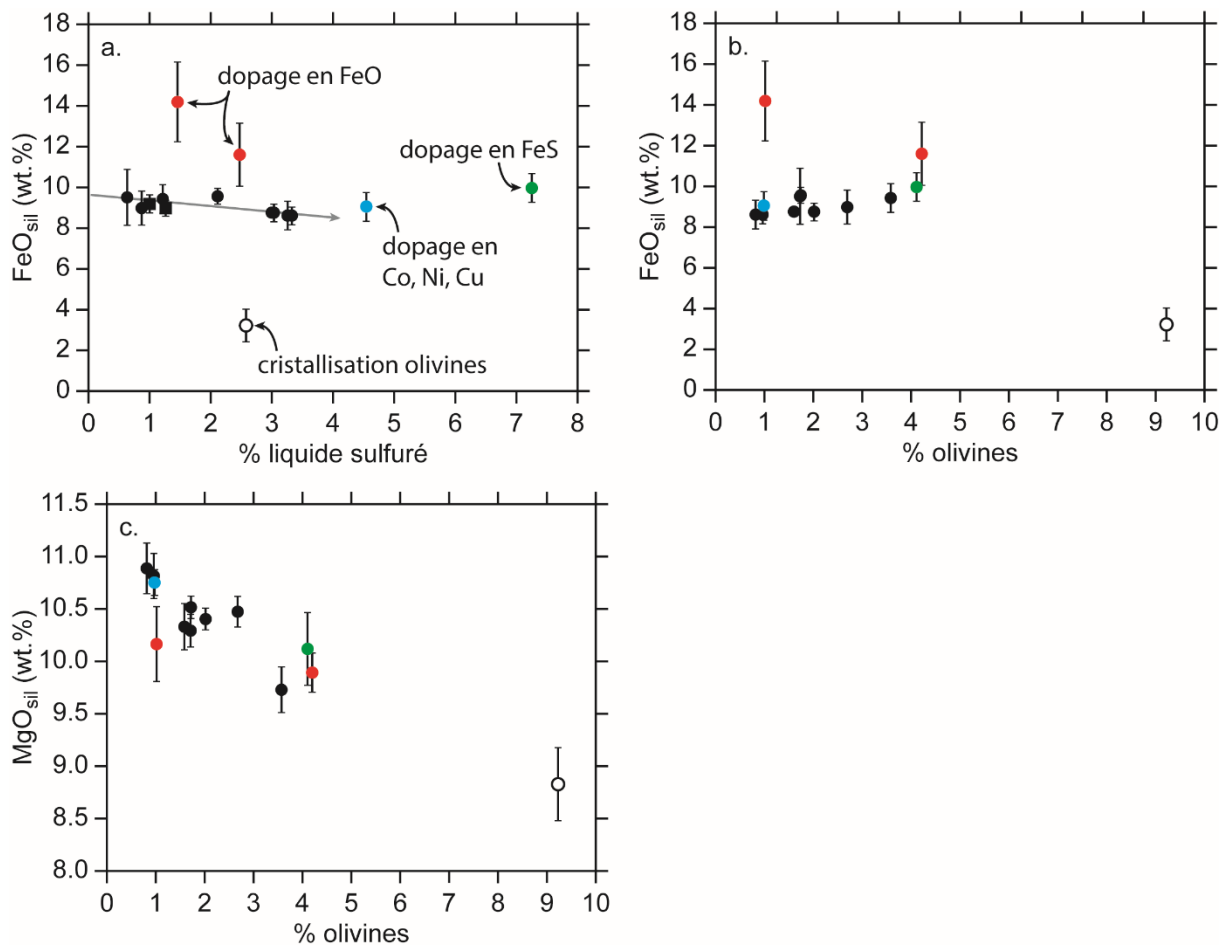


Figure III-22: Composition du verre silicaté en fonction des proportions de phases. a. FeO en fonction de la proportion de liquide sulfuré produit. La flèche grise représente une régression linéaire sur les données (points noirs). Les points d'autres couleur représentent des échantillons en conditions différentes (dopage ou cristallisation d'olivine importante, voir texte). b. FeO en fonction de la proportion d'olivines. c. MgO en fonction de la proportion d'olivines. Point : composition picritique. Carrés : composition basaltique.

### III.7.2. Teneur en eau

Les expériences montrent des teneurs en  $\text{H}_2\text{O}$  comprises entre 0.5 et 2.5 wt.% (Tableau III-7). La forte incertitude qui affecte ces données ne permet pas de relier la variation de la concentration en eau avec d'autres paramètres (Figure III-23). La teneur en eau dans les expériences est relativement constante, aux environs de 1 - 1.5 wt.% (Figure III-23). Seul l'échantillon GV128Palu montre une teneur en eau plus importante (Figure III-23), qui pourrait être attribuée à la production importante de liquide sulfuré.

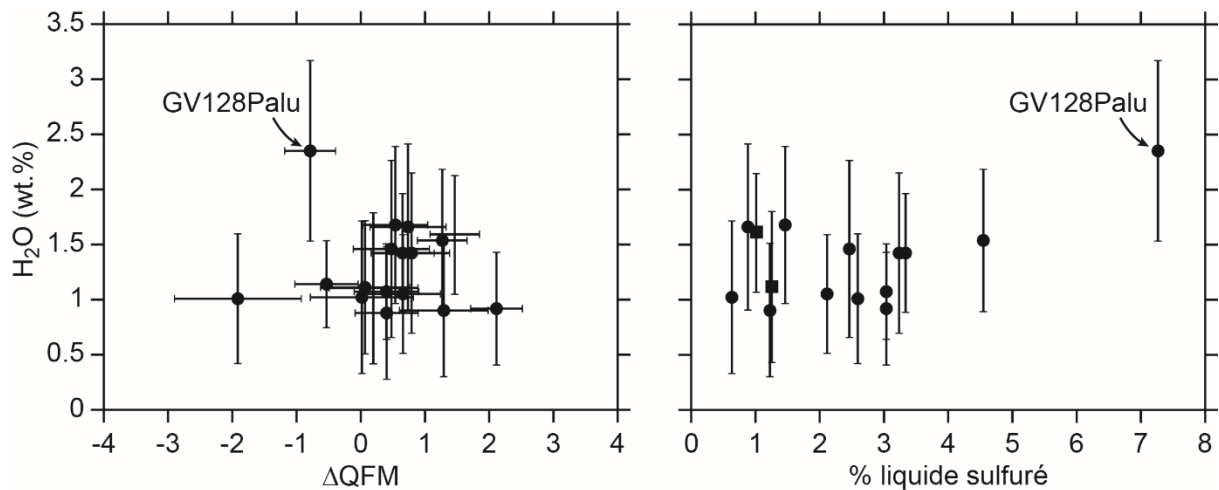


Figure III-23: Teneur en eau dans les verres expérimentaux en fonction de la  $fO_2$  et du pourcentage de liquide sulfuré produit. Points : composition picritique. Carrés : composition basaltique.

### III.7.3. Teneur en soufre

Les teneurs en soufre dissous dans le verre silicaté (Tableau III-7) montrent une corrélation positive avec la  $fO_2$  (Figure III-24 a.). Les expériences à plus basse  $fO_2$  (entre QFM-2 et QFM) montrent des concentrations en S dans le verre entre 600 et 1200 ppm (Tableau III-7) qui indiquent vraisemblablement que ces expériences contiennent exclusivement du S sous forme  $S^{2-}$  (Jugo et al., 2005; Jugo, 2009). La quantité de soufre dissous dans le verre silicaté augmente avec la  $fO_2$ , jusqu'à des valeurs maximales autour de 4000 ppm à QFM+2 (Tableau III-7, Figure III-24 a.). La dispersion observée dans les données dépend de la variabilité de la teneur en FeO du liquide silicaté (Figure III-24 b.), mais aussi de l'incertitude sur l'estimation de la  $fO_2$ .

Les fugacités d'oxygène de ces expériences indiqueraient alors que nous sommes dans la zone de transition du soufre où il se trouve sous ses deux espèces  $S^{2-}$  et  $S^{6+}$  (Jugo et al., 2005; Jugo, 2009). Cette zone de transition est dépendante de la composition du liquide silicaté et de la fugacité d'oxygène du milieu (Jugo, 2009). Cette zone de transition est déterminée pour des liquides basaltiques anhydres entre QFM et QFM+2.4, et pour des liquides trachyandésitiques hydratés entre QFM et QFM+2 (Jugo, 2009).

Des analyses en spectroscopie Raman ont été effectuées sur deux expériences (GB44-2 et GV59-3), et montrent la coexistence de  $S^{2-}$  et  $S^{6+}$  dans le verre silicaté, à hauteur de 51 et 58 % de  $S^{6+}$  pour des fugacités d'oxygène de QFM+0.8 et QFM+1.5 respectivement (Morizet et al., 2017). Aucune des expériences en conditions oxydantes (jusque QFM+2.1) ne montrent la présence de sulfates solides, indiquant que la saturation en sulfates n'est jamais atteinte.



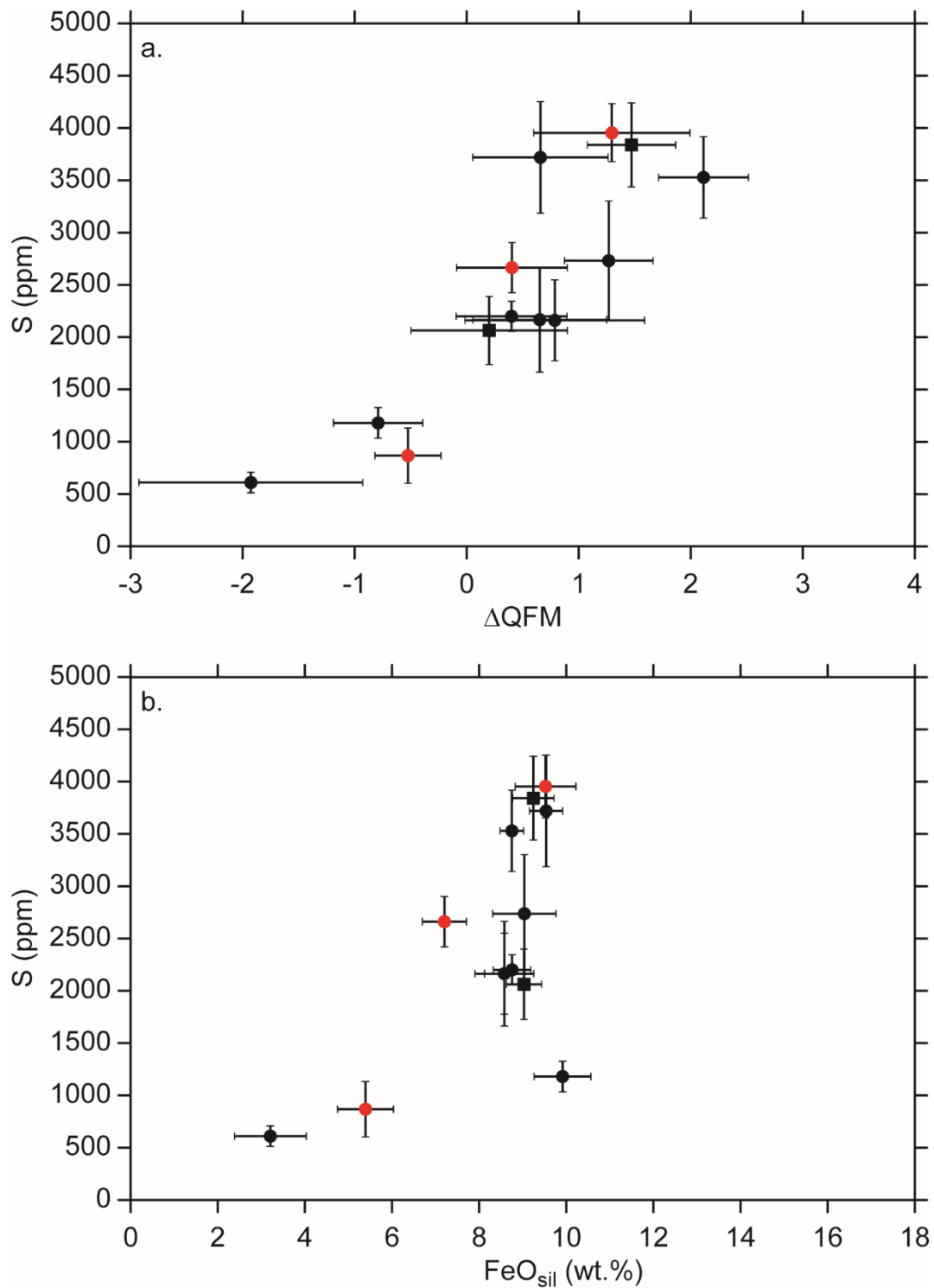


Figure III-24: Évolution de la teneur en S dans les verres expérimentaux : a. avec la  $fO_2$ . b. avec la teneur en FeO du verre silicaté (wt.%). Les points noirs correspondent aux données pour lesquelles des coefficients de partage ont été calculés, les rouges sont des données publiées non utilisées dans cette étude. Point : composition picritique. Carré : composition basaltique.

#### III.7.4. Éléments traces

Les teneurs en éléments traces (Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, Au, Figure III-25, Figure III-26), inférieures aux concentrations des verres de départ (Tableau II-2), sont essentiellement dues à la formation du liquide

sulfuré et au partage de ces métaux préférentiellement dans cette phase. En effet, la concentration en ces métaux est corrélée avec la proportion de liquide sulfuré produit (Figure III-25).

La Figure III-26 présente les gammes de concentrations obtenues par échantillon (boîtes colorées), et pour chaque métal (axe des abscisses), seuls les échantillons pour lesquels les éléments traces ont été analysés dans le liquide sulfuré sont représentés (8 échantillons, section III.1).

Les différents échantillons sont classés sur la figure selon leur fugacité d'oxygène, par ordre décroissant (du plus oxydant au plus réduit, Figure III-26). Les barres représentent les différents quartiles, et le cercle représente la valeur moyenne (Figure III-26). Les éléments les plus concentrés dans le verre silicaté sont le cobalt, le nickel et le cuivre, avec des gammes de concentrations de plusieurs dizaines de ppm (voire plusieurs centaines pour l'expérience GV160Palu0.3 dopée, Tableau III-7, Figure III-26). Pour ces trois éléments (Co, Ni, Cu), la moyenne et la médiane sont proches (Figure III-26), impliquant une certaine homogénéité au sein du verre silicaté pour ces métaux. Leur concentration décroît d'environ 50 ppm jusqu'à une dizaine de ppm pour des fugacités d'oxygène entre QFM+2.1 et QFM-1.9 (Figure III-26). Ces variations dépendent donc à la fois de la quantité de liquide sulfuré produit et de la  $fO_2$ , bien que ces deux paramètres semblent relativement indépendants (Figure III-15 b.).

En ce qui concerne le palladium, tous les échantillons montrent une homogénéité entre eux assez surprenante (autour de 0.03 ppm, Figure III-26). Ces valeurs sont supérieures d'un ordre de grandeur par rapport à la limite de détection calculée par Glitter ( $\approx 0.003$  ppm), et sont donc considérées comme fiables et ne résultent pas de phénomènes d'interférences (Annexe II).

Pour Ag, Pt et Au, d'importantes variations sont visibles (de la dizaine de ppb au ppm, Figure III-26) entre les différents échantillons, mais aussi au sein d'un même échantillon.

Tout comme pour les sulfures (section III.6.3), la distance avec la capsule pourrait avoir un impact sur ces larges différences de concentration en platine. La concentration en Pt avec la distance entre chaque analyse et le bord de la capsule a été mesurée et est donnée dans la Figure III-27. Les variations et hétérogénéités mesurées dans le verre silicaté ne semblent pas corrélées avec la distance à la capsule, impliquant que s'il y a diffusion du platine de la capsule vers l'échantillon, cette diffusion s'effectue sur de courtes distances, et n'est pas à l'origine des hétérogénéités mesurées. Néanmoins il n'est pas possible de conclure quant à la longueur de la diffusion du platine dans le verre silicaté, en effet, une résolution plus importante ne peut pas être effectuée : le platine présent dans le verre silicaté possède une concentration inférieure à la limite de détection de la microsonde électronique (des analyses ponctuelles sont donc impossibles), et les analyses LA-ICP-MS ne possèdent pas une résolution en taille assez importante pour caractériser cet effet.

Les autres éléments ne montrent pas de variations significatives avec ce paramètre.

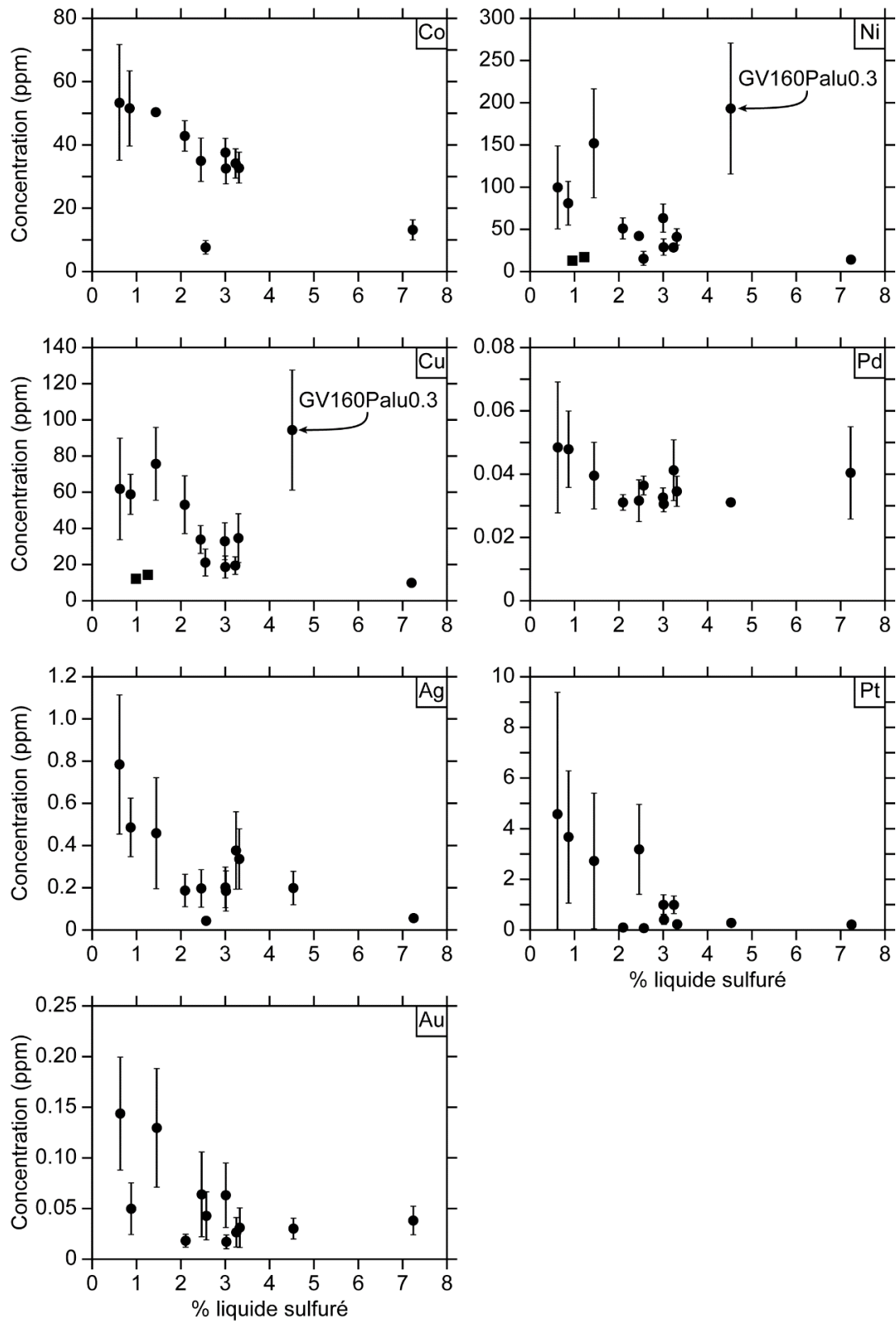


Figure III-25: Concentration en métaux dans le verre silicaté en fonction de la proportion de liquide sulfuré de l'échantillon. Par soucis d'échelle, l'échantillon dopé GV160Palu0.3 n'est pas représenté sur le graphique du Co pour une meilleure visibilité (1043 ppm). Point : composition picritique. Carré : composition basaltique.

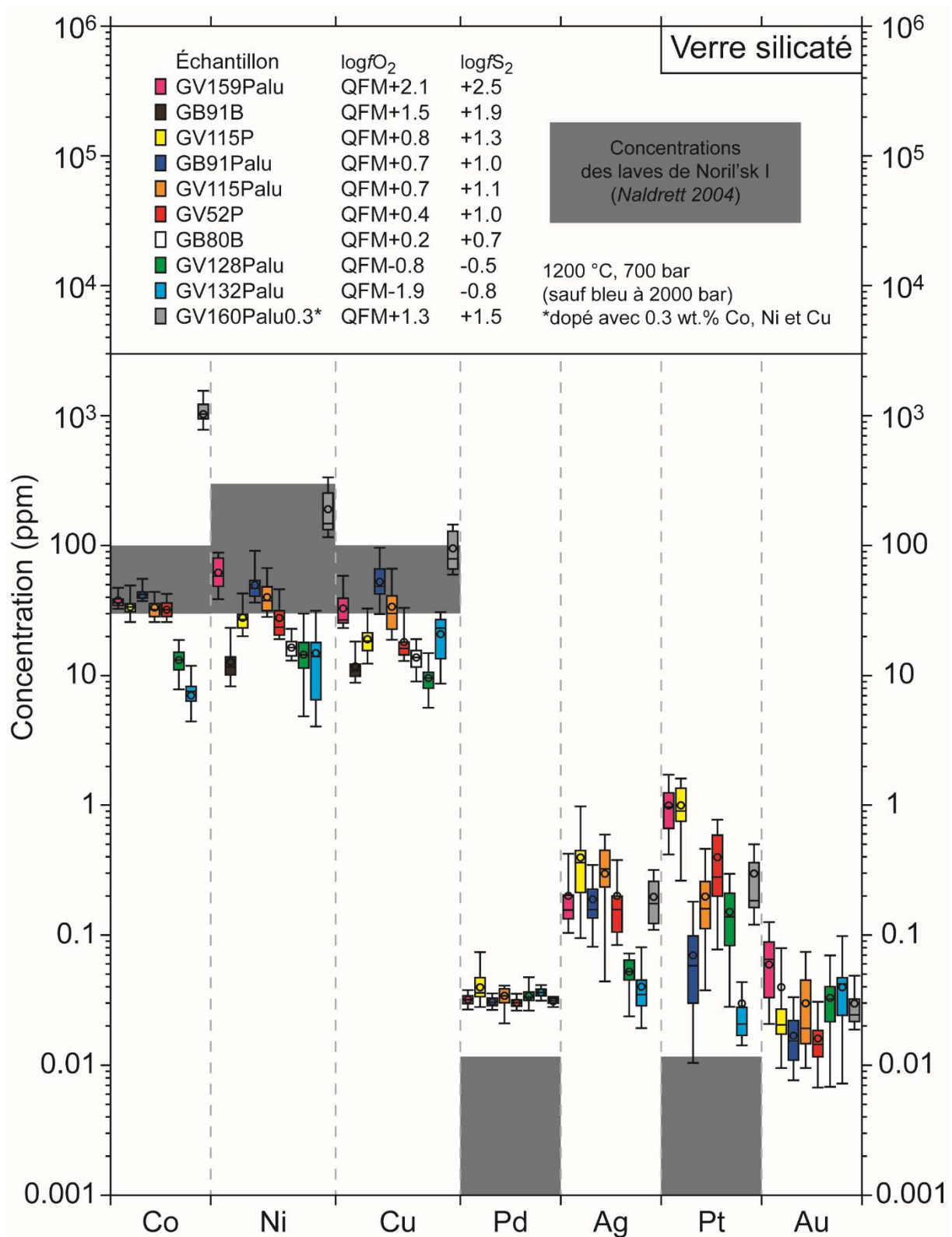


Figure III-26: Concentration en métaux des verres silicatés de chaque expérience. Chaque couleur correspond à un échantillon, et sont disposés par ordre de  $f_{O_2}$  décroissante. Les boîtes grises représentent les gammes de composition des laves extrusives (toute la séquence, Tableau I-3) de la région de Noril'sk-Talnakh, d'après Naldrett (2004).

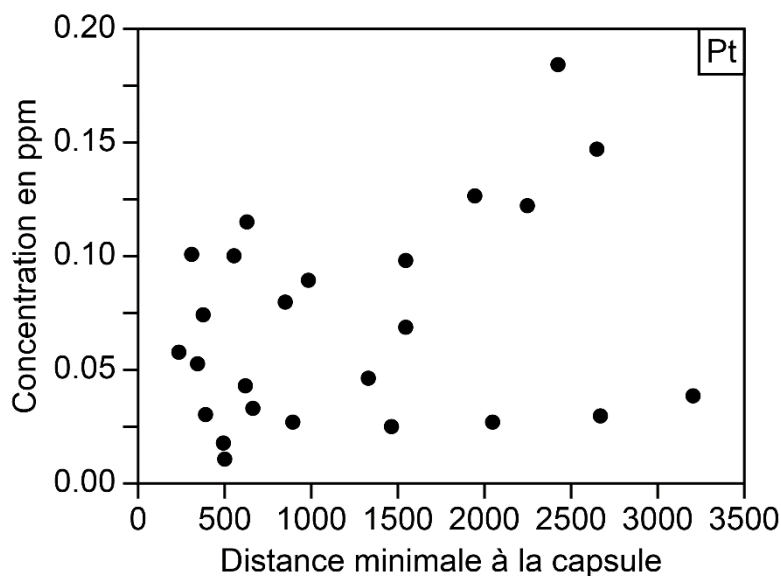


Figure III-27: Concentration en Pt dans le verre silicaté en fonction de la plus petite distance à la capsule (échantillon GB91Palu). La plus petite distance à la capsule est mesurée sur une image 2D.

L'hétérogénéité observée pourrait résulter de la contamination de l'analyse du verre silicaté par du liquide sulfuré, en effet, lors de l'analyse LA-ICP-MS, des gouttelettes non visibles en surface de l'échantillon peuvent être ablatées. Généralement, si la proportion de phase ablatée est importante, une anomalie sera visible sur le spectre obtenu (un exemple est présenté dans la Figure III-28). Néanmoins, si une très faible contamination de liquide sulfuré riche en métaux est incluse dans l'analyse du verre silicaté, un doute subsiste pour savoir si celle-ci sera détectée ou visible sur le spectre ? Et comment cela va-t-il affecter les concentrations calculées après traitement des données ? Un bilan de masse sur les concentrations obtenues entre liquide sulfuré et verre silicaté au LA-ICP-MS a été effectué afin d'obtenir une partie des réponses à ces questions (Tableau III-8).

Une analyse de la gouttelette de liquide sulfuré trempé la moins enrichie en métaux dans l'échantillon GB91Palu a été utilisée dans le but d'obtenir des valeurs maximales de contamination du liquide sulfuré (Tableau III-8), en effet, si la contamination est visible avec une gouttelette sulfurée peu enrichie, elle le sera d'autant plus avec une gouttelette plus riche en métaux. Une analyse de verre silicaté ne présentant aucun signe de contamination (signal le plus constant possible) a également été choisie pour ce bilan de masse (Tableau III-8). Les écarts-types pour chaque élément sont considérés par rapport à la moyenne totale du verre (Tableau III-8) afin de voir si les variations globales de toutes les analyses peuvent être expliquées.

Un premier bilan de masse a été effectué et permet le calcul de la composition du verre silicaté en considérant 1 % de contamination du liquide sulfuré (Tableau III-8). Les valeurs calculées diffèrent par rapport aux valeurs initiales sans contamination (Tableau III-8) :

- Pour Ni et Cu, d'importantes variations sont visibles par rapport à la concentration initiale. Les concentrations déterminées par le bilan de masse indiquent un coefficient multiplicateur de 8, c'est-à-dire que 1 % de contamination de liquide sulfuré dans l'analyse, multiplie par un facteur 8 les concentrations en Ni et Cu.
- Pour Au et Pt, des variations encore plus importantes sont déterminées, avec un coefficient multiplicateur proche de 40.
- Pour Ag et Pd, des variations sont visibles mais moins importantes, d'un facteur 4.

La dernière colonne du Tableau III-8 présente la proportion de liquide sulfuré nécessaire pour expliquer l'écart-type observé de chaque élément sur la totalité des analyses. C'est-à-dire la proportion de liquide sulfuré au-delà de laquelle la concentration du verre déterminée par analyse est supérieure à l'écart-type général. Ces valeurs de contamination sont très faibles (généralement inférieures à 0.15 % pour les métaux d'intérêts étudiés dans cette thèse, Tableau III-8), et représentent des valeurs maximales (la gouttelette utilisée pour le bilan de masse est la plus pauvre en métaux retrouvée dans l'échantillon), indiquant que les analyses obtenues ne souffrent d'aucune contamination par une gouttelette de sulfure non visible.

L'hétérogénéité en éléments traces observée dans le verre silicaté est donc relative à l'échantillon en lui-même et non à des contaminations analytiques.

Tableau III-8: Bilan de masse permettant de témoigner de l'assimilation ou non de gouttelettes sulfurées dans le processus d'ablation laser.

Éléments	Concentration initiale <sup>1</sup>			Assimilation de liquide sulfuré : 1 %			Valeurs d'assimilation pour atteindre l'écart-type
	Gouttelette sulfurée <sup>1</sup>	Verre silicaté <sup>1</sup>	Ecart-type <sup>2</sup>	Composition du verre silicaté	Coefficient multiplicateur	Ecart à la valeur initiale	
<sup>52</sup> Cr	554	224	3.562	227	1.0	3.306	1.08%
<sup>55</sup> Mn	2539	1508	16.834	1518	1.0	10.310	1.63%
<sup>59</sup> Co	2223	43	3.906	65	1.5	21.801	0.18%
<sup>60</sup> Ni	32721	47	4.739	374	7.9	326.741	0.01%
<sup>63</sup> Cu	35092	50	10.693	401	8.0	350.418	0.03%
<sup>64</sup> Zn	961	111	5.425	119	1.1	8.506	0.64%
<sup>95</sup> Mo	0.400	1.404	0.034	1.394	1.0	-0.010	-3.40%
<sup>105</sup> Pd	10.560	0.029	0.003	0.134	4.6	0.105	0.03%
<sup>107</sup> Ag	43.300	0.176	0.059	0.607	3.5	0.431	0.14%
<sup>195</sup> Pt	124.580	0.033	0.027	1.279	38.5	1.245	0.02%
<sup>197</sup> Au	67.990	0.018	0.007	0.698	38.3	0.680	0.01%
<sup>208</sup> Pb	90.020	1.544	0.189	2.429	1.6	0.885	0.21%

<sup>1</sup> Déterminé sur l'échantillon GB91Palu, le 11-01-17

<sup>2</sup> Ecart-type sur la valeur moyenne de cet échantillon

### III.7.5. Nanoparticules de platine

Les analyses LA-ICP-MS montrent un signal de platine non stable sur la durée d'ablation (Figure III-29), et qui témoigneraient de la présence de nanoparticules de Pt dans le verre silicaté (Blaine et al., 2005; Cottrell and Walker, 2006; Ertel et al., 2008; Médard et al., 2015; Anenburg and Mavrogenes, 2016). Ces nanoparticules semblent présentes dans toutes les expériences, qu'elles soient ou non saturées en sulfures, et ne peuvent pas être des gouttes de liquide sulfuré trempé de taille micro à nanométrique. Un bilan de masse simulant une contamination de l'analyse du verre silicaté par des gouttelettes de sulfure montre que même pour de faibles quantités de sulfures, de larges pics seraient présents sur le signal du Fe, du Cu et du Ni obtenu par l'ICP-MS (Tableau III-8, Figure III-28). Et surtout, il y aurait une corrélation visible entre les pics de Pt, d'Au, de Cu et de Ni, ce qui n'est pas visible dans nos échantillons (Figure III-28, Figure III-29).

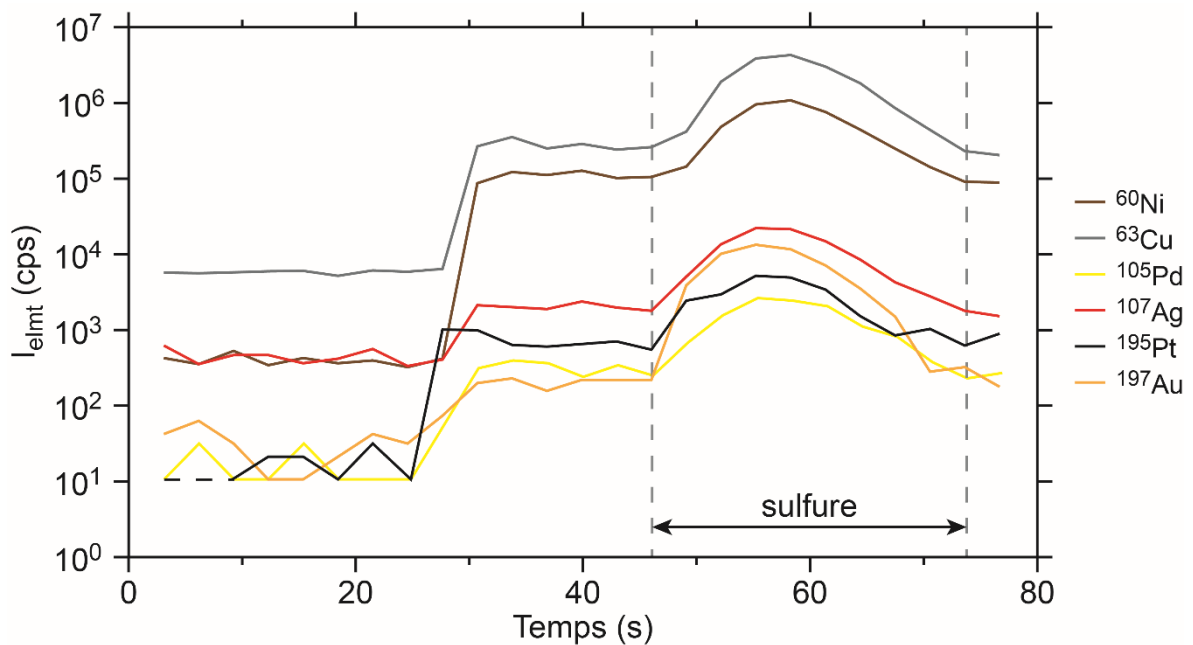


Figure III-28: Exemple de spectre LA-ICP-MS de verre silicaté contaminé par une gouttelette sulfurée lors de l'ablation. Les pointillés sur le background du platine indiquent l'intensité maximale, des variations sont visibles entre cette intensité maximale et une intensité nulle, non représentable sur une échelle logarithmique.



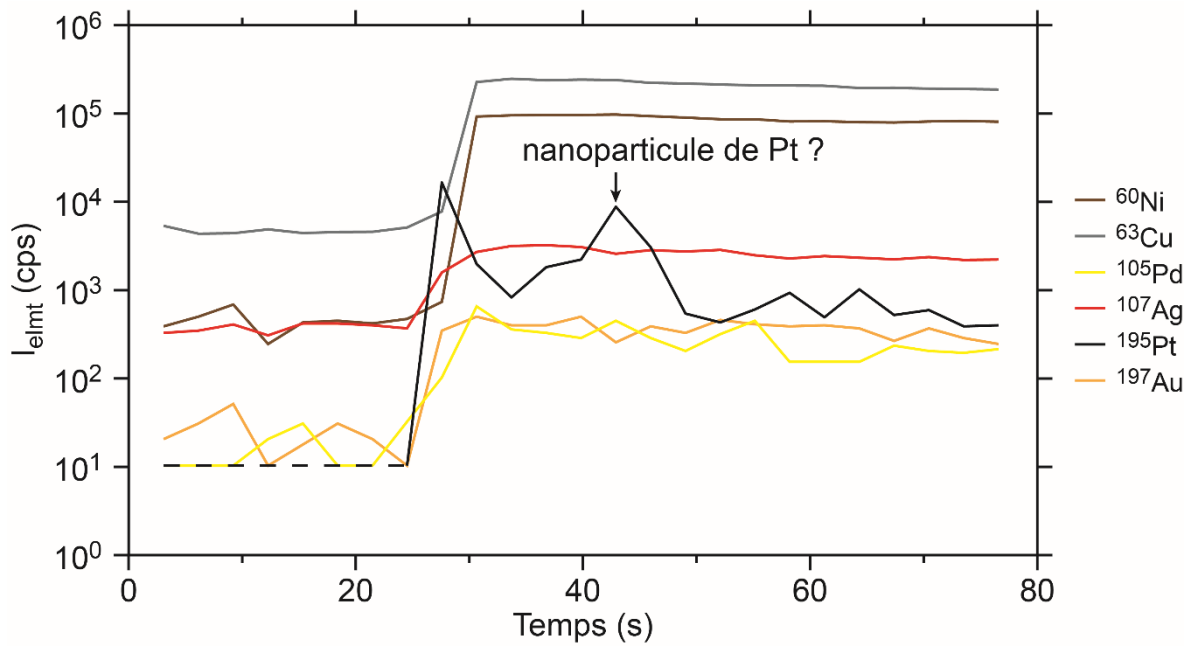


Figure III-29: Exemple de spectre LA-ICP-MS de verre silicaté montrant des pics de Pt (expérience GV115Palu). Les pointillés sur le background du platine indiquent l'intensité maximale, des variations sont visibles entre cette intensité maximale et une intensité nulle, non représentable sur une échelle logarithmique.

Ces particules peuvent être des sulfures de platine (PtS comme la bordure de réaction capsule-échantillon, section III.4), ou des « nuggets » de platine (Pt métal). Le soufre dissous dans le verre est dosé par microsonde électronique. Lors de ces analyses, aucune hétérogénéité flagrante n'a pu être remarquée. Ces nanoparticules doivent donc être des « nuggets » de platine métal de dimension inférieure au  $\mu\text{m}$ , qui ne sont pas visibles au MEB.

D'une façon similaire, l'analyse du verre silicaté de l'expérience GV114, qui utilisait une capsule en  $\text{Au}_{80}\text{Pd}_{20}$ , et qui ne contient que peu de sulfures, montre des pics simultanés d'Au et de Pd (Figure III-30).

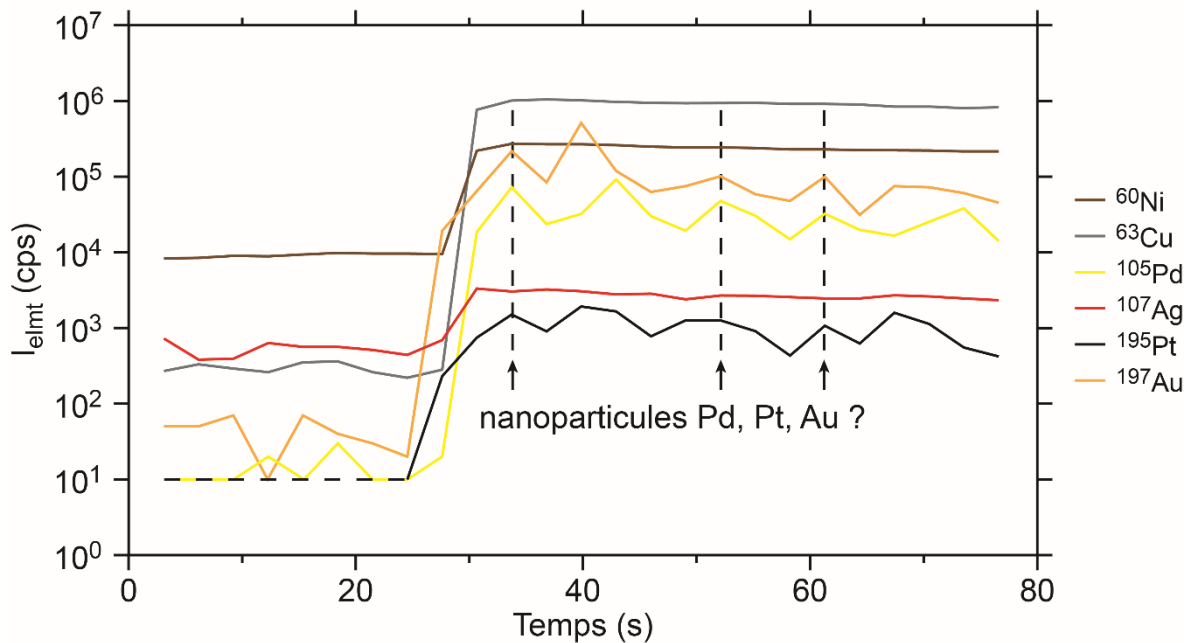


Figure III-30: Exemple de spectre LA-ICP-MS de verre silicaté montrant des pics en Au et Pd (expérience GV114Palu). Noter que le Pt semble être également corrélé avec ces pics. Les pointillés sur le background du platine indiquent l'intensité maximale, des variations sont visibles entre cette intensité maximale et une intensité nulle, non représentable sur une échelle logarithmique.

Les nanoparticules sont visibles dans toutes les expériences (Figure III-29), mais pas dans les verres de départ, que ce soit les verres de départ créés dans un creuset en platine ou ceux formés dans un creuset en alumine. La formation de ces nanoparticules ne dépend donc pas d'un enrichissement en Pt du verre de départ lors de la fusion à haute température (1600 °C) et haute  $fO_2$  (dans l'air) car sinon elle ne se retrouverait que dans les expériences utilisant le verre de départ issu du creuset en Pt.

Ces particules de métaux dans les verres sont une source de débat depuis de nombreuses années (Blaine et al., 2005; Cottrell and Walker, 2006; Ertel et al., 2008; Médard et al., 2015; Anenburg and Mavrogenes, 2016). Deux théories se confrontent : (1) les particules sont présentes durant l'expérience et n'appartiennent pas au verre silicaté, (2) elles se forment en fin d'expérience durant la trempe rapide et appartiennent au budget de Pt du verre silicaté. Savoir ou non si ces particules doivent être prises en compte ou non lors de la détermination de la concentration en platine du verre silicaté est donc primordial.

Dans la littérature, ces particules sont très bien observées, elles sont nombreuses et possèdent des tailles de la dizaine de nm à plusieurs  $\mu\text{m}$  de diamètre, ce qui les rends visibles en microscopie électronique à balayage ou en microscopie optique (Anenburg and Mavrogenes, 2016). Le fait qu'elles ne soient pas retrouvées dans nos expériences, pourrait indiquer que les nanoparticules ne sont présentes qu'en de faibles quantités et de très petites tailles. Cela pourrait indiquer qu'elles ont été

créées durant la trempe rapide de nos échantillons, l'exsolution de ces particules seraient donc provoquées par une baisse de la solubilité du platine due à la baisse de température (Fortenfant et al., 2003). De ce fait, le platine contenu dans ces nanoparticules appartient au liquide silicaté en conditions magmatiques, ces anomalies doivent donc être prises en compte et non écartées dans le signal LA-ICP-MS.

### III.8. Composition des olivines

La composition des olivines en éléments majeurs et en nickel est déterminée par microsonde électronique (Tableau III-9). Les teneurs en Co et Cu dans les olivines n'ont pas pu être mesurées à la microsonde électronique, ces teneurs étant plus basses que la limite de détection, ni au LA-ICP-MS à cause de la très petite taille des olivines.

Elles ont des compositions similaires dans tous les échantillons, excepté l'échantillon GV128Palu. Cette expérience est enrichie en fer, par ajout de FeS, et présente une cristallisation plus importante d'olivine que les autres échantillons (Tableau III-5) : de ce fait, les olivines produites sont également plus riches en fer et appauvries en magnésium, (Tableau III-9).

La concentration en Ni varie entre 180 et 1000 ppm dans les expériences (Tableau III-9), en augmentant généralement avec la  $fO_2$  (Figure III-31). Ces données font partie intégrante de l'étude de Mao et al. (2017, Annexe III), section III.10.1). L'expérience dopée en Ni (GV160Palu0.3) montre un enrichissement en Ni dans les olivines autour de 1500 ppm (Tableau III-9).

Tableau III-9: Composition des olivines (exprimée en wt.%, sauf Ni en ppm). Les valeurs entre parenthèses représentent l'incertitude sur le dernier chiffre. n correspond au nombre d'analyses. Fo est la proportion de forstérite.

	GV52P	GV115Palu	GV115P	GV128Palu	GV132Palu	GB91Palu	GV159Palu	GV160Palu03
SiO <sub>2</sub>	40.6 (2)	40.8 (2)	40.7 (3)	40.3 (4)	40.6 (3)	40.9 (3)	41.2 (2)	41.1 (2)
FeO	10.2 (6)	9.7 (3)	10.2 (4)	14 (1)	9 (1)	10.7 (3)	9.9 (3)	10.4 (6)
MgO	50.1 (7)	50.5 (4)	50.1 (5)	47 (1)	50.8 (9)	49.3 (5)	49.7 (4)	49.1 (4)
CaO	0.4 (2)	0.4 (1)	0.4 (2)	0.35 (6)	0.4 (1)	0.30 (7)	0.5 (2)	0.3 (1)
Ni (ppm)	343 (208)	284 (157)	209 (80)	178 (54)	606 (300)	386 (140)	986 (553)	1496 (421)
Total	101.6 (3)	101.7 (3)	101.7 (2)	101.2 (3)	101.5 (2)	101.3 (3)	101.3 (1)	101.1 (2)
n	48	40	32	31	44	50	8	8
Fo	90	90	90	86	91	89	90	89

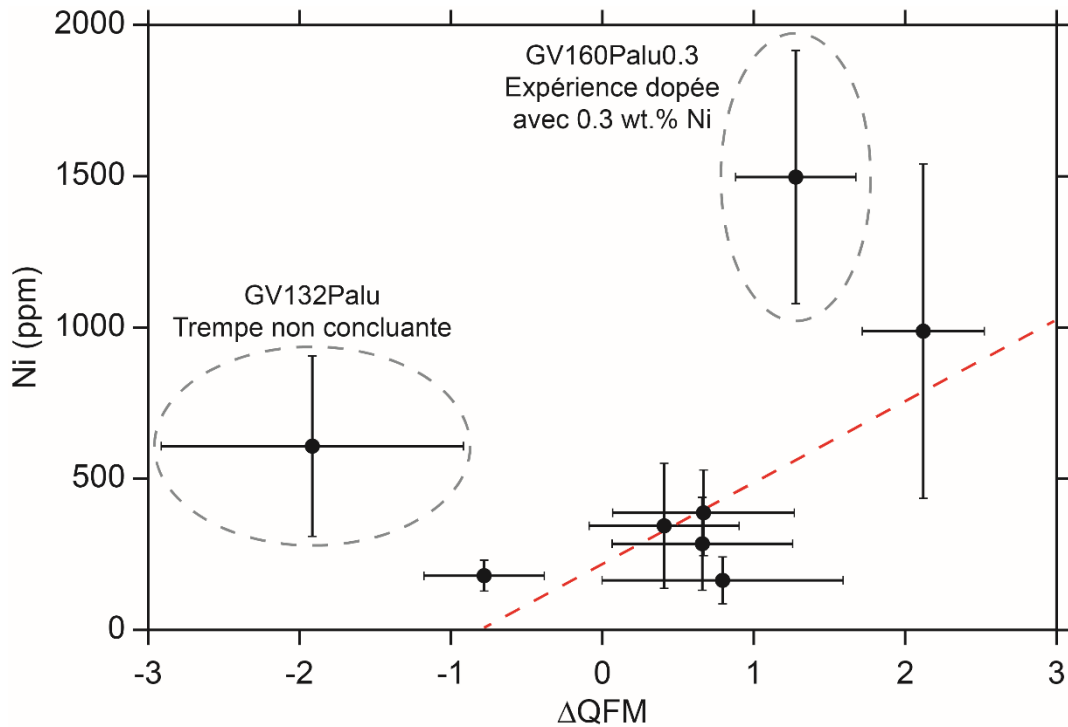


Figure III-31: Variation de la teneur en Ni dans les olivines avec la fugacité d'oxygène. Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) de la droite de régression linéaire (en rouge) est de 0.67. Les points circlés ne sont pas considérés pour cette corrélation (voir texte).

### III.9. Coefficients de partage liquide sulfuré - liquide silicaté

Les coefficients de partage entre le liquide sulfuré et le liquide silicaté ( $D_M^{sul/sil}$ ) ont été déterminés pour Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt et Au (Tableau III-10, les métaux contenus dans les gisements de sulfures magmatiques) dans toutes les expériences. La valeur de  $D_M^{sul/sil}$  est calculée à partir de la concentration moyenne en métaux dans chaque phase ( $C_M^{sul}$  et  $C_M^{sil}$ , équation III.1, Tableau III-6, Tableau III-7, Tableau III-10).

$$D_M^{sul/sil} = \frac{C_M^{sul}}{C_M^{sil}} \quad \text{III.1}$$

Les écarts-types sur la détermination du coefficient de partage sont calculés par propagation des erreurs sur la concentration du métal (équation III.2). Chaque erreur ( $\sigma C_M^{sul}$  et  $\sigma C_M^{sil}$ ) est normalisée par rapport à la valeur moyenne ( $C_M^{sul}$  et  $C_M^{sil}$ ), la racine carré de la somme des carrés est calculée puis multipliée par le coefficient de partage pour obtenir l'incertitude générale ( $\sigma D_M^{sul/sil}$ ) sur  $D_M^{sul/sil}$  (équation III.2, Tableau III-10).

$$\sigma D_M^{sul/sil} = \sqrt{\left(\frac{\sigma C_M^{sul}}{C_M^{sul}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma C_M^{sil}}{C_M^{sil}}\right)^2} * D_M^{sul/sil} \quad \text{III.2}$$

Les coefficients de partage sont souvent présentés en valeur logarithmique pour une représentation plus simple (Figure III-32), dans ce cas, les écarts-types sont également recalculés en format logarithmique suivant la formule présentée dans l'équation III.3.

$$\sigma_{\log D_M^{sul/sil}} = \log e * \frac{\sigma_{D_M^{sul/sil}}}{D_M^{sul/sil}} \quad \text{III.3}$$

Tableau III-10: Coefficients de partage entre liquides sulfuré et silicaté des échantillons expérimentaux.

	Co	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au
GV52.P	32 (8)	644 (264)	1036 (403)	1234 (383)	865 (546)	336 (241)	3358 (1697)
GB80B	n.a.	252 (70)	551 (143)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
GV115Palu	46 (11)	432 (115)	752 (309)	221 (130)	508 (313)	2191 (2419)	1495 (1074)
GV115P	51 (10)	551 (132)	926 (289)	1703 (1121)	525 (385)	396 (223)	2425 (1539)
GV128Palu	38 (14)	593 (286)	934 (302)	44 (23)	236 (172)	55 (42)	339 (233)
GV132Palu	96 (50)	1727 (1421)	576 (346)	150 (65)	55 (48)	177 (120)	342 (305)
GB91Palu	52 (10)	446 (134)	772 (293)	340 (159)	528 (439)	11550 (9791)	4539 (2066)
GB91B	n.a.	383 (142)	824 (198)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
GV159Palu	41 (5)	329 (106)	876 (307)	249 (29)	209 (118)	26 (21)	851 (552)
GV160Palu0.3	33 (11)	360 (159)	852 (399)	113 (17)	440 (216)	215 (171)	2203 (1047)

Les coefficients de partage calculés dans ces différentes expériences sont présentés dans la Figure III-32, en fonction de la fugacité d'oxygène (exprimée en  $\Delta QFM$ ), le paramètre expérimental qui varie majoritairement dans nos expériences ( $T$  et  $P$  sont constantes, et la  $fS_2$  est recalculée en fonction de la  $fO_2$ ).

Le coefficient de partage de Ni ( $D_{Ni}^{sul/sil}$ ) varie entre 300 et 1700 pour des  $fO_2$  de QFM+2 à QFM-2 (Figure III-32, Tableau III-10) pour les compositions picritiques.  $D_{Cu}^{sul/sil}$  varie entre 500 et 1000 pour les compositions picritiques, et semble assez constant en considérant les écarts-types (Figure III-32, Tableau III-10). Co est l'élément ayant les plus petits coefficients de partage (entre 30 et 100, Figure III-32, Tableau III-10). Les coefficients de partage de Pd, Ag, Pt et Au montrent de très larges variations, pouvant couvrir jusqu'à 3 ordres de grandeur (Figure III-32). Les valeurs les plus fortes sont atteintes par le platine, qui montre également les plus larges variations (Figure III-32). En ce qui concerne les compositions basaltiques, seuls les coefficients de partage de Ni et Cu ont pu être déterminés (sulfures trop petits pour une analyse des traces au LA-ICP-MS), ceux-ci varient respectivement de 252 à 383, et de 551 à 824 (Figure III-32, Tableau III-10) et sont cohérents avec les valeurs trouvées pour les compositions picritiques.

Seul le coefficient de partage du Ni montre une corrélation négative avec la  $fO_2$ , visible dans la Figure III-32, au-delà des écarts-types. Les autres éléments ont des comportements moins clairs. Le coefficient de partage de Co montre aussi une corrélation négative avec la  $fO_2$ , partiellement masquée par la variabilité dans les données et les écarts-types (Figure III-32). Le coefficient de partage de Cu semble plutôt constant et ne montre pas de variations avec la  $fO_2$  (Figure III-32). Les coefficients de partage de Pt, Ag et Au semble présenter un maximum pour une  $fO_2$  autour de QFM+0.7, mais seul l'Ag montre des tendances décroissantes claires à plus basse et haute  $fO_2$  (Figure III-32).

Une modélisation est présentée dans le chapitre V afin de mieux apprécier l'évolution des coefficients de partage de ces métaux avec la  $fO_2$  et les autres paramètres expérimentaux.

