



Processus métallogéniques associés aux interactions hydrothermales entre l'eau de mer et les roches ultrabasiques du manteau, exemple de la ride Médio-Atlantique

Catherine Evrard

► To cite this version:

Catherine Evrard. Processus métallogéniques associés aux interactions hydrothermales entre l'eau de mer et les roches ultrabasiques du manteau, exemple de la ride Médio-Atlantique. Géochimie. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2012. Français. NNT: . tel-03895250v1

HAL Id: tel-03895250

<https://theses.hal.science/tel-03895250v1>

Submitted on 12 Jan 2014 (v1), last revised 12 Dec 2022 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THÈSE / UNIVERSITÉ DE BRETAGNE
OCCIDENTALE**

*sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne
pour obtenir le titre de*

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE
OCCIDENTALE**

Mention : Géosciences Marines

École Doctorale des Sciences de la Mer

présentée par

Catherine Evrard

Préparée à Ifremer, Laboratoire de
Géochimie et Métallogénie, Brest

Processus métallogéniques
associés aux
interactions
hydrothermales entre
l'eau de mer et les
roches ultrabasiques du
manteau le long de la
Ride Médio-Atlantique

Thèse soutenue le 11 décembre 2012

devant le jury composé de :

Monsieur Jean-Alix BARRAT

Professeur, IUEM/UBO / *Examineur*

Monsieur Yves FOUQUET

Docteur/HDR, Ifremer / *Directeur de thèse*

Monsieur Christophe HEMOND

Professeur, IUEM/UBO / *Examineur*

Madame Anne-Marie KARPOFF

Docteur/HDR, IPGS / *Rapporteur*

Monsieur Yves MOELO

Docteur/HDR, IMN / *Rapporteur*

Remerciements

C'est le moment de remercier toutes les personnes qui ont contribué à ce travail de thèse et de leur faire part de toute ma gratitude.

Je remercie vivement mon directeur de thèse, Yves Fouquet, pour m'avoir fait confiance et m'avoir confiée ce projet. La qualité de l'encadrement a fortement contribué à la réussite de ce travail, et je suis très sincèrement reconnaissante envers Yves pour toute la disponibilité dont il a fait preuve au cours de ces années.

Je remercie également les membres du jury : Anne-Marie Karpoff, Yves Moëlo, Jean-Alix Barrat et Christophe Hémond, d'avoir accepté de juger ce travail. Mes remerciements vont aussi à toute l'équipe du Laboratoire de Géochimie et Métallogénie du centre Ifremer Brest, pour m'avoir accueillie et pour leur aide.

Je remercie Ifremer pour la bourse de thèse ainsi que pour le support financier pour les analyses sans lequel ce travail n'aurait pas été aussi complet.

Je remercie aussi l'équipe de scientifiques russes de l'IGEM de Moscou (métallogénie, géochimie) et l'IGMRO de Saint-Pétersbourg (ressources minérales océaniques, géochimie) de m'avoir accueillie 45 jours à bord du navire océanographique "Professor Logachev" pour une campagne de cartographie et d'échantillonnage sur les champs hydrothermaux de Semyenov en 2009. Cette expérience fut pour moi très riche en échanges scientifiques, culturels et personnels.

Au cours de ce travail de nombreuses personnes ont été mises à contributions pour l'obtention des échantillons et des analyses : (dans le désordre) Joel Etoubleau, Sandrine Chéron, Marcel Bohn, Jessica Langlade, Philippe Crassous, Nicolas Gayet, Emmanuel

Ponzevera, Olivier Rouxel, Yoan Germain, Jean-Alix Barrat, Claire Bassoullet, Céline Liorzou, Emmanuel Rinnert, Daniel Neuville.

Bien sûr, je remercie toutes les personnes, elles se reconnaîtront, qui à un moment ou un autre ont été là pour me soutenir, pour rigoler, pour partager un café, et pour tout ce qui fait qu'une thèse reste un moment inoubliable et unique dans la vie.

Et un mot tout particulier pour mes parents, tous mes frères et sœurs et pour Sébastien, sans qui, je ne serais pas ce que je suis aujourd'hui.

Table des matières

<i>Liste des figures :</i>	<i>XIII</i>
<i>Liste des tableaux :</i>	<i>XXI</i>
<i>Mots clés :</i>	<i>XXIII</i>
<i>Résumé :</i>	<i>XXIII</i>
<i>Introduction : Métallogénie des systèmes hydrothermaux mantelliques sur les dorsales lentes</i>	<i>1</i>
Chapitre I. Généralités : Hydrothermalisme océanique et minéralisations sulfurées	5
I.1. Introduction.....	Erreur ! Signet non défini.
I.2. Ressources minérales : contexte économique global	7
I.2.1. Définitions des ressources minérales	7
I.2.2. Contexte économique global.....	8
I.2.3. Ressources minérales océaniques : enjeux	11
I.2.3.1. Enjeux géopolitiques et économiques :	11
I.2.3.2. Enjeux juridiques :	11
I.2.3.3. Enjeux technologiques :	11
I.2.3.4. Enjeux environnementaux :	11
I.2.3.5. Enjeux scientifiques :	12

I.3. Environnements géodynamiques et structuraux des minéralisations hydrothermales	
océaniques	12
I.3.1. Bassins d'arrière-arc	12
I.3.2. Dorsales rapides	13
I.3.3. Dorsales lentes	15
I.4. Hydrothermalisme océanique	19
I.4.1. Convection dans la croûte océanique	19
I.4.2. Echanges chimiques dans la croûte, composition du fluide	20
I.4.2.1. Les réactions chimiques	20
I.4.2.2. Les fluides	23
I.4.3. Formation des structures hydrothermales	25
I.4.3.1. Structures de surface	25
I.4.3.2. Formation des monts hydrothermaux	26
I.4.4. Sulfures et autres minéraux des environnements hydrothermaux	27
I.4.4.1. Le cuivre	28
I.4.4.2. Le fer	29
I.4.4.3. Le zinc et le plomb	29
I.4.4.4. Les sulfates	30
I.5. Structures hydrothermales de différents contextes géodynamiques	30
I.5.1. Bassins d'arrière-arc, BAB	30
I.5.2. Ride du Pacifique Est, EPR	31
I.5.3. Ride Médio-Atlantique, MAR	32
I.6. Contexte de l'étude	34
Chapitre II. Matériel et méthodes	37
II.1. Protocole d'échantillonnage	39
II.2. Microscopie métallogénique	40
II.3. La diffraction à rayons X (DRX)	42
II.3.1. Principe	42
II.3.2. L'instrument de mesure	42
II.3.3. Paramètres d'analyses des poudres de sulfures	43
II.4. La spectroscopie par fluorescence X (XRF)	44
II.4.1. Principe	44
II.4.2. L'instrument de mesure	44
II.4.3. Protocole: Analyse des sulfures	45

II.5. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	46
II.5.1. Principe.....	46
II.5.2. Le matériel.....	46
II.5.3. Le protocole analytique.....	47
II.6. La microsonde électronique	48
II.6.1. Principe.....	48
II.6.2. L'instrument de mesure	48
II.6.3. Le protocole analytique.....	49
II.7. Multiple Collector - Inductively Coupled Plasma -Mass Spectrometry, (MC-ICP-MS)...	50
II.7.1. Le principe	50
II.7.2. L'instrument de mesure	50
II.7.3. Le protocole analytique.....	51
II.8. La spectroscopie Raman	52
II.8.1. Principe.....	52
II.8.2. Matériel et protocole d'analyse	53
Chapitre III. Les sites hydrothermaux étudiés	55
III.1. Introduction	57
III.2. Le site de Rainbow, 36°14'N, 33°53'W	60
III.3. Le site de Snake Pit (23°22'5''N).....	62
III.4. Le site de Logatchev	64
III.5. Le site de Semyenov	66
III.6. Le site Ashadze.....	68
III.7. Le site de Krasnov	71
Chapitre IV. Caractérisation de l'étain dans les minéralisations associées aux roches ultrabasiques	73
IV.1. Introduction	75
IV.2. Chimie de l'étain et de ses sulfures	75
IV.3. L'étain dans différentes formations géologiques	75
IV.3.1. L'ensemble terrestre	75
IV.3.2. L'étain dans les amas sulfurés fossiles	76
IV.3.2.1. Kidd Creek.....	76

IV.3.2.2.	Neves Corvo	78
IV.3.3.	L'étain dans les fluides hydrothermaux.....	79
IV.3.4.	L'étain dans les minéralisations océaniques	80
IV.3.4.1.	Aperçu.....	80
IV.3.4.2.	Dorsales sédimentées : Escanaba Trough.....	81
IV.3.4.3.	Dorsales lentes et roches ultrabasiques, exemple de Rainbow, Ashadze et Logatchev...	83
IV.3.4.3.1.	Chimie XRF et EMPA.....	83
IV.3.4.3.2.	Minéralogie des échantillons riches en étain.....	87
IV.3.4.3.3.	Localisation et quantification de l'étain dans les minéraux	87
IV.3.5.	L'échantillon SE-DV-07-11	87
IV.3.6.	Localisation et quantification de l'étain	90
IV.4.	Répartition de Sn	95
IV.4.1.	Type 1 : Concentration de l'étain dans la sphalérite remplaçant la pyrrhotite.....	96
IV.4.2.	Type 2 : Coprécipitation de l'étain dans les autres types de sphalérite	96
IV.4.3.	Type 3 : Concentration de l'étain en bordure de sphalérite	96
IV.4.4.	Type 4 : Front de remplacement de la sphalérite par la chalcopryrite.....	98
IV.4.4.1.	Type 5: Précipitation dans la chalcopryrite.....	100
IV.5.	Caractérisation des sulfures par spectroscopie Raman.....	100
IV.5.1.	Traitement des spectres	101
IV.5.2.	Méthode d'exploitation : application à la chalcopryrite et validation.....	102
IV.5.3.	La sphalérite	104
IV.5.4.	Caractérisation des sulfures enrichis en étain.....	107
IV.6.	Processus de concentration de l'étain	110
IV.7.	Origine de l'étain.....	112
IV.8.	Conclusion	112
Chapitre V.	<i>Les terres rares dans les sulfures de cuivre hydrothermaux.....</i>	115
V.1.	Introduction.....	117
V.2.	Les terres rares dans les fluides	117
V.3.	Les terres rares dans les sulfures	118
V.4.	Choix des échantillons.....	118
V.4.1.	Les sites	118
V.4.2.	Les échantillons	119
V.5.	Le protocole analytique.....	120

V.6. Les résultats.....	121
V.6.1. Les sites hydrothermaux Snake Pit et TAG (environnement basaltique)	123
V.6.2. Le site hydrothermal Rainbow (environnement ultrabasique)	124
V.6.3. Le site hydrothermal Logatchev (environnement ultrabasique)	125
V.6.4. Le site hydrothermal Ashadze (environnement ultrabasique)	126
V.7. Discussion.....	127
V.7.1. Les concentrations en REE des sulfures en environnement basaltique et extérieur de cheminées hydrothermales.....	128
V.7.2. Comparaison des concentrations entre fluide et sulfure	128
V.7.3. Impact du lessivage du substrat	132
V.8. Conclusion	134
 Chapitre VI. Evolution des rapports isotopiques du cuivre dans les structures hydrothermales liées aux roches ultrabasiques.....	 137
VI.1. Introduction.....	139
VI.2. Systématique des isotopes du cuivre	140
VI.2.1. Composition isotopique des différents réservoirs terrestres.....	140
VI.2.2. Fractionnement isotopique du cuivre dans les gisements terrestres	141
VI.2.3. Composition isotopique du cuivre dans les dépôts hydrothermaux océaniques.....	142
VI.2.4. Processus de fractionnement isotopique.....	143
VI.3. Choix et description des échantillons	144
VI.3.1. Les échantillons	144
VI.3.2. Le protocole.....	148
VI.4. Résultats	149
VI.5. Discussion	153
VI.5.1. La composition des sulfures de cuivre primaires	153
VI.5.2. Dissolution - oxydation	153
VI.5.3. Précipitation - réduction.....	155
VI.6. Conclusion	156
 Chapitre VII. Synthèse et conclusions	 161
VII.1. Introduction.....	163
VII.2. Etude des processus locaux à partir des isotopes du cuivre.....	164

VII.3. Spécificité des convections hydrothermales en domaines mantelliques : apport des études sur les métaux traces et les terres rares	166
VII.4. Les failles de détachements et la formation de roches acides dans les roches mantelliques	168
VII.5. Conclusion	170
<i>Bibliographie</i>	173
<i>Annexes</i>	195

Liste des figures :

Figure 1 : Criticité de certains métaux et gisements à court et moyen terme (Source : BRGM, C. Hoquart, Présentation : Ressources Minérales : Nouvelles Frontières, Nancy, février 2010)	8
Figure 2 : Evolution de la consommation, par exemple, en acier depuis plus de 60 ans (Source : BRGM, C. Hoquart, Présentation : Ressources Minérales : Nouvelles Frontières, Nancy, février 2010).	8
Figure 3 : Evolution du prix de certains métaux (US\$/lb) sur les 20 dernières années (Source InfoMine.com, janvier 2012).....	9
Figure 4 : Carte regroupant tous les sites hydrothermaux découverts à ce jour (Fouquet et Lacroix, 2012)	10
Figure 5 : Evolution géochimique des laves des bassins d'arrière-arc (Auzende et al., 1990).....	13
Figure 6 : Formation des lacs de laves (Francheteau et al., 1979a)	14
Figure 7 : Changement de la structure crustale et de l'épaisseur de la lithosphère en fonction du magmatisme. (Cannat, 1993); a- Apport magmatique moyen; b- Faible apport magmatique.	16
Figure 8 : Cisaillement symétrique et asymétrique dans la croûte océanique (Cannat, 1993); a- Cisaillement symétrique; b- Cisaillement asymétrique.	16
Figure 9 : "Oceanic Core Complex" (OCC ou core complexe océanique) (Cann et al., 1997), structure avec une faille de détachement et exposition de roche mantelliques serpentinites et gabbros	17
Figure 10 : Modèles de formation des OCC (Escartin et al., 2003) ; a- (Escartin et al., 2003; b- (Tucholke et al., 2001; c- (Dick et al., 2000)	18
Figure 11 : Profil de chaleur de la croûte théorique et observé, A et B en fonction de l'âge de la croûte (Fischer, 2005).....	19
Figure 12 : Circulations hydrothermales et zones de réaction (Alt, 1995).....	21
Figure 13 : Schéma de l'infiltration des fluides et les réactions dans la croûte océanique (Tivey, 2007)	21
Figure 14 : Condition de stabilité des complexes de cuivre et de zinc (Hannington et al., 1995)	23
Figure 15 : A) Formation d'une cheminée hydrothermale, avec l'isolation progressive du conduit et la précipitation de sulfures hautes températures (chalcopryrite) (Tivey, 1995); B) Structure en ruche pouvant se	

former sur les cheminées (Fouquet et al., 1993b); C) Structure d'une flange (Delaney et al., 1992); D) Mont hydrothermal (Hannington et al., 1995).....	27
Figure 16 : Schéma de mise en place des structures hydrothermales dans les BAB exemple du bassin de Lau et des sites hydrothermaux lié à la ride de Valu Fa (Fouquet et al. 1993).	31
Figure 17 : Répartition des différents types de sites hydrothermaux le long d'un segment de la Ride Médio-Atlantique (Fouquet et al., 2010). Les sites basaltiques sont le long de la zone axiale ou sur les hauts topographiques, alors que les sites ultrabasiques sont plus localisés hors axe, le long des failles de détachement et des zones de fracture	33
Figure 18 : Répartition des sites hydrothermaux le long d'une faille de décrochement et sur une structure symétrique de mise en place de croûte océanique (Fouquet et al., 2010)	34
Figure 19 : Protocole d'échantillonnage.....	39
Figure 20 : Diffractogramme d'une sphalérite (SE-DV-04-14) et d'une chalcopryrite (SE-DV-07-11).....	41
Figure 21 : Rayonnement diffracté par la maille cristalline et Loi de Bragg	42
Figure 22 : Schéma de principe de la DRX	43
Figure 23 : Schéma de principe d'un dispositif de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde	44
Figure 24 : Principe de fonctionnement du MEB	47
Figure 25 : Principe de fonctionnement de la microsonde électronique (Source : Cameca)	49
Figure 26 : MC-ICP-MS Neptune Thermo-Fischer	51
Figure 27 : Principe de diffusions Rayleigh, Stokes et Anti-Stokes	52
Figure 28 : Spectromètre LabRam HR 800 Horiba Jobin-Yvon Parcours optique du LabRam HR 800 (issu d'un document Horiba Jobin-Yvon)	53
Figure 29 : Carte des sites hydrothermaux le long de la Ride Médio-Atlantique, en fonction de leur substrat (Fouquet et al., 2010)	57
Figure 30 : Carte du site hydrothermal Rainbow, et localisation des 3 échantillons étudiés	60
Figure 31 : Carte du site hydrothermal Snake Pit, et localisation de l'échantillon HS-88-11-8	62
Figure 32 : Coupe du site du Snake Pit (Gente et al., 1991), emplacement des différentes structures	63
Figure 33 : carte de localisation de sites Logatchev 1, 2, 3, 4 et 5	64
Figure 34 : Carte du site Logatchev1, les points verts, rouges et bleus correspondent aux zones d'échantillonnage de la mission Serpentine (2007), les étoiles localisent les deux principales cheminées étudiées dans ce travail	65
Figure 35 : Carte des champs hydrothermaux de Semyenov, les cadres orange correspondent aux champs hydrothermaux, l'étoile rouge localise les échantillons riches en cuivre.	66
Figure 36 : Carte de l'ensemble des sites Ashadze	68
Figure 37 : Carte détaillée du site Ashadze 1, localisation des 4 structures principales (SE1, SE2, SE3 et SE5) ainsi que les échantillons analysés dans ce travail de thèse	69
Figure 38 : Carte du site Ashadze 2, localisation du cratère SE4 et des échantillons	70
Figure 39 : Carte du site Krasnov, localisation des échantillons prélevés pendant la mission franco-russe Serpentine (2007)	71

Figure 40 : Concentration en Sn dans différents fluides d'événements hydrothermaux dans des environnements ultrabasiques en fonction A) de la température ou B) de la chlorinité du fluide (Schmidt et al., 2010)	79
Figure 41 : Sites hydrothermaux actuels dont les concentrations en étain sont connues (Tableau 10).....	80
Figure 42 : ACP et matrice de Pearson des analyses globales des sulfures hydrothermaux sur les sites Rainbow, Ashadze et Logatchev (Tableau 12). Les corrélations élémentaires montrent une évolution similaire dans les trois sites hydrothermaux et un lien entre l'étain et le zinc.....	84
Figure 43 : Concentration des éléments majeurs et de l'étain dans les sulfures des sites Logatchev 1 et 2, Ashadze 1 et 2 et Rainbow; 1, 2, 3 : Sn vs Fe, Zn, Cu; 4 : Répartition de Cu, Zn et Sn; 5 : Répartition en fonction des métaux majeurs Cu, Fe, Zn	86
Figure 44 : Logatchev 2, photo in situ de la cheminée où a été prélevé l'échantillon SE-DV-07-11 ; photo de la coupe de la cheminée, échantillon poreux et micro-conduits qui se forment avec le sulfure de cuivre	88
Figure 45 : Diagramme d'évolution des concentrations en fer dans les sphalérites suivant la température et la fugacité en soufre du milieu (Hannington et al., 1995). La zone rouge correspond à la zone de concentration en fer mesurée dans les sulfures de l'échantillon SE-DV-07-11, la flèche orange correspond au trajet d'évolution du fer dans le milieu.....	89
Figure 46 : Solubilité du zinc et du cuivre en fonction de la température et du pH (Hannington et al., 1995). Ces deux diagrammes montrent une stabilité plus importante du cuivre à haute température ou bas pH, comparé au zinc, à faible ou forte concentration (1 à 100 ppm).	90
Figure 47 : Photos réalisées au microscope optique des sphalérites enrichies en étain après localisation au MEB Cpy : chalcopyrite; Sph : Sphalérite; A et B : pyrrhotites pseudomorphisées en sphalérites, C et D : différentes formes de sphalérites dans les chalcopyrites, E : front de remplacement de la sphalérite par la chalcopyrite.	91
Figure 48 : Photo MEB de sphalérites et chalcopyrites avec enrichissement en étain, Sph: Sphalérite, Cpy: Chalcopyrite, Sn: zones plus claires enrichies en étain; 1) et 2) bandes enrichies en étain dans un faciès aciculaires de sphalérite traduisant une pseudomorphose de pyrrhotite primaire; 3) Sphalérite avec étain en bandes, héritée de la pseudomorphose de pyrrhotite, et étain soulignant les zones de croissance dans la sphalérite; 4) étain en bordure de sphalérite; 5) front de remplacement sphalérite/chalcopyrite avec enrichissement en étain; 6) Co-précipitation de l'étain dans la chalcopyrite.	92
Figure 49 : Cartes de répartition des éléments majeurs (Cu, Fe, Zn) et de l'étain dans différentes zones d'étude réalisées à la microsonde électronique (Zones similaire à la Figure 48) 1) et 2) bandes enrichies en étain dans un faciès aciculaires de sphalérite traduisant une pseudomorphose de pyrrhotite primaire; 3) Sphalérite avec étain en bandes, héritée de la pseudomorphose de pyrrhotite, et étain soulignant les zones de croissance dans la sphalérite; 4) étain en bordure de sphalérite; 5) front de remplacement sphalérite/chalcopyrite avec enrichissement en étain; 6) Co-précipitation de l'étain dans la chalcopyrite. Données sur CD en annexe 2...	93
Figure 50 : Diagrammes "ACP globale" pour différentes zones d'étude à la microsonde, A) Etape 2, pseudomorphose de la pyrrhotite en sphalérite ; B) Etape 4, concentration en bordure de sphalérite et C) front de remplacement de la sphalérite par la chalcopyrite.	94

Figure 51 : Éléments majeurs dans les sphalérites de type 3, analyses extraites de la carte 3 (Figure 49), A) concentration en cuivre en fonction des concentrations en zinc; B) concentrations en fer en fonction des concentrations en zinc. Les couleurs et formes des points correspondent à la concentration en étain de chaque analyse	96
Figure 52 : corrélation entre Cu et Sn (pourcentages atomiques) dans la sphalérite pour les zones de type 3 ; les graphiques ont été réalisés avec les analyses extrapolées des cartes de répartition réalisées à la microsonde. Ces extrapolations, liées à la pixellisation au cours de l'analyse et de la réalisation des cartes, entraîne des arrondis dans les mesures et donc des bandes ou espacements d'analyses (artéfact méthodologique).	97
Figure 53 : Concentration en éléments majeurs dans les sphalérites de type 4 ; les variations de couleurs sont liées aux concentrations en étain pour chaque point d'analyse (Figure 49, zone 4).	98
Figure 54 : Concentration en éléments majeurs des chalcopyrites des enrichissements de type 4 ; les variations de couleurs sont liées aux enrichissements en étain (Figure 49, zone 4).	99
Figure 55 : Concentrations en éléments majeurs au cours du remplacement de la sphalérite par la chalcopyrite, concentrations associées en étain jusqu'à 8 %pds.	99
Figure 56 : Diagrammes ACP pour les concentrations (pourcentages atomiques) de la sphalérite et de la chalcopyrite, A) corrélation entre Sn, Fe et Cu dans la sphalérite et B) corrélation entre Sn et Zn dans la chalcopyrite. (Coefficient de corrélation Pearson).....	100
Figure 57 : Etapes de traitement des spectres acquis par spectroscopie Raman : A) Spectre brut ; B) Soustraction de la ligne de base ; C) Spectre normalisé ; D) Sélection de la partie utile du spectre.....	101
Figure 58 : Spectres de différentes chalcopyrites océaniques et terrestres Spectres rouges : somme des spectres ; Spectres gris : décompositions en gaussiennes ; Spectres verts : résidus des spectres de décompositions (différence entre données et calculs. Les intensités sont relatives.	103
Figure 59 : Spectres Raman de différentes sphalérites ; Spectres rouges : somme des spectres ; spectres gris : décompositions en gaussiennes ; spectres verts : résidus des spectres de décompositions (différence entre données et calculs) ; les intensités sont relatives.	105
Figure 60 : Spectre de sphalérite en fonction de la concentration en fer (Kharbish, 2007). Chaque ensemble de spectre correspond au spectre somme et aux spectres de la décomposition.	106
Figure 61 : Spectres de sphalérite (Sph) de l'échantillon SE-DV-07-11 enrichie ou non en étain ; Spectres de sulfures d'étain : stannite et kësterite ; Spectre d'oxyde d'étain : cassiterite ; Les intensités sont relatives.	107
Figure 62 : Comparaison entre la sphalérite et la stannite dans les échantillons enrichis en étain. Les intensités sont relatives.	108
Figure 63 : décompositions des bandes de la sphalérite une fois corrigées de la stannite. Les intensités sont relatives.	109
Figure 64 : Spectres sur les zones enrichies ou non en étain dans l'échantillon SE-DV-07-11, pour des enrichissements de type 1 (hérité de la pyrrhotite) et de type 3 (concentration en bordure de sphalérite) ; les intensités sont relatives.	110
Figure 65 : A) Succession paragenétique, précipitation de l'étain dans la sphalérite basse température (BT) héritée de la pyrrhotite, croissance d'une nouvelle sphalérite haute température (HT) avec de l'étain. Absence	

d'étain dans la wurtzite. Front de remplacement (FR) entre la sphalérite et la chalcopryrite, reprécipitation de l'étain dans la chalcopryrite. B) Evolution de l'étain à l'instant t, bandes très claires : sphalérite basse température héritée de la pyrrhotite avec l'étain, gris : sphalérite haute température, rouge : front de remplacement entre sphalérite et chalcopryrite très riche en étain, gris foncé : chalcopryrite avec de très faibles concentration en étain.	111
Figure 66 : Photos des échantillons pour les éclats de sulfures de cuivre. Entre parenthèse C-Cu ou C-Cu/Zn : cheminée de cuivre ou cheminée de cuivre/zinc, SM : sulfure massif.	121
Figure 67 : Composition en terres rares des sites Snake Pit (sulfures : triangles verts, fluides : étoiles rouges) et TAG (sulfures : cpy : croix bleues, sph croix vertes, sulfures massifs : croix orange); Cpy : Chalcopryrite ; Sph : Sphalérite ; Anh : Anhydrite ; Ox : Oxydes ; * Données sur les concentrations en REE de TAG (Mitra et al., 1994; Mills and Elderfield, 1995; Douville et al., 1999), ** Données sur les concentrations en REE des fluides du site Snake Pit (Douville et al., 1999)	123
Figure 68 : Spectres de terres rares dans les chalcopryrites provenant de cheminées (croix) ou de sulfures massifs (carrés) et dans les fluides (losanges) du site Rainbow ; * Données sur les concentrations en REE de TAG (Mitra et al., 1994; Mills and Elderfield, 1995; Douville et al., 1999), ** concentration en REE des fluides de Rainbow (Schmidt et al., 2007).....	124
Figure 69 : spectres de terres rares des chalcopryrites (triangles et étoiles) et des fluides (Croix) de Logatchev, * Données sur les concentrations en REE de TAG (Mitra et al., 1994; Mills and Elderfield, 1995; Douville et al., 1999), ** concentration en REE des fluides de Logatchev (Schmidt et al., 2007).....	125
Figure 70 : Spectres des concentrations en terres rares des chalcopryrites de Ashadze, en violet Ashadze 1; en rouge Ashadze 2, autres symboles idem figure 2 et 3, * Données sur les concentrations en REE de TAG (Mitra et al., 1994; Mills and Elderfield, 1995; Douville et al., 1999),	126
Figure 71 : Relation entre le fractionnement entre LREE et HREE (LaN/YbN) (normalisés aux chondrites, (Evensen et al., 1978)) des sulfures et la chlorinité des fluides associés (Charlou et al., 2010). Carré : Fluides d'environnements basaltique. Rond : Fluides d'environnements ultrabasiques. Triangle : Sulfures de cuivre d'environnements ultrabasiques. Etoile : Sulfures de cuivre d'environnements basaltiques. Sulfures et fluides de TAG (Mitra et al., 1994; Mills and Elderfield, 1995), Fluides Rainbow, Logatchev et Menez Gwen (Douville et al., 1999; Douville et al., 2002), Fluides de Sisters Peak et Two Boats (Schmidt et al., 2010).	129
Figure 72 : Spectres REE normalisés aux chondrites (Evensen et al., 1978), Ashadze 1 (phase saumure, carrés) a un enrichissement en LREE, Ashadze 2 (phase vapeur, triangles) montre un appauvrissement en LREE et les sites à 5°S, Sisters Peak (phase vapeur, losanges) a un appauvrissement en LREE ou plat et Two Boats (phase vapeur, ronds) n'a pas de variation entre les LREE et les MREE.	130
Figure 73 : Spectres de terres rares des échantillons de roche des zones hydrothermales Ashadze (AHF) (Silantsev et al., 2011).....	132
Figure 74 : Etude des plagiogranites de l'ophiolite d'Oman, région de Wadi Ramji (Rollinson, 2009) A) Modèle de formation des plagiogranites de Wadi Ramji par fusion partielle des gabbros dans une chambre magmatique axiale. B) Spectres de REE normalisés aux chondrites des plagiogranites "précoces" de Wadi Rajmi (zone grisée) comparé aux compositions du mélange (ligne noire fine) calculées pour la fusion partielle	

d'une composition moyenne de gabbro (ligne noir épaisse). Le modèle de mélange prend en compte 5% de fusion partielle d'un gabbro à hornblende en équilibre avec un résidu composé de 65% de plagioclases et 35% de clinopyroxènes duquel ont fractionné les plagioclases. Les compositions montrées sont celles pour un mélange additionné de 15 et 28% de plagioclases.	134
Figure 75 : Compilation de données $\delta^{65}\text{Cu}$ (n=981) (Wall et al., 2011), dépôts haute température de sulfures primaires (température > 150°C, dépôts hypogènes), sulfures de cheminées hydrothermales et sulfures massifs (mélange de sulfures primaires et secondaires, dépôts basse température (température < 150°C, sédimentaires, supergène enrichi et drainage de mine acide) (Maréchal et al., 1999; Zhu et al., 2000; Larson et al., 2003; Markl et al., 2006; Asael et al., 2007; Balistrieri et al., 2008; Borrok et al., 2008; Ikehata et al., 2008; Haest et al., 2009; Kimball et al., 2009; Mathur et al., 2009; Mathur et al., 2010; Mathur and Schlitt, 2010) (Maréchal et al., 1999; Zhu et al., 2000; Larson et al., 2003; Graham et al., 2004; Rouxel et al., 2004; Mason et al., 2005; Mathur et al., 2005; Asael et al., 2007; Maher and Larson, 2007; Ikehata et al., 2008; Fernandez and Borrok, 2009; Kimball et al., 2009; Li et al., 2009; Mathur et al., 2009; Li et al., 2010; Mathur et al., 2010). Note : un échantillon ayant une composition isotopique inférieure à -5 ‰ n'apparaît pas dans le graphique des compositions isotopiques à haute température et neuf échantillons ayant une composition isotopique inférieure à -5 ‰ n'apparaissent pas dans le graphique des compositions isotopiques à basse température.	140
Figure 76 : Relation entre concentration en cuivre dans les minéraux et fractionnement isotopique du cuivre (Mathur et al., 2010), SB : Silver Bell, Leach Cap : couche lessivée par oxydation, Enrichissement : couche supergène. Pour les dépôts de Silver Bell et Ray, il y a une corrélation entre les sulfures appauvris en cuivre et en isotopes lourds et les sulfures enrichis en cuivre et en isotopes lourds	142
Figure 77 : Photos des échantillons pour les éclats de sulfures de cuivre. Entre parenthèse C-Cu ou C-Cu/Zn : cheminée de cuivre ou cheminée de cuivre/zinc. SM : sulfure massif.	146
Figure 78 : Photos des sections polies et emplacement des microforages (trous ~1mm). Pour chaque échantillon, numéro de section polie (SE-), nom de la cheminée et du site hydrothermal. Numéro de l'analyse isotopique et photo au microscope de zones échantillonnées. Cpy : chalcopryrite. IsoCub : Isocubanite. B : bornite. Cc : chalcocit., D : digenite.	147
Figure 79 : Gamme de valeurs isotopiques du cuivre dans les différents échantillons. A) en fonction des sites hydrothermaux, chaque échantillon a un symbole différent; B) en fonction du nombre d'analyses, chaque site correspond à une couleur, différentes analyses d'un même échantillon auront les mêmes hachures, les caractères correspondent aux compositions minéralogiques des microforages composés majoritairement de sulfures secondaires.	150
Figure 80 : Fractionnement isotopique des parois de cheminées hydrothermales forées, emplacement des microforages, valeur du fractionnement et évolution dans la paroi de cheminée.	151
Figure 81 : Modélisation de la composition minéralogique d'une cheminée hydrothermale (Goldfarb et al., 1983; Haymon, 1983; Tivey and McDuff, 1990a). A : coupe d'une cheminée hydrothermale sur l'EPR. B : Evolution de la composition minéralogique de l'intérieur vers l'extérieur de la cheminée au cours du refroidissement	

par convection. C : Evolution de la composition minéralogique d'une cheminée dans le cas d'un refroidissement advectif.	154
Figure 82 : Evolution de la composition en isotopes du cuivre des sulfures au cours de la maturation de la cheminée hydrothermale en admettant un fractionnement $\Delta_{\text{Cu(II)aq-Cu(I)min}}$ au cours de l'oxydation/altération de la chalcopryrite (O/A) et un fractionnement $\Delta_{\text{Cu(I)min-Cu(II)aq}}$ au cours de la réduction/précipitation (R/P) des sulfures secondaires	157
Figure 83 : Coupe schématique d'une paroi de cheminée hydrothermale avec les différentes épaisseurs caractérisant la cheminée et sa maturation. Cpy : chalcopryrite. Bn : bornite. Cc : chalcocite. Di : digenite. SW : eau de mer. FeOOH : oxyhydroxydes de fer. CaSO ₄ : anhydrite. L'apport d'un fluide chaud permet la précipitation d'une chalcopryrite 1 à faible fractionnement isotopique, l'anhydrite se résorbe. Puis, avec étanchéification de la paroi de la cheminée hydrothermale, une deuxième génération de chalcopryrite à faible fractionnement isotopique se met en place, et la première chalcopryrite s'allège en isotopes lourds au profit du fluide, qui dans un troisième temps va permettre la précipitation des sulfures de cuivre secondaires tels que bornite, chalcocite ou digenite.	158
Figure 84 : Circulation dans les cheminées hydrothermales du fluide réducteur et altération des sulfures de cuivre avant précipitation de minéraux plus enrichis en isotopes lourds vers l'extérieur. La chalcopryrite 1 (Cpy1) est de première formation, alors que la chalcopryrite 2 (Cpy2) est plus tardive. Les sulfures de cuivre secondaires comme la bornite (Bn) ont des compositions isotopiques très élevées.	165
Figure 85 : séparation de phase, effet sur le transport des métaux et association dans les sulfures hydrothermaux	167
Figure 86 : Formation de plagiogranites dans le long des failles de détachement. A) Infiltration de l'eau de mer le long de la faille de détachement, circulation hydrothermale dans les roches ultrabasiques sans contact avec la lave gabbroïque ; B) L'eau de mer s'infiltre le long de la faille de détachement jusqu'à atteindre le moteur thermique de la circulation hydrothermale, le pluton gabbroïque. La fusion partielle par hydratation du pluton gabbroïque forme des trondhjémites dans la partie supérieure de l'intrusion. C) Après cristallisation, les convections hydrothermales affectent les trondhjémites au toit de l'intrusion gabbroïque. Ce lessivage enrichi le fluide hydrothermal en métaux trace, comme par exemple l'étain ou les terres rares. La séparation de phase au-dessus de la zone de réaction permet une importante complexation des métaux avec les chlorures dans la phase saumure qui sera expulsée dans les parties les plus profondes des systèmes hydrothermaux alors que la phase vapeur, moins chaude et moins riche en complexes métalliques, s'infiltre le long des grandes failles de détachement et est expulsée dans les parties plus hautes et plus éloignées du pluton gabbroïque, moteur principal des systèmes hydrothermaux dans les environnements ultrabasiques.	168