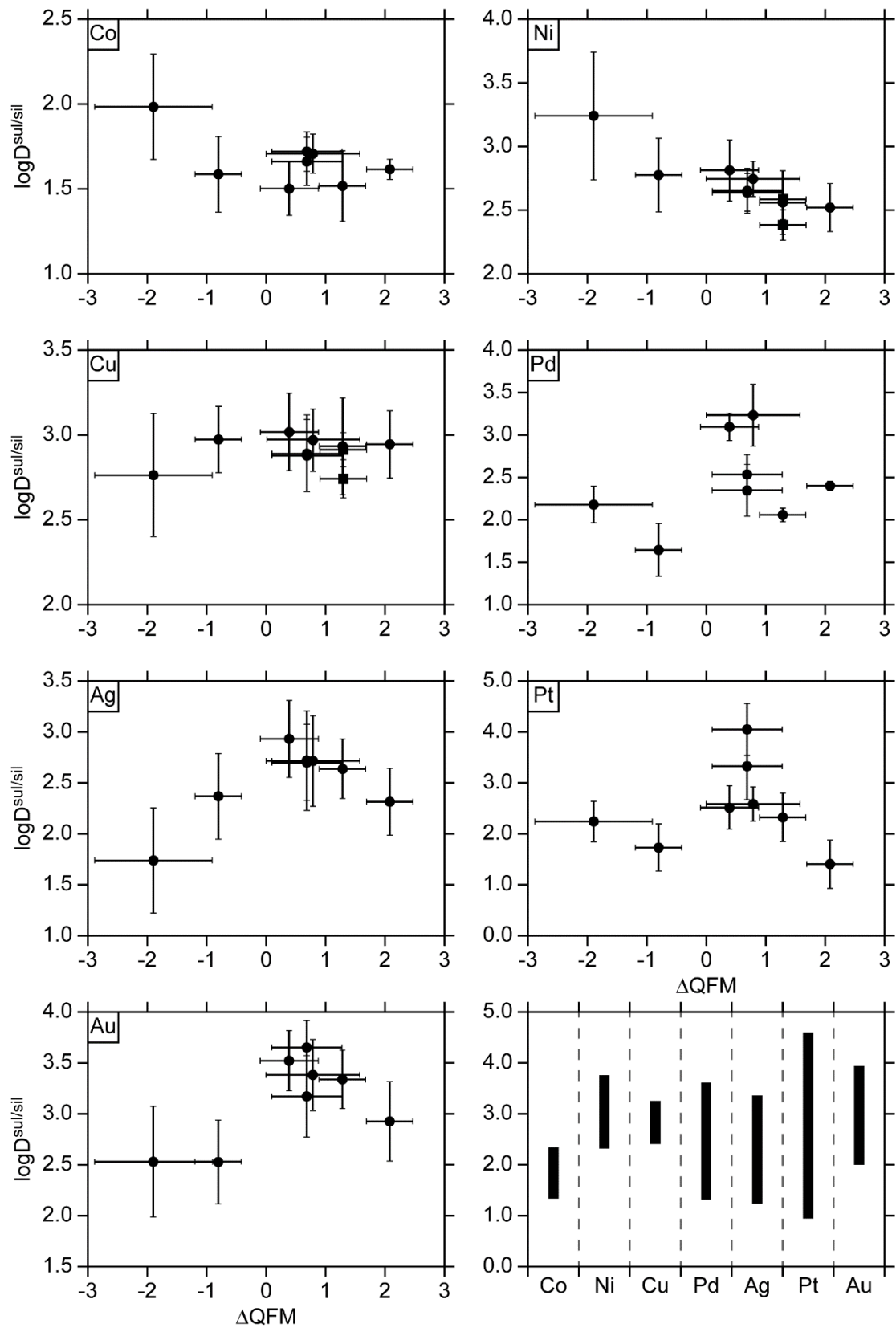


Figure III-32: Evolution des coefficients de partage de chaque échantillon avec la  $fO_2$ . Le dernier cadre représente la gamme des coefficients de partage pour toutes les expériences et tous les éléments (prenant en compte les écarts-types). Point : composition picritique. Carré : composition basaltique.

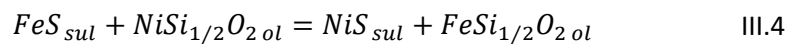


### III.10. Échange et partage du nickel avec les olivines

Parmi tous les métaux étudiés, Ni est le seul pouvant entrer dans le réseau cristallin des olivines en grande quantité (Ringwood, 1956). Un partage du nickel entre les olivines et les liquides, sulfuré, d'une part, et silicaté, d'autre part, peut donc avoir lieu.

#### III.10.1. Échange du nickel entre liquide sulfuré et olivine

Le partage du nickel entre olivine (ol) et liquide sulfuré (sul) suit une réaction d'échange en considérant des pôles purs de chaque phase (équation III.4, Fleet and MacRae, 1987; Brenan and Caciagli, 2000; Brenan, 2003).



En assumant un mélange idéal entre tous ces composants, il est alors possible d'écrire la constante d'équilibre de l'équation III.4 sous la forme d'un coefficient d'échange  $K_D$  et en prenant en compte les fractions molaires  $X_i$  de chaque espèce  $i$  (équation III.5, Brenan and Caciagli, 2000; Brenan, 2003).

$$K_D = \frac{(X_{NiS}/X_{FeS})_{sul}}{(X_{NiO}/X_{FeO})_{ol}} \quad \text{III.5}$$

Les coefficients d'échange du nickel entre olivine et liquide sulfuré sont présentés dans le Tableau III-11. Ils sont compris entre 2.9 et 10.5 (Mao et al., 2017) mais sont affectés par d'importantes incertitudes, rendant difficile la détermination de tendances en fonction d'autres paramètres. Une baisse de ces coefficients d'échange avec la fugacité d'oxygène peut néanmoins être imaginée (Figure III-33).

Tableau III-11: Coefficients d'échange du nickel ( $K_D$ ) entre liquide sulfuré et olivine.

Échantillon	$K_D$	$\sigma K_D$
GV52.P	7.6	4.9
GV115Palu	8.4	4.7
GV115P	10.5	4.2
GV128Palu	8.2	4.1
GB91Palu	9.0	3.6
GV159Palu	2.9	1.7
GV160Palu0.3	8.6	3.0

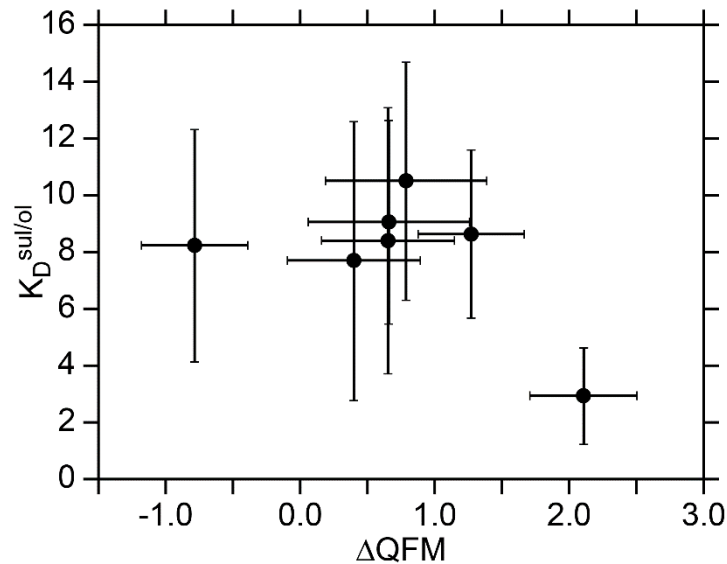


Figure III-33: Coefficient d'échange du nickel entre liquide sulfuré et olivine ( $K_D^{sul/ol}$ ) en fonction de la  $fO_2$ .

Ces différents résultats (Tableau III-11) ont été intégrés à l'étude de Mao et al. (2017, présenté en Annexe III), qui propose aussi une modélisation empirique de la relation entre les coefficients d'échange et la fugacité d'oxygène (équation III.6, Figure III-34), et une application aux dépôts de sulfures magmatiques de la ceinture orogénique d'Asie Centrale. Mao et al. (2017) intègrent nos nouvelles expériences dans les données de calibration (Figure III-34) afin de proposer un modèle élargissant les applications en conditions oxydantes (jusqu'à QFM+2). Plusieurs auteurs ont déjà étudiés et modélisés cette relation (Brenan and Caciagli, 2000; Barnes et al., 2013; Sciortino et al., 2015; Mao et al., 2017), la comparaison entre les valeurs mesurées par les différents modèles existants et calculées sont données dans la Figure III-35.

$$K_D = a + b * C_{Ni} + c * \Delta QFM \quad \text{III.6}$$

Avec  $a = 9.775 (\pm 1.105)$ ,  $b = 0.416 (\pm 0.033)$  et  $c = -4.308 (\pm 0.440)$

(Mao et al., 2017)

L'erreur générale obtenue sur le calcul de  $K_D$  avec l'équation III.6 est de 17 % (Mao et al., 2017), similaire à l'erreur sur les précédentes modélisations (Sciortino et al., 2015).

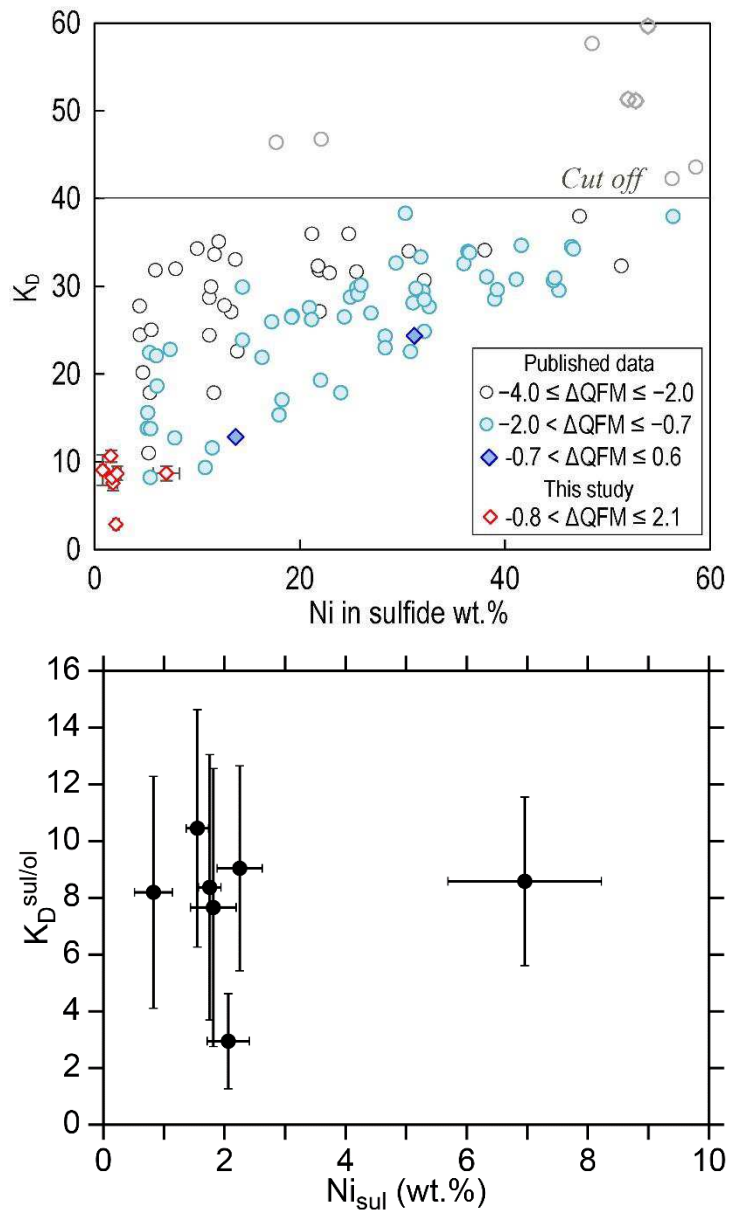


Figure III-34: Données utilisées dans la calibration de Mao et al. (2017). Les points rouges sont issus des expériences menées durant cette thèse, et sont représentés isolément dans le second graphique. Les autres données sont issues de Fleet and MacRae, 1987; Gaetani and Grove, 1997; Brenan and Caciagli, 2000; Brenan, 2003. Figure tirée de Mao et al. (2017).

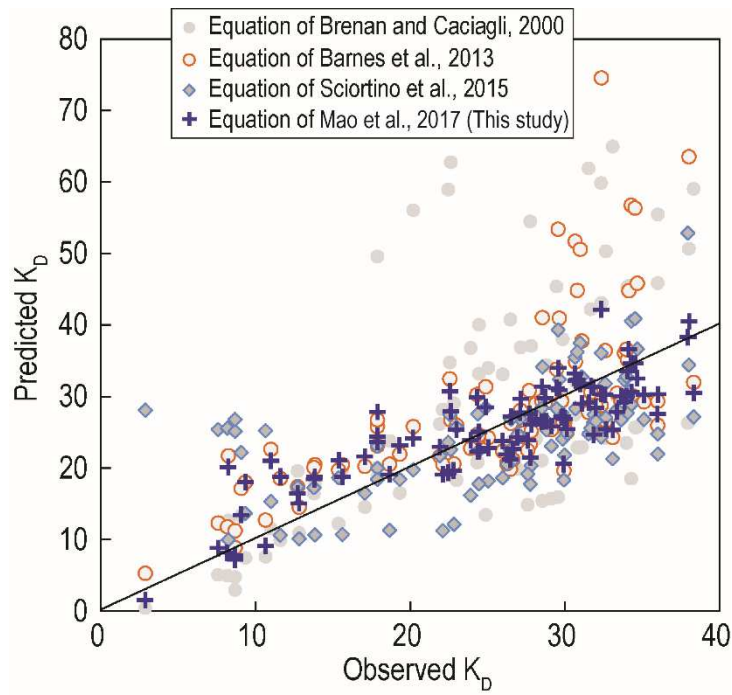


Figure III-35: Comparaison des  $K_D$  prédits par les différents modèles existants avec les  $K_D$  observés expérimentalement sur les données utilisées dans la calibration (figure tirée de Mao et al. (2017)).

### III.10.2. Partage du nickel entre olivine et liquide silicaté

Le partage du nickel entre olivine et liquide silicaté ( $D_{Ni}$ ) peut également être déterminé dans nos échantillons et varie entre 7.0 et 15.8 (Tableau III-12), néanmoins, d'importantes incertitudes sont liées à ces données, rendant difficile leur comparaison avec des études antérieures.

Tableau III-12: Coefficients de partage du nickel ( $D_{Ni}$ ) entre olivine et liquide silicaté.

Échantillon	$D_{Ni}$	$\sigma D_{Ni}$
GV52.P	12.2	8.6
GV115Palu	7.0	4.3
GV115P	7.4	3.2
GV128Palu	12.9	5.3
GB91Palu	7.7	3.4
GV159Palu	15.8	9.8
GV160Palu0.3	7.8	3.8

Les importantes incertitudes masquent les différentes observations avec d'autres paramètres, par exemple, le coefficient d'échange du nickel entre olivine et liquide silicaté semble relativement constant avec la  $fO_2$  (Figure III-36). Une diminution avec la teneur en MgO du verre silicaté pourrait être supposée (Figure III-36).

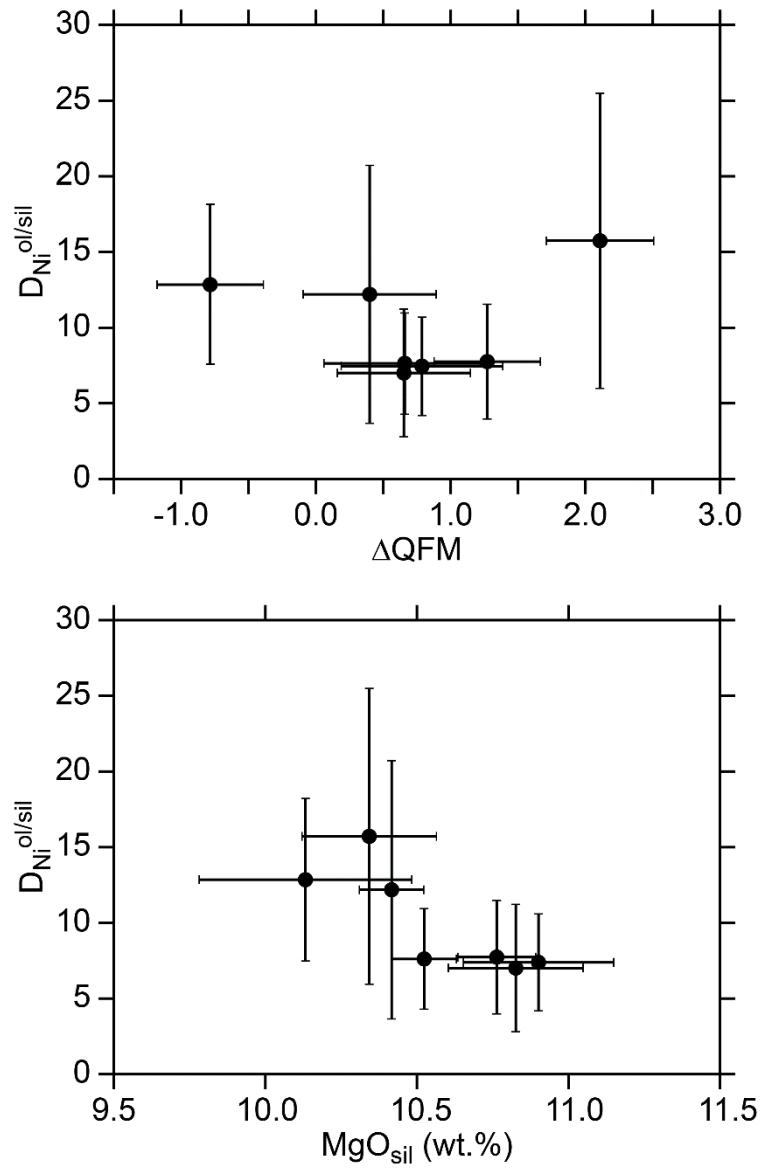


Figure III-36: Coefficients de partage du nickel entre olivine et verre silicaté ( $D_{Ni}^{ol/sil}$ ) en fonction de la  $fO_2$  et de la teneur en MgO du verre silicaté.



## IV. Discussion des résultats expérimentaux et applications aux cas naturels

Ce chapitre débute par une discussion sur l'atteinte de l'équilibre dans nos échantillons expérimentaux et la validation des conditions expérimentales utilisées (IV.1). Dans une seconde partie (IV.2), les coefficients de partage déterminés dans cette étude sont comparés avec ceux de la littérature, vis-à-vis des concentrations en métaux et de la fugacité d'oxygène. Le premier point abordé concerne l'évolution des coefficients de partage avec les teneurs en métaux du liquide sulfuré, et pose la question du dopage omniprésent dans toutes les études de la littérature. Ce dopage, effectué principalement pour contrer des limitations techniques et analytiques, influe sur le comportement des métaux, qui ne respectent plus la loi de Henry même à partir de faibles concentrations. Le second point cherche à affiner l'effet de la  $fO_2$  sur le partage des métaux, et particulièrement pour les conditions les plus oxydantes très peu observées jusqu'à présent. Enfin, la dernière partie (IV.3) présente les applications des coefficients de partage de cette étude aux cas naturels des gisements de sulfures magmatiques de la région de Noril'sk-Talnakh. Des simulations sont effectuées pour reproduire les concentrations des sulfures naturels à partir des coefficients de partage de cette étude, et des compositions des magmas de cette région.

### IV.1. Atteinte de l'équilibre

Dans cette étude, les durées d'expériences (section II.2.3) sont courtes (0.5 - 3 h) et peuvent paraître faibles pour atteindre l'équilibre. Généralement, plus la durée d'expérience est longue, plus les chances d'atteindre l'équilibre sont bonnes, or, dans nos expériences le S contenu dans nos échantillons dégrade la capsule au cours du temps nécessitant de trouver un compromis sur la durée des expériences. Ainsi, plus le temps est long et plus une bordure de réaction se développe à l'interface avec la capsule (section III.4), modifiant les conditions imposées à l'échantillon, et endommageant la capsule au cours de l'expérience (voir aussi Webster and Botcharnikov, 2011). Nous avons observé que les expériences de trois heures montrent des hétérogénéités plus marquées (écarts-types plus importants) en ce qui concerne les éléments majeurs dans le liquide sulfuré (Fe, S, Ni, Cu) par rapport aux expériences d'une durée d'une heure (Figure IV-1, Figure IV-2), indiquant clairement que la durée des expériences doit être optimisée.

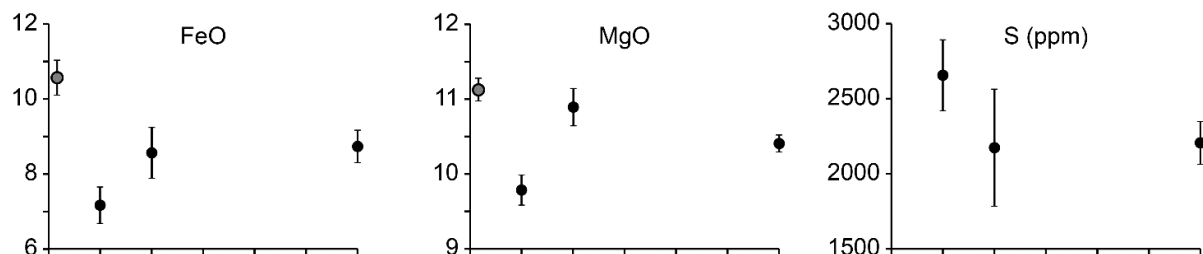
Plusieurs auteurs ont montré que l'équilibre entre liquides sulfuré et silicaté était très rapide vis-à-vis de Ni, Cu, Co et Ag, et pouvait être atteint en moins d'une heure à 1200 °C (MacLean and Shimazaki, 1976; Rajamani and Naldrett, 1978; Kiseeva and Wood, 2013). Les résultats de trois expériences (GB44-2, GV115P et GV52P) menées dans des conditions identiques (1200 °C, 700 bar, autour de QFM+0.5), mais sur des durées différentes (0.5, 1 et 3 h respectivement), confirment ces observations. Le verre



silicaté de ces échantillons est comparable en composition pour les échantillons de 1 et 3h (Figure IV-1). Celui de 30 minutes montre une différence de composition (Figure IV-1, Figure IV-2), qui est liée à une différence de cristallisation des olivines, beaucoup plus présentes dans cet échantillon que dans les autres. En ce qui concerne le liquide sulfuré produit, les concentrations en éléments majeurs (Fe, S, O, Ni, Cu) sont similaires pour les trois échantillons (Figure IV-1, Figure IV-2), seul Co montre de faibles divergences en dehors des barres d'erreurs (Figure IV-2). Malgré la grande variabilité de concentrations des éléments traces (Pd, Ag, Pt, Au) au sein du même échantillon, les valeurs sont comparables entre les différents échantillons produits, que ce soit dans le verre silicaté ou dans les gouttelettes sulfurées (Figure IV-2).

Les coefficients de partage de Ni et Cu sont aussi comparables pour les trois échantillons (Figure IV-2), indiquant que le système atteint des conditions d'équilibre en moins d'une demi-heure, comme déjà montré dans plusieurs études (MacLean and Shimazaki, 1976; Rajamani and Naldrett, 1978; Kiseeva and Wood, 2013). Les éléments traces n'ont pas pu être dosés dans l'échantillon de 30 minutes à cause de la taille des sulfures, cependant, les coefficients de partage entre les expériences d'une et trois heures sont similaires (Figure IV-2), indiquant l'atteinte à l'équilibre pour les éléments traces en moins d'une heure.

Teneur (wt.%) dans le verre silicaté



Teneur (wt.%) dans le liquide sulfuré

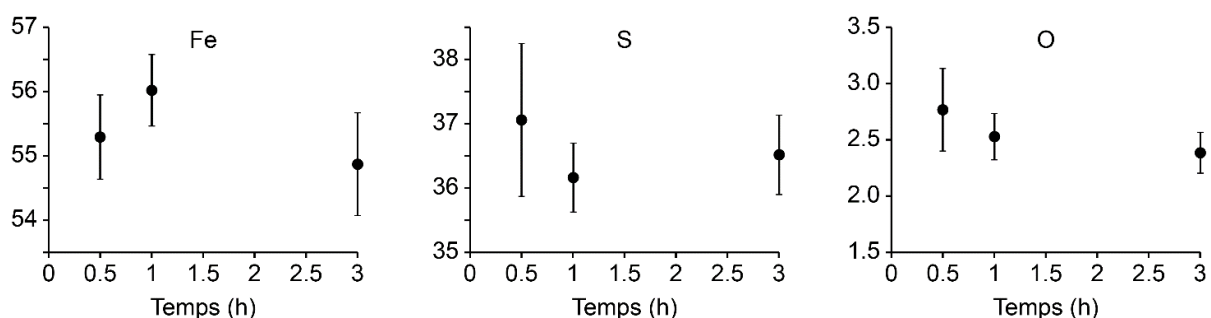
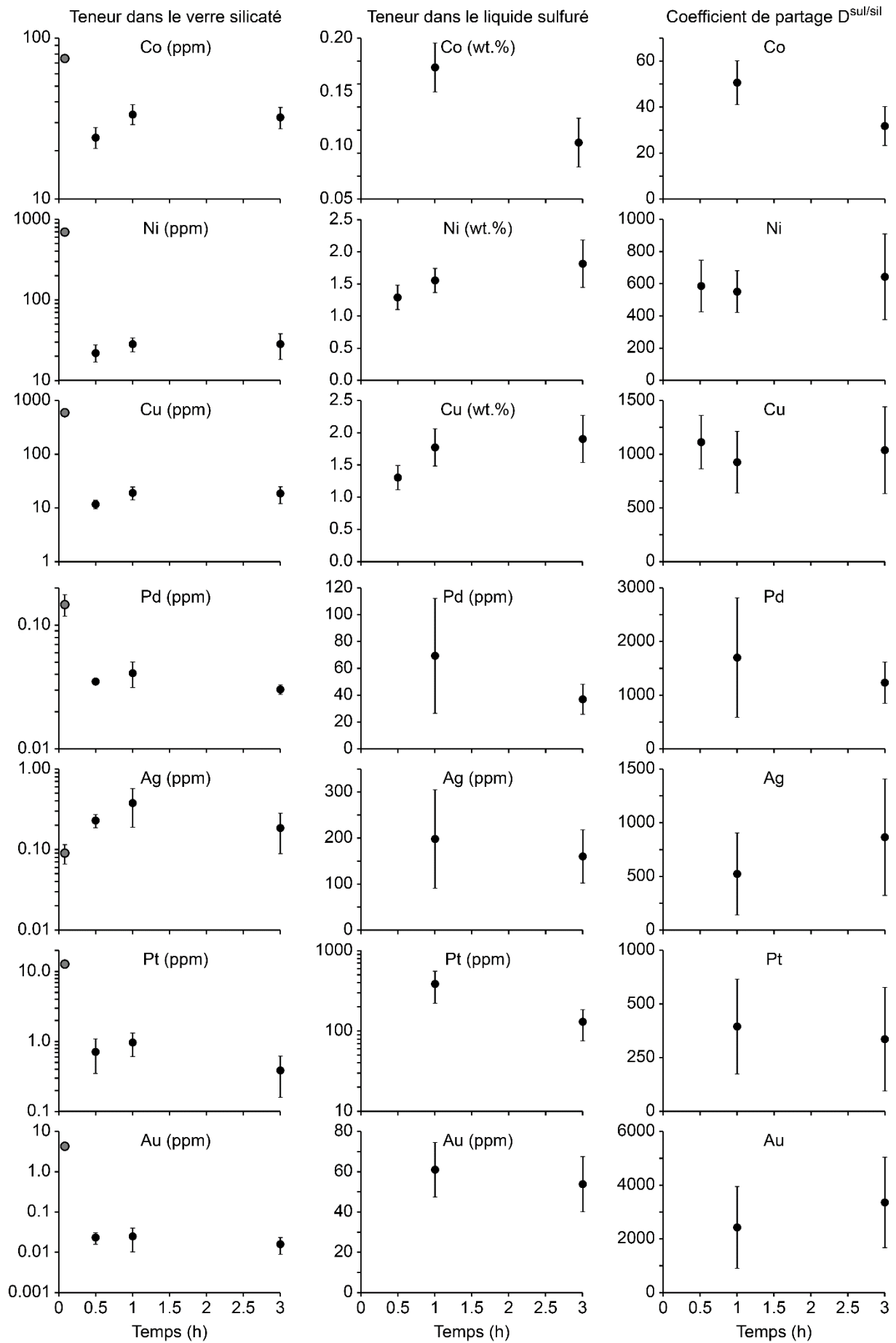


Figure IV-1: Composition du verre silicaté en FeO, MgO et S, ainsi que du liquide sulfuré en Fe, S et O en fonction de la durée d'expérience. Le point gris correspond à la composition du verre de départ. Expériences GB44-2, GV115P et GV52P, réalisées à 1200 °C, 700 bar et autour de QFM+0.5.



*Figure IV-2: Composition en Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt et Au du verre silicaté (première colonne), du liquide sulfuré (seconde colonne) et coefficients de partage correspondants (troisième colonne) en fonction de la durée d'expérience. Le point gris correspond à la composition du verre de départ. Expériences GB44-2 (30 min), GV115P (1 h) et GV52P (3 h), réalisées à 1200 °C, 700 bar et autour de QFM+0.5. L'augmentation de la teneur en Ag entre la composition initiale et la composition finale est attribuée à une contamination due à la capsule.*

Dans la section III.4, l'effet de diffusion du platine de la capsule dans l'échantillon a été discuté. Aucune corrélation entre la composition des phases de l'échantillon et la distance du bord de la capsule n'a pu être observée, indiquant que le platine de la capsule diffuse de manière très rapide dans l'échantillon, l'enrichissant dans sa globalité.

## IV.2. Variations des coefficients de partage : effet des différents paramètres

### IV.2.1. Concentration des métaux

Les coefficients de partage déterminés expérimentalement sont compilés et comparés avec ceux de la littérature. Une des différences clés de cette étude avec celles de la littérature réside dans l'utilisation d'échantillons non ou peu dopés en métaux, une comparaison est nécessaire pour évaluer l'effet du dopage, et particulièrement le comportement des éléments d'intérêt vis-à-vis de la loi de Henry (section I.3).

Dans nos expériences, un échantillon dopé avec 0.3 wt.% de Co, Ni et Cu a été produit (GV160Palu0.3), dans des conditions  $T$ - $P$ - $fO_2$  comparables à d'autres échantillons de cette étude (GV52P, GV115Palu, GV115P), produits à partir de verres de départ contenant  $\approx 75$  ppm Co,  $\approx 700$  ppm Ni et  $\approx 600 - 900$  ppm Cu (Tableau II-2).

Comme attendu, les phases créées lors de l'expérience dopée (liquide silicaté, liquide sulfuré et olivines) montrent des teneurs plus riches en Co, Ni et Cu que dans les expériences non dopées (Figure IV-3). Néanmoins, cela ne semble pas affecter les coefficients de partage de ces éléments, comparables dans toutes ces expériences (Figure IV-3). Il semblerait donc qu'un dopage en métaux d'environ un ordre de grandeur n'affecte pas les coefficients de partage de Co, Ni et Cu. Cependant, des dopages beaucoup plus significatifs par rapport aux concentrations naturelles ont été utilisés dans la littérature que ce soit pour ces éléments plutôt majeurs dans les sulfures (Ni, Cu), ou bien pour les éléments traces (PGE, Au, Ag ; Gaetani and Grove, 1997; Kiseeva and Wood, 2013; Mungall and Brenan, 2014; Kiseeva and Wood, 2015).

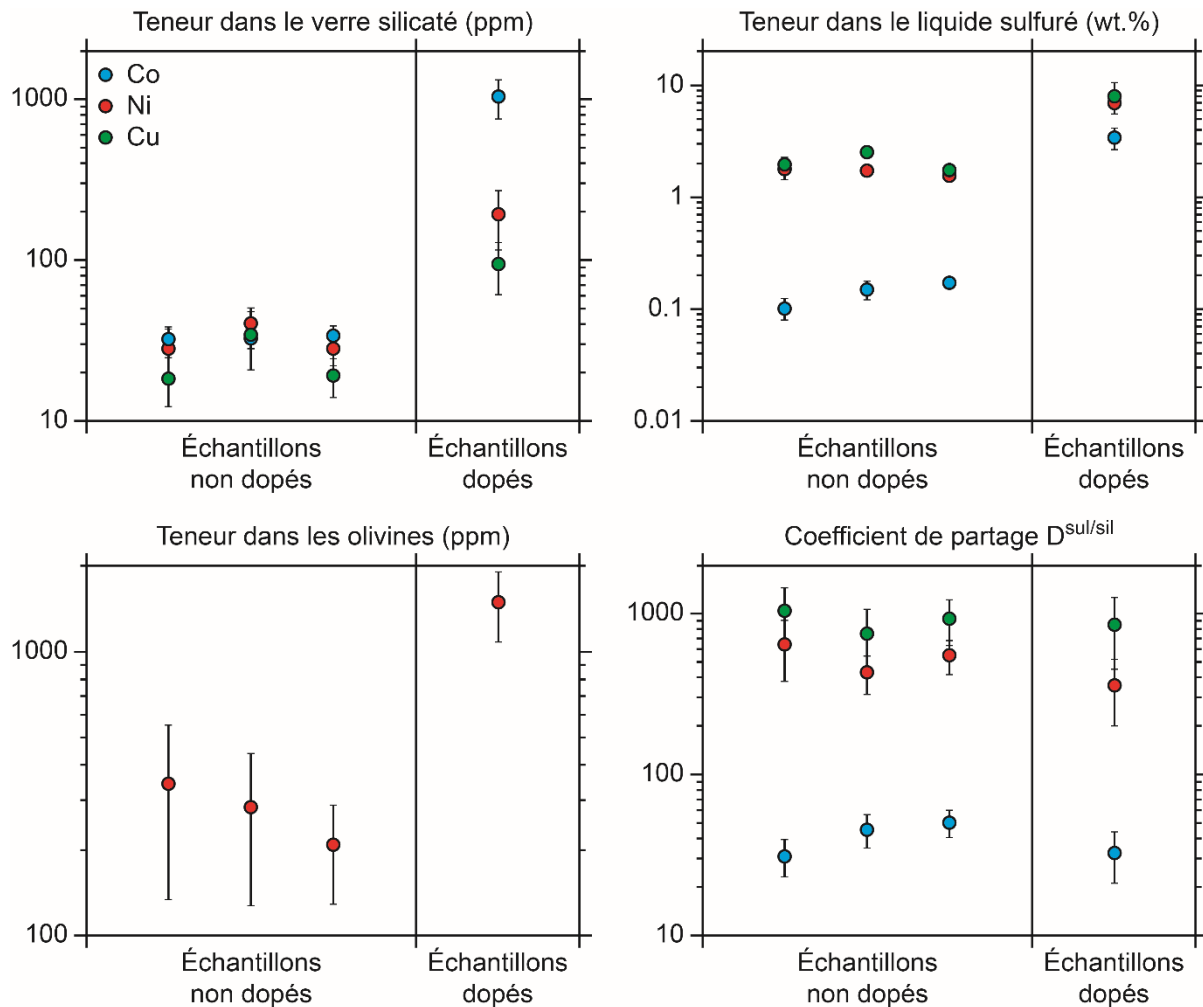


Figure IV-3: Effet du dopage en Co, Ni, et Cu sur les concentrations dans les différentes phases et impact sur le coefficient de partage.

Pour évaluer, bien que d'une façon sommaire (sans prendre en compte la variabilité des autres paramètres, tels que  $T$ ,  $P$  et  $fO_2$ ), l'effet de la concentration en métaux du liquide sulfuré sur les coefficients de partage, une comparaison est effectuée entre cette étude et celles de la littérature (Figure IV-4), afin de tester l'applicabilité de la loi de Henry sur ces éléments (section I.3). L'application des coefficients de partage expérimentaux à des compositions et applications naturelles peut être faussée si une grande différence de concentrations existe entre les produits expérimentaux et les produits naturels (Fleet et al., 1996; Crocket et al., 1997; Fleet et al., 1999).

Parmi les métaux étudiés, le cobalt, le nickel et le cuivre semblent être assez constants en fonction des teneurs en Co, Ni et Cu présentes dans le liquide sulfuré (Figure IV-4). Malgré de nombreuses variations probablement dues à différentes conditions ( $T$ ,  $P$ , composition du liquide silicaté), Co semble donc suivre la loi de Henry pour des concentrations comprises entre 500 ppm et 10 wt.%, Ni pour des concentrations entre 200 ppm et 60 wt.%, et Cu pour des concentrations comprises entre 200 ppm et 80 wt.% dans le liquide sulfuré (Figure IV-4).

D'autre part, les études dans lesquelles une solution solide de monosulfure (mss) est associée aux liquides sulfuré et silicaté montrent généralement les coefficients de partage entre liquide sulfuré et liquide silicaté les plus élevés (Figure IV-4, voir les points de Li and Audétat, 2012 et Li and Audétat, 2015), et ce peu importe la teneur en métal dans la phase sulfurée. Cela suggère que la présence d'une mss impacte d'une manière importante le partage des éléments, au moins pour Co, Ni et Cu. L'utilisation de  $D^{\text{sul/sil}}$  obtenus en présence d'une mss, pour application à des cas où la mss n'est pas présente (liquide sulfuré ségrégeant à partir d'un liquide silicaté), pourrait donc conduire à une surestimation des teneurs en métaux du liquide sulfuré.

Différemment de Co, Ni et Cu, les éléments traces montrent des variations linéaires du coefficient de partage avec la teneur dans le liquide sulfuré (Figure IV-4). Pour le palladium et le platine, des variations de la valeur du partage sont observées sur cinq à six ordres de grandeurs pour des concentrations dans le liquide sulfuré allant du ppm au wt.%. Les variations pour Pd sont particulièrement visibles dans nos échantillons et moins dans les études de la littérature. Pour l'argent et l'or, sur la même gamme de concentrations, les variations des coefficients de partage s'étalent sur un à deux ordres de grandeur. Pour tous ces éléments, les tendances observées ne sont pas claires et montrent une dispersion importante, qui est attribuée aux différences de conditions ( $T$ ,  $P$ , chimie des liquides) entre toutes ces études expérimentales.

Cette dépendance des coefficients de partage de Pd, Ag, Pt et Au des teneurs du liquide sulfuré, implique qu'ils ne suivent pas la loi de Henry même pour de faibles concentrations de l'ordre du ppm.

Les coefficients de partage de la littérature obtenus à partir de liquide sulfuré enrichi par rapport aux concentrations naturelles (quelques ppm, Tableau I-4), pourraient donc ne pas s'appliquer aux cas naturels et leurs utilisations amener à une sous-estimation importante des teneurs en Pt, Pd, et dans une moindre mesure en Au et Ag, du liquide silicaté, ou une surestimation des teneurs du liquide sulfuré en ces éléments. Cela suggère également que le partage de ces éléments est de plus en plus facilité au fur et à mesure de l'enrichissement du liquide sulfuré.

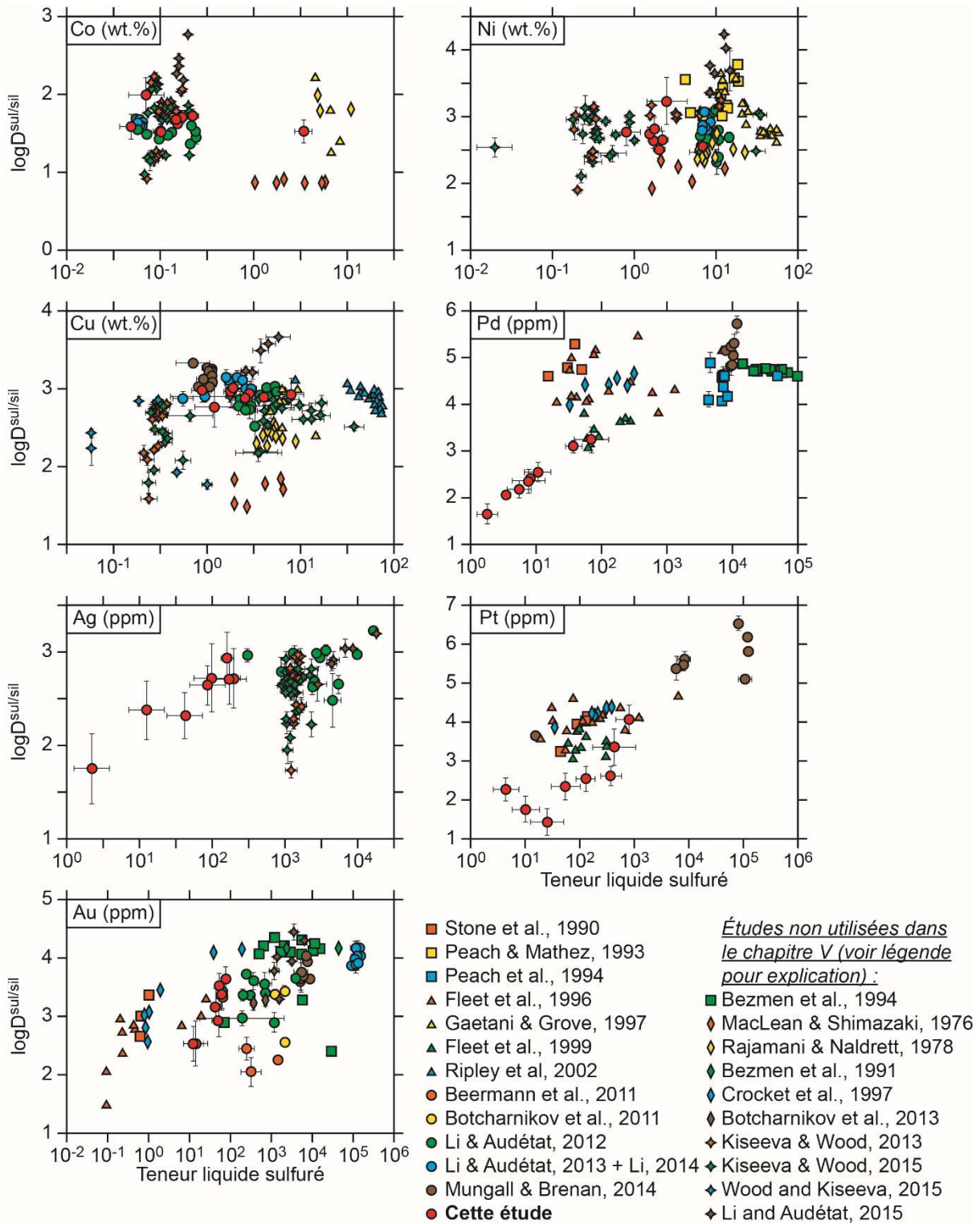


Figure IV-4: Variations des coefficients de partage en fonction de la teneur de l'élément dans le liquide sulfuré. Pour Pd, Ag et Pt, et dans une moindre mesure Au, la relation linéaire observée indique que l'élément ne suit pas la loi de Henry. Les études non utilisées dans le chapitre V (Modélisation thermodynamique) sont celles dont les coefficients de partage entre liquide sulfuré et liquide silicaté ont été déterminés, mais où la  $fO_2$ , ou la composition de la phase silicatée ne sont pas connues, ou bien la présence d'une mss est décrite en coexistence avec le liquide sulfuré.

Afin de déterminer les variations des coefficients de partage avec la teneur de l'élément dans le liquide sulfuré pour Pd, Ag et Pt, une régression linéaire (de forme  $D^{\text{sul/sil}} = A \cdot C_{\text{sul}}$ ) est effectuée sur nos échantillons (Figure IV-5). Cette régression est effectuée sur nos échantillons uniquement, afin de conserver une cohérence sur les paramètres expérimentaux ( $T$ ,  $P$  et la composition du liquide silicaté). Cette régression n'est pas effectuée pour l'or, puisque nos échantillons ne s'inscrivent pas totalement dans la variation prédite avec toutes les données expérimentales, au contraire de Pd, Ag et Pt (Figure IV-4).

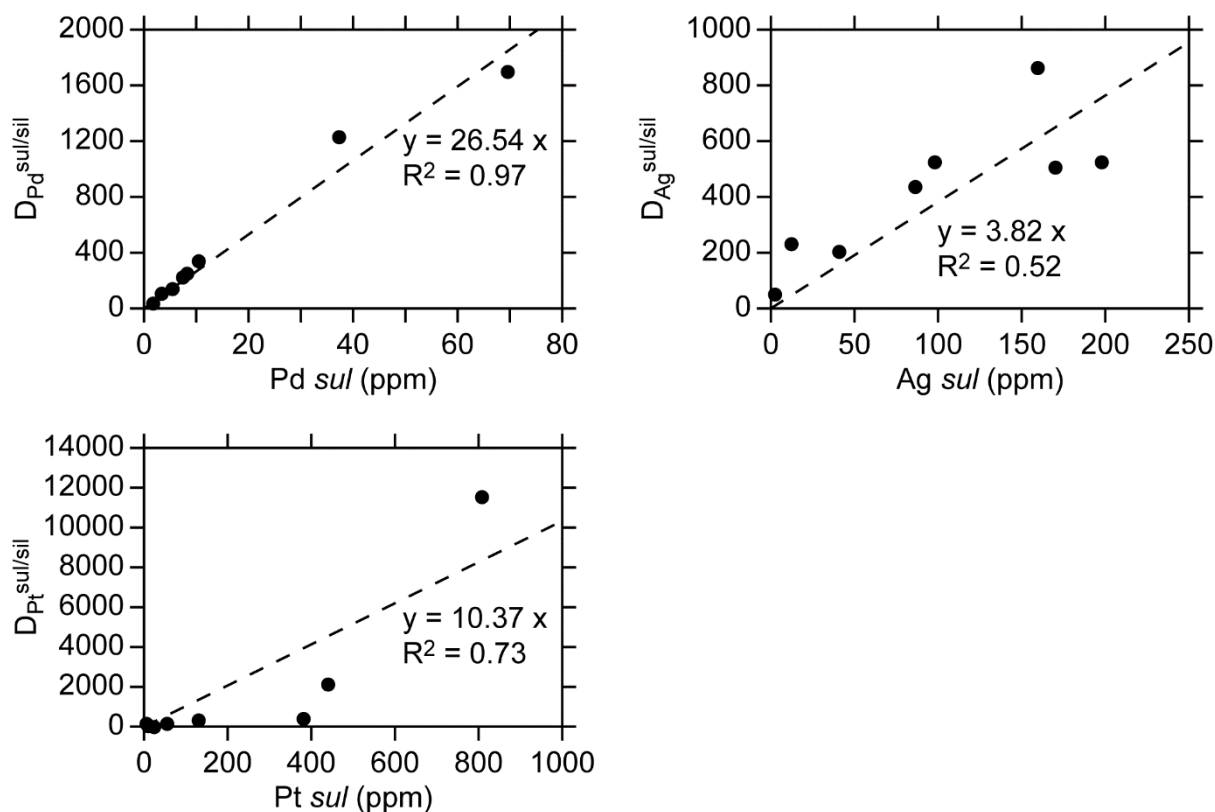


Figure IV-5: Régression effectuée sur nos échantillons pour permettre la détermination des relations entre coefficients de partage et teneur dans le liquide sulfuré pour Pd, Ag et Pt.

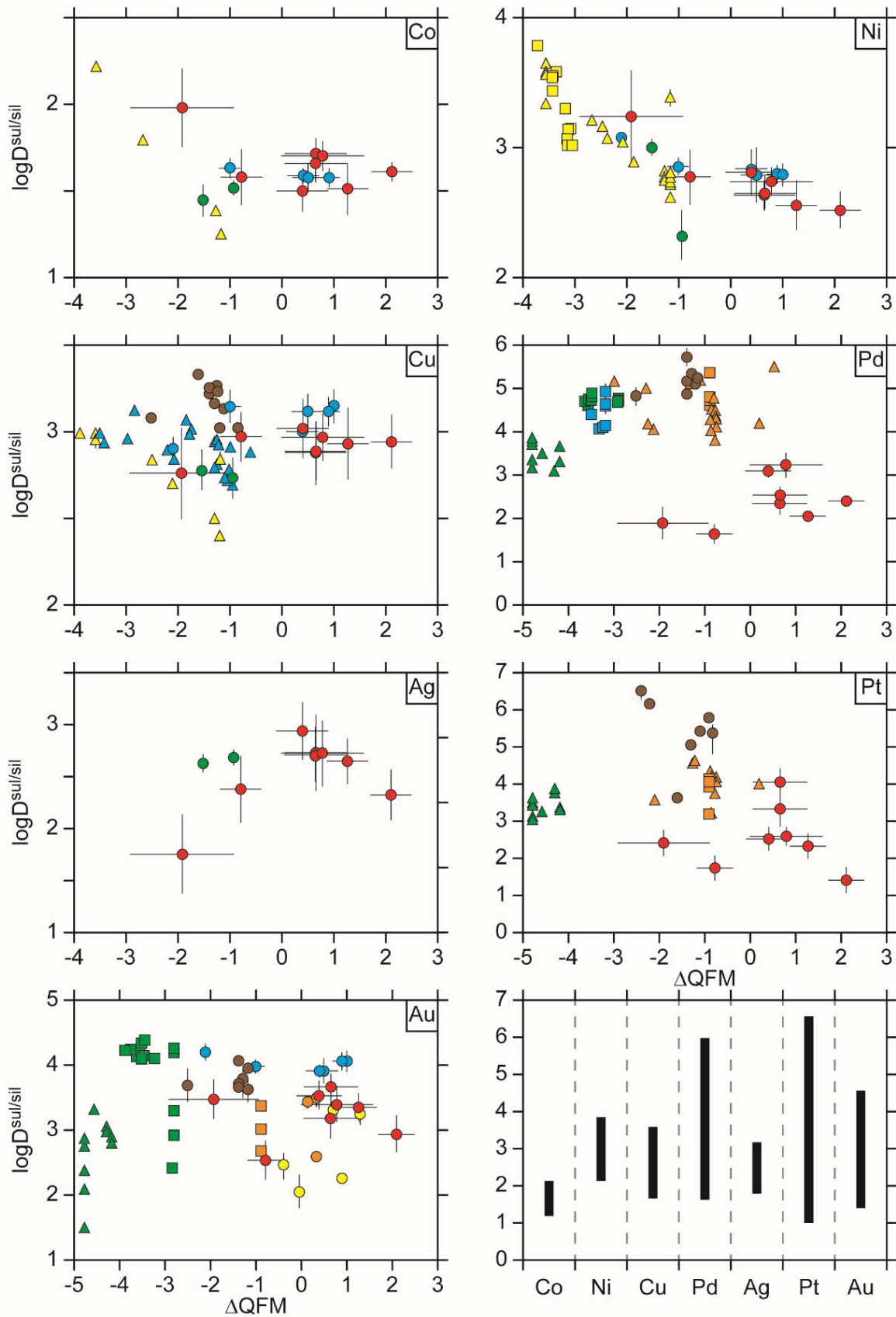
#### IV.2.2. Conditions d'oxydoréduction

La fugacité d'oxygène ( $f_{\text{O}_2}$ ) est le paramètre le plus étudié dans ce travail, par le biais d'expériences aux mêmes conditions de pression et température, mais sous des  $f_{\text{O}_2}$  variables (Tableau III-1, Tableau III-3). Les coefficients de partage entre liquide sulfuré et liquide silicaté de la littérature et de ce travail sont représentés en fonction de la  $f_{\text{O}_2}$  dans la Figure IV-6. Les expériences à QFM-1.92 (GV132Palu) et QFM-0.78 (GV128Palu) ont des  $f_{\text{O}_2}$  semblables à celles déjà étudiées et montrent, pour la plupart des métaux considérés, des coefficients de partage similaires à ceux de la littérature, à l'exception du Pd (Figure IV-6). D'un point de vue général, seuls les coefficients de partage obtenus pour Pd et Pt

montrent des valeurs plus basses que la gamme de valeurs définie dans les études précédentes (Figure IV-6).

À l'exception du Ni qui montre une décroissance avec l'augmentation de  $fO_2$  (Figure IV-6), les autres éléments ne semblent pas montrer de variations précises avec la  $fO_2$ .





- Stone et al., 1990
- Peach & Mathez, 1993
- Bezmen et al., 1994
- Peach et al., 1994
- ▲ Fleet et al., 1996
- ▲ Gaetani & Grove, 1997
- ▲ Fleet et al., 1999
- ▲ Ripley et al., 2002
- Beermann et al., 2011
- Botcharnikov et al., 2011
- Li & Audétat, 2012
- Li & Audétat, 2013, + Li, 2014
- Mungall & Brenan, 2014
- **Cette étude**

*Figure IV-6: Variations des coefficients de partage avec la  $fO_2$  pour différents métaux. Les valeurs issues de la littérature ont été obtenues dans des conditions très variables de pression (0.1 à 3000 MPa), température (1000 à 1450 °C), composition du liquide silicaté (komatiite, basalte, chondrite à olivine, liquides synthétiques) et composition du liquide sulfuré. La dernière vignette correspond aux variations générales sur toute la gamme de  $fO_2$ .*

L'absence d'une tendance marquée et claire avec la  $fO_2$  suggère que les effets d'autres paramètres ( $T$ ,  $P$ ,  $fS_2$ , composition du liquide sulfuré, et du liquide silicaté, etc.) sont comparables à celui de la  $fO_2$ . Différentes modélisations ont été construites pour permettre d'étudier les effets de ces paramètres de manière simultanée, et seront abordées dans le chapitre V. Mais avant cela, les implications des coefficients de partage déterminés expérimentalement dans cette étude sur la formation des gisements de sulfures de la région de Noril'sk-Talnakh sont discutées.

### IV.3. Comparaison aux compositions naturelles

Les différents liquides sulfurés produits dans le cadre de ce travail montrent des teneurs en métaux dans l'ordre de grandeur des concentrations mesurées dans les minerais des dépôts de la région de Noril'sk-Talnakh (Tableau I-4, Figure III-19). Les verres silicatés montrent aussi des teneurs comparables avec les laves présentes dans la région de Noril'sk (Tableau I-3, Figure III-19) ; teneurs qui sont plus ou moins affectées par la ségrégation de liquide sulfuré en profondeur (section I.4). Cependant, la comparaison directe des compositions expérimentales et naturelles n'est pas appropriée, parce que (i) les compositions de départ de notre étude (Tableau II-1, Tableau II-2) sont probablement plus enrichies en métaux que les magmas qui ont formé les intrusions et les dépôts de sulfures de Noril'sk-Talnakh (section I.4, Tableau I-3), et (ii) les quantités de liquide sulfuré produite dans les expériences ont peu de chance d'être comparables avec les quantités naturelles, qui sont mal contraintes (Naldrett, 1992, section I.4). Particulièrement en ce qui concerne le Pt, les compositions expérimentales (liquides sulfuré et silicaté, Figure III-19, Figure III-26) ont généralement des teneurs supérieures aux concentrations naturelles à cause de l'enrichissement causé par la capsule en Pt (section III.7.5).

Il est alors plus judicieux d'utiliser les coefficients de partage déterminés expérimentalement pour calculer les concentrations en métaux des liquides sulfurés en équilibre avec les possibles magmas parents des intrusions minéralisées. Ces magmas parents sont représentés par les différentes suites volcaniques enrichies en métaux (section I.4, Tableau I-3), qui ont des compositions soit picritiques ( $Tk_{picr}$ ), soit basaltiques ( $Tk_{bas}$ ,  $Mr_2_{bas}$ ,  $Mk_{bas}$ ). Les concentrations en métaux des liquides sulfurés calculées de cette façon sont comparées dans la Figure IV-7 avec les valeurs moyennes des teneurs en Ni, Cu, Pt et Pd dans les sulfures massifs et disséminés des différentes intrusions (Tableau I-4, Naldrett, 2004, et références internes).