Liste des tableaux :

<i>Tableau 1 : Composition des fluides de différentes zones hydrothermales (Tivey, 2007)</i>	<i>24</i>
<i>Tableau 2 : Principaux sulfures des sites étudiés (Mozgova et al., 2005)</i>	<i>28</i>
<i>Tableau 3 : Paramètres de mesures pour les analyses à la DRX</i>	<i>43</i>
<i>Tableau 4 : Paramètres d'analyses à la XRF</i>	<i>45</i>
<i>Tableau 5 : Paramètres de mesure pour les analyses à la microsonde</i>	<i>49</i>
<i>Tableau 6 : Principaux sulfures dans les différents sites étudiés (Fouquet et al., 2010)</i>	<i>58</i>
<i>Tableau 7 : Principales caractéristiques des sites décrits dans cette étude (Fouquet et al., 2010)</i>	<i>59</i>
<i>Tableau 8 : Composition chimique des sulfures hydrothermaux des différents sites (Fouquet et al., 2010)</i>	<i>59</i>
<i>Tableau 9 : Caractéristiques des dépôts d'étain volcanogéniques. (Relvas et al., 2006)</i>	<i>77</i>
<i>Tableau 10 : Sites hydrothermaux avec des dépôts de sulfures enrichis en Sn dans les océans</i>	<i>81</i>
<i>Tableau 11 : Minéralogie de Escanaba Trough (Koski et al., 1994)</i>	<i>82</i>
<i>Tableau 12 : Concentration des sulfures avec une concentration en Sn>500ppm de Logatchev, Ashadze et Rainbow, moyenne de tous les échantillons des sites</i>	<i>85</i>
<i>Tableau 13 : bandes attribuées à la chalcopyrite (cm⁻¹), longueur d'onde du laser (nm)</i>	<i>102</i>
<i>Tableau 14 : Emplacement des bandes caractéristiques de la sphalérite (cm⁻¹), longueur d'onde du laser (nm)</i>	<i>104</i>
<i>Tableau 15 : Composition minéralogique des échantillons</i>	<i>120</i>
<i>Tableau 16 : Concentration en terres rares des sulfures de cuivre et des fluides hydrothermaux des différents sites de MAR (ppt), valeurs des chondrites pour la normalisation (Evensen et al., 1978), TAG (German et al., 1990; Mitra et al., 1994; Mills and Elderfield, 1995), Snake Pit (Mitra et al., 1994), Rainbow (Douville et al., 1999), Logatchev (Schmidt et al., 2007).</i>	<i>122</i>
<i>Tableau 17 : Description des échantillons pour l'étude isotopique du cuivre</i>	<i>145</i>
<i>Tableau 18 : Résultats des analyses isotopiques du cuivre dans les sulfures hydrothermaux (2σ = 0,026), les duplicatas présentés sont analytiques</i>	<i>149</i>

Mots clés :

Hydrothermalisme, Sulfures de cuivre, Etain, Terres rares, Isotopes du cuivre, Trondhjémites, Séparation de phase, Ride Médio-Atlantique

Résumé :

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié les sulfures hydrothermaux qui se forment dans les environnements ultrabasiques le long de la ride Médio-Atlantique, afin de préciser les processus hydrothermaux mantelliques et les processus métallogéniques à l'origine des enrichissements des sulfures en métaux.

A l'échelle régionale, des failles de détachement à faible pendage, qui portent à l'affleurement les roches du manteau, contrôlent les circulations de fluides, alors que le moteur thermique des convections hydrothermales est activé à l'échelle locale par des intrusions gabbroïques au sein des roches du manteau.

Les sulfures hydrothermaux étudiés au cours de ce travail proviennent de différents sites hydrothermaux à substrat ultrabasique (Ashadze, Logatchev, Rainbow), ainsi que des sites à substrat basaltique (Snake Pit, Krasnov). La caractérisation minéralogique des échantillons hydrothermaux par observation microscopique et par spectroscopie à diffraction X a conduit à une sélection des échantillons avant des analyses plus détaillées. Les analyses chimiques par spectroscopie, fluorescence X et ICP pour la détermination des compositions isotopiques du cuivre et des concentrations en métaux traces, terres rares et étain, ont été effectuées sur divers sulfures de cuivre (chalcopyrite, bornite, digenite, covellite, stannite), le cuivre ayant la particularité de précipiter sous différentes formes en fonction de la température, du pH, des conditions rédox et de la fugacité en oxygène et en soufre du milieu. L'étude de la sphalérite, sulfure de zinc, a principalement servi d'élément de comparaison pour les concentrations en métaux traces.

L'étude des sulfures le long de ces failles amène un certain nombre de spécificités géochimiques et minéralogiques des minéralisations hydrothermales associées aux roches du manteau sur les dorsales lentes. Ces caractéristiques précisent les processus métallogéniques locaux dans les minéralisations formées sur le plancher océanique. A une échelle plus globale, nos résultats permettent également de discuter des particularités des circuits hydrothermaux mantelliques et de la nature des roches impliquées dans les réactions hydrothermales en profondeur.

L'enrichissement en cuivre des sulfures primaires et secondaires des sites hydrothermaux est caractéristique des environnements ultrabasiques. L'étude de la composition isotopique de ce métal permet donc de travailler sur l'évolution des structures hydrothermales et de tracer les réactions chimiques qui s'y produisent. Le peu de variations dans les différentes roches d'où est extrait le cuivre ne permet pas de discuter de sa source. Cependant le fractionnement important des isotopes du cuivre lors de l'oxydation des sulfures primaires met en avant des processus locaux à l'échelle de la cheminée. L'oxydation et la réduction du cuivre, ainsi que la dissolution et la précipitation des sulfures secondaires fractionnent les isotopes du cuivre et vont, soit l'appauvrir en isotopes lourds dans le cas des sulfures résiduels, soit l'enrichir en isotopes lourds dans le cas des sulfures secondaires issus des fluides d'altération. Les données acquises permettent également de préciser les processus de maturation des monts par incorporation puis réduction de sulfures oxydés et donc fractionnés en cuivre.

Les métaux traces des sulfures hydrothermaux sont de bons traceurs du substrat lessivé. L'abondance du nickel traduit l'interaction hydrothermale avec les roches ultrabasiques. Les fortes concentrations en étain ainsi que les spectres de terres rares normalisés aux chondrites et les anomalies négatives en europium peuvent s'expliquer par un lessivage de roches acides, telles que les trondhjémites situées au sommet des intrusions gabbroïques. La présence de ces roches dans les cores complexes océaniques implique une fusion partielle des gabbros en cours de refroidissement en

profondeur. Cette fusion est induite par un abaissement du point de fusion du gabbro lié à l'injection d'eau de mer en profondeur le long des failles de détachement.

Les concentrations en métaux traces permettent aussi de travailler sur les complexes intervenant dans le transport de ces métaux et donc d'étudier les phases liquides à l'origine de leur transport. La séparation de phase intervenant lors de la remontée des fluides, génère deux types de fluides, un fluide de forte salinité et un fluide en phase vapeur condensée de faible salinité. Ces fluides peuvent emprunter des cheminements différents le long des failles. On peut ainsi considérer que lors de l'ébullition, la phase vapeur se sépare de la saumure et migre vers le haut du mur pour alimenter les sorties de fluides. Cette séparation et la migration du fluide sont contrôlées, et sans doute facilitées, par la présence de la faille de détachement sur le mur du rift.

Les failles de détachement génèrent des roches acides, trondjémites, riches en étain, qui vont enrichir les minéralisations ultrabasiques. L'étain est ensuite extrait de ces roches par les interactions hydrothermales et précipité en surface sous forme de stannite dans les zones chaudes des cheminées hydrothermales. Les concentrations primaires de l'étain dans les sphalérites peuvent être remobilisées et reconcentrées, à la fois dans la sphalérite et la chalcopysite lors du remplacement de la sphalérite par la chalcopysite au cœur des cheminées et sans doute également au cœur de l'amas sulfuré.

La géochimie des éléments mineurs dans les minéralisations sulfurées permet donc d'estimer les types de roches impliqués dans les réactions hydrothermales, ainsi que l'évolution de certains métaux en fonction des conditions chimiques du milieu. Nos études sur les minéralisations hydrothermales associées aux systèmes hydrothermaux mantelliques montrent le rôle central des grandes failles de détachement. En effet, d'une part elles contrôlent les remontées et les sorties de fluides hydrothermaux et d'autre part elles génèrent par injection d'eau en profondeur des roches acides, inhabituelles sur les dorsales. A leur tour, ces roches acides, telles que les trondjémites, traduisent des processus plus globaux contrôlés par les circulations inhabituelles de grands volumes d'eau le long des failles de détachement, ce qui constitue une caractéristique importante des dorsales lentes.

En conclusion, l'étude des interactions hydrothermales le long des grandes failles de détachement constitue une étape primordiale dans la compréhension et la localisation des systèmes hydrothermaux. La connaissance des minéralisations polymétalliques est indispensable au développement économique mondial des ressources terrestres.

**Introduction : Métallogénie des systèmes
hydrothermaux mantelliques sur les
dorsales lentes**

La métallogénie est l'étude des mécanismes à l'origine des gisements métallifères. La connaissance des processus de formation des minéralisations a des implications directes pour l'exploration et l'exploitation des métaux. La métallogénie fait appel à différentes connaissances en géologie, tectonique, pétrologie, minéralogie, géochimie et géophysique.

Les systèmes hydrothermaux océaniques actuels sont le résultat de processus conduisant, par des transferts chimiques et énergétiques, à la formation de zones de minéralisations métalliques. Depuis la fin des années 1970, les explorations ont mis en évidence, au fond des océans, des processus hydrothermaux conduisant à la formation sur le plancher océanique de minéralisations riches en métaux. Ces minéralisations sont le résultat d'une infiltration d'eau de mer le long des failles des zones d'expansion océanique. A l'approche de la chambre magmatique, située à seulement quelques kilomètres de profondeur, cette eau est réchauffée et remonte par convection le long des fissures et failles. Lors de ce processus, les échanges chimiques dans la croûte océanique se traduisent par une acidification du fluide, ce qui favorise son enrichissement en métaux. Au moment du jaillissement du fluide chaud ($\sim 350^{\circ}\text{C}$) dans l'eau de mer froide ($\sim 2^{\circ}\text{C}$) sur le plancher océanique, une partie des métaux précipite pour former des sulfures métalliques.

Les dorsales océaniques, par leur activité tectonique et volcanique constante, sont des zones particulièrement favorables à la mise en place de systèmes hydrothermaux. Selon leur vitesse d'ouverture, on distingue les dorsales dites rapides, moyennes ou lentes. Selon les environnements géologiques, différents types de roches, les substrats, peuvent être impliqués dans les interactions et transferts hydrothermaux. Ces différents substrats ont un impact sur les échanges chimiques et la composition du fluide hydrothermal. Sur la plupart des dorsales, les laves dominantes sont de type MORB ou plus localement de MORB enrichis dans les domaines de point chauds. Les dorsales lentes ont la particularité de porter à l'affleurement des roches mantelliques ou ultrabasiques, péridotites ou serpentines. Ces roches du manteau sont injectées de petits corps gabbroïques parfois associés à des termes acides comme les plagiogranites océaniques. Les bassins d'arrière-arc évolués sont caractérisés par des MORB, tandis que le volcanisme bimodal domine dans les bassins d'arrière-arc les plus jeunes.

L'intérêt scientifique des systèmes hydrothermaux liés aux dorsales lentes repose ainsi sur la diversité des substrats impliqués dans les interactions eau-roche, leur diversité environnementale et chimique et leur répartition géographique. En effet, malgré des similitudes dans les processus hydrothermaux, il existe des spécificités minéralogiques et chimiques entre les systèmes hydrothermaux associés aux roches du manteau et les systèmes associés aux roches basaltiques. En plus de la nature du substrat, des paramètres physiques tels que la température, la profondeur et donc la pression peuvent jouer un rôle dans la composition du fluide.

Les premiers systèmes hydrothermaux mantelliques ont été découverts il y a seulement une vingtaine d'années. Ces systèmes suscitent encore beaucoup de questions : quelle est la source des

métaux, quel est le moteur des convections hydrothermales, quelles sont les particularités minéralogiques et géochimiques des minéralisations, quelles sont les particularités géométriques des minéralisations (morphologie des dépôts), comment se forment les dépôts, par précipitation directe sur le plancher ou par remplacement du substrat, quel est l'impact de la nature ultrabasique du substrat sur la chimie des fluides hydrothermaux, quels sont les effets induits sur la composition des minéralisations et sur les interactions eau-roche ?

Le but de ce travail est de caractériser les spécificités des minéralisations hydrothermales mantelliques sur la ride lente Médio-Atlantique. Les équipes françaises ont été les premières, en coopération avec la Russie, à explorer et découvrir l'originalité de ces systèmes hydrothermaux liés à des roches mantelliques. Notre travail porte sur une étude minéralogique fine de la composition chimique et minéralogique des minéralisations des sites hydrothermaux sur la dorsale Atlantique entre 10 et 40°N. Afin de préciser la source des éléments et les spécificités des convections et zones de réaction hydrothermale en domaine mantellique, des études spécifiques sont menées sur les fortes concentrations en étain qui caractérisent les 5 sites hydrothermaux mantelliques étudiés, Rainbow, Logatchev 1 et 2 et Ashadze 1 et 2. En parallèle une étude des terres rares est menée sur les sulfures de haute température (sulfures de cuivre) afin d'augmenter les connaissances sur les circulations de fluide et le transport des métaux. Des mesures isotopiques du cuivre sont réalisées afin de préciser les processus de fractionnement du cuivre dans ces minéralisations mantelliques qui sont les plus riches actuellement connues dans les océans. Les isotopes du cuivre nous permettent également de travailler sur l'évolution et la maturation des structures hydrothermales.

L'ensemble de cette étude, dont la stratégie porte sur la comparaison des sites hydrothermaux liés à des roches mantelliques et des roches basaltiques le long des dorsales lentes, a pour but de mieux comprendre les liens entre fluides hydrothermaux, minéralisations et roches basaltiques et ultrabasiques.

Chapitre I.

Généralités : Hydrothermalisme océanique et minéralisations sulfurées

I.1. Introduction

Les ressources minérales, les contextes géodynamiques et les processus hydrothermaux océaniques sont des thèmes importants qui seront traités tout au long de ce travail de thèse. J'ai donc choisi dans ce chapitre d'introduire mes travaux en les replaçant dans le contexte actuel de regain d'intérêt pour la métallogénie et les ressources minérales. Dans un deuxième temps, je présenterai les zones géodynamiquement actives pouvant générer des sources hydrothermales ; puis les processus hydrothermaux et la formation des dépôts sulfurés seront exposés. Finalement, je ferai le lien entre les différents systèmes hydrothermaux, principalement ceux reliés aux processus d'exhumation mantellique sur la Ride Médio-Atlantique.

I.2. Ressources minérales : contexte économique global

I.2.1. Définitions des ressources minérales

Une **ressource naturelle** est un bien ou un objet présent dans la nature et potentiellement exploitable. Il s'agit d'une matière première.

Les **ressources minérales** sont donc tous les minerais utiles à l'homme pour la construction (fer, cuivre...) ou pour le développement technologique (platinoïdes, terres rares, indium ...). Certains métaux sont qualifiés de métaux critiques ou stratégiques du fait de leur rareté et de leur importance dans les hautes technologies. La notion de criticité tient compte de l'importance économique des métaux et des risques d'approvisionnement (Figure 1).

Le besoin vital en ressources minérales, la croissance démographique et les nouvelles nécessités des pays très peuplés sont à l'origine d'une forte demande au niveau mondial et de pénuries potentielles dans un futur proche. En effet, la consommation en métaux des pays développés et en développement est quinze à vingt fois supérieure à la consommation des pays pauvres et elle ne cesse d'augmenter (Figure 2).

Les **gisements** sont des zones d'accumulation de matières premières dont l'exploitation est économiquement rentable suivant le cours des matières premières à un instant donné.

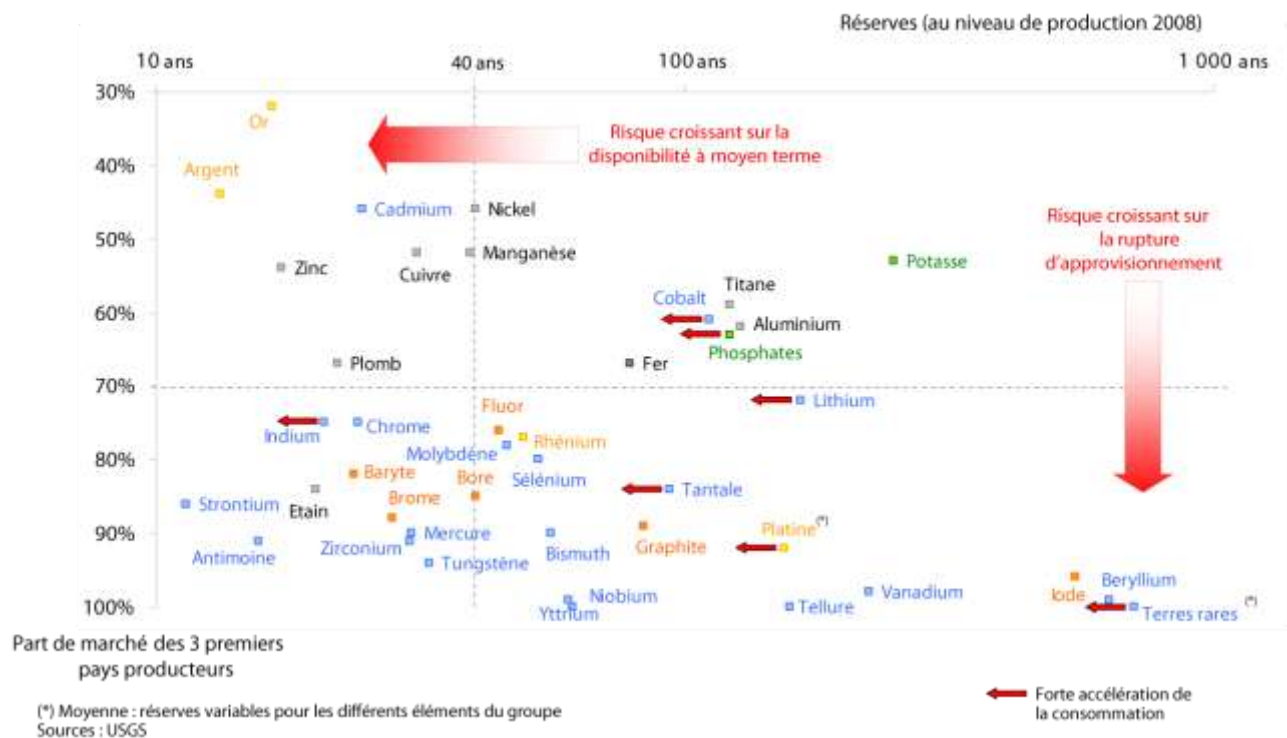


Figure 1 : Criticité de certains métaux et gisements à court et moyen terme (Source : BRGM, C. Hoquart, Présentation : Ressources Minérales : Nouvelles Frontières, Nancy, février 2010)

I.2.2. Contexte économique global

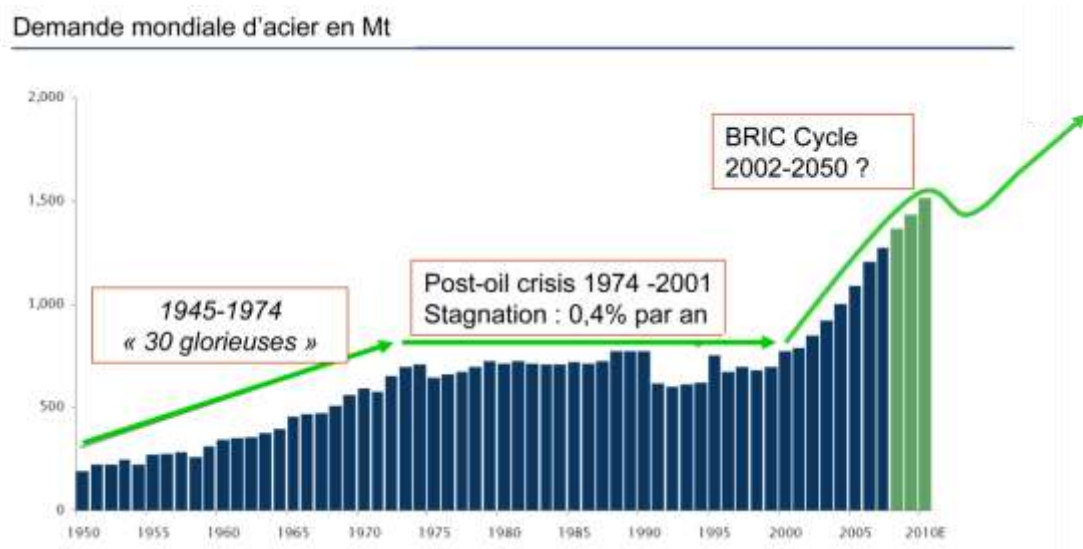


Figure 2 : Evolution de la consommation, par exemple, en acier depuis plus de 60 ans (Source : BRGM, C. Hoquart, Présentation : Ressources Minérales : Nouvelles Frontières, Nancy, février 2010).

On peut distinguer les métaux de base, tels que le fer, le cuivre, le zinc et le plomb, pour lesquels les pays émergents sont fortement demandeurs dans le cadre du développement de leurs industries, de leurs infrastructures et des logements, des métaux qualifiés de stratégiques ou critiques sur lesquels les industries de pointe ou liées aux énergies vertes exercent une forte demande (Figure 1).

En parallèle à cette forte consommation, on constate une diminution des réserves des ressources terrestres exploitées (Figure 1), en particulier les ressources très enrichies (à forte teneur). En effet, les industries minières travaillent des minerais de plus en plus appauvris, à des profondeurs de plus en plus importantes. Par exemple, le cuivre dans les gisements de type porphyre de cuivre d'Amérique du Sud est actuellement exploité à des concentrations de 0,5 pds% Cu alors que les gisements exploités au début du 20^{ème} siècle dépassaient les 5 pds% Cu. Cette différence de concentration conduit à exploiter des volumes de plus en plus importants pour en extraire un même volume de métal.

En conséquence de cette surconsommation, le cours des métaux a très fortement augmenté depuis la fin des années 1990, multipliant par 4 leur prix de vente. Aujourd'hui, le cours du cuivre et d'autres métaux varie fortement, mais reste en moyenne très élevé. Le record historique du cours du cuivre a été atteint au mois de février 2011 (Figure 3).

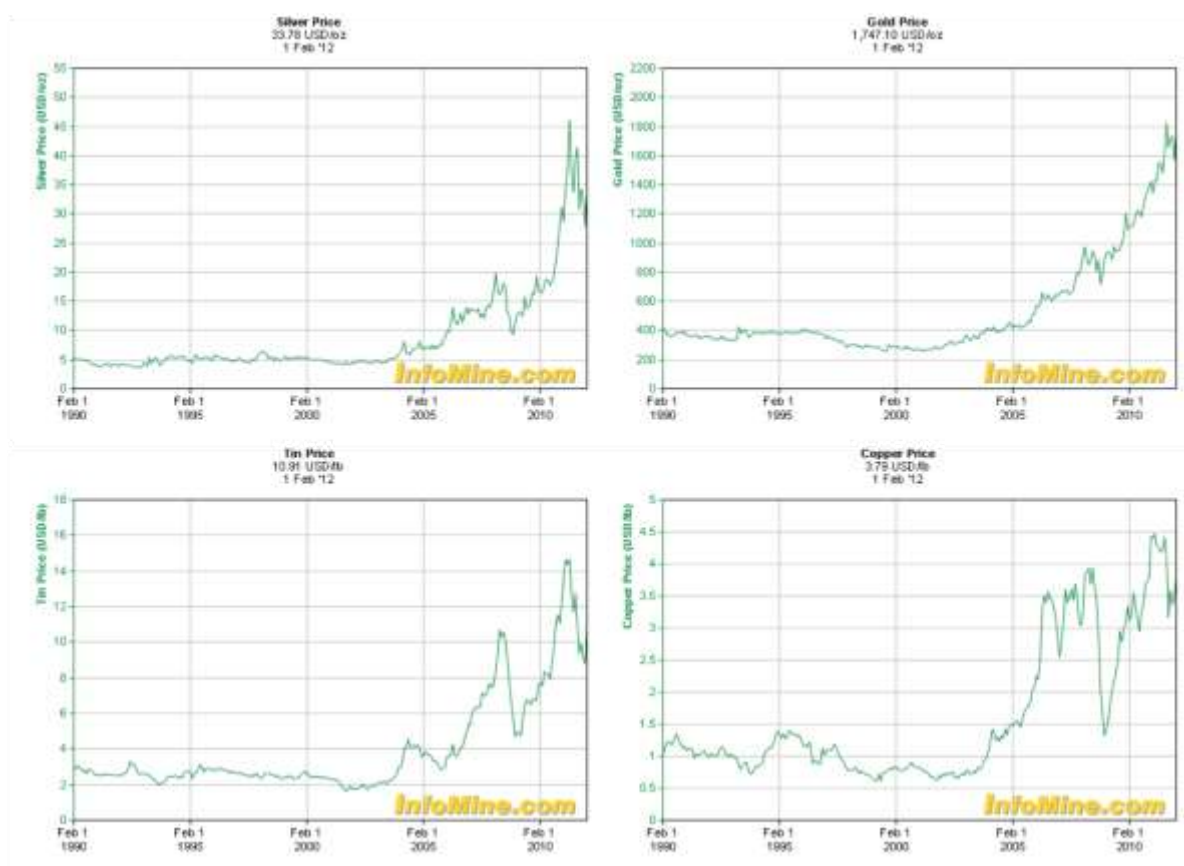
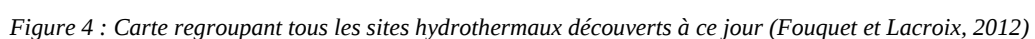


Figure 3 : Evolution du prix de certains métaux (US\$/lb) sur les 20 dernières années (Source InfoMine.com, janvier 2012).

Les minéralisations océaniques sont constituées de dépôts hydrothermaux, dont les premiers ont été découverts sur l'axe de la Mer Rouge au cours des années 1960 (Degens and Ross, 1969). Les premiers sites hydrothermaux océaniques profonds ont été découverts une dizaine d'années plus tard. A la fin des années 1970, près des îles Galápagos, J.B. Corliss et son équipe ont décrit des sources tièdes (13°C), puis les premières faunes hydrothermales (Corliss *et al.*, 1979). Les premières cheminées actives de haute température (350°C) ont été découvertes à 3000 m de fond à 21°N sur la dorsale Pacifique Est par une équipe Franco-Américaine "Cyamex" (Francheteau *et al.*, 1979b; Hekinian *et al.*, 1980; Spiess *et al.*, 1980; Ballard *et al.*, 1981; Francheteau *et al.*, 1981). Dans l'océan Atlantique, TAG (Klinkhammer *et al.*, 1986; Rona *et al.*, 1986; Rona and Speer, 1989) est le premier d'une longue série de sites décrits le long de la dorsale. Ces découvertes, ainsi que celles d'espèces animales originales et diverses (Desbruyères *et al.*, 2000) qui peuplent les sources, ont été le point de départ de nombreuses campagnes d'exploration et de découvertes de champs hydrothermaux sous-marins dans des contextes géodynamiques variés (Figure 4).



I.2.3. Ressources minérales océaniques : enjeux

En raison de l'évolution récente des contextes géopolitique et économique, les découvertes de dépôts riches en métaux ouvrent de nouveaux horizons pour l'exploration des océans. Divers enjeux ont été mis en avant dans un document de prospective nationale sur les ressources minérales marines à l'horizon 2030 en France (Document REMIMA, Fouquet et Lacroix, 2012).

I.2.3.1. Enjeux géopolitiques et économiques :

Dans les décennies à venir, la pression de la demande des pays émergents aura un impact sur l'accès aux matières premières minérales à l'échelle mondiale, sur terre et en mer. Les fortes demandes à l'échelle mondiale engendrent un contexte de concurrence avec les pays à forte croissance. De nombreux enjeux apparaissent également dans la valorisation de la ZEE française et l'extension du plateau continental via le programme *Extraplac*.

I.2.3.2. Enjeux juridiques :

L'Autorité Internationale des Fonds Marins (AIFM ou ISA en anglais), qui dépend de l'ONU, a mis en place une législation pour la protection des fonds marins et gère l'attribution des permis miniers entre autre sur la zone à nodules dans le Pacifique Nord. Les textes juridiques concernant les sulfures polymétalliques ont été validés en mai 2010, et le texte relatif aux encroûtements est en préparation.

I.2.3.3. Enjeux technologiques :

L'exploitation des ressources minérales océaniques est une nouvelle industrie. Les pays et les sociétés industrielles qui sauront anticiper et maîtriser les technologies d'exploration, d'extraction et de remontée des minerais, pourront tirer de leur savoir-faire des bénéfices au niveau international. C'est le positionnement que prend, en France, la société Technip en définissant une stratégie à long terme sur ce sujet.

I.2.3.4. Enjeux environnementaux :

Partant du constat que les mines sont très dispersées à la surface de la terre, l'exploration des grands fonds pour découvrir de nouvelles ressources apportera des connaissances sur de vastes domaines qui ne seront sans doute jamais exploités sur le plan minier. Cette exploration doit ainsi favoriser le développement des connaissances sur la biodiversité et permettre de définir des périmètres à protéger, sous forme de zones de référence ou d'aires marines protégées (AMP). Il s'agira de garantir le juste équilibre entre préservation nécessaire et exploitation souhaitée. Les données acquises seront

également fondamentales pour les études d'impact des exploitations sur la faune et la flore environnantes aux spécificités encore mal connues.

I.2.3.5. Enjeux scientifiques :

La connaissance des fonds marins fondée sur l'exploration et la connaissance scientifiques des processus mis en jeu est essentielle pour découvrir les zones de minerais les plus riches, et pour comprendre les processus de transfert de matière et de concentration des métaux. Cette exploration permet aussi de déterminer la biodiversité et d'étudier le fonctionnement des écosystèmes.

I.3. Environnements géodynamiques et structuraux des minéralisations hydrothermales océaniques

Dès la découverte des premières sources chaudes, il a été suggéré que plusieurs environnements géodynamiques présentaient les conditions de mise en place de cellules de convection hydrothermale conduisant à la formation de minéralisations sulfurées sur le plancher océanique. Les processus de genèse ont très tôt été décrits par E. Bonatti (Bonatti and Joensuu, 1966; Bonatti, 1981). Dans les paragraphes qui suivent, je décris les caractéristiques des principaux contextes géodynamiques dans lesquels des minéralisations hydrothermales sont maintenant connues : ce sont principalement les zones d'expansion arrière-arc et les dorsales. Les principales dorsales sont décrites selon leur vitesse d'expansion qui détermine leur structure et leurs caractéristiques. On parle alors de dorsale rapide, lente ou ultra-lente.

I.3.1. Bassins d'arrière-arc

Les bassins d'arrière-arc sont des domaines d'océanisation liés à un régime tectonique extensif, conséquence du couplage entre les forces appliquées par la plaque supérieure et la plaque subductée (Jolivet, 1995). L'injection d'eau en profondeur par la plaque subductée le long du plan de Bénioff (partie de la croûte subductée) abaisse le point de fusion des roches et permet la mise en place d'un magmatisme qui contribue à la formation du volcanisme d'arrière-arc, et des arcs insulaires par extension et amincissement crustal, en arrière des fosses océaniques.