Les calculs à partir des coefficients de partage expérimentaux simulent les compositions des premiers liquides sulfurés qui ségrégent à partir des différents magmas parents. Ces compositions reproduisent assez bien les compositions des sulfures naturels. En particulier, les compositions basaltiques (Tk, Mr<sub>2</sub> et Mk) permettent, en utilisant les coefficients de partage expérimentaux, de reproduire entièrement la variabilité en Ni, Cu et Pt des sulfures massifs et disséminés. Seules les concentrations des sulfures disséminés les plus enrichis en Pd ne peuvent être reproduites en utilisant les compositions basaltiques et les coefficients de cette étude. La composition picritique (Tk picr) ne reproduit que partiellement ces variabilités de composition pour Ni, Cu (Figure IV-7), à cause de leur enrichissement en Ni et appauvrissement en Cu par rapport aux compositions basaltiques (Tableau I-3). Cela suggère que les magmas parents des intrusions de Noril'sk-Talnakh avaient des compositions basaltiques, avec des teneurs en éléments traces similaires aux laves Tk, Mr<sub>2</sub> et Mk, et que les laves picritiques auraient plutôt été formées par accumulation d'olivine dans ces magmas basaltiques.

Pour Pt et Pd, la forte dispersion des coefficients de partage expérimentaux produit des concentrations calculées très variables, qui couvrent largement la gamme des concentrations des sulfures naturels, disséminés ou massifs, pour tous les types de lave (Figure IV-7). Cependant, il n'est pas possible de recalculer une gamme de  $fO_2$  à laquelle les sulfures naturels auraient pu être formés, à partir de leurs teneurs en Pt et Pd et des coefficients de partage expérimentaux, les variations de  $D^{sul/sil}$  ne montrant pas une corrélation claire avec la  $fO_2$  (Figure III-32).

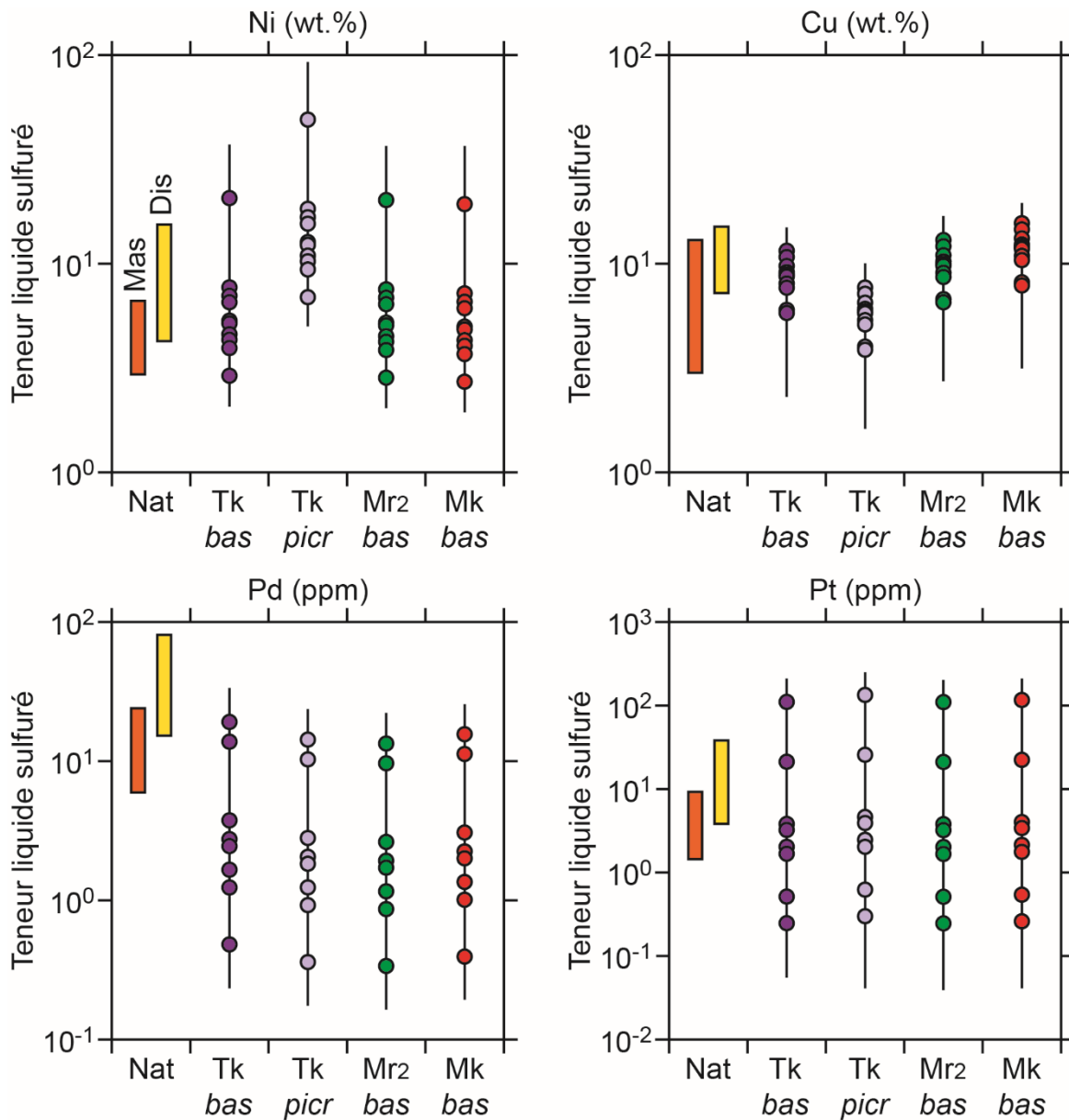


Figure IV-7: Comparaison entre les teneurs en métaux dans le liquide sulfuré naturel et celles recalculées pour la composition du premier liquide sulfuré ségrégué, en utilisant les coefficients de partage de cette étude pour Ni, Cu, Pt et Pd. L'axe des abscisses représente les valeurs fixées pour le calcul des teneurs. Nat correspond aux valeurs naturelles issues de Naldrett (2004, Tableau I-3, Tableau I-4). Tk bas : basalte de la suite Tuklonsky, Tk picr : picrite de la suite Tuklonsky, Mr<sub>2</sub> bas : basalte de la suite Morongovsky, Mk bas : basalte de la suite Mokulaevsky, Mas : sulfures massifs, Dis : sulfures disséminés.

Ce calcul ne considère que la composition théorique du premier liquide sulfuré créé, dans un système fermé (proportion de magma fixe), sans prendre en considération la proportion de sulfures ségrégués. De plus, en système fermé, la ségrégation d'une très faible quantité de sulfures (inférieure à 1 %) avec une composition similaire à celle des sulfures naturels extrairait la totalité des éléments chalcophiles du magma initial. Il apparaît alors nécessaire de regarder l'évolution de l'enrichissement des sulfures dans un système ouvert, en impliquant l'interaction du liquide sulfuré avec de larges proportions de magma.

Une simulation pour reproduire les teneurs des sulfures massifs et disséminés de Noril'sk, prenant en compte le facteur R (le rapport de masse entre le liquide silicaté et le liquide sulfuré, section I.4) et les coefficients de partage déterminés dans cette étude est effectuée (Figure IV-8).

La relation de Campbell and Naldrett (1979) a été utilisée pour calculer les variations des concentrations en Ni, Cu, Pd et Pt des liquides sulfurés en fonction du facteur R (équation I.6). Pour cette simulation, les teneurs en Ni, Cu, Pd et Pt du liquide silicaté initial ( $C_0^{sil}$ ) utilisées sont celle de la lave basaltique de Tuklonsky, mais les résultats sont également applicables pour les laves basaltiques de Morongovsky et de Mokualevsky, ou pour la lave picritique de Tuklonsky, qui possèdent toutes des teneurs en éléments chalcophiles similaires (Tableau I-3).

Excepté pour les sulfures disséminés les plus enrichis en Pd, toutes les compositions naturelles peuvent être reproduites avec les coefficients de partage déterminés dans cette étude (Figure IV-8).

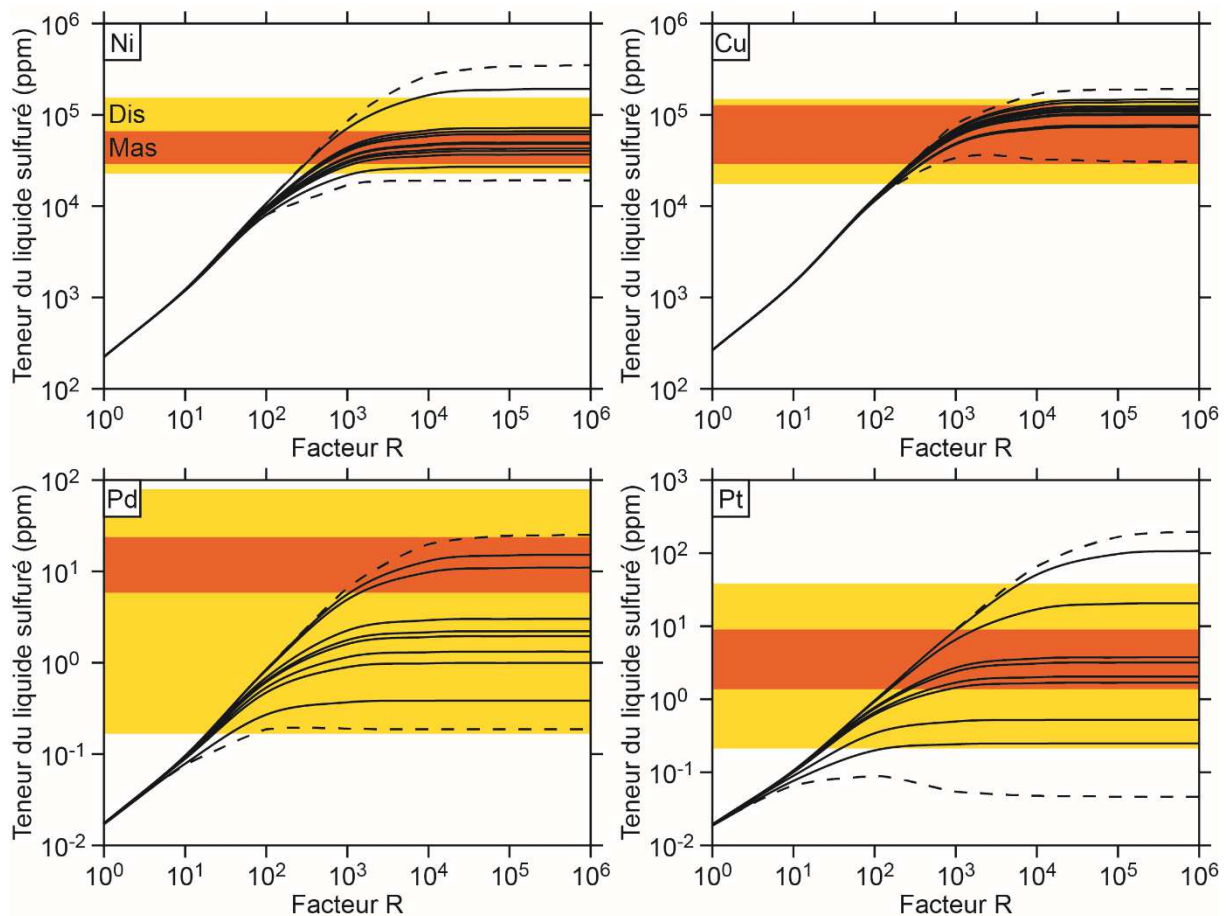


Figure IV-8: Évolution des teneurs en Ni, Cu, Pd et Pt du liquide sulfuré en fonction du facteur R pour les coefficients de partage déterminés dans cette étude, et comparaison avec les valeurs des sulfures massifs (Mas) et disséminés (Dis) de la région de Noril'sk-Talnakh (Tableau I-4). La composition du basalte de Tuklonsky (Tk bas) est utilisée pour ces calculs, néanmoins, les autres laves (Tk picr, Mr<sub>e</sub> bas et Mk bas) renvoient des valeurs similaires. Les courbes en pointillés sont calculées en prenant en compte les écarts-types minimaux et maximaux des coefficients de partage.

Pour estimer d'une façon plus précise les facteurs R nécessaires pour reproduire les compositions des sulfures naturels, la variation des coefficients de partage de Pt et Pd avec la composition du liquide sulfuré (section IV.2.1) a été prise en compte. La Figure V-9 présente les variations de composition des sulfures naturels (massifs et disséminés, Tableau I-4) en comparant les éléments entre eux (Ni et Cu, Pd et Pt, Pt et Ni, et Pd et Cu). Plusieurs simulations des variations de composition du liquide sulfuré en fonction du facteur R sont aussi montrées dans cette figure. Les courbes en bleu montrent les variations de composition prédites en utilisant les coefficients de partage obtenus pour l'expérience GV52P ( $D^{\text{sul/sil}}$  fixés) : pour des facteurs R compris entre 300 et 100000, elles reproduisent les variations en Ni et Cu des sulfures naturels (massifs et disséminés, Figure V-9 a.), mais pas celles en Pd et Pt (Figure V-9 b., c. et d.). Les coefficients de partage de Ni et Cu obtenus pour l'expérience GV52P sont en bon accord avec ceux de la littérature (Gaetani and Grove, 1997; Ripley et al., 2002; Mungall and Brenan, 2014; Li, 2014, Figure IV-6), pendant que les  $D^{\text{sul/sil}}$  de Pd et Pt de cette étude sont jusqu'à 4 ordres de grandeurs plus faibles par rapport à ceux de la littérature (Stone et al., 1990; Bezmen et al., 1994; Peach et al., 1994; Fleet et al., 1996; Fleet et al., 1999; Mungall and Brenan, 2014, Figure IV-6). Ainsi un test a été effectué avec les coefficients de partage de la littérature, afin d'estimer les facteurs R dans ce cas. La courbe en vert sur la Figure V-9 b. a été calculée pour des coefficients de partage de 200000 pour le Pd et de 3500000 pour le Pt (Mungall and Brenan, 2014), mais elle est identique pour des valeurs de  $D^{\text{sul/sil}} > 10 R$ . Des coefficients de partage largement supérieurs au facteur R impliquent en fait que ce dernier contrôle le partage, indépendamment de la valeur du  $D^{\text{sul/sil}}$  (section I.4, Figure I-14). Des valeurs de R beaucoup plus basses (de l'ordre de 400) produisent alors un liquide sulfuré déjà fortement enrichi en Pt, et peu enrichi en Pd, qui ne sont pas en accord avec les concentrations naturelles des sulfures de Noril'sk (courbe verte, Figure V-9 b.). Ces basses valeurs de R ne sont pas non plus cohérentes avec celles estimées en se basant sur les teneurs en Ni et en Cu (Figure V-9 a.). Nos résultats expérimentaux montrent que ces forts coefficients de partage de Pd et Pt sont probablement un artefact des concentrations excessives en Pd et Pt des liquides sulfurés de la littérature (section IV.2.1), et qu'une relation liant le coefficient de partage à la concentration de l'élément dans le liquide sulfuré doit être prise en compte pour décrire cet effet (Figure IV-5).

Les courbes en rouge dans la Figure IV-9 prédisent les variations de la composition du liquide sulfuré en utilisant des coefficients de partage pour Pd et Pt qui augmentent selon les relations décrites dans la Figure IV-5. Dans ces simulations, nous remplaçons le coefficient de partage dans l'équation I.6 par la forme linéaire dépendante des teneurs dans le liquide sulfuré (Figure IV-5), ce qui conduit à l'équation IV.1, et en isolant  $C_f^{\text{sul}}$ , à l'équation IV.2.

$$C_f^{sul} = \frac{C_0^{sil} * A * C_f^{sul} * (R + 1)}{(R + D_f^{sul/sil})} \quad \text{IV.1}$$

$$C_f^{sul} = \frac{C_0^{sil} * A * (R + 1) - R}{A} \quad \text{IV.2}$$

Les valeurs de A (équation IV.2) sont données dans la Figure IV-5, et sont de 26.54 ppm<sup>-1</sup> pour Pd et 10.37 ppm<sup>-1</sup> pour Pt.

Dans ce cas, la variabilité des coefficients de partage de Pd et Pt avec les teneurs de ces éléments dans le liquide sulfuré montre un enrichissement du liquide sulfuré plus important en Pt et Pd, et donc des tendances exponentielles dans les Figure V-9 b. et c. (en rouge), qui reproduisent assez bien les variations des concentrations naturelles. Néanmoins, afin de reproduire ces données, il est nécessaire de considérer un magma initial beaucoup plus enrichi en Pd et en Pt que les laves affleurantes dans la région : les concentrations initiales  $C_0^{sil}$  pour Pd et Pt doivent être respectivement de 0.05 et 0.1 ppm, soit environ 5 et 10 fois plus que dans le basalte de la suite de Tuklonsky (Tableau I-3), pour des  $C_0^{sil}$  en Ni et Cu similaires.

Ces concentrations en Pd et Pt peuvent être concevables dans les magmas naturels, bien que des magmas naturels avec des teneurs supérieures à 20 ppb n'aient jamais été retrouvés (Fiorentini et al., 2010). Une concentration en Pd de 0.05 ppm représente 10 % de la concentration prédite par les lois de solubilité de PdO dans un magma sans soufre (Borisov et al., 1994; Borisov and Palme, 2000) ou contenant du soufre (Laurenz et al., 2013). Pour le Pt, une teneur de 0.1 ppm dans le liquide silicaté est possible dans des magmas basaltiques contenant du S et ayant une  $fO_2$  supérieure à QFM-1 (section V.5.4, Figure V-12).

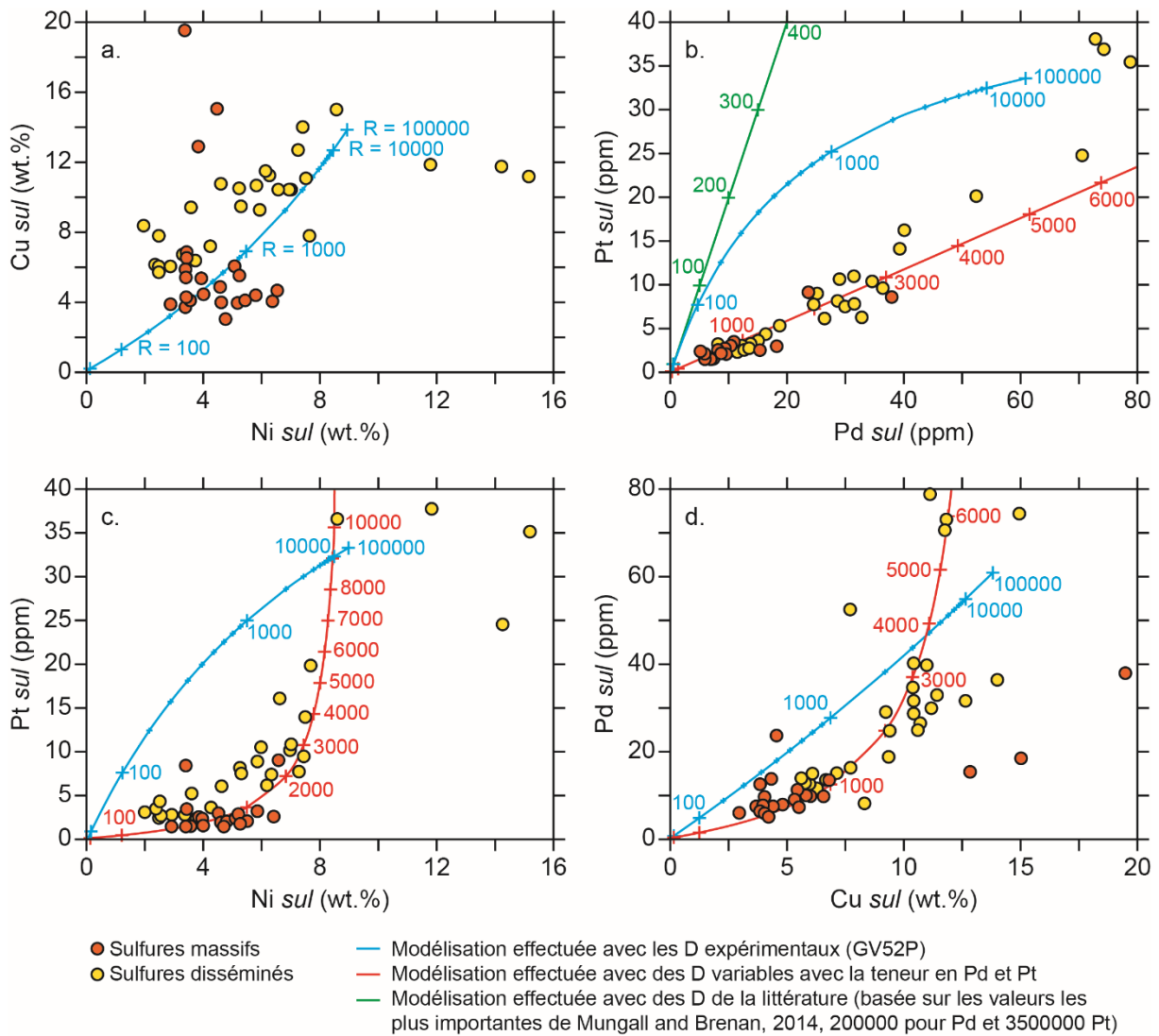


Figure IV-9: Simulations de reproduction des compositions des sulfures massifs et disséminés de la région de Noril'sk-Talnakh en prenant en compte des coefficients de partage dépendants de la teneur dans le liquide sulfuré (pour Pd et Pt, section IV.2.1).

Ces simulations suggèrent donc qu'un facteur R entre 300 et 6000 pourrait expliquer la majorité des compositions de sulfures disséminés dans les gisements de la région de Noril'sk-Talnakh, pendant qu'un facteur R entre 300 et 1000 pourrait expliquer la majorité des compositions de sulfures massifs de cette même région (Figure V-9). Le facteur R correspond au rapport de masse entre le liquide silicaté et le liquide sulfuré, signifiant que dans ces cas, les sulfures disséminés représentent 0.017 à 0.33 wt.%, et les sulfures massifs 0.10 à 0.33 wt.% de la masse totale de magma avec laquelle ils ont interagis. Cependant, la quantité de sulfures (massifs plus disséminés) dans les intrusions de la région de Noril'sk-Talnakh est estimée à 2.46, 0.92 et 0.17 wt.% pour les intrusions respectives de Kharaelakh, Talnakh et Noril'sk I en considérant l'intrusion et ses sills périphériques, ou 7.06, 2.82 et 0.21 wt.% si l'intrusion est prise en compte sans ses sills périphériques (Zen'ko and Czamanske, 1994). Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues à partir des facteurs R déterminés par les simulations, suggérant donc que la masse de magma nécessaire pour expliquer les teneurs et proportions de sulfures, serait jusqu'à



100 fois supérieure à celle de l'intrusion, en accord avec l'hypothèse que les intrusions seraient des conduits magmatiques vers la surface, et non des systèmes fermés (Barnes et al., 2016, et références internes).

Toutes ces considérations permettent d'enrichir le schéma de formation du gisement de Noril'sk dérivant des études de la littérature (Figure IV-10, Naldrett, 1999; Arndt et al., 2003; Naldrett, 2004; Li et al., 2009; Barnes et al., 2016). Un magma enrichi en Pd (autour de 0.05 ppm) et en Pt (autour de 0.1 ppm), possédant une fugacité d'oxygène supérieure à QFM-1 atteint la saturation en sulfures pendant sa remontée vers la surface, dans des conduits magmatiques (Arndt et al., 2003; Naldrett, 2004). Les mécanismes à l'origine de cette saturation et de la ségrégation du liquide sulfuré sont probablement liées à des interactions avec les roches encaissantes, particulièrement avec les anhydrites pour l'enrichissement en S et avec les sédiments détritiques pour la réduction du système et la précipitation du liquide sulfuré (Arndt et al., 2005; Ripley and Li, 2013; Iacono-Marziano et al., 2017, Figure IV-10). Le liquide sulfuré ainsi formé s'enrichit en métaux au fur et à mesure que le magma circule dans le conduit, i.e. le facteur R augmente (Naldrett, 2004; Li et al., 2009; Barnes et al., 2016). Une partie du liquide sulfuré s'accumule alors en base du conduit, tandis que des gouttelettes de sulfures sont toujours en suspension dans le liquide silicaté (Figure IV-10). Le liquide sulfuré accumulé pourrait migrer dans les roches encaissantes de par sa forte densité et faible viscosité (Barnes et al., 2017a), se séparant définitivement du liquide silicaté, et formant les minéralisations de sulfures massifs. Au contraire, les gouttelettes encore présentes dans le conduit continueront à s'enrichir (Campbell and Naldrett, 1979; Robertson et al., 2015), jusqu'à solidification du magma, formant alors les minéralisations de sulfures disséminés (Figure IV-10). De cette façon, l'enrichissement plus important en métaux des sulfures disséminés par rapport aux sulfures massifs est explicable (Naldrett et al., 1996; Naldrett, 2004).

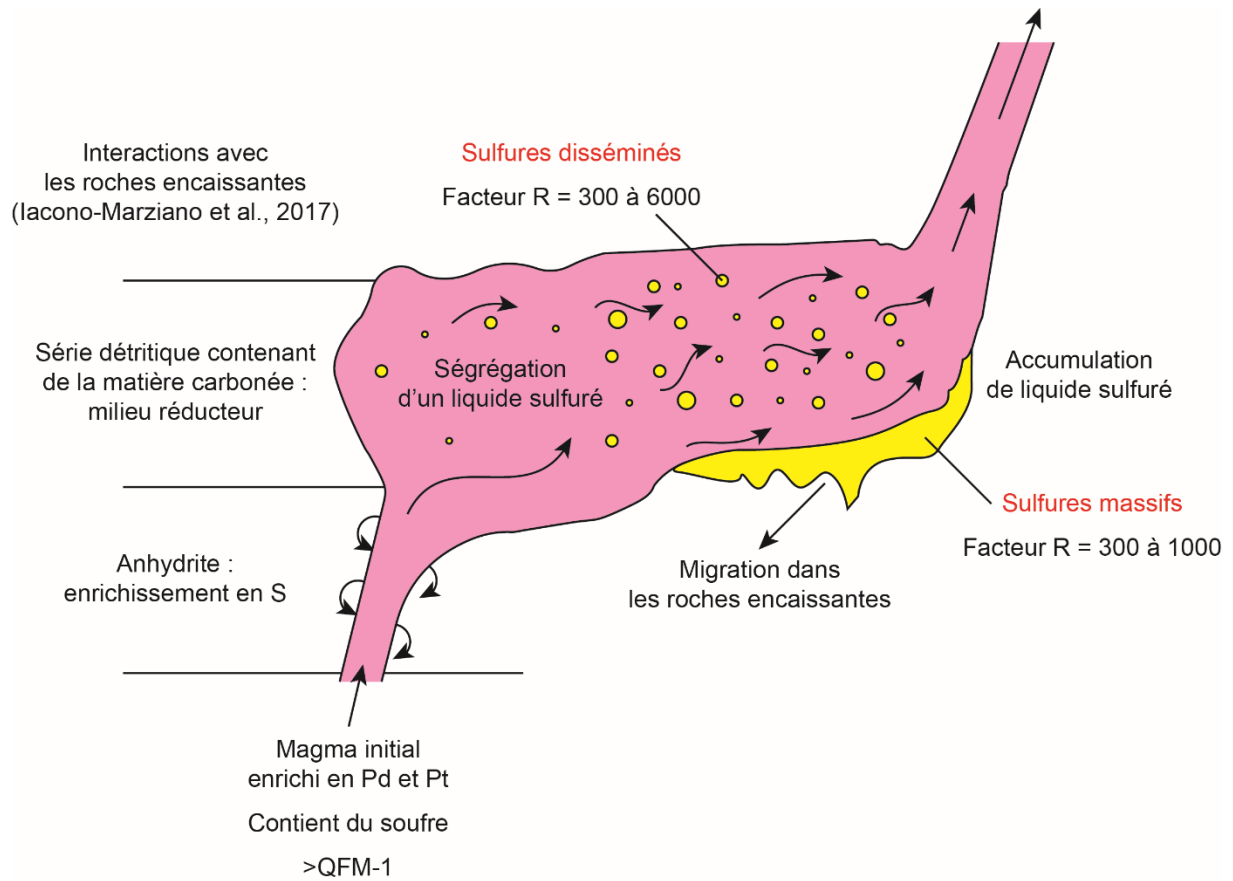


Figure IV-10: Schéma potentiel pour la formation des gisements de la région de Noril'sk-Talnakh.



## V. Modélisation thermodynamique

Les données obtenues expérimentalement, ainsi que celles de la littérature ont été utilisées pour la création d'un modèle thermodynamique en plusieurs parties, permettant de recalculer la variation de la teneur en oxygène pouvant être dissous dans un liquide sulfuré, et les coefficients de partage de Ni et de Cu entre liquide sulfuré et liquide silicaté, en fonction des différents paramètres physicochimiques du système magmatique. La modélisation des coefficients de partage des éléments traces (Co, Pd, Ag, Pt, Au) a été effectuée de manière similaire à celles de Ni et Cu, mais de façon semi-empirique, et moins rigoureuse, à cause du très faible nombre de données expérimentales et du manque de données thermodynamiques disponibles dans la littérature. Ce chapitre présente la construction des différentes bases de données utilisées pour la calibration des modèles (V.1), puis les différentes équations permettant l'élaboration du modèle de la teneur en oxygène du liquide sulfuré (V.2), et du partage de Ni et Cu (V.3). Chacun des modèles consiste en une équation linéaire liée à la température, la pression, les fugacités d'oxygène et de soufre, et la chimie du liquide sulfuré. Les constantes de réaction et paramètres d'interactions sont communs aux trois équations, et régressées simultanément (V.4). Les modélisations semi-empiriques visant à déterminer le partage des éléments traces (Co, Pd, Ag, Pt et Au) sont ensuite développées (V.5). Une comparaison de ces modélisations avec les modèles précédents (Fonseca et al., 2008; Kiseeva and Wood, 2013; Li and Audétat, 2015; Kiseeva and Wood, 2015) est présentée (V.6), ainsi que les limitations et les prédictions de ces modèles (V.7). Une réflexion sur les conditions les plus propices à la formation d'un liquide sulfuré enrichi en métaux à partir d'un liquide silicaté, basée sur les prédictions de cette modélisation complètera ce chapitre (V.7).

### V.1. Construction des bases de données

La base de données utilisée pour la modélisation est composée d'études expérimentales de différents auteurs et des expériences de ce travail de thèse. En ce qui concerne la teneur en oxygène du liquide sulfuré, 382 analyses issues de 18 publications ont été utilisées pour la calibration. Cette base de données comporte aussi bien des données de liquide sulfuré en équilibre avec un liquide silicaté et une phase fluide (Li and Audétat, 2015) que des données obtenues sur des liquides sulfurés à l'équilibre avec une phase fluide uniquement, sans liquide silicaté (Somsiri and Gaskell, 1995; Kress, 1997; Kress, 2007; Fonseca et al., 2008). Les liquides sulfurés couvrent les systèmes binaires FeS-NiS et FeS-Cu<sub>2</sub>S, avec quelques points dans le système ternaire FeS-NiS-Cu<sub>2</sub>S (Figure V-1). La grande majorité des données sont des compositions riches en fer (Figure V-1). Aucune donnée n'est simultanément riche en Ni et Cu, de ce fait, nous avons choisi d'exprimer l'oxygène dissous dans le liquide sulfuré sous la forme FeO. D'autre part, il semble également que FeS ait plus d'influence que NiS et Cu<sub>2</sub>S sur la teneur

en oxygène (Figure V-2). La teneur en oxygène dans le liquide sulfuré est donc exprimée en prenant en compte un échange FeO - FeS au sein du liquide sulfuré.

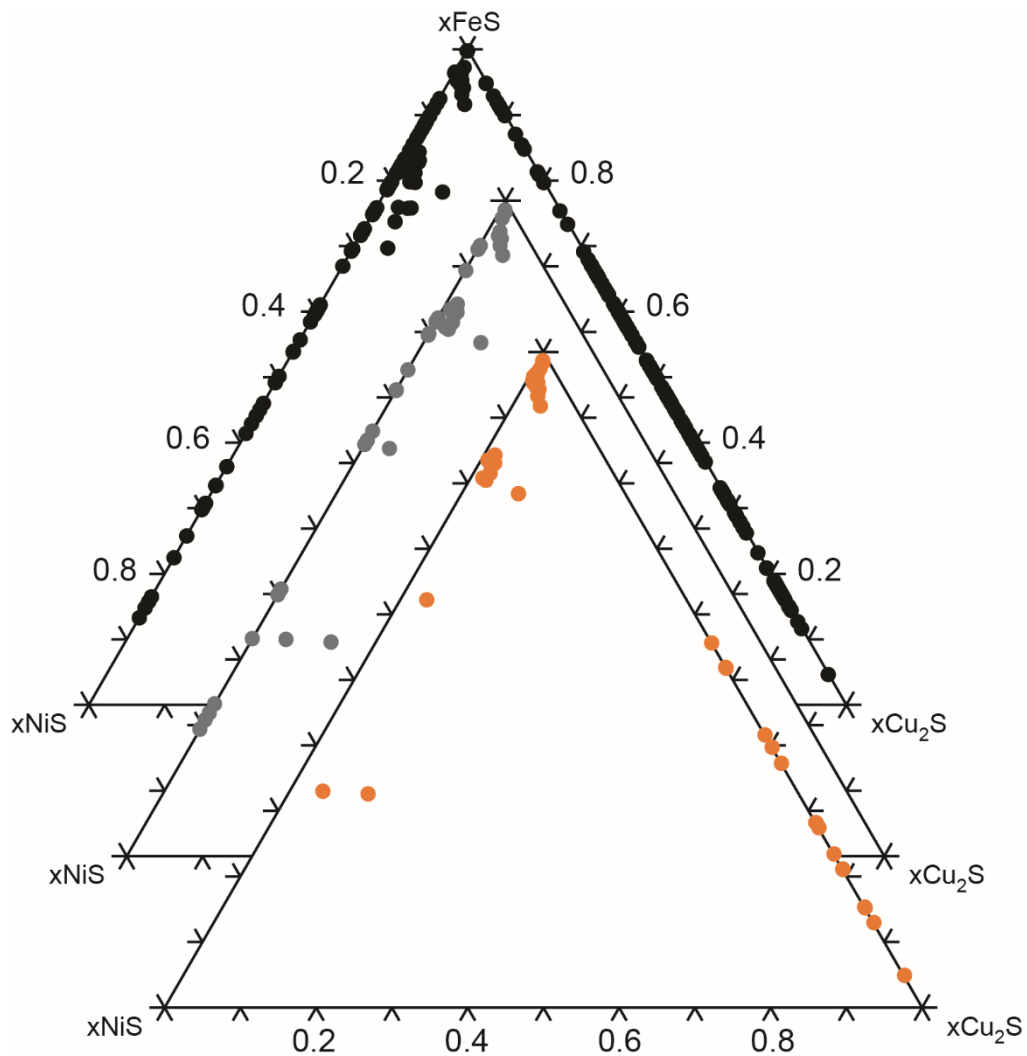


Figure V-1: Composition des liquides sulfurés (normalisée sur FeS, NiS et Cu<sub>2</sub>S) de la base de données utilisée pour construire les modèles de l'oxygène dans le sulfure (en noir), du partage du nickel (en gris) et du partage du cuivre (en orange).

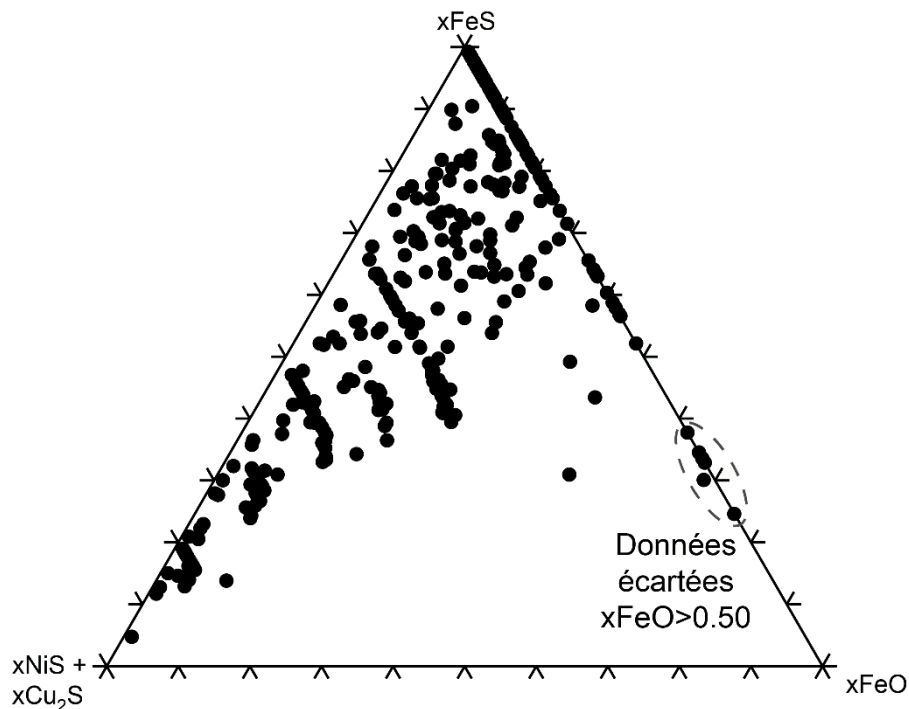


Figure V-2: Diagramme ternaire FeS-(NiS+Cu<sub>2</sub>S)-FeO présentant la base de données utilisée pour construire le modèle de la teneur en oxygène dans le liquide sulfuré.

Parmi ces travaux antérieurs, certaines données n'ont pas été retenues pour le modèle final : (1) les données qui ne s'expriment pas dans un système simple S-Fe-Ni-Cu-O, correspondant à d'importantes teneurs en Co ou en PGE ; (2) les données incomplètes ( $fO_2$  non explicitée ou mal contrôlée, teneur en oxygène non déterminée) ; (3) les données en équilibre avec une solution solide de monosulfure (mss), afin de ne garder que des compositions de liquide sulfuré avant toute cristallisation et évolution ; et enfin (4) les données mesurant des teneurs en oxygène très importantes dans le liquide sulfuré ( $xFeO > 0.50$ , soit O > 15 wt.%), teneurs qui pourraient être liées à des erreurs analytiques et qui ne sont pas forcément représentatives de compositions naturelles.

La base de données utilisée pour établir la prédiction des coefficients de partage du nickel contient 41 valeurs issues de 5 études différentes (Figure V-1, Peach and Mathez, 1993; Gaetani and Grove, 1997; Li and Audétat, 2012; Li, 2014). En ce qui concerne le cuivre, 45 données issues de 6 études (Figure V-1) ont été retenues (Gaetani and Grove, 1997; Ripley et al., 2002; Li and Audétat, 2012; Mungall and Brenan, 2014; Li, 2014). Dans ce cas également, très peu de données existent pour des liquides enrichis à la fois en Ni et en Cu. Un tri important a été effectué sur la base de données des coefficients de partage afin de ne garder que celles dont les différents paramètres étudiés ont été précisément déterminés ( $T, P, fO_2, fS_2$ ). D'autre part, les expériences conservées pour la base de données sont celles dont liquide sulfuré et silicaté sont à l'équilibre, les données de Fonseca et al. (2009) par exemple, ne contiennent pas de phase silicatée en équilibre avec le liquide sulfuré, elles sont exclues. Les données

expérimentales contenant une solution solide de monosulfures sont également écartées, ainsi que celles dont la composition du verre silicatée en FeO est supérieure à 20 wt.% (géologiquement non réaliste, Li and Audétat, 2015).

La  $f_{S_2}$  est un paramètre non mesuré dans nos expériences, mais recalculé à l'aide d'une modélisation prenant en compte les équilibres entre phase fluide et liquide silicatée mais aussi entre liquide sulfuré et liquide silicaté (Iacono-Marziano et al., 2016; Lefebvre, 2016). Ce modèle, calibré sur plus de 1000 données expérimentales, a été mis au point dans le cadre d'un stage de Master 2, et permet de recalculer la  $f_{S_2}$  (ou le rapport  $f_{S_2}/f_{O_2}$ ) à partir de la composition du verre silicaté et du liquide sulfuré. Dans un souci d'homogénéité, les rapports  $f_{S_2}/f_{O_2}$  sont calculés de la même façon pour toutes les données expérimentales de la littérature.

Les données sur les éléments traces ont été également sélectionnées, de la même façon que pour le nickel et le cuivre, conservant alors :

- Pour Co, 16 données issues de trois publications (Gaetani and Grove, 1997; Li and Audétat, 2012; Li, 2014) et de cette étude.
- Pour Pd, 43 données issues de quatre publications (Peach et al., 1994; Fleet et al., 1996; Fleet et al., 1999; Mungall and Brenan, 2014) et de cette étude.
- Pour Ag, 9 données issues de Li and Audétat (2012) et de ce travail.
- Pour Pt, 36 données issues de trois articles (Fleet et al., 1996; Fleet et al., 1999; Mungall and Brenan, 2014) et de cette étude.
- Pour Au, 32 données issues de cinq publications (Fleet et al., 1999; Beermann et al., 2011; Li and Audétat, 2013; Mungall and Brenan, 2014; Li, 2014) et de ce travail.

La base de données complète est disponible en ligne, à l'adresse suivante :

<https://mycore.core-cloud.net/index.php/s/gRVyqVfChMetiiQ>

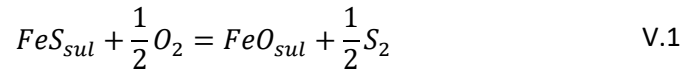
## V.2. La teneur en oxygène dans le liquide sulfuré

La teneur en oxygène du liquide sulfuré est l'un des paramètres clés pour la détermination des coefficients de partage des métaux entre liquides sulfuré et silicaté (Fonseca et al., 2008; Kiseeva and Wood, 2013, 2015; Wood and Kiseeva, 2015). En effet, le comportement de certains éléments chalcophiles pourrait être modifié en présence d'une forte concentration en oxygène dans le liquide sulfuré, qui les rendraient moins compatibles avec ce dernier (Wood and Kiseeva, 2015).

Cependant, la teneur en oxygène contenu dans le liquide sulfuré n'a pas été analysée systématiquement dans les études de la littérature, et en particulier dans les plus anciennes (Peach

and Mathez, 1993; Gaetani and Grove, 1997). Des modèles empiriques existent pour permettre ce calcul (Fonseca et al., 2008; Kiseeva and Wood, 2015). Néanmoins, le modèle présenté et construit ici est basé sur des réactions d'échange et sur des données thermodynamiques, tout en prenant en compte un nombre plus important de données.

Le modèle thermodynamique se base sur une réaction d'échange de l'oxygène au sein du liquide sulfuré (équation V.1).



La constante  $K_{FeO}$  de cet échange (équation V.2) dépend donc des fugacités d'oxygène ( $f_{O_2}$ ) et de soufre ( $f_{S_2}$ ) et des activités des composants de la phase sulfuré, i.e. les fractions molaires de FeO ( $X_{FeO}$ ) et de FeS ( $X_{FeS}$ ) dans le liquide sulfuré et leurs coefficients d'activité ( $\gamma_{FeO}$  et  $\gamma_{FeS}$ ).

$$K_{FeO} = \frac{X_{FeO} * \gamma_{FeO} * f_{S_2}^{1/2}}{X_{FeS} * \gamma_{FeS} * f_{O_2}^{1/2}} \quad V.2$$

Cette équation (V.2) peut être réarrangée selon une relation linéaire faisant intervenir les logarithmes (équation V.3), dans le but de déterminer la fraction de FeO contenue dans le liquide sulfuré ( $X_{FeO}$ , équation V.4).

$$\log K_{FeO} = \log X_{FeO} - \log X_{FeS} + \log \frac{\gamma_{FeO}}{\gamma_{FeS}} + \frac{1}{2} \log \frac{f_{S_2}}{f_{O_2}} \quad V.3$$

$$\log X_{FeO} = \log K_{FeO} + \log X_{FeS} + \log \frac{\gamma_{FeS}}{\gamma_{FeO}} - \frac{1}{2} \log \frac{f_{S_2}}{f_{O_2}} \quad V.4$$

La constante  $K_{FeO}$  peut également être exprimée faisant intervenir les grandeurs thermodynamiques (Barin, 1995; Robie and Hemingway, 1995) comme l'enthalpie libre de la réaction ( $\Delta_r G^0$ , équation V.5) :

$$\ln K_{FeO} = \frac{-\Delta_r G^0}{RT} \quad V.5$$

L'enthalpie libre standard de la réaction est définie par rapport à l'enthalpie ( $\Delta_r H^0_{T,P}$ ) et à l'entropie ( $\Delta_r S^0_{T,P}$ ) et dépendante de la température et de la pression (équation V.6, Barin, 1995; Robie and Hemingway, 1995).



$$\Delta_r G^0_{T,P} = \Delta_r H^0_{T,P} - T \Delta_r S^0_{T,P} \quad \text{V.6}$$

Par définition, l'enthalpie est liée à l'énergie interne ( $\Delta_r U^0_T$ ), à la pression et au volume ( $P\Delta V$ ) selon l'équation V.7 (Barin, 1995; Robie and Hemingway, 1995).

$$\Delta_r H^0_{T,P} = \Delta_r U^0_T + P\Delta V \quad \text{V.7}$$

En remplaçant  $\Delta_r G^0$  dans l'équation V.5, par combinaison avec les équations V.6 et V.7, on obtient la formulation de la constante de réaction  $K_{FeO}$  suivant les constantes thermodynamiques (équation V.8), qui peut être développée sous forme linéaire (équation V.9).

$$\ln K_{FeO} = - \left( \frac{\Delta_r U^0_T + P\Delta V - T \Delta_r S^0_{T,P}}{RT} \right) \quad \text{V.8}$$

$$\ln K_{FeO} = \frac{-\Delta_r U^0_T}{R} * T + \frac{-\Delta V}{R} * \frac{P}{T} + \frac{\Delta_r S^0_{T,P}}{R} \quad \text{V.9}$$

L'équation est ensuite modifiée pour exprimer le logarithme en base 10 de la constante de réaction (équation V.10).

$$\log K_{FeO} = \frac{-\Delta_r U^0_T}{R \ln 10} * T + \frac{-\Delta V}{R \ln 10} * \frac{P}{T} + \frac{\Delta_r S^0_{T,P}}{R \ln 10} \quad \text{V.10}$$

Ainsi, on obtient l'expression du logarithme de la constante de réaction en fonction de  $T$  et  $P$ , et des différentes constantes thermodynamiques. Ces constantes sont simplifiées et remplacées par les termes  $a_{K_{FeO}}$ ,  $b_{K_{FeO}}$  et  $c_{K_{FeO}}$  (équation V.11) définis par :

$$\begin{aligned} a_{K_{FeO}} &= \frac{-\Delta_r U^0_T}{R} / \ln 10 \\ b_{K_{FeO}} &= \frac{\Delta_r S^0_{T,P}}{R} / \ln 10 \\ c_{K_{FeO}} &= \frac{-\Delta V}{R} / \ln 10 \end{aligned} \quad \text{V.11}$$

L'expression des constantes de réaction sera donnée sous la forme générique définie dans l'équation V.12 en fonction de la température et de la pression. Cette forme sera également utilisée dans la section V.5

$$\log K_{FeO} = a_{K_{FeO}} * T + c_{K_{FeO}} * \frac{P}{T} + b_{K_{FeO}} \quad \text{V.12}$$

En remplaçant  $\log K_{FeO}$  par son expression linéaire dans l'équation V.4, on obtient l'équation V.13 :

$$\log X_{FeO} = a_{K_{FeO}} \frac{1}{T} + b_{K_{FeO}} + c_{K_{FeO}} \frac{P}{T} + \log X_{FeS} - \log \frac{\gamma_{FeO}}{\gamma_{FeS}} - \frac{1}{2} \log \frac{f_{S_2}}{f_{O_2}} \quad V.13$$

Les coefficients d'activité  $\gamma_{FeO}$  et  $\gamma_{FeS}$  sont exprimés en fonction des paramètres d'interactions, dits paramètres de Margules, d'un système à cinq constituants : FeO, FeS, NiS, Cu<sub>2</sub>S et S<sup>xs</sup> (le soufre en excès, équation V.15) ; suivant un modèle d'interaction non-symétrique (Mukhopadhyay et al., 1993). Ces cinq composants sont calculés à partir des teneurs en S, Fe, Ni, Cu et O dans le liquide sulfuré, exprimées sous forme de fractions molaires  $X_i$  (avec i correspondant à chaque élément) selon la formulation définie dans l'équation V.14, faisant intervenir les masses molaires ( $M_i$ ).

$$X_i = \frac{i/M_i}{\sum_i i/M_i} \quad V.14$$

Les constituants FeO, FeS, NiS, Cu<sub>2</sub>S et S<sup>xs</sup>, sont calculés à partir des fractions molaires élémentaires de la façon suivante (équation V.15) :

$$\begin{aligned} FeO &= X_O \\ FeS &= X_{Fe} - X_O \\ NiS &= X_{Ni} \\ Cu_2S &= X_{Cu}/2 \\ S^{xs} &= X_S - FeS - NiS - Cu_2S \end{aligned} \quad V.15$$

La valeur de S<sup>xs</sup> peut être négative, dans ce cas elle est imposée à 0 pour la détermination des fractions molaires de chaque constituant (équation V.16).

$$\begin{aligned} X_{FeO} &= \frac{FeO}{FeO + FeS + NiS + Cu_2S + S^{xs}} \\ X_{FeS} &= \frac{FeS}{FeO + FeS + NiS + Cu_2S + S^{xs}} \\ X_{NiS} &= \frac{NiS}{FeO + FeS + NiS + Cu_2S + S^{xs}} \\ X_{Cu_2S} &= \frac{Cu_2S}{FeO + FeS + NiS + Cu_2S + S^{xs}} \end{aligned} \quad V.16$$

$$X_{S^{xs}} = \frac{S^{xs}}{FeO + FeS + NiS + Cu_2S + S^{xs}}$$

Pour pouvoir déterminer les différents paramètres d'interactions  $W_{i,j}$  (avec i et j correspondant aux différents constituants), il est nécessaire d'exprimer l'excès d'énergie libre  $G^{xs}$  (équation V.17) :

$$\begin{aligned}
G^{xs} = & (X_{FeO}X_{FeS})(X_{FeS}W_{FeO\cdot FeS} + X_{FeO}W_{FeS\cdot FeO}) \\
& + (X_{FeO}X_{NiS})(X_{NiS}W_{FeO\cdot NiS} + X_{FeO}W_{NiS\cdot FeO}) \\
& + (X_{FeO}X_{Cu_2S})(X_{Cu_2S}W_{FeO\cdot Cu_2S} + X_{FeO}W_{Cu_2S\cdot FeO}) \\
& + (X_{FeO}X_{S^{xs}})(X_{S^{xs}}W_{FeO\cdot S^{xs}} + X_{FeO}W_{S^{xs}\cdot FeO}) \\
& + (X_{FeS}X_{NiS})(X_{NiS}W_{FeS\cdot NiS} + X_{FeS}W_{NiS\cdot FeS}) \\
& + (X_{FeS}X_{Cu_2S})(X_{Cu_2S}W_{FeS\cdot Cu_2S} + X_{FeS}W_{Cu_2S\cdot FeS}) \\
& + (X_{FeS}X_{S^{xs}})(X_{S^{xs}}W_{FeS\cdot S^{xs}} + X_{FeS}W_{S^{xs}\cdot FeS}) \\
& + (X_{NiS}X_{Cu_2S})(X_{Cu_2S}W_{NiS\cdot Cu_2S} + X_{NiS}W_{Cu_2S\cdot NiS}) \\
& + (X_{NiS}X_{S^{xs}})(X_{S^{xs}}W_{NiS\cdot S^{xs}} + X_{NiS}W_{S^{xs}\cdot NiS}) \\
& + (X_{Cu_2S}X_{S^{xs}})(X_{S^{xs}}W_{Cu_2S\cdot S^{xs}} + X_{Cu_2S}W_{S^{xs}\cdot Cu_2S})
\end{aligned} \tag{V.17}$$

Les paramètres ternaires ( $W_{i,j,k}$ ) sont négligés dans le calcul de  $G^{xs}$ , et les paramètres d'interactions autres que  $W_{FeO\cdot FeS}$  et  $W_{FeS\cdot FeO}$  sont considérés symétriques ( $W_{i,j} = W_{j,i}$ , équation V.18), l'équation devient donc :

$$\begin{aligned}
G^{xs} = & (X_{FeO}X_{FeS})(X_{FeS}W_{FeO\cdot FeS} + X_{FeO}W_{FeS\cdot FeO}) \\
& + (X_{FeO}X_{NiS})(X_{NiS} + X_{FeO})W_{FeO\cdot NiS} \\
& + (X_{FeO}X_{Cu_2S})(X_{Cu_2S} + X_{FeO})W_{FeO\cdot Cu_2S} \\
& + (X_{FeO}X_{S^{xs}})(X_{S^{xs}} + X_{FeO})W_{FeO\cdot S^{xs}} \\
& + (X_{FeS}X_{NiS})(X_{NiS} + X_{FeS})W_{FeS\cdot NiS} \\
& + (X_{FeS}X_{Cu_2S})(X_{Cu_2S} + X_{FeS})W_{FeS\cdot Cu_2S} \\
& + (X_{FeS}X_{S^{xs}})(X_{S^{xs}} + X_{FeS})W_{FeS\cdot S^{xs}} \\
& + (X_{NiS}X_{Cu_2S})(X_{Cu_2S} + X_{NiS})W_{NiS\cdot Cu_2S} \\
& + (X_{NiS}X_{S^{xs}})(X_{S^{xs}} + X_{NiS})W_{NiS\cdot S^{xs}} \\
& + (X_{Cu_2S}X_{S^{xs}})(X_{S^{xs}} + X_{Cu_2S})W_{Cu_2S\cdot S^{xs}}
\end{aligned} \tag{V.18}$$

Il est alors possible d'exprimer le coefficient d'activité de FeO ( $\gamma_{FeO}$ , équation V.19, Mukhopadhyay et al., 1993) :

$$\begin{aligned}
RT \ln \gamma_{FeO} = & 2X_{FeO}X_{FeS}W_{FeS \cdot FeO} + X_{FeS}^2W_{FeO \cdot FeS} \\
& + 2X_{FeO}X_{NiS}W_{NiS \cdot FeO} + X_{NiS}^2W_{FeO \cdot NiS} \\
& + 2X_{FeO}X_{Cu_2S}W_{Cu_2S \cdot FeO} + X_{Cu_2S}^2W_{FeO \cdot Cu_2S} \\
& + 2X_{FeO}X_{S^{xs}}W_{S^{xs} \cdot FeO} + X_{S^{xs}}^2W_{FeO \cdot S^{xs}} - 2G^{xs}
\end{aligned} \tag{V.19}$$