La composition des roches magmatiques est le reflet de l'histoire de cette océanisation. En effet, en début d'ouverture océanique (exemple du bassin d'Okinawa ; (Ishibashi and Urabe, 1995)), les roches

ont une forte empreinte de subduction. Progressivement, au cours de l'océanisation arrière-arc (exemple du bassin de Lau), cette empreinte régresse et des MORB appauvris apparaissent parmi les laves, les basaltes andésitiques, les andésites et les rhyodacites (Fouquet *et al.*, 1993a). Dans les bassins largement ouverts (exemple du bassin Nord Fidjien) la composition des magmas est proche de celles des MORB appauvris des dorsales médio-océaniques (Auzende *et al.*, 1990) (Figure 5).

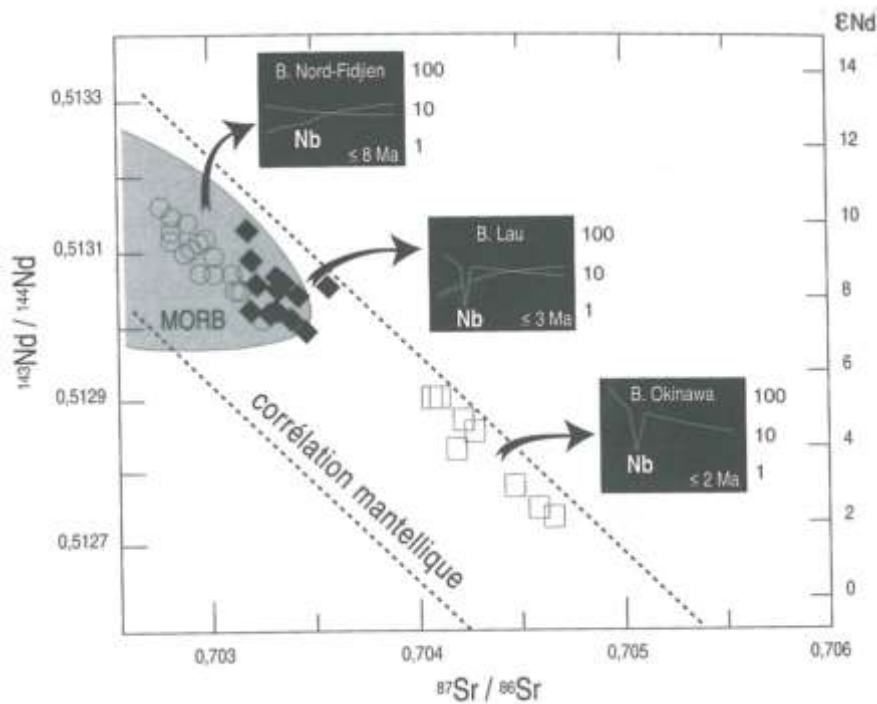


Figure 5 : Evolution géochimique des laves des bassins d'arrière-arc (Auzende *et al.*, 1990)

I.3.2. Dorsales rapides

La ride Est-Pacifique (EPR) est une dorsale rapide dont la vitesse d'expansion atteint 18 cm/an dans sa partie sud, au nord de l'Ile de Pâques. Elle est caractérisée par un dôme régulier et large généré lorsque l'activité volcanique domine sur l'activité tectonique. Sur une grande partie de la dorsale, ce dôme est entaillé par un fossé de 1 km de large en moyenne et d'une cinquantaine de mètres de profondeur. Une chambre magmatique axiale continue et peu profonde (en moyenne ~1,5 km sous le plancher océanique ; (Macdonald, 1989)), est à l'origine d'une activité magmatique importante. Cette activité met en place un complexe filonien bien développé avec une unité gabbroïque litée, reposant sur un manteau harzburgitique (péridotite à olivine).

Le cycle volcano-tectonique des dorsales rapides est réparti en 3 étapes majeures :

- Dans un premier temps, la chambre magmatique est à une profondeur de moins d'un km sous le plancher océanique (Detrick *et al.*, 1993; Kent *et al.*, 1994; Mutter *et al.*, 1995; Hussenoder *et al.*, 1996; Hooft *et al.*, 1997; Tolstoy *et al.*, 1997) avec un gradient thermique élevé dans la croûte ($\sim 120^{\circ}\text{C}$ tous les 100 m). La masse incandescente de lave ennoie les creux topographiques et forme des lacs de lave. Un drainage précoce, avant le refroidissement et la consolidation, entraîne un effondrement de la partie centrale du lac mettant en évidence des piliers verticaux résiduels. Ces piliers creux résultent de la percolation, au travers des lacs de lave encore liquide, de l'eau de mer, piégée sous les coulées et réchauffée brusquement par les laves et l'injection de dykes, (Figure 6) (Francheteau *et al.*, 1979a). L'effet de trempé entre l'eau de mer et la lave permet la formation d'un manchon de lave solidifiée.

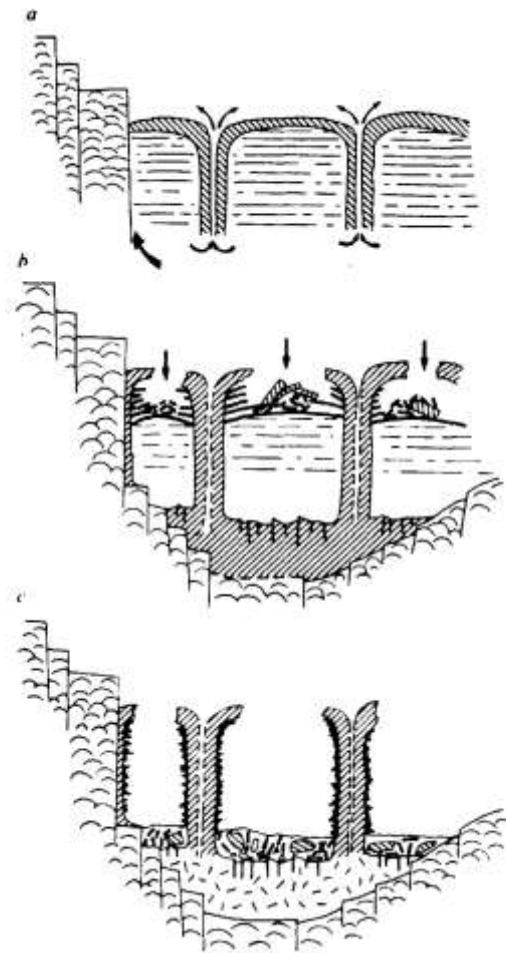


Figure 6 : Formation des lacs de laves (Francheteau *et al.*, 1979a)

- Dans un deuxième temps, après la forte activité magmatique, les laves se refroidissent et les lacs de lave s'effondrent (Figure 6). L'activité tectonique se marque alors par de petites fissures dans le toit du dôme axial.

- La troisième étape correspond à l'arrêt du volcanisme, et, si elle n'est plus alimentée, la chambre magmatique s'effondre jusqu'à une profondeur de 2 à 3 km. Les gradients thermiques sont alors moins importants. L'activité tectonique liée à l'écartement des plaques et l'effondrement de la chambre magmatique deviennent prédominant et un graben se forme au sommet du dôme axial (Fornari *et al.*, 1998; Lagabriele and Cormier, 1999). Les failles se développent plus profondément dans la croûte, permettant la pénétration d'eau de mer et la circulation de fluides dans les niveaux profonds.

I.3.3. Dorsales lentes

La Ride Médio-Atlantique (MAR) est une dorsale lente avec une vitesse d'expansion moyenne de 2 cm/an. Elle possède une vallée axiale large (10 à 20 km) (Purdy *et al.*, 1990; Sempere *et al.*, 1990), qui est bordée par des murs dont la crête se trouve en moyenne à 2500 m de profondeur. Ces murs sont formés par des blocs basculés issus de failles normales de 1km en moyenne de dénivelé.

L'activité volcanique dans ces zones est faible ou intermittente et permet une plus forte action de l'activité tectonique. On parle alors de zone amagmatique. La croûte océanique créée par les dorsales lentes est souvent composée d'un tissu crustal discontinu et d'une possible remontée du manteau supérieur serpentinisé jusqu'au niveau du plancher océanique. Dans ce cas, la couche gabbroïque est soit inexistante soit présente sous forme de multiples intrusions et le complexe filonien est le plus souvent absent (Cannat, 1993; Cannat *et al.*, 1997) (Figure 7). Dans les zones influencées par un point chaud, comme aux Açores, l'apport magmatique est plus important et la croûte océanique est alors complètement constituée de MORB enrichis.

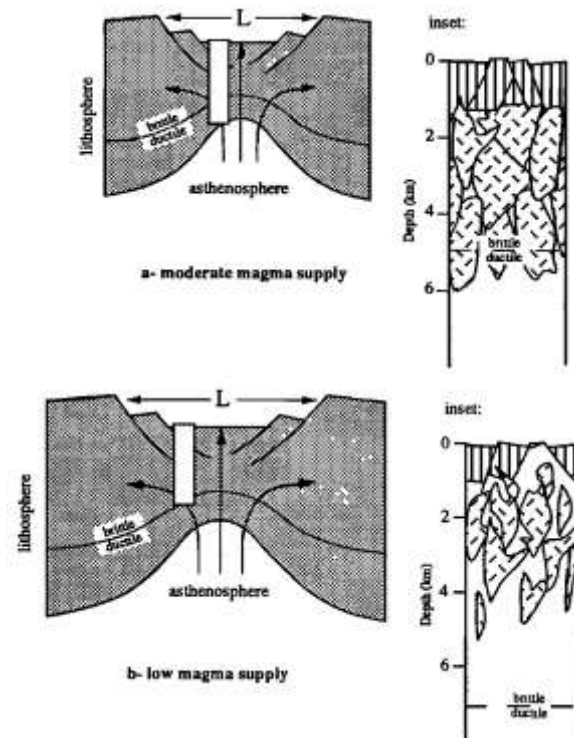


Figure 7 : Changement de la structure crustale et de l'épaisseur de la lithosphère en fonction du magmatisme. (Cannat, 1993); a- Apport magmatique moyen; b- Faible apport magmatique.

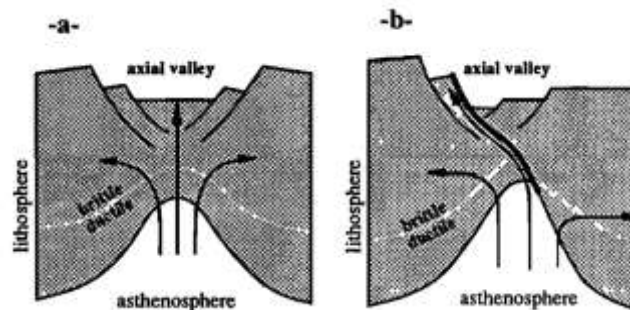


Figure 8 : Cisaillement symétrique et asymétrique dans la croûte océanique (Cannat, 1993); a- Cisaillement symétrique; b- Cisaillement asymétrique.

La déformation axiale dans la zone de rift peut être symétrique ou asymétrique. Dans le cas d'une ouverture océanique symétrique, le cisaillement entre la zone ductile et la zone cassante est symétrique, alors que dans le cas asymétrique, il y a la mise en place d'une faille de détachement, non transformante, importante (Cannat, 1993; Cann *et al.*, 1997; Escartin *et al.*, 2008) (Figure 8).

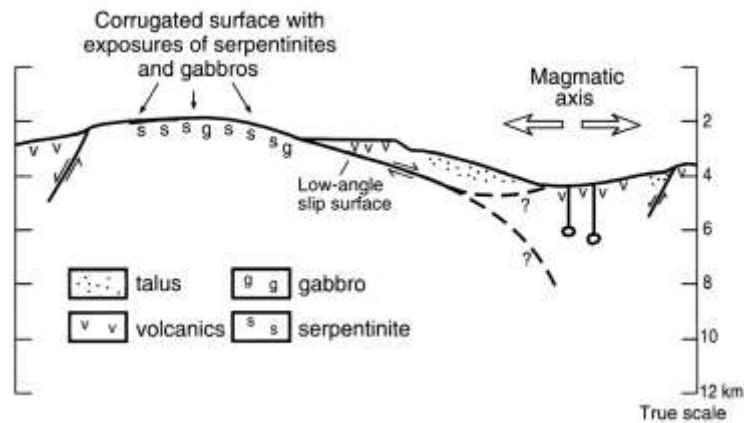


Figure 9 : "Oceanic Core Complex" (OCC ou core complexe océanique) (Cann *et al.*, 1997), structure avec une faille de détachement et exposition de roche mantelliques serpentinites et gabbros

Outre la faiblesse de l'activité volcanique, ces failles de détachement "enracinées" sont des zones très favorables à la circulation de fluides, à la serpentinisation de la péridotite et à l'exhumation de roches ultrabasiques. Elles sont aussi à l'origine des *Cores Complexes Océaniques* (OCC) (Cann *et al.*, 1997) (Figure 9).

Les OCC sont des exhumations de la croûte profonde et du manteau supérieur par des failles à faible angle de détachement. Ils sont composés de roches plutoniques, gabbros et péridotites, mais aussi en plus faible quantité de basaltes (Cann *et al.*, 1997; Blackman *et al.*, 1998; Tucholke *et al.*, 1998; McLeod *et al.*, 2002; Escartin *et al.*, 2003; Smith *et al.*, 2006; Behn and Ito, 2008; Smith *et al.*, 2008; Tucholke *et al.*, 2008). A ce jour, il existe différents modèles pour la mise en place de ces structures (Figure 10):

- Dick *et al.* (2000) : proposent un enracinement de la faille de détachement sur ou proche d'une zone de fusion le long de la ride axiale. Il y aurait formation d'une croûte magmatique continue constituée de gabbros déformés à haute température le long de la faille.

- Tucholke *et al.* (2001) : discutent d'un enracinement à la base de la lithosphère. Au cours de l'extension amagmatique, il y aurait formation d'une faille de détachement qui permet de porter à l'affleurement la lithosphère profonde.

- Escartin *et al.* (2003) : estiment que l'enracinement de ces failles de détachement est dans la lithosphère superficielle, à la limite rhéologique entre la lithosphère altérée et non altérée. L'intrusion magmatique entraînerait alors des variations dans la structure thermique et changerait la position de la transition ductile fragile.

Les remontées mantelliques en abondance sont aussi décrites à l'axe des dorsales ultra-lentes telle que la Ride Sud-Ouest Indienne (SWIR, (Cannat *et al.*, 2006)), ainsi dans des domaines ophiolitiques anciens (Manatschal *et al.*, 2011).

Dans les dorsales lentes, l'axe de la vallée est occupé par des rides volcaniques récentes ou par des complexes volcaniques. Ils sont soit localisés à l'axe, soit proches du mur de la vallée et peuvent parfois se terminer contre lui (Smith and Cann, 1990; Smith and Cann, 1993). Ces volcans traduisent un apport magmatique plus important et donc la présence de zones plus chaudes au centre des segments. Les volcans peuvent être isolés ou former des chaînes linéaires allant jusqu'à s'empiler et coalescer pour former des rides volcaniques importantes.

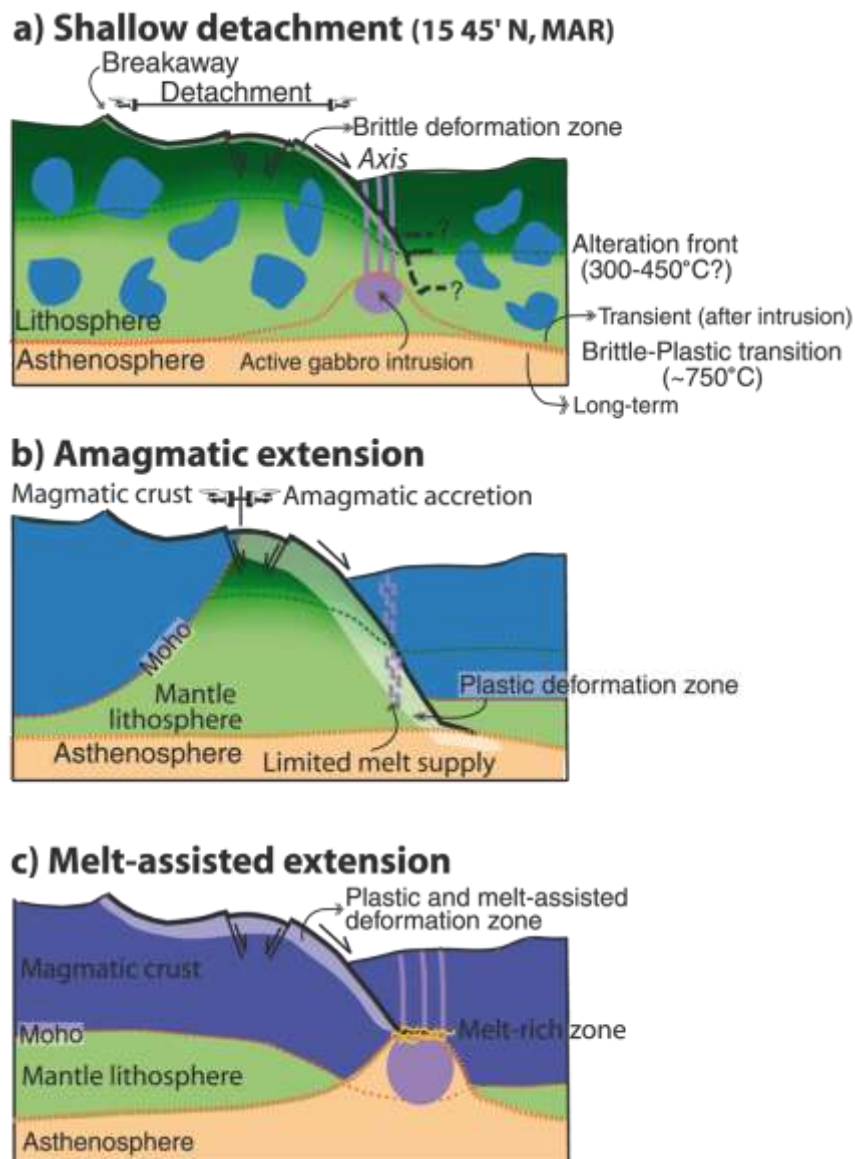


Figure 10 : Modèles de formation des OCC (Escartin *et al.*, 2003) ; a- (Escartin *et al.*, 2003; b- (Tucholke *et al.*, 2001; c- (Dick *et al.*, 2000)

I.4. Hydrothermalisme océanique

Dans toutes les zones d'expansion et de création de croûte océanique, il y a contact entre le matériel formé et l'eau de mer froide qui s'infiltre par les cavités, fissures et failles de la croûte. Cette infiltration aura, entre autres, un impact sur le flux de chaleur dans la croûte. En effet, il existe une forte différence entre les profils de flux de chaleur effectivement mesurés et les flux de chaleurs théoriques (Wolery and Sleep, 1976). L'écart considérable entre les deux profils de flux ne peut être expliqué que par un refroidissement convectif de la croûte, dû à une circulation hydrothermale active, évacuant la chaleur de la région axiale de manière efficace (Figure 11).

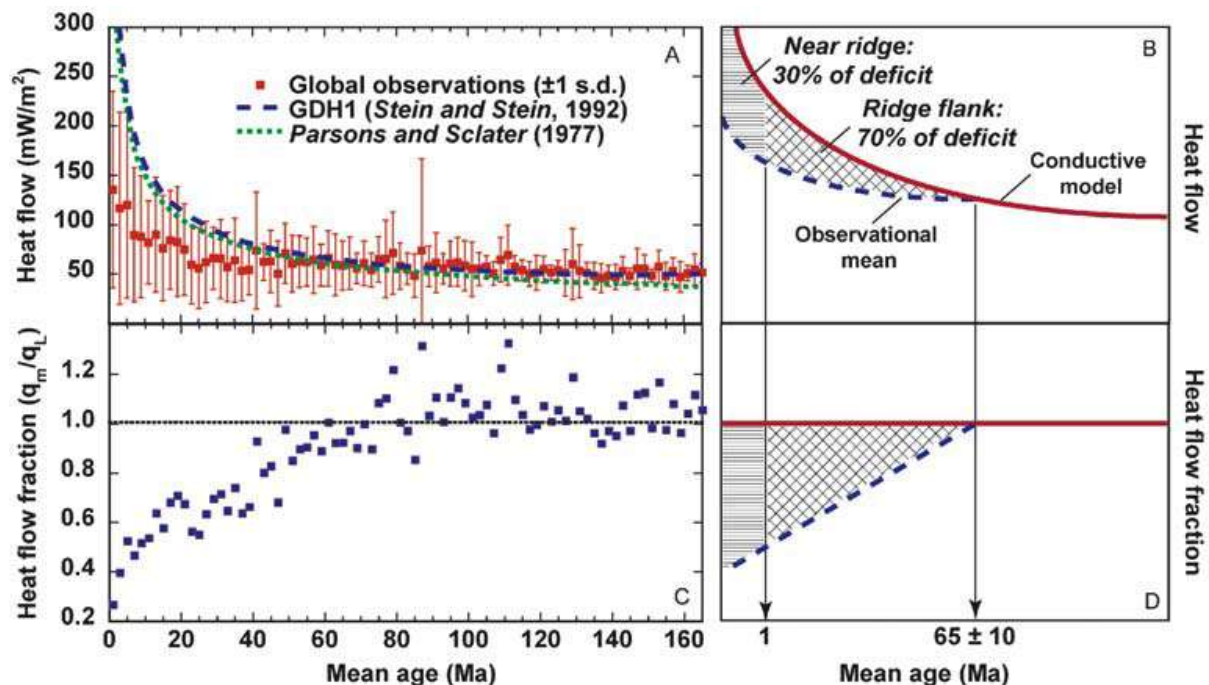


Figure 11 : Profil de chaleur de la croûte théorique et observé, A et B en fonction de l'âge de la croûte (Fischer, 2005)

I.4.1. Convection dans la croûte océanique

Pour une convection efficace, il faut un moteur thermique (source de chaleur), un système failté et de la perméabilité.

La convection hydrothermale dite active (Lister, 1982), est localisée dans la zone axiale, soit au toit de réservoirs magmatiques (EPR), où la chaleur est extraite par le fluide en traversant une couche limite du réservoir; soit au-dessus de plutons gabbroïques en cours de refroidissement (MAR), où un front de fracturation descendant permet la pénétration des fluides et l'extraction de la chaleur. Dans de

tels systèmes, les températures des fluides résurgents sont élevées (température $>300^{\circ}\text{C}$), la circulation est vigoureuse et rapide, et les zones de décharge sont beaucoup plus focalisées que les zones de recharge d'eau de mer froide.

Le moteur thermique correspond souvent à la chambre magmatique située à quelques kilomètres de profondeur sous les dorsales. Cette chambre a été imagée par sismique sous les dorsales rapides (Detrick *et al.*, 1993; Auzende *et al.*, 1996). Sur les dorsales lentes, l'existence d'une chambre magmatique localisée au centre des segments avait été prédite par l'observation des premiers lacs de lave en 1995 (Fouquet *et al.*, 1995). La première chambre magmatique de dorsale lente Atlantique a été cartographiée sous le site hydrothermal de Lucky Strike à 3 km de profondeur (Singh *et al.*, 2006). Cette chambre est centrée sur un lac de lave de 400 m de diamètre qui contrôle les sorties hydrothermales à sa périphérie. Selon la profondeur de la chambre et la fréquence de son remplissage, le style, l'importance de l'activité hydrothermale et la nature des fluides peuvent largement varier (Butterfield *et al.*, 1990; Fouquet *et al.*, 1994a). Un deuxième processus à prendre en compte sur certains sites est la production de chaleur par les réactions chimiques exothermiques. Par exemple, la serpentinisation peut conduire localement à l'augmentation d'une centaine de degrés le gradient thermique dans le réservoir rocheux (Lowell and Rona, 2002; Allen and Seyfried, 2004; German and Lin, 2004; Fouquet *et al.*, 2010).

Le système de failles et la perméabilité de la roche jouent un rôle de "tuyauterie" et permettent au fluide de s'infiltrer dans la roche. L'imprégnation de l'eau de mer se fait de manière longitudinale le long des failles sous l'effet d'une forte pression hydrostatique.

Les zones de dorsales, en raison des nombreuses failles et fissures liées à l'expansion et à la contraction thermique qui augmentent la porosité de la croûte, sont un lieu privilégié d'activité hydrothermale.

I.4.2. Echanges chimiques dans la croûte, composition du fluide

I.4.2.1. Les réactions chimiques

Dans la croûte océanique proche des sources hydrothermales, on peut distinguer trois grandes zones : une zone de recharge, une zone de réaction et une zone de décharge (Figure 12). La zone de recharge correspond à la partie traversée par l'eau de mer. La zone de réaction de haute température correspond à l'endroit où les fluides chauds qui seront résurgents au niveau des événements hydrothermaux ont acquis leur composition chimique. La zone de décharge correspond au trajet que le fluide suit avant de jaillir dans l'eau de mer. L'hydrothermalisme se rapporte donc à la circulation par convection

dans la croûte océanique de fluides qui se chargent en éléments et se réchauffent avant de jaillir sur le plancher océanique (Figure 12).

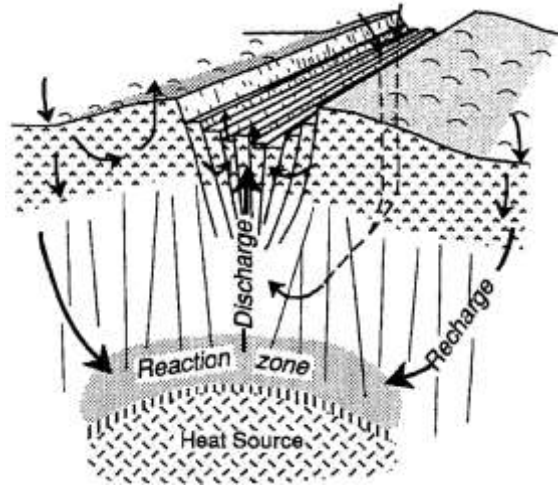


Figure 12 : Circulations hydrothermales et zones de réaction (Alt, 1995)

Dans la zone de recharge, l'eau de mer s'infiltre dans la croûte océanique et de nombreux échanges chimiques ont lieu en fonction de la température et de la pression du milieu et de la composition des roches.

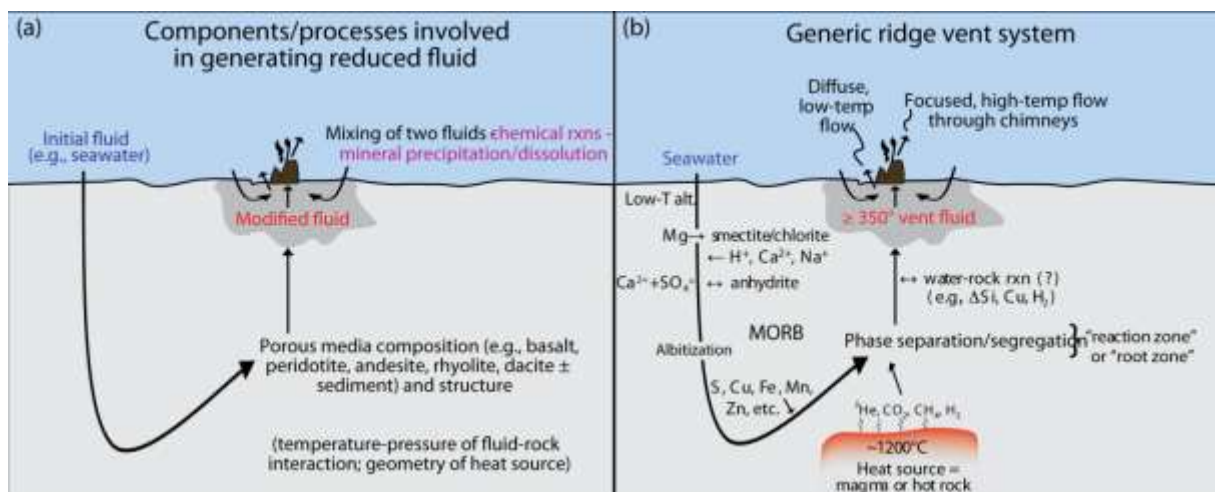


Figure 13 : Schéma de l'infiltration des fluides et les réactions dans la croûte océanique (Tivey, 2007)

La pénétration initiale de l'eau de mer dans la croûte océanique entraîne des altérations de basse température dans des conditions ouvertes et oxydantes. Lorsque l'eau de mer atteint une température

de 40-60°C, les verres basaltiques, les olivines et les plagioclases sont altérés en micas ferriques, en smectites et en oxy-hydroxydes de fer (Alt, 1995; Tivey, 2007) (Figure 13). Il y a alors échange de métaux alcalins, de B et de H₂O du fluide vers les minéraux altérés qui perdent Si, S, Mg et Ca au profit du fluide. En profondeur, lorsque la température atteint 150 et 200°C, il y a précipitation respectivement de smectites et de chlorites, qui appauvrissent le fluide en Mg. Les ions Mg²⁺ se combinent aux ions OH⁻, entraînant une augmentation de H⁺ dans le fluide, le rendant plus acide. En parallèle à ces réactions, et au-dessus de 160°C, le calcium et le sulfate de l'eau de mer précipitent sous forme d'anhydrite (CaSO₄).

En profondeur, le fluide à haute température réagit avec les minéraux riches en fer ferreux et rend le milieu riche en H⁺ et de plus en plus réducteur. En même temps que certaines réactions d'échange ionique (albitisation : altération de l'anorthite en albite par échange entre Na et Ca) se produisent, les sulfates de l'eau de mer sont réduits (Figure 13).

A ce stade de l'infiltration, le fluide est acide, anoxique, riche en alcalins et pauvre en Mg, en comparaison à l'eau de mer initiale. Dans la zone de réaction (~425°C, ~400-500 bars), le fluide a une forte capacité à extraire les métaux (Cu, Fe, Zn, ...) et le soufre de la roche (Alt, 1995). Si la pression et la température du fluide atteignent la courbe d'ébullition, au cours de sa remontée, le fluide se sépare en deux phases : une phase vapeur à faible salinité et une phase saumure (Von Damm, 1995; Charlou *et al.*, 2010). Les éléments volatils (H₂S) se concentrent préférentiellement dans la phase vapeur qui peut condenser en fluide de faible salinité avant sa remontée le long de la zone de décharge (Figure 13).

Le transport des métaux se faisant principalement par des complexes chlorurés, la séparation de phases a une importance sur la concentration des métaux dans les fluides hydrothermaux dans la zone de décharge (Helgeson *et al.*, 1981). La différence de chlorinité dans les fluides influence les variations de concentration en métaux, qui se lient aux chlorures, pour former à haute température des complexes dans le fluide. Ces complexes chlorurés ont des domaines de stabilité différents selon les métaux, ainsi le chlorure de cuivre se déstabilisera en dessous de 300°C pour former les sulfures de cuivre. Le complexe de zinc est stable à des températures plus basses que celles du cuivre et le sulfure de zinc se forme généralement à des températures comprises entre 100°C et 250°C (Hannington *et al.*, 1995) (Figure 14).

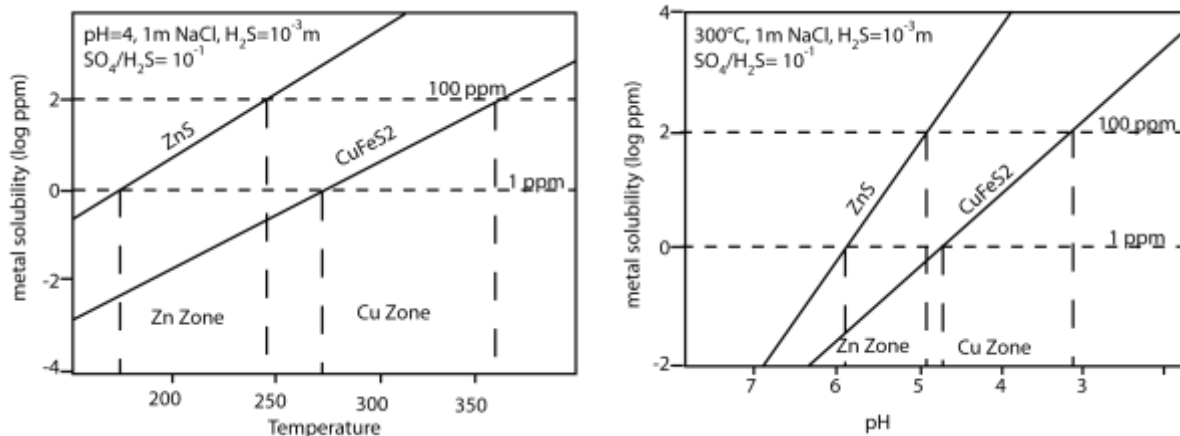


Figure 14 : Condition de stabilité des complexes de cuivre et de zinc (Hannington et al., 1995)

Dans certains contextes géologiques, une contribution de fluides magmatiques a été décelée dans les fluides hydrothermaux. Il s'agit principalement des domaines d'arrière-arc dans lesquels les magmas andésitiques à rhyolitiques sont enrichis en eau. La contribution des fluides magmatiques influence la composition des fluides hydrothermaux en ajoutant des produits volatils magmatiques (^3He , CO_2 , CH_4 , H_2) (Alt, 1995). Les magmas siliceux riches en eau et en éléments volatils contribuent à une plus forte concentration des fluides en gaz tels que CO_2 et SO_2 (Gamo *et al.*, 1997) favorisant la formation de complexes qui vont intensifier le transport de certains métaux dans les fluides (Hannington *et al.*, 2005). Enfin, il a été montré dans le bassin arrière-arc de Manus que ces fluides magmatiques pouvaient être cent fois plus riches en métaux que les fluides hydrothermaux (Yang and Scott, 1996). Une faible contribution de tels fluides magmatiques aux fluides hydrothermaux issus de la circulation de l'eau de mer peut jouer un rôle important dans la formation des minéralisations sur le plancher océanique.