On remplace  $G^{xs}$  dans l'équation V.19 par son expression définie dans l'équation V.18, et après simplifications, on obtient l'équation V.20:

$$\begin{aligned}
RT \ln \gamma_{FeO} = & W_{FeO \cdot FeS}(X_{FeS}^2 - X_{FeO}X_{FeS}^2) \\
& + W_{FeS \cdot FeO}(2X_{FeO}X_{FeS} - X_{FeO}^2X_{FeS}) \\
& + W_{FeO \cdot NiS}(2X_{FeO}X_{NiS} + X_{NiS}^2 - X_{FeO}X_{NiS}^2 \\
& - X_{FeO}^2X_{NiS}) \\
& + W_{FeO \cdot Cu_2S}(2X_{FeO}X_{Cu_2S} + X_{Cu_2S}^2 - X_{FeO}X_{Cu_2S}^2 \\
& - X_{FeO}^2X_{Cu_2S}) \\
& + W_{FeO \cdot S^{xs}}(2X_{FeO}X_{S^{xs}} + X_{S^{xs}}^2 - X_{FeO}X_{S^{xs}}^2 \\
& - X_{FeO}^2X_{S^{xs}}) - W_{FeS \cdot NiS}(X_{FeS}X_{NiS}^2 + X_{NiS}X_{FeS}^2) \\
& - W_{FeS \cdot Cu_2S}(X_{FeS}X_{Cu_2S}^2 + X_{Cu_2S}X_{FeS}^2) \\
& - W_{FeS \cdot S^{xs}}(X_{FeS}X_{S^{xs}}^2 + X_{S^{xs}}X_{FeS}^2) \\
& - W_{NiS \cdot Cu_2S}(X_{NiS}X_{Cu_2S}^2 + X_{Cu_2S}X_{NiS}^2) \\
& - W_{NiS \cdot S^{xs}}(X_{NiS}X_{S^{xs}}^2 + X_{S^{xs}}X_{NiS}^2) \\
& - W_{Cu_2S \cdot S^{xs}}(X_{Cu_2S}X_{S^{xs}}^2 + X_{S^{xs}}X_{Cu_2S}^2)
\end{aligned} \tag{V.20}$$

On procède de même pour calculer  $RT \ln \gamma_{FeS}$  (équation V.21) :

$$\begin{aligned}
RT \ln \gamma_{FeS} = & W_{FeS \cdot FeO} (X_{FeO}^2 - X_{FeS} X_{FeO}^2) \\
& + W_{FeO \cdot FeS} (2X_{FeS} X_{FeO} - X_{FeS}^2 X_{FeO}) \\
& + W_{FeS \cdot NiS} (2X_{FeS} X_{NiS} + X_{NiS}^2 - X_{FeS} X_{NiS}^2 \\
& - X_{FeS}^2 X_{NiS}) \\
& + W_{FeS \cdot Cu_2S} (2X_{FeS} X_{Cu_2S} + X_{Cu_2S}^2 - X_{FeS} X_{Cu_2S}^2 \\
& - X_{FeS}^2 X_{Cu_2S}) \\
& + W_{FeS \cdot S^{xs}} (2X_{FeS} X_{S^{xs}} + X_{S^{xs}}^2 - X_{FeS} X_{S^{xs}}^2 \\
& - X_{FeS}^2 X_{S^{xs}}) - W_{FeO \cdot NiS} (X_{FeO} X_{NiS}^2 + X_{NiS} X_{FeO}^2) \\
& - W_{FeO \cdot Cu_2S} (X_{FeO} X_{Cu_2S}^2 + X_{Cu_2S} X_{FeO}^2) \\
& - W_{FeO \cdot S^{xs}} (X_{FeO} X_{S^{xs}}^2 + X_{S^{xs}} X_{FeO}^2) \\
& - W_{NiS \cdot Cu_2S} (X_{NiS} X_{Cu_2S}^2 + X_{Cu_2S} X_{NiS}^2) \\
& - W_{NiS \cdot S^{xs}} (X_{NiS} X_{S^{xs}}^2 + X_{S^{xs}} X_{NiS}^2) \\
& - W_{Cu_2S \cdot S^{xs}} (X_{Cu_2S} X_{S^{xs}}^2 + X_{S^{xs}} X_{Cu_2S}^2)
\end{aligned} \tag{V.21}$$

La différence des équations V.20 et V.21 conduit à l'équation V.22 :

$$\begin{aligned}
RT \ln \gamma_{FeS} - RT \ln \gamma_{FeO} = & RT \ln \frac{\gamma_{FeS}}{\gamma_{FeO}} \\
= & W_{FeS \cdot FeO} (X_{FeO}^2 - 2X_{FeO} X_{FeS}) \\
& + W_{FeO \cdot FeS} (2X_{FeS} X_{FeO} - X_{FeS}^2) \\
& + W_{FeS \cdot NiS} (2X_{FeS} X_{NiS} + X_{NiS}^2) \\
& + W_{FeS \cdot Cu_2S} (2X_{FeS} X_{Cu_2S} + X_{Cu_2S}^2) \\
& + W_{FeS \cdot S^{xs}} (2X_{FeS} X_{S^{xs}} + X_{S^{xs}}^2) \\
& - W_{FeO \cdot NiS} (2X_{FeO} X_{NiS} + X_{NiS}^2) \\
& - W_{FeO \cdot Cu_2S} (2X_{FeO} X_{Cu_2S} + X_{Cu_2S}^2) \\
& - W_{FeO \cdot S^{xs}} (2X_{FeO} X_{S^{xs}} + X_{S^{xs}}^2)
\end{aligned} \tag{V.22}$$

Le terme RT est déplacé dans l'autre membre de l'équation V.22, et la modification de la base logarithmique (logarithme népérien en base 10) conduit à l'équation V.23, permettant d'exprimer  $\log \frac{\gamma_{FeO}}{\gamma_{FeS}}$  :

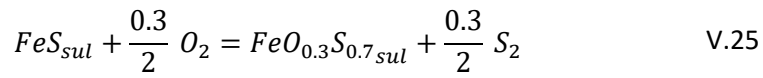
$$\begin{aligned}
\log \frac{\gamma_{FeO}}{\gamma_{FeS}} = & W_{FeS \cdot FeO} \log e^{\frac{(X_{FeO}^2 - 2X_{FeO}X_{FeS})}{RT}} \\
& + W_{FeO \cdot FeS} \log e^{\frac{(2X_{FeS}X_{FeO} - X_{FeS}^2)}{RT}} \\
& + W_{FeS \cdot NiS} \log e^{\frac{(2X_{FeS}X_{NiS} + X_{NiS}^2)}{RT}} \\
& + W_{FeS \cdot Cu_2S} \log e^{\frac{(2X_{FeS}X_{Cu_2S} + X_{Cu_2S}^2)}{RT}} \\
& + W_{FeS \cdot S^{xs}} \log e^{\frac{(2X_{FeS}X_{S^{xs}} + X_{S^{xs}}^2)}{RT}} \\
& - W_{FeO \cdot NiS} \log e^{\frac{(2X_{FeO}X_{NiS} + X_{NiS}^2)}{RT}} \\
& - W_{FeO \cdot Cu_2S} \log e^{\frac{(2X_{FeO}X_{Cu_2S} + X_{Cu_2S}^2)}{RT}} \\
& - W_{FeO \cdot S^{xs}} \log e^{\frac{(2X_{FeO}X_{S^{xs}} + X_{S^{xs}}^2)}{RT}}
\end{aligned} \tag{V.23}$$

$\log \frac{\gamma_{FeO}}{\gamma_{FeS}}$  (équation V.23) est remplacé par son expression dans l'équation V.13 permettant le calcul de  $\log X_{FeO}$ , conduisant à l'équation V.24.

$$\begin{aligned}
\log X_{FeO} = & a_{K_{FeO}} \frac{1}{T} + b_{K_{FeO}} + c_{K_{FeO}} \frac{P}{T} + \log X_{FeS} \\
& + W_{FeS \cdot FeO} \log e^{\frac{(X_{FeO}^2 - 2X_{FeO}X_{FeS})}{RT}} \\
& + W_{FeO \cdot FeS} \log e^{\frac{(2X_{FeS}X_{FeO} - X_{FeS}^2)}{RT}} \\
& + W_{FeS \cdot NiS} \log e^{\frac{(2X_{FeS}X_{NiS} + X_{NiS}^2)}{RT}} \\
& + W_{FeS \cdot Cu_2S} \log e^{\frac{(2X_{FeS}X_{Cu_2S} + X_{Cu_2S}^2)}{RT}} \\
& + W_{FeS \cdot S^{xs}} \log e^{\frac{(2X_{FeS}X_{S^{xs}} + X_{S^{xs}}^2)}{RT}} \\
& - W_{FeO \cdot NiS} \log e^{\frac{(2X_{FeO}X_{NiS} + X_{NiS}^2)}{RT}} \\
& - W_{FeO \cdot Cu_2S} \log e^{\frac{(2X_{FeO}X_{Cu_2S} + X_{Cu_2S}^2)}{RT}} \\
& - W_{FeO \cdot S^{xs}} \log e^{\frac{(2X_{FeO}X_{S^{xs}} + X_{S^{xs}}^2)}{RT}} - \frac{1}{2} \log \frac{f_{S_2}}{f_{O_2}}
\end{aligned} \tag{V.24}$$

Dans cette équation, les variables expérimentales de la base de données sont  $T$ ,  $P$ ,  $f_{O_2}$ ,  $f_{S_2}$ , et la composition du liquide sulfuré ( $X_{FeS}$ ,  $X_{NiS}$ ,  $X_{Cu_2S}$  et  $X_{S^{xs}}$ ). Les grandeurs thermodynamiques ( $a_{K_{FeO}}$ ,  $b_{K_{FeO}}$ ,  $c_{K_{FeO}}$ , et les  $W_{i,j}$ ) sont des valeurs constantes qui sont déterminées par une régression linéaire en utilisant la méthode des moindres carrés. Les valeurs des constantes sont données dans la section V.4.

Pour affiner le modèle, il a été choisi en premier lieu de laisser un degré de liberté sur le coefficient appliqué aux fugacités (-1/2, équation V.24). Une valeur de -0.3/2 conduit à un modèle plus correct et a donc été retenue pour la suite des calculs. Cette valeur renvoie à considérer un équilibre différent (équation V.25), prenant en compte une espèce intermédiaire entre FeS et FeO dans le liquide sulfuré (soit  $FeO_{0.3}S_{0.7}$ ). En effet, pour être considéré comme un liquide sulfuré, le soufre doit être un élément majoritaire, une phase pure FeO ne peut clairement pas être considérée comme un liquide sulfuré. D'après la base de données présente, peu de liquides sulfurés montrent des valeurs de  $X_{FeO}$  supérieures à 0.3 (équivalent à environ 6 wt.% O), ce qui corrobore une dépendance à la  $f_{O_2}$  et à la  $f_{S_2}$  d'un facteur de -0.3/2 (équation V.26).



$$\begin{aligned} \log X_{FeO} = & a_{K_{FeO}} \frac{1}{T} + b_{K_{FeO}} + c_{K_{FeO}} \frac{P}{T} + \log X_{FeS} \\ & + W_{FeS \cdot FeO} \log e^{\frac{(X_{FeO}^2 - 2X_{FeO}X_{FeS})}{RT}} \\ & + W_{FeO \cdot FeS} \log e^{\frac{(2X_{FeS}X_{FeO} - X_{FeS}^2)}{RT}} \\ & + W_{FeS \cdot NiS} \log e^{\frac{(2X_{FeS}X_{NiS} + X_{NiS}^2)}{RT}} \\ & + W_{FeS \cdot Cu_2S} \log e^{\frac{(2X_{FeS}X_{Cu_2S} + X_{Cu_2S}^2)}{RT}} \\ & + W_{FeS \cdot S^{xs}} \log e^{\frac{(2X_{FeS}X_{S^{xs}} + X_{S^{xs}}^2)}{RT}} \\ & - W_{FeO \cdot NiS} \log e^{\frac{(2X_{FeO}X_{NiS} + X_{NiS}^2)}{RT}} \\ & - W_{FeO \cdot Cu_2S} \log e^{\frac{(2X_{FeO}X_{Cu_2S} + X_{Cu_2S}^2)}{RT}} \\ & - W_{FeO \cdot S^{xs}} \log e^{\frac{(2X_{FeO}X_{S^{xs}} + X_{S^{xs}}^2)}{RT}} - \frac{0.3}{2} * \log \frac{f_{S_2}}{f_{O_2}} \end{aligned} \quad V.26$$

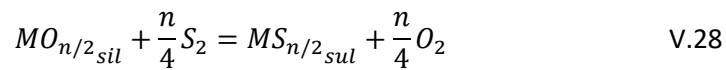
Pour calibrer le modèle et déterminer les valeurs des différentes constantes, les écarts-types sur la mesure de la teneur en O dans le liquide sulfuré ont été considérés (section V.4). Si l'incertitude de mesure n'est pas donnée, une incertitude maximale de 0.06 est appliquée. Cette incertitude maximale imposée ( $\sigma_{imposé}$ ) a été calculée à partir de la moyenne et de l'écart-type des écarts-types mesurés selon la formulation de l'équation V.27.

$$\sigma_{imposé} = Moyenne (\sigma_{mesurés}) + 2 * \sigma (\sigma_{mesurés}) \quad V.27$$

### V.3. Le partage de Ni et Cu entre liquide sulfuré et liquide silicaté

Les coefficients de partage du nickel et du cuivre entre liquide sulfuré et liquide silicaté ont également été modélisés en fonction de différents paramètres physicochimiques :  $T$ ,  $P$ ,  $f_{O_2}$ ,  $f_{S_2}$ , composition du liquide sulfuré ( $X_{FeO}$ ,  $X_{FeS}$ ,  $X_{NiS}$ ,  $X_{Cu_2S}$  et  $X_{S^{xs}}$ ). Le paramètre  $X_{FeO}$  utilisé correspond à la fraction molaire de FeO dans le liquide sulfuré déterminée par le volet précédent (section V.2). Lorsque la teneur en oxygène dissous dans le liquide sulfuré est connue, la donnée est utilisée, si elle n'est pas connue, elle est recalculée.

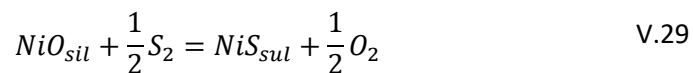
Les modèles suivants (partage du nickel, du cuivre, et des éléments traces dans la section V.5 se basent tous sur une réaction d'échange du métal M entre liquide silicaté et liquide sulfuré dont la forme générale est donnée dans l'équation V.28.



Cette formulation implique directement que le métal (M) possède une valence (n) identique dans les deux liquides (sulfuré et silicaté). Cependant, les éléments étudiés peuvent posséder plusieurs valences, notamment en fonction de la  $f_{O_2}$ , or, peu de données existent sur les valences générales de ces éléments, et sur les espèces qu'ils forment dans chacun des liquides. Pour garder une certaine cohérence avec les études de la littérature (Kiseeva and Wood, 2015, et références internes), nous choisissons les mêmes valences dans chacun des liquides, impliquant directement que le partage aura une dépendance opposée et de même valeur aux fugacités d'oxygène et de soufre (n/4, équation V.28). L'impact de ce choix sera discuté après la construction des modèles, dans la section V.7.1.

#### V.3.1. Le partage du nickel

Le modèle de partage du nickel se base sur une réaction d'échange entre les liquides silicaté et sulfuré (équation V.29).



En écrivant la constante de réaction de l'équation V.29, on obtient une relation (équation V.30) liant la constante  $K_{Ni}$  (qui dépend de la température et la pression) au coefficient de partage du nickel ( $D_{Ni}^{sul/sil} = C_{NiS}/C_{NiO}$ ), ainsi qu'aux fugacités d'oxygène et de soufre et aux coefficients d'activité du nickel dans le liquide sulfuré ( $\gamma_{NiS}$ ) et dans le liquide silicaté ( $\gamma_{NiO}$ ).

$$K_{Ni} = \frac{C_{NiS} * \gamma_{NiS} * f_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{C_{NiO} * \gamma_{NiO} * f_{S_2}^{\frac{1}{2}}} \quad V.30$$



En réorganisant l'équation V.30, on obtient la relation liant le coefficient de partage aux différentes variables (équation V.31).

$$\log \frac{C_{NiS}}{C_{NiO}} = \log D_{Ni}^{sul/sil} = \log K_{Ni} + \log \frac{\gamma_{NiO}}{\gamma_{NiS}} + \frac{1}{2} \log \frac{f_{S_2}}{f_{O_2}} \quad V.31$$

La constante  $K_{Ni}$  a été déterminée à partir des données issues de tables thermodynamiques disponibles (Barin, 1995) dans les conditions de pression et de température considérées (équation V.32), à partir de l'énergie libre de Gibbs de la réaction ( $\Delta_r G$ , équation V.33) et du volume molaire  $V_m^i$  de chaque espèce  $i$  (équation V.34 ; Courtial et al., 1999; Kress et al., 2008).

$$\log K_{Ni} = - \frac{\Delta_r G^0 + P\Delta V}{RT} / \ln 10 \quad V.32$$

L'énergie libre de Gibbs de la réaction ( $\Delta_r G$ ) est calculée (équation V.33) par la différence des énergies de formation des produits (NiS et O<sub>2</sub>) et des réactifs (NiO et S<sub>2</sub>) ; cependant, O<sub>2</sub> et S<sub>2</sub> étant des corps purs, leurs énergies de formation sont nulles (Barin, 1995). Les énergies de formation ( $\Delta_f G_T^i$ ) sont recalculées pour les températures concernées, grâce à une simple relation de proportionnalité  $T-\Delta_f G_T^i$  à partir des  $\Delta_f G_T^i$  des espèces NiO<sub>sil</sub> et NiS<sub>sil</sub> liquides.

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G_T^{NiS} - \Delta_f G_T^{NiO} \quad V.33$$

Les  $\Delta_f G_T^i$  sont recalculés pour chacune des espèces à la température d'intérêt (1200 °C) en utilisant une relation construite à partir des données issues de Barin (1995), définie comme suit :

- NiO :  $\Delta_f G_T^{NiO} = 69.191 * T(Kelvins) - 195144$
- NiS :  $\Delta_f G_T^{NiS} = 44.736 * T(Kelvins) - 104935$

$\Delta V$  est également calculé (équation V.34) par la différence des volumes molaires des produits et des réactifs, O<sub>2</sub> et S<sub>2</sub> étant des gaz idéaux, leurs volumes ne sont pas considérés (Robie and Hemingway, 1995).

$$\Delta V = V_m^{NiS} - V_m^{NiO} \quad V.34$$

Les volumes molaires de ces espèces ( $V_m^i$ ) sont issues de Courtial et al. (1999) et de Kress et al. (2008), et sont présentées dans le Tableau V-1. Les gaz idéaux O<sub>2</sub> et S<sub>2</sub> ont des volumes molaires identiques, et ne sont pas reportés dans le tableau, ceux-ci s'annulant dans le calcul du  $\Delta V$ .

Tableau V-1: Volume molaire des espèces NiO et NiS

Espèce	V <sub>m</sub> (J.bar <sup>-1</sup> )	Référence
NiO	1.151	(Courtial et al., 1999)
NiS	1.806	(Kress et al., 2008)

Le coefficient d'activité de NiS ( $\gamma_{NiS}$ ) dans le liquide sulfuré est calculé (équations V.35 et V.36) à l'aide de l'excès d'énergie libre ( $G^{xs}$ , équation V.17) et des paramètres d'interactions ( $W_{i,j}$ ) dans un système à cinq composants (FeO, FeS, NiS, Cu<sub>2</sub>S et S<sup>xs</sup>; Mukhopadhyay et al., 1993). Ce calcul est effectué de la même manière que pour le modèle de l'oxygène dans les sulfures (section V.2).

$$\begin{aligned}
 RT \ln \gamma_{NiS} = & 2X_{NiS}X_{FeO}W_{NiS\cdot FeO} + X_{FeO}^2W_{FeO\cdot NiS} \\
 & + 2X_{NiS}X_{FeS}W_{NiS\cdot FeS} + X_{FeS}^2W_{FeS\cdot NiS} \\
 & + 2X_{NiS}X_{Cu_2S}W_{NiS\cdot Cu_2S} + X_{Cu_2S}^2W_{Cu_2S\cdot NiS} \\
 & + 2X_{NiS}X_{S^{xs}}W_{NiS\cdot S^{xs}} + X_{S^{xs}}^2W_{S^{xs}\cdot NiS} - 2G^{xs}
 \end{aligned} \tag{V.35}$$

$$\begin{aligned}
 \log \gamma_{NiS} & \\
 = & W_{NiS\cdot FeO} \log e^{\frac{(2X_{NiS}X_{FeO} + X_{FeO}^2 - X_{NiS}X_{FeO}^2 - X_{NiS}^2X_{FeO})}{RT}} \\
 & + W_{NiS\cdot FeS} \log e^{\frac{(2X_{NiS}X_{FeS} + X_{FeS}^2 - X_{NiS}X_{FeS}^2 - X_{NiS}^2X_{FeS})}{RT}} \\
 & + W_{NiS\cdot Cu_2S} \log e^{\frac{(2X_{NiS}X_{Cu_2S} + X_{Cu_2S}^2 - X_{NiS}X_{Cu_2S}^2 - X_{NiS}^2X_{Cu_2S})}{RT}} \\
 & + W_{NiS\cdot S^{xs}} \log e^{\frac{(2X_{NiS}X_{S^{xs}} + X_{S^{xs}}^2 - X_{NiS}X_{S^{xs}}^2 - X_{NiS}^2X_{S^{xs}})}{RT}} \\
 & - W_{FeO\cdot FeS} \log e^{\frac{(2X_{FeO}X_{FeS})}{RT}} - W_{FeS\cdot FeO} \log e^{\frac{(2X_{FeO}^2X_{FeS})}{RT}} \\
 & - W_{FeO\cdot Cu_2S} \log e^{\frac{(X_{FeO}X_{Cu_2S}^2 + X_{Cu_2S}X_{FeO}^2)}{RT}} \\
 & - W_{FeO\cdot S^{xs}} \log e^{\frac{(X_{FeO}X_{S^{xs}}^2 + X_{S^{xs}}X_{FeO}^2)}{RT}} \\
 & - W_{FeS\cdot Cu_2S} \log e^{\frac{(X_{FeS}X_{Cu_2S}^2 + X_{Cu_2S}X_{FeS}^2)}{RT}} \\
 & - W_{FeS\cdot S^{xs}} \log e^{\frac{(X_{FeS}X_{S^{xs}}^2 + X_{S^{xs}}X_{FeS}^2)}{RT}} \\
 & - W_{Cu_2S\cdot S^{xs}} \log e^{\frac{(X_{Cu_2S}X_{S^{xs}}^2 + X_{S^{xs}}X_{Cu_2S}^2)}{RT}}
 \end{aligned} \tag{V.36}$$

Ainsi, le calcul du coefficient de partage du nickel entre liquide silicaté et liquide sulfuré (équation V.31) peut être exprimé en fonction des différents paramètres considérés (équation V.37).

$$\begin{aligned}
& \log D_{Ni}^{sul/sil} \\
& = \log K_{Ni} + \log \gamma_{NiO} \\
& - W_{NiS \cdot FeO} \log e^{\frac{(2X_{NiS}X_{FeO} + X_{FeO}^2 - X_{NiS}X_{FeO}^2 - X_{NiS}^2X_{FeO})}{RT}} \\
& - W_{NiS \cdot FeS} \log e^{\frac{(2X_{NiS}X_{FeS} + X_{FeS}^2 - X_{NiS}X_{FeS}^2 - X_{NiS}^2X_{FeS})}{RT}} \\
& - W_{NiS \cdot Cu_2S} \log e^{\frac{(2X_{NiS}X_{Cu_2S} + X_{Cu_2S}^2 - X_{NiS}X_{Cu_2S}^2 - X_{NiS}^2X_{Cu_2S})}{RT}} \\
& - W_{NiS \cdot S^{xs}} \log e^{\frac{(2X_{NiS}X_{S^{xs}} + X_{S^{xs}}^2 - X_{NiS}X_{S^{xs}}^2 - X_{NiS}^2X_{S^{xs}})}{RT}} \\
& + W_{FeO \cdot FeS} \log e^{\frac{(2X_{FeO}X_{FeS})}{RT}} + W_{FeS \cdot FeO} \log e^{\frac{(2X_{FeO}^2X_{FeS})}{RT}} \quad V.37 \\
& + W_{FeO \cdot Cu_2S} \log e^{\frac{(X_{FeO}X_{Cu_2S}^2 + X_{Cu_2S}X_{FeO}^2)}{RT}} \\
& + W_{FeO \cdot S^{xs}} \log e^{\frac{(X_{FeO}X_{S^{xs}}^2 + X_{S^{xs}}X_{FeO}^2)}{RT}} \\
& + W_{FeS \cdot Cu_2S} \log e^{\frac{(X_{FeS}X_{Cu_2S}^2 + X_{Cu_2S}X_{FeS}^2)}{RT}} \\
& + W_{FeS \cdot S^{xs}} \log e^{\frac{(X_{FeS}X_{S^{xs}}^2 + X_{S^{xs}}X_{FeS}^2)}{RT}} \\
& + W_{Cu_2S \cdot S^{xs}} \log e^{\frac{(X_{Cu_2S}X_{S^{xs}}^2 + X_{S^{xs}}X_{Cu_2S}^2)}{RT}} + \frac{1}{2} \log \frac{f_{S_2}}{f_{O_2}}
\end{aligned}$$

Dans cette équation (V.37), la constante de réaction  $K_{Ni}$  est calculée en fonction de la température et de la pression (équation V.32). Les différents paramètres d'interactions ( $W_{i,j}$ ), identiques à ceux déterminés dans le modèle « calcul de l'oxygène dans le liquide sulfuré » (section V.4), sont déterminés par une régression linéaire globale, prenant en compte les différentes parties du modèle simultanément.

Le coefficient d'activité de NiO ( $\gamma_{NiO}$ ), aurait pu être calculé de la même façon que celui de NiS (équation V.36), cependant, la composition complexe d'un liquide silicaté (nombreux paramètres de composition : SiO<sub>2</sub>, FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, etc.) rend ce calcul très difficile, et aurait rajouté de nombreux paramètres d'interactions sur lesquels le contrôle est limité. Néanmoins, un paramétrage en fonction de la teneur en SiO<sub>2</sub> dans le liquide silicaté a été mis en place, se basant sur l'étude de O'Neill and Berry (2006), qui ont observé une relation parabolique entre  $\ln \gamma_{NiO}$  et  $X_{SiO_2 \cdot sil}$  (Figure V-3). Le  $\log \gamma_{NiO}$  a donc été paramétré en fonction de  $X_{SiO_2 \cdot sil}$ , selon une équation polynômiale du second degré (équation V.38).

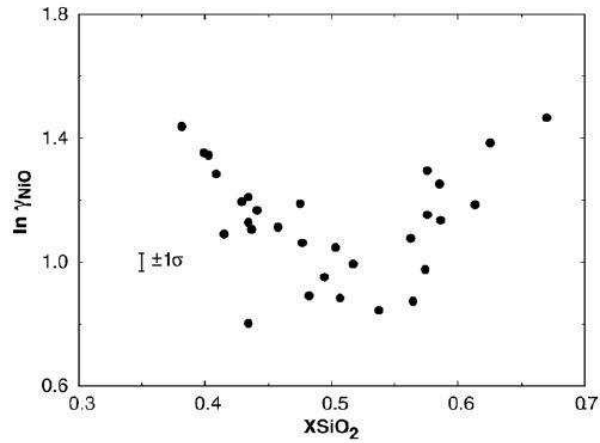


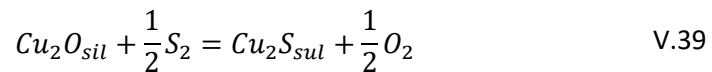
Figure V-3: Relation parabolique entre le coefficient d'activité de NiO dans ( $\ln \gamma_{NiO}$ ) et la fraction molaire de SiO<sub>2</sub> dans le liquide silicaté ( $X_{SiO_2_{sil}}$ ) déterminée par O'Neill and Berry (2006), montrant un minimum autour de  $X_{SiO_2_{sil}} = 0.55$ .

$$\log \gamma_{NiO} = a_{\gamma_{NiO}} + b_{\gamma_{NiO}} X_{SiO_2} + c_{\gamma_{NiO}} X_{SiO_2}^2 \quad V.38$$

Pour calibrer le modèle et déterminer les valeurs des différentes constantes, les écarts-types sur la mesure du coefficient de partage du nickel entre les liquides sulfuré et silicaté ont été considérés. Si l'incertitude de mesure n'est pas donnée, une incertitude maximale de 0.21 est appliquée (suivant la méthode décrite dans l'équation V.27).

### V.3.2. Le partage du cuivre

De la même manière que pour le partage du nickel, celui du cuivre est basé sur une réaction d'échange entre le liquide silicaté et le liquide sulfuré (équation V.39).



Les différentes étapes de calculs pour permettre de déterminer le partage du cuivre à partir de l'équation V.39 sont strictement identiques à celles du partage du nickel (section précédente), seule la relation finale liant  $D_{Cu}^{sul/sil}$  aux différentes variables physicochimiques est présentée (équation V.40).

$$\begin{aligned}
& \log D_{Cu}^{sul/sil} \\
& = \log K_{Cu} + \log \gamma_{Cu_2O} \\
& - W_{Cu_2S \cdot FeO} \log e^{\frac{(2X_{Cu_2S}X_{FeO} + X_{FeO}^2 - X_{Cu_2S}X_{FeO}^2 - X_{Cu_2S}^2X_{FeO})}{RT}} \\
& - W_{Cu_2S \cdot FeS} \log e^{\frac{(2X_{Cu_2S}X_{FeS} + X_{FeS}^2 - X_{Cu_2S}X_{FeS}^2 - X_{Cu_2S}^2X_{FeS})}{RT}} \\
& - W_{Cu_2S \cdot NiS} \log e^{\frac{(2X_{Cu_2S}X_{NiS} + X_{NiS}^2 - X_{Cu_2S}X_{NiS}^2 - X_{Cu_2S}^2X_{NiS})}{RT}} \\
& - W_{Cu_2S \cdot S^{xs}} \log e^{\frac{(2X_{Cu_2S}X_{S^{xs}} + X_{S^{xs}}^2 - X_{Cu_2S}X_{S^{xs}}^2 - X_{Cu_2S}^2X_{S^{xs}})}{RT}} \\
& + W_{FeO \cdot FeS} \log e^{\frac{(2X_{FeO}X_{FeS})}{RT}} + W_{FeS \cdot FeO} \log e^{\frac{(2X_{FeO}^2X_{FeS})}{RT}} \\
& + W_{FeO \cdot NiS} \log e^{\frac{(X_{FeO}X_{NiS}^2 + X_{NiS}X_{FeO}^2)}{RT}} \\
& + W_{FeO \cdot S^{xs}} \log e^{\frac{(X_{FeO}X_{S^{xs}}^2 + X_{S^{xs}}X_{FeO}^2)}{RT}} \\
& + W_{FeS \cdot NiS} \log e^{\frac{(X_{FeS}X_{NiS}^2 + X_{NiS}X_{FeS}^2)}{RT}} \\
& + W_{FeS \cdot S^{xs}} \log e^{\frac{(X_{FeS}X_{S^{xs}}^2 + X_{S^{xs}}X_{FeS}^2)}{RT}} \\
& + W_{NiS \cdot S^{xs}} \log e^{\frac{(X_{NiS}X_{S^{xs}}^2 + X_{S^{xs}}X_{NiS}^2)}{RT}} + \frac{1}{2} \log \frac{f_{S_2}}{f_{O_2}}
\end{aligned} \tag{V.40}$$

Dans ce modèle (équation V.40), la constante  $K_{Cu}$  est calculée (équation V.32) à partir des énergies de formation ( $\Delta_f G_T^i$ ) des composants  $Cu_2O$  et  $Cu_2S$  issues de Barin (1995), ainsi que des volumes molaires de ces deux espèces (Robie and Hemingway, 1995, Tableau V-2). Pour les espèces  $Cu_2O$  et  $Cu_2S$ , les équations pour recalculer les  $\Delta_f G_T^i$  ont été définies de la même façon que pour le cas du nickel, en utilisant les données de Barin (1995), à la température d'intérêt (1200 °C), selon les équations suivantes :

- $Cu_2O$  :  $\Delta_f G_T^{Cu_2O} = 43.337 * T(Kelvins) - 121547$
- $Cu_2S$  :  $\Delta_f G_T^{Cu_2S} = 39.443 * T(Kelvins) - 140381$

Tableau V-2: Volume molaire des espèces  $Cu_2O$  et  $Cu_2S$

Espèce	$V_m$ (J.bar <sup>-1</sup> )	Référence
$Cu_2O$	2.3437	(Robie and Hemingway, 1995)
$Cu_2S$	2.7475	(Robie and Hemingway, 1995)

Il a également été décidé, tout comme pour le cas du nickel, de paramétrer le coefficient d'activité du cuivre  $\gamma_{Cu_2O}$  dans le liquide silicaté en fonction de la teneur en silice (équation V.41). En l'absence de

modélisation de  $\gamma_{Cu_2O}$  dans la littérature, nous assumons que les variations devraient être semblables à celles du nickel et d'autres métaux (Co, Cr, O'Neill and Berry, 2006), c'est-à-dire une relation de forme polynômiale du second degré (équation V.41).

$$\log \gamma_{Cu_2O} = a_{\gamma_{Cu_2O}} + b_{\gamma_{Cu_2O}} X_{SiO_2} + c_{\gamma_{Cu_2O}} X_{SiO_2}^2 \quad V.41$$

Pour calibrer le modèle et déterminer les valeurs des différentes constantes, les écarts-types sur la mesure du coefficient de partage du nickel entre les liquides sulfuré et silicaté ont été considérés. Si l'incertitude de mesure n'est pas donnée, une incertitude maximale de 0.20 est appliquée (suivant la méthode décrite dans l'équation V.27).

#### V.4. Résultats des modélisations

Les trois modélisations précédemment construites sont regroupées afin d'avoir une idée générale des variations de la teneur en oxygène dans le liquide sulfuré, et des coefficients de partage de Ni et de Cu. Les paramètres utilisés dans cette modélisation sont déterminés par régression linéaire vérifiant simultanément les équations présentes dans les trois volets (Tableau V-3). Ces régressions sont effectuées en minimisant la somme des différences au carré entre les valeurs calculées et mesurées, pondérées par les écarts-types, simultanément pour les trois équations (équation V.42).

$$\begin{aligned} & \sum \left( \frac{X_{FeO_{calculé}} - X_{FeO_{mesuré}}}{\sigma_{X_{FeO_{mesuré}}}} \right)^2 \\ & + \sum \left( \frac{D_{Ni_{calculé}} - D_{Ni_{mesuré}}}{\sigma_{D_{Ni_{mesuré}}}} \right)^2 \\ & + \sum \left( \frac{D_{Cu_{calculé}} - D_{Cu_{mesuré}}}{\sigma_{D_{Cu_{mesuré}}}} \right)^2 \rightarrow 0 \end{aligned} \quad V.42$$

Tableau V-3: Constantes et paramètres d'interactions pour le modèle général.

Paramètres d'interactions du liquide sulfuré		
$W_{FeO \cdot FeS}$	19540	J.mol <sup>-1</sup>
$W_{FeS \cdot FeO}$	-26716	J.mol <sup>-1</sup>
$W_{FeO \cdot NiS}$	117486	J.mol <sup>-1</sup>
$W_{FeO \cdot Cu_2S}$	15464	J.mol <sup>-1</sup>
$W_{FeO \cdot S^{xs}}$	-111564	J.mol <sup>-1</sup>
$W_{FeS \cdot NiS}$	35603	J.mol <sup>-1</sup>
$W_{FeS \cdot Cu_2S}$	4392	J.mol <sup>-1</sup>
$W_{FeS \cdot S^{xs}}$	-30658	J.mol <sup>-1</sup>
$W_{NiS \cdot Cu_2S}$	17002	J.mol <sup>-1</sup>
$W_{NiS \cdot S^{xs}}$	21409	J.mol <sup>-1</sup>
$W_{Cu_2S \cdot S^{xs}}$	-81407	J.mol <sup>-1</sup>
Modèle Oxygène : Constante $K_{FeO}$		
$a_{K_{FeO}}$	3270	K
$b_{K_{FeO}}$	-1.631	
$c_{K_{FeO}}$	-0.030	K.mol.bar <sup>-1</sup>
Modèle Nickel : Détermination de $\log \gamma_{NiO}$		
$a_{\gamma_{NiO}}$	9.8	
$b_{\gamma_{NiO}}$	-33.9	
$c_{\gamma_{NiO}}$	33.8	
Modèle Cuivre : Détermination de $\log \gamma_{Cu_2O}$		
$a_{\gamma_{Cu_2O}}$	8.0	
$b_{\gamma_{Cu_2O}}$	-45.4	
$c_{\gamma_{Cu_2O}}$	51.2	

L'utilisation des trois équations simultanément permet de recalculer la composition d'un liquide sulfuré pour des conditions données, en équilibre avec un liquide silicaté dont les teneurs en Ni et Cu sont connues. Les résultats de chaque « modèle » seront présentés conjointement dans la section V.7.2.

La modélisation de la teneur en oxygène du liquide sulfuré conduit au diagramme de dispersion des valeurs calculées en fonction des valeurs mesurées (Figure V-4). Sans considérer les barres d'erreur, l'écart à la droite  $y = x$  donne un coefficient de détermination ( $R^2$ ) de 0.81. Le modèle calcule les fractions molaires de  $X_{FeO}$  du liquide sulfuré pour des valeurs inférieures à 0.3, correspondant à des teneurs en oxygène autour de 6 wt.%, avec une incertitude de 0.02. Au-delà de cette valeur, une surestimation du modèle peut survenir, l'incertitude sur les fractions molaires de  $X_{FeO}$  pour des valeurs supérieures à 0.3 est de 0.15 (Figure V-4). L'incertitude moyenne du modèle sur le calcul de  $X_{FeO}$  est déterminée à 0.03.

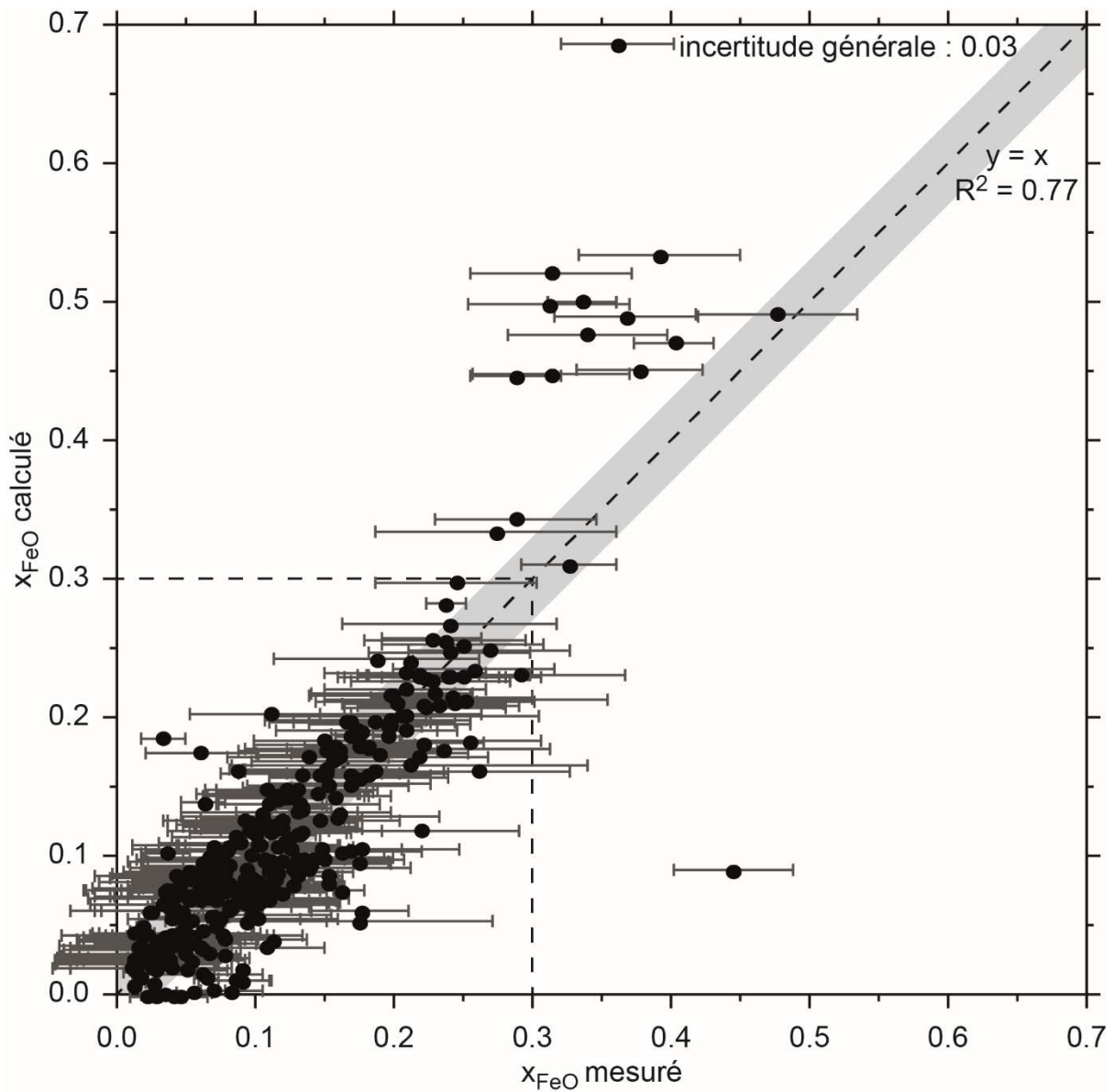


Figure V-4: Diagramme de dispersion de  $X_{FeO}$  calculé en fonction de  $X_{FeO}$  mesuré. 382 données issues de 18 études.

L'incertitude sur la détermination de  $X_{FeO}$  par le modèle est en moyenne de 0.03 ( $\approx 0.32$  wt.% O, Figure V-4).

La teneur en oxygène du liquide sulfuré dépend donc de la composition du liquide sulfuré, et peut être recalculée si la température, la pression et la  $fO_2$  sont connues (Figure V-5).



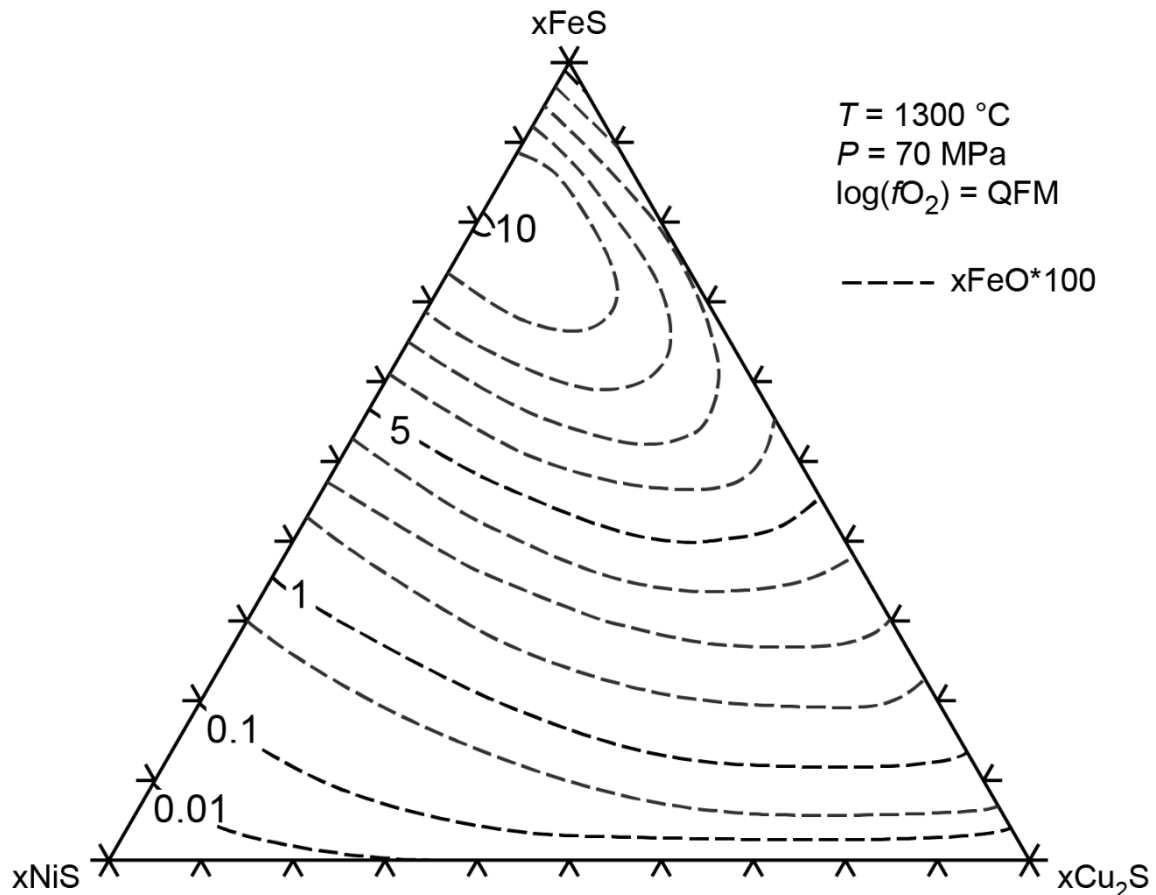


Figure V-5: Évolution de la teneur en oxygène d'un liquide sulfuré (exprimé en  $X_{FeO} * 100$ ) prédite par le modèle, en fonction de la composition du liquide sulfuré dans le système FeS-NiS-Cu<sub>2</sub>S.

Une corrélation raisonnable entre les valeurs de  $D_{Ni}^{sul/sil}$  et  $D_{Cu}^{sul/sil}$  calculées par le modèle et les valeurs mesurées est obtenue (Figure V-6, Figure V-7, la droite 1:1 est représentée dans chaque diagramme de dispersion).

Le point (LY12) de Li and Audétat (2012) qui est surestimé par le modèle (Figure V-6), a été obtenu à 1300 °C et possède le plus faible coefficient de partage (autour de 200) et la composition la plus primitive de la base de données (MgO = 21.8 wt.%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 8.7 wt.%, Figure V-8). Au contraire, les points de l'étude de Peach and Mathez (1993) qui sont sous-estimés par le modèle (Figure V-6) sont des échantillons avec les plus fortes teneurs en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (entre 16 et 19.2 wt.%, Figure V-8). Ces différences suggèrent un effet de la composition du liquide silicaté (particulièrement Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sur le partage du nickel.

Les points de Ripley et al. (2002) montrent des coefficients de partage de Cu sous-estimés par la modélisation (Figure V-7). Cette sous-estimation est liée à la teneur en Cu des liquides sulfurés de Ripley et al. (2002), très enrichis en cuivre (de 43 à 78 wt.% Cu). La sous-estimation est d'autant plus

importante que la teneur en Cu du liquide sulfuré est élevée (Figure V-8). Ces points sont les seuls de la base de données à avoir un liquide sulfuré autant enrichi en Cu.

L'incertitude moyenne du modèle pour le calcul de  $\log D_{Ni}^{sul/sil}$  est déterminée à 0.21 (Figure V-6). En ce qui concerne le calcul de  $\log D_{Cu}^{sul/sil}$ , l'incertitude moyenne déterminée par le modèle est de 0.18 (Figure V-7).

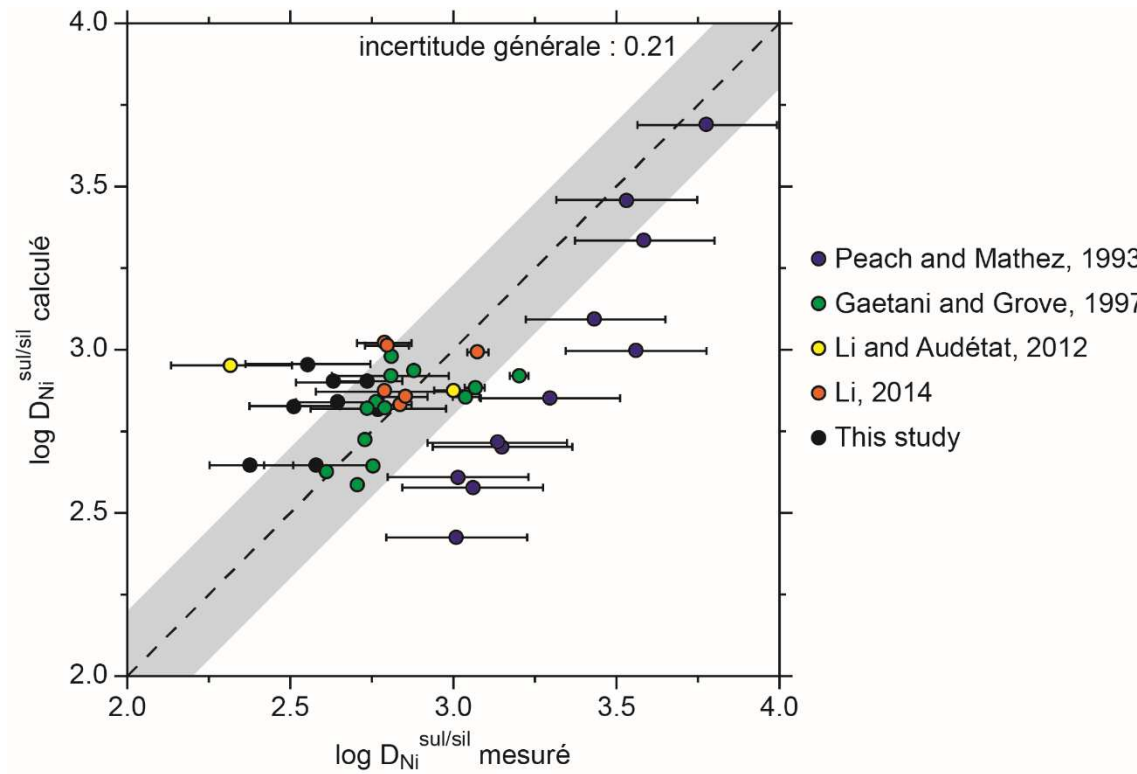


Figure V-6: Diagramme de dispersion des coefficients de partage du nickel calculés en fonction des valeurs mesurées. 41 données issues de 5 études.

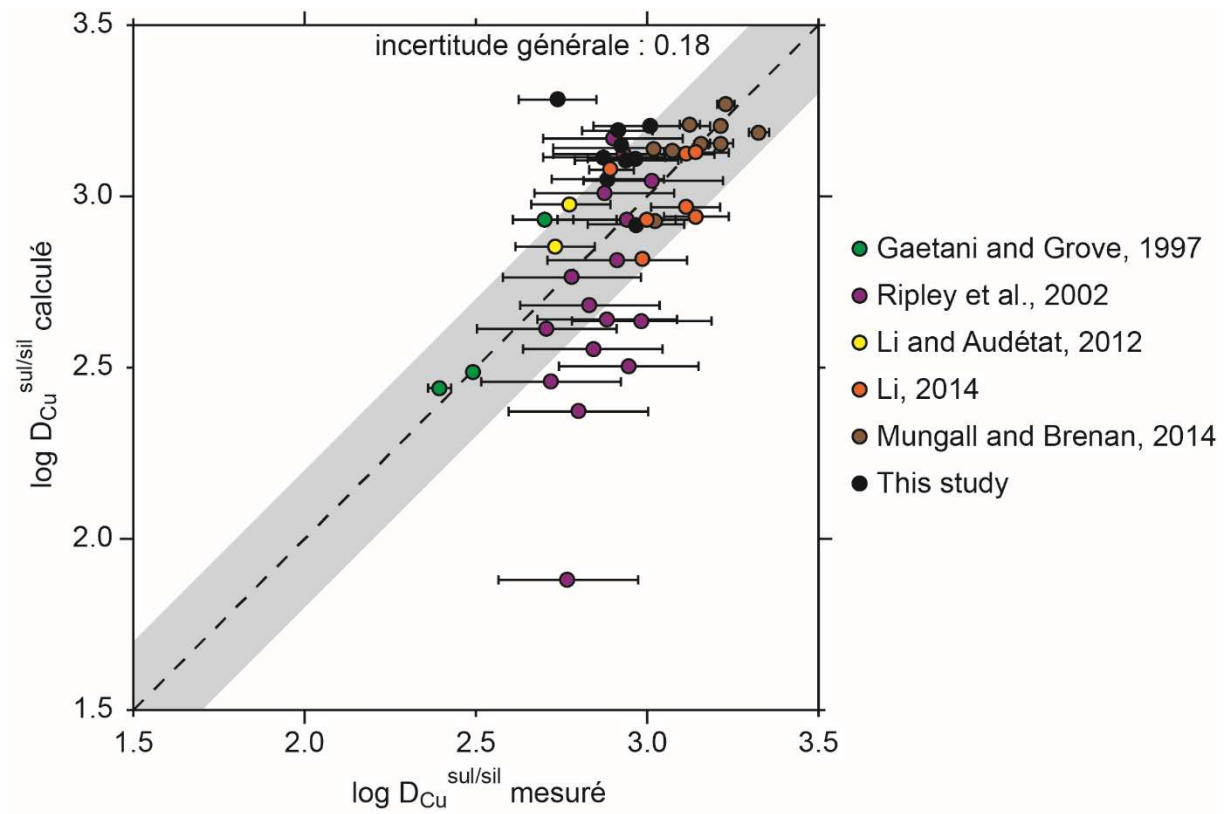


Figure V-7: Diagramme de dispersion des coefficients de partage du cuivre calculés en fonction des valeurs mesurées. 45 données issues de 6 études.

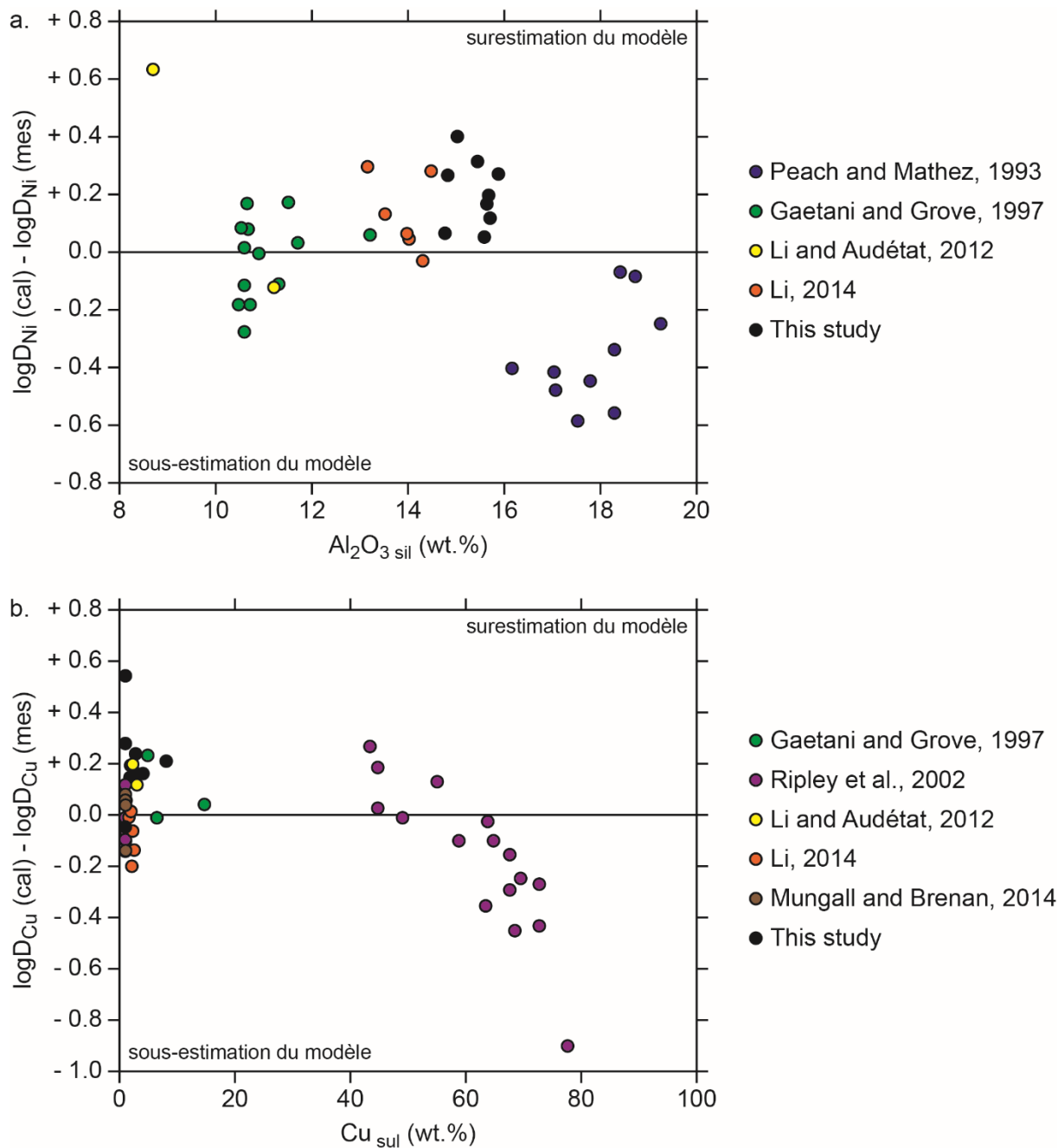


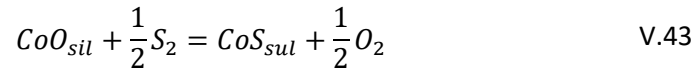
Figure V-8: Erreurs entre les valeurs calculées et mesurées du partage du Ni en fonction de la teneur en  $Al_2O_3$  du verre silicaté (a.), et du partage de Cu en fonction de la teneur en Cu dans le liquide sulfuré (b.).

### V.5. Le partage des éléments traces (Co, Pd, Ag, Pt, Au)

Les modélisations des coefficients de partage des éléments traces (Co, Pd, Ag, Pt, Au) sont effectuées sur le même raisonnement et les mêmes bases que celles pour le partage de Ni et de Cu. Néanmoins, le faible nombre de données thermodynamiques et expérimentales dans la littérature (section V.1) ne permet pas une modélisation aussi complète et conduit donc à des modèles semi-empiriques.

### V.5.1. Le partage du cobalt

La modélisation du partage du cobalt se base sur une réaction d'échange entre liquide silicaté et liquide sulfuré similaire à celle utilisée pour le partage du nickel (équation V.43).



De la même façon que pour Ni et Cu, l'équilibre de cette réaction est écrit (équation V.44) et arrangé afin d'obtenir une relation liant le coefficient de partage du cobalt ( $D_{Co}^{sul/sil}$ ) en fonction des conditions physicochimiques du système ( $T, P, f_{O_2}, f_{S_2}$ , équation V.45).

$$K_{Co} = \frac{C_{CoS} * \gamma_{CoS} * f_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{C_{CoO} * \gamma_{CoO} * f_{S_2}^{\frac{1}{2}}} \quad V.44$$

$$\log \frac{C_{CoS}}{C_{CoO}} = \log D_{Co}^{sul/sil} = \log K_{Co} - \log \gamma_{CoS} + \log \gamma_{CoO} + \frac{1}{2} \log \frac{f_{S_2}}{f_{O_2}} \quad V.45$$

N'ayant pas de données thermodynamiques sur les espèces liquides porteuses de cobalt, la constante d'équilibre de cette réaction ( $K_{Co}$ ) est exprimée en fonction de  $P$  et  $T$  comme définie par l'équation V.12. Les constantes  $a_{K_{Co}}$ ,  $b_{K_{Co}}$ , et  $c_{K_{Co}}$  sont alors déterminées par une régression linéaire avec la méthode des moindres carrés. Pour cette régression, les coefficients d'activité ( $\log \gamma_{CoS}$  et  $\log \gamma_{CoO}$ ) sont imposés constants (suivant la loi de Henry) et sont régressés avec la constante  $b_{K_{Co}}$  (équation V.46, Tableau V-4).

$$\log D_{Co}^{sul/sil} = a_{K_{Co}} \frac{1}{T} + b_{K_{Co}} + c_{K_{Co}} \frac{P}{T} + \frac{1}{2} \log \frac{f_{S_2}}{f_{O_2}} \quad V.46$$

Tableau V-4: Constantes déterminées pour la modélisation du partage du Co.

Modèle Cobalt : Constante $K_{Co}$		
$a_{K_{Co}}$	-11888	K
$b_{K_{Co}}$	5.49	
$c_{K_{Co}}$	0.01	K.mol.bar <sup>-1</sup>

Les données de calibration sont présentées dans la Figure V-9. Une corrélation raisonnable est obtenue entre les données calculées et mesurées (Figure V-9), présentant un coefficient de corrélation par rapport à la droite  $y = x$ , et sans prendre en compte les incertitudes, de 0.35. L'incertitude moyenne entre les logarithmes des coefficients de partage calculé et mesuré est de 0.13.

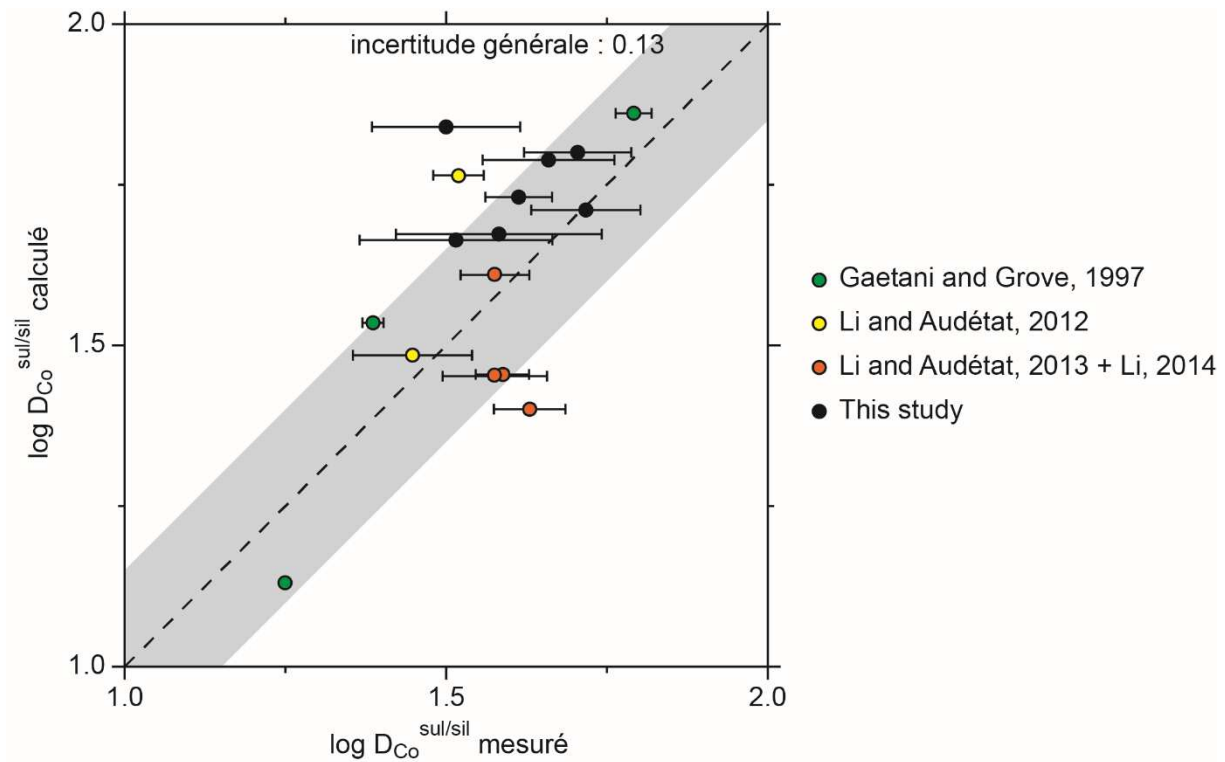
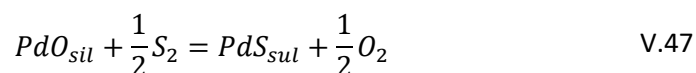


Figure V-9: Diagramme de dispersion des coefficients de partage du cobalt calculés en fonction des valeurs mesurées. 16 données issues de 4 études.

### V.5.2. Le partage du palladium

En ce qui concerne le palladium, le partage est également exprimé en fonction de la  $f_{O_2}$  et de la  $f_{S_2}$  par une réaction d'échange entre liquide sulfuré et liquide silicaté (équation V.47).



La constante de réaction de l'équation V.47 ( $K_{Pd}$ , équation V.48) permet d'exprimer le coefficient de partage du palladium ( $D_{Pd}^{sul/sil}$ ) en fonction de  $T$ ,  $P$ ,  $f_{O_2}$  et  $f_{S_2}$ , et conduit à l'équation V.49.

$$K_{Pd} = \frac{C_{PdS} * \gamma_{PdS} * f_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{C_{PdO} * \gamma_{PdO} * f_{S_2}^{\frac{1}{2}}} \quad V.48$$

$$\log \frac{C_{PdS}}{C_{PdO}} = \log D_{Pd}^{sul/sil} = \log K_{Pd} - \log \gamma_{PdS} + \log \gamma_{PdO} + \frac{1}{2} \log \frac{f_{S_2}}{f_{O_2}} \quad V.49$$

Dans un premier temps, les coefficients d'activité sont négligés pour la régression linéaire des données, cependant, la relation trouvée ne présente pas une corrélation suffisante pour expliquer tous les points des données de calibration. Ces données montrent des teneurs en Pd dans le liquide sulfuré pouvant

varier de l'ordre du ppm à plus de 5 wt.%, ce qui devrait impliquer des variations dans le coefficient d'activité du Pd dans le liquide sulfuré ( $\gamma_{PdS}$ , voir la Figure IV-4). Afin de prendre en compte une valeur de ce coefficient d'activité pour chaque expérience, la fraction molaire de palladium exprimé sous forme PdS ( $X_{PdS}$ ) est calculée. Afin de garder une construction simple, une relation de proportionnalité est établie entre  $\gamma_{PdS}$  et  $X_{PdS}$  via un coefficient multiplicateur constant (noté  $m_{Pd}$ , équation V.50, Tableau V-5). Cette constante sera également déterminée lors de la régression linéaire (Tableau V-5). Le coefficient d'activité du palladium dans le liquide silicaté est considéré idéal.

$$\log D_{Pd}^{sul/sil} = a_{K_{Pd}} \frac{1}{T} + b_{K_{Pd}} + c_{K_{Pd}} \frac{P}{T} - m_{Pd} \log X_{PdS} + \frac{1}{2} \log \frac{f_{S_2}}{f_{O_2}} \quad V.50$$

Tableau V-5: Constantes déterminées pour la modélisation du partage du Pd.

Modèle Palladium : Constante $K_{Pd}$ et coefficient $m_{Pd}$		
$a_{K_{Pd}}$	5999	K
$b_{K_{Pd}}$	-1.45	
$c_{K_{Pd}}$	0.07	K.mol.bar <sup>-1</sup>
$m_{Pd}$	-0.85	

Les données de calibration sont présentées dans la Figure V-10. Cette fois, une corrélation raisonnable est visible entre les valeurs mesurées et calculées par le modèle, avec un coefficient de détermination de 0.60 par rapport à la droite  $y = x$ , sans prendre en compte les incertitudes (Figure V-10). L'incertitude moyenne de cette modélisation est de 0.43.

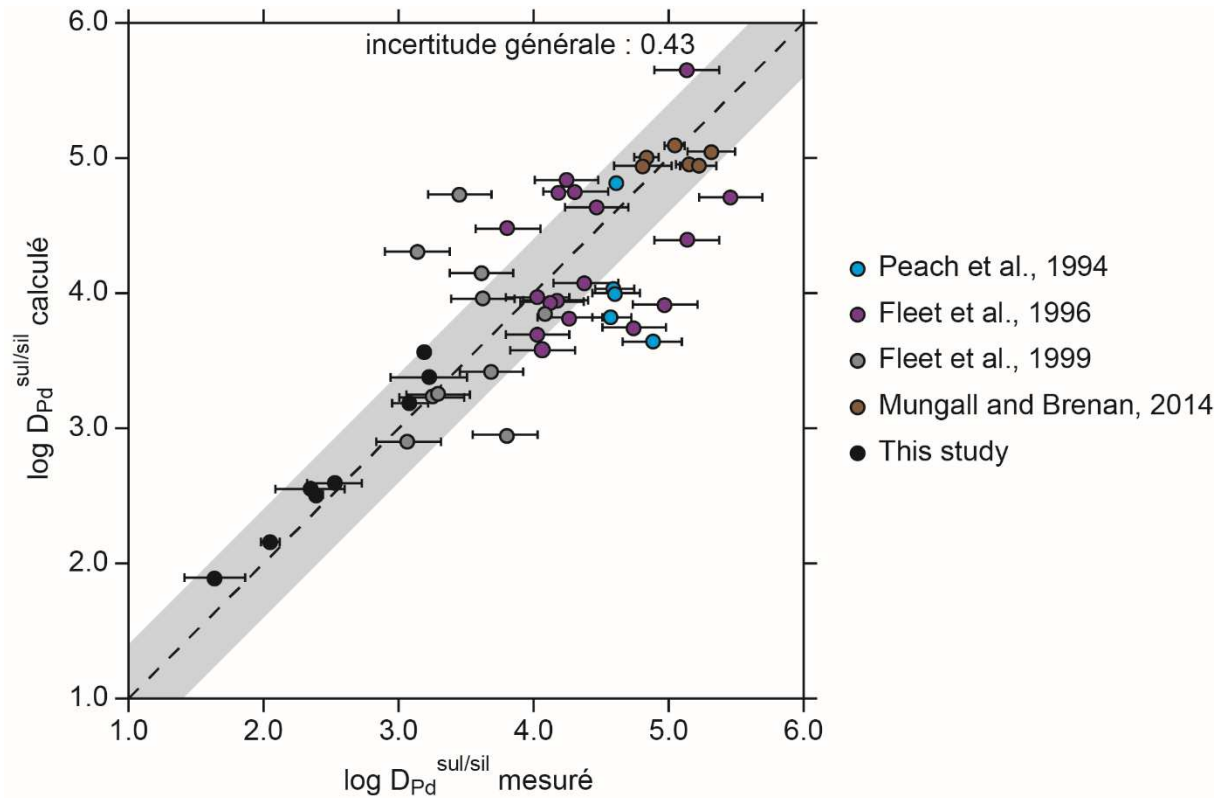
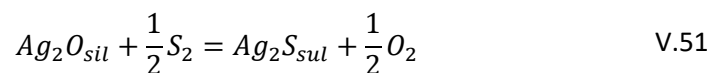


Figure V-10: Diagramme de dispersion des coefficients de partage du palladium calculés en fonction des valeurs mesurées. 43 données issues de 5 études.

### V.5.3. Le partage de l'argent

Les coefficients de partage de l'argent sont déterminés à partir d'une réaction d'échange entre le liquide sulfuré et silicaté faisant intervenir les espèces  $Ag_2S$  et  $Ag_2O$  (équation V.51).



De la même façon que précédemment, le coefficient de partage est modélisé en fonction de  $T$ ,  $P$ ,  $f_{O_2}$  et  $f_{S_2}$  en développant la constante de réaction  $K_{Ag}$  (équations V.52 et V.53).

$$K_{Ag} = \frac{C_{Ag_2S} * \gamma_{Ag_2S} * f_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{C_{Ag_2O} * \gamma_{Ag_2O} * f_{S_2}^{\frac{1}{2}}} \quad V.52$$

$$\log \frac{C_{Ag_2S}}{C_{Ag_2O}} = \log D_{Ag}^{\frac{sul}{sil}} = \log K_{Ag} - \log \gamma_{Ag_2S} + \log \gamma_{Ag_2O} + \frac{1}{2} \log \frac{f_{S_2}}{f_{O_2}} \quad V.53$$

Peu de données sont connues sur le partage de l'argent entre liquide sulfuré et liquide silicaté, seule l'étude de Li and Audétat (2012) présente quelques points dans des conditions bien contraintes en



terme de  $f_{O_2}$  et  $f_{S_2}$ , en plus des données issues de ce travail de thèse. La régression s'effectue alors sur un nombre restreint de données (9 données) et ne couvre pas de larges gammes de température et de pression, ce qui pourrait impacter de futures applications. La régression est effectuée en négligeant les coefficients d'activités des espèces argentifères dans le liquide silicaté, et un terme  $m_{Ag} \log X_{Ag_2S}$  est ajouté, comme dans le cas du palladium, pour représenter le coefficient d'activité dans le liquide sulfuré (équation V.54, Tableau V-6).

$$\log D_{Ag}^{sul/sil} = a_{K_{Ag}} \frac{1}{T} + b_{K_{Ag}} + c_{K_{Ag}} \frac{P}{T} - m_{Ag} \log X_{Ag_2S} + \frac{1}{2} \log \frac{f_{S_2}}{f_{O_2}} \quad V.54$$

Tableau V-6: Constantes déterminées pour la modélisation du partage d'Ag.

Modèle Argent : Constante $K_{Ag}$		
$a_{K_{Ag}}$	-3261	K
$b_{K_{Ag}}$	2.61	
$c_{K_{Ag}}$	-0.03	K.mol.bar <sup>-1</sup>
$m_{Ag}$	-0.46	

Cette modélisation conduit à une corrélation raisonnable entre les coefficients de partage calculés et mesurés pour l'argent, avec une incertitude moyenne de 0.11 (Figure V-11). Le coefficient de détermination par rapport à la droite  $y = x$  sans prendre en compte les incertitudes est de 0.68.

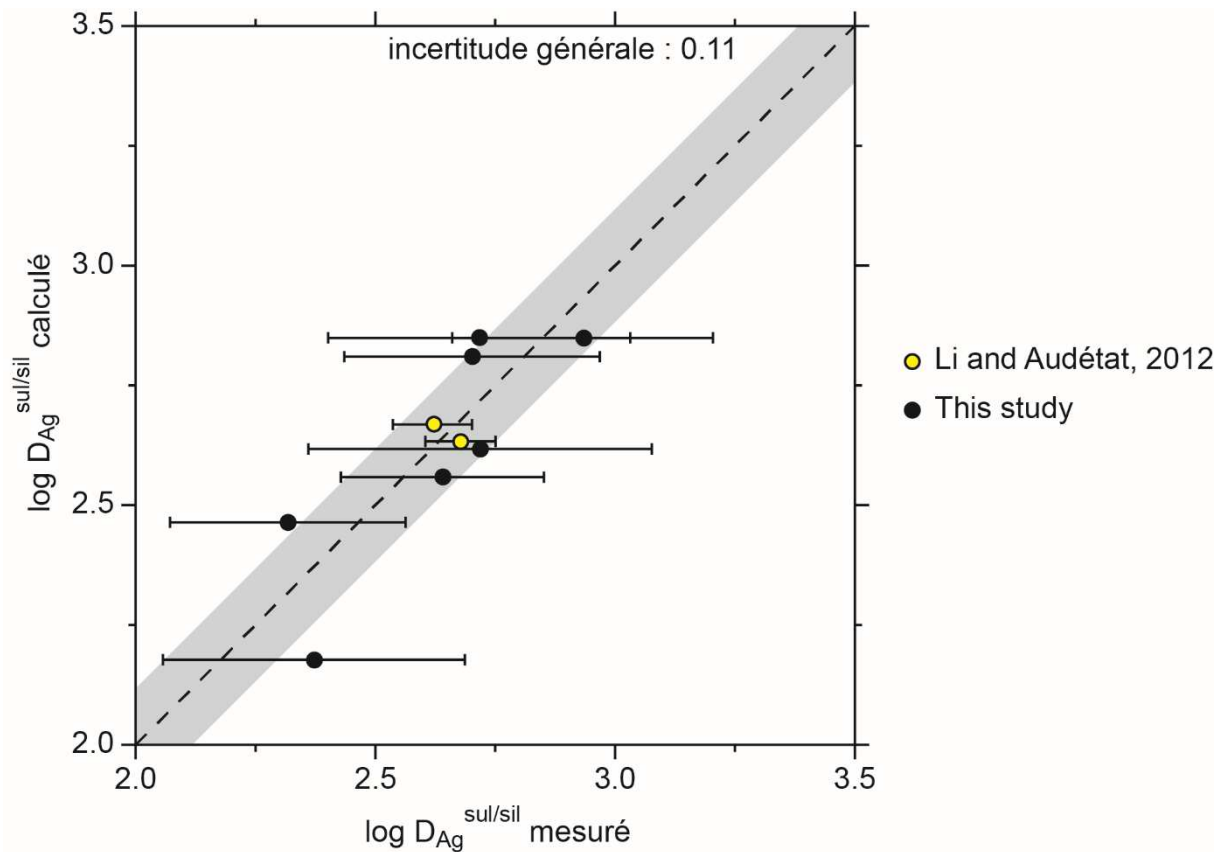


Figure V-11: Diagramme de dispersion des coefficients de partage de l'argent calculés en fonction des valeurs mesurées. 9 données issues de 2 études.

#### V.5.4. Le partage du platine

Le platine est un élément à part dans nos échantillons expérimentaux car ce dernier est contenu dans la capsule et est donc largement en excès. De ce fait, les quantités de platine pouvant se dissoudre dans le verre silicaté sont considérées à saturation en platine métal. Les valeurs de concentration du platine présent dans les verres silicatés expérimentaux sont élevées (Figure V-12), et dépassent largement les solubilités prédites à saturation en Pt métal ; il s'agit des lois de solubilité du platine (sous forme PtO) dans le liquide silicaté obéissant à l'équilibre défini dans l'équation V.55 (Borisov and Palme, 1997; Ertel et al., 1999; Fortenfant et al., 2003; Blaine et al., 2005; Mungall and Brenan, 2014). Ces études ont été effectuées pour des liquides silicatés simples (eutectique du système anorthite-diopside), ne contenant ni fer ni soufre. Or, la solubilité des éléments du groupe du platine peut varier avec la teneur en fer et en soufre contenue dans le liquide silicaté (Laurenz et al., 2010; Laurenz, 2012; Laurenz et al., 2013; Mungall and Brenan, 2014). Mungall and Brenan (2014) déterminent qu'en présence de soufre, la concentration du platine dans le liquide silicaté peut être jusqu'à 100 fois plus importante, que ce que prédirait l'équilibre de l'équation V.55 (de 100-10000 ppb au lieu de 1-100 ppb, voir la Figure 8 de Mungall and Brenan, 2014). Dans leur hypothèse, le platine ne se dissout pas seulement sous forme PtO dans le liquide silicaté mais aussi sous forme PtS (selon l'équation V.56), le

platine total dosé correspondant alors à la somme des espèces PtO et PtS. La forte concentration en platine dans le liquide silicaté de nos échantillons indique vraisemblablement que l'espèce PtS dissoute dans le liquide silicaté est prépondérante par rapport à PtO (Figure V-12). En utilisant l'équation de solubilité de Mungall and Brenan (2014), régressée sur les données de la littérature en absence de soufre (Borisov and Palme, 1997; Ertel et al., 1999; Fortenfant et al., 2003; Blaine et al., 2005), il est possible de déterminer que dans nos expériences, l'espèce PtS représenterait 93 à 99 % du platine total dissous dans le liquide silicaté (Figure V-12).

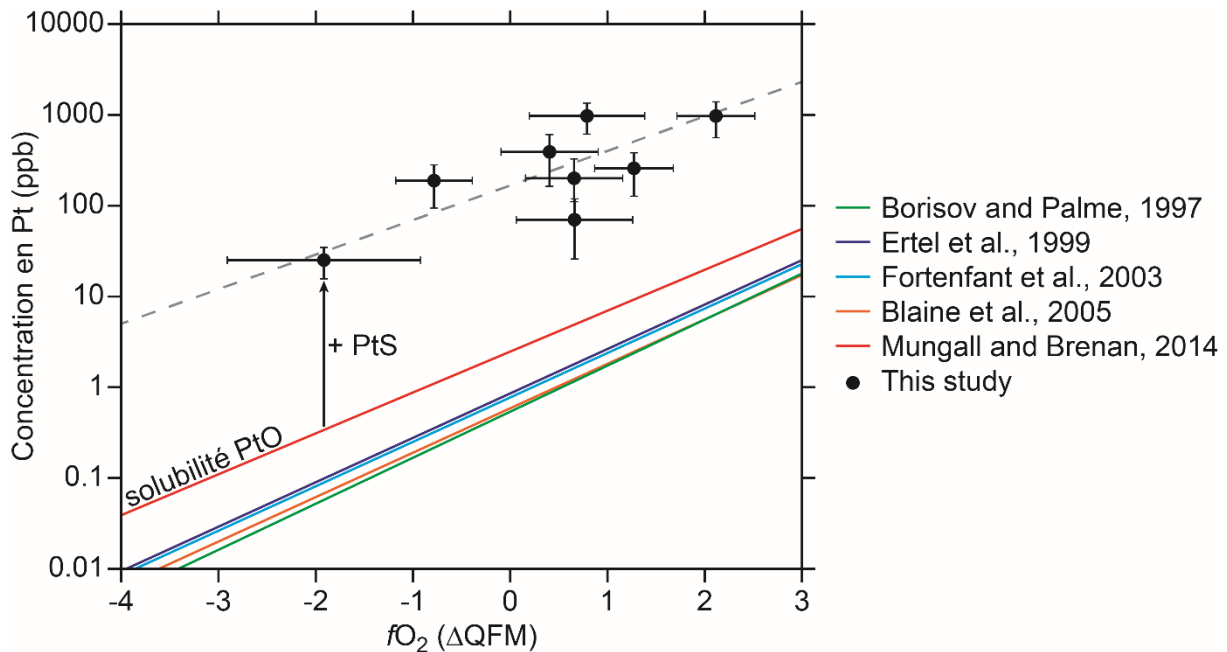
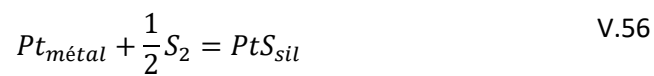
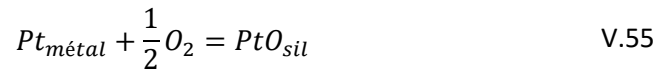


Figure V-12: Solubilité du platine dans nos échantillons en fonction de la  $fO_2$ , et les différentes lois de solubilité déterminées dans la littérature pour PtO (en absence de fer et de soufre). La différence de concentration entre les lois de solubilité et nos échantillons est attribuée à la présence de PtS (flèche).

Étant donné la très forte prédominance de l'espèce PtS par rapport à PtO dans le liquide silicaté, cette dernière peut être considérée comme négligeable en présence de soufre et à saturation en sulfures. Le partage du platine entre liquide sulfuré et liquide silicaté peut alors être écrit, considérant une réaction d'échange indépendante de  $fO_2$  et  $fS_2$  (équation V.57).

$$PtS_{sil} = PtS_{sul} \quad V.57$$

A partir de la constante de réaction de cette équation ( $K_{Pt}$ , équation V.58), une relation peut être construite et permet de lier le coefficient de partage du platine avec  $T$  et  $P$  (équations V.59 et V.60).

$$K_{Pt} = \frac{C_{PtS_{sul}} * \gamma_{PtS_{sul}}}{C_{PtS_{sil}} * \gamma_{PtS_{sil}}} \quad V.58$$

$$\log \frac{C_{PtS_{sul}}}{C_{PtS_{sil}}} = \log D_{Pt}^{sul/sil} = \log K_{Pt} - \log \gamma_{PtS_{sul}} + \log \gamma_{PtS_{sil}} \quad V.59$$

En premier lieu, une régression linéaire est effectuée en prenant les coefficients d'activité des deux espèces comme négligeables. Néanmoins, cette régression produit une relation qui n'explique pas de nombreux points. Étant donné la large gamme de concentration en platine dans le liquide sulfuré pouvant être atteinte dans les différentes études (de quelques ppm à plus de 12 wt.%, voir la Figure IV-4, Fleet et al., 1996; Fleet et al., 1999; Mungall and Brenan, 2014), des variations sur le coefficient d'activité du platine sont attendues. Ainsi, nous considérons une relation simple liant proportionnellement le coefficient d'activité ( $\gamma_{PtS_{sul}}$ ) avec la teneur (exprimée en fraction molaire,  $X_{PtS_{sul}}$ ) du platine dans le liquide sulfuré (équation V.60).

$$\log D_{Pt}^{sul/sil} = a_{K_{Pt}} \frac{1}{T} + b_{K_{Pt}} + c_{K_{Pt}} \frac{P}{T} - m_{Pt} \log X_{PtS_{sul}} \quad V.60$$

Les différentes constantes déterminées par une régression linéaire avec la méthode des moindres carrés sont présentées dans le Tableau V-7, et montre un coefficient de détermination de 0.84 par rapport à la droite  $y = x$  sans prendre en compte les incertitudes, et possède une incertitude générale de 0.35 sur la détermination des logarithmes des coefficients de partage (Figure V-13).

Tableau V-7: Constantes déterminées pour la modélisation du partage du Pt.

Modèle Platine : Constante $K_{Pt}$ et coefficient $m_{Pt}$		
$a_{K_{Pt}}$	16862	K
$b_{K_{Pt}}$	-4.79	
$c_{K_{Pt}}$	-3.35	K.mol.bar <sup>-1</sup>
$m_{Pt}$	-0.58	

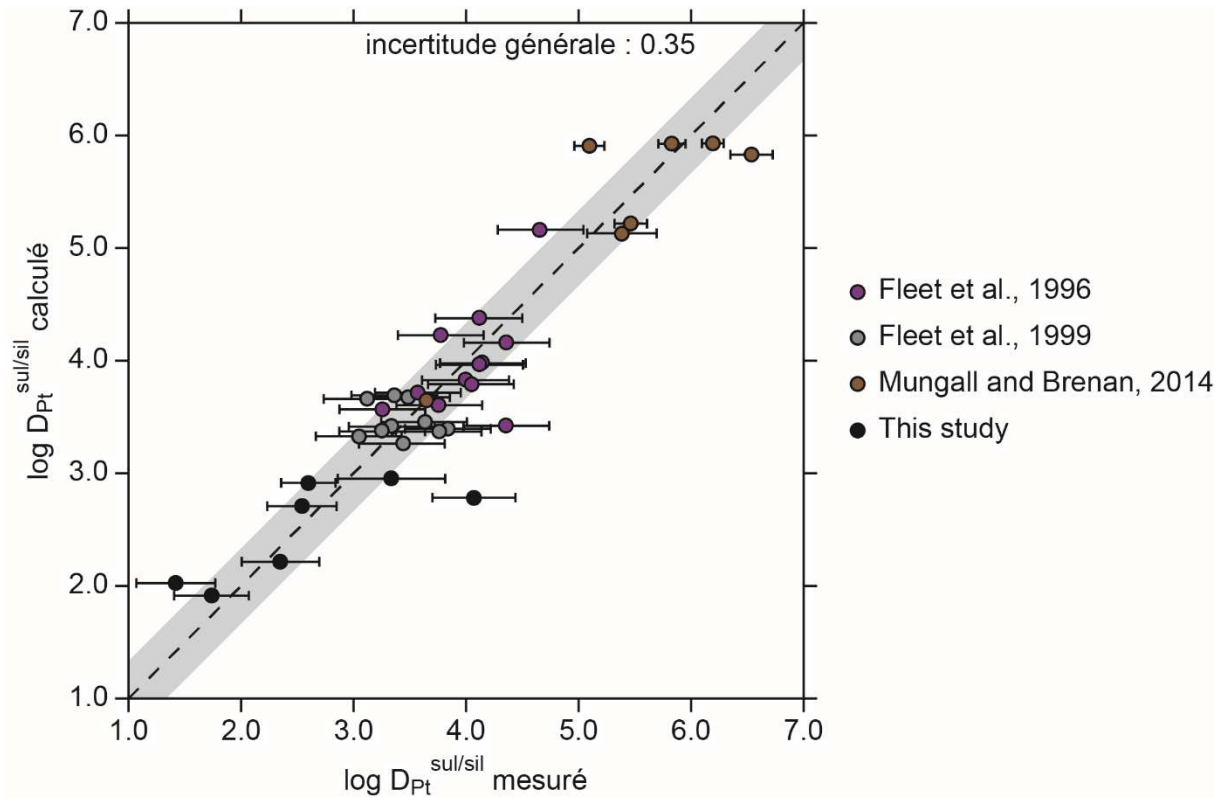
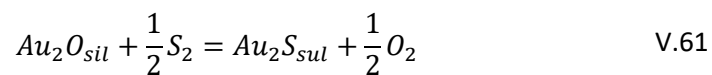


Figure V-13: Diagramme de dispersion des coefficients de partage du platine calculés en fonction des valeurs mesurées. 36 données issues de 4 études.

#### V.5.5. Le partage de l'or

Le cas de l'or est également étudié à l'aide d'une réaction d'échange entre liquide sulfuré et liquide silicaté, en prenant en compte les espèces dissoutes  $Au_2S$  et  $Au_2O$  (équation V.61).



La constante de réaction de cette équation ( $K_{Au}$ , équation V.62) permet d'obtenir une relation liant le coefficient de partage entre liquides sulfuré et silicaté avec la température et la pression (équation V.63).

$$K_{Au} = \frac{C_{Au_2S} * \gamma_{Au_2S} * f_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{C_{Au_2O} * \gamma_{Au_2O} * f_{S_2}^{\frac{1}{2}}} \quad V.62$$

$$\begin{aligned} \log \frac{C_{Au_2S}}{C_{Au_2O}} &= \log D_{Au}^{sul/sil} \\ &= \log K_{Au} - \log \gamma_{Au_2S} + \log \gamma_{Au_2O} + \frac{1}{2} \log \frac{f_{S_2}}{f_{O_2}} \end{aligned} \quad V.63$$

Afin de déterminer les différentes constantes impliquées dans cette équation, les coefficients d'activité de l'or ( $\gamma_{Au_2S}$  et  $\gamma_{Au_2O}$ ) sont initialement négligés. Néanmoins, cette première régression ne permet pas de reproduire la majorité des données utilisées pour la calibration. Ainsi, le coefficient d'activité de l'or dans le liquide sulfuré ( $\gamma_{Au_2S}$ ) ne doit pas être considéré comme négligeable, ceci est appuyé par la large variation des quantités d'or dans les données de la littérature, d'environ 100 ppb jusqu'à presque 1 wt.% dans la phase sulfurée (voir la Figure IV-4). De la même manière que pour Pd, Ag et Pt, le coefficient d'activité ( $\gamma_{Au_2S}$ ) est considéré proportionnel à la fraction molaire d'or dans le sulfure ( $X_{Au_2S}$ ), le développement des équations produit alors l'équation V.64, fonction linéaire dépendante de  $T$ ,  $P$ ,  $X_{Au_2S}$ ,  $f_{O_2}$  et  $f_{S_2}$ .

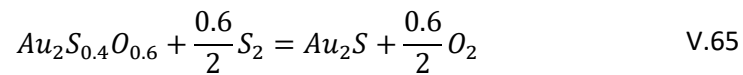
$$\log D_{Au}^{sul/sil} = a_{K_{Au}} \frac{1}{T} + b_{K_{Au}} + c_{K_{Au}} \frac{P}{T} - m_{Au} \log X_{Au_2S} + \frac{1}{2} \log \frac{f_{S_2}}{f_{O_2}} \quad V.64$$

La régression linéaire de cette équation calcule des valeurs de constantes reproduisant correctement les valeurs mesurées des coefficients de partage, néanmoins, quelques variations subsistent tout de même entre les valeurs calculées et mesurées.

L'or est un élément pouvant être dissous dans le liquide silicaté saturé en S sous plusieurs formes différentes :  $Au_2O$  et  $Au_2S$ , où l'or se trouve sous l'état de valence +1, ou  $Au_2O_3$  et  $Au_2S_3$ , où il se trouve sous l'état de valence +3 (Botcharnikov et al., 2011; Jégo and Pichavant, 2012). D'autres espèces intermédiaires peuvent également être présentes faisant intervenir des combinaisons de ces espèces ( $AuS_xO_{1-x}$  par exemple), ou bien des complexes avec d'autres éléments comme le fer ( $Au_2FeS_2$  par exemple, Botcharnikov et al., 2011; Jégo and Pichavant, 2012). Cependant, aucun indice ne permet de considérer une espèce majoritaire par rapport à une autre (entre  $Au_2S$  et  $Au_2O$ ).

Afin de tenir compte des possibles changements de valence de l'or dans le liquide silicaté, le coefficient multiplicateur sur le terme  $\log \frac{f_{S_2}}{f_{O_2}}$  (normalement imposé à 1/2) est régressé en même temps que les autres constantes (équation V.64). La valeur ainsi déterminée est de 0.3 (0.6/2), ce qui pourrait indiquer que l'or est présent dans le liquide silicaté à 60 % sous forme  $Au_2O$  et à 40 % sous forme  $Au_2S$  (équations V.65, V.66), ou bien de manière plus générale, de considérer une espèce de type  $Au_2S_{0.4}O_{0.6}$ , comme mentionné dans l'étude de Botcharnikov et al. (2011). Une nouvelle équation d'équilibre peut

alors être construite (équation V.65), conduisant à une équation de détermination du coefficient de partage de l'or (équation V.66).



$$\log D_{Au}^{sul/sil} = a_{K_{Au}} \frac{1}{T} + b_{K_{Au}} + c_{K_{Au}} \frac{P}{T} - m_{Au} \log X_{Au_2S} + \frac{0.6}{2} \log \frac{f_{S_2}}{f_{O_2}} \quad V.66$$

La régression linéaire de cette équation est effectuée par la méthode des moindres carrés afin de déterminer les différentes constantes, présentées dans le Tableau V-8.

Tableau V-8: Constantes déterminées pour la modélisation du partage d'Or.

Modèle Or : Constante $K_{Au}$ et coefficient $m_{Au}$		
$a_{K_{Au}}$	-1980	K
$b_{K_{Au}}$	3.26	
$c_{K_{Au}}$	0.01	K.mol.bar <sup>-1</sup>
$m_{Au}$	-0.38	

Cette régression conduit à une bonne reproduction des données mesurées avec un coefficient de détermination par rapport à la droite  $y = x$  déterminé à 0.58 (sans prendre en compte les incertitudes), et le modèle possède une incertitude moyenne de 0.39 sur la détermination du logarithme du coefficient de partage (Figure V-14).

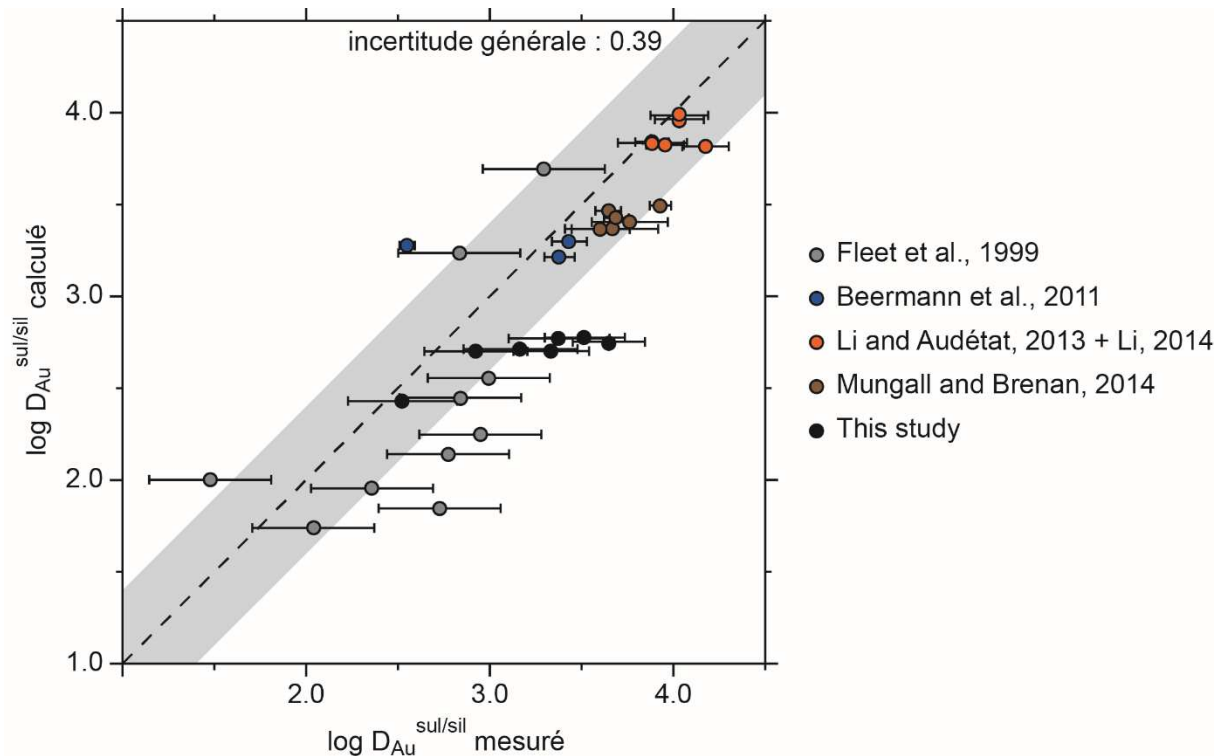


Figure V-14: Diagramme de dispersion des coefficients de partage de l'or calculés en fonction des valeurs mesurées. 32 données issues de 6 études.

## V.6. Comparaison avec les modèles précédents

- Modèles empiriques pour la détermination de la teneur en oxygène du liquide sulfuré

Fonseca et al. (2008) ont proposé une équation empirique permettant le calcul de la teneur en oxygène du liquide sulfuré avec la température, la  $fO_2$  et la  $fS_2$  (équation V.67). Cette modélisation n'est applicable que pour des liquides sulfurés ayant une composition dans le système Fe-S-O, et n'est pas valable pour des liquides sulfurés contenant du nickel ou du cuivre.

$$\ln O_{sul} (wt. \%) = -2.99 + \frac{17550}{T (K)} + 0.334 \ln fO_2 - 0.149 \ln fS_2 \quad V.67$$

Kiseeva and Wood (2013) ont également développé une équation simple (équation V.68) pour calculer la teneur en oxygène du liquide sulfuré à partir de la teneur en fer du liquide silicaté considérant une activité de FeO égale entre les deux liquides et se basant sur leurs données expérimentales. Cette équation a été modifiée par Kiseeva and Wood (2015) afin de prendre en compte la composition du sulfure, et plus particulièrement la teneur en Ni du liquide sulfuré (équation V.69), qui possède un effet négatif sur la teneur en oxygène. Les incertitudes sur la détermination de la teneur en oxygène dans ces deux équations sont de 0.5 wt.% (Kiseeva and Wood, 2013; Kiseeva and Wood, 2015).



$$O_{sul} \text{ (wt. \%)} = 0.23 FeO_{sil} \text{ (wt. \%)} \quad \text{V.68}$$

$$O_{sul} \text{ (wt. \%)} = 0.24 FeO_{sil} \left( 1 - \frac{Ni}{Fe + Ni + Cu} \right)^2 \quad \text{V.69}$$

Les prédictions de ces trois modélisations pour nos points expérimentaux sont comparées avec celle de notre étude dans la Figure V-15. Pour cette comparaison, comme pour toutes les comparaisons suivantes, il faut bien considérer que les données sur lesquelles les tests sont effectués appartiennent à notre base de données mais ne sont pas incluses aux bases de données utilisées pour la calibration des modèles précédents. La modélisation de Fonseca et al. (2008) surestime fortement les teneurs en oxygène de notre étude, au contraire, les autres modélisations (Kiseeva and Wood, 2013; Kiseeva and Wood, 2015) renvoient des valeurs similaires à notre modélisation (Figure V-15), mais reproduisent moins bien les plus fortes teneurs en oxygène dissous.

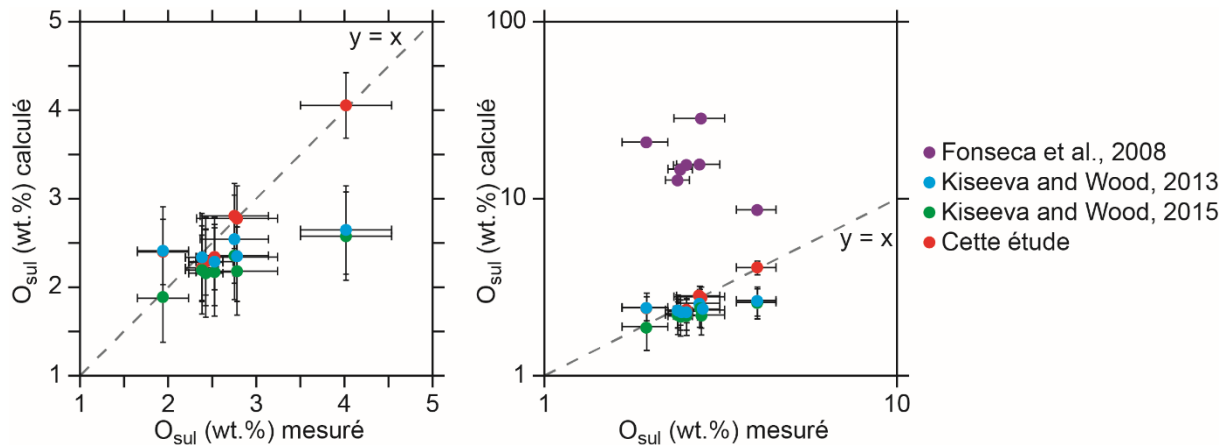


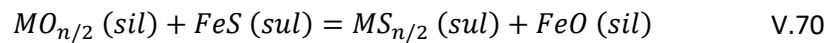
Figure V-15: Comparaison des différents modèles mesurant la teneur en O du liquide sulfuré pour nos expériences.

- Modèles pour calculer les coefficients de partage des métaux (Ni, Cu et traces)

Une modélisation empirique a déjà été effectuée par Li and Audétat (2015) pour Co, Ni, Cu, Ag et Au, dans le but de déterminer les coefficients de partage entre liquide sulfuré et liquide silicaté des éléments chalcophiles en fonction de la température, de la  $fO_2$  et de la teneur en fer du liquide silicaté. Cette modélisation est testée sur nos expériences (Figure V-16). Les coefficients recalculés sont cohérents avec les valeurs mesurées pour Co, Ni et Cu (Figure V-16). Pour Ag et Au, les coefficients recalculés pour toutes les expériences apparaissent assez constants, et sont généralement surestimés par rapport à la valeur mesurée (Figure V-16).

Kiseeva and Wood (2013, 2015) ont développé une autre approche pour calculer les coefficients de partage entre liquide sulfuré (sul) et liquide silicaté (sil) des éléments chalcophiles (M), en considérant

un échange avec le fer, ce qui permet d'obtenir des relations indépendantes des fugacités d'oxygène et de soufre (équation V.70).



Cette équation permet de relier les coefficients de partage des éléments chalcophiles à la teneur en fer du liquide silicaté et du liquide sulfuré. Des paramètres d'interactions sont également déterminés par régression linéaire afin de prendre en compte l'effet de la composition du liquide sulfuré, et particulièrement les teneurs en O, Ni et Cu (Kiseeva and Wood, 2015). Les prédictions de ce modèle sont comparées aux valeurs mesurées dans nos échantillons pour Co, Ni, Cu et Ag (Figure V-16), les autres éléments (Pd, Pt et Au) n'ayant pas été modélisés par ces auteurs. Pour le cuivre, les valeurs de coefficient de partage sont pour la plupart sous-estimées, et pour le nickel et le cobalt, elles sont surestimées (Figure V-16). L'argent est l'élément pour lequel les valeurs des coefficients de partage de nos échantillons sont les mieux reproduites par le modèle de Kiseeva and Wood (2015). Cependant, et pour tous les métaux, les coefficients de partage recalculés pour nos échantillons sont assez constants, puisque les teneurs en fer de chacun des liquides (silicaté et sulfuré) sont similaires (sauf pour GV132Palu). Ainsi, plusieurs effets ne sont pas contraints par cette modélisation, et particulièrement l'effet de la  $fO_2$ .

Le modèle de Li and Audétat (2015) est un modèle purement empirique alors que celui créé dans cette étude pour le partage de Ni et Cu est basé sur des considérations thermodynamiques. Il est alors normal de s'attendre à ce que le modèle de Li and Audétat (2015) recalcule mieux les coefficients de partage de ces éléments par rapport au notre (Figure V-16). Pour ce qui est des éléments traces (Co et Ag), les deux modèles sont empiriques et semi-empiriques, et conduisent à des résultats similaires (Figure V-16).

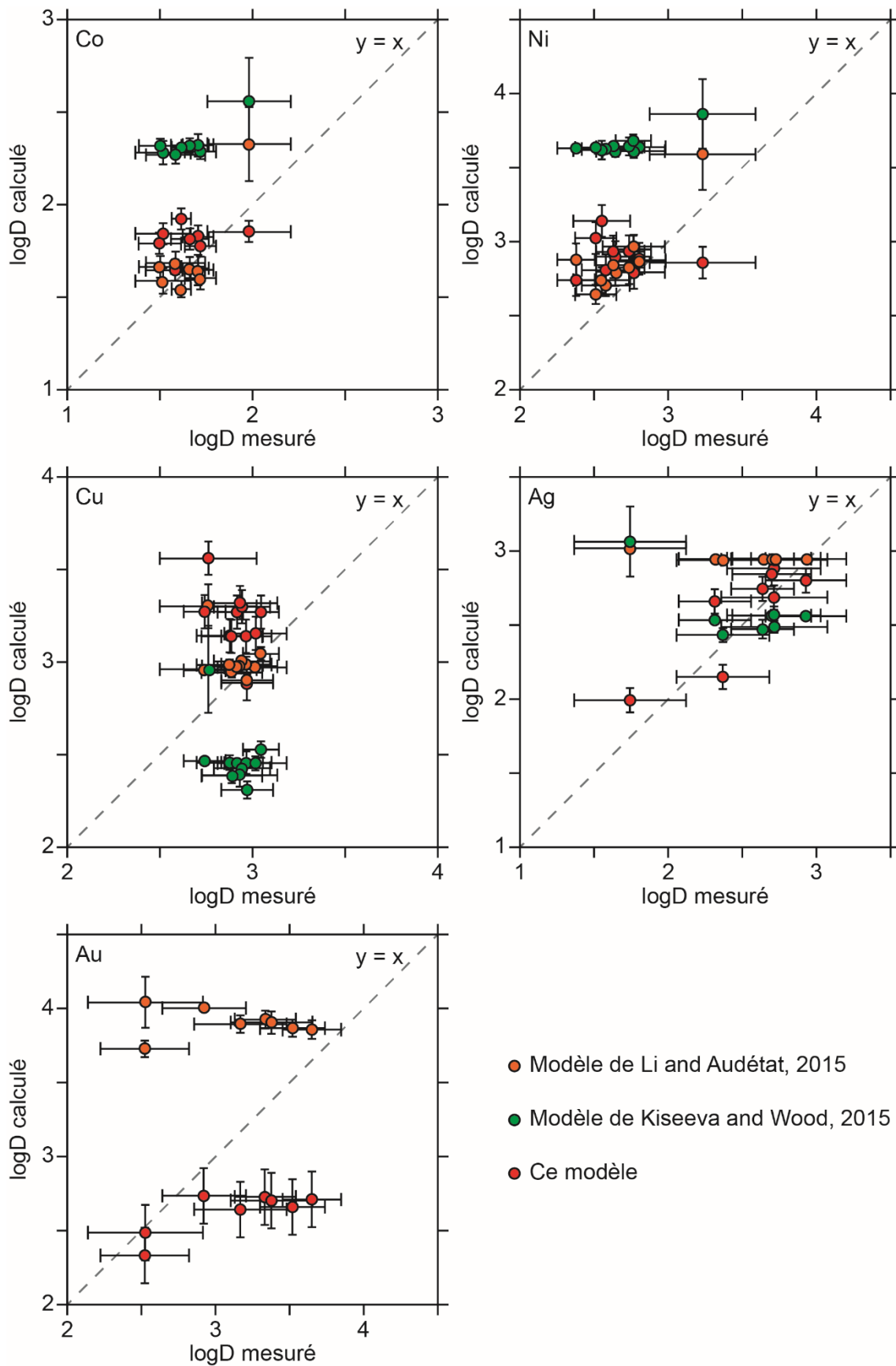


Figure V-16: Comparaison des modèles de Li and Audétat (2015) et de Kiseeva and Wood (2015) sur nos échantillons expérimentaux pour la détermination des coefficients de partage de Co, Ni, Cu, Ag et Au.

## V.7. Utilisations du modèle

Les modélisations effectuées permettent de calculer les coefficients de partage entre liquide sulfuré et liquide silicaté de Ni, Cu, Co, Pd, Ag, Pt et Au, ainsi que la teneur en FeO contenu dans le liquide sulfuré, pour des conditions ( $T$ ,  $P$ ,  $fO_2$ ) et compositions (liquides sulfuré et silicaté) données.