I.4.2.2. Les fluides

Les fluides hydrothermaux océaniques résurgents forment des événements ou fumeurs, noirs ou blancs selon la composition du fluide, qui dépendent du type de réservoir rocheux (basaltique à ultrabasique) atteint par la circulation hydrothermale. Les fumeurs noirs, dont la concentration en métaux est élevée (Tableau 1) forment au contact de l'eau de mer froide (2°C) des dépôts sulfurés métallifères par précipitation directe.

Tableau 1 : Composition des fluides de différentes zones hydrothermales (Tivey, 2007)

	Mid-Ocean Ridge	Back-Arc	Rainbow	Lost City	Sediment-Hosted	Seawater
T (°C)	≤ 405	278–334	365	≤ 91	100–315	2
pH (25°C)	2.8–4.5	< 1–5.0	2.8	10–11	5.1–5.9	8
Cl, mmol/kg	30.5–1245	255–790	750	548	412–668	545
Na, mmol/kg	10.6–983	210–590	553	479–485	315–560	464
Ca, mmol/kg	4.02–109	6.5–89	67	< 30	160–257	10.2
K, mmol/kg	-1.17–58.7	10.5–79	20	-	13.5–49.2	10.1
Ba, µmol/kg	1.64–18.6	5.9–100	> 67	-	> 12	0.14
H ₂ S, mmol/kg	0–19.5	1.3–13.1	1	< 0.064	1.10–5.98	-
H ₂ , mmol/kg	0.0005–38	0.035–0.5	13	< 1–15	-	-
CO ₂ , mmol/kg	3.56–39.9	14.4–200	na	bdl	-	2.36
CH ₄ , mmol/kg	0.007–2.58	.005–.06	0.13–2.2	1–2	-	-
NH ₃ , mmol/kg	< 0.65	-	-	-	5.6–15.6	-
Fe, µmol/kg	7–18700	13–2500	24000	-	0–180	-
Mn, µmol/kg	59–3300	12–7100	2250	-	10–236	-
Cu, µmol/kg	0–150	.003–34	140	-	< 0.02–1.1	-
Zn, µmol/kg	0–780	7.6–3000	160	-	0.1–40.0	-
Pb, µmol/kg	0.183–0.1630	0.036–3.900	0.148	-	< 0.02–0.652	-
Co, µmol/kg	0.02–1.43	-	13	-	< 0.005	-
Cd, µmol/kg	0–0.910	-	0.130	-	< 0.01–0.046	-
Ni, µmol/kg	-	-	3	-	-	-
SO ₄ , mmol/kg	0	0	0	1–4	0	28
Mg, mmol/kg	0	0	0	< 1	0	53

Data from Von Damm et al., 1985; Welhan and Craig, 1983; German and Von Damm, 2003; Trefry et al., 1994; Ishibashi and Urabe, 1995; Jeffrey S. Seewald, Woods Hole Oceanographic Institution, pers. comm., 2006; Douville et al., 2002; Kelley et al., 2001, 2005; Proskurowski et al., 2006.

0 : Absent, - : Non mesuré

La composition chimique des fluides et leur enrichissement en certains éléments modifie le panache et le type de structures qui se créent. Néanmoins, pour la suite de ce travail, je ne parlerai pas des fumeurs blancs. Ce type de cheminée hydrothermale se crée à faible température (~50°C) et en forte relation avec une activité microbienne (Frueh-Green *et al.*, 2003; Mével, 2003; Kelley *et al.*, 2005; Proskurowski *et al.*, 2006; Delacour *et al.*, 2008).

I.4.3. Formation des structures hydrothermales

I.4.3.1. Structures de surface

Les cheminées hydrothermales se forment rapidement, en quelques années (Tivey and McDuff, 1990b). Un unique conduit ouvert vers le haut permet une émission de fluides à plusieurs mètres par secondes (2.4 m/s: (Converse *et al.*, 1984)), mais 97 % des métaux émis par ces conduits partent dans le panache hydrothermal se développant au-dessus des événements, s'oxydent et forment des particules d'oxy-hydroxydes (Fe, Mn) participant aux sédiments métallifères, ou sont dispersés dans l'océan.

Les cheminées ont une organisation minéralogique concentrique dépendant du gradient thermique qui les traverse. Pour une cheminée générée par un fluide à plus de 300°C, on trouve majoritairement les sulfures de cuivre le long du conduit central, puis les sulfures de fer et de zinc, associés à des sulfates de calcium puis la silice et les oxy-hydroxydes de fer (Goldfarb *et al.*, 1983; Haymon, 1983; Tivey, 1995b). Ces structures peuvent atteindre plusieurs mètres de haut pour plusieurs dizaines de centimètres à plusieurs mètres de large.

La cheminée hydrothermale croît tout au long de sa maturation de l'intérieur, comme de l'extérieur (Haymon, 1983) principalement en 2 étapes (Tivey, 1995b) (Figure 15,A):

- Etape 1 : Précipitation d'anhydrite poreuse mélangée à des sulfures de zinc et des sulfures de fer : le jaillissement du fluide hydrothermal chauffe l'eau de mer au-delà de 160°C, ce qui permet la précipitation d'anhydrite (CaSO_4) à partir du sulfate et du calcium de l'eau de mer.

- Etape 2 : Isolation partielle du conduit de cheminée : l'imperméabilisation du conduit confine la température du fluide et permet la précipitation de sulfures de cuivre et de fer. Ces précipitations vont combler la porosité de la cheminée et permettre son renforcement. Elles sont aussi à l'origine d'assemblages minéralogiques plus complexes, en fonction de l'épaisseur de la paroi, de la composition chimique et de la température du fluide. Pendant cette phase l'anhydrite n'étant pas stable dans le fluide, il y a un phénomène de remplacement par des sulfures de cuivre. La paroi de la cheminée hydrothermale est une structure poreuse qui permet la diffusion de particules. Lorsque le flux est suffisamment important et que des fissures se forment sur le bord des cheminées, le fluide qui jaillit latéralement génère des excroissances horizontales nommées « flanges » (collerette). Ces flanges piègent le fluide hydrothermal jusqu'à son échappement par débordement, ils sont principalement formés de sulfures de fer et de zinc et parfois de sulfate de baryum (Figure 15, C). L'absence d'anhydrite confirme qu'il n'y a pas de mélange avec l'eau de mer dans ces structures (Delaney *et al.*, 1992).

Les cheminées hydrothermales peuvent être composées de diffuseurs, aussi appelés nids d'abeilles ou ruches (Rona *et al.*, 1986; Peter and Scott, 1988; Fouquet *et al.*, 1993b; Hannington *et al.*, 1995) (Figure 15, B). Ces structures ont au cœur des températures proches de celles des fumeurs noirs, mais avec des morphologies différentes. Le fluide hydrothermal chaud proche de la température maximale (350°C), est émis à une vitesse de quelques dizaines de cm/s, mais il n'y a pas de conduit central unique. La circulation du fluide se fait grâce à la forte porosité du milieu et à des conduits millimétriques interconnectés. L'émission de fluide se fait donc par toute la surface de la structure. A l'inverse des cheminées ouvertes, le mélange eau de mer / fluide hydrothermal se fait à l'intérieur du diffuseur (Fouquet *et al.*, 1993b). La structure des diffuseurs montre une organisation en couches minérales horizontales entre lesquelles circule le fluide (Figure 15).

I.4.3.2. Formation des monts hydrothermaux

L'effondrement des cheminées à la suite des instabilités entraîne l'accumulation des sulfures polymétalliques qui forment de petits monts (Figure 15, D). La circulation des fluides hydrothermaux au travers de ces monts cimente les cheminées cassées et modifie leur structure zonée classique (Fouquet *et al.*, 1993b; Rona *et al.*, 1993; Knott *et al.*, 1998). La précipitation de minéraux dans les vides des monts hydrothermaux et donc le colmatage empêchant l'eau de mer de s'infiltrer, entraîne la formation de sulfures massifs (Fouquet *et al.*, 1998b; Hannington *et al.*, 1998; Knott *et al.*, 1998; Tivey *et al.*, 1998). La circulation du fluide hydrothermal peut alors aussi entraîner l'altération du substrat, jusqu'à son remplacement complet par du quartz, des sulfures de fer et des sulfures de cuivre (Baker and Massoth, 1985; Bideau *et al.*, 1985; Alt *et al.*, 1986; Ridley *et al.*, 1994). Lors de la recristallisation des sulfures en profondeur, les éléments traces contenus dans les sulfures primaires sont remobilisés dans le fluide (Hannington *et al.*, 1995; Fouquet *et al.*, 1998b). De plus les sulfures de zinc, qui ne sont pas stables dans les conditions de pH du pôle hydrothermal, sont remis en solution et précipitent près de la surface et dans les cheminées actives. Ce processus provoque une zonation des minéralisations ("Zone refining") qui se traduit par un enrichissement de cuivre en profondeur et une accumulation du zinc près de la surface (Edmond *et al.*, 1995; Fouquet *et al.*, 1998b; Hannington *et al.*, 1998).

La fracturation hydraulique décrite dans les dépôts anciens et liée à la surpression dans les conduits de fluides (Gibson *et al.*, 1999), n'a que très peu été décrite dans les zones hydrothermales actives. Cependant certains sites présentant des éparpillements de roches ou de coquilles laissent supposer la présence de tels événements à proximité des sites actuels (ex : TAG, Snake Pit, MAR) (Humphris *et al.*, 1995). Les explosions dues à la surpression de fluides dans les conduits qui se silicifient sont probablement à l'origine de certains cratères formant les champs hydrothermaux (Ondreas *et al.*, 2007; Fouquet *et al.*, 2010), ces structures particulières ne semblant présentes que dans les zones à substrat ultrabasique.

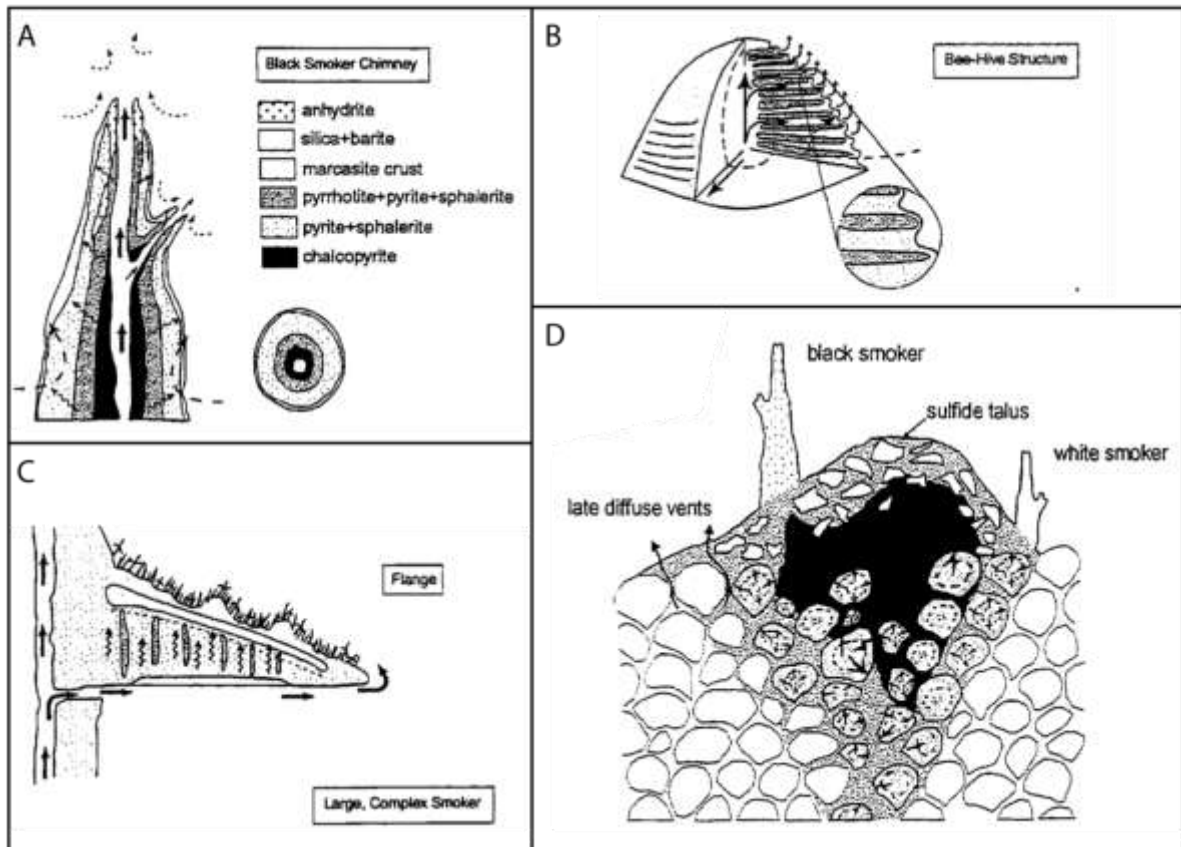


Figure 15 : A) Formation d'une cheminée hydrothermale, avec l'isolation progressive du conduit et la précipitation de sulfures hautes températures (chalcopyrite) (Tivey, 1995); B) Structure en ruche pouvant se former sur les cheminées (Fouquet et al., 1993b); C) Structure d'une flange (Delaney et al., 1992); D) Mont hydrothermal (Hannington et al., 1995)

Sur plusieurs sites de dorsales, l'âge de ces monts a été mesuré (Lalou *et al.*, 1990; Cherkashov and Kuznetsov, 2006). Les cheminées y sont en général très jeunes, quelques années à quelques dizaines d'années. Par contre, sur les dorsales lentes, sur le site de TAG encore très actif actuellement, des âges de plus de 40 000 ans ont été mesurés (Lalou *et al.*, 1990; Lalou *et al.*, 1993). La durée de l'activité hydrothermale est évidemment un facteur favorable à l'accumulation de volumes importants de sulfures qui peuvent dans certains cas représenter plusieurs millions de tonnes de sulfures.

I.4.4. Sulfures et autres minéraux des environnements hydrothermaux

Dans les structures hydrothermales, les minéralisations sont composées de nombreux minéraux, principalement sulfures ou sulfates de cuivre, fer, zinc, plomb, calcium, baryum, formés aux conditions physicochimiques d'équilibre (T° , Eh, pH...), (Tableau 2).

Tableau 2 : Principaux sulfures des sites étudiés (Mozgova et al., 2005)

Minerals	Formula
Chalcopyrite	CuFeS_2
Phase X	$\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_{1.1}\text{S}_2$
Pyrrhotite	Fe_{1-x}S
Troilite	FeS
Pyrite	FeS_2
Marcasite	FeS_2
Sphalerite	$(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$
Isocubanite	CuFe_2S_3
Phase Y	$\text{Cu}_2\text{Fe}_3\text{S}_5$
Bornite	Cu_5FeS_4
Phases A and B (orange bornite)	$\text{Cu}_6\text{Fe}_3\text{S}_{11}$ and $\text{Cu}_{11}\text{Fe}_3\text{S}_{13}$
Covellite	CuS
Jarrowite	$\text{Cu}_{1.1}\text{S}$
Spionkopite	$\text{Cu}_{1.4}\text{S}$
Geerite	$\text{Cu}_{1.5-1.6}\text{S}$
Anilite	$\text{Cu}_{1.75}\text{S}$
Digenite	$\text{Cu}_{1.75-1.78}\text{S}$
Roxbyite	$\text{Cu}_{1.72-1.82}\text{S}$
Djurleite	$\text{Cu}_{1.93-1.96}\text{S}$
Chalcocite	Cu_2S
Chalcocite (tetragonal)	Cu_2S
Millerite	NiS
Pentlandite	$(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8$
Co-pentlandite	$(\text{Co},\text{Ni},\text{Fe},\text{Cu})_9\text{S}_8$
Cobaltite	CoAsS
Arsenides of the lollingite-safflorite series	$\text{FeS}_2(\text{Co},\text{Fe})\text{As}_2$
Native gold	Au
Electrum	(Au,Ag)
Native silver	Ag
Native copper	Cu
Zn-copper (brass)	$\approx\text{Cu}_2\text{Zn}$
Native cadmium	Cd
Native arsenic	As
Native lead	Pb
Native platinum	$\text{Pt}(\text{Fe},\text{Cu})$
Acanthite	Ag_2S
Galena	PbS
Sulfoarsenides of Pb,Cu, and Fe	?
Luzonite	Cu_3AsS_4
Tetrahedrite	$\text{Cu}_{10}(\text{Fe},\text{Zn})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
Tennantite-tetrahedrite	$\text{Cu}_6(\text{Fe},\text{Zn})_2(\text{As},\text{Sb})_4\text{S}_{13}$
Tennantite	$\text{Cu}_{10}(\text{Fe},\text{Zn})_2\text{As}_4\text{S}_{13}$
Coloradoite	HgTe
Molybdenite	MoS_2
Cu-Fe-Co-disulfide	$\text{Cu}(\text{Fe},\text{Co})_9\text{S}_{20}$
Cu-Fe-disulfide	$(\text{Fe}_{0.95}\text{Cu}_{0.05})\text{S}_2$
Magnetite	Fe_3O_4
Hematite	Fe_2O_3
Iron hydroxides	?
Uraninite	UO_2
Cassiterite	SnO_2

I.4.4.1. Le cuivre

La chalcopyrite (CuFeS_2 , Cpy) est un sulfure de cuivre formé à haute température ($>300^\circ\text{C}$) en équilibre avec le fluide dans les cheminées hydrothermales. Dans les fluides les plus réducteurs avec plus de fer et de soufre, elle s'associe à l'isocubanite (CuFe_2S_3) qui apparaît sous forme d'exsolutions lamellaires. L'isocubanite est un minéral peu stable en dessous de 200°C (Fouquet et al., 1993b; Wintenberger et al., 1994). Dans de nombreuses cheminées, la zone externe et chaude de chalcopyrite

peut entrer en contact avec l'eau de mer et s'oxyder partiellement. Le premier minéral ainsi formé à haute température est la bornite (Cu_5FeS_4) puis se forment des minéraux de plus en plus appauvris en fer : la digenite (Cu_9S_5), la covellite (CuS) et la chalcocite (Cu_2S). Le fer libéré lors de ces réactions peut se retrouver sous forme de magnétite (Fe_3O_4) près du front d'oxydation de haute température. La bornite peut aussi se former directement à partir du fluide et être primaire dans le cas d'un fluide très chaud ($<300^\circ\text{C}$).

I.4.4.2. Le fer

La pyrite (FeS_2 , Py), la pyrrhotite (Fe_{1-x}S , Po) et la marcasite (FeS_2 , Ma) sont des sulfures de fer, dont la précipitation et la stabilité dépendent des conditions de pH, de température et de fugacité en soufre du milieu. Comme l'isocubanite, la pyrrhotite est un marqueur des conditions réductrices extrêmes régnant dans certains fluides. Ces deux minéraux se retrouvent donc en général dans les mêmes paragenèses et dans les mêmes sites. La pyrrhotite peut changer de forme cristalline en fonction de la température et de la concentration en H_2S dans le milieu (Deer et al., 1962).

La marcasite est moins stable que la pyrite et précipite par contribution d'un refroidissement conductif et souvent à l'extérieur des structures hydrothermales (Tivey, 1995a). On retrouve la marcasite dans les zones de basse température, comme dans les flanges où elle précipite en équilibre avec les fluides à $\sim 200^\circ\text{C}$ et $\text{pH} \sim 4$, après refroidissement conductif, sans mélange avec l'eau de mer (Fouquet et al., 1993b; Tivey, 1995b).

Les principaux oxydes et oxy-hydroxydes de fer qui se forment dans les dépôts hydrothermaux sont l'hématite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), la magnétite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$), la goethite ($\alpha\text{FeO-OH}$) et la lépidocrocite ($\gamma\text{FeO-OH}$) (Deer et al., 1962). Tous se forment par l'oxydation de sulfures hydrothermaux et sont principalement à l'extérieur des cheminées. Dans certaines zones, la goethite est très commune et en association avec sa forme γ , la lépidocrocite, qui est typiquement décrite dans les zones d'altération de la pyrrhotite. La magnétite et l'hématite sont souvent dans les phases d'altération de haute température des cheminées riches en cuivre et fer. Ces deux minéraux peuvent aussi se former par précipitation primaire dans des conditions de haute température avec un fluide fortement réducteur et pauvre en H_2S (Fouquet et al., 2010).

I.4.4.3. Le zinc et le plomb

La sphalérite ($(\text{Zn,Fe})\text{S}$, Sph), sulfure de zinc, précipite à la fois à faible température avec la marcasite et/ou l'anhydrite, mais aussi à haute température dans le cœur des cheminées avec la chalcopryrite. Le fer se substitue souvent au zinc, jusqu'à 26 %pds (Deer et al., 1962). La wurtzite (Wu), autre sulfure de zinc, est stable à haute température et s'observe généralement sous forme de cristaux hexagonaux dans la zone chaude des cheminées à des températures voisines de 250°C .

La galène (PbS, Ga), sulfure de plomb, est présente en traces, souvent associée à la sphalérite, et précipite entre 100 et 150°C dans la partie externe des cheminées.

I.4.4.4. Les sulfates

L'anhydrite (An), sulfate de calcium, précipite entre 160°C et 400°C (Blount and Dickson, 1969). L'anhydrite est un constituant important des cheminées hydrothermales actives, car elle précipite avant les sulfures lorsque le fluide jaillit dans l'eau de mer. Elle est progressivement remplacée par les sulfures métalliques et se redissout totalement à la fin de l'activité de la cheminée. Elle est aussi la preuve d'un mélange avec l'eau de mer, comme on le voit sur le site de TAG (Fouquet *et al.*, 1998b).

La barytine (Ba), sulfate de baryum, se trouve dans les paragenèses de moyenne température (200°C). Sa solubilité augmente avec la chlorinité du milieu (Deer *et al.*, 1962).

I.5. Structures hydrothermales de différents contextes géodynamiques

I.5.1. Bassins d'arrière-arc, BAB

Dans les zones de bassins arrière-arc, qui sont géodynamiquement actives, les sites hydrothermaux se forment dans un contexte volcanique et tectonique en constante évolution. Le caractère acide des laves ainsi que leur teneur élevée en eau et en gaz génère des laves fortement vésiculaires et bréchifiées. Ces niveaux forment des couvertures poreuses et perméables au sommet des rides volcaniques. Elles ont été bien documentées dans le bassin de Lau (Jenner *et al.*, 1987; Fouquet *et al.*, 1993a; German *et al.*, 2006). Les fluides hydrothermaux issus de la zone profonde sont partiellement mélangés à l'eau de mer en subsurface au sein de ces formations poreuses. Il en résulte des zones d'altération de basse température couvrant de vastes surfaces et générant des précipités et croûtes d'oxydes de manganèse sur le plancher océanique (Fouquet *et al.*, 1993a). Si l'activité tectonique devient prédominante sur l'activité volcanique, les failles profondes peuvent percer la surface et focaliser les fluides de haute température sur le plancher océanique en formant des structures hydrothermales.

Les dépôts hydrothermaux Hine Hina, Vai Lili et White Church dans le bassin de Lau montrent une évolution d'un contrôle volcanique vers un contrôle tectonique (Figure 16) (Fouquet *et al.*, 1993a).

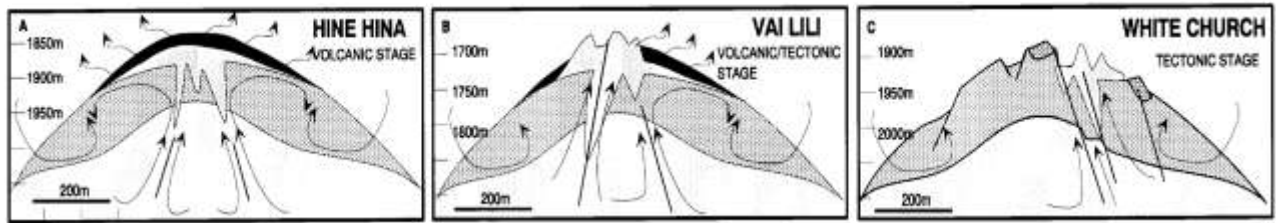


Figure 16 : Schéma de mise en place des structures hydrothermales dans les BAB exemple du bassin de Lau et des sites hydrothermaux lié à la ride de Valu Fa (Fouquet *et al.* 1993).

I.5.2. Ride du Pacifique Est, EPR

Dans ces zones, les nombreuses observations ont mené à un modèle d'activité hydrothermale cyclique (Haymon *et al.*, 1991; Haymon *et al.*, 1993; Fouquet *et al.*, 1994a; Auzende *et al.*, 1996) lié au cycle volcano-tectonique de la dorsale.

Au cours de l'activité volcanique, les sorties de fluides sont diffuses et se font, localement, directement par des piliers au travers des lacs de lave (Figure 6) (Francheteau *et al.*, 1979a). Puis avec la diminution de l'activité volcanique, les systèmes hydrothermaux se focalisent, s'organisent et se stabilisent autour des fissures. Les premiers fumeurs noirs apparaissent avec des fluides hautes températures ($\sim 350^{\circ}\text{C}$). A ce stade, les fluides correspondent à la phase gazeuse condensée, résultant de la séparation de phase à haute température et haute pression (Charlou *et al.*, 1996). Finalement, avec le contrôle tectonique, ce sont les grandes failles qui drainent des fluides d'origine plus profonde vers la surface. Les cheminées connectées au réseau hydrothermal superficiel s'arrêtent et celles liées au réseau profond persistent. Les sources chaudes sont alors ponctuelles et focalisées. Cette focalisation, associée à l'absence de diffusion, traduit un colmatage des fissures. Les fluides expulsés correspondent à la phase de saumure et sont plus riches en métaux (Fouquet *et al.*, 1994a; Charlou *et al.*, 1996).

Le cycle volcano-tectonique décrit par Kappel and Ryan (1986) est en relation avec le modèle de minéralisation proposé par Kappel and Franklin (1989) pour la ride Pacifique Est. L'injection de dykes produit des systèmes hydrothermaux diffus et éphémères alors que les chambres magmatiques ont un rôle de source de chaleur permanente, bien organisée et focalisée.

La durée de ces cycles est variable : 3 à 5 ans dans la zone $9^{\circ}50'\text{N}$, pendant une dizaine d'années pour la ride de Juan de Fuca et dans la zone de $17^{\circ}30'\text{N}$ et jusqu'à 15 ans dans la zone de 13°N (Haymon *et al.*, 1993; Chadwick *et al.*, 1995; Auzende *et al.*, 1996). Les champs hydrothermaux liés à ces structures sont nombreux tout au long de la ride, mais la durée de l'activité en un même point ne permet pas de générer des dépôts de grande taille (Fouquet, 1997).

Sur certaines dorsales proches des continents, les sédiments apportés par les rivières et la forte production biologique sont à l'origine d'un dépôt sédimentaire de quelques centaines de mètres d'épaisseur sur la dorsale. Les exemples les plus connus se situent sur la dorsale de Guaymas dans le golfe de Californie et sur la ride de Juan de Fuca (sites de Middle Valley et de Escanaba Trough) (Lonsdale *et al.*, 1980; Koski *et al.*, 1985; Peter and Scott, 1988; Goodfellow and Franklin, 1993; Koski *et al.*, 1994; Krasnov *et al.*, 1994; Zierenberg *et al.*, 1998). Dans ces zones, les sédimentations ont un impact sur les dépôts métallifères. En effet, comme pour les autres systèmes hydrothermaux, la zone de réaction hydrothermale se situe dans le basalte, mais dans la partie supérieure du système convectif, le fluide réagit avec le sédiment hémipélagique. L'importance de la réaction avec le sédiment dépend de son épaisseur et de sa perméabilité. Lorsque le fluide hydrothermal chaud et acide traverse les sédiments, il réagit avec les carbonates biogènes et il y a neutralisation partielle du pH du fluide. Ce changement de condition de composition de fluides entraîne une précipitation importante des métaux au sein des sédiments et pas uniquement sur le plancher océanique (Scott, 1985; Zierenberg *et al.*, 1998), ainsi que des néogénèses hydrothermales spécifiques dans les sédiments au-dessus des sources tels que des phyllosilicates (Buatier *et al.*, 1994; Buatier *et al.*, 1995).

I.5.3. Ride Médio-Atlantique, MAR

Dans les zones de dorsales lentes, les champs hydrothermaux sont moins nombreux que sur les dorsales rapides, mais les amas de sulfures sont beaucoup plus importants. De plus, les champs hydrothermaux peuvent apparaître dans des zones variées dans lesquelles le contrôle peut être volcanique ou tectonique (Fouquet, 1997; Fouquet *et al.*, 2010).

Différents types de substrats peuvent être rencontrés en relation avec des dépôts hydrothermaux. Krasnov et Snake Pit sont liés à des substrats basaltiques alors que Logatchev, Ashadze ou Rainbow se forment sur des substrats ultrabasiques.

Dans la plupart des cas, pour les dépôts hydrothermaux liés à des roches basaltiques, les sites sont sur ou proches des centres volcaniques du segment de la ride, soit à la base ou en haut du mur de la vallée du rift (Figure 17, Figure 18). Les sites Snake Pit, Lucky Strike et Menez Gwen sont liés à des centres volcaniques (Thompson *et al.*, 1988; Fouquet *et al.*, 1993b; Fouquet *et al.*, 1994b; Fouquet *et al.*, 1995; Langmuir *et al.*, 1997; Ondreas *et al.*, 2009), le site Krasnov est en haut d'un mur de rift, à la jonction avec un volcan central (Cherkashov *et al.*, 2008a; Fouquet *et al.*, 2008; Fouquet *et al.*, 2010) et le site TAG est enraciné dans une faille de détachement (Thompson *et al.*, 1985; Rona *et al.*, 1993; deMartin *et al.*, 2007) (Figure 17, Figure 18).

Les dépôts sur les substrats ultrabasiques sont dans les domaines à faible apport magmatique à l'extrémité des segments de ride. Pour une convection active dans ces environnements, différents types

de sources de chaleur sont pris en compte : (1) la réaction exothermique de serpentinisation entre l'eau de mer et la roche mantellique, (2) le gradient thermique régional et (3) des intrusions gabbroïques peu profondes à haute température (Fouquet *et al.*, 2010).

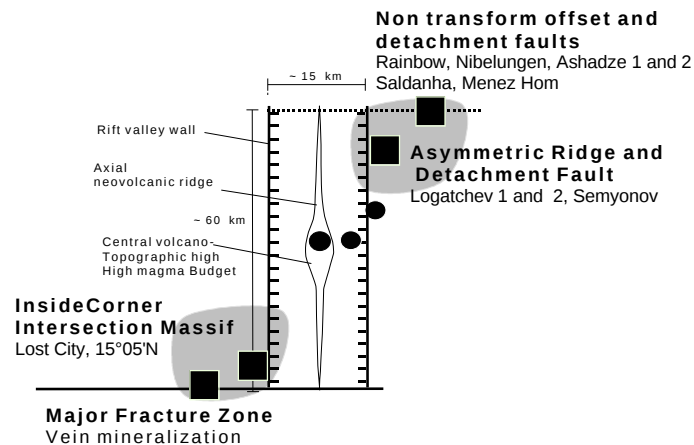


Figure 17 : Répartition des différents types de sites hydrothermaux le long d'un segment de la Ride Médio-Atlantique (Fouquet *et al.*, 2010).

Les sites basaltiques sont le long de la zone axiale ou sur les hauts topographiques, alors que les sites ultrabasiques sont plus localisés hors axe, le long des failles de détachement et des zones de fracture

La réaction de serpentinisation n'apporte qu'une faible chaleur supplémentaire ($\sim 90^{\circ}\text{C}$, Allen and Seyfried Jr (2003)) et de manière épisodique au cours de la mise à l'affleurement de roche mantellique par des évènements tectoniques (Frueh-Green *et al.*, 2003; Allen and Seyfried Jr, 2004). Il est donc plus probable que ce soit des systèmes de failles profondes qui permettent aux fluides de s'infiltrer dans la croûte et de se réchauffer pour former les systèmes hydrothermaux parfois très spécifiques tels que les fumeurs blancs de Lost City (Kelley *et al.*, 2005; Delacour *et al.*, 2008).

Les apports de chaleur proches des zones de décrochement non transformant sont liés à des fracturations profondes et à la forte perméabilité le long de la faille. Le faible refroidissement des intrusions gabbroïques permet de focaliser et de maintenir une cellule de convection haute température en s'éloignant de la zone axiale ($<12\text{km}$). Les réactions exothermiques permettent une addition de chaleur pour les zones les plus éloignées de l'axe (Figure 18) (Fouquet *et al.*, 2010).

I.6. Contexte de l'étude

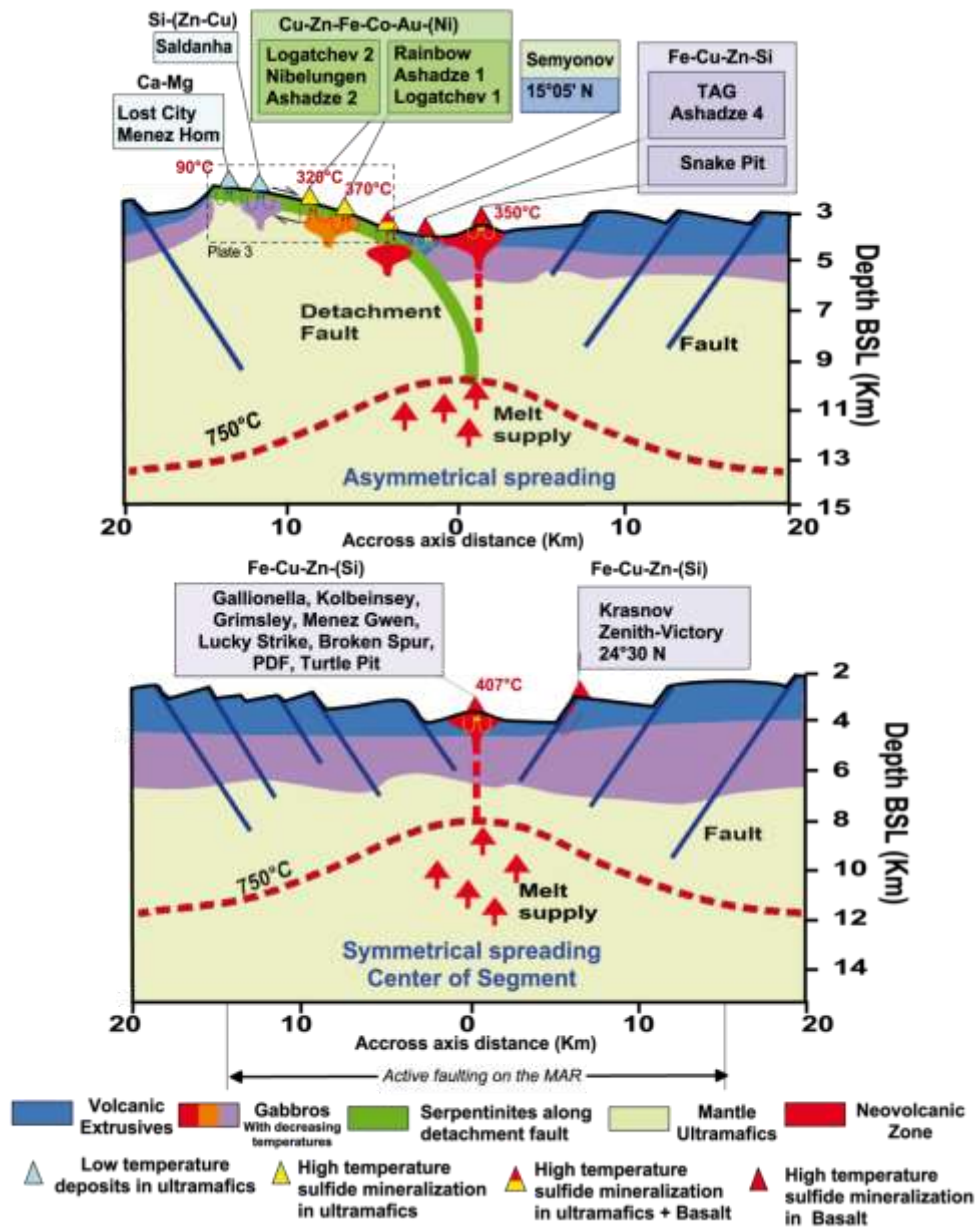


Figure 18 : Répartition des sites hydrothermaux le long d'une faille de décrochement et sur une structure symétrique de mise en place de croûte océanique (Fouquet et al., 2010)

La Ride Médio-Atlantique possède des sites hydrothermaux associés à deux types de substrats, les roches basaltiques (MORB) et les roches ultrabasiqes (péridotites serpentinisées, gabbros, ...). Les sites liés aux roches basaltiques sont préférentiellement localisés près des zones à fort budget

magmatique, alors que les sites liés aux roches ultrabasiques sont dans des zones de faible apport magmatique hors-axe ou aux extrémités des segments axiaux (Fouquet, 1997; Fouquet *et al.*, 2010).

En combinant les caractéristiques des différents sites hydrothermaux sur la dorsale Atlantique avec les caractéristiques géologiques de chaque zone, Fouquet *et al.* (2010) proposent une répartition des sites en fonction de leur substrat, de leur composition et de leur emplacement par rapport à l'axe de la ride (Figure 18). Les sites liés à des roches ultrabasiques sont dans des zones amagmatiques et hors-axe (jusqu'à 12 km). De plus, les sites hors-axe sont contrôlés par les grandes failles de détachement (OCC) (McCaig *et al.*, 2007; Escartin *et al.*, 2008; McCaig *et al.*, 2010). En comparaison, les sites liés à des roches basaltiques sont dans la vallée axiale ou contre le mur de la vallée axiale.

Quelles sont les nuances géochimiques que ces deux types de substrats imposent aux sites hydrothermaux ? Que représentent les différents éléments traces piégés dans les sulfures des cheminées hydrothermales ? Comment évoluent les parois des cheminées ? Quel est l'impact des grandes failles de détachement sur tout le cycle hydrothermal des cores complexes océaniques ?

Pour répondre à ces questions, nous allons travailler sur les sites Ashadze, Logatchev et Rainbow qui sont en contact avec de la roche mantellique en comparaison aux sites Snake Pit et Semyenov en contact avec des roches basaltiques.

Chapitre II.

Matériel et méthodes

II.1. Protocole d'échantillonnage

Tous les échantillons minéralisés ont été préparés en suivant le même protocole analytique.

Un échantillon représentatif d'une dizaine de centimètres de diamètre est sélectionné. La moitié de cet échantillon est archivée, l'autre moitié est divisée en deux quarts (Figure 19). Le premier quart sert pour les analyses chimiques des éléments majeurs et traces par fluorescence X, pour les analyses minéralogiques par diffraction X et autres analyses sur poudres, le deuxième quart est utilisé pour la confection de sections polies.

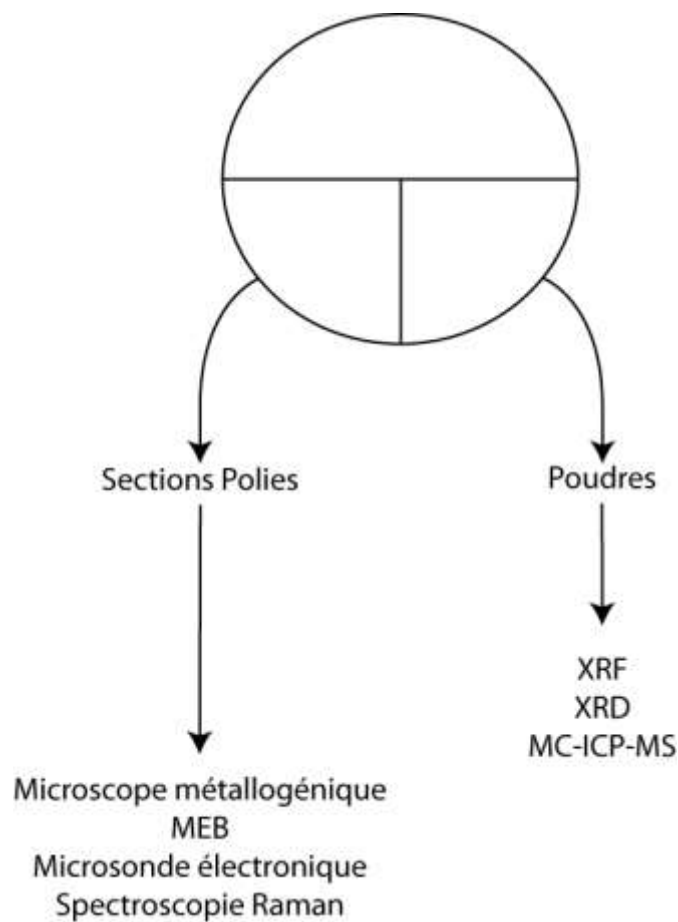


Figure 19 : Protocole d'échantillonnage

Au cours de ce travail de thèse, nous avons utilisé plusieurs techniques d'analyses :

- Pour les déterminations et descriptions minéralogiques et l'étude des paragenèses :

- Microscopie métallogénique,
- Micro-Spectrométrie Raman
- Diffraction des rayons X (XRD)
- Microscopie électronique à balayage (MEB)

- Pour les analyses chimiques :

- Microsonde électronique
- MC-ICP-MS
- Spectrométrie à fluorescence X (XRF)

Ces différentes techniques sont brièvement explicitées ci-après.

II.2. Microscopie métallogénique

Le microscope optique utilisé est un microscope métallographique de type Olympus BX60 équipé de 4 objectifs de grossissement, $\times 5$, $\times 20$, $\times 50$, $\times 100$. Il est possible d'ajouter des objectifs à immersion dans l'huile. Ce microscope permet de travailler en lumière naturelle et en lumière polarisée à partir d'un éclairage positionné au-dessus de la section polie, au travers de l'objectif. Les photos prises au microscope avec une caméra Olympus DP72 ont été traitées avec le logiciel Cell[^]D.

Les principales caractéristiques des minéraux déterminés en lumière naturelle sont la couleur du minéral, le pléochroïsme, la forme du minéral, la zonation, le pouvoir réflecteur, la dureté et les clivages. En lumière polarisée, les caractéristiques de détermination sont la couleur de polarisation, l'intensité de l'anisotropie, les macles, la lumière diffusée et la corrosion à la lumière.

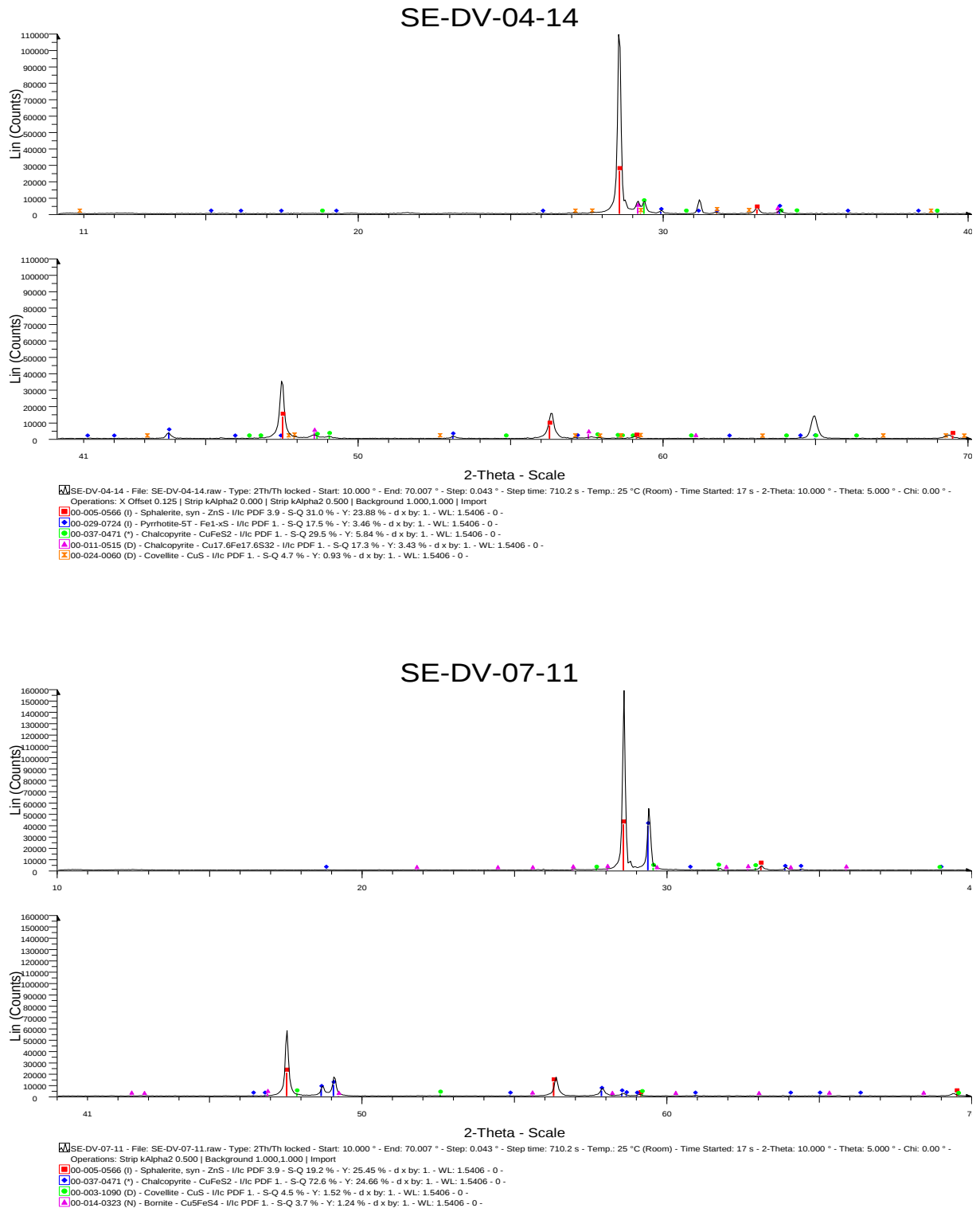


Figure 20 : Diffractogramme d'une sphalérite (SE-DV-04-14) et d'une chalcopyrite (SE-DV-07-11)

II.3. La diffraction à rayons X (DRX)

La méthode d'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) est réalisée sur poudre de roche. Cette méthode est utilisée pour la caractérisation des phases minérales présentes dans un échantillon.

II.3.1. Principe

Lorsqu'un échantillon est bombardé par un faisceau monochromatique de rayons X, il se crée des interactions avec la matière. Les atomes du minéral diffusent les rayons X dans toutes les directions. Ce sont ces rayons qui vont interférer entre eux. Ces interférences sont alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on a un flux important de photons X, ou au contraire très faible. Ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X.

Les rayons X sont diffractés selon la loi de Bragg (Figure 21) :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda,$$

n : l'ordre de diffraction,

d : la distance inter-réticulaire séparant 2 plans de la même famille

λ : la longueur d'onde du rayonnement diffracté

θ : l'angle du rayonnement émis pour un échantillon de poudre non orientée.

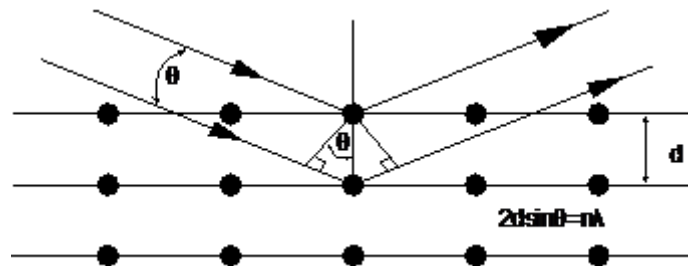


Figure 21 : Rayonnement diffracté par la maille cristalline et Loi de Bragg

II.3.2. L'instrument de mesure

Un diffractomètre de poudre à focalisation Bragg-Brentano de montage θ - 2θ , permet d'obtenir des raies de diffraction très fines et de récupérer une intensité de diffraction importante. Un tel appareil est composé d'un tube à RX, d'un goniomètre, d'un système de fentes, d'un détecteur (Figure 22).

Le faisceau de RX est constitué de deux longueurs d'ondes voisines, le doublet $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ du cuivre. Le dispositif n'étant pas équipé d'un monochromateur, nous éliminons la radiation $K_{\alpha 2}$ par traitement informatique. Le diffractogramme obtenu représente l'intensité des raies caractéristiques en fonction de la déviation angulaire 2θ .

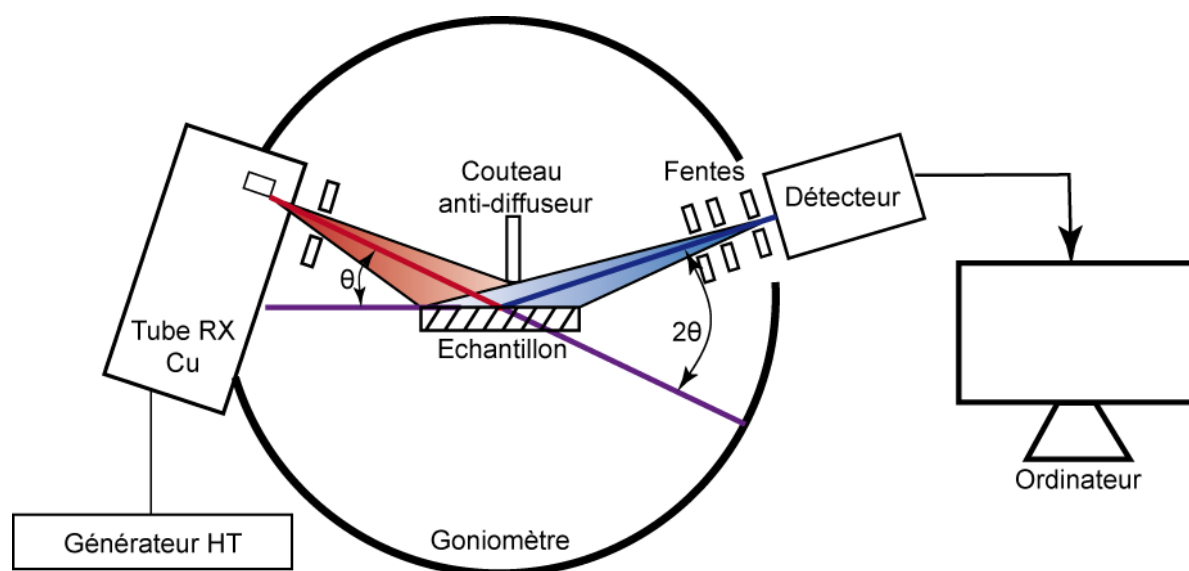


Figure 22 : Schéma de principe de la DRX

Le diffractomètre D8 (Bruker) est un diffractomètre à RX équipé d'un passeur à 9 positions. Il est utilisé pour la caractérisation des phases minérales et pour des analyses semi-quantitatives. Les analyses semi-quantitatives sont calculées à partir du rapport de l'intensité des pics et d'une intensité de référence, dans notre cas l'intensité du corindon. Les données sont traitées à l'aide du logiciel EVA (Figure 20).

II.3.3. Paramètres d'analyses des poudres de sulfures

Les paramètres de mesure sont mentionnés dans le Tableau 3

Tableau 3 : Paramètres de mesures pour les analyses à la DRX

HT	Balayage	Pas d'analyse	Durée d'analyse
30 mA	10-60°	0,02°	2 sec
40 kV			

II.4. La spectroscopie par fluorescence X (XRF)

Cette méthode permet de déterminer la composition chimique globale des échantillons.

II.4.1. Principe

Lorsque la matière est bombardée par un rayonnement de photons X très énergétique, des rayonnements caractéristiques de même nature sont émis par les éléments qui la composent. C'est le phénomène de fluorescence X.

Les rayonnements X émis sont d'abord collimatés puis séparés sur un cristal analyseur par diffraction, selon la loi de Bragg ($2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$, cf. DRX). Le comptage des rayonnements X est fait par un détecteur à scintillation ou à flux gazeux.

II.4.2. L'instrument de mesure

Le spectromètre S8 Tiger (Brüker) est un spectromètre de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde, utilisé pour les analyses qualitatives, quantitatives et semi-quantitatives. Il analyse tous les éléments du bore à l'uranium composant des échantillons sous forme solide, liquide ou pulvérulente, de la ppm au pourcent. Il fonctionne avec un tube à RX à anticathode de rhodium.

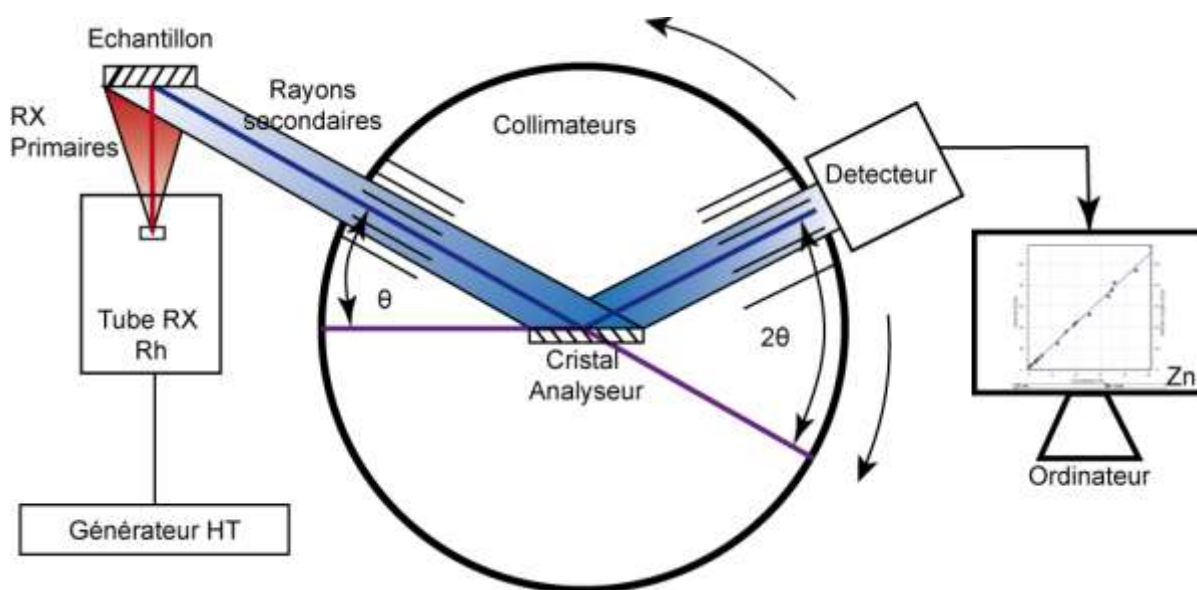


Figure 23 : Schéma de principe d'un dispositif de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde

Cet instrument de dernière génération est équipé d'un passeur à 60 porte-échantillons d'un diamètre de 28 mm. Les échantillons sont analysés en rotation pour pallier aux éventuels défauts d'homogénéité de la surface d'analyse et sous vide pour limiter l'absorption des rayonnements de faible énergie par l'air. Il est équipé de 3 collimateurs, 5 cristaux analyseurs et deux détecteurs spécifiques à un domaine d'énergie (Figure 23)

II.4.3. Protocole: Analyse des sulfures

Les analyses ont été réalisées sur des préparations suivant des protocoles et des paramètres de mesure existants.

La quantification des éléments majeurs est réalisée sur des perles. Ces perles sont des préparations homogènes à base de fondants appropriés et selon un cycle de montée en température qui conserve le soufre afin de le quantifier.

Les éléments en traces sont analysés sur pastille de poudre compactée d'un échantillon intimement mélangé avec un liant chimiquement pur.

Les paramètres d'analyse pour les éléments majeurs sont reportés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Paramètres d'analyses à la XRF

Elément	Z	Nom de la raie	keV raie	HT tube	Collimateur	Cristal	Détecteur	2Th-Pic	2Th-Fond	LLD	ULD
Al	13	KA1	1,487	30	0,46	PET	Gas	144,651	143.889; 146.089	35	300
Ba	56	LA1	4,464	50	0,23	LiF200	Gas	87,161	86.500; 88.500	50	150
Ca	20	KA1	3,692	50	0,23	LiF200	Gas	113,115		35	166
Cu	29	KA1	8,048	50	0,23	LiF200	Sci.	45,046		35	300
Fe	26	KA1	6,404	50	0,23	LiF200	Sci.	57,546		36	276
K	19	KA1	3,314	40	0,23	PET	Gas	50,646		50	150
Mg	12	KA1	1,253	30	0,23	XS-55	Gas	20,805		50	160
Mn	25	KA1	5,899	50	0,17	LiF200	Sci.	62,993		35	189
P	15	KA1	2,014	40	0,46	Ge	Gas	140,983		43	150
Pb	82	LB1	12,61	60	0,23	LiF200	Sci.	28,255	27.550; 28.724	31	171
S	16	KA1	2,308	40	0,23	PET	Gas	75,726		50	150
Si	14	KA1	1,74	40	0,46	PET	Gas	108,991		35	191
Ti	22	KA1	4,511	50	0,23	LiF200	Gas	86,139		54	150
Zn	30	KA1	8,639	50	0,23	LiF200	Sci.	41,805		25	300

L'étalonnage des raies caractéristiques des éléments est réalisé en corrélant les concentrations de référence certifiées avec les intensités mesurées et corrigées des effets de matrice. La précision relative σ est inférieure à 2% pour l'analyse globale d'un échantillon.

II.5. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est utilisé pour travailler sur 3 caractéristiques indépendantes d'un échantillon : la morphologie des cristaux, la composition relative en éléments lourds et la composition chimique semi-quantitative des phases minérales.

II.5.1. Principe

Lorsque la matière est bombardée par un faisceau d'électrons, des rayonnements caractéristiques sont émis par les éléments chimiques. Différents capteurs, fonction du type de photons X émis, permettent de caractériser la zone analysée.

II.5.2. Le matériel

Un faisceau électronique est produit par un filament de tungstène. Il est orienté par une série de lentilles électromagnétiques et de diaphragmes et excite l'objet à analyser. Le faisceau se déplace alors sur l'objet par lignes successives afin de balayer toute la surface à analyser (Figure 24).

Lorsque le faisceau entre en contact avec l'échantillon, il produit des électrons rétrodiffusés, secondaires et des photons X. Le contraste d'image est obtenu en fonction du nombre d'électrons émis.

Les électrons secondaires sont des électrons d'un atome de l'échantillon, éjectés par un électron incident. Ils sont de faible énergie cinétique et sont collectés par la grille du capteur ETD portée à un potentiel de +200 V. Ils sont sensibles à la topographie de l'échantillon. Les images acquises à l'aide de ces électrons représentent essentiellement la topographie de l'échantillon.

L'électron rétrodiffusé est un électron du faisceau qui est réémis avec une énergie identique. Plus l'échantillon est riche en éléments lourds plus le pourcentage d'électrons rétrodiffusés est élevé. Les zones de l'échantillon ayant un numéro atomique plus élevé seront donc plus blanches que celle avec un numéro plus faible (Capteur de type BSD : Back Scattered Diffraction).

Le rayon X émis est le résultat d'un retour à l'état fondamental de l'atome après excitation et perte d'un électron. L'ensemble des transitions définit un spectre de raies X, dont les longueurs d'ondes et les énergies sont caractéristiques des éléments excités (Capteur de type EDS : Energique Dispersive System).

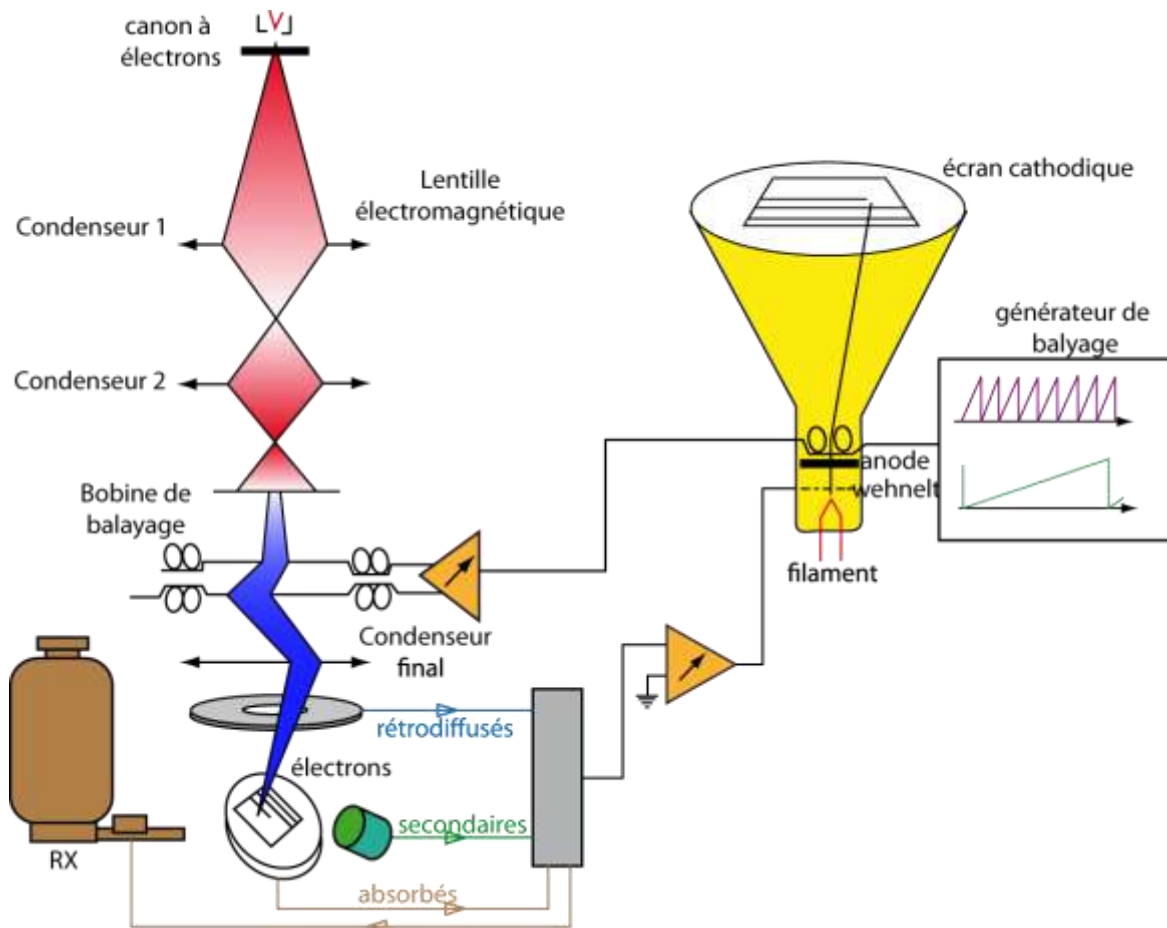


Figure 24 : Principe de fonctionnement du MEB

II.5.3. Le protocole analytique

Le MEB FEI Quanta 200 permet de travailler sous vide (10^{-6} bar) avec une tension de 20 kV. Les analyses semi-quantitatives sont faites à partir d'une optimisation au cobalt avec un détecteur à dispersion d'énergie (EDS) Oxford Instrument.

II.6. La microsonde électronique

La microsonde électronique est une méthode d'analyse chimique élémentaire qui permet de travailler sur une surface de la taille d'un μm^2 . Ainsi, il est possible de travailler en détail sur les minéraux analysés et de connaître leur composition élémentaire.

II.6.1. Principe

Un faisceau d'électrons accélérés bombarde une surface d'environ un micron carré de l'échantillon à étudier. Les radiations émises sont analysées par des spectromètres pour identifier les différentes raies caractéristiques des éléments qui composent la zone étudiée. Il est alors possible de quantifier cette information en comparant les intensités des rayonnements X pour chaque élément à l'intensité de rayonnement d'un échantillon de référence certifié.

II.6.2. L'instrument de mesure

La microsonde SX 100 (Cameca) permet des mesures qualitatives et quantitatives. Elle est équipée de 5 spectromètres WDS eux-mêmes équipés de 5 différents types de cristaux monochromateurs afin de pouvoir analyser tous les éléments du béryllium à l'uranium. (Figure 25).

Un filament en tungstène chauffé produit des électrons dans le canon. Ces électrons sont accélérés par un champ électronique et les lentilles électromagnétiques de la colonne focalisent et ajustent l'intensité du faisceau. Le rayonnement X produit par l'interaction entre le faisceau et l'échantillon est détecté par un détecteur WDS.

Le système WDS (dispersion de longueur d'onde) est équipé d'un cristal monochromateur qui fait un tri séquentiel en longueur d'ondes selon la loi de Bragg pour la caractérisation et d'un détecteur placé de manière à mesurer les longueurs d'onde qui nous intéressent. Ce système quantifie l'élément présent dans l'échantillon.

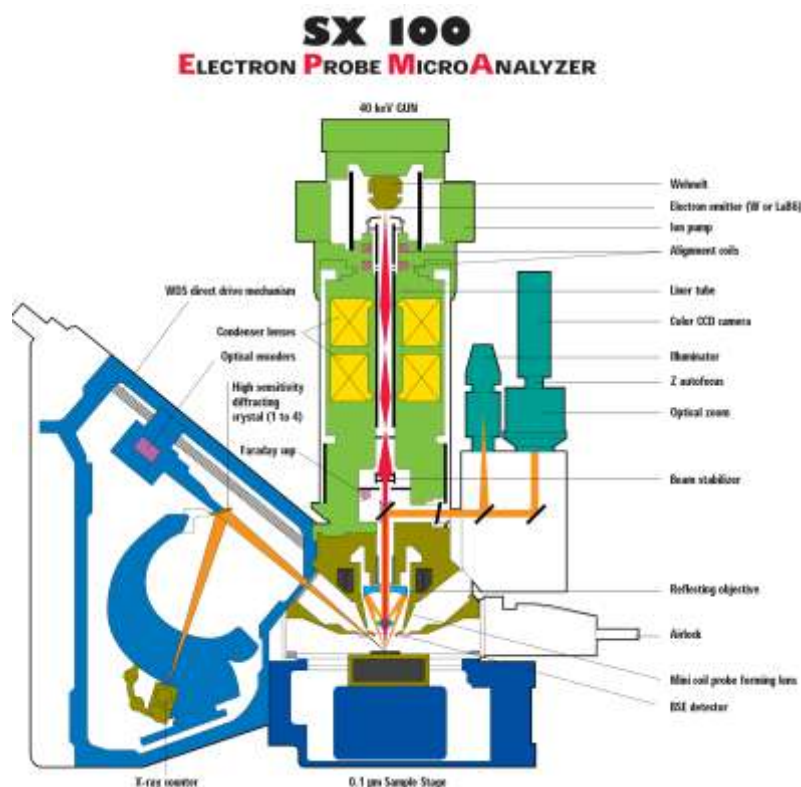


Figure 25 : Principe de fonctionnement de la microsonde électronique (Source : Cameca)

II.6.3. Le protocole analytique

Tableau 5 : Paramètres de mesure pour les analyses à la microsonde.

Elément	Energie	Cristaux	Mesure du bruit de fond	Raies d'excitation	Temps de comptage
S	15 kV 20 nA	PET	+/- 500	K α	6 sec
Cu	15 kV 20 nA	LLIF	- 600	K α	6 sec
Fe	15 kV 20 nA	LLIF	+ 950	K α	6 sec
Zn	15 kV 20 nA	LLIF	+/- 500	K α	6 sec
Sn	15 kV 20 nA	PET	+ 600	K α	6 sec
As	15 kV 20 nA	TAP		La	6 sec
Cd	15 kV 20 nA	PET		La	6 sec
In	15 kV 20 nA	TAP		K α	6 sec
Si	15 kV 20 nA	PET		La	6 sec

Au cours de ma thèse, j'ai effectué des analyses avec la "Microsonde Ouest" équipée de 5 spectromètres et installée à l'Ifremer de Brest. J'ai aussi utilisé la microsonde de l'Université de Clermont-Ferrand. Toutes les analyses ont été effectuées suivant les paramètres de mesure données dans le Tableau 5.