### V.7.1. Limitations des modèles

Avant de pouvoir utiliser directement les équations, il est nécessaire de rappeler les limites des différents modèles créés (section V.1). En premier lieu, et particulièrement en ce qui concerne le partage des éléments traces, le faible nombre de données utilisées dans la calibration induit directement une limitation dans les conditions d'application. Les espaces de calibration de chaque paramètre sont présentés dans le Tableau V-9, le Tableau V-10 et le Tableau V-11 pour chaque modèle. Les différents jeux de données utilisés dans les calibrations sont fournis dans la section V.1.

Une autre limitation concerne les équations d'échange utilisées pour les modèles, celles-ci considèrent des échanges entre espèces soufrées et oxydées dans chacun des liquides. Dans le choix des espèces présentes dans les deux liquides, nous avons pris en compte les quelques études existantes sur la spéciation des métaux dans les liquides sulfuré et silicaté (Borisov et al., 1994; Barin, 1995; Borisov and Palme, 1996; Borisov and Palme, 1997; Ripley et al., 2002; Botcharnikov et al., 2011; Jégo and Pichavant, 2012; Li and Audétat, 2012; Ariskin et al., 2013; Kiseeva and Wood, 2013; Wood and Kiseeva, 2015; Kiseeva and Wood, 2015; Laurenz et al., 2016). Pour une application correcte des modèles, ces espèces doivent être présentes et largement prédominantes. Si les métaux se trouvent dissous sous la forme d'espèces différentes (non associées à O ou à S, ou avec une spéciation différente), alors nos modèles ne seraient plus directement applicables. Enfin, ces modèles sont applicables pour des processus à l'équilibre entre liquide sulfuré et liquide silicaté et ne pourraient pas reproduire des processus cinétiques ou des enrichissements tardifs (Mungall, 2002).

Le dernier point faible de ces modèles est l'absence de prise en compte des barres d'erreurs sur la plupart des données de calibration. En effet, seules sont considérées les incertitudes mesurées sur le coefficient de partage, ou bien sur la teneur en O dans le liquide sulfuré. Les incertitudes sur chacun des autres paramètres ( $T$ ,  $P$ ,  $fO_2$ ,  $fS_2$ , composition chimique) ne sont pas prises en compte dans la calibration. Une nouvelle version est à l'étude afin de permettre la prise en compte des incertitudes de mesure sur les données de calibration.

Tableau V-9: Espaces de calibration des données de calibration des différents modèles, relatives aux conditions expérimentales.

	$T$ (°C)	$P$ (Mpa)	$\log(fO_2)$	$\Delta QFM$	$\log(fS_2)$	$1/2 \log(fS_2/fO_2)$
<i>Oxygène dans le liquide sulfuré</i>						
Min	1000	0.1	-13.72	-6.48	-4.96	2.50
Max	1450	2500	-5.33	2.11	3.40	5.75
$n$	382	382	382	382	382	382
<i>Partage du nickel</i>						
Min	1200	0.1	-9.40	-3.75	-2.50	2.60
Max	1450	1500	-6.13	2.11	2.48	4.42
$n$	41	41	41	41	41	41
<i>Partage du cuivre</i>						
Min	1200	0.1	-11.29	-3.49	-2.85	2.53
Max	1350	1500	-6.13	2.11	2.48	4.42
$n$	45	45	45	45	45	45
<i>Partage du cobalt</i>						
Min	1200	0.1	-9.40	-2.67	-1.80	2.97
Max	1350	1500	-6.13	2.11	2.48	4.42
$n$	16	16	16	16	16	16
<i>Partage du palladium</i>						
Min	1200	0.1	-12.00	-4.78	-2.40	3.37
Max	1450	800	-6.13	2.11	3.40	5.93
$n$	43	43	43	43	43	43
<i>Partage de l'argent</i>						
Min	1200	64.6	-9.03	-1.52	-0.74	3.75
Max	1300	1500	-6.13	2.11	2.48	4.42
$n$	9	9	9	9	9	9
<i>Partage du platine</i>						
Min	1200	0.1	-12.00	-4.78	-2.30	4.15
Max	1300	81.2	-6.13	2.11	3.40	5.93
$n$	36	36	36	36	36	36
<i>Partage de l'or</i>						
Min	1150	0.1	-12.00	-4.78	-2.30	3.89
Max	1300	1500	-6.13	2.11	2.48	5.93
$n$	32	32	32	32	32	32

Tableau V-10: Espaces de calibration des données de calibration des différents modèles pour le liquide silicaté (wt.%).

Composition de la phase silicatée (wt.%)											
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	S (ppm)	H <sub>2</sub> O	Total
<i>Partage du nickel</i>											
Min	36.43	0.34	8.70	0.98	7.11	2.32	0.05	0.00	280	0.91	92.78
Max	61.60	5.64	19.22	13.47	21.80	13.50	3.58	2.66	9370	2.34	101.55
<i>n</i>	41	37	41	41	41	41	41	37	39	9	41
<i>Partage du cuivre</i>											
Min	36.43	0.34	8.70	7.15	7.11	9.32	0.08	0.01	82	0.91	92.78
Max	53.05	5.64	17.49	12.37	21.80	13.50	3.58	2.66	9370	2.34	101.86
<i>n</i>	45	45	45	45	45	45	45	45	43	9	45
<i>Partage du cobalt</i>											
Min	37.71	0.34	8.70	8.20	8.62	9.03	0.05	0.00	640	0.91	92.78
Max	51.90	5.64	15.86	11.70	21.80	13.50	3.58	2.66	3734	2.34	100.82
<i>n</i>	16	16	16	16	16	16	16	16	14	7	16
<i>Partage du palladium</i>											
Min	45.78	0.71	12.14	7.30	8.19	8.72	1.19	0.08	546	0.91	95.09
Max	51.06	5.44	19.70	13.85	10.89	12.11	2.50	0.57	3734	2.34	101.86
<i>n</i>	18	18	43	43	18	18	18	18	38	7	18
<i>Partage de l'argent</i>											
Min	40.50	0.84	8.70	8.57	10.13	10.60	1.61	0.55	1186	0.91	95.09
Max	47.80	4.70	15.86	11.00	21.80	13.50	1.80	1.00	3734	2.34	100.00
<i>n</i>	9	9	9	9	9	9	9	9	7	7	9
<i>Partage du platine</i>											
Min	45.78	0.84	12.09	7.30	9.31	10.60	1.01	0.30	546	0.91	95.09
Max	51.56	5.50	19.70	13.80	10.89	12.17	1.73	0.57	3734	2.34	101.76
<i>n</i>	14	14	36	36	14	14	14	14	36	7	14
<i>Partage de l'or</i>											
Min	36.43	0.84	12.14	7.30	8.24	9.34	1.19	0.34	546	0.91	92.78
Max	50.35	5.64	19.70	12.37	10.89	12.16	3.58	2.66	9370	2.34	101.86
<i>n</i>	22	22	32	32	22	22	22	22	32	7	22

Tableau V-11: Espaces de calibration des données de calibration des différents modèles pour le liquide sulfuré (wt.%).

Composition de la phase sulfurée (wt.%)							
	S	Fe	Co	Ni	Cu	O	Total
<i>Oxygène dans le liquide sulfuré</i>							
Min	12.75	2.16	0.05	0.82	0.71	0.12	95.62
Max	39.80	71.41	3.41	59.11	77.48	15.28	104.60
<i>n</i>	382	382	21	105	190	382	382
<i>Partage du nickel</i>							
Min	28.80	13.30	0.05	0.41	0.00	0.70	94.88
Max	37.23	59.24	8.30	58.60	14.80	4.02	102.36
<i>n</i>	41	41	16	41	30	15	40
<i>Partage du cuivre</i>							
Min	20.36	2.16	0.05	0.41	0.71	0.12	94.88
Max	36.71	60.78	3.41	41.60	77.48	4.02	104.60
<i>n</i>	45	45	13	29	45	40	29
<i>Partage du cobalt</i>							
Min	30.10	13.90	0.05	0.82	0.00	0.70	95.62
Max	36.51	59.24	8.30	48.50	8.07	4.02	102.36
<i>n</i>	16	16	16	16	16	13	16
<i>Partage du palladium</i>							
Min	29.70	16.90	0.05	0.82	0.88	1.20	94.30
Max	37.50	66.70	3.41	52.40	8.07	4.02	104.43
<i>n</i>	43	43	7	38	13	34	43
<i>Partage de l'argent</i>							
Min	33.24	43.84	0.05	0.82	0.88	0.70	95.62
Max	36.51	59.24	3.41	10.50	8.07	4.02	99.58
<i>n</i>	9	9	9	9	9	9	9
<i>Partage du platine</i>							
Min	28.70	16.90	0.05	0.82	0.59	0.76	94.30
Max	37.50	66.70	3.41	52.40	8.07	4.02	105.63
<i>n</i>	36	36	7	36	14	26	36
<i>Partage de l'or</i>							
Min	28.70	16.90	0.05	0.51	0.88	0.73	94.30
Max	36.51	66.70	3.41	52.40	8.07	4.02	104.43
<i>n</i>	32	32	11	32	19	19	32

#### V.7.2. Résultats des modélisations

Les modélisations construites permettent de retracer les variations de la teneur en oxygène dans le liquide sulfuré, et des coefficients de partage de Ni, Cu, Co, Pt, Pd, Au et Ag, en fonction des conditions magmatiques : température, pression, fugacité d'oxygène, composition du liquide sulfuré et composition du liquide silicaté.

Les effets des différents paramètres ( $T$ ,  $P$ ,  $f_{O_2}$ ) sont étudiés isolément, en fixant la composition du liquide sulfuré et en faisant varier un seul paramètre à la fois (Figure V-17). La composition du liquide sulfuré choisie correspond à la composition des sulfures massifs de Noril'sk I, (Figure V-17, Naldrett, 2004), avec des teneurs en éléments traces fixées à 100 ppm, pour s'affranchir des effets de teneurs et avoir une comparaison plus simple. Les teneurs en silice et en fer du liquide silicaté ( $X_{SiO_2} = 0.48$  et  $Fe_2O_3_{tot} = 12.5$  wt.%) correspondent aux valeurs de la picrite de la suite de Tuklonsky (Figure V-17). Néanmoins, certains paramètres possèdent des relations entre eux : la  $f_{O_2}$  exprimée en  $\Delta QFM$  dépend de la température et de la pression (Frost, 1991), et la  $f_{S_2}$  est recalculée par rapport à la  $f_{O_2}$  en utilisant l'équation de Mungall and Brenan (2014) pour des conditions de saturation en sulfures. Les variations pour différentes températures, pressions et fugacités d'oxygène sont représentées dans la Figure V-18.

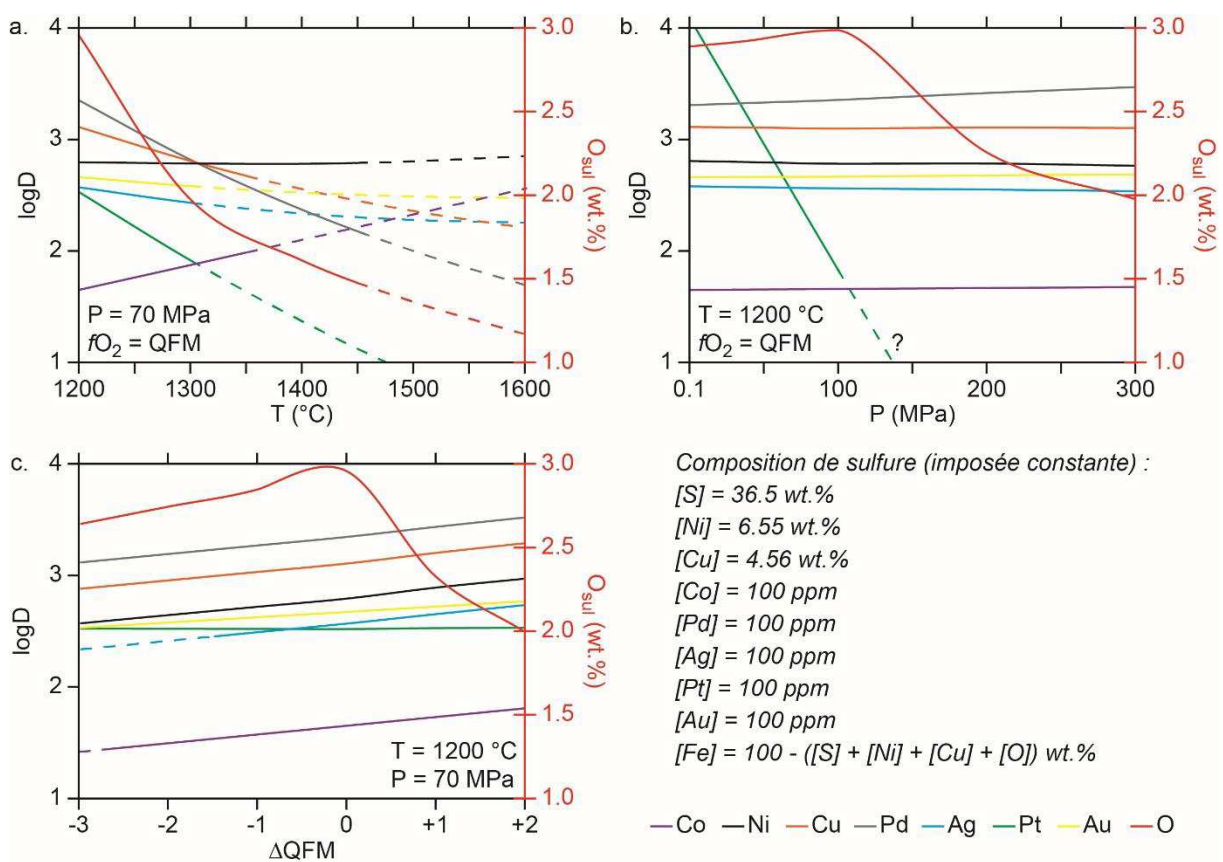
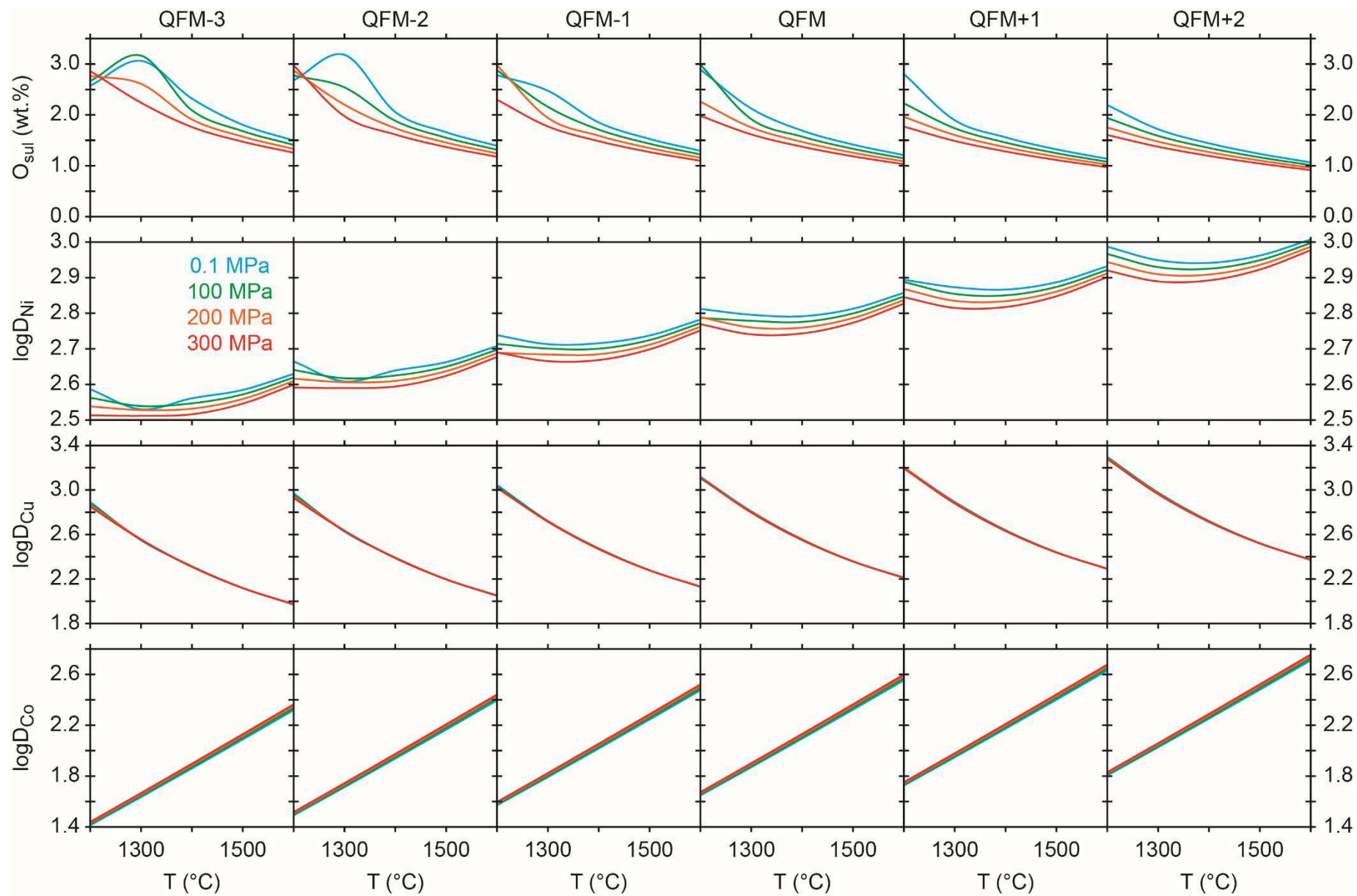
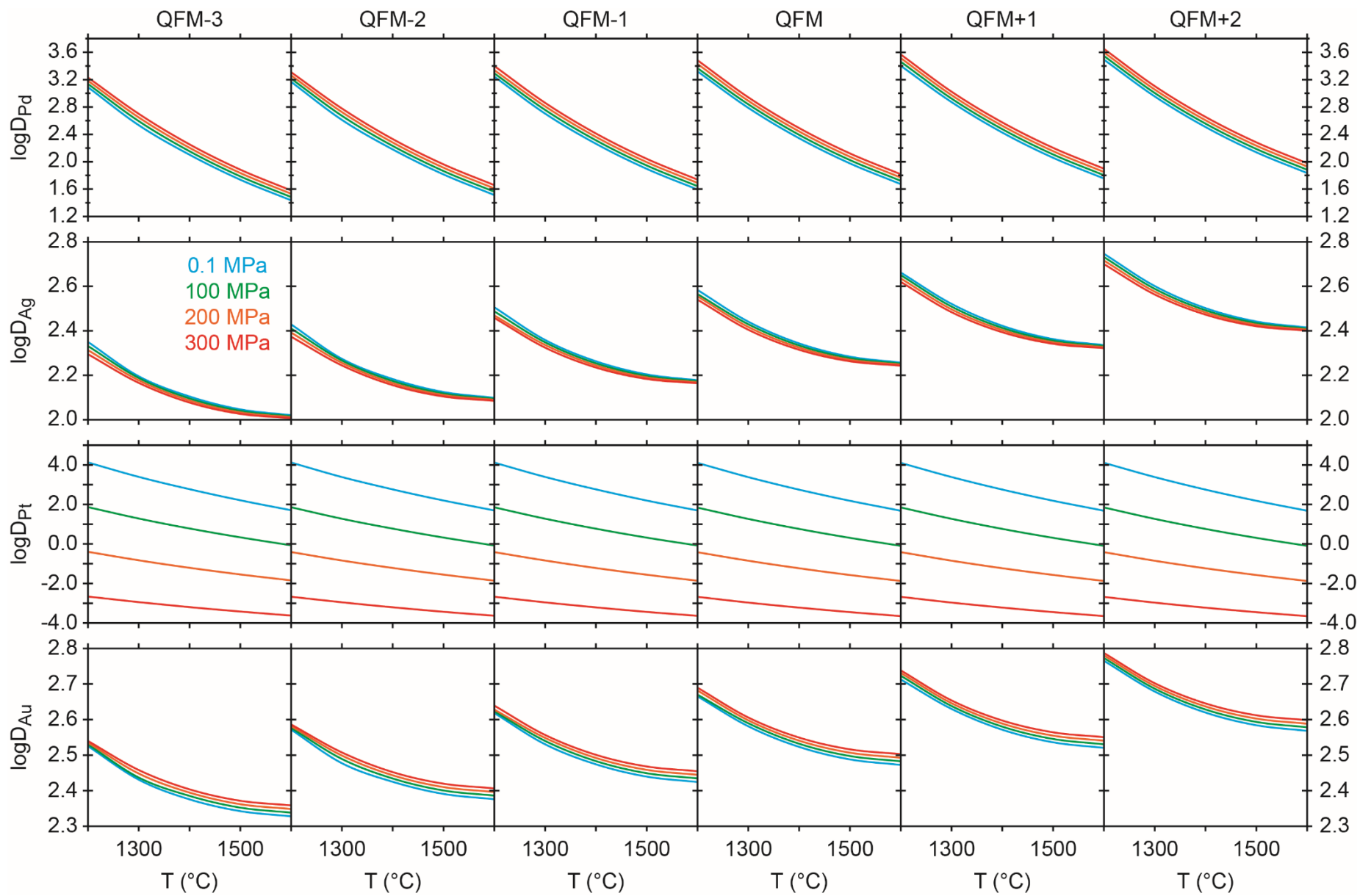


Figure V-17: Variations des coefficients de partage et de la teneur en oxygène du liquide sulfuré (wt.%) prédites par le modèle avec la température (a.), la pression (b.) et la fugacité d'oxygène (c.). Les tirets représentent les extrapolations en dehors des gammes de calibration, et le point d'interrogation (?) indique que la surprenante diminution du coefficient de partage du Pt avec la pression pourrait être liée en grande partie à un manque de données de calibration.

Figure V-18 (page suivante) : Variations globales prédites par les modélisations en fonction de la température (1200 - 1600 °C), de la pression (0.1 - 300 MPa) et de la  $f_{O_2}$  (QFM-3 - QFM+2) des teneurs en oxygène dans le liquide sulfuré et des coefficients de partage pour chaque élément.







L'effet de la température est étudié entre 1200 °C et 1600 °C, en gardant une pression constante, fixée à 70 MPa. La  $fO_2$  est fixée à QFM et recalculée pour chaque température considérée (Figure V-17 a., Figure V-18). La  $fS_2$  est calculée en utilisant une teneur en fer totale (exprimée sous la forme  $Fe_2O_3$  total) comparable à celle d'une picrite de la région de Noril'sk (12.5 wt.%) et pour chaque température considérée. Les calculs montrent que les valeurs des coefficients de partage du Co sont positivement corrélés avec la température, tandis que ceux de Cu, Pt, Pd, Ag et Au sont négativement corrélés (Figure V-17 a., Figure V-18). La température ne possède qu'un effet mineur sur le partage du nickel, qui est plutôt constant entre 1200 et 1600 °C (coefficient entre 600 et 700, avec un minimum autour de 1300 °C). La teneur en oxygène dans le liquide sulfuré prédite par le modèle diminue avec l'augmentation de température (à QFM, une baisse d'environ 1.8 wt.% O est prédite entre 1200 et 1600 °C, Figure V-17 a., Figure V-18).

L'effet de la pression est calculé entre 0.1 et 300 MPa, la température est fixée à 1200 °C et la  $fO_2$  (à QFM) et la  $fS_2$  sont calculées pour ces valeurs (Figure V-17 b., Figure V-18). La pression ne possède qu'un effet mineur (Figure V-17 b., Figure V-18) sur les coefficients de partage de Co, Pd et Au (très légère augmentation avec la pression) et de Ni, Cu et Ag (très légère diminution avec la pression). Au contraire, le modèle prédit de larges variations du coefficient de partage pour Pt, avec une augmentation sur 7 ordres de grandeur de 300 à 0.1 MPa (Figure V-17 b., Figure V-18). Ces variations sont calculées à partir des données de cette étude et des données à pression atmosphérique, et pourraient être un artefact dû au manque de données de calibration à haute pression (maximum 81.2 MPa, Tableau V-9). En effet, aucune donnée sous pression n'existe sur le partage entre liquide sulfuré et liquide silicaté excepté celles de cette étude, qui correspondent aux plus faibles valeurs de la base de données servant à la calibration (section V.1). L'expérience GV132Palu, a été effectuée à 200 MPa, mais n'étant pas à l'équilibre (section III.1), elle n'est pas incluse dans la calibration : elle montre un coefficient de partage du platine de  $177 \pm 120$  (Tableau III-10) non cohérent avec la prédiction du modèle ( $< 1$ , Figure V-17 b., Figure V-18), qui, si confirmé, redimensionnerait l'effet de pression pour le partage du platine. De nouvelles données sont donc requises pour pouvoir se prononcer sur cet effet de la pression sur le partage du Pt, jamais envisagé auparavant.

Pour tous les autres éléments, l'effet de la pression reste relativement faible par rapport à celui de la température (Figure V-17 b., Figure V-18). Les teneurs en oxygène dissous dans le liquide sulfuré sont comprises dans une gamme de 1.5 à 3 wt.%, avec un maximum observé aux alentours de 100 MPa (pour une température imposée à 1200 °C et une  $fO_2$  fixée à QFM). Une baisse de la teneur en O dans le liquide sulfuré est tout de même attendue avec une augmentation de pression (Figure V-17 b., Figure V-18).

L'effet de la fugacité d'oxygène est déterminé entre QFM-3 et QFM+2, pour une température fixée à 1200 °c et une pression à 70 MPa (Figure V-17 c., Figure V-18). Des effets similaires sont prédits par les équations pour tous les éléments, sauf pour Pt, qui ne montre aucune variation de son coefficient de partage avec la  $fO_2$ , à cause de l'assomption que le platine contenu dans le liquide silicaté est dissous sous forme PtS (section V.5.4, Figure V-12). Au contraire, le modèle prédit une dépendance positive des coefficients de partage avec la fugacité d'oxygène, identique pour Co, Ni, Cu, Pd et Ag, et légèrement plus faible pour l'or (Figure V-17 c., Figure V-18), dû à l'assomption faite que l'or est dissous dans le liquide silicaté sous forme  $Au_2S_{0.4}O_{0.6}$  (section V.5.5). Ces variations sont directement liées aux réactions d'échanges considérées initialement pour la construction des modèles.

Les variations calculées pour Ni semblent être opposées à celles indiquées par les données expérimentales (Figures III-32 et IV-5), et sont dues au fait que les données expérimentales possèdent des compositions des sulfures différentes, alors que les compositions de liquide sulfuré sont imposées constantes dans les simulations des modélisations.

Contrairement à ce qui aurait pu être attendu (Fonseca et al., 2008), une augmentation de la  $fO_2$  ne montre pas une augmentation de la teneur en oxygène dans le liquide sulfuré (Figure V-17 c), mais plutôt un maximum autour de QFM (variations entre 1.5 et 3 wt.% O, dans ces conditions de température et de pression). Globalement, une augmentation de la  $fO_2$  engendre une baisse de la teneur en O dans le liquide sulfuré. Néanmoins, ces variations sont directement dépendantes de l'équation de calcul de la  $fS_2$  de Mungall and Brenan (2014), utilisée pour les simulations, dans laquelle une dépendance entre  $fS_2$  et  $fO_2$  est observée avec un facteur de 1.157 (équation V.71). Si l'équation V.71 s'avère vrai, alors l'effet de la  $fO_2$  sur les coefficients de partage serait bien celui prédit dans la Figure V-17, dans le cas contraire, cela modifierait nos prédictions.

$$\log fS_2 = 0.00501 * T(K) + 1.157 * \Delta QFM - 0.0761 \quad V.71$$

$$* [Fe_2O_3]_{total}(wt. \%) - 6.2813 + 0.08 * P(kbar)$$

Le modèle pour le calcul de la  $fS_2$  actuellement en développement (Iacono-Marziano et al., 2016; Lefebvre, 2016) pourra permettre une meilleure compréhension des relations entre  $fS_2$  et  $fO_2$ , cruciales pour étudier les variations des coefficients de partage.

L'effet de la  $fS_2$  ne peut pas être étudié, car cette dernière est considérée dépendante de la  $fO_2$ , de la température, de la pression et de la teneur en fer du verre silicaté (Mungall and Brenan, 2014, équation V.71), si ces paramètres sont imposés constants, alors la  $fS_2$  calculée sera constante.

Le partage de chaque métal est ainsi plus ou moins influencé par un paramètre distinct :

- La température aura un effet plus important sur le partage de Cu, Co, Pd, Ag et Au, prédisant des baisses des coefficients de partage avec une augmentation de température, sauf pour Co, qui montre une augmentation des coefficients de partage.
- La pression possède un effet important sur le partage du platine, qui est probablement surestimé par le modèle : une baisse de 4 ordres de grandeur entre 0.1 et 200 MPa est prédite par les modèles, alors que les expériences montrent plutôt une baisse de 2 ordres de grandeur sur la même gamme de pression.
- L'augmentation de  $fO_2$  semble avoir un effet positif sur les coefficients de partage, et est similaire pour tous les éléments de par les assomptions faites initialement dans les réactions d'échange (sauf pour Pt et Au).

Les différentes variations prédites par le modèle permettent d'apporter quelques indices sur l'enrichissement des liquides sulfurés formés par ségrégation à partir d'un liquide silicaté pouvant conduire à la formation d'un gisement. En effet, un gisement de sulfures magmatiques possède un potentiel important si les sulfures qu'il contient sont riches en métaux (en faisant abstraction de la concentration spatiale), et donc formés à partir d'un  $D^{sul/sil}$  important. La modélisation effectuée dans ce travail indique que les valeurs de  $D^{sul/sil}$  ont des variations inverses à la température (excepté pour Co). Un liquide sulfuré enrichi aura alors plus de chances de se former avec le refroidissement du magma (sous des températures de l'ordre de 1200 °C, et inférieures) plutôt qu'à haute température. La pression n'ayant qu'un effet mineur sur le partage de la majorité des métaux (Ni, Cu, Pd, Ag et Au), et un effet inverse sur le partage du platine, il est alors possible de conclure qu'un magma qui ségrégera un liquide sulfuré tardivement (température basse) aura un potentiel plus important qu'un magma qui atteindra la saturation en sulfures « tôt » dans son histoire (i.e. haute température et haute pression). De plus, toujours d'après ces modélisations, l'enrichissement du liquide sulfuré en métaux sera d'autant plus grand que les conditions seront oxydantes (en veillant à rester dans le champ de stabilité des sulfures, généralement pour des  $fO_2 < QFM+2$ ). Si l'on ne regarde que le partage des métaux, des conditions crustales superficielles sont donc idéales pour former un gisement de sulfures magmatiques enrichis en métaux et particulièrement en Pt.

## VI. Perspectives

### VI.1. Rôle de la $fS_2$

L'un des points clés à envisager pour les prochaines études est le contrôle simultané des fugacités d'oxygène et de soufre. Ceci pourrait être effectué par le biais d'expériences en four à 1 bar, sous atmosphère contrôlée, ou bien à haute pression en utilisant des techniques permettant de contrôler la  $fS_2$ , comme une double capsule et la présence d'un assemblage tampon comme Pt-PtS ou Ru-RuS<sub>2</sub> (Mungall and Brenan, 2014). Ceci permettrait de séparer les effets de la  $fO_2$  et de la  $fS_2$  sur le partage des métaux, mais aussi dans un cadre plus général, d'estimer plus précisément les relations entre ces deux paramètres. En effet, il est généralement admis qu'à saturation en sulfures, la  $fO_2$  et la  $fS_2$  sont dépendantes (Mungall and Brenan, 2014, et références internes). Néanmoins, la relation entre  $fS_2$  et  $fO_2$  établie par ces auteurs n'est valable que dans le cas où la composition du sulfure est purement FeS, et ne saurait être appliquée pour des compositions majoritairement enrichies en Ni et Cu (Kress, 2007; Kress et al., 2008; Mungall and Brenan, 2014).

D'autre part, les échantillons produits pendant cette thèse ont montré une bordure d'interaction composée de PtS à l'interface capsule – échantillon (section III.4). Cette bordure d'interaction, essentiellement composée de Pt et de S, ne semble pas jouer de rôle majeur sur les teneurs en autres métaux (Fe, Ni, Cu, Co, Pd, Au, Ag) de l'échantillon. Cependant, dans certains cas extrêmes (particulièrement pour les conditions les plus réductrices, section III.4) cette bordure d'interaction est si importante qu'elle inhibe la ségrégation du liquide sulfuré à partir du liquide silicaté. Afin de minimiser cette interaction, plusieurs auteurs ont proposé l'ajout d'une capsule interne de différente composition (graphite ou olivine, Nash et al., 2016) permettant d'isoler l'échantillon et la capsule de platine. Une seule expérience a été conduite avec une capsule interne en poudre d'olivine, mais s'est retrouvée être un échec, l'approfondissement de cette technique est une piste à creuser pour les études suivantes.

La présence de cette bordure doit également avoir un rôle sur la  $fS_2$  de l'échantillon, puisqu'il s'agit d'une phase sulfurée (PtS), en coexistence avec la capsule en métal (Pt) et l'échantillon ; cet effet n'a pourtant pas été considéré dans le cadre de cette étude. Plusieurs questions se posent encore pour améliorer les interprétations, et connaître le véritable effet de cette bordure sur la  $fS_2$  globale de l'échantillon : Est-il limité ? Ou est-il imposé à tout le volume de l'échantillon ?

Malheureusement, il ne nous a pas été possible de déterminer la  $fS_2$  des échantillons produits par d'autres méthodes afin de les comparer avec celles déterminées par le calcul (Mungall and Brenan, 2014). D'autres expériences seraient à envisager pour essayer d'apporter des réponses à ce sujet. En parallèle, un modèle de prédiction du partage du soufre dans les magmas est actuellement en

développement (Iacono-Marziano et al., 2016; Lefebvre, 2016), et devrait permettre de recalculer les teneurs en soufre à saturation en sulfures, et les  $fS_2$  à partir des compositions du liquide silicaté et du liquide sulfuré, et ainsi d'avoir de meilleures appréciations des effets de  $fO_2$  et de  $fS_2$  vis-à-vis du partage des métaux.

## VI.2. Étude approfondie de la phase fluide

La phase fluide présente dans les échantillons de cette étude est une grande inconnue, et particulièrement sa composition, comme généralement dans les expériences en conditions magmatiques (haute pression et haute température). Aucune technique n'a été développée pour le moment afin d'analyser cette phase fluide de manière in situ avec le protocole expérimental utilisé dans cette étude. Or, la phase fluide est d'une importance capitale pour les études futures car elle peut influencer sur plusieurs paramètres et processus :

- La composition de la phase fluide pourrait indiquer plus précisément les fugacités d'oxygène et de soufre de l'échantillon.
- Les gouttelettes de liquide sulfuré sont toujours liées à une bulle (section III.3), un partage des métaux pourrait être évoqué entre la phase sulfurée et la phase fluide et représenter un moyen pour extraire des métaux du magma et les libérer dans l'atmosphère (Peregoedova et al., 2006; Le Vaillant et al., 2017).
- L'équilibre entre phase fluide et gouttelette de liquide sulfuré peut également se traduire en termes de partage de soufre, favorisant la croissance d'une des phases au détriment de l'autre (Peregoedova et al., 2006; Mungall et al., 2015; Le Vaillant et al., 2017).

Comprendre le rôle de la phase fluide dans les expériences pourrait également apporter des solutions sur les mécanismes physiques du transport des gouttelettes de liquide sulfuré dans les magmas. En effet, Mungall et al. (2015) proposent que les gouttelettes de liquide sulfuré liées aux bulles de phase fluide puissent être transportées verticalement au sein du magma, malgré leur densité plus importante, en se déstabilisant et « dégazant » au profit de la phase fluide. Les expériences de notre étude montrent la présence de gouttelettes de liquide sulfuré dans tout le volume de l'échantillon et non concentrées en base des capsules par gravité (section III.3, Figure III-6). De plus, chaque gouttelette est liée à une bulle de phase fluide, et une direction préférentielle peut être déterminée dans la capsule (la bulle est toujours vers le « haut » de la capsule par rapport à la gouttelette de liquide sulfuré, section III.3, Figure III-5, Figure III-6). Ces échantillons pourraient donc apporter des indices sur le transport des liquides sulfurés par la phase fluide, mais un protocole plus avancé et de nouvelles expériences doivent probablement être envisagés pour permettre une étude plus approfondie de ces processus.

### VI.3. Amélioration du modèle thermodynamique

Les améliorations pouvant être apportées à la modélisation thermodynamique sont abordées dans le paragraphe sur les limitations des modèles (section V.7.1), à cause du faible nombre de données sur des gammes de composition restreintes. De nombreuses études expérimentales sont encore requises afin de permettre une compréhension globale, particulièrement dans des compositions de liquides sulfurés enrichis à la fois en Ni et en Cu, tout en essayant de doper le moins possible en éléments traces pour un rapprochement direct avec les compositions naturelles. De plus, de nouvelles expériences et données en conditions crustales, mantelliques voire extra-terrestres, pourraient permettre de compléter les espaces de calibration du modèle, et fournir une base solide pour des applications dans ces différents domaines. Enfin, le principal point serait la prise en compte des incertitudes sur chaque variable incluse dans les équations (chapitre V) qui pourrait permettre d'affiner les régressions et les incertitudes générales calculées par les différents modèles.

Les différentes modélisations effectuées dans ce travail sont basées sur des équations d'échange faisant intervenir des espèces précises. Une amélioration à apporter serait la prise en compte du changement de spéciation des éléments chalcophiles, aussi bien dans le liquide silicaté que dans le liquide sulfuré, qui pourrait survenir sous l'effet de variations de différents paramètres tels que la  $fO_2$ , la  $fS_2$ , ou la teneur en soufre dans le liquide silicaté (voir discussions sur les espèces du Pt et de l'Au, sections V.5.4 et V.5.5). En effet, toutes les réactions d'échange sur lesquelles se basent les différentes modélisations impliquent qu'il n'y a aucun changement de l'état de valence de l'élément durant le partage entre la phase silicatée et la phase sulfurée (chapitre V), autrement dit, que les dépendances à la fugacité d'oxygène et à la fugacité de soufre sont opposées et de même valeur. Il est cependant concevable d'imaginer des espèces différentes entre les deux liquides, comme cela peut être le cas pour l'or (Botcharnikov et al., 2011; Jégo and Pichavant, 2012). L'or peut en effet être dissous sous les états de valence  $Au^{1+}$  ou  $Au^{3+}$  en fonction de la  $fO_2$  ou de la  $fS_2$  avec des espèces respectives  $Au_2O$ ,  $Au_2O_3$ ,  $Au_2S$ ,  $Au_2S_3$ . En conditions oxydantes, où le soufre est présent sous forme sulfure et sulfate dans le liquide silicaté, des espèces  $Au_2SO_4$  et  $Au_2(SO_4)_3$  pourraient également être majoritaires (Jégo and Pichavant, 2012). Dans le cadre de la modélisation semi-empirique de l'or, il serait intéressant de prendre en compte les potentiels changements d'espèces dissoutes dans le liquide silicaté selon les études, et construire une modélisation plus globale, en modifiant les équations en fonction de la  $fO_2$  déterminées expérimentalement par exemple. Le même exercice pourrait être appliqué pour les autres métaux, cependant, devant le manque de données et d'informations à ce sujet (pour différentes  $fO_2$  et  $fS_2$ ), il n'est pour l'instant pas possible de produire une modélisation prenant correctement ces effets en compte.



Enfin, l'utilisation des différents modèles sera également simplifiée par la création d'un fichier ou d'un programme de calcul à disposition des futurs utilisateurs.

## VII. Conclusion

Dans cette étude, le partage des éléments chalcophiles et sidérophiles est étudié par l'expérimentation en conditions crustales, pour des applications aux gisements de sulfures magmatiques de la région de Noril'sk-Talnakh (Russie).

Un protocole expérimental a été mis en place pour permettre la ségrégation d'un liquide sulfuré directement durant l'expérience à partir d'un liquide silicaté enrichi en soufre. Pour conserver une cohérence avec les processus naturels conduisant à la formation de gisements de sulfures magmatiques, plusieurs choix expérimentaux (différents des études précédentes) et analytiques ont été effectués :

- Des échantillons naturels provenant des gisements de la région de Noril'sk-Talnakh (picrite et basalte) sont utilisés, de manière à conserver un système naturel complexe et représentatif.
- Les concentrations en métaux ne sont pas dopées dans les expériences, pour un parallèle le plus direct possible avec les compositions naturelles de liquide sulfuré.
- Les expériences produites en conditions magmatiques crustales (1200 °C, 700 bar, en autoclave à chauffage interne) sont trempées rapidement pour permettre la conservation des textures de haute pression et haute température. Ceci permet une étude ciblée du partage entre liquide silicaté et liquide sulfuré avant toute évolution du système, i.e. cristallisation de minéraux silicatés ou de sulfures solides qui pourraient influencer sur le partage des éléments.
- Les expériences sont effectuées sous des conditions d'oxydoréduction variables, couvrant une gamme de  $fO_2$  de QFM-1.9 à QFM+2.1. Les expériences les plus oxydées (> QFM) sont les premières effectuées dans ces conditions pour la plupart des métaux étudiés, et viennent compléter un set de données restreint.
- Le verre silicaté, les gouttelettes de liquide sulfuré trempé et les olivines ont été analysés en détail, et les concentrations de plusieurs métaux d'intérêt (Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt et Au) ont été déterminées par microsonde électronique et ablation laser couplée à la spectrométrie de masse à plasma induit, afin de permettre le calcul des coefficients de partage de ces métaux.

Les résultats des expériences et des données de la littérature montrent des corrélations positives entre la valeur du coefficient de partage de Pd, Ag, Pt et Au et la teneur de l'élément dans la phase sulfurée, pour des concentrations à partir du ppm, suggérant que ces éléments ne suivent pas la loi de Henry. Au contraire, les coefficients de partage de Co, Ni et Cu semblent indépendants de la teneur en ces éléments dans la phase sulfurée pour des teneurs comprises entre le ppm et plusieurs dizaines de wt.%, et semblent donc suivre la loi de Henry. Ce comportement suggère que l'utilisation des coefficients de partage de la littérature, obtenus dans des expériences fortement dopées en métaux,

sur des compositions naturelles, amène probablement à des surestimations des teneurs en Pt, Pd, Ag et Au des liquides sulfurés, ou des sous-estimations des teneurs des liquides silicatés.

Les coefficients de partage déterminés dans cette étude sont utilisés pour apporter des compléments aux conditions de formation des sulfures magmatiques de la région de Noril'sk-Talnakh, et en particulier pour déterminer les rapports entre masses de liquide silicaté et de liquide sulfuré nécessaires à la formation de sulfures enrichis en métaux. Il est en effet nécessaire de faire intervenir de larges masses de magma (exprimées par le facteur R, Campbell and Naldrett, 1979) pour enrichir un liquide sulfuré dans les concentrations naturellement observables dans la région de Noril'sk-Talnakh. Il est également nécessaire de prendre en compte les variations des coefficients de partage de Pd et Pt avec les teneurs en métaux du liquide sulfuré ainsi qu'un magma parent enrichi en Pd et Pt par rapport aux laves affleurantes dans la région de Noril'sk-Talnakh (respectivement 5 et 10 fois plus que le basalte de la suite de Tuklonsky). Un magma enrichi de cette façon n'est possible que si ce dernier contient du soufre et possède une  $fO_2$  supérieure à QFM-1, ce qui pourrait témoigner d'interactions avec les roches encaissantes (Arndt et al., 2005; Ripley and Li, 2013; Iacono-Marziano et al., 2017). Cette étude montre qu'un facteur R compris entre 300 et 6000 pourrait expliquer la majorité des compositions des sulfures disséminés, et un facteur R entre 300 et 1000, la majorité des compositions de sulfures massifs de cette région. Ces facteurs R sont comparables à ceux précédemment supposés (entre 1000 et 10000, Barnes and Maier, 1999; Mungall and Brenan, 2014) et impliquent qu'un gisement comme Noril'sk ne peut être formé que si de larges masses de magmas enrichissent successivement le liquide sulfuré. Ces larges masses (et volumes) de magma sont incompatibles avec une intrusion en système fermé, mais corroborent plutôt l'hypothèse que le gisement de Noril'sk se forme au sein d'une intrusion servant de conduit vers la surface, dans un environnement dynamique (Arndt et al., 2003; Naldrett, 2004; Robertson et al., 2015; Barnes et al., 2016).

Une modélisation des coefficients de partage a été construite avec les résultats expérimentaux et les coefficients de partage présents dans la littérature, afin de déterminer et quantifier leurs variations sous l'effet de différents paramètres ( $T$ ,  $P$ ,  $fO_2$ ,  $fS_2$ , composition des liquides sulfuré et silicaté). Parmi ces paramètres, la température semble jouer un rôle primordial pour la majorité des métaux, une diminution de la température produisant une augmentation des coefficients de partage pour quasiment tous les métaux, à l'exception du cobalt. Pour le Pt, la pression possède un rôle important, provoquant une augmentation des coefficients de partage avec une baisse de pression. Des conditions réductrices semblent également plus favorables à l'enrichissement d'un liquide sulfuré, pour tous les métaux. Cela suggère que les magmas mafiques à l'équilibre avec les liquides sulfurés les plus enrichis sont ceux qui ont les plus faibles températures et pressions, et les fugacités d'oxygène les plus élevées.

## Références bibliographiques

- van Achterbergh E., Ryan C. G. and Griffin W. L. (2000) Glitter User's manual. On-line interactive data reduction for the LA-ICP-MS microprobe.
- Anenburg M. and Mavrogenes J. A. (2016) Experimental observations on noble metal nanonuggets and Fe-Ti oxides, and the transport of platinum group elements in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **192**, 258–278.
- Ariskin A. A., Danyushevsky L. V., Bychkov K. A., McNeill A. W., Barmina G. S. and Nikolaev G. S. (2013) Modeling Solubility of Fe-Ni Sulfides in Basaltic Magmas: The Effect of Nickel. *Econ. Geol.* **108**, 1983–2003.
- Arndt N., Ganino C. and Kesler S. (2010) *Ressources minérales : Nature, origine et exploitation. Cours et exercices corrigés.*, Dunod.
- Arndt N. T., Czamanske G. K., Walker R. J., Chauvel C. and Fedorenko V. A. (2003) Geochemistry and Origin of the Intrusive Hosts of the Noril'sk-Talnakh Cu-Ni-PGE Sulfide Deposits. *Econ. Geol.* **98**, 495–515.
- Arndt N. T., Leshner C. M. and Czamanske G. K. (2005) Mantle-derived magmas and magmatic Ni-Cu-(PGE) deposits. *Econ. Geol. 100th Anniv. Vol.*, 5–23.
- Barin I. (1995) *Thermochemical data of pure substances*. Third Edition.,
- Barnes S. J., Cruden A. R., Arndt N. and Saumur B. M. (2016) The mineral system approach applied to magmatic Ni-Cu-PGE sulphide deposits. *Ore Geol. Rev.* **76**, 296–316.
- Barnes S. J., Godel B., Gürer D., Brenan J. M., Robertson J. and Paterson D. (2013) Sulfide-Olivine Fe-Ni Exchange and the Origin of Anomalously Ni Rich Magmatic Sulfides. *Econ. Geol.* **108**, 1971–1982.
- Barnes S. J., Le Vaillant M. and Lightfoot P. C. (2017a) Textural development in sulfide-matrix ore breccias in the Voisey's Bay Ni-Cu-Co deposit, Labrador, Canada. *Ore Geol. Rev.* **90**, 414–438.
- Barnes S. J., Mungall J. E., Vaillant M. L., Godel B., Leshner C. M., Holwell D., Lightfoot P. C., Krivolutskaia N. and Wei B. (2017b) Sulfide-silicate textures in magmatic Ni-Cu-PGE sulfide ore deposits: Disseminated and net-textured ores. *Am. Mineral.* **102**, 473–506.
- Barnes S.-J., Cox R. A. and Zientek M. L. (2006) Platinum-group element, Gold, Silver and Base Metal distribution in compositionally zoned sulfide droplets from the Medvezky Creek Mine, Noril'sk, Russia. *Contrib. Mineral. Petrol.* **152**, 187–200.
- Barnes S.-J. and Maier W. D. (1999) The fractionation of Ni, Cu and the noble metals in silicate and sulphide liquids. *Short Course Notes - Geol. Assoc. Can.* **13**, 69–106.
- Beermann O., Botcharnikov R. E., Holtz F., Diedrich O. and Nowak M. (2011) Temperature dependence of sulfide and sulfate solubility in olivine-saturated basaltic magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 7612–7631.
- Bezmen N. I., Asif M., Brüggemann G. E., Romanenko I. M. and Naldrett A. J. (1994) Distribution of Pd, Rh, Ru, Ir, Os, and Au between sulfide and silicate metals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1251–1260.

- Bezmen N. I., Brüggmann G. Y. and Naldrett A. J. (1991) Mechanism of Concentration of Platinum-Group Elements: Partitioning Between Silicate and Sulfide Melts. *Int. Geol. Rev.* **33**, 784–792.
- Blaine F. A., Linnen R. L., Holtz F. and Brüggmann G. E. (2005) Platinum solubility in a haplobasaltic melt at 1250°C and 0.2 GPa: The effect of water content and oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 1265–1273.
- Borisov A. and Palme H. (1997) Experimental determination of the solubility of platinum in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4349–4357.
- Borisov A. and Palme H. (2000) Solubilities of noble metals in Fe-containing silicate melts as derived from experiments in Fe-free systems. *Am. Mineral.* **85**, 1665–1673.
- Borisov A., Palme H. and Spettel B. (1994) Solubility of palladium in silicate melts: Implications for core formation in the Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 705–716.
- Borisov D. A. and Palme D. H. (1996) Experimental determination of the solubility of Au in silicate melts. *Mineral. Petrol.* **56**, 297–312.
- Botcharnikov R. E., Holtz F., Mungall J. E., Beermann O., Linnen R. L. and Garbe-Schönberg D. (2013) Behavior of gold in a magma at sulfide-sulfate transition: Revisited. *Am. Mineral.* **98**, 1459–1464.
- Botcharnikov R. E., Koepke J., Holtz F., McCammon C. and Wilke M. (2005) The effect of water activity on the oxidation and structural state of Fe in a ferro-basaltic melt. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5071–5085.
- Botcharnikov R. E., Linnen R. L., Wilke M., Holtz F., Jugo P. J. and Berndt J. (2011) High gold concentrations in sulphide-bearing magma under oxidizing conditions. *Nat. Geosci.* **4**, 112–115.
- Brenan and Caciagli (2000) Fe-Ni exchange between olivine and sulphide liquid: Implications for oxygen barometry in sulphide-saturated magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 307–320.
- Brenan J. M. (2003) Effects of  $fO_2$ ,  $fS_2$ , temperature, and melt composition on Fe-Ni exchange between olivine and sulfide liquid: implications for natural olivine–sulfide assemblages. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 2663–2681.
- Brenan J. M., Bennett N. R. and Zajacz Z. (2016) Experimental Results on Fractionation of the Highly Siderophile Elements (HSE) at Variable Pressures and Temperatures during Planetary and Magmatic Differentiation. *Rev. Mineral. Geochem.* **81**, 1–87.
- Brüggmann G. E., Naldrett A. J., Asif M., Lightfoot P. C., Gorbachev N. S. and Fedorenko V. A. (1993) Siderophile and chalcophile metals as tracers of the evolution of the Siberian Trap in the Noril'sk region, Russia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2001–2018.
- Campbell I. H. and Naldrett A. J. (1979) The influence of silicate:sulfide ratios on the geochemistry of magmatic sulfides. *Econ. Geol.* **74**, 1503–1506.
- Carroll M. R. and Rutherford M. J. (1985) Sulfide and sulfate saturation in hydrous silicate melts. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **90**, C601–C612.

- Carroll M. R. and Rutherford M. J. (1987) The Stability of Igneous Anhydrite: Experimental Results and Implications for Sulfur Behavior in the 1982 El Chichon Trachyandesite and Other Evolved Magmas. *J. Petrol.* **28**, 781–801.
- Chabot N. L., Campbell A. J., Jones J. H., Humayun M. and Agee C. B. (2003) An experimental test of Henry's Law in solid metal-liquid metal systems with implications for iron meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.* **38**, 181–196.
- Champallier R. (2005) Déformation expérimentale à Haute Température et Haute Pression de magmas partiellement cristallisés. phdthesis, Université d'Orléans.
- Chung H.-Y. and Mungall J. E. (2009) Physical constraints on the migration of immiscible fluids through partially molten silicates, with special reference to magmatic sulfide ores. *Earth Planet. Sci. Lett.* **286**, 14–22.
- Cottrell E. and Walker D. (2006) Constraints on core formation from Pt partitioning in mafic silicate liquids at high temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 1565–1580.
- Courtial P., Gottsmann J., Holzheid A. and Dingwell D. B. (1999) Partial molar volumes of NiO and CoO liquids: implications for the pressure dependence of metal-silicate partitioning. *Earth Planet. Sci. Lett.* **171**, 171–183.
- Crocket J. H., Fleet M. E. and Stone W. E. (1997) Implications of composition for experimental partitioning of platinum-group elements and gold between sulfide liquid and basalt melt: The significance of nickel content. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4139–4149.
- Cuney M. (2016) Les minerais. *Encycl. Universalis*.
- Czamanske G. K., Wooden J. L., Zientek M. L., Fedorenko V. A., Zen'ko T. E., King B. W., Knight R. J. and Siems D. F. (1994) Chemostratigraphy of Siberian trap lavas, Noril'sk District, Russia: Implications for the evolution of flood basalt magmas. In *Proceedings of the Sudbury-Noril'sk Symposium* Lightfoot, P.C. and Naldrett, A.J. pp. 313–342.
- Czamanske G. K., Zen'ko T. E., Fedorenko V. A., Calk L. C., Budahn J. R., Bullock J. H., Fries T. L., King B. W. and Siems D. F. (2002) *Petrographic and geochemical characterization of ore-bearing intrusions of the Noril'sk type, Siberia: with discussion of their origin.*, USGS.
- Devine J. D., Gardner J. E., Brack H. P., Layne G. D. and Rutherford M. J. (1995) Comparison of microanalytical methods for estimating H<sub>2</sub>O contents of silicic volcanic glasses. *Am. Mineral.* **80**, 319–328.
- Di Carlo I. (2005) Experimental simulation of pre-eruptive conditions of "yellow pumice"-Stromboli (Aeolian arc)-Italy.
- Drake M. J. and Holloway J. R. (1981) Partitioning of Ni between olivine and silicate melt: The 'Henry's Law problem' reexamined. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 431–437.
- Ertel W., Dingwell D. B. and Sylvester P. J. (2008) Siderophile elements in silicate melts — A review of the mechanically assisted equilibration technique and the nanonugget issue. *Chem. Geol.* **248**, 119–139.
- Ertel W., O'Neill H. S. C., Sylvester P. J. and Dingwell D. B. (1999) Solubilities of Pt and Rh in a haplobasaltic silicate melt at 1300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2439–2449.