II.7. Multiple Collector - Inductively Coupled Plasma -Mass Spectrometry, (MC-ICP-MS)

Cette technique d'analyse est utilisée principalement pour étudier la composition isotopique de certains éléments dans un échantillon.

II.7.1. Le principe

Dans le cas d'une analyse isotopique, les détecteurs sont placés de façon à mesurer les variations de composition isotopique des éléments analysés.

II.7.2. L'instrument de mesure

Le MC-ICP-MS Neptune (ThermoScientific) (Figure 26) est un spectromètre de masse combiné à la puissance d'ionisation d'une source ICP classique. Il est muni d'un double système de focalisation, électrique et magnétique, qui permet respectivement de réduire la dispersion énergétique des ions produits par la source ICP et de disperser les ions selon leur masse molaire atomique. La multicollecion permet de mesurer simultanément différents isotopes, amortissant ainsi les effets d'instabilité du plasma et augmentant le temps d'acquisition pour chaque isotope.

Un plasma, formé à partir d'un flux d'argon dans une torche à plasma, est un gaz particulièrement ionisé et électriquement neutre. Les échantillons liquides sont introduits dans une chambre de nébulisation qui transmet les plus fines gouttelettes vers la torche à plasma. Cette étape permet la dissociation, l'atomisation et l'ionisation complètes des éléments. Deux cônes permettent d'assurer la séparation entre la pression atmosphérique et le vide instrumental (vide poussé jusqu'à 10^{-8} mbar) et d'accélérer le faisceau d'ions. Dans l'espace entre les deux cônes, maintenu à un vide de 10^{-2} mbar, le faisceau d'ions subit une expansion supersonique ne permettant qu'à une fraction de celui-ci d'être échantillonné par le second cône.

A la sortie du deuxième cône, un ensemble de lentilles électrostatiques focalise les ions avant leur entrée dans le spectromètre de masse. Cet ensemble est composé de 3 lentilles où règne un vide croissant. La première lentille permet la séparation des espèces négatives et neutres, la deuxième lentille va permettre l'accélération des ions positifs tout en focalisant le faisceau par des ouvertures de plus en plus petites. La dernière lentille permet d'orienter le faisceau d'ions afin de le positionner dans l'axe défini par l'aimant et le filtre électrostatique.

Les isotopes sont finalement collectés simultanément par un ensemble de 9 détecteurs. Le faisceau ionique est converti en signal électrique qui est amplifié puis mesuré.



Figure 26 : MC-ICP-MS Neptune Thermo-Fischer

II.7.3. Le protocole analytique

Le protocole analytique de mise en solution des sulfures et de séparation sur colonne du cuivre a été réalisé suivant les méthodes de différents auteurs (Maréchal *et al.*, 1999; Zhu *et al.*, 2000; Maréchal and Albarède, 2002; Rouxel *et al.*, 2004).

Deux formes d'échantillons ont été analysées au cours de notre étude, des éclats de sulfures de cuivre et des poudres échantillonnées par microforage. Les échantillons solides ont été dissouts en plusieurs étapes :

- Ajout de 5 mL de HNO_3 (~10N) et évaporation à l'étuve à 70°C (~48h).
- Ajout de 5 mL HNO_3 (~10N) et 5mL HCl (6N) et évaporation à l'étuve (~48h).
- Reprise du résidu dans 5 mL de HCl (6N) et dépôt sur plaque chauffante à 70°C (~1h).

La séparation des éléments chimiques est faite sur une résine échangeuse d'anions, AG1-X8 :

- Conditionnement des colonnes avec 5 mL de HCl (6N).
- Dépôt de la solution sur la résine (Split ont AG1-X8).
- Lavage de la matrice avec 1 mL de HCl (6N) (à faire 3x).
- Elution du cuivre et du fer avec au total 15mL de HCl (0,24N) en plusieurs étapes.
- Evaporation dans l'étuve à 100°C des solutions avec Cu jusqu'à séchage complet.
- Remise en solution dans 3 mL de HNO_3 (2%).

II.8. La spectroscopie Raman

Cette méthode non destructive analyse, à l'échelle de la dizaine de microns sur les échantillons de roches polies, les liaisons entre éléments dans la maille cristalline.

II.8.1. Principe

La spectroscopie Raman est fondée sur l'étude de la variation d'énergie observée sur un photon interagissant avec la matière et permet de renseigner sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule.

Lorsqu'un matériau est éclairé par une source lumineuse, la lumière est majoritairement transmise, réfléchi ou absorbée par la matière, mais elle peut aussi, dans des proportions plus faibles, diffuser des photons. En spectrométrie Raman, les sources monochromatiques de type laser sont très largement utilisées.

Il existe alors 3 types de diffusions (Figure 27) :

- Diffusion de Rayleigh : Diffusion dite élastique (même énergie)
- Diffusion Stokes : Diffusion dite inélastique (perte en énergie)
- Diffusion anti-Stokes : Diffusion dite inélastique (gain en énergie)

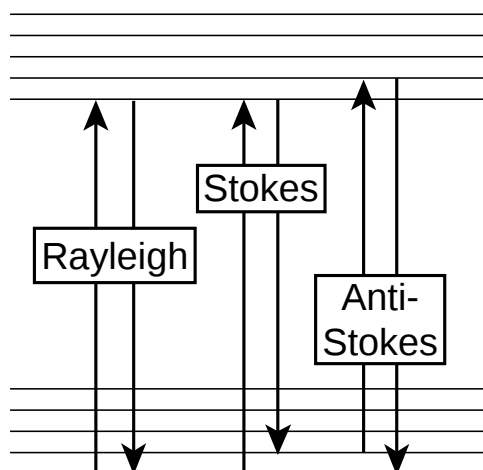


Figure 27 : Principe de diffusions Rayleigh, Stokes et Anti-Stokes

Pour la diffusion de Rayleigh, le matériau à l'état d'énergie fondamental est porté à un niveau d'énergie virtuel et se désexcite en diffusant des photons de même longueur d'onde, sans changement d'énergie.

Pour la diffusion de Stokes, le matériau à l'état d'énergie fondamentale est porté à un niveau d'énergie virtuel et se désexcite en atteignant un état vibrationnel différent de l'initial, en l'occurrence d'énergie plus élevée. Le photon cède alors une fraction de l'énergie avec un saut énergétique entre 2 niveaux permis. Les raies de Stokes ont des fréquences plus faibles que les raies incidentes.

Pour la diffusion anti-Stokes, le matériau est à un état initial excité et porté à un niveau d'énergie virtuel encore plus excité. Au cours de la désexcitation, le matériau revient à un niveau fondamental.

II.8.2. Matériel et protocole d'analyse

Pour l'analyse des sulfures, nous avons utilisé le spectromètre LabRam HR 800 (Horiba Jobin-Yvon), équipé de trois différents lasers, dont un à longueur d'onde de 633 nm (He-Ne) (Figure 28) et en guise de détecteur d'une caméra CCD refroidie par effet Peltier. Afin d'obtenir les meilleurs résultats, nous avons optimisé les paramètres d'analyse et avons utilisé un trou confocal de 1000 μm et une fente de 100 μm . Un filtre de densité 0,6 a été utilisé pour ne pas altérer l'échantillon (atténuation de la puissance laser de $10^{-0,6}$). Un objectif $\times 100$ (N.A. 0,90) a permis de focaliser le laser sur la zone d'intérêt. A cette longueur d'onde, la résolution spatiale permet une analyse de quelques μm^2 . L'acquisition a été faite en 2 fois 30 secondes. La résolution spectrale inférieure à 1 cm^{-1} est obtenue grâce à un réseau de 1800 traits par mm et à la focale du spectromètre de 800 mm. Le parcours optique est représenté Figure 28. Le déplacement Raman en cm^{-1} est étalonné en faisant correspondre l'ordre zéro du spectromètre avec la raie laser ainsi qu'en recalant la valeur du déplacement sur la raie du silicium située à 520 cm^{-1} .

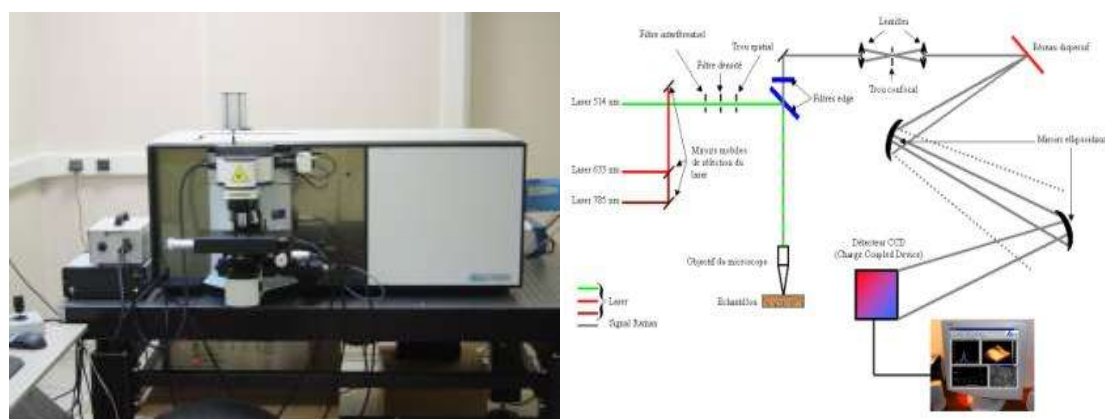


Figure 28 : Spectromètre LabRam HR 800 Horiba Jobin-Yvon
Parcours optique du LabRam HR 800 (issu d'un document Horiba Jobin-Yvon)

Chapitre III.

Les sites hydrothermaux étudiés

III.1.Introduction

Les différents sites étudiés au cours de cette thèse sont tous situés le long de la Ride Médio-Atlantique entre 12°N et 36°N (Figure 29).

Krasnov et Snake Pit sont des sites hydrothermaux encaissés dans des roches basaltiques, alors que les sites Ashadze, Logatchev et Rainbow sont sur des roches ultrabasiques (péridotites, serpentinites ...) localement injectées d'intrusions de gabbro. Le site Semyenov est localisé dans une zone comportant à la fois des basaltes et des roches ultrabasiques. Les sites associés aux roches du manteau peuvent également être contrôlés par les failles de détachement.



Figure 29 : Carte des sites hydrothermaux le long de la Ride Médio-Atlantique, en fonction de leur substrat (Fouquet et al., 2010)

Tableau 6 : Principaux sulfures dans les différents sites étudiés (Fouquet et al., 2010)

				Snake Pt	Kamov	Rainbow	Logatchev 1	Logatchev 2	Ashadze 1	Ashadze 2
Fe	HT*	FeS ₂	Pyrite		X					
		FeS	Troilite							
		Fe _{1-x} S	Pyrrhotite							
	LT*	FeS ₂	Marcasite		X					
		FeS ₂	Melnikovite							
		FeFe ₂ S ₄	Greggite							
Zn	MT*	(Zn,Fe)S	Sphalerite		X					
		(Zn,Fe)S	Wurtzite							
Cu	HT*	CuFeS ₂	Chalcocopyrite		X					
		CuFe ₂ S ₂	Isocubaneite							
		CuFe ₂ S ₄	"SS"							
		Cu ₂ Fe ₂ S ₃	Phase Y							
		Cu ₂ FeS ₄	Bornite							
		Cu ₂ S	Chalcocite							
	LT*	Cu ₂ S ₅	Digenite							
		CuS	Covellite							
		Cu _{1-x} S	Jarowite							
		Cu ₂ S ₃	Roxbyite							
		Cu ₂ FeS ₆	Idaite							
		CuSO ₄ 5H ₂ O	Chalcantite							
		Cu ₂ S ₁₀	Djurite							
		Cu ₂ S ₂	Anilite							
		Cu ₂ S ₂	Geerite							
		Cu _{1-x} S	Spionkopite							
		Cu ₂ S ₆	Yarrowite							
		Cu ₂ O	Cuprite							
Pb	MT*	PbS	Galena							
		Pb _{1-x} As _x S _{2.5}	Jordanite							
As, Sb, Ag		(Cu,Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	Tetradrite							
		(Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃	Tennantite							
		Ag ₂ S	Acanthite							
		Cu ₂ As ₂ S ₄	Luzonite							
		AgFe ₂ S ₃	Argentopyrite							
		Ag ₂ S	Argentite							
		CoAsS	Cobaltite							
		(Co,Fe)As ₂	Loellingite-saffordite							
Ni-Co	HT*	(Fe,Ni) ₂ S ₈	Pentlandite							
		(Fe,Co,Ni) ₂ S ₈	Co-Pentlandite							
	MT*	NiS	Millerite							
Mo	MT*	CoCo ₂ S ₄	Linnaeite							
		MoS ₂	Molybdenite							
Te-Bi	HT*	HgTe	Coloradoite							
		NiTe ₂	Bi-Meliorite							
Native	LT*	Cu	Copper							
		Au	Gold							
		(Au,Ag)	Electrum							
		Cd	Cadmium							
		Ag	Silver							
		As	Arsenic							
		Pt(Fe,Cu)	Platinum							
		S	Sulfur							
Sulfates	HT*	CaSO ₄	Anhydrite							
		CaSO ₄ 2H ₂ O	Gypsum							
	MT*	BaSO ₄	Barite							
	LT*	KFe ₂ SO ₄ 2(OH) ₂	Jarosite							
oxydes	HT*	Fe ₂ O ₃	Hematite							
		Fe ₃ O ₄	Magnetite							
	MT*	SnO ₂	Cassiterite							
	LT*	FeO(OH)	Goethite							
		FeO(OH)	Lepidocrocite							
		Fe ₂ O ₃ 0.5H ₂ O	Ferrihydrite							
		Mg(OH) ₂	Brucite							
Si	LT*	SiO ₂	Opal							
	HT*	SiO ₂	Quartz							
Carbonates	LT*	FeCO ₃	Siderite							
		CaCO ₃	Aragonite							
		CaCO ₃	Calcite							
		(Mg,Fe)CO ₃	Magnesite							
Chloride	LT*	Cu ₂ Cl(OH) ₃	Atacamite, Paratacamite							

HT=Haute température, LT=Faible température

Forte concentration (>50%)

Faible concentration

X Traces

Tableau 7 : Principales caractéristiques des sites décrits dans cette étude (Fouquet et al., 2010)

Name	Lat.	Long.	Depth (m)	Basement Rocks	Geological control	Distance from Axis	Type of mineralisation	Size (m)	Max. Temp.	Activity	Major Minerals	References
Rainbow	36°14'N	33°54'W	2400	HARZBURGITE	Center of non transform offset, ultramafic dome	6	Field of chimneys + massive sulfides	400 x 100	365°C	A	Is,Cpy,Sp,Po,Pn,Au	Fouquet 1997; 1998; Charlou 2002.; German 1999
Snake Pit	23°22'N	44°57'W	3500	MORB	Topographic high, neovolcanic ridge	0	3 Coalescent mounds	300x150	350°C	A	Po,Is,Py,Sp,Cpy,Ma	Thompson 1988; Honnorez 1990; Fouquet 1993c; Krasnov 1995; Karson 1989
Krasnov	16°38'N	46°28'W	3700	MORB	Top of rift valley wall - Lateral volcano	7	Mound	700x400x70	-	?	Py,(Cpy,Sp)	Beltenev 2004; Cherkashov 2008; Fouquet 2008
Logatchev 1	14°45'N	44°58'W	3000	HARZBURGITE	Top of east valley wall; no recent lava	8	Mound and chimneys	400x150	353°C	A	Cpy,Is,Sp,Py,Pn	Krasnov 1995; Murphy, 1998; Mozgova 1999; Lein, 2003; Fouquet 2007;
Logatchev2	14°43'N	44°56'W	2700	HARZBURGITE	Top of east valley wall; no recent lava	12	Small mound and chimneys	100x200	320°C	A	Cpy,Is,Sp,Py,Po	Torokhov 2002; Fouquet 2008
Semyonov1	13°31'N	44°55'W	2500	HARZBURGITE	W rift valley wall, base of detachment fault	1	Several Mound and chimneys	200x175	-	?	Ba,Py,Ma	Cherkashov, 2008, 2010; Murton, 2007, Searle, 2007
Semyonov2	13°31'N	44°55'W	2500	MORB	W rift valley wall, base of detachment fault	1,5	Several Mound + white smoker	200x175	-	A	Si,Cpy,Sph	Cherkashov, 2008, 2010; Murton, 2007, Searle, 2007
Semyonov3	13°31'N	44°55'W	2500	MORB+HARBURGITE	W rift valley wall, base of detachment fault	2	Several Mound + massive sulfides	1200x650	-	?	Py,Ma,Qtz	Cherkashov, 2008, 2010; Murton, 2007, Searle, 2007
Semyonov4	13°31'N	44°55'W	3000	MORB	W rift valley wall, base of detachment fault	2,5	Several Mound + massive sulfides	2700x1600	-	?	Py,Ma,(Cpy)	Cherkashov, 2008, 2010; Murton, 2007, Searle, 2007
Semyonov5	13°31'N	44°55'W	2300	MORB+HARBURGITE	W rift valley wall, base of detachment fault	3	Several Mound + massive sulfides	700x500	-	?	Cpy,Py,Ma	Cherkashov, 2008, 2010; Murton, 2007, Searle, 2007
Ashadze 2	12°59'N	44°54'W	3250	HARZBURGITE	W. rift valley wall, spreading offset, detachment fault	9	Massive sulfides , Carbonates	200	296°C	A	-	Beltenev 2003; Cherkashov 2008; Fouquet 2008
Ashadze 1	12°58'N	44°52'W	4040	HARZBURGITE	W. rift valley wall, spreading offset, detachment fault	14	Massive sulfides	200	372°C	A	-	Beltenev 2003; Cherkashov 2008; Fouquet 2008

Tableau 8 : Composition chimique des sulfures hydrothermaux des différents sites (Fouquet et al., 2010)

SITE/ Basement Rock	n	depth m	Cu	Fe	Zn	S	SiO2	Ba	Ca	Pb	Cd	Ag	As	Sb	Ni	Co	Se	Mo	In	Sn	Mn	Sr	U	Ge	Bi	Hg	Tl	Te	Ga	Au	references	
			(Wt %)							(ppm)																						
N-MORB																																
SNAKE PIT	16	3500	1,86	34,02	6,34	35,93	2,91	0,01	1,53	934	176	119	328	32	49	48	88	25	-	14	263	165	1	34	5	3	21	4	10	2,2	Hannington et al., 1991	
SNAKE PIT	32	3500	5,41	35,73	4,09	35,51	5,69	-	-	249	180	48	410	38	-	220	-	28	-	20	116	-	-	-	3	-	-	-	-	-	1,6	Krasnov et al., 1995
SNAKE PIT	31	3500	8,26	36,95	6,10	36,03	3,00	-	0,58	525	242	80	312	27	20	135	135	60	4	25	168	106	-	-	-	-	-	-	-	-	1,8	Fouquet et al., 1993c
KRASNOV	16	3700	2,21	38,96	0,14	42,90	11,21	0,27	1,61	70	19	18	66	20	15	628	23	88	10	23	654	602	11	<5	<10	-	-	-	21	1,1	Fouquet et al., 2010	
SEMYENOV	68	2500	3,65	40,34	0,25	46,19	3,40	2,82	8,22	148	21	67	131	15	27	303	141	108	42	44		1016	11	11	9	-	-	-	24	2,0	This work	
Ultramafic Rocks																																
RAINBOW1	116	2400	12,43	28,56	14,99	32,75	0,71	0,29	2,69	342	391	188	214	34	490	5086	186	29	10	138	453	665	11	12	5	-	-	-	-	5,1	Fouquet et al., 2010	
RAINBOW2	3	2200	0,08	32,10	0,34	31,27	0,43	16,20	0,22	20987	6	34	22	12	177	42	10	159	5	79	2407	3020	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	Fouquet et al., 2010
LOGATCHEV1	40	3000	25,47	24,40	2,55	26,36	4,44	0,06	2,86	209	51	35	62	21	92	500	625	51	8	225	602	293	14	12	12	-	-	-	-	23	8,4	Fouquet et al., 2010
LOGATCHEV1	7	3000	18,96	22,26	1,51	-	-	-	-	400	27	70	-	-	-	329	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,6	Krasnov et al., 1995, Mozgova et al., 1999
LOGATCHEV1	8	3000	23,10	28,60	7,85	-	-	0,16	-	220	-	-	389	-	20	778	-	-	-	-	179	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Bogdanov et al., 1995
LOGATCHEV2	5	2700	14,72	17,55	25,40	20,90	9,73	0,01	0,37	700	700	92	522	-	20	500	-	-	-	>50	100	-	-	50	27	-	-	-	-	43	23,8	Bogdanov et al., 1995
LOGATCHEV2	8	2700	20,05	19,68	22,78	33,24	3,23	0,05	1,27	435	356	79	289	74	31	49	1314	49	10	1107	508	154	6	19	13	-	-	-	-	32	25,9	Fouquet et al., 2010
ASHADZE-1	49	4100	14,21	32,81	14,11	31,74	1,30	0,05	1,13	350	251	79	231	29	973	2882	200	31	11	347	1175	31	7	10	11	-	-	-	-	32	6,3	Fouquet et al., 2010
ASHADZE-2	6	3260	14,14	21,36	7,66	12,47	10,74	0,05	8,03	215	57	59	110	32	42	566	334	73	14	371	723	2171	40	25	11	-	-	-	-	32	9,1	Fouquet et al., 2010

III.2. Le site de Rainbow, 36°14'N, 33°53'W

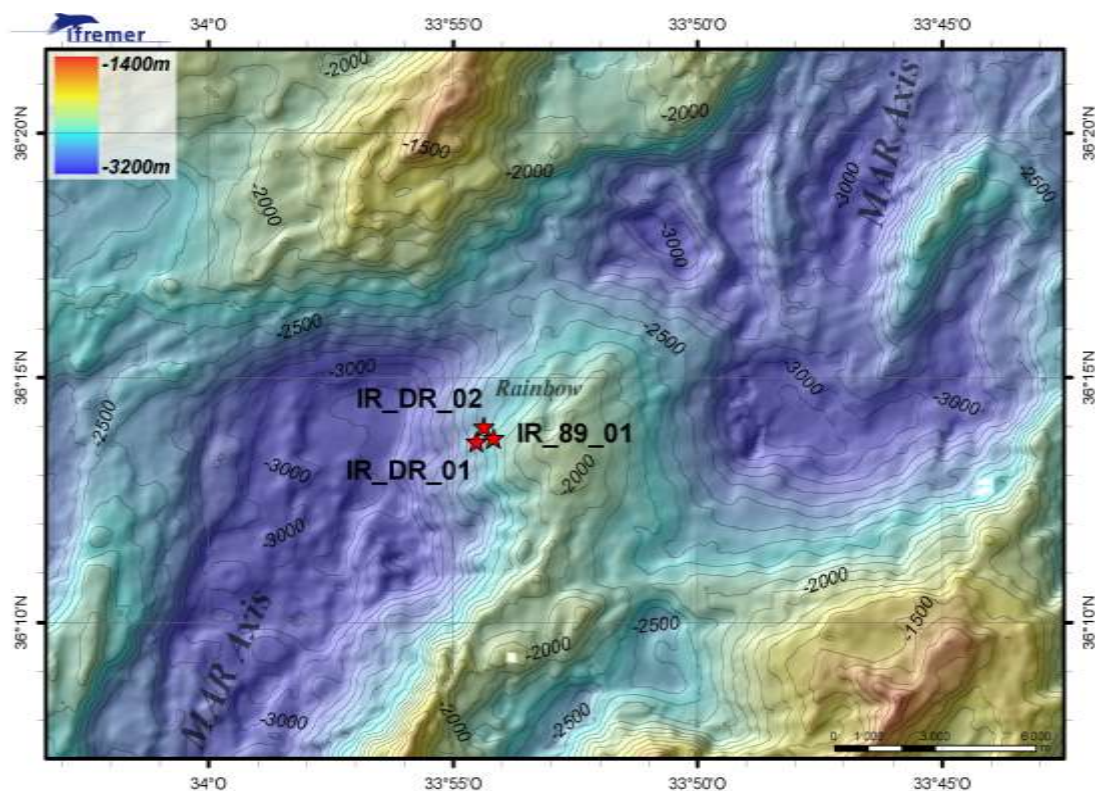


Figure 30 : Carte du site hydrothermal Rainbow, et localisation des 3 échantillons étudiés

Le site hydrothermal Rainbow, découvert en 1997 au cours de la campagne de plongées FLORES (Fouquet *et al.*, 1998a) se situe au centre d'un décrochement non-transformant, à une profondeur de 2300 m (Figure 30) (German *et al.*, 1996; Fouquet *et al.*, 1997; Aballea *et al.*, 1998; Parson *et al.*, 2000; Marques *et al.*, 2007; Fouquet *et al.*, 2010). La roche hôte est principalement constituée de péridotites serpentinisées, à l'exception d'une coulée de basalte à 1 km à l'Est des événements vers le sommet de la ride. L'escarpement Ouest du champ hydrothermal montre un stockwork minéralisé et de la roche ultrabasique complètement remplacée par des sulfures massifs. La tectonique contrôle ce site hydrothermal, localisé à l'intersection entre un système de faille non transformant (N40) et les failles de la ride océanique (N00). La limite ouest du champ hydrothermal est une faille de 25 m de haut. Quelques échantillons de gabbros ont été récoltés sur la ride.

Le site couvre une surface de 400 m x 100 m et est orienté selon une direction E-O. Il comporte une zone inactive et tectonisée à l'ouest, une zone centrale, découpée par une faille contrôlant un important groupement de grandes cheminées actives et une zone est, relativement plate, non tectonisée sur laquelle se répartissent plusieurs fumeurs de quelques mètres de haut (German *et al.*, 1996). Cette

organisation suppose une propagation vers l'Est de l'activité hydrothermale haute température (Marques *et al.*, 2007; Fouquet *et al.*, 2010).

Comme pour les autres sites associés aux roches du manteau, les minéralisations de ce site sont caractérisées par leur forte concentration en cuivre et en zinc (Tableau 8) fortement enrichis par rapport aux sites formés en environnement basaltique. On note également un enrichissement en Co et Ni.

Les minéraux hydrothermaux majeurs sont l'isocubanite, la chalcopyrite, la sphalérite, la pyrrhotite et la pentlandite. (Tableau 6).

Les fluides hydrothermaux sont de haute température (max : 364°C), de très faible pH (2,8) et ont la particularité d'être très enrichis en métaux de transition, en terres rares, en Cl⁻, en H₂ et en méthane (Charlou *et al.*, 1997; Donval *et al.*, 1997; Douville *et al.*, 1997; Charlou *et al.*, 2002; Douville *et al.*, 2002).

III.3. Le site de Snake Pit (23°22'5"N)

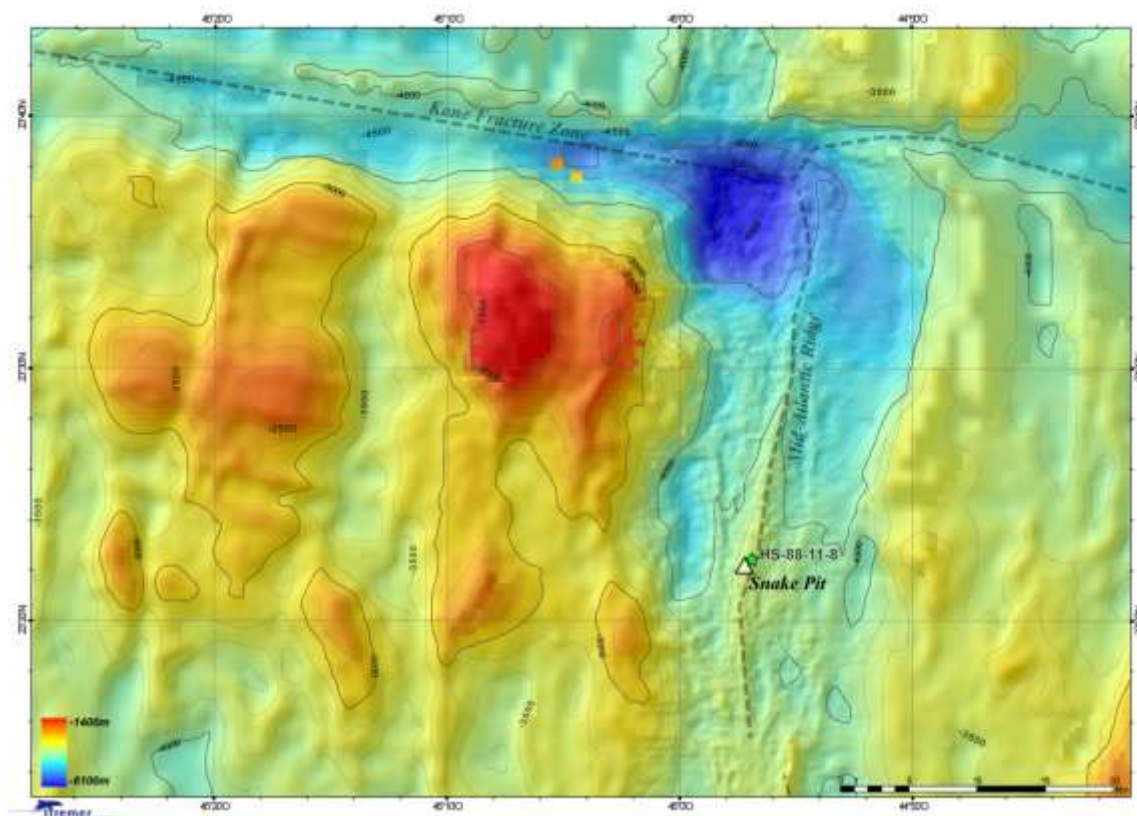


Figure 31 : Carte du site hydrothermal Snake Pit, et localisation de l'échantillon HS-88-11-8

Le site hydrothermal Snake Pit, découvert en 1986 au cours du Leg 106 d'ODP (Ocean Drilling Program Leg 106 Scientific Party, 1986) est localisé sur le haut topographique d'une ride néo-volcanique au centre de la vallée axiale, au sud de la zone de fracture de Kane (Figure 31). Une fissure N-S marque la limite Est du champ hydrothermal où la ride est découpée par un graben axial, dont la partie la plus large semble contrôler les émissions hydrothermales. Le substrat est uniquement constitué de basaltes (N-MORB; (Ocean Drilling Program Leg 106 Scientific Party, 1986; Mével *et al.*, 1989; Gente *et al.*, 1991; Fouquet *et al.*, 1993b)).

Les minéralisations sont constituées de trois monts alignés d'Est en Ouest répartis dans une zone de 40 à 100 m de long sur 20 m de largeur et 40 m de haut, perpendiculairement à la direction générale de l'axe de la ride océanique (Karson and Brown, 1989; Mével *et al.*, 1989; Gente *et al.*, 1991; Wafik, 1992; Fouquet *et al.*, 1993b). Le mont à l'Est est le plus important et a une forme conique dissymétrique surmontée par un complexe de fumeurs noirs. Il est à une profondeur de 3500 à 3450 m.

Sur la zone hydrothermale, deux épisodes hydrothermaux majeurs se sont succédé, séparés par la formation d'un graben axial (épisodes tectoniques). Le premier épisode (entre 2000 et 4000 ans) est principalement centré sur le graben axial, alors que le second (80 ans), est plutôt centré sur les murs, de chaque côté du graben (Wafik, 1992). La circulation hydrothermale est dès lors contrôlée par le système de failles. Suite à d'importants mouvements tectoniques, la structure du stockwork et du cœur du mont à l'ouest sont visibles (Fouquet *et al.*, 1993b). Ce site hydrothermal présente une forte zonation verticale et horizontale de la structure minéralogique du mont. Elle est la preuve d'un dépôt mature, se caractérisant par une faible porosité, une recristallisation de nombreux minéraux et des processus de remplacement, résultat de la succession des différents épisodes hydrothermaux.

Le *champ Est* (Figure 32) est composé de 2 zones actives nommées l'Elan et les Ruches. Le champ de l'Elan est composé de cheminées larges et massives avec des colonnes cylindriques et leur sommet est couvert d'une structure aplatie composée de tubercules. Le champ des Ruches forme l'activité hydrothermale principale du site de Snake Pit, avec des cheminées et des diffuseurs larges émettant des fluides de températures proches des 330°C.

Le *champ Central* (Figure 32), situé au cœur du graben, a une activité qui se diffuse au travers des monts et atteint une température de 17°C. Le mont est principalement composé de reliques de cheminées hydrothermales.

Le *champ Occidental* (Figure 32) s'étale sur 160 m dans une direction N-S. Il est composé de 2 champs actifs, le Clou et la Falaise. Le pied du Clou (partie inférieure) est un diffuseur hydrothermal actif avec des fluides noirs mesurés à 345°C alors que la couronne du Clou (partie supérieure) expulse des fluides limpides. Le champ de la Falaise a des sorties de fluides noirs mesurés à 330°C et des diffusions de fluides limpides de faible température.