- Fine G. and Stolper E. (1986) Dissolved carbon dioxide in basaltic glasses: concentrations and speciation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **76**, 263–278.
- Fiorentini M. L., Barnes S. J., Leshner C. M., Heggie G. J., Keays R. R. and Burnham O. M. (2010) Platinum Group Element Geochemistry of Mineralized and Nonmineralized Komatiites and Basalts. *Econ. Geol.* **105**, 795–823.
- Fleet M. E., Crocket J. H., Liu M. and Stone W. E. (1999) Laboratory partitioning of platinum-group elements (PGE) and gold with application to magmatic sulfide–PGE deposits. *Lithos* **47**, 127–142.
- Fleet M. E., Crocket J. H. and Stone W. E. (1996) Partitioning of platinum-group elements (Os, Ir, Ru, Pt, Pd) and gold between sulfide liquid and basalt melt. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2397–2412.
- Fleet M. E. and MacRae N. D. (1987) Partition of Ni between olivine and sulfide: the effect of temperature,  $fO_2$  and  $fS_2$ . *Contrib. Mineral. Petrol.* **95**, 336–342.
- Fleet M. E., MacRae N. D. and Osborne M. D. (1981) The partition of nickel between olivine, magma and immiscible sulfide liquid. *Chem. Geol.* **32**, 119–127.
- Fleet M. E., Stone W. E. and Crocket J. H. (1991) Partitioning of palladium, iridium, and platinum between sulfide liquid and basalt melt: Effects of melt composition, concentration, and oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 2545–2554.
- Fonseca R. O. C., Campbell I. H., O'Neill H. S. C. and Allen C. M. (2009) Solubility of Pt in sulphide mattes: Implications for the genesis of PGE-rich horizons in layered intrusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 5764–5777.
- Fonseca R. O. C., Campbell I. H., O'Neill H. S. C. and Fitzgerald J. D. (2008) Oxygen solubility and speciation in sulphide-rich mattes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 2619–2635.
- Fortenfant S. S., Günther D., Dingwell D. B. and Rubie D. C. (2003) Temperature dependence of Pt and Rh solubilities in a haplobasaltic melt. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 123–131.
- Francis R. D. (1990) Sulfide globules in mid-ocean ridge basalts (MORB), and the effect of oxygen abundance in Fe-S-O liquids on the ability of those liquids to partition metals from MORB and komatiite magmas. *Chem. Geol.* **85**, 199–213.
- Frost B. R. (1991) Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance. *Rev. Mineral. Geochem.* **25**, 1–9.
- Gaetani G. A. and Grove T. L. (1997) Partitioning of moderately siderophile elements among olivine, silicate melt, and sulfide melt: Constraints on core formation in the Earth and Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1829–1846.
- Gaillard F., Scaillet B., Pichavant M. and Iacono-Marziano G. (2015) The redox geodynamics linking basalts and their mantle sources through space and time. *Chem. Geol.* **418**, 217–233.
- Holloway J. R., Dixon J. E. and Pawley A. R. (1992) An internally heated, rapid-quench, high-pressure vessel. *Am. Mineral.* **77**, 643–646.

- Iacono-Marziano G., Ferraina C., Gaillard F., Di Carlo I. and Arndt N. T. (2017) Assimilation of sulfate and carbonaceous rocks: Experimental study, thermodynamic modeling and application to the Noril'sk-Talnakh region (Russia). *Ore Geol. Rev.* **90**, 399–413.
- Iacono-Marziano G., Gaillard F., Lefebvre T. and Ferraina C. (2016) Modelling the thermodynamics Sulfur in Silicate Melts. In *AGU Fall Meeting Abstracts*
- Iacono-Marziano G., Gaillard F., Scaillet B., Polozov A. G., Marecal V., Pirre M. and Arndt N. T. (2012a) Extremely reducing conditions reached during basaltic intrusion in organic matter-bearing sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* **357–358**, 319–326.
- Iacono-Marziano G., Morizet Y., Le Trong E. and Gaillard F. (2012b) New experimental data and semi-empirical parameterization of H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> solubility in mafic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **97**, 1–23.
- Jackson S. E. (2008) Chapter 11: Calibration strategies for element analysis by LA-ICP-MS. In *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues* Mineralogical Association of Canada Short Course.
- Jébrak M. and Marcoux E. (2008) *Géologie des ressources minérales.*, Ministère des ressources naturelles et de la faune, Québec, Canada.
- Jégo S. and Pichavant M. (2012) Gold solubility in arc magmas: Experimental determination of the effect of sulfur at 1000 °C and 0.4 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* **84**, 560–592.
- Jochum K. P., Nohl U., Herwig K., Lammel E., Stoll B. and Hofmann A. W. (2005) GeoReM: A New Geochemical Database for Reference Materials and Isotopic Standards. *Geostand. Geoanalytical Res.* **29**, 333–338.
- Jugo P. J. (2009) Sulfur content at sulfide saturation in oxidized magmas. *Geology* **37**, 415–418.
- Jugo P. J., Luth R. W. and Richards J. P. (2005) An Experimental Study of the Sulfur Content in Basaltic Melts Saturated with Immiscible Sulfide or Sulfate Liquids at 1300°C and 1.0 GPa. *J. Petrol.* **46**, 783–798.
- Kiseeva E. S., Fonseca R. O. C. and Smythe D. (2017) Chalcophile Elements and Sulfides in the Upper Mantle. *Elements* **13**, 111–116.
- Kiseeva E. S. and Wood B. J. (2013) A simple model for chalcophile element partitioning between sulphide and silicate liquids with geochemical applications. *Earth Planet. Sci. Lett.* **383**, 68–81.
- Kiseeva E. S. and Wood B. J. (2015) The effects of composition and temperature on chalcophile and lithophile element partitioning into magmatic sulphides. *Earth Planet. Sci. Lett.* **424**, 280–294.
- Kress V. (1997) Thermochemistry of sulfide liquids. I. the system O-S-Fe at 1 bar. *Contrib. Mineral. Petrol.* **127**, 176–186.
- Kress V. (2007) Thermochemistry of sulfide liquids. III. Ni-bearing liquids at 1 bar. *Contrib. Mineral. Petrol.* **154**, 191–204.
- Kress V., Greene L. E., Ortiz M. D. and Mioduszewski L. (2008) Thermochemistry of sulfide liquids IV: density measurements and the thermodynamics of O–S–Fe–Ni–Cu liquids at low to moderate pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.* **156**, 785–797.



- Krivolutskaya N. A., Ariskin A. A., Sluzhenikin S. F. and Turovtsev D. M. (2001) Geochemical thermometry of rocks of the Talnakh intrusion: assessment of the melt composition and the crystallinity of the parental magma. *Petrology* **9**, 389–414.
- Laurenz V. (2012) Effect of iron and sulfur on the solubility of highly siderophile elements in silicate melts. PhD Thesis.
- Laurenz V., Fonseca R. O. C., Ballhaus C., Jochum K. P., Heuser A. and Sylvester P. J. (2013) The solubility of palladium and ruthenium in picritic melts: 2. The effect of sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta* **108**, 172–183.
- Laurenz V., Fonseca R. O. C., Ballhaus C. and Sylvester P. J. (2010) Solubility of palladium in picritic melts: 1. The effect of iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 2989–2998.
- Laurenz V., Rubie D. C., Frost D. J. and Vogel A. K. (2016) The importance of sulfur for the behavior of highly-siderophile elements during Earth's differentiation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **194**, 123–138.
- Le Vaillant M., Barnes S. J., Mungall J. E. and Mungall E. L. (2017) Role of degassing of the Noril'sk nickel deposits in the Permian–Triassic mass extinction event. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 201611086.
- Le Vaillant M., Fiorentini M. L. and Barnes S. J. (2018) Chapter 2 - Review of Predictive and Detective Exploration Tools for Magmatic Ni-Cu-(PGE) Deposits, With a Focus on Komatiite-Related Systems in Western Australia. In *Processes and Ore Deposits of Ultramafic-Mafic Magmas through Space and Time* (eds. S. K. Mondal and W. L. Griffin). Elsevier. pp. 47–78.
- Lefebvre T. (2016) Comportement du soufre dans les magmas: Partage entre liquide silicaté, sulfures et phase fluide. Rapport Master 2, Orléans.
- Li C. and Ripley E. M. (2005) Empirical equations to predict the sulfur content of mafic magmas at sulfide saturation and applications to magmatic sulfide deposits. *Miner. Deposita* **40**, 218–230.
- Li C., Ripley E. M. and Naldrett A. J. (2009) A new genetic model for the giant Ni-Cu-PGE sulfide deposits associated with the Siberian flood basalts. *Econ. Geol.* **104**, 291–301.
- Li C., Ripley E. M. and Naldrett A. J. (2003) Compositional Variations of Olivine and Sulfur Isotopes in the Noril'sk and Talnakh Intrusions, Siberia: Implications for Ore-Forming Processes in Dynamic Magma Conduits. *Econ. Geol.* **98**, 69–86.
- Li Y. (2014) Chalcophile element partitioning between sulfide phases and hydrous mantle melt: Applications to mantle melting and the formation of ore deposits. *J. Asian Earth Sci.* **94**, 77–93.
- Li Y. and Audétat A. (2015) Effects of temperature, silicate melt composition, and oxygen fugacity on the partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between sulfide phases and silicate melt. *Geochim. Cosmochim. Acta* **162**, 25–45.
- Li Y. and Audétat A. (2013) Gold solubility and partitioning between sulfide liquid, monosulfide solid solution and hydrous mantle melts: Implications for the formation of Au-rich magmas and crust–mantle differentiation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **118**, 247–262.

- Li Y. and Audétat A. (2012) Partitioning of V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Sb, W, Au, Pb, and Bi between sulfide phases and hydrous basanite melt at upper mantle conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **355–356**, 327–340.
- Lightfoot P. C., Hawkesworth C. J., Hergt J., Naldrett A. J., Gorbachev N. S., Fedorenko V. A. and Doherty W. (1994) Chemostratigraphy of Siberian trap lavas, Noril'sk District, Russia: Implications for the evolution of flood basalt magmas. In *Proceedings of the Sudbury-Noril'sk Symposium* Lightfoot, P.C. and Naldrett, A.J. pp. 283–312.
- Lightfoot P. C. and Naldrett A. J. (1994) *Proceedings of the Sudbury-Noril'sk Symposium.*, [Sudbury]: Ontario, Ministry of Northern Development and Mines.
- Longerich H. P., Jackson S. E. and Günther D. (1996) Inter-laboratory note. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *J. Anal. At. Spectrom.* **11**, 899–904.
- Lorand J. P. (1990) Are spinel lherzolite xenoliths representative of the abundance of sulfur in the upper mantle? *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1487–1492.
- Lorand J.-P. and Luguet A. (2016) Chalcophile and Siderophile Elements in Mantle Rocks: Trace Elements Controlled By Trace Minerals. *Rev. Mineral. Geochem.* **81**, 441–488.
- MacLean W. H. and Shimazaki H. (1976) The partition of Co, Ni, Cu, and Zn between sulfide and silicate liquids. *Econ. Geol.* **71**, 1049–1057.
- Mao Y.-J., Qin K.-Z., Barnes S. J., Ferraina C., Iacono–Marziano G., Verrall M., Tang D. and Xue S. (2017) A revised oxygen barometry in sulfide-saturated magmas and application to the Permian magmatic Ni–Cu deposits in the southern Central Asian Orogenic Belt. *Miner. Deposita*, 1–25.
- Masaitis V. L. (1983) Permian and Triassic volcanism in Siberia : problems of dynamic reconstruction. *Zap Vses Miner. Obshchest* **112**, 412–425.
- Mavrogenes J. A. and O'Neill H. S. C. (1999) The relative effects of pressure, temperature and oxygen fugacity on the solubility of sulfide in mafic magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 1173–1180.
- May T. W. and Wiedmeyer R. H. (1998) A table of polyatomic interferences in ICP-MS. *At. Spectrosc.* **19**, 6.
- Médard E., Schmidt M. W., Wälle M., Keller N. S. and Günther D. (2015) Platinum partitioning between metal and silicate melts: Core formation, late veneer and the nanonuggets issue. *Geochim. Cosmochim. Acta* **162**, 183–201.
- Merrill R. B. and Wyllie P. J. (1973) Absorption of iron by platinum capsules in high pressure rock melting experiments. *Am. Mineral.* **58**, 16–20.
- Misra K. (2000) *Understanding Mineral Deposits.*, Springer Science & Business Media.
- Morizet Y., Gennaro E., Jegou S., Zajacz Z., Iacono-Marziano G., Pichavant M., Di Carlo I., Ferraina C. and Lesne P. (2017) A Raman calibration for the quantification of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> groups dissolved in silicate glasses: Application to natural melt inclusions. *Am. Mineral.* **102**, 2065–2076.

- Mukhopadhyay B., Basu S. and Holdaway M. J. (1993) A discussion of Margules-type formulations for multicomponent solutions with a generalized approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 277–283.
- Mungall J. E. (2014) 13.8 - Geochemistry of Magmatic Ore Deposits. In *Treatise on Geochemistry (Second Edition)* (ed. H. D. H. K. Turekian). Elsevier, Oxford. pp. 195–218.
- Mungall J. E. (2002) Kinetic Controls on the Partitioning of Trace Elements Between Silicate and Sulfide Liquids. *J. Petrol.* **43**, 749–768.
- Mungall J. E. and Brenan J. M. (2014) Partitioning of platinum-group elements and Au between sulfide liquid and basalt and the origins of mantle-crust fractionation of the chalcophile elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **125**, 265–289.
- Mungall J. E., Brenan J. M., Godel B., Barnes S. J. and Gaillard F. (2015) Transport of metals and sulphur in magmas by flotation of sulphide melt on vapour bubbles. *Nat. Geosci.* **8**, 216–219.
- Mungall J. E. and Naldrett A. J. (2008) Ore Deposits of the Platinum-Group. *Elements* **4**, 253–258.
- Mysen B. O. (1979) Nickel partitioning between olivine and silicate melt; Henry's law revisited. *Am. Mineral.* **64**, 1107–1114.
- Naldrett A. J. (1992) A model for the Ni-Cu-PGE ores of the Noril'sk region and its application to other areas of flood basalt. *Econ. Geol.* **87**, 1945–1962.
- Naldrett A. J. (2011) Chapter I: Fundamentals of magmatic sulfide deposits. In *Reviews in Economic Geology: Magmatic Ni-Cu and PGE deposits: Geology, Geochemistry and Genesis* Society of Economic Geologists. pp. 1–51.
- Naldrett A. J. (2004) *Magmatic Sulfide Deposits. Geology, Geochemistry and Exploration.*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Naldrett A. J. (1999) World-class Ni-Cu-PGE deposits: key factors in their genesis. *Miner. Deposita* **34**, 227–240.
- Naldrett A. J., Fedorenko V. A., Asif M., Lin S., Kunilov V. E., Stekhin A. I., Lightfoot P. C. and Gorbachev N. S. (1996) Controls on the composition of Ni-Cu sulfide deposits as illustrated by those at Noril'sk, Siberia. *Econ. Geol.* **91**, 751–773.
- Nash W., Smythe D. and Wood B. J. (2016) Synthetic olivine capsules for use in experiments. *Am. Mineral.* **101**, 2260–2263.
- O'Neill H. S. C. and Berry A. J. (2006) Activity coefficients at low dilution of CrO, NiO and CoO in melts in the system CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> at 1400°C: Using the thermodynamic behaviour of transition metal oxides in silicate melts to probe their structure. *Chem. Geol.* **231**, 77–89.
- O'Neill H. S. C. and Mavrogenes J. A. (2002) The Sulfide Capacity and the Sulfur Content at Sulfide Saturation of Silicate Melts at 1400°C and 1 bar. *J. Petrol.* **43**, 1049–1087.
- Patten C., Barnes S.-J., Mathez E. A. and Jenner F. E. (2013) Partition coefficients of chalcophile elements between sulfide and silicate melts and the early crystallization history of sulfide liquid: LA-ICP-MS analysis of MORB sulfide droplets. *Chem. Geol.* **358**, 170–188.

- Peach C. L. and Mathez E. A. (1993) Sulfide melt-silicate melt distribution coefficients for nickel and iron and implications for the distribution of other chalcophile elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3013–3021.
- Peach C. L., Mathez E. A. and Keays R. R. (1990) Sulfide melt-silicate melt distribution coefficients for noble metals and other chalcophile elements as deduced from MORB: Implications for partial melting. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 3379–3389.
- Peach C. L., Mathez E. A., Keays R. R. and Reeves S. J. (1994) Experimentally determined sulfide melt-silicate melt partition coefficients for iridium and palladium. *Chem. Geol.* **117**, 361–377.
- Pearce N. J. G., Perkins W. T., Westgate J. A., Gorton M. P., Jackson S. E., Neal C. R. and Chenery S. P. (1997) A Compilation of New and Published Major and Trace Element Data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 Glass Reference Materials. *Geostand. Newsl.* **21**, 115–144.
- Peregoedova A., Barnes S.-J. and Baker D. R. (2006) An experimental study of mass transfer of platinum-group elements, gold, nickel and copper in sulfur-dominated vapor at magmatic temperatures. *Chem. Geol.* **235**, 59–75.
- Prowatke S. and Klemme S. (2006) Rare earth element partitioning between titanite and silicate melts: Henry's law revisited. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 4997–5012.
- Rajamani V. and Naldrett A. J. (1978) Partitioning of Fe, Co, Ni, and Cu between sulfide liquid and basaltic melts and the composition of Ni-Cu sulfide deposits. *Econ. Geol.* **73**, 82–93.
- Rempel G. G. (1994) Regional geophysics at Noril'sk. In *Proceedings of the Sudbury-Noril'sk Symposium* pp. 147–160.
- Ringwood A. E. (1956) Melting relationships of Ni-Mg olivines and some geochemical implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* **10**, 297–303.
- Ripley E. M., Brophy J. G. and Li C. (2002) Copper solubility in a basaltic melt and sulfide liquid/silicate melt partition coefficients of Cu and Fe. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 2791–2800.
- Ripley E. M. and Li C. (2013) Sulfide Saturation in Mafic Magmas: Is External Sulfur Required for Magmatic Ni-Cu-(PGE) Ore Genesis? *Econ. Geol.* **108**, 45–58.
- Robb L. J. (2005) *Introduction to ore-forming processes.*, Malden (Mass.), Etats-Unis d'Amérique.
- Robertson J. C., Barnes S. J. and Vaillant M. L. (2015) Dynamics of Magmatic Sulphide Droplets during Transport in Silicate Melts and Implications for Magmatic Sulphide Ore Formation. *J. Petrol.* **56**, 2445–2472.
- Robie R. A. and Hemingway B. S. (1995) *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10<sup>5</sup> pascals) pressure and at higher temperatures.*, U.S. G.P.O. ; For sale by U.S. Geological Survey, Information Services.
- Rocholl A. (1998) Major and Trace Element Composition and Homogeneity of Microbeam Reference Material: Basalt Glass USGS BCR-2G. *Geostand. Newsl.* **22**, 33–45.
- Rose L. A. and Brenan J. M. (2001) Wetting Properties of Fe-Ni-Co-Cu-O-S Melts against Olivine: Implications for Sulfide Melt Mobility. *Econ. Geol.* **96**, 145–157.

- Roux J. and Lefevre A. (1992) A fast-quench device for internally heated pressure vessels. *Eur. J. Mineral.* **4**, 279–281.
- Sciortino M., Mungall J. E. and Muinonen J. (2015) Generation of High-Ni Sulfide and Alloy Phases During Serpentinization of Dunite in the Dumont Sill, Quebec. *Econ. Geol.* **110**, 733–761.
- Sluzhenikin S. F., Krivolutskaya N. A., Rad'ko V. A., Malitch K. N., Distler V. V. and Fedorenko V. A. (2014) Ultramafic-mafic intrusions, volcanic rocks and PGE-Cu-Ni sulfide deposits of the Noril'sk Province, Polar Siberia. Field trip Guidebook. In 12th International Platinum Symposium. Simonov, O. N., Yekaterimburg. p. 80.
- Somsiri C. and Gaskell D. R. (1995) The activities of sulfide and oxide components and the solubility of oxygen in copper-iron-sulfur-oxygen mattes at 1300 °C. *Metall. Mater. Trans. B* **26**, 1157–1164.
- Stolper E. (1982) Water in silicate glasses: An infrared spectroscopic study. *Contrib. Mineral. Petrol.* **81**, 1–17.
- Stone W. E., Crocket J. H. and Fleet M. E. (1990) Partitioning of palladium, iridium, platinum, and gold between sulfide liquid and basalt melt at 1200°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 2341–2344.
- Sylvester P. J. (2008) Chapter 5: Matrix effects in Laser ablation-ICP-MS. In *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues* Mineralogical Association of Canada Short Course.
- Sylvester P. J. and Eggins S. M. (1997) Analysis of Re, Au, Pd, Pt and Rh in NIST Glass Certified Reference Materials and Natural Basalt Glasses by Laser Ablation ICP-MS. *Geostand. Newsl.* **21**, 215–229.
- Taylor J. R., Wall V. J. and Pownceby M. I. (1992) The calibration and application of accurate redox sensors. *Am. Mineral.* **77**, 284–295.
- Thomas R. (2002) A Beginner's Guide to ICP-MS. *Spectroscopy* **17**, 24.
- Webster J. D. and Botcharnikov R. E. (2011) Distribution of Sulfur Between Melt and Fluid in S-O-H-C-Cl-Bearing Magmatic Systems at Shallow Crustal Pressures and Temperatures. *Rev. Mineral. Geochem.* **73**, 247–283.
- Wilson S. A., Ridley W. I. and Koenig A. E. (2002) Development of sulfide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique. *J. Anal. At. Spectrom.* **17**, 406–409.
- Wood B. J. and Kiseeva E. S. (2015) Trace element partitioning into sulfide: How lithophile elements become chalcophile and vice versa. *Am. Mineral.* **100**, 2371–2379.
- Wooden J. L., Czamanske G. K., Fedorenko V. A., Arndt N. T., Chauvel C., Bouse R. M., King B.-S. W., Knight R. J. and Siems D. F. (1993) Isotopic and trace-element constraints on mantle and crustal contributions to Siberian continental flood basalts, Noril'sk area, Siberia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3677–3704.
- Zen'ko T. E. and Czamanske G. K. (1994) Tectonic Controls on Ore-Bearing Intrusions of the Talnakh Ore Junction: Position, Morphology, and Ore Distribution. *Int. Geol. Rev.* **36**, 1033–1057.

## Annexe I : Méthodes expérimentales

### Fonctionnement des autoclaves à chauffage interne

L'autoclave est composé d'une enceinte cylindrique en deux parties (interne et externe, Figure A. 1, Figure A. 2) permettant de mieux résister à la pression par rapport à une enceinte unique (versions antérieures, Champallier, 2005). Entre les deux enceintes se trouve le système de refroidissement à eau. L'autoclave est fermé à ses deux extrémités par des bouchons et des obturateurs. L'obturateur du haut est fixe, et permet le passage du gaz vecteur de pression. Sur l'obturateur du bas est fixé le four, ainsi que toutes les connectiques permettant de contrôler et mesurer la température et la trempe rapide (Figure A. 1, Figure A. 2). Les thermocouples, les cannes de trempe et le guide de trempe sont donc également fixés sur l'obturateur du bas (Figure A. 1, Figure A. 2). Les échantillons sont fixés sur les cannes de trempe, et placés dans la zone chaude à l'intérieur du four grâce à cet obturateur (Figure A. 1, Figure A. 2).



Figure A. 1: Photo d'un autoclave à chauffage interne.

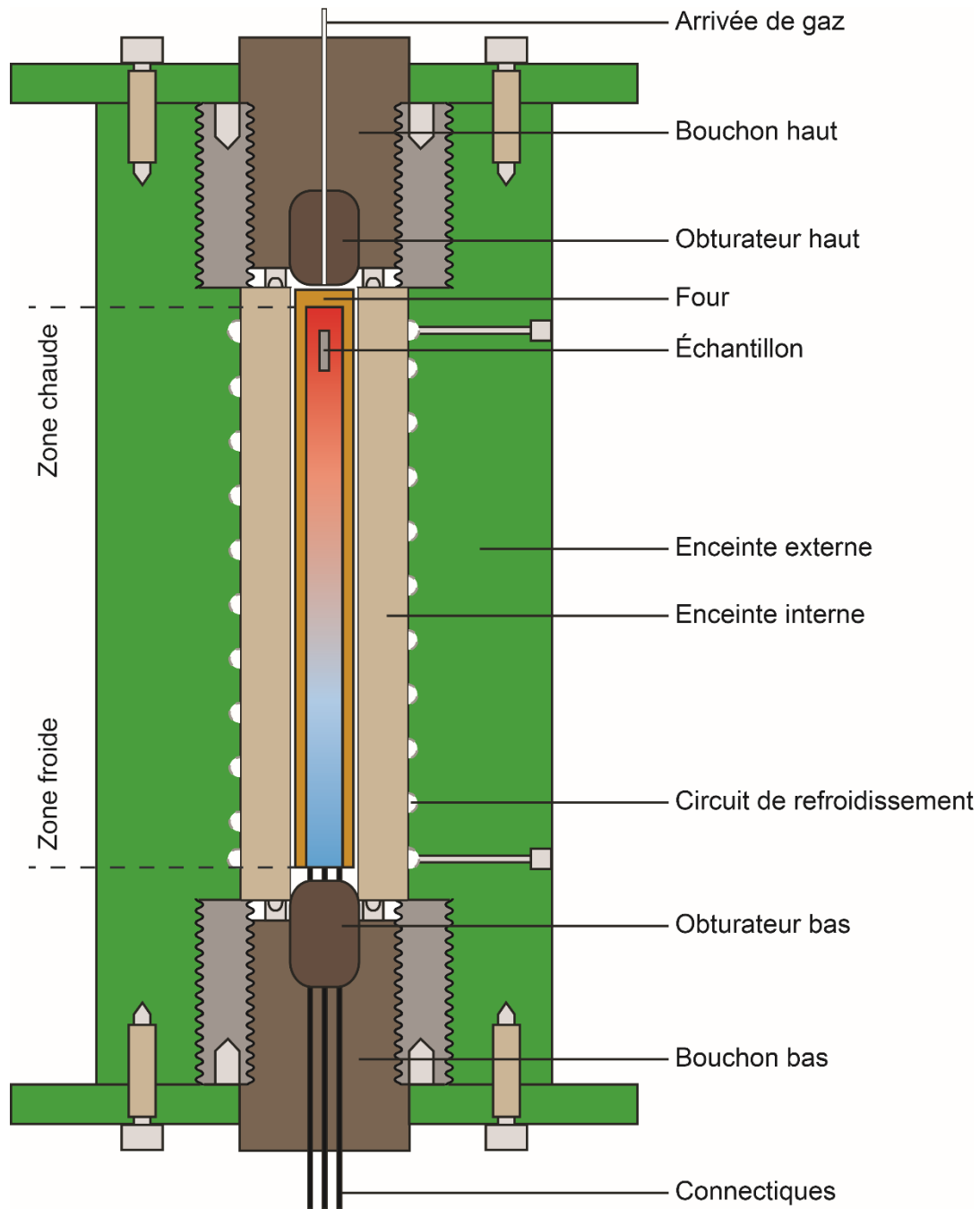


Figure A. 2: Coupe schématique d'un autoclave à chauffage interne.

Le four (Figure A. 3) est constitué d'un cylindre de céramique enroulé par une bobine de Molybdène, lorsque du courant sera envoyé dans cette dernière, de la chaleur sera émise. La partie haute de la spirale et la partie basse sont contrôlées indépendamment et permettent de gérer la température à l'intérieur de l'autoclave et donc de régler un gradient de température le plus petit possible (en général autour de  $\pm 5$  °C sur une zone de 3 cm). Ce four se trouve dans une carcasse métallique, isolée par des couches successives de laine de céramique (Figure A. 3).

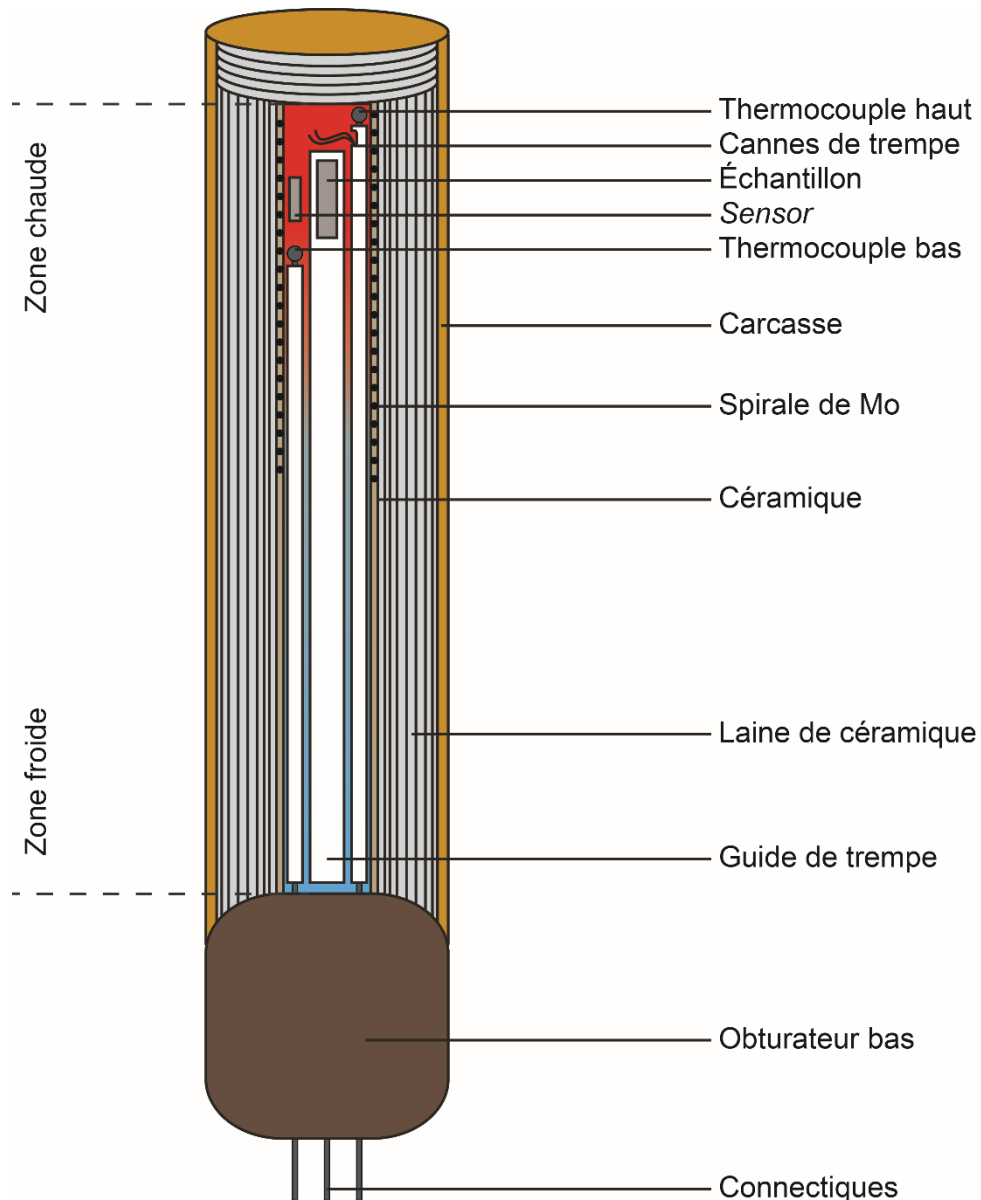


Figure A. 3: Coupe schématique du four, et du montage sur l'obturateur du bas.

## Fabrication des Capsules

### Métaux et tailles testés

La capsule est le container de la charge expérimentale, celle-ci doit résister à la température appliquée et permettre la transmission de pression sur l'échantillon. Également, elle doit laisser passer l'hydrogène afin d'avoir une homogénéité entre la  $f_{H_2}$  appliquée dans l'autoclave et celle de la capsule. Pour cela, les capsules utilisées sont fabriquées et composées à partir de métaux nobles (ou d'alliages ; Au, Au<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub>, Pt, etc.). Chaque métal possède ses propriétés propres (point de fusion, degré d'interaction avec certains éléments chimiques, etc.), et sont utilisés en fonction de l'expérience prévue. Dans le cadre de nos expériences, les capsules d'or ne sont pas envisageables car, bien que résistantes aux interactions avec le soufre, la température de fusion ( $T_f$ ) de l'or (1064 °C à 1 bar) est



inférieure à la température choisie pour l'expérience (1200 °C). Parmi les métaux résistants à ces températures, l'alliage Au<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub> ( $T_f = 1350$  °C à 1 bar) et le Pt ( $T_f = 1768$  °C à 1 bar) sont deux choix potentiels. Néanmoins, l'utilisation de ces métaux possède tout de même quelques inconvénients au niveau de l'interaction avec nos échantillons, à savoir : la perte en fer, et la réaction avec le soufre. Une quantification de ces interactions est présentée dans les sections II.2.2 et III.4.

De la même manière, les capsules peuvent avoir des tailles différentes (dépendant encore une fois de l'expérience menée). Les tailles utilisées dans le cadre de cette thèse sont : 2.5 – 2.9, 5.0 – 5.4 et 5.7 – 6.0 mm (diamètre interne – diamètre externe), avec une préférence pour les capsules de grande taille afin d'obtenir des produits expérimentaux en quantité importante.

Peu importe le choix de la taille et du métal composant la capsule, la fabrication de celles-ci est quasiment identique et suit le protocole suivant.

#### Préparation des capsules

Les capsules sont découpées au cutter et à la longueur souhaitée (généralement entre 1.5 et 3 cm) dans un tube cylindrique de métal noble (Figure A. 4). Elles sont ensuite nettoyées dans un bain d'eau distillée et d'acide chlorhydrique porté à ébullition pendant une vingtaine de minutes. Un second bain d'eau distillée uniquement, portée à ébullition et pendant une autre vingtaine de minutes, permet de nettoyer les restes d'acide chlorhydrique pouvant être présents sur les capsules. Il est important d'utiliser de l'eau distillée dans ces deux bains pour éviter la formation d'impuretés calcaires (par exemple), qui pourrait survenir en utilisant l'eau du robinet. Cette étape terminée, les capsules sont séchées et recuites à l'aide d'un chalumeau (méthane – dioxygène), pour les rendre plus souples et faciliter la soudure. Une extrémité de la capsule est ensuite aplatie et soudée à l'arc (machine à souder Lambert PUK). Pour les capsules de plus grands diamètres, une soudure plate est possible mais celle-ci provoque un aplatissement de la capsule. Pour conserver une forme la plus cylindrique possible, les « grosses » capsules sont soudées à l'aide d'une soudure triple (Figure A. 4). Cette forme de soudure est également plus résistante à la pression qu'une soudure plate pour ces tailles de capsules.



Figure A. 4: Tubes en métal noble (Pt en gris et Au en jaune), utilisés pour la formation des capsules. Capsules en sortie d'expérience soudées à l'aide d'une soudure triple.

Les capsules peuvent maintenant être remplies, le poids de la capsule est noté dès qu'un composant est inséré, les mesures sont effectuées sur une balance électronique précise au dixième de milligramme. De l'eau déminéralisée (1 ou 2 % en poids de l'échantillon) est insérée en premier à l'aide d'une seringue micrométrique. Puis, la poudre d'échantillon est ajoutée ( $\approx 70\text{-}80$  mg dans les petites capsules et  $\approx 200$  mg dans les grosses capsules). Celle-ci est précédemment préparée et composée de verre de départ et de soufre natif. Une gamme de teneur en soufre a été testée (500, 1000, 5000 ppm et 3 et 5 wt.% S) afin de déterminer la meilleure composition pour nos expériences. La capsule est ensuite aplatie et soudée (Figure A. 4) sur le côté restant, pour ce faire, et contrairement à la première soudure, la capsule est enroulée dans un papier humide afin d'accommoder l'augmentation de chaleur produite par la soudure sur la capsule, et qui pourrait occasionner une perte de matériel au sein de la capsule (eau, volatils, etc.). Le poids de la capsule est alors vérifié pour attester qu'aucune perte de matière n'est survenue lors de la soudure. La capsule passe ensuite différents tests de contrôle d'étanchéité. Le premier test consiste en un bain d'huile de silicone portée à  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Lorsque la capsule est placée dans l'huile, l'air contenu au sein de celle-ci va se dilater sous l'effet de la chaleur et créer une surpression. Si l'étanchéité de la capsule n'est pas bonne, une mince trainée de bulle va alors se former au niveau de la fuite. Il est possible de reprendre la soudure, mais un contrôle de poids devra toujours être effectué pour vérifier l'absence de perte de matériel, dans le cas contraire, la capsule est entièrement refaite. Si le test du bain d'huile est approuvé, un dernier test d'étanchéité est mené, en plaçant la capsule dans une étuve à  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant plusieurs dizaines de minutes, voire plusieurs heures. Ceci permet également d'homogénéiser la distribution de l'eau au sein de la capsule. Une dernière pesée est alors effectuée pour vérifier l'absence de perte de matériel, si le test est concluant (poids identique au poids initial) la capsule est alors prête à être utilisée.

## Réalisation des expériences

Les capsules sont attachées ensemble au sein d'une cage en fil de platine, permettant de les suspendre dans la zone chaude de l'autoclave (Figure A. 2, Figure A. 3, Figure A. 5). Le nombre de capsule va conditionner l'efficacité de la trempe rapide, de même que le volume de l'échantillon. En effet, plus les capsules seront grosses, plus elles mettront du temps à refroidir. D'autre part, si beaucoup de capsules sont placées dans la cage, les capsules présentes en bordure vont se refroidir plus vite que celles au centre de la cage. Une mauvaise trempe va entraîner une différenciation au sein du liquide sulfuré (Figure III-16), et va conduire à des hétérogénéités dans la composition de l'échantillon. Pour éviter tout problème de trempe, il a été décidé de ne placer au maximum que 2 grosses capsules (5.0 – 5.4 mm ou 5.7 – 6.0 mm), ou 4 petites (2.5 – 2.9 mm).

La cage est alors placée entre les deux thermocouples (de type S, Pt/Pt<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub>) et suspendue aux cannes de trempe par un fin fil de platine ou de rhénium (0.2 ou 0.1 mm de diamètre respectivement, Figure A. 3, Figure A. 5). Lors de la trempe rapide, du courant est envoyé dans les cannes de trempe, provoquant la fusion du fil de trempe qui permettra la libération de la cage, celle-ci glissera alors le long du guide pour se retrouver dans la zone froide de l'autoclave (Figure A. 2, Figure A. 3, Figure A. 5). Pour attester du bon fonctionnement de la trempe rapide, une montée de pression de l'ordre de 5 à 20 bars (dans nos conditions expérimentales) doit être observable, cette montée en pression est due au réchauffement et à l'expansion du gaz froid en base de l'autoclave lors de la chute de l'échantillon (Figure A. 3).

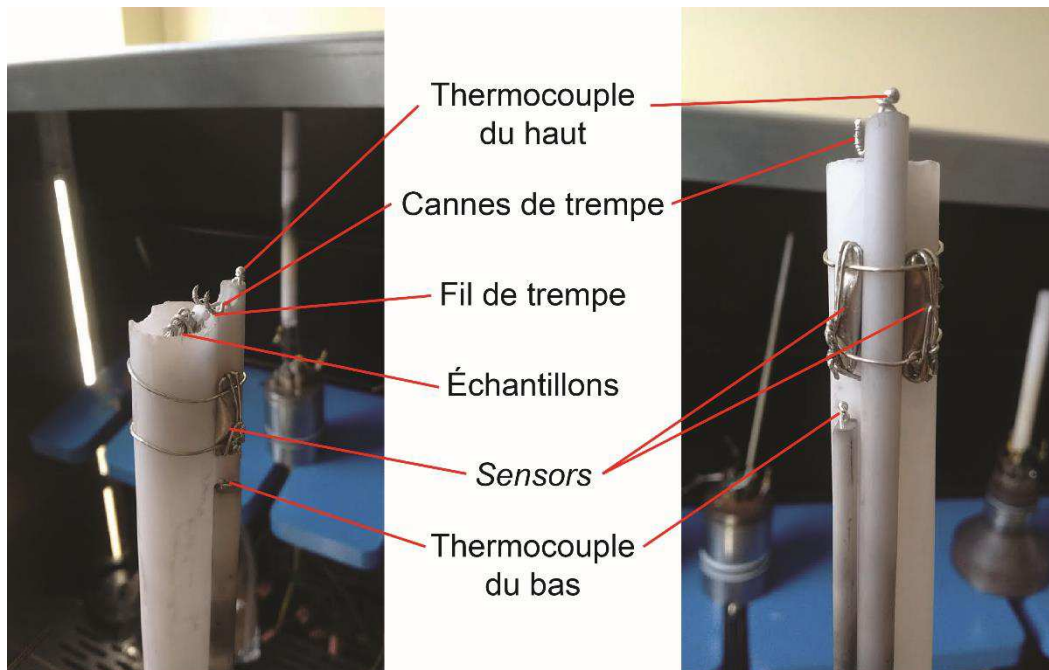


Figure A. 5: Photo de la mise en place des échantillons et sensors sur l'obturateur.

L'autoclave fermé, la pression peut alors être imposée. Le premier gaz à être ajouté est le dihydrogène, il permet d'imposer les conditions d'oxydoréduction voulues au sein de l'appareil (section II.2.4), puis l'argon est également ajouté. La montée en température (environ  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) s'effectue à l'aide de deux potentiomètres contrôlant les deux résistances du four (section II.2.1, Figure A. 2, Figure A. 3). Les thermocouples lisent la température autour de l'échantillon, et permettent à l'utilisateur de régler le gradient de température (généralement  $< 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Des vérifications régulières (environ toutes les 15 minutes) sont effectuées afin de vérifier le bon fonctionnement de l'appareil, et que la température et la pression sont stables lors de l'expérience. Enfin, une mesure de la résistance du fil de trempe est effectuée pour vérifier que l'échantillon est toujours suspendu aux cannes de trempe, dans le cas contraire, l'expérience est stoppée. De nombreux problèmes de fusion des éléments en Pt (fil et cannes de trempe, thermocouples) ont provoqué l'arrêt prématuré de certaines expériences. Ces problèmes ne sont toujours pas expliqués, mais se produisent le plus souvent lorsqu'une quantité importante d' $\text{H}_2$  est présente dans l'autoclave (conditions réductrices).

A la fin de l'expérience les capsules sont enlevées de la cage, et systématiquement pesées afin de vérifier leur étanchéité (et donc la bonne isolation du système tout au long de l'expérience) avant d'être ouvertes.

#### Fabrication des *sensors*, et des capsules *sensor*

Les *sensors* sont fabriqués à la main, en mélangeant et compressant les poudres de métal et d'oxyde les composant. Chaque pressé contient initialement 80 wt.% de métal et 20 wt.% d'oxyde. En ce qui concerne le mélange de métal, la proportion de métal (Ni ou Co) et de Pd est adaptée en fonction de la  $f_{\text{O}_2}$  attendue dans l'expérience. Dans la plupart des expériences de ce travail de thèse, la fraction d'alliage métallique dans le pressé est composée initialement de 20 mol.% et 40 mol.% de Ni (ou Co, et donc respectivement 80 et 60 mol.% de Pd).

Ces deux pressés sont insérés dans une capsule de Pt (Figure A. 6) avec une teneur en eau suffisante pour atteindre la saturation (5  $\mu\text{l}$ ). Les *sensors* sont isolés de la capsule, mais également entre eux par de la poudre de zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) afin d'éviter toute contamination des *sensors* entre eux et en Pt (la zircone est un composé inerte pour ces réactions).

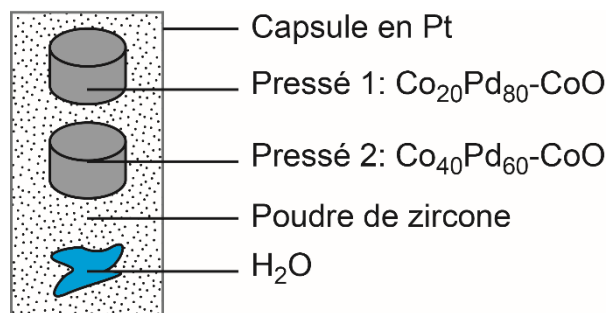


Figure A. 6: Schéma d'une capsule de sensor.

La capsule de *sensors* est normalement placée dans l'autoclave avec les autres charges pour enregistrer la même  $f_{H_2}$  que celles des charges. Dans notre cas, la durée des expériences est beaucoup trop faible pour permettre aux *sensors* d'atteindre l'équilibre. Pour pallier ce problème, la capsule de *sensors* est attachée à l'extérieur du tube en céramique servant de guide de trempe, et entre les deux thermocouples (Figure A. 5). Ainsi la capsule se trouve dans les mêmes conditions que les charges expérimentales, et restera en position lors de la trempe rapide. Les conditions expérimentales sont maintenues pendant 3 à 5 jours supplémentaires afin de permettre aux *sensors* de s'équilibrer au maximum, et donc d'avoir une incertitude moindre sur le calcul de la  $f_{O_2}$ .

## Annexe II : Méthodes analytiques

### Mesure de masse volumique pour la spectrométrie infrarouge (FTIR)

Les masses volumiques des verres de départ ( $\rho$ ) ont été mesurée par la méthode de flottabilité, à l'aide d'un kit masse volumique de METTLER TOLEDO et d'une balance de précision. La masse de plusieurs morceaux de verre de départ a été mesurée, dans l'air ( $m^{air}$ ), et ensuite dans l'éthanol ( $m^{éth}$ ). En connaissant les masses volumiques de l'air ( $\rho_{air} = 0.0012 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et de l'éthanol ( $\rho_{éth}$ , Tableau A. 1), il est possible de recalculer celle de l'échantillon ( $\rho$ ) selon l'équation A.1.

$$\rho = \frac{m^{air}}{m^{air} - m^{éth}} (\rho_{éth} - \rho_{air}) + \rho_{air} \quad \text{A.1}$$

Tableau A. 1: Tableau des masses volumiques de l'éthanol ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) en fonction de la température

T/°C	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
10.	0.79784	0.79775	0.79767	0.79758	0.79750	0.79741	0.79733	0.79725	0.79716	0.79708
11.	0.79699	0.79691	0.79682	0.79674	0.79665	0.79657	0.79648	0.79640	0.79631	0.79623
12.	0.79614	0.79606	0.79598	0.79589	0.79581	0.79572	0.79564	0.79555	0.79547	0.79538
13.	0.79530	0.79521	0.79513	0.79504	0.79496	0.79487	0.79479	0.79470	0.79462	0.79453
14.	0.79445	0.79436	0.79428	0.79419	0.79411	0.79402	0.79394	0.79385	0.79377	0.79368
15.	0.79360	0.79352	0.79343	0.79335	0.79326	0.79318	0.79309	0.79301	0.79292	0.79284
16.	0.79275	0.79267	0.79258	0.79250	0.79241	0.79232	0.79224	0.79215	0.79207	0.79198
17.	0.79190	0.79181	0.79173	0.79164	0.79156	0.79147	0.79139	0.79130	0.79122	0.79113
18.	0.79105	0.79096	0.79088	0.79079	0.79071	0.79062	0.79054	0.79045	0.79037	0.79028
19.	0.79020	0.79011	0.79002	0.78994	0.78985	0.78977	0.78968	0.78960	0.78951	0.78943
20.	0.78934	0.78926	0.78917	0.78909	0.78900	0.78892	0.78883	0.78874	0.78866	0.78857
21.	0.78849	0.78840	0.78832	0.78823	0.78815	0.78806	0.78797	0.78789	0.78780	0.78772
22.	0.78763	0.78755	0.78746	0.78738	0.78729	0.78720	0.78712	0.78703	0.78695	0.78686
23.	0.78678	0.78669	0.78660	0.78652	0.78643	0.78635	0.78626	0.78618	0.78609	0.78600
24.	0.78592	0.78583	0.78575	0.78566	0.78558	0.78549	0.78540	0.78532	0.78523	0.78515
25.	0.78506	0.78497	0.78489	0.78480	0.78472	0.78463	0.78454	0.78446	0.78437	0.78429
26.	0.78420	0.78411	0.78403	0.78394	0.78386	0.78377	0.78368	0.78360	0.78351	0.78343
27.	0.78334	0.78325	0.78317	0.78308	0.78299	0.78291	0.78282	0.78274	0.78265	0.78256
28.	0.78248	0.78239	0.78230	0.78222	0.78213	0.78205	0.78196	0.78187	0.78179	0.78170
29.	0.78161	0.78153	0.78144	0.78136	0.78127	0.78118	0.78110	0.78101	0.78092	0.78084
30.	0.78075	0.78066	0.78058	0.78049	0.78040	0.78032	0.78023	0.78014	0.78006	0.77997

Masse volumique du  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  selon l'"American Institute of Physics Handbook".

Les mesures ont été effectuées sur 7 morceaux de chaque verre de départ, et ont été reconduites une seconde fois pour vérifier d'une bonne stabilité de mesure. Les verres picritiques sont traités ensemble, leur mode de fabrication (fusion en creuset en platine ou en alumine) n'influençant pas leur masse volumique, calculée à  $2781 \pm 15 \text{ g.l}^{-1}$ . La masse volumique du verre basaltique a été calculée à  $2734 \pm 10 \text{ g.l}^{-1}$ .

## LA-ICP-MS

### Méthode utilisée

Dans le cadre de cette thèse, les isotopes analysés sont les suivants :  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{101}\text{Ru}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{105}\text{Pd}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{187}\text{Re}$ ,  $^{192}\text{Os}$ ,  $^{193}\text{Ir}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ . Les isotopes ont été sélectionnés afin de choisir les isotopes les plus abondants tout en évitant les problèmes d'interférences.

Par exemple, en ce qui concerne le calcium, plusieurs isotopes stables existent dans la nature :  $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{42}\text{Ca}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{46}\text{Ca}$ ,  $^{48}\text{Ca}$ ; dont les abondances sont de 96.9 % pour le  $^{40}\text{Ca}$ , et 2.1 % pour le  $^{44}\text{Ca}$ , les autres isotopes ayant une abondance inférieure au % (May and Wiedmeyer, 1998; Thomas, 2002). Le choix se porterait alors sur le  $^{40}\text{Ca}$ , bien plus abondant et donc avec une meilleure détection, cependant, la masse 40 correspond également à l'un des isotopes majeurs de l'Argon, gaz utilisé pour

la torche plasma. Ainsi donc, si le  $^{40}\text{Ca}$  est analysé, il sera largement surestimé par la détection simultanée du  $^{40}\text{Ar}$ . Pour éviter cela, le  $^{44}\text{Ca}$  a donc été sélectionné comme isotope du calcium dans notre méthode.

Le logiciel de création de méthode fourni par Thermo Element procède de manière automatique à ces comparaisons et sélectionne les isotopes les plus pertinents. De plus, il détermine également les temps de comptage le nombre de runs et de passes, sur chaque isotope, ce qui va contraindre le temps d'analyse.

Dans certaines séquences, deux autres isotopes du platine ( $^{194}\text{Pt}$  et  $^{196}\text{Pt}$ ) ont aussi été analysés pour bien vérifier qu'aucune interférence ne venait s'ajouter (Figure A. 7). Les trois isotopes du platine montrent des intensités de signal (en coups par seconde) équivalentes, que ce soit dans le background d'analyse ou bien dans le signal (Figure A. 7). Il est important de noter que ces trois isotopes possèdent des abondances similaires comprises entre 25 et 34 % (Thomas, 2002). Les variations de signal sont également cohérentes entre les trois isotopes, indiquant l'absence d'une quelconque interférence en masse.

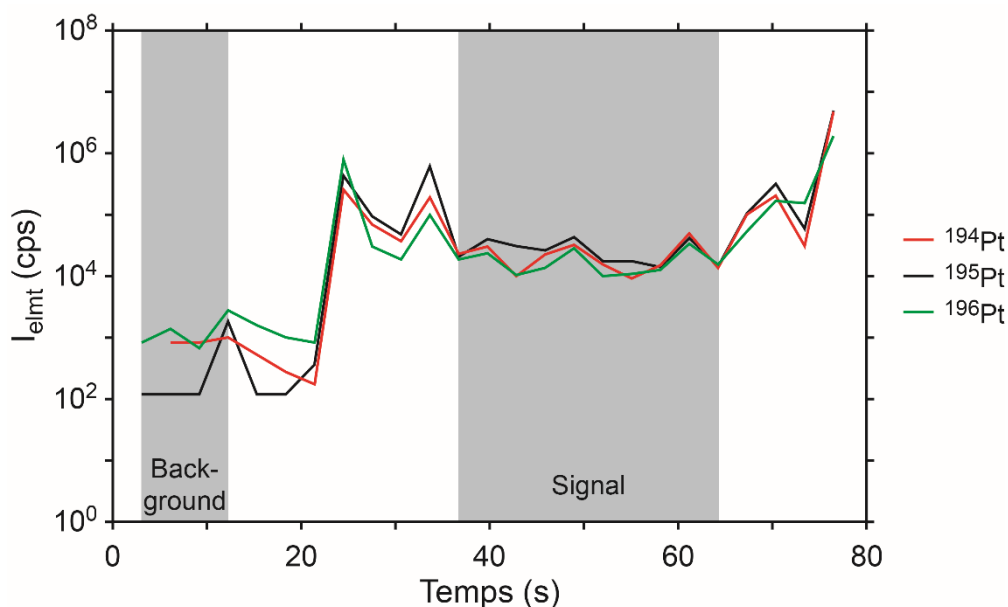


Figure A. 7: Variations des différents isotopes du Pt. Les variations sont identiques, il n'y a pas d'effet d'interférence. Exemple tiré d'une analyse de verre de l'échantillon GB91Palu.

De plus, en ce qui concerne le  $^{105}\text{Pd}$ , une interférence en masse existe avec le  $^{65}\text{Cu}$ , si ce dernier est détecté simultanément avec un isotope  $^{40}\text{Ar}$ . Ainsi, deux autres isotopes du palladium ont été également analysés ( $^{106}\text{Pd}$  et  $^{108}\text{Pd}$ ) afin d'observer si cette interférence existe dans nos échantillons (Figure A. 8). Ces trois isotopes possèdent des abondances similaires comprises entre 22 et 27 % (Thomas, 2002). Aucune différence n'a pu être observée dans nos échantillons, que ce soit dans le



verre silicaté ou dans le liquide sulfuré (Figure A. 8 a.) entre les signaux des trois isotopes du palladium. Au contraire, le spectre d'analyse du standard MASS-1 (Figure A. 8 b.) montre une très nette augmentation du signal de l'isotope  $^{105}\text{Pd}$  comparé aux deux autres ( $^{106}\text{Pd}$  et  $^{108}\text{Pd}$ ), impliquant la présence de l'interférence en masse relative à  $^{65}\text{Cu}$  et  $^{40}\text{Ar}$ . Il n'est pas surprenant d'observer cette interférence, le standard MASS-1 étant riche en cuivre (13.4 wt.%, Wilson et al., 2002). Néanmoins, le fait que cette observation soit absente dans les échantillons peut suggérer que l'isotope  $^{65}\text{Cu}$  est présent dans des quantités infimes qui n'affectent pas la détermination de la teneur en  $^{105}\text{Pd}$ .

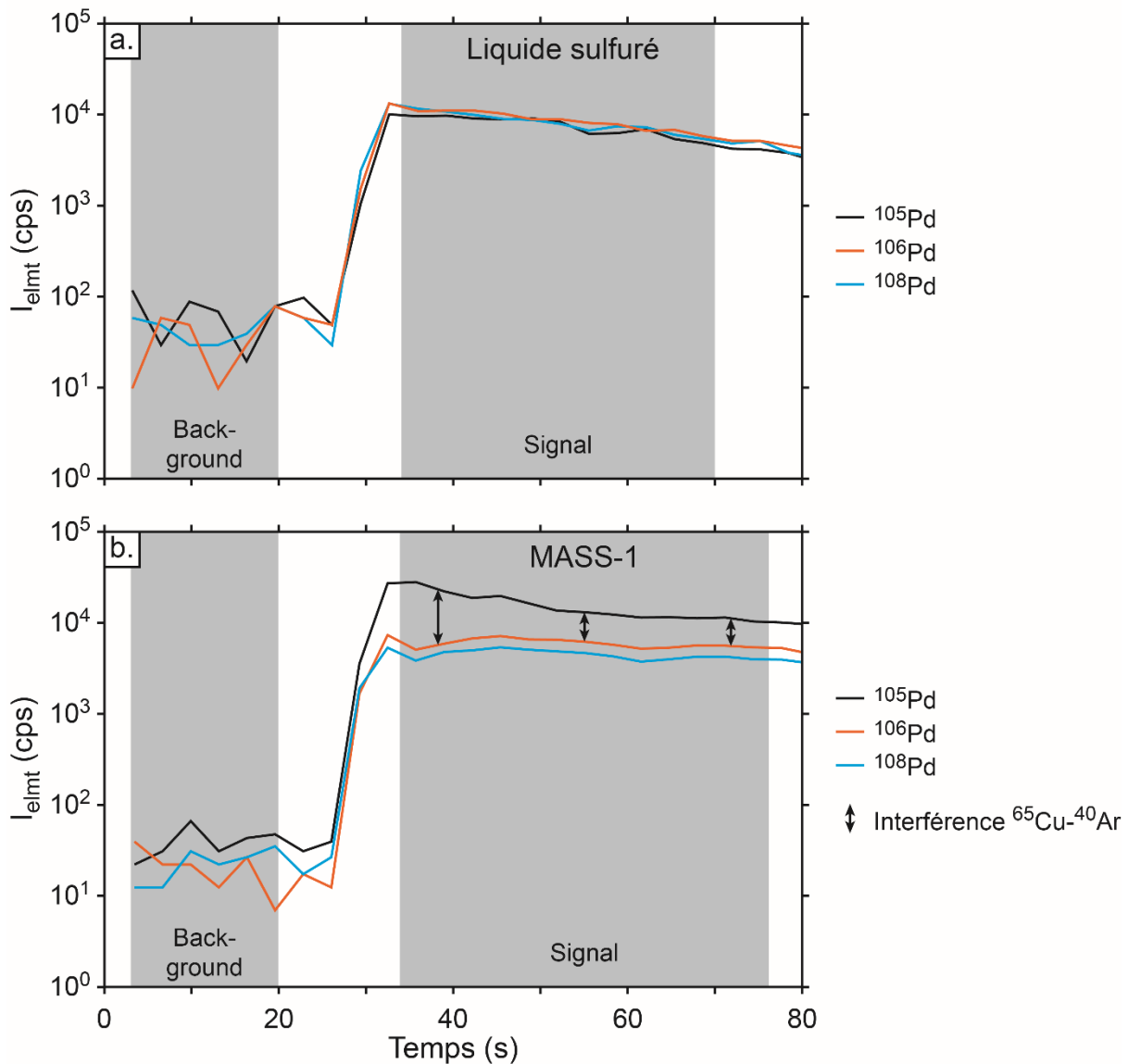


Figure A. 8: Variations des différents isotopes du Pd. a. Analyse de liquide sulfuré (échantillon GV159Palu), les variations et nombres de coups par seconde des différents isotopes sont identiques, il n'y a pas d'effet d'interférence. b. Analyse du standard MASS-1, les variations et nombres de coups par seconde des différents isotopes sont plus élevés pour l'isotope  $^{105}\text{Pd}$  dus à une interférence avec l'isotope  $^{65}\text{Cu}$ .



### Méthode de traitement des données : Choix du couple Standard Externe – Standard Interne

Les données issues de du spectromètre de masse représente, pour chaque isotope sélectionné, un nombre de coups par seconde en fonction du temps (Figure A. 9). L'intensité de ce signal est directement proportionnelle à la concentration de l'isotope, et donc de l'élément. Cependant l'intensité de ce signal dépend fortement des conditions inhérentes à la machine, ainsi qu'au réglage de la torche. Les signaux ne seront donc pas identiques entre deux journées d'analyses différentes. Pour pallier ce problème, il est nécessaire d'utiliser des standards de composition connue et référencée, afin d'avoir une base commune, et pouvoir recalculer des concentrations : un standard externe et un standard interne sont nécessaires.

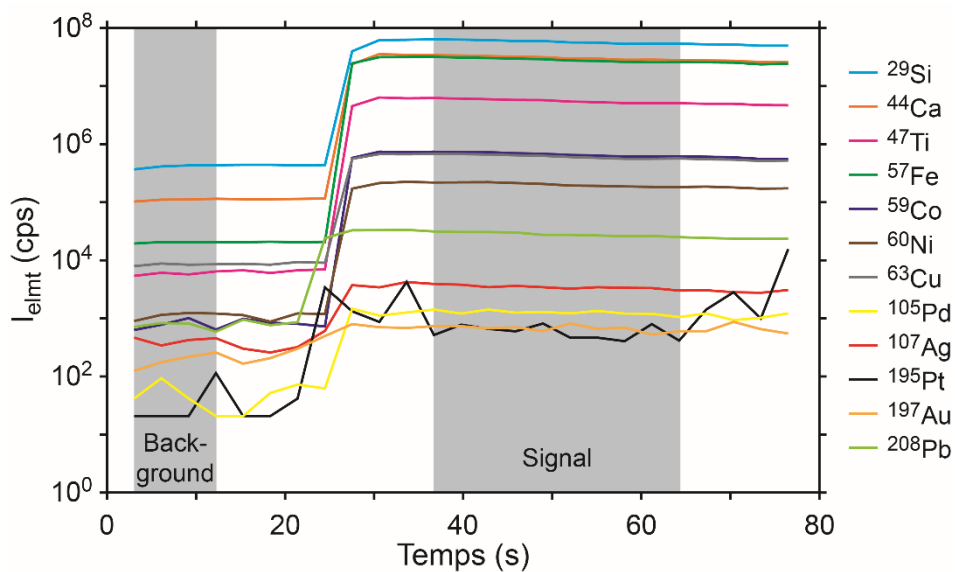


Figure A. 9: Exemple d'un signal obtenu par LA-ICP-MS. Exemple tiré d'une analyse de verre de l'échantillon GB91Palu.

Un standard externe est un matériau de composition certifiée connue et homogène. Les NIST (National Institute of Standards and Technology) SRM 610 et SRM 612, appelés communément NIST 610 et NIST 612 sont des verres sodocalciques synthétiques contenant une soixantaine d'éléments chimiques dans des teneurs autour de 500 et 50 ppm respectivement (Pearce et al., 1997; Sylvester and Eggins, 1997; Jochum et al., 2005 ; Tableau A. 2). Le verre basaltique de Columbia River BCR-2G (Rocholl, 1998; Jochum et al., 2005; Tableau A. 2) ainsi que le comprimé de sulfure synthétique MASS-1, préparés et vendus par l'USGS (Wilson et al., 2002; Jochum et al., 2005; Tableau A. 2) sont également des standards externes à disposition. Chacun de ces standards possède des avantages et inconvénients, et il convient d'adapter le choix du standard externe à l'analyse souhaitée.

Tableau A. 2: Composition des standards externes (valeurs d'après Pearce et al., 1997; Sylvester and Eggins, 1997; Rocholl, 1998; Wilson et al., 2002; Jochum et al., 2005). - : valeur non déterminée.

	Nist610	Nist612	BCR	MASS1
<sup>29</sup> Si	328329.150	335916.800	253000.000	-
<sup>44</sup> Ca	81833.260	85262.500	50900.000	-
<sup>47</sup> Ti	434.000	48.110	13500.000	-
<sup>52</sup> Cr	405.200	39.880	18.000	65.000
<sup>55</sup> Mn	433.300	38.430	1520.000	280.000
<sup>57</sup> Fe	457.100	56.330	96500.000	156000.000
<sup>59</sup> Co	405.000	35.260	37.000	60.000
<sup>60</sup> Ni	443.900	38.440	13.000	97.000
<sup>63</sup> Cu	430.300	36.710	20.000	134000.000
<sup>64</sup> Zn	456.300	37.920	127.000	210000.000
<sup>95</sup> Mo	376.800	38.300	248.000	59.000
<sup>101</sup> Ru	-	-	-	-
<sup>103</sup> Rh	1.310	0.900	-	-
<sup>105</sup> Pd	1.050	1.090	-	-
<sup>107</sup> Ag	239.400	21.920	0.500	50.000
<sup>187</sup> Re	103.700	8.120	0.0062	-
<sup>189</sup> Os	-	-	-	-
<sup>193</sup> Ir	-	-	-	42.000
<sup>195</sup> Pt	3.150	2.590	0.780	73.000
<sup>197</sup> Au	22.500	5.090	-	47.000
<sup>208</sup> Pb	413.300	38.960	11.000	68.000

Le calcul permettant de retrouver les concentrations fait également intervenir une normalisation par un standard interne, c'est-à-dire par un élément de concentration connue dans les standards externes et dans les échantillons (équation A.2). Ceci permet de s'affranchir des effets dus aux différences de concentration des éléments entre les standards externes et les échantillons, de plus, cela permet de limiter considérablement les effets de matrice (Longerich et al., 1996; Jackson, 2008; Sylvester, 2008).

$$C_{Ech}^{Elmt} = I_{Ech}^{Elmt} / \left( \frac{I_{SE}^{Elmt}}{C_{SE}^{Elmt}} * \left( \frac{I_{Ech}^{SI} * C_{SE}^{SI}}{I_{SE}^{SI} * C_{Ech}^{SI}} \right) \right) \quad A.2$$

Dans le cadre de ce projet, la concentration du standard interne est analysée par microsonde électronique. Ici encore, le choix du standard interne est crucial et peut impacter la détermination des concentrations des autres éléments.

En ce qui concerne les analyses de verre silicaté, le standard interne est le  $^{44}\text{Ca}$ , et le standard externe le NIST 610.

Pour les sulfures, différents couples de standards externe-interne peuvent être choisis (MASS-1 et NIST 610, Ni et Cu). Ces différents couples ont été testés afin de déterminer lequel il était préférable d'utiliser (Tableau A. 3).

Tableau A. 3: Concentration calculée en fonction des couples standards interne-externe. Les cases grisées correspondent aux valeurs de standard interne imposées. - : valeur non déterminable (non dosée dans le standard externe).

Éléments	MASS-1 Cu	NIST 610 Cu	MASS-1 Ni	NIST 610 Ni	Moyenne	Ecart-type	Coefficient de variation
$^{52}\text{Cr}$	565	409	405	459	460	65	14%
$^{55}\text{Mn}$	2355	1620	1688	1820	1871	289	15%
$^{59}\text{Co}$	1816	1471	1302	1653	1561	193	12%
$^{60}\text{Ni}$	21560	13757	15458	15458	16558	2970	18%
$^{63}\text{Cu}$	27258	27258	19541	30621	26170	4066	16%
$^{64}\text{Zn}$	766	875	549	983	794	161	20%
$^{95}\text{Mo}$	1.26	0.735	0.91	0.83	0.934	0.198	21%
$^{103}\text{Rh}$	-	8.85	-	9.94	9.395	0.545	6%
$^{105}\text{Pd}$	-	0.635	-	0.714	0.675	0.04	6%
$^{107}\text{Ag}$	60.17	50.13	43.14	56.34	52.445	6.457	12%
$^{187}\text{Re}$	-	0.1	-	0.112	0.106	0.006	6%
$^{193}\text{Ir}$	0.059	-	0.042	-	0.051	0.008	16%
$^{195}\text{Pt}$	43.79	14.7	31.39	16.54	26.605	11.845	45%
$^{197}\text{Au}$	42.14	34.67	30.21	38.92	36.485	4.488	12%
$^{208}\text{Pb}$	70.95	54.26	50.87	60.96	59.26	7.664	13%

Tous ces choix de standards donnent des valeurs similaires dans les 20 % d'erreur maximum (Tableau A. 3), sauf pour le platine (45%, Tableau A. 3). Ceci doit être explicable par la différence de teneur de Pt entre le MASS-1 et le NIST 610 (Sylvester and Eggins, 1997; Sylvester, 2008). Le choix définitif s'est finalement porté sur le couple MASS-1 - Cu, pour garder tout de même une homogénéité de matrice, ainsi qu'une teneur de standard interne proche de celle de nos échantillons (Tableau A. 2).

#### Tests sur la taille du faisceau et la fréquence d'analyse

Dans cette étude, les standards externes sont analysés avec une taille de faisceau de 100  $\mu\text{m}$  et une fréquence de 10 Hz. Les verres silicatés sont généralement analysés dans les mêmes conditions (dans certains cas la taille du faisceau pouvant descendre à 70  $\mu\text{m}$ ), contrairement aux sulfures, qui ont été analysés avec une taille de faisceau adapté à la taille du sulfure (de 20 à 100  $\mu\text{m}$ ), et une fréquence de 2 Hz. Le changement de taille et de fréquence entre l'analyse des standards et celle des sulfures ne doit pas affecter la détermination de la concentration des éléments dans l'échantillon grâce à la

normalisation aux standards externe et interne intervenant dans la formule (équation A.2, Jackson, 2008).

De plus, l'analyse des standards externes dans les conditions d'analyses des sulfures (taille parfois < 20  $\mu\text{m}$  et fréquence de 2 Hz), ne permet pas de quantifier certains éléments, comme le fer dans le NIST 610 (Figure A. 10).

Les effets du changement de taille de faisceau ainsi que de fréquence ont donc été étudiés en détails afin de voir l'influence de ces deux paramètres sur la détermination des concentrations finales.

#### *La taille de faisceau*

Plusieurs analyses ont été faites dans le NIST 610 en gardant une fréquence constante de 10 Hz, et en modifiant la taille du spot laser (100, 50, 30, 20 et 11  $\mu\text{m}$ , Figure A. 10). La première chose remarquable est une diminution de l'intensité du signal avec la taille du faisceau (d'environ trois ordres de grandeur de 100 à 11  $\mu\text{m}$ , Figure A. 10). Le fer présent dans le NIST 610 (~457 ppm) n'est plus analysable et se trouve en dessous des limites de détection lors de l'utilisation d'un spot de 11  $\mu\text{m}$  (Figure A. 10 a.). Cependant, tous les différents éléments montrent une tendance similaire entre eux (Figure A. 10 a.). Une normalisation est effectuée (par rapport au cuivre, choisi arbitrairement) afin de mieux voir l'impact de la taille du faisceau sur les rapports d'éléments (Figure A. 10 b.). Ces valeurs sont ensuite traduites en pourcentage par rapport au signal à 100  $\mu\text{m}$  (considéré comme des conditions optimales, Figure A. 10 c.). Pour la plupart des éléments, l'erreur provoquée par le changement de taille du faisceau est généralement inférieure à 5 % (13 % seulement pour Pd) jusqu'à une taille de 30  $\mu\text{m}$  (Figure A. 10 c.). Pour une analyse de standard en dessous de 30  $\mu\text{m}$ , les erreurs deviennent beaucoup plus importantes (plus de 15 % pour la plupart des éléments analysés, Figure A. 10 c.).

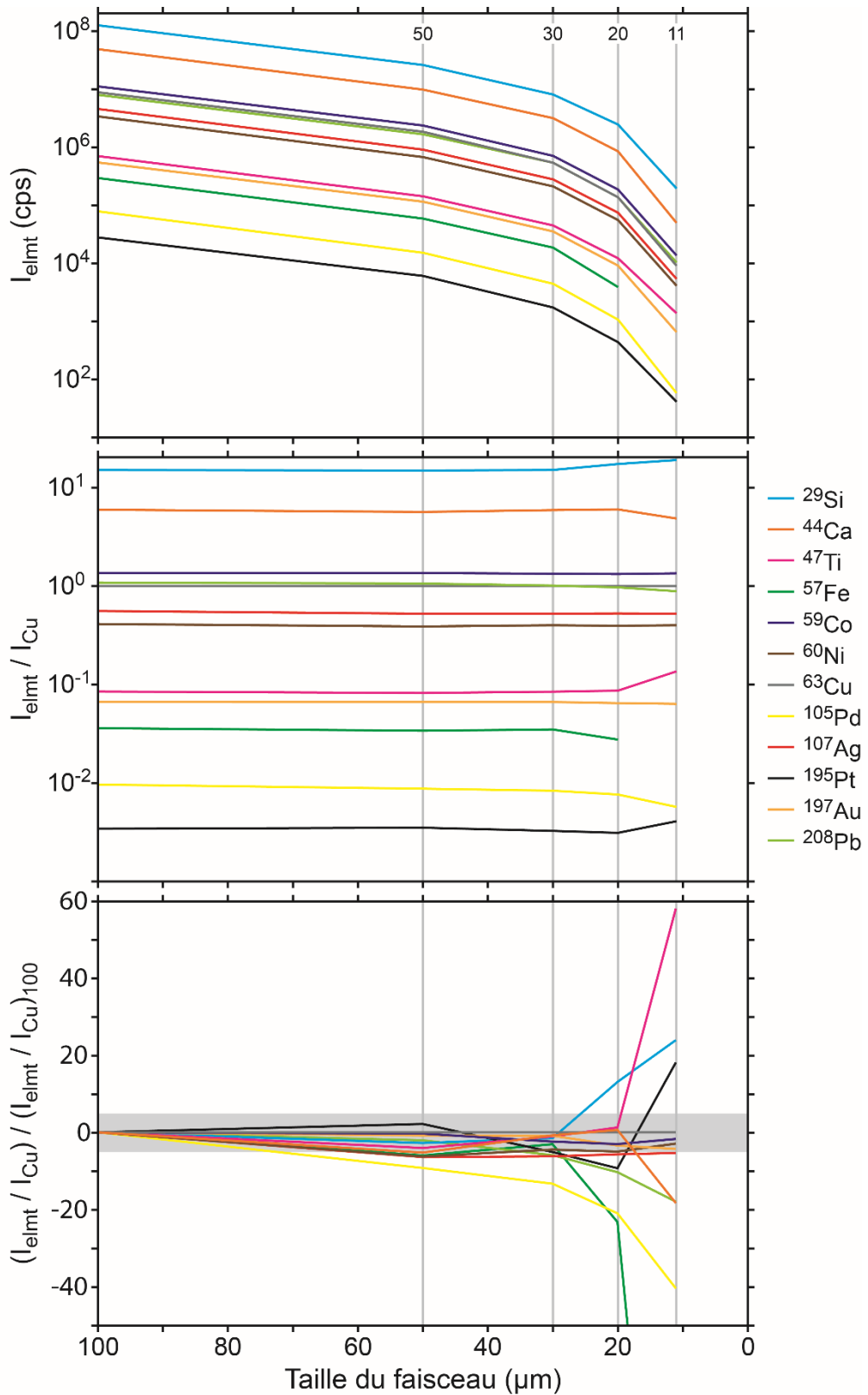


Figure A. 10: Influence de la taille du faisceau sur les analyses. a. Intensité (coups par seconde). b. Intensité normalisée au cuivre. c. Intensité normalisée au cuivre et au signal à 100 μm. Noter que le signal du fer n'est pas déterminable dans le NIST 610 à des tailles < 11 μm.

Cet effet est directement observable lors de la détermination des concentrations via Glitter (van Achterbergh et al., 2000). Des données de verre silicaté et de liquide sulfuré ont été traitées en utilisant différentes tailles de faisceau pour l'analyse des standards externes (Tableau A. 4, Tableau A. 5).

Le traitement de données de trois analyses de verre a été réalisée en utilisant cinq mesures de NIST 610 à des tailles différentes (100, 50, 30, 20, 11  $\mu\text{m}$ , Tableau A. 4). Le standard interne utilisé est  $^{44}\text{Ca}$ . Une seule analyse est présentée (Tableau A. 4) les deux autres montrant exactement les mêmes coefficients de variation (écart-type divisé par la moyenne). En comparant les résultats obtenus pour toutes les tailles d'analyse de standard, les coefficients de variation montrent une erreur de 5 à 15 % en fonction des éléments (Tableau A. 4). En ne prenant en compte que les tailles supérieures à 30  $\mu\text{m}$ , les coefficients de variations pour tous les éléments sont inférieurs à 5 % (sauf 6 % pour Pd). De ce fait, il est possible de conclure que les tailles d'analyses de standards ont un effet mineur sur la détermination des concentrations en métaux.

Néanmoins, la taille du spot laser lors de l'analyse de standards semble avoir un effet assez important sur les écarts-types déterminés par Glitter (Figure A. 11). En effet, pour des tailles de faisceau de 100 à 50  $\mu\text{m}$  (voire 30  $\mu\text{m}$  pour certains éléments), l'erreur sur la mesure semble similaire alors que pour des tailles inférieures à 30  $\mu\text{m}$ , les erreurs deviennent bien plus importantes (Figure A. 11). Les coefficients de variation pouvant même atteindre plus de 50 % pour Pd et Rh par exemple (Figure A. 11). En revanche, les limites de détections calculées par Glitter ne semblent pas être affectées par le changement de taille d'analyse des standards.

La même démarche a été appliquée pour l'analyse de sulfures, quatre analyses sont comparées, ainsi que quatre tailles de faisceau pour l'analyse de standard (100, 50, 30, 20  $\mu\text{m}$ ). Pour ce traitement, le standard externe utilisé est le NIST 610 avec comme standard interne  $^{63}\text{Cu}$  (Tableau A. 5). Les mêmes conclusions sont apportées que dans le cadre de l'analyse de verre silicaté, c'est-à-dire que les coefficients de variation sont identiques pour chaque élément, peu importe l'analyse, et sont inférieurs à 5 % (Tableau A. 5). Dans ce cas, il est possible de conclure également que la taille d'analyse du standard a des répercussions minimales sur la détermination des concentrations en métaux.

Cependant, dans ce cas également, la taille de l'analyse de standard semble agir fortement sur les écarts-types calculés par Glitter pour des analyses de standard effectuées à des tailles inférieures à 30  $\mu\text{m}$  (Figure A. 12). Néanmoins, cela ne semble pas affecter tous les métaux de la même manière, le fer, le platine et le palladium semblent être ceux ayant le plus de variation dans ces conditions (Figure A. 12). En revanche, les limites de détections calculées par Glitter ne semblent pas, dans le cas d'analyse de sulfures également, être affectées par le changement de taille d'analyse des standards.

Tableau A. 4: Effet de la taille du faisceau analytique du standard NIST 610 sur la détermination des concentrations dans le verre silicaté.

Verre Élément	Taille de faisceau (µm) pour l'analyse du standard					Toutes les tailles			Seulement tailles > 30µm		
	100	50	30	20	11	Moyenne	Ecart-type	Coefficient de variation	Moyenne	Ecart-type	Coefficient de variation
<sup>29</sup> Si	248378	242005	257299	217695	175767	228229	29339	13%	249227	6272	3%
<sup>44</sup> Ca	76988	76988	76988	76988	76988	76988	0	0%	76988	0	0%
<sup>47</sup> Ti	5307	5243	5489	5188	3655	4976	668	13%	5346	104	2%
<sup>52</sup> Cr	225	203	221	220	205	215	9	4%	216	9	4%
<sup>55</sup> Mn	1471	1372	1506	1513	1241	1421	103	7%	1450	57	4%
<sup>59</sup> Co	70275	71185	73076	96189	n.d.	77681	10733	14%	71512	1167	2%
<sup>60</sup> Ni	34.390	32.940	36.040	36.440	30.270	34.016	2.250	7%	34.457	1.266	4%
<sup>63</sup> Cu	26.270	26.690	27.900	28.580	22.700	26.428	2.039	8%	26.953	0.691	3%
<sup>64</sup> Zn	16.490	15.710	16.850	17.140	14.360	16.110	0.998	6%	16.350	0.476	3%
<sup>95</sup> Mo	108.910	106.520	118.620	135.000	145.790	122.968	15.183	12%	111.350	5.232	5%
<sup>103</sup> Rh	0.708	0.705	0.734	0.737	0.535	0.684	0.076	11%	0.716	0.013	2%
<sup>105</sup> Pd	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.000	14%	0.003	0.000	3%
<sup>107</sup> Ag	0.021	0.022	0.024	0.027	0.022	0.023	0.002	9%	0.022	0.001	6%
<sup>187</sup> Re	0.202	0.207	0.222	0.230	0.185	0.209	0.016	8%	0.210	0.008	4%
<sup>193</sup> Ir	0.005	0.005	0.006	0.006	0.004	0.005	0.001	12%	0.005	0.000	3%
<sup>195</sup> Pt	0.117	0.110	0.127	0.130	0.081	0.113	0.018	15%	0.118	0.007	6%
<sup>197</sup> Au	0.019	0.018	0.019	0.020	0.017	0.019	0.001	7%	0.019	0.000	3%
<sup>208</sup> Pb	1.435	1.408	1.576	1.712	1.407	1.508	0.120	8%	1.473	0.074	5%

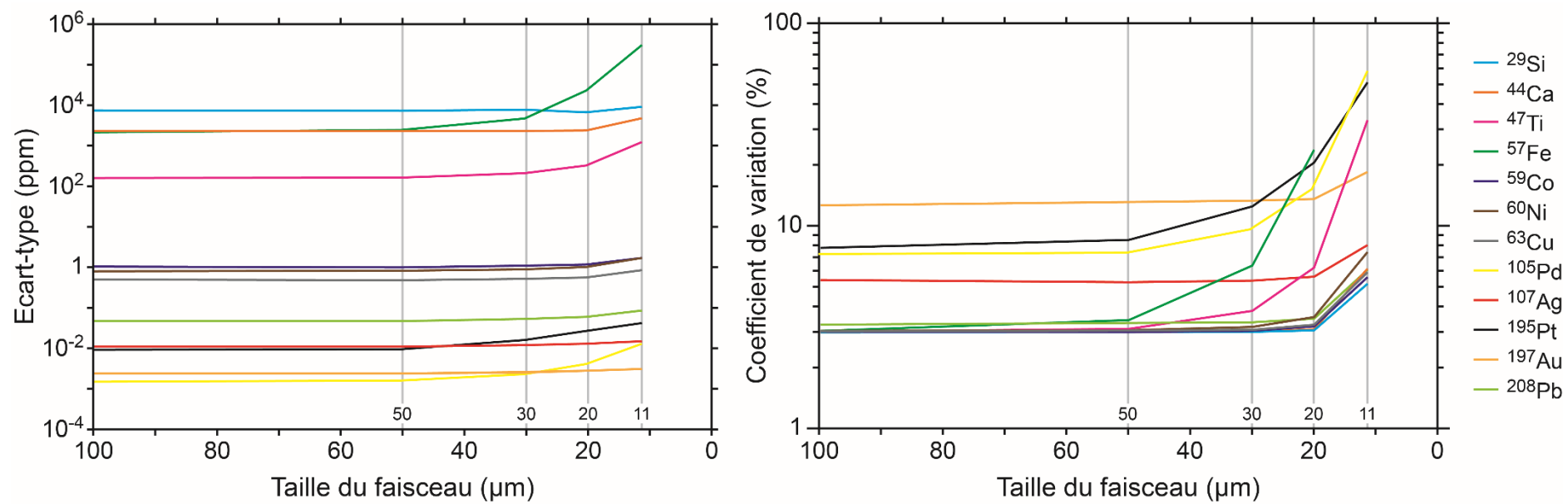


Figure A. 11: Ecart-types et coefficients de variation déterminés pour différentes tailles de faisceau. Analyse de verre silicaté.



Tableau A. 5: Effet de la taille du faisceau analytique du standard NIST 610 sur la détermination des concentrations dans le liquide sulfuré.

Sulfure Élément	Taille de faisceau (µm) pour l'analyse du standard				Toutes les tailles			Seulement tailles > 30µm		
	100	50	30	20	Moyenne	Ecart-type	Coefficient de variation	Moyenne	Ecart-type	Coefficient de variation
<sup>52</sup> Cr	103	96	97	99	99	3	3%	99	3	3%
<sup>55</sup> Mn	431	404	423	443	425	14	3%	420	11	3%
<sup>57</sup> Fe	202661	198566	205390	321222	231960	51593	22%	202206	2804	1%
<sup>59</sup> Co	712	690	712	736	712	16	2%	705	11	2%
<sup>60</sup> Ni	11778	12010	11924	12211	11981	157	1%	11904	96	1%
<sup>63</sup> Cu	17231	17231	17231	17231	17231	0	0%	17231	0	0%
<sup>64</sup> Zn	499	509	496	516	505	8	2%	501	6	1%
<sup>103</sup> Rh	1.449	1.483	1.460	1.440	1.458	0.016	1%	1.464	0.014	1%
<sup>105</sup> Pd	22.300	22.410	23.220	23.180	22.778	0.425	2%	22.643	0.410	2%
<sup>107</sup> Ag	256.690	281.240	275.570	262.620	269.030	9.814	4%	271.167	10.495	4%
<sup>187</sup> Re	0.219	0.232	0.223	0.219	0.223	0.005	2%	0.225	0.005	2%
<sup>195</sup> Pt	92.110	84.150	86.820	80.670	85.938	4.178	5%	87.693	3.308	4%
<sup>197</sup> Au	53.460	52.710	51.120	51.310	52.150	0.974	2%	52.430	0.976	2%
<sup>208</sup> Pb	54.880	56.060	55.040	54.550	55.133	0.564	1%	55.327	0.523	1%

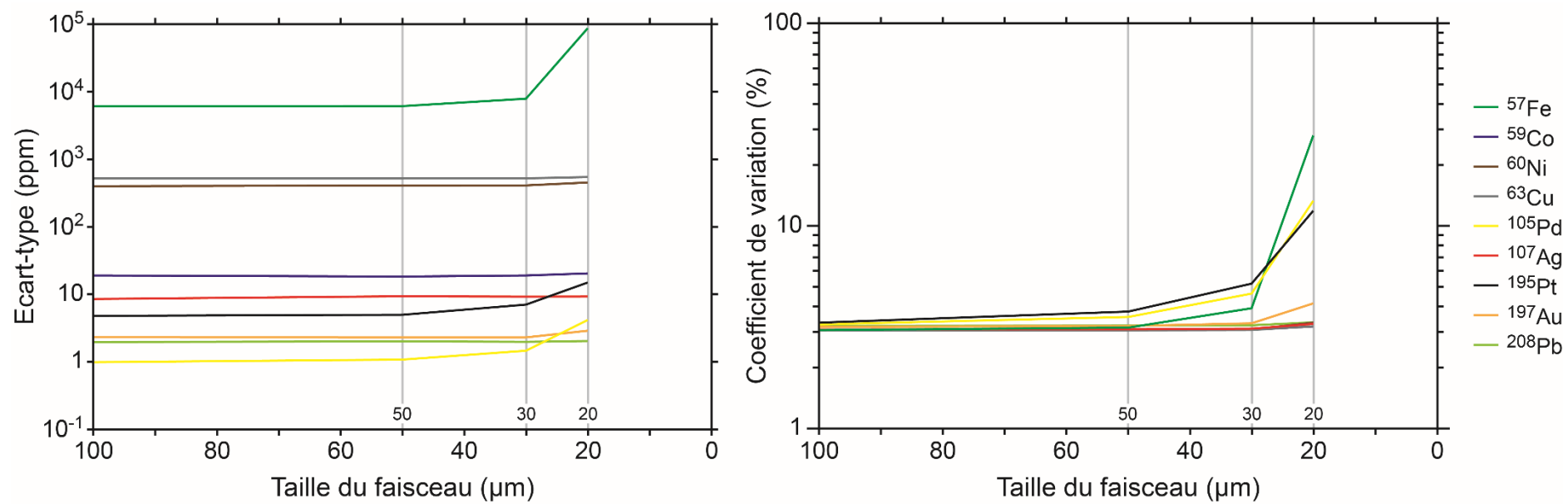


Figure A. 12: Ecart-types et coefficients de variation déterminés pour différentes tailles de faisceau. Analyse de liquide sulfuré.

### *La fréquence*

Une série de tests sur le NIST 610, identiques à ceux effectués pour l'influence de la taille de faisceau, ont été menés pour attester l'effet du changement de fréquence. Une taille de faisceau de 50  $\mu\text{m}$  a été fixée pour des fréquences variables (10, 5, 3, 2 Hz). Une diminution de l'intensité du signal avec la fréquence du laser est également observable, cependant, celle-ci semble moins intense que pour l'impact de la taille de faisceau (un demi ordre de grandeur, Figure A. 13). Toujours de la même manière, une normalisation par rapport au cuivre (choisi arbitrairement) puis par rapport à la plus haute fréquence (considérée comme condition optimale) sont effectuées (Figure A. 13). Dans ce cas de figure, une erreur inférieure à 5 % est visible pour la plupart des éléments selon la gamme de fréquence étudiée (Figure A. 13). Seuls le Pd et le Ca montrent des erreurs plus importantes à basse fréquence (pouvant aller jusqu'à 15 %, Figure A. 13).

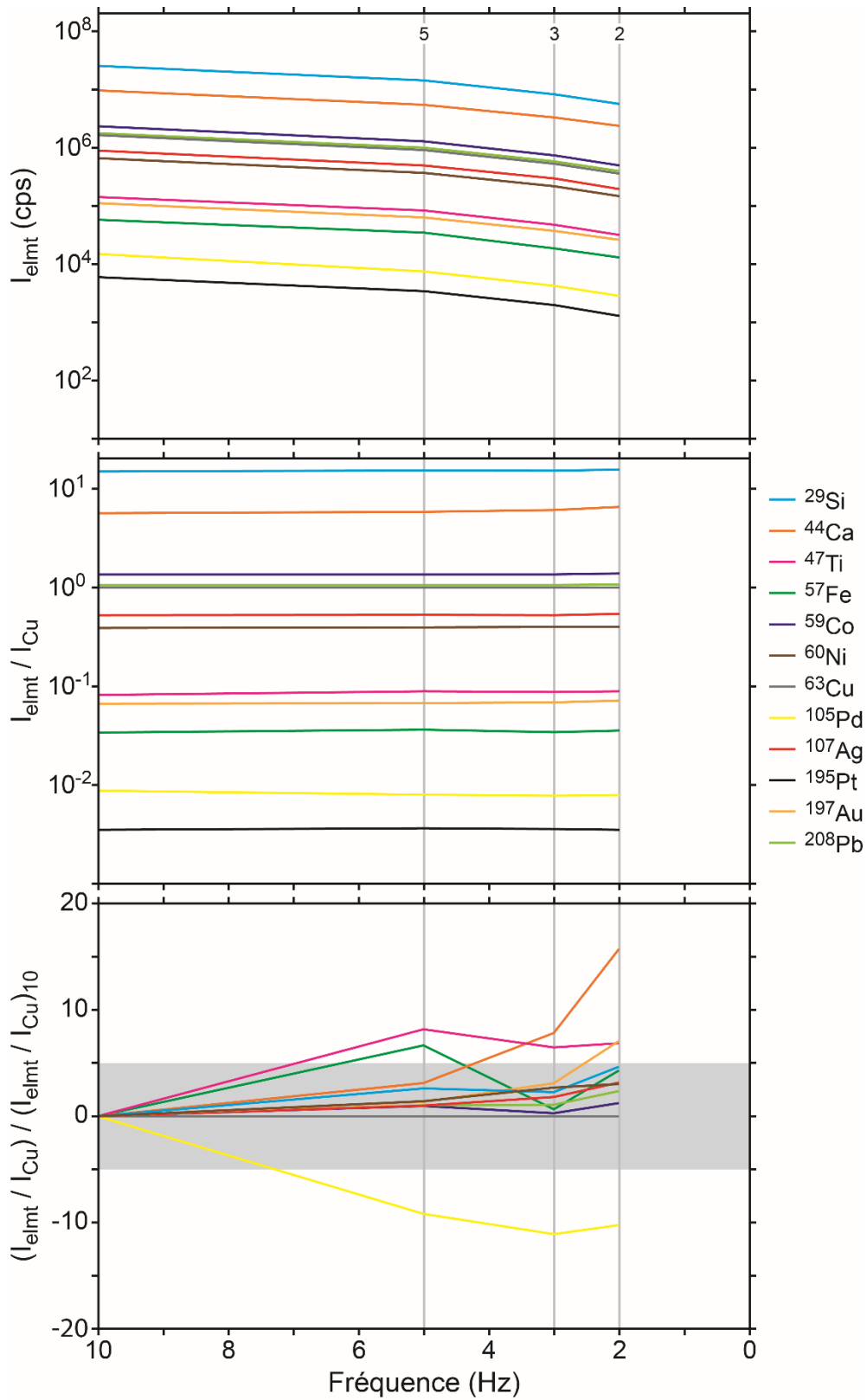


Figure A. 13: Influence de la fréquence d'analyse. a. Intensité (coups par seconde). b. Intensité normalisée au cuivre. c. Intensité normalisée au cuivre et au signal à 10 Hz.

### *Conclusions générales sur les tests effectués*

Les différents tests effectués montrent que les standards et les analyses LA-ICP-MS peuvent être effectués pour des tailles et fréquences différentes sans affecter la concentration déterminée dans les échantillons. En effet, les signaux des standards doivent être le plus constant possible pour une bonne réduction des données, et faire l'analyse de ces standards à de trop petites tailles (< 30 µm) ou de trop basses fréquences (5 Hz) ne sont pas correctes, et peuvent sous-estimer les concentrations dans les standards, rendant la réduction des données des échantillons peu fiable. Un signal optimisé sur les standards permet alors d'augmenter la confiance dans les teneurs mesurées sur les échantillons (verre et sulfure).

## Annexe III: Articles publiés

Durant cette thèse, de nombreuses expériences ont été produites et caractérisées. Elles ont été sélectionnées et présentées dans ce document pour répondre à la question du partage des éléments chalcophiles et sidérophiles entre liquide sulfuré et liquide silicaté. Néanmoins, ces expériences apportent bien plus d'informations, qui ont été intégrées et publiées dans trois autres études : (Morizet et al., 2017; Iacono-Marziano et al., 2017; Mao et al., 2017).

L'étude de Iacono-Marziano et al. (2017) publiée dans *Ore Geology Reviews* contraint par l'expérimentation la question de l'assimilation de roche encaissante (sulfates et matière carbonée) et son rôle dans la formation des gisements de sulfures magmatiques de la région de Noril'sk-Talnakh (Russie). L'étude de Iacono-Marziano et al. (2017) et cette thèse ont été menées en parallèle, et utilisent le même protocole expérimental. Quatre échantillons présentant la saturation en sulfures (GV36-5, GV52P, GB44.2 et GV159-3) sont utilisés dans cette étude afin de contraindre et comprendre les processus à l'équilibre, et les comparer aux expériences d'assimilation (à l'équilibre et hors-équilibre).

L'étude de Morizet et al. (2017) publiée dans *American Mineralogist* cherche à quantifier le soufre dissous sous forme sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) dans les verres silicatés par spectroscopie Raman. Deux échantillons de cette étude (GB44.2 et GV59.3) sont à saturation en sulfures et produits dans la gamme de  $f\text{O}_2$  où les espèces sulfurées et sulfatées coexistent dans le liquide silicaté. Ces échantillons servent à l'élaboration d'une calibration Raman, permettant le calcul de la concentration en  $\text{S}^{6+}$  dissous dans les verres silicatés à partir du spectre Raman.

L'étude de Mao et al. (2017) publiée dans *Mineralium Deposita* utilise le partage du nickel entre olivine et sulfures pour recalculer les valeurs de fugacité d'oxygène, et révisent l'équation permettant d'effectuer ce calcul. Les échantillons expérimentaux (GV52, GV115Palu, GV115P, GV128Palu, GB91Palu, GV159Palu et GV160Palu0.3) présentant un équilibre entre liquide sulfuré et olivine sont utilisés dans la calibration de cette équation. Dans la base de données de calibration de cette équation, les expériences de cette thèse sont nécessaires pour couvrir les fugacités d'oxygène les plus élevées (conditions oxydantes, jusqu'à QFM+2.1). L'application de cette équation en parallèle avec les compositions de sulfures permettent d'apporter des réponses à la mise en place des dépôts magmatiques de Ni-Cu dans la Ceinture Orogénique d'Asie Centrale (CAOB)

Les résumés et références de chacun de ces articles sont présentés dans cette annexe.

lacono-Marziano et al., 2017 :

lacono-Marziano G., Ferraina C., Gaillard F., Di Carlo I. and Arndt N. T. (2017) Assimilation of sulfate and carbonaceous rocks: Experimental study, thermodynamic modeling and application to the Noril'sk-Talnakh region (Russia). *Ore Geol. Rev.* **90**, 399–413.

Abstract :

Most of the intrusions in the Noril'sk-Talnakh region (Siberia) are hosted in thick sedimentary sequences including abundant evaporitic and terrigenous sedimentary rocks. Three mafic-ultramafic intrusions in this region contain unusually thick massive sulfide deposits, which represent one of the world's largest economic concentrations of Ni, Cu and PGE. The interaction of Siberian magmas with sulfate and organic matter-rich sedimentary rocks has been proposed as a possible mechanism for the origin of these exceptional sulfide deposits but the interaction process and the reaction paths have never been fully investigated. Here we clarify, by both experimental petrology and thermodynamic modeling, how sulfate and organic matter assimilation occur in mafic-ultramafic magmas, affecting magma composition, crystallization and sulfide saturation.

Interaction experiments were conducted at conditions relevant to the emplacement of Noril'sk type intrusions (1200 °C, ≈80 MPa) to simulate the assimilation of sulfate and/or organic compounds by ultramafic magmas. We used a picrite from Noril'sk1 intrusion, and coal and anhydrite from the area as starting materials. The experimental results show that the incorporation of anhydrite into the magma occurs by chemical dissolution in the melt, which increases the magma's sulfur content, but suppresses sulfide saturation and reduces olivine crystallization. Extreme assimilation leads to sulfate saturation in the magma and high dissolved sulfur contents of  $0.9 \pm 0.1$  wt% S. Conversely, coal assimilation promotes sulfide segregation and magma crystallization, while decreasing the dissolved H<sub>2</sub>O content of the melt and increasing the amount of coexisting fluid phase.

We also employed gas-melt thermodynamic calculations to quantify the effect of these assimilations on the redox conditions and the S content of the magma, and investigate the role of temperature, pressure, and initial gas content of the magma in the assimilation process. We quantify how sulfate assimilation strongly oxidizes the magma and increases its S content; both effects are intensified by increasing pressure (from 50 to 100 MPa in this study), decreasing temperature (from 1350 to 1200 °C in this study), and decreasing amounts of fluid phase initially coexisting with the magma (from 2 to 0 wt%). The interaction with organic matter (CH in this study) induces a strong reduction of the magma, even for extremely low degrees of assimilation (few tenths of wt%), and the dehydration of the melt.

We therefore suggest that in the Noril'sk-Talnakh district (1) additional S was supplied to mantle derived magmas by the assimilation of evaporitic rocks, and was transported during magma ascent in the form of dissolved, oxidized S; (2) a substantial reduction of the magma inducing sulfide segregation and important crystallization then occurred due to the interaction with carbonaceous sediments. This mechanism can potentially produce massive sulfide deposits by important sulfate assimilation (locally higher than 3 wt% CaSO<sub>4</sub>) and minor organic matter assimilation (few tenths of wt% CH); however, if one of the two steps does not occur, or the assimilation in (1) is not large enough, disseminated sub economic or no sulfide deposits are produced. We conclude that exceptional conditions favoring substantial assimilation of sediments are needed to generate exceptional ore deposits like those of the Noril'sk-Talnakh district.

Morizet et al., 2017 :

Morizet Y., Gennaro E., Jego S., Zajacz Z., Iacono-Marziano G., Pichavant M., Di Carlo I., [Ferraina C.](#) and Lesne P. (2017) A Raman calibration for the quantification of  $\text{SO}_4^{2-}$  groups dissolved in silicate glasses: Application to natural melt inclusions. *Am. Mineral.* **102**, 2065–2076.

Abstract :

Sulfur is an important volatile element involved in magmatic systems. Its quantification in silicate glasses relies on state-of-the-art techniques such as electronprobe microanalyses (EPMA) or X-ray absorption spectroscopy but is often complicated by the fact that S dissolved in silicate glasses can adopt several oxidation states ( $\text{S}^{6+}$  for sulfates or  $\text{S}^{2-}$  for sulfides). In the present work, we use micro-Raman spectroscopy on a series of silicate glasses to quantify the S content. The database is constituted by 47 silicate glasses of various compositions (natural and synthetic) with S content ranging from 1179 to 13 180 ppm. Most of the investigated glasses have been synthesized at high pressure and high temperature and under fully oxidizing conditions. The obtained Raman spectra are consistent with these  $f\text{O}_2$  conditions and only  $\text{S}^{6+}$  is present and shows a characteristic peak located at  $1000\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the symmetric stretch of the sulfate molecular group ( $\nu_1 \text{SO}_4^{2-}$ ). The intensity of the  $\nu_1 \text{SO}_4^{2-}$  peak is linearly correlated to the parts per million of  $\text{S}^{6+}$  determined by EPMA. Using subsequent deconvolution of the Raman spectra, we established an equation using the ratio between the areas of the  $\nu_1 \text{SO}_4^{2-}$  peak and the silicate network species ( $\text{Q}^n$ ) in the high-frequency region:

$$\text{ppm } \text{S}^{6+} = 34371 \frac{A\text{SO}_4^{2-}}{A\text{Q}^n} \pm 609$$

We tested our calibration on several silicate glasses equilibrated under moderately reducing conditions ( $\text{QFM}+0.8 \leq f\text{O}_2 \leq \text{QFM}+1.4$ ) in which S is dissolved as both  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{S}^{2-}$ . We also analyzed several olivine-hosted melt inclusions collected from Etna for which the  $f\text{O}_2$  and S speciation are unknown. For these samples, the S content estimated by the Raman calibration is systematically lower than the total S measured by EPMA. We combined both methods to estimate the  $\text{S}^{2-}$  content not accounted for by Raman and derive the S speciation and  $f\text{O}_2$  conditions. The derived  $f\text{O}_2$  is consistent with the imposed  $f\text{O}_2$  for synthesized glasses and with current assumed  $f\text{O}_2$  conditions for basaltic melt inclusions from Etna.



Mao et al., 2017 :

Mao Y.-J., Qin K.-Z., Barnes S. J., Ferraina C., Iacono–Marziano G., Verrall M., Tang D. and Xue S. (2017) A revised oxygen barometry in sulfide-saturated magmas and application to the Permian magmatic Ni–Cu deposits in the southern Central Asian Orogenic Belt. *Miner. Deposita*, 1–25. DOI: 10.1007/s00126-017-0771-3

Abstract :

Oxygen fugacity is a key parameter in controlling the petrogenesis of mafic-ultramafic rocks and their associated sulfide mineralization, especially in convergent settings. This study uses new and previously published experimental data on olivine-sulfide pairs to reparameterize an expression for oxygen barometry using the distribution coefficient  $K_D^{\text{FeNi}}$  for Fe-Ni exchange between olivine and sulfide. We derive a new expression,  $\Delta\text{QFM} = (9.775 + 0.416 \cdot \text{CNi} - K_D^{\text{FeNi}})/4.308$ , where  $\Delta\text{QFM}$  denotes divergence from the fayalite–magnetite–quartz buffer. The revised oxygen barometry has been applied to the Permian magmatic Ni–Cu deposits in the Central Asian Orogenic Belt, NW China. The Ni–Cu deposits in the East Tianshan—North Tianshan, Central Tianshan, and Beishan—are considered as a single mineral system, whereas the spatially separated deposits in the East Junggar are considered as a separate system. The deposit of the East Tianshan group exhibits a large range of oxygen fugacity (QFM–2 to  $\approx\text{QFM}+1$ ) and Ni tenor (metal concentration in pure sulfide,  $\approx 5$  to 16 wt%). The Poyi and Huangshannan deposits contain high-Ni tenor sulfides, varying from 12 to 16 wt%. The relatively high Fo values ( $> 85$  mol%) and Ni contents ( $> 2000$  ppm) in olivine of these deposits indicate that the high-Ni tenor sulfides were segregated from less differentiated high-Ni magmas that also had relatively high oxygen fugacity ( $\approx\text{QFM}+1$ ). The remaining Ni–Cu deposits in the East Tianshan—the Huangshandong, Huangshanxi, Hulu, Tulaergen, Tudun, and Xiangshanzhong deposits—have intermediate Ni tenors (5–8 wt%). These sulfides correspond to intermediate Fo values (80–84 mol%) and Ni contents (700–1400 ppm) in the coexisting olivine, illustrating that they were segregated from magmas with lower Ni contents thought to be the result of a large amount (15–20%) of olivine fractionation at depth. These magmas are more reduced ( $-2 < \Delta\text{QFM} < +0.3$ ) than the less evolved magmas ( $\approx\text{QFM}+1$ ). It is shown that the  $\Delta\text{QFM}$  value calculated for the deposits in East Tianshan decreases with decreasing Fo value, indicating that the host magmas became gradually reduced during evolution, which can be explained by primarily oxidizing magma progressively assimilating crustal material containing reducing agents, such as carbon. The Kalatongke deposit in the East Junggar belt, with the lowest Ni tenors in sulfides (3–5 wt%) and low Fo values in olivine ( $< 78$  mol%), was derived from relatively oxidizing magmas ( $\approx\text{QFM}+1$ ) that had experienced significant olivine plus clinopyroxene and plagioclase fractionation at depth. We propose that the variation in oxygen fugacity and Ni tenor in the Permian Ni–Cu deposits in the Central Asian Orogenic Belt is the result of gradual contamination and a variable degree of fractional crystallization.



**Clément FERRAINA**

**Partage des métaux entre liquide sulfuré et liquide silicaté :  
Expérimentation, modélisation et applications  
aux gisements de sulfures magmatiques**

Une connaissance du partage des métaux entre liquides sulfuré et silicaté est primordiale pour comprendre l'enrichissement des liquides sulfurés en éléments chalcophiles et sidérophiles pouvant mener à la formation de gisements de sulfures magmatiques.

Le premier objectif de cette thèse a été de quantifier les variations des coefficients de partage ( $D^{\text{sul/sil}}$ ) de Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt et Au dans des conditions crustales typiques des intrusions de la région de Noril'sk-Talnakh (Russie), par le biais d'une étude expérimentale en autoclave à chauffage interne, effectuée à 1200 °C, 70 MPa, sous différentes fugacités d'oxygène.

Les résultats montrent que les  $D^{\text{sul/sil}}$  de Pd, Ag, Pt et Au augmentent avec la teneur de ces éléments dans le liquide sulfuré, indiquant qu'ils ne suivent pas la loi de Henry, au contraire de ceux de Co, Ni, et Cu. Ces  $D^{\text{sul/sil}}$  permettent de reproduire les teneurs en métaux des sulfures naturels de la région de Noril'sk, à partir d'un magma parent plus enrichi en Pd et Pt que les laves de la région, et en invoquant l'interaction entre des masses de liquide silicaté et de liquide sulfuré pour pouvoir enrichir ce dernier (facteur R entre 300 et 1000 pour les sulfures massifs et entre 300 et 6000 pour les disséminés).

Le second objectif de cette thèse a été de modéliser, par une approche thermodynamique, les variations des  $D^{\text{sul/sil}}$  en fonction des conditions magmatiques. Ce modèle décrit les variations des  $D^{\text{sul/sil}}$  avec la température, la pression, la fugacité d'oxygène et la chimie des liquides, et suggère que les magmas mafiques à l'équilibre avec les liquides sulfurés les plus enrichis sont ceux qui ont les plus faibles températures et pressions, et les fugacités d'oxygène les plus élevées.

Mots clés : partage des métaux, expérimentation, modélisation, gisements de sulfures magmatiques.

**Metal partitioning between sulfide and silicate liquids:  
Experiments, modeling and applications  
to magmatic sulfide ore deposits**

A comprehensive knowledge of metal partitioning between sulfide liquid and silicate melt is essential to understand sulfide liquid enrichment in chalcophile and siderophile elements that can lead to the formation of magmatic sulfide ore deposits.

The first aim of this thesis was to quantify the partition coefficients ( $D^{\text{sul/sil}}$ ) for Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt and Au at crustal conditions relevant to the Noril'sk-Talnakh region (Russia), through an experimental study conducted in internal heated pressure vessels at 1200 °C, 70 MPa, and under variable oxygen fugacities.

Our results show that  $D^{\text{sul/sil}}$  for Pd, Ag, Pt and Au increase with the content of the element in the sulfide liquid, showing that they do not follow Henry's law, in contrast to those for Co, Ni, and Cu. These  $D^{\text{sul/sil}}$  can reproduce the metal contents of natural sulfides of the Noril'sk region, starting from a parent magma Pd- and Pt-richer than the lavas of the region, and invoking an interaction between the masses of silicate liquid and sulfide liquid in order to enrich the latter.

The second objective of this thesis was to model  $D^{\text{sul/sil}}$  variations as a function of magmatic conditions, using a thermodynamic approach. This modeling allows investigating the variations of  $D^{\text{sul/sil}}$  with temperature, pressure, oxygen fugacity and the compositions of both liquids and suggests that the mafic magmas with the lowest temperatures and pressures and the highest oxygen fugacities are those in equilibrium with the most enriched sulfide liquid.

Keywords: metal partitioning, experimental petrology, modeling, magmatic sulfide ore deposit.



**Institut des Sciences de la Terre d'Orléans  
UMR 7327 - CNRS/Université d'Orléans  
1A, rue de la Férollerie  
45071 ORLEANS CEDEX 2 FRANCE**