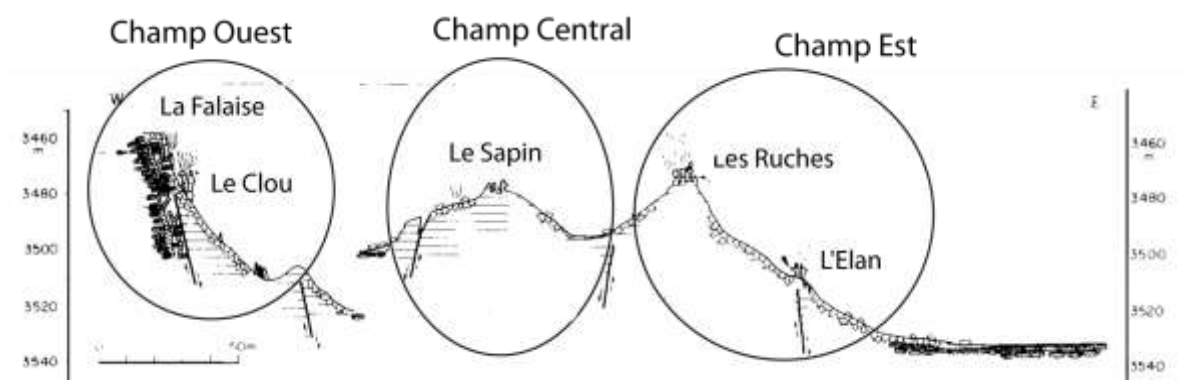


Figure 32 : Coupe du site du Snake Pit (Gente *et al.*, 1991), emplacement des différentes structures

III.4. Le site de Logatchev



Figure 33 : carte de localisation de sites Logatchev 1, 2, 3, 4 et 5

Le site hydrothermal de Logatchev est composé de deux champs actifs, Logatchev 1 (14°45'N 1994, 7^{ième} mission du R/V *Professor Logatchev*) (Batuev *et al.*, 1994) et Logatchev 2 (14°43'N, 2007, mission *Serpentine* du R/V *Pourquoi Pas*) (Fouquet *et al.*, 2008). D'autres panaches ont été détectés dans la même zone, mais n'ont pas pu être rapportés à des dépôts hydrothermaux (Figure 33).

Les deux sites actifs sont en relation avec un "oceanic core complex" ou core complexe océanique (OCC) le long d'une faille de détachement avec une accréation asymétrique vers le flanc Est de la ride axiale. Ces structures permettent l'affleurement de roches mantelliques recoupées par des intrusions gabbroïques. De grands volcans axiaux, à 2 ou 3 km du champ Logatchev 1, sont la preuve d'une activité volcanique récente le long des failles de la vallée axiale et pourraient avoir induit un recyclage hydrothermal et la formation de sulfures massifs (Cherkashov *et al.*, 2010).

Les sulfures de ces zones sont enrichis en or et en cuivre (Murphy and Meyer, 1998; Lein *et al.*, 2003; Gablina *et al.*, 2006; Fouquet *et al.*, 2010), en plus de quelques enrichissements inhabituels pour les minéralisations des dorsales lentes (Co, Se, Ni et Sn) (Henry, 1998).

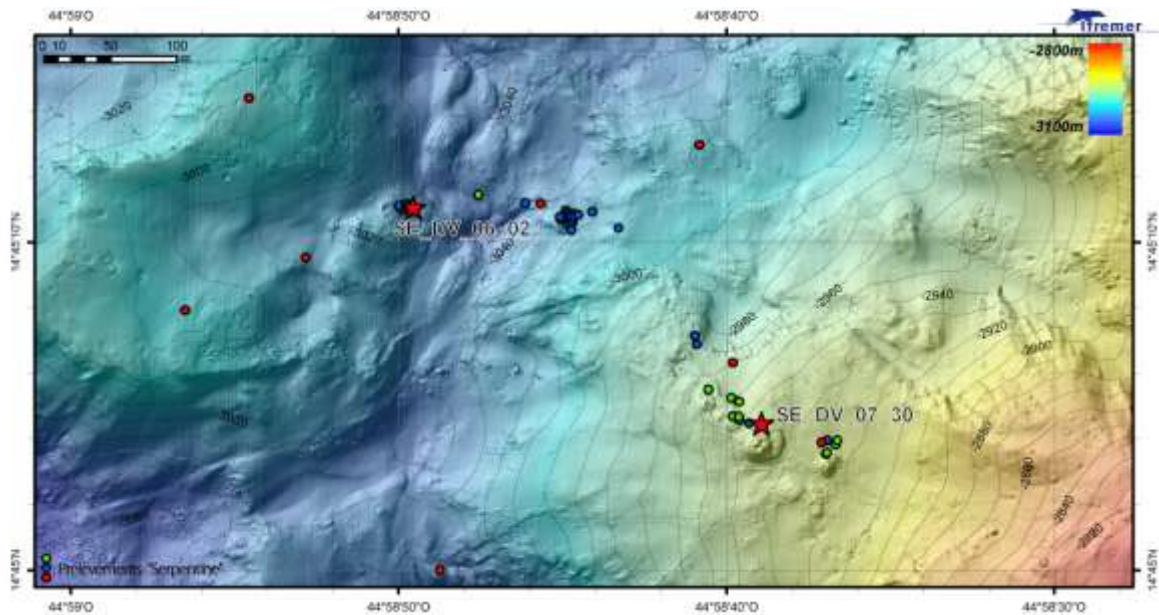


Figure 34 : Carte du site Logatchev1, les points verts, rouges et bleus correspondent aux zones d'échantillonnage de la mission Serpentine (2007), les étoiles localisent les deux principales cheminées étudiées dans ce travail

Logatchev 1 (Figure 34) se situe sur un plateau à 8 km de l'axe de la ride volcanique, à une profondeur de 3060 à 2900 m de fond et mesure 400 x 150 m. Il est lié à une association de péridotites serpentinisées injectées de gabbros sur la partie haute du mur de la vallée du rift (Krasnov *et al.*, 1995; Fouquet *et al.*, 2008; Fouquet *et al.*, 2010).

Les précipités hydrothermaux peuvent atteindre quelques mètres de haut, avec un mont principal au SO. Les structures de sorties de fluides sont sous trois formes distinctes : des fumeurs noirs (Irina II et Quest), des cratères fumants (Anna-Louise, Irina et Site B) et des flux diffus au travers de sédiments (Anyas Garden) (Krasnov *et al.*, 1995; Gebruk *et al.*, 2000; Petersen *et al.*, 2009; Fouquet *et al.*, 2010).

Logatchev 2, de dimension 100 × 200 m, est situé à 12 km au SE de la ride axiale à une profondeur de 2700 m. Il est lié à une association de gabbros et de péridotites serpentinisées. Six petits monts sulfurés ont été mis en évidence, dont un ayant une hauteur de 12 m, alors que les autres structures ont un diamètre de 20 à 60 m et une hauteur d'environ 6 m. La surface est couverte d'une fine croûte (0,1-0,4 m) principalement composée d'oxydes de manganèse, de limonite, d'hématite et d'atacamite, avec des traces d'opale et de barytine (Cherkashev *et al.*, 2000). Fouquet *et al.* (2010) ont montré que ce site était actif et constituait le champ de fumeurs noirs le plus éloigné de l'axe de la dorsale (8 km) connu à ce jour.

III.5. Le site de Semyenov

Le site hydrothermal Semyenov (13°31'N, 2007, 30^{ième} mission du of R/V *Professor Logatchev*) est réparti en 5 champs hydrothermaux et est principalement composé de sulfures massifs autour d'un core complexe océanique (10×4,5 km) sur le mur ouest perpendiculairement à l'axe du rift (Figure 35). La ride est composée de péridotites serpentinisées, de basaltes altérés, de gabbros et de plagiogranites.

Les 5 sites hydrothermaux sont de grandes dimensions (200 x 175 m; 600 x 400 m et 200x175 m ; 1200 x 650 m; 2700 x 1600 m; 700 x 500 m), ce qui fait de ce site le plus gros ensemble de dépôts sulfurés de l'Atlantique décrit à ce jour (Cherkashov *et al.*, 2010).

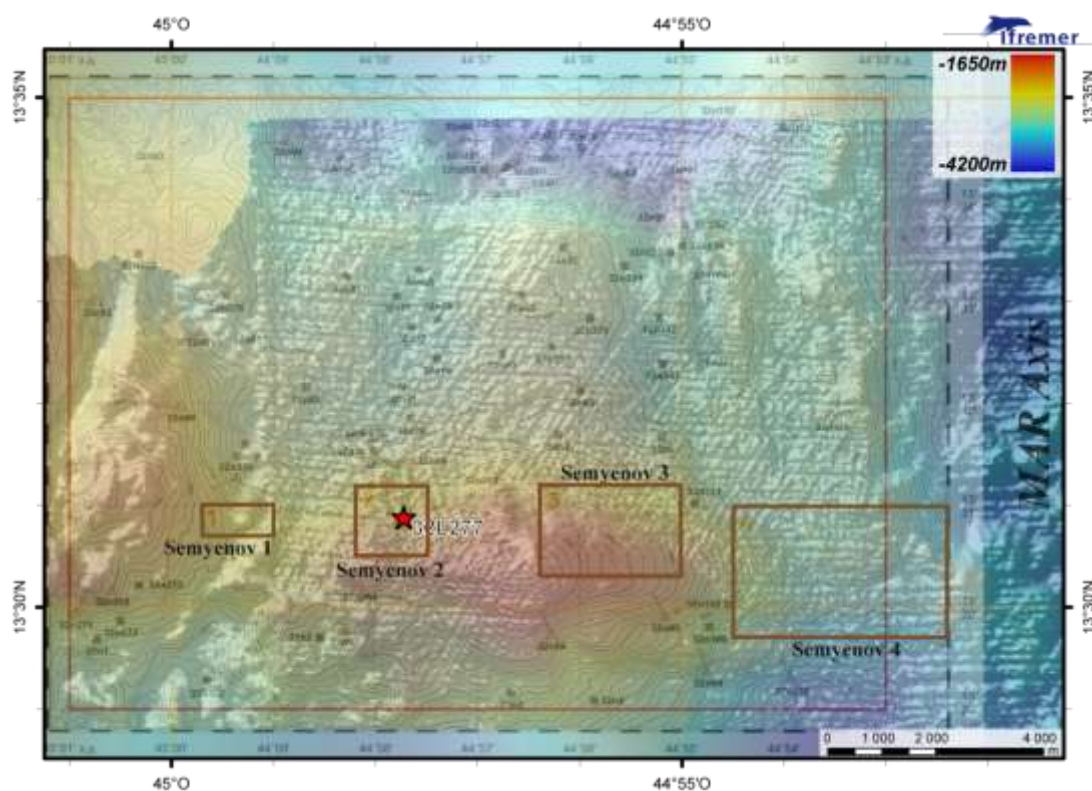


Figure 35 : Carte des champs hydrothermaux de Semyenov, les cadres orange correspondent aux champs hydrothermaux, l'étoile rouge localise les échantillons riches en cuivre.

Les 5 dépôts ont été décrits à la suite de missions océanographiques russes (Beltenev *et al.*, 2005; Beltenev *et al.*, 2007; Beltenev *et al.*, 2008; Melekestseva *et al.*, 2008; Beltenev *et al.*, 2009; Cherkashov *et al.*, 2010).

Semyenov 1 (13°30,87'N, 44°59,24'W) est à une profondeur de 2570 à 2620 m. Il est inactif et lié à de la péridotite serpentinisée. Il est principalement composé de sulfures massifs, pyrite et marcasite, en remplacement de pyrrhotite. Ces structures sont poreuses, dendritiques, nodulaires ou en bandes. Les agrégats de sulfures sont composés de grains fins et cristallisés et les veines sont formées d'un assemblage d'opale, de marcasite, de pyrite et de barytine.

Semyenov 2 (13°31,17'N, 44°58,03'W) est actif, avec de la faune et de petits événements de fluides hydrothermaux, filmés au cours d'une mission océanographique russe. Ce champ est à une profondeur de 2580 à 2360 m, et des échantillons de basaltes ont été remontés. Néanmoins, la minéralogie riche en chalcoppyrite et en sphalérite permet de supposer la présence de roches ultrabasiques. En plus des sulfures de cuivre et de zinc, il y a de la pyrite, de l'atacamite, ainsi que des traces de galène, de barytine et d'aragonite. Ce site a la particularité d'être un des plus enrichis en or le long de la ride Atlantique (188 ppm).

Semyenov 3 (13°30,70'N, 44°55,00'W) est inactif, à une profondeur de 2400 à 2600 m et est lié à des basaltes. Les brèches de sulfures sont dans une matrice d'opale et de barytine et sont principalement composées d'un assemblage de sulfure de fer (pyrite, marcasite). La chalcoppyrite, la bornite, l'hématite, la pyrrhotite et la covellite sont des minéraux mineurs dans ces minéralisations sulfurées.

Semyenov 4 (13°30,24'N, 44°54,07'W) est à une profondeur de 2560 à 2950 m et est lié à du basalte. Il est formé de 2 corps minéralisés. Les précipités hydrothermaux sont des sulfures massifs et éparpillés dans les basaltes altérés. Les sulfures principaux sont des pyrites et des marcasites avec de la barytine. Les autres sulfures sont très poreux et altérés. L'activité tectonique a mis à l'affleurement des reliques de roches hôtes complètement remplacées par les sulfures. Ce faciès d'altération montre l'évolution du basalte depuis un assemblage quartz/chlorite aux veines de sulfures. Les minéraux secondaires dans ces zones sont la chalcoppyrite, la marcasite, la pyrrhotite, l'hématite et la covellite.

Semyenov 5, ayant été découvert au cours de la dernière mission (Beltenev *et al.*, 2009) a été moins échantillonné et analysé. Néanmoins, les premières observations montrent une roche hôte comportant des basaltes et des péridotites serpentinisées, avec pour sulfures dominants des sulfures de cuivre primaires et secondaires. Aucune activité hydrothermale récente n'a été repérée dans cette zone.

III.6. Le site Ashadze

Le site Ashadze (découvert en 2003, mission du R/V *Professor Logatchev*) est situé sur la pente ouest de la vallée du rift, à proximité de “Marathon Fault” et est composé de champs hydrothermaux distincts. Les deux principaux sites sont Ashadze 1 et 2. Ashadze 4 est seulement constitué de quelques cheminées associées aux basaltes vers la base du mur de la vallée axiale (Figure 36). Ashadze 3 correspond à un panache situé au nord des autres sites mais la zone d’émission n’a pas été localisée.



Figure 36 : Carte de l'ensemble des sites Ashadze

Ashadze 1 est à 4 km de l'axe de la ride et Ashadze 2 est à 9 km, à une altitude supérieure dans les blocs basculés du rift. Les deux sites sont actifs et liés à des roches ultrabasiques. La présence d'intrusions gabbroïques et l'asymétrie de la vallée axiale avec un relief plus important côté ouest, mettent en évidence une faille de détachement non transformante qui mène à un core complexe océanique (Sudarikov *et al.*, 2001; Beltenev *et al.*, 2003; Cherkashov *et al.*, 2008b; Mozgova *et al.*, 2008; Fouquet *et al.*, 2010).

Alors que le site Ashadze 1 (Figure 37) est situé à l'intersection entre une longue faille marginale et parallèle à l'axe du rift et une dislocation tectonique sub-latitudinale transverse, le site Ashadze 2 situé plus haut sur le mur est dans une structure de type graben jointe à une faille latitudinale au nord.

Ashadze 1 ($12^{\circ}58,4'N$; $44^{\circ}51,8'W$) est à une profondeur entre 4100 et 4200 m. Cette profondeur en fait le site actif le plus profonds de la dorsale Atlantique. Une étude russe (Cherkashov et al., 2008a) complétée par des plongées du ROV Victor (Fouquet *et al.*, 2010) a estimé ses dimensions à 450 x 350 m avec 3 dépôts de sulfures principaux fortement enrichis en Fe, Cu et Zn, et des sédiments métallifères. Une datation de certains sulfures massifs fournit un âge de 2 à 7 kyr (Cherkashov and Kuznetsov, 2006). Cet âge relié à la forte activité hydrothermale du site permet d'en supposer la création récente.

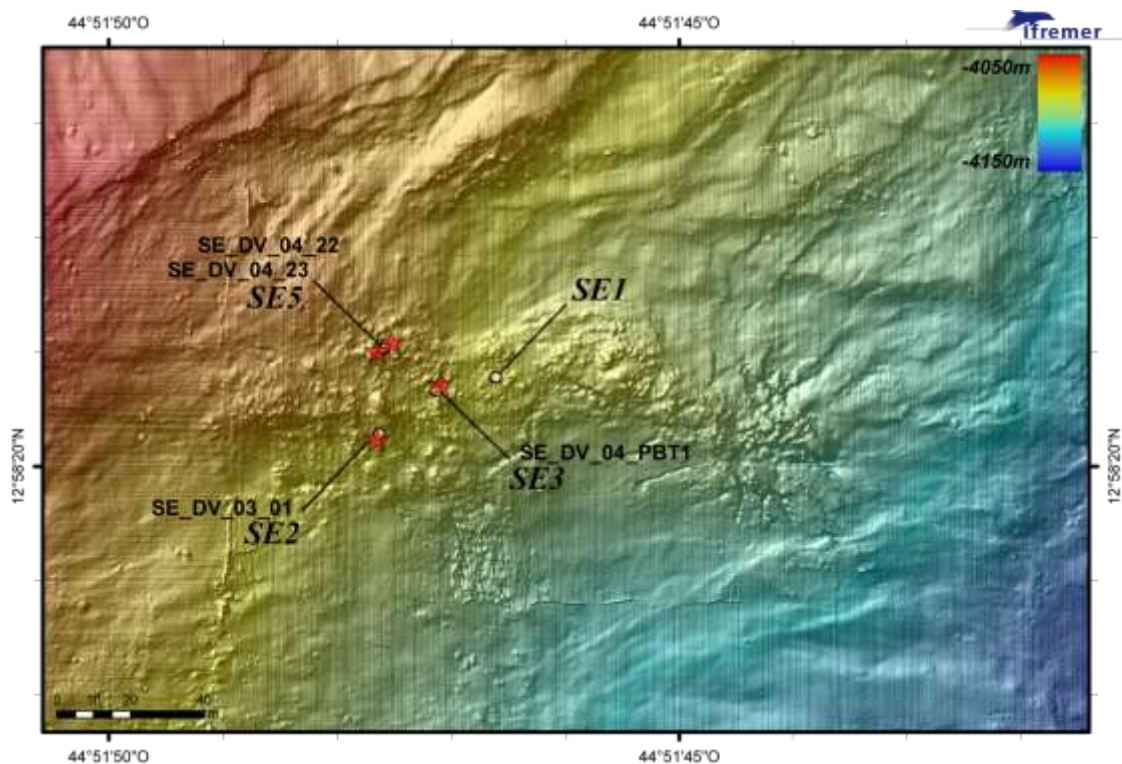


Figure 37 : Carte détaillée du site Ashadze 1, localisation des 4 structures principales (SE1, SE2, SE3 et SE5) ainsi que les échantillons analysés dans ce travail de thèse

Les panaches de cette zone ont une température maximum de $270^{\circ}C$ et le sulfure majeur sur ce dépôt est la sphalérite, tandis que la pyrrhotite, la chalcopryrite, l'isocubanite et la pyrite sont présentes en plus faible quantité.

Ashadze 2 ($12^{\circ}59,5'N$; $44^{\circ}54,4'W$) repéré à une profondeur entre 3200 et 3300 m est également composé de plusieurs dépôts d'extension décimétrique et alignés sur le mur ouest du graben (Figure 38). Le site actif principal se situe dans un cratère hydrothermal de 20 m de diamètre au fond du graben. Sur les bords du graben seul des petites zones de diffusion de basse température à travers des éboulis ont été observées. La bordure Est du graben est en partie soulignée par des gabbros. Une

datation sur 7 échantillons a mis en évidence un âge de formation plus ancien que pour Ashadze 1 (21 – 22 kyr) (Cherkashov *et al.*, 2008a).

Les sulfures du site Ashadze 2 sont plus oxydés en comparaison à ceux du site Ashadze 1, ce qui est confirmé par la présence de croûtes de limonites, reliquats complètement oxydés de sulfures (Mozgova *et al.*, 2008). Les gabbros et les péridotites sont hydrothermalement oxydés et il y a de nombreuses inclusions d'atacamite sur les croûtes et roches altérées. Néanmoins, les cheminées sont principalement composées de sulfures de cuivre et de fer (chalcoppyrite, isocubanite, pyrite et marcasite). La sphalérite est très peu présente et la pyrrhotite est ancienne et complètement remplacée par des sulfures de cuivre, chalcoppyrite, isocubanite et autres minéraux secondaires. Certaines petites cheminées sur le bord du cratère sont principalement constituées de carbonates. La présence de brèches polyphasées de serpentine contenant des fragments de sulfures de cuivre oxydé en atacamite témoigne du caractère explosif des cratères, également sur Logatchev (Fouquet *et al.*, 2010; Ondréas *et al.*, 2012)

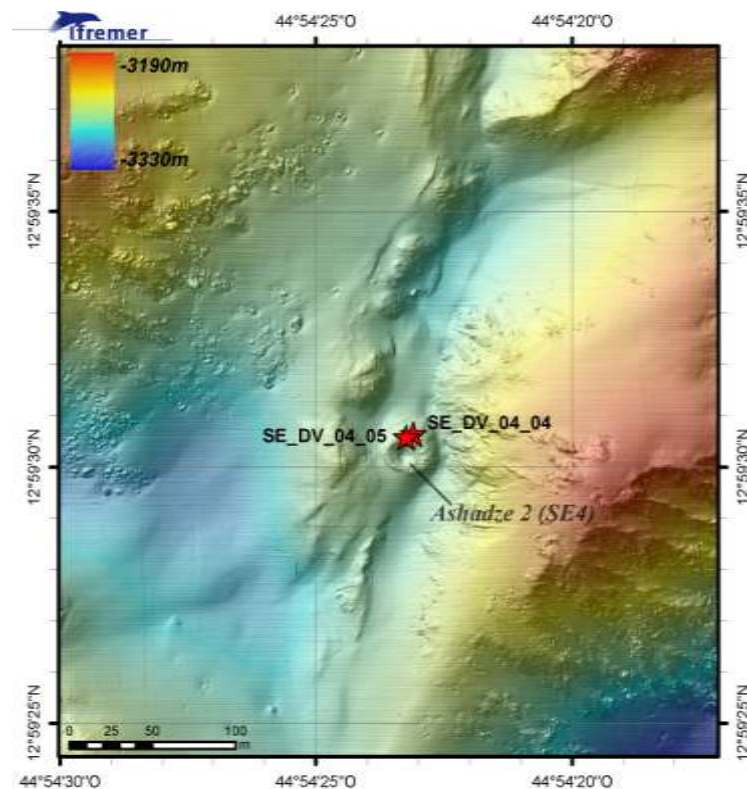


Figure 38 : Carte du site Ashadze 2, localisation du cratère SE4 et des échantillons

III.7. Le site de Krasnov

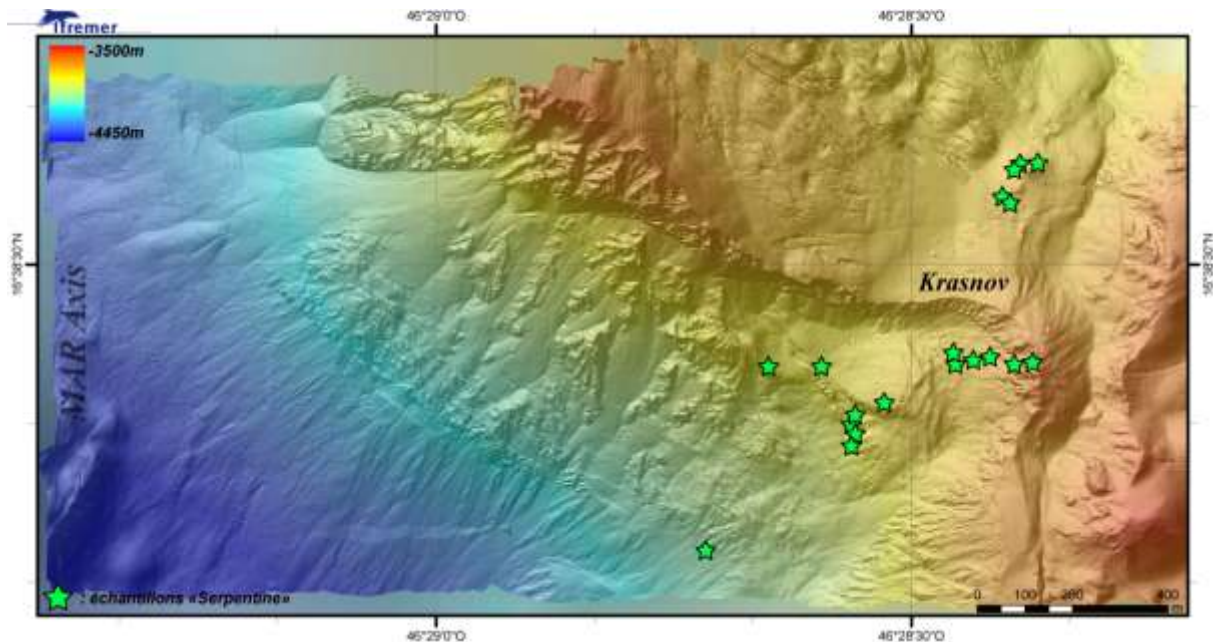


Figure 39 : Carte du site Krasnov, localisation des échantillons prélevés pendant la mission franco-russe Serpentine (2007)

Le dépôt hydrothermal de Krasnov ($16^{\circ}38,5'N$; $46^{\circ}28,5'W$), découvert lors des missions du R/V *Professor Logatchev* 2002 et 2004, (Beltenev *et al.*, 2004) est situé sur la pente E de la vallée du rift, à la jonction entre un volcan massif contrôlé par une faille transverse et le mur est de la vallée du rift (Figure 39). Il est principalement placé dans un environnement basaltique, éloigné de roches ultrabasiques. Sa profondeur est comprise entre 3700 et 3750 m, et il se situe à 600 m au-dessus du plancher de la vallée axiale (Beltenev *et al.*, 2004; Beltenev *et al.*, 2006; Cherkashov and Kuznetsov, 2006; Fouquet *et al.*, 2008; Cherkashov *et al.*, 2010). Aucune activité hydrothermale n'a été repérée sur ce site durant les plongées effectuées en 2007 par le ROV Victor.

Ce site est constitué de 2 massifs sulfurés ; le premier, plus important, a pour dimension 580 x 380 m et le deuxième, au N du premier, a pour dimension 110 x 130 m. Les deux dépôts sont principalement composés de sulfures massifs de fer, tels que pyrite et marcasite. Les plongées ont montré que l'amas sulfuré, initialement de forme conique, a été sectionné sur toute son épaisseur le long de la faille principale du mur du rift.

La datation par la méthode isotopique U/Th met en évidence deux périodes formant des structures séparées par un arrêt de l'activité hydrothermale et en conséquence, l'oxydation des premiers sulfures (Cherkashov and Kuznetsov, 2006; Cherkashov *et al.*, 2010) :

1) Une structure principalement composée de sulfure de fer haute température (Po-Py : 119,2 et 81,1 kyr) et des minéraux contenant du cuivre et du zinc (Isocub-Cpy : 61,0 kyr);

2) Une structure plus complexe et variée composée de sulfures pyriteux de secondaires montrant des assemblages Py-Marc-Ba : 32 kyr; Qtz-Py datés à 46,2 à 24,1 kyr ; et des assemblages Py-Marc-Ba datés à 11,6 à 9 kyr. Au sud du champ hydrothermal des sulfures de zinc et des sulfures de cuivre disséminés en proportions insignifiantes. (Ba-Opale-Sph) sont datés à 5,6 kyr.

Chapitre IV.

**Caractérisation de l'étain dans les
minéralisations associées aux roches
ultrabasiques**

IV.1. Introduction

L'étain fait partie des métaux régulièrement utilisés dans l'industrie pour ses propriétés semi-conductrices. Il est généralement peu concentré dans les sulfures polymétalliques océaniques. Cependant les analyses réalisées dans le cadre de ce travail montrent des concentrations inhabituelles en étain dans tous les sites associés à des roches mantelliques. Ces concentrations, pouvant atteindre 2200 ppm, sont les plus élevées actuellement connues dans les minéralisations hydrothermales océaniques. Des enrichissements en étain avaient déjà été mesurés dans certains sites d'arrière-arc et dans les minéralisations du site Rainbow, également associé aux roches du manteau. Les sites hydrothermaux mantelliques sont en partie contrôlés par les grandes failles de détachement des dorsales lentes portant à l'affleurement les roches du manteau.

Pour mener cette étude, nous avons utilisé différentes méthodes d'analyse : la spectroscopie à fluorescence X (XRF) pour les analyses chimiques globales des éléments majeurs et des éléments en traces, la diffraction X pour les déterminations minéralogiques, ainsi que le MEB et la microsonde électronique pour la localisation et la quantification locale des fortes concentrations en étain. Nous avons aussi utilisé la spectroscopie Raman pour préciser la nature cristallochimique des enrichissements en étain.

IV.2. Chimie de l'étain et de ses sulfures

L'étain est un élément à la fois sidérophile et chalcophile, dont les minéraux les plus courants sont la cassitérite (SnO_2 , 78,8 %pds Sn) et la stannite ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, 28,8 %pds Sn) (Dill, 2010). Il est connu sous les états d'oxydation +II et +IV, qui dépendent de la fugacité en oxygène ou en soufre et du pH du milieu. Son rayon ionique est de 0,93Å pour Sn^{2+} et 0,69Å pour Sn^{4+} , ce qui lui permet de facilement se substituer au fer aux états d'oxydation +II (0,76Å) ou +III (0,67Å).

IV.3. L'étain dans différentes formations géologiques

IV.3.1. L'ensemble terrestre

La concentration en étain est très variable dans les différents réservoirs terrestres et de manière générale l'étain est préférentiellement concentré dans la croûte continentale avec, en moyenne, 2,5

ppm de Sn. Dans les sédiments, les concentrations peuvent atteindre 6 ppm (shales) (Taylor and McLennan, 1986).

Les roches océaniques impliquées dans les échanges hydrothermaux sont pauvres en étain. En effet, les N-MORB qui dominent largement sur les dorsales océaniques, contiennent entre 0,8 et 1,36 ppm d'étain (Taylor and McLennan, 1986; Anderson, 1989; Sun and McDonough, 1989), alors que ses concentrations sont sensiblement plus faibles dans les roches ultrabasiques du manteau supérieur (0,52 et 0,79 ppm Sn) (Jochum *et al.*, 1993).

IV.3.2. L'étain dans les amas sulfurés fossiles

Dans les amas sulfurés fossiles, l'étain est également faiblement concentré. Cependant les gisements de Kidd Creek (Canada) et Neves Corvo (Portugal) sont deux exceptions à la répartition habituelle des concentrations en étain (Tableau 9).

IV.3.2.1. Kidd Creek

Ce gisement à cuivre-zinc est situé dans la partie est de l'Archean Abitibi Greenstone Belt près de Timmin, Ontario, Canada (Walker and Mannard, 1974; Walker *et al.*, 1975). Il constitue l'un des plus grands amas sulfurés à métaux de base. Sa production passée et ses réserves totalisent 138,5 Mt, à des teneurs moyennes de 2,4 % Cu, 6,5 % Zn, 0,23 % Pb, 90 g/t Ag et 0,15 % Sn (Hannington *et al.*, 1999). Les sulfures massifs forment une lentille en haut d'une épaisse pile de roches volcaniques felsiques associées à des séries rhyolitiques silicifiées (Walker and Mannard, 1974; Walker *et al.*, 1975).

Les sulfures massifs se sont formés au-dessus des rhyolites massives et coïncident avec la subsidence et le remplissage d'un graben (Hannington *et al.*, 1999; Prior *et al.*, 1999). Le flux hydrothermal à l'origine des minéralisations se focalise le long des failles limitant le graben. Les sulfures riches en cuivre sont en profondeur, tandis que les minéralisations de surface sont riches en zinc.

Le massif sulfuré, composé d'un assemblage polymétallique formé à faible température (Zn, Ag, Pb, Cd, Sn, Sb, As, Ga) et d'un assemblage formé à haute température (Cu, Co, Bi, Se, In, Ni) (Hannington *et al.*, 1999), a une minéralogie complexe de plus de 60 minéraux (Thorpe *et al.*, 1976; Hannington *et al.*, 1999). Ses sulfures principaux sont la pyrite, la pyrrhotite, la sphalérite, la chalcopryrite et, en moindre quantité, la galène, la tétrahédrite, l'arsénopyrite et la cassitérite, le tout dans une gangue de quartz et de sidérite.

Tableau 9 : Caractéristiques des dépôts d'étain volcanogéniques. (Relvas et al., 2006)

Deposit	Location	Major tin minerals	Sn (ppm)	Sn content (metric tons)	Associated minerals	Host rocks	References
Neves Corvo	Portugal	Cassiterite; Stannite; Stannoidite; Kersterite; Mawsonite	Tin ores 10,000-600,000; (avg. 21,900)	99,010	Py, cpy, sph, gal	Rhyolite + sedimentary rock	Carvalho and Ferreira (1994); Relvas (2000)
			Total ore reserves 500-600,000; (avg. 2,500)	247,970			
Kidd Creek	Canada	Cassiterite; Stannite; Mawsonite; Stannoidite; Colusite	500-2,000; (avg. 1,500)	221,830	Py, sph, cpy, gal, po	Rhyolite + Serpentinite	Mulligan (1975); Walker et al. (1975); Hannington et al. (1999a); Henningh and Hutchinson (1999)
Sullivan	Canada	Cassiterite	0-20,000; (avg. 500)	Unreported: tin production (1941-1975) = 10,000 t	Po, py, sph, gal, cpy	Sedimentary rock	Ethier et al. (1976); Turner et al. (1996)
South Bay	Canada	Cassiterite; Stannite	200-8,000 (tin-rich part of the deposit: avg. 3,000 ppm)	Unreported (by product)	Py, sph, mag, cpy, po	Rhyolite + quartz-Feldspar porphyry	Bridge (1972); Mulligan (1975); Urabe et al. (1983)
Geco	Canada	Cassiterite; nigerite	100-5,000; (avg. 500)	Unreported (law)	Py, po, mag, sph, cpy	Sedimentary rock + metabasalts	Friesen et al. (1982); Petersen (1986)
Brunswick 12	Canada	Cassiterite; Stannite	500-1,000	Unreported (law)	Py, sph, cpy, mag, gal, (po, aspy, Co minerals, bsm)	Rhyolite + sedimentary rock	Luff et al. (1993)
Heath Steel	Canada	Stannite	(avg. 900)	Unreported (law)	Py, sph, mag, gal, cpy	Rhyolite + sedimentary rock	Chen and Petruk (1980)
Captain	Canada	Stannite; Cassiterite	Unreported	Unreported (law)	Py, cpy, sph, gal, aspy	Rhyolite + sedimentary rock	Tupper et al. (1968)
Lac Duffault	Canada	Cassiterite; Stannite	250-3,000	Unreported (law)	Py, po, mag, sph, cpy	Basaltic, andesitic and rhyolitic volcanic and intrusive rock + sedimentary rock	Mulligan (1975)
Memphremagog	Canada	Stannite	100-4,000	Unreported (law)	Po, py, sph, cpy, gal	Sedimentary rock + basalts	Trottier et al. (1991)
Izok Lake	Canada	Cassiterite; Stannite	Unreported	Unreported (law)	Py, po, mag, sph, cpy, gal	Sedimentary and volcanic rocks	Harris et al. (1994)
Bleikvassli	Norway	Cassiterite	(avg. 400)	Unreported (law)	Py, po, sph, cpy	Sedimentary rocks + minor metabasalts	Vokes (1960)
Boliden	Sweden	Stannite	Unreported	Unreported (law)	Py, po, aspy, cpy, sph, gal	Sedimentary and volcanic rocks	Mulligan (1975)
Broken Hill	Australia	Cassiterite	Unreported	Unreported (law)	Sph, gal, po, cpy, mag	Sedimentary rocks	Mulligan (1975)

Cpy : chalcopyrite, py : pyrite, sph : sphalérite, gal : galène, po : pyrrhotite, mag : magnétite, aspy : arsénopyrite

L'étain est localisé dans la zone des sulfures de cuivre formés par remplacement de cassitérite préexistante. La concentration en étain augmente de la sphalérite à la chalcopryrite puis à la bornite. La remobilisation du cuivre et l'apport d'étain sont fortement liés à des fluides de haute température (280°C - 350°C), enrichis en cuivre (Schwarz-Shampera, 2000). Néanmoins, la présence de concentrations très variées (Sn de 5 ppm à 10400 ppm, moyenne 1909 ppm) dans les différents dépôts permet de supposer un apport constant d'un fluide très riche en étain (Schwarz-Shampera, 2000).

Ce système est dominé par une eau de mer évoluée, avec une contribution faible à significative d'un fluide hydrothermal magmatique, pouvant être à l'origine de l'apport d'étain.

IV.3.2.2. Neves Corvo

Situé dans le secteur portugais de l'Iberian Pyrite Belt (IPB), Neves Corvo est un complexe volcano-sédimentaire résultant d'un volcanisme bimodal silici-clastique majoritairement sous-marin (Relvas *et al.*, 2006). Ce gisement est composé d'alternances de séquences de dacites, rhyolites, laves pyroclastiques et tufs, associées à des roches volcaniques tholéitiques alcalines, à des sédiments et à des croûtes d'oxydes de manganèse (Leistel *et al.*, 1997).

L'IPB est un bassin intracontinental de premier ordre, formé en réponse à des failles de décrochement, générées par une collision oblique entre l'Ibérie et les terranes sud Portugaises pendant l'orogénèse hercynienne. Cet épisode tectonique est responsable de plis et clivages dans la croûte. C'est l'activité hydrothermale qui a chimiquement modifié les sédiments des couches supérieures.

Cet amas sulfuré est principalement composé de sulfures de zinc et de cuivre. C'est un gisement majeur totalisant 261 Mt de minerai, dont 3,44 Mt Cu, 0,6 Mt Pb, 3,74 Mt Zn, 3000 t Ag et 0,22 % Sn. Les concentrations en étain atteignent parfois plus de 20 % dans les minéralisations rubanées à Cu (-Sn), correspondant à 14,4 % du gisement total. Neves Corvo est l'un des sites les plus enrichis en étain exploités à ce jour (Leistel *et al.*, 1997).

Ce site possède trois structures de minerais (Oliveira *et al.*, 1997) : (1) des sulfures rubanés, souvent sur le dessus du dépôt, (2) des sulfures massifs qui sont les plus abondants, et (3) des filons de minerais dans le bas du mur de faille. Ces minerais sont de la pyrite massive, de la chalcopryrite disséminée ou en bandes, avec peu de zinc et d'étain, mais certaines zones sont économiquement enrichies en cassitérite. La stannite est secondaire et en inclusion dans la chalcopryrite.

La source de la roche volcanique felsique est probablement un granite profond enrichi en étain (S-type granite enrichi en ilménite) (Huston *et al.*, 2011). Le fluide à l'origine des sulfures est donc probablement en partie magmatique et très réducteur pour permettre le transport de Sn^{2+} par des complexes chlorurés (Huston *et al.*, 2011). Il est à haute température et enrichi en cuivre. Ce type de

système magmatique intègre préférentiellement le cuivre dans la phase vapeur et les métaux comme Sn dans la phase saumure.

IV.3.3. L'étain dans les fluides hydrothermaux

Très peu de données sont publiées concernant les concentrations en étain dans les fluides hydrothermaux. Schmidt *et al.* (2011) ont mesuré des concentrations comprises entre 4,16 et 37,7 nM dans les fluides du site de Drachenschlund pour des fumeurs à ~190°C, et des concentrations entre 25,5 et 136 nM pour des fumeurs à 372°C sur le même site. Pour Logatchev 1, les concentrations en Sn varient entre 18,8 et 28,0 nM (Irina 1 : 21,8 nM ; Irina 2 (300°C) : 18,8 nM; Site A (330°C) : 28,0 nM ; Site B (343°C) : 24,5 nM ; Candelabre (335°C) : 26,8 nM ; Anna Louise (349°C) : 27,5 nM ; Quest (347°C) : 22,8 nM) (Schmidt *et al.*, 2011) (Figure 40). Tous ces sites sont associés à des roches mantelliques.

Ces données montrent que les concentrations les plus élevées en étain sont dans les fluides les plus chauds et les plus riches en Cl (Figure 40).

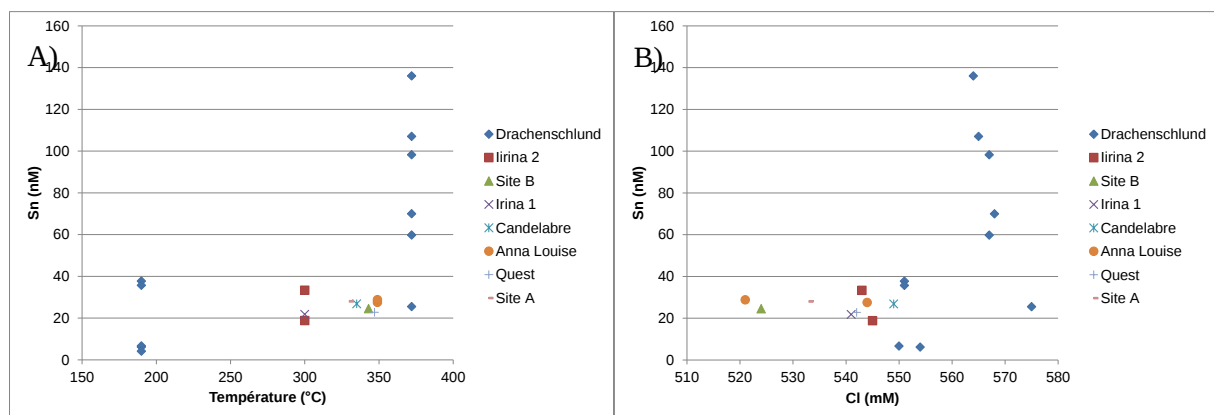


Figure 40 : Concentration en Sn dans différents fluides d'événements hydrothermaux dans des environnements ultrabasiques en fonction A) de la température ou B) de la chlorinité du fluide (Schmidt *et al.*, 2010)

IV.3.4. L'étain dans les minéralisations océaniques

IV.3.4.1. Aperçu

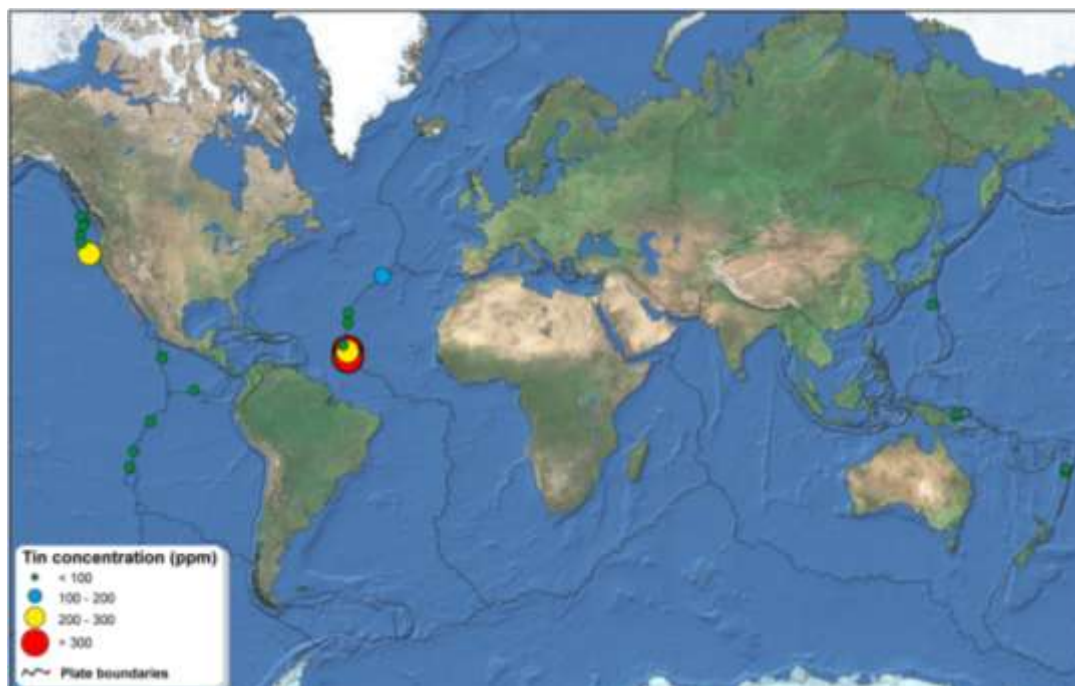


Figure 41 : Sites hydrothermaux actuels dont les concentrations en étain sont connues (Tableau 10)

Les concentrations en étain dans les minéralisations océaniques actuelles sont très variables. Le Tableau 10 récapitule les concentrations moyennes en Sn de différents sites avec des dépôts sulfurés, dans les bassins arrière-arcs et les dorsales lentes ou rapides, sédimentées ou non (Figure 41).

Les sites hydrothermaux des dorsales et des bassins arrière-arc évolués, constitués uniquement de MORB, ne présentent pas d'enrichissement en étain (Tableau 10). Il n'apparaît pas non plus de lien entre les enrichissements en étain et les contextes tectoniques.

Tableau 10 : Sites hydrothermaux avec des dépôts de sulfures enrichis en Sn dans les océans

	Mineralogy	Sn, ppm			
		interval	moyenne	n	
BAB					
Lau Basin, Sw Pacific	cp-sph-ba	0,7 - 170	21,8	66	Schwarz-Shampera, 2000
E. Manus Basin, Papua New Guinea	cp	4 - 13	8,5	2	Binns and Scott, 1993
MOR ultramafic					
Logatchev, MAR 14°45'N	cp-sph-py-anh	20 - 2040	513	36	This work
Ashadze	cp-sph-py-anh	14 - 2210	350	55	This work
Rainbow	ma-sph-wu-cpy-isocub	10 - 986	149	109	Fouquet et al., 2010, this work
MOR basaltic					
TAG, MAR	py-anh-sph-cp	2 - 46	6,9	18	Miller, 1998; Fouquet et al., 1998
Snake Pit, MAR	sph-cp-py-po-anh	6 - 92	35,5	24	Fouquet et al., 1993b; Schwarz-Shampera, 2000
Endeavor Segment, JdFR	cp-py-sph-anh	1 - 22	5,6	14	Schwarz-Shampera, 2000
Galapagos Rift, East Pacific	py-mc-cp-sph-anh-si	2 - 68	15,9	35	GARIMAS I, 1986; GARIMAS II, 1987
EPR 12°58'N	cp-py-sph-anh	2 - 66	22	10	Schwarz-Shampera, 2000
EPR 7°24'S	py-cp-sph	3,8 - 92	27,1	14	Marchig et al., 1997
EPR 16°43'S	cp-sph-py-anh	0,3 - 39	10,1	20	Marchig et al., 1997; Schwarz-Shampera, 2000
MESO, CIR	cp-sph-py-anh	2,5 - 6	3,7	3	Schwarz-Shampera, 2000
Sedimented MOR					
Middle Valley, NJdFR	po-py-cp-sph-cc	3 - 100	18	45	Krasnov et al., 1994
Escanaba Trough, S. Gorda Ridge	po-icb-sph-mc-gn-apy-ba	<2 - >1500	>174	22	Koski et al., 1994
Seamounts					
Axial Seamount, JdFR	cp-sph-py-anh	2 - 150	11,7	48	Schwarz-Shampera, 2000

(Binns and Scott, 1993; Fouquet *et al.*, 1993b; Koski *et al.*, 1994; Krasnov *et al.*, 1994; Marchig *et al.*, 1997; Fouquet *et al.*, 1998b; Miller *et al.*, 1998; Murphy and Meyer, 1998; Schwarz-Shampera, 2000; Fouquet *et al.*, 2010)

IV.3.4.2. Dorsales sédimentées : Escanaba Trough

Ce site présente une gamme étendue de sulfures et de sulfates. Le flux de fluide hydrothermal est diffus au travers des sédiments hémipélagiques et des turbidites qui comblent la vallée axiale, au sud de Gorda Ridge. A l'échelle régionale, les minéralisations sont liées à des édifices volcaniques qui s'injectent et localement percent la pile sédimentaire. Les dépôts hydrothermaux sont abondants sur le flanc des horsts sédimentés, remontés lors de la mise en place des sills basaltiques.

Deux types de minéralisations caractérisent ce site (Koski *et al.*, 1994) :

- Les sulfures riches en pyrrhotite, qui cimentent les brèches sédimentaires et des agrégats clastiques en subsurface (Tableau 11);
- Des sulfures polymétalliques formant les parois de cheminées qui cimentent les turbidites (Tableau 11).

Tableau 11 : Minéralogie de Escanaba Trough (Koski et al., 1994)

	XX: common	X: rare	_: not observed	
Mineral	General formula	Pyrrhotite-rich sulfide	Polymetallic sulfide	sulfate dominant
Sulfides				
Pyrrhotite	Fe _(1-X) S	XXX	XXX	X
Isocubanite	CuFe ₂ S ₃	XXX	XXX	X
Chalcopyrite	CuFeS ₂	XX	X	X
Sphalerite	(Zn,Fe)S	XXX	XXX	XX
Marcasite	FeS ₂	XXX	—	XX
Galena	PbS	X	XXX	X
Pyrite	FeS ₂	X	—	X
Arsenopyrite	FeAsS	X	XX	—
Löllingite	FeAs ₂	X	XX	—
Wurtzite	(Zn,Fe)S	—	—	X
Boulangerite	(Pb,Zn) ₅ Sb ₄ S ₁₁	X	X	—
Tetrahedrite	Cu ₁₂ SbS ₁₃	—	X	—
Acanthite(?)	Ag ₂ S	—	X	—
Stannite	Cu ₂ FeSnS ₄	—	X	—
Jordanite	Pb ₁₄ As ₇ S ₂₄	X	X	—
Franckeite	Pb ₅ Sb ₂ Sn ₃ S ₁₄	—	X	—
Alabandite	MnS	X	—	—
Covellite	CuS	X	—	—
Sulfates				
Barite	BaSO ₄	XX	X	XXX
Anhydrite	CaSO ₄	—	—	XXX to —
Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O	X	—	XX
Silicates, oxides, and native elements				
Talc	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	XX	—	X
Stevensite	trioctahedral smectite	—	—	XX
Amorphous silica	SiO ₂ ·nH ₂ O	X	X	XX
Goethite	FeO(OH)	XX	—	X
Lepidocrocite	FeO(OH)	X	—	—
Mn oxide (amorphous)	?	—	—	X
Sulfur	S	XX	—	X
Native bismuth	Bi	X	X	—
Other				
Bi telluride	?	X	—	—
Xenotime	YPO ₄	X	—	—

Les concentrations sont comprises entre 2 et 620 ppm de Sn dans les sulfures riches en pyrrhotite (moyenne 119 ppm sur 22 échantillons), et jusqu'à 1500 ppm dans les sulfures polymétalliques (moyenne 900 ppm sur 3 échantillons).

L'étude détaillée de certains échantillons enrichis en Sn, Sb et Mn, met en avant une paragenèse en 3 étapes : (1) précipitation de Sn dans la wurtzite par des inclusions de type stannite ; (2) formation de franckéite en lamelles épitaxiales sur des pyrrhotites partiellement dissoutes ; (3) fines lamelles de

minéraux types herzenbergite dans la partie extérieure et froide des croûtes de sulfures, leur composition varie d'un enrichissement en Pb vers un enrichissement en Mn ($(\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5})\text{S}$ à $(\text{Mn}_{0,65}\text{Sn}_{0,2}\text{Pb}_{0,15})\text{S}$). Un deuxième minéral enrichi en Sb, en lamelles incurvées et similaire à la franckéite a aussi été décrit dans la partie extérieure et froide de la croûte, en relation avec la galène et la sphalérite pauvre en Fe (Moelo *et al.*, 1994). Ces associations minéralogiques complexes entre Pb, Sn, Sb et Mn reflètent bien la géochimie des sédiments d'origine continentale remaniés par l'hydrothermalisme.

IV.3.4.3. Dorsales lentes et roches ultrabasiques, exemple de Rainbow, Ashadze et Logatchev

Les analyses chimiques réalisées par fluorescence X montrent des concentrations en étain importantes dans certains échantillons des sites de Rainbow (986 ppm Sn), Logatchev 1 et 2 (respectivement 986 et 2040 ppm Sn), et Ashadze 1 et 2 (respectivement 2210 et 783 ppm Sn) (Tableau 12). Sur la centaine d'échantillons de sulfures analysés, plus de la moitié a des concentrations en étain supérieures à 200 ppm.

L'analyse statistique en composante principale (ACP) et la matrice de corrélation associée (Pearson) (Figure 42) montrent deux groupes d'éléments, d'un côté Zn, Cd, As, Ag, Sn et Pb, et de l'autre, Cu, Se, In, Au, Ni et Co. (Fouquet *et al.*, 1998b) décrivent ces éléments comme étant, d'une part (Zn), précipités à basse et moyenne température (100 à 250°C), et, de l'autre (Cu), précipités à haute température (> 250°C).

Les plus fortes concentrations en étain sont liées à des concentrations fortes en zinc et faibles en cuivre (Figure 43). Cette répartition élémentaire se confirme dans les diagrammes triangulaires.

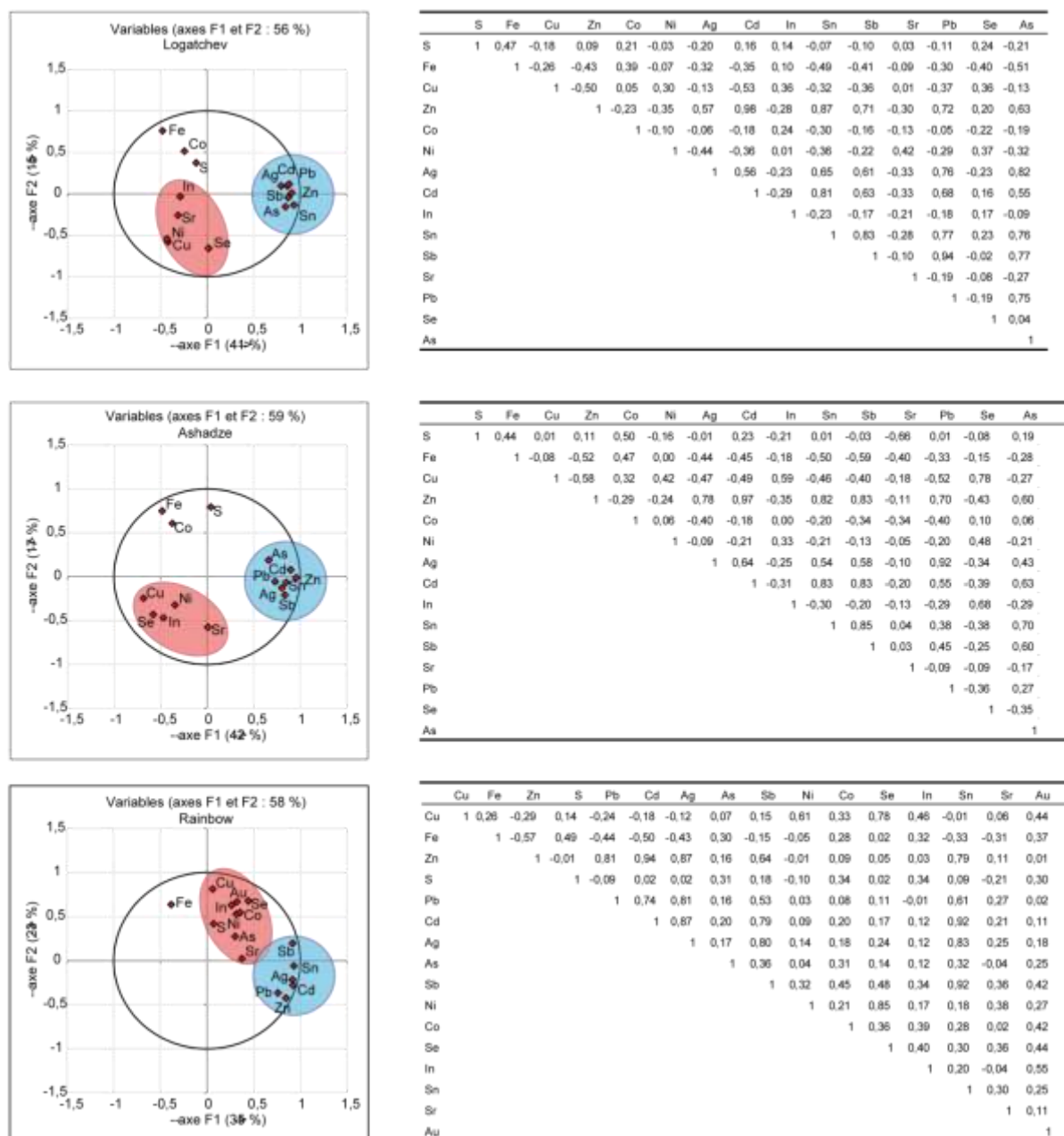


Figure 42 : ACP et matrice de Pearson des analyses globales des sulfures hydrothermaux sur les sites Rainbow, Ashadze et Logatchev (Tableau 12). Les corrélations élémentaires montrent une évolution similaire dans les trois sites hydrothermaux et un lien entre l'étain et le zinc.

Tableau 12 : Concentration des sulfures avec une concentration en Sn>500ppm de Logatchev, Ashadze et Rainbow, moyenne de tous les échantillons des sites

Site	N° Echantillon	SiO2	S	Ca	MnO	Fe	Cu	Zn	Ba	Co	Ni	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Mo	Sr	Pb	Se	As	Ga	Ge	Bi	U	Au
					%wt													ppm								
Ashadze1	SE-DV03-ASPI2	4,57	28,30	0,94	0,51	25,41	2,11	31,08	0,08	979	36	170	491	10	500	34	36	273	943	5	172	62	18	10	5	2,1
	SE-DV04-19	0,50	37,26	0,10	0,05	36,99	8,63	18,95	0,05	4107	16	92	374	10	520	26	30	10	263	5	340	16	5	10	5	5,5
	SE-DV03-7D	2,09	14,13	3,11	0,06	32,25	1,88	23,35	0,05	1537	37	63	376	10	653	20	45	936	188	5	213	35	5	10	8	1,7
	SE-DV04-17	0,50	35,23	0,10	0,05	31,96	8,03	25,07	0,05	3534	20	87	509	10	657	38	25	26	345	5	380	31	5	10	5	4,9
	SE-DV02-CH1 ext,	0,50	34,60	0,10	0,05	26,97	5,31	32,81	0,05	2663	25	141	599	10	712	29	30	16	747	5	317	72	13	10	5	3,4
	SE-DV04-11	1,31	31,63	0,24	0,14	23,87	2,46	36,80	0,11	680	25	191	604	10	762	49	37	202	966	5	307	63	9	10	5	2,1
	SE-DV03-08	0,50	35,43	0,10	0,05	21,22	12,46	32,85	0,05	3836	25	172	474	10	867	43	34	10	162	21	793	30	31	12	6	6,8
	SE-DV02-ASPI2	1,50	31,26	0,13	0,10	15,46	1,20	48,58	0,05	1046	28	201	824	10	910	54	32	87	1022	5	365	86	21	10	5	2,1
	SE-DV04-18	0,50	34,79	0,10	0,05	21,45	2,01	43,23	0,05	637	30	172	761	10	921	64	32	50	1021	5	295	47	8	10	5	2,0
	SE-DV04-14	0,50	35,10	0,11	0,05	23,02	3,75	39,42	0,05	1686	29	161	738	10	971	56	28	41	761	5	481	63	15	10	5	-
	SE-DV03-07B	0,50	31,69	0,33	0,05	15,17	4,78	45,53	0,05	3910	30	57	858	10	1602	76	32	95	283	5	673	62	12	10	5	3,7
	SE-DV03-PBT5	3,06	31,64	0,35	0,05	13,15	4,10	49,75	0,05	179	32	251	909	10	2210	111	36	224	807	5	1134	10	-	10	5	1,8
	Moyenne (tous les échantillons n=49)	1,30	31,74	1,13	0,12	32,81	14,21	14,11	0,05	2882	973	79	251	11	347	29	31	283	350	200	231	32	10	11	7	6,3
Ashadze2	SE-DV04-1-GBT1b	8,00	7,70	17,87	0,09	11,57	0,43	16,75	0,05	83	35	34	125	10	522	33	12	5226	210	5	147	19	5	10	5	1,4
	SE-DV04-01 bis	9,56	4,92	15,75	0,08	15,83	5,94	8,62	0,05	309	20	137	29	10	783	37	15	3779	436	37	109	71	36	10	6	5,9
	Moyenne (tous les échantillons n=6)	10,74	12,47	8,03	0,07	21,36	14,14	7,66	0,05	566	42	59	57	14	371	32	73	2171	215	334	110	32	25	11	40	9,1
Logatchev1	SE-DV07-ASPI7	0,50	34,96	2,50	0,05	27,77	25,56	7,76	0,05	93	18	80	151	10	562	20	13	256	117	880	19	-	-	15	6	2,5
	SE-DV07-21	4,42	8,55	0,15	0,49	19,23	46,00	1,31	0,05	42	83	100	20	10	646	27	69	59	321	520	223	5	5	10	31	1,2
	SE-DV06-11	2,47	34,24	0,09	0,05	25,02	8,96	28,74	0,11	725	23	168	557	10	986	99	34	108	1094	53	276	78	70	10	4	10,5
	Moyenne (tous les échantillons n=18)	2,83	32,44	1,52	0,07	28,60	28,03	3,82	0,08	654	92	45	94	14	249	26	23	248	190	772	65	23	12	12	14	6,5
Logatchev2	SE-DV07-10	6,78	31,49	0,06	0,05	15,44	28,31	20,16	0,05	35	17	169	321	10	725	45	69	15	385	1064	671	27	30	12	7	23,3
	SE-DV07-18	0,50	35,73	0,10	0,05	19,65	17,49	30,07	0,05	56	26	19	511	10	914	20	51	11	101	1943	40	5	-	15	7	14,1
	SE-DV07-13	4,29	34,03	0,10	0,05	23,51	25,04	15,99	0,05	51	15	73	231	10	971	43	19	5	94	1025	208	5	-	10	5	20,2
	SE-DV07-12	0,50	35,86	0,10	0,05	18,25	16,38	32,36	0,05	75	88	29	554	10	1022	20	57	12	82	2136	39	19	-	16	6	51,2
	SE-DV07-17B	1,37	35,98	0,25	0,05	25,22	28,49	12,02	0,05	26	17	71	211	10	1125	37	30	72	208	1325	194	20	23	10	5	15,9
	SE-DV07-14	7,55	28,11	0,85	0,06	10,92	6,96	43,11	0,05	66	31	115	597	10	1858	221	65	189	1481	677	553	82	-	10	5	4,4
	SE-DV07-11	4,31	32,38	0,62	0,05	17,94	18,72	27,30	0,05	29	23	133	377	10	2040	186	90	161	1091	1635	599	68	-	22	5	77,6
	Moyenne (tous les échantillons n=8)	3,23	33,24	1,27	0,05	19,68	20,05	22,78	0,05	49	31	79	356	10	1107	74	49	154	435	1314	289	32	19	13	6	25,9
Rainbow	FL06-10	0,50	32,30	0,10	-	12,00	2,53	49,00	1,17	4370	20	736	1885	5	986	155	23	880	830	10	210	-	-	-	-	500
	SAL03-03		29,60	1,09	-	5,70	1,88	57,00	0,05	1050	25	930	1870	-	670	267	30	108	635	-	-	-	-	-	-	-
	PC05-03A	0,30	31,90	0,22	-	7,00	1,78	56,90	0,00	2620	27	900	1520	-	558	80	18	23	920	-	70	-	-	-	-	-
	SAL03-04		33,20	<0,1	-	8,70	1,73	56,70	0,00	2980		500	1300	-	455	68	18		835	-	145	-	-	-	-	-
	FL10-13-M	0,30	32,85	0,10	-	8,55	1,84	56,60	0,26	190	30	1240	1180	5	455	112	11	100	550	10	125	-	-	-	-	300
	IR-101-01		32,20	0,29	-	10,20	2,10	52,00	0,67	1160	25	466	1390	-	433	47	24	500	700	-	520	-	-	-	-	1913
	Moyenne (tous les échantillons n=87)	1,09	32,55	1,04	-	29,79	9,77	18,89	0,25	5629	423	215	427	6	148	36	33	337	367	114	228	-	-	-	-	4486

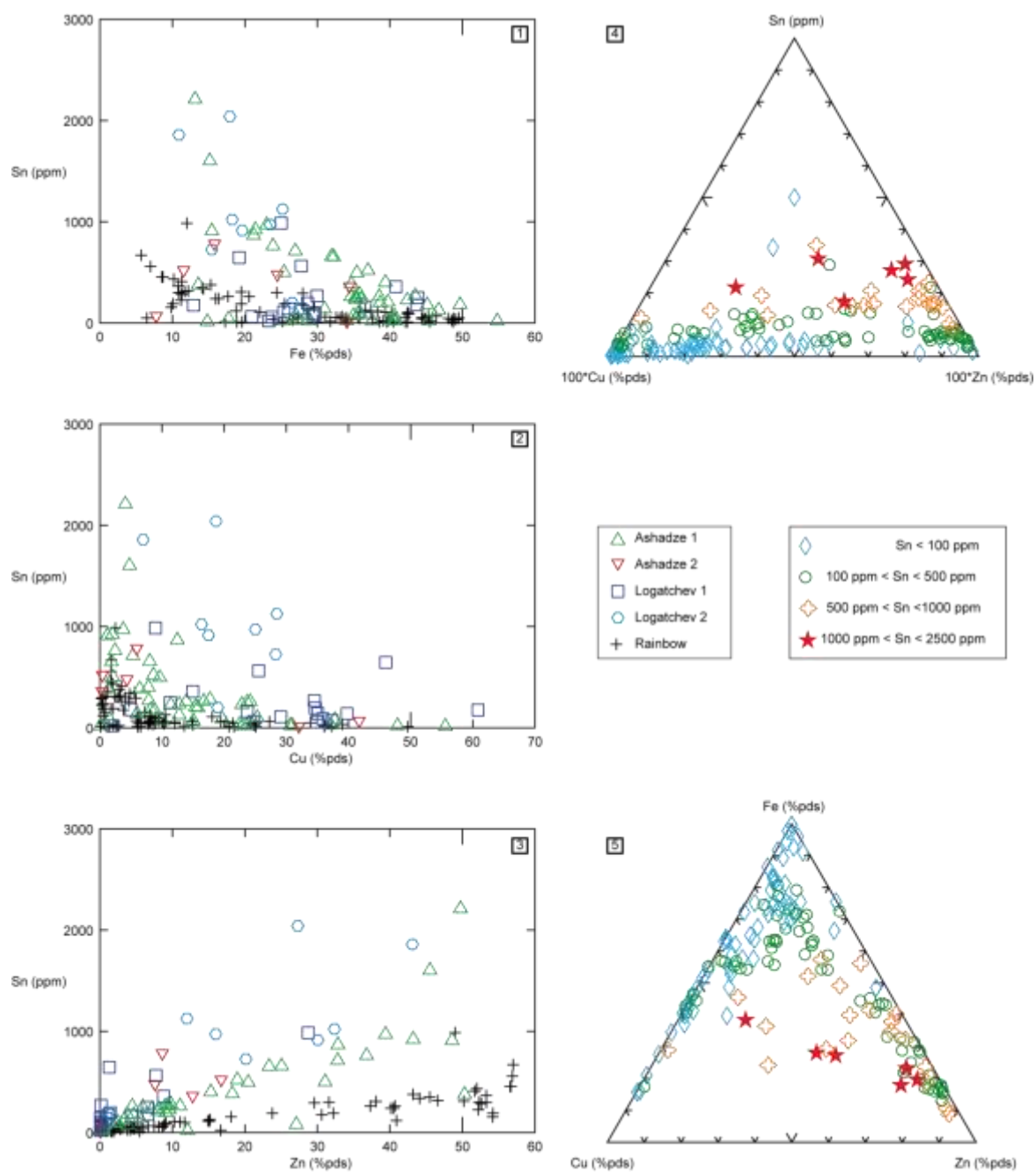


Figure 43 : Concentration des éléments majeurs et de l'étain dans les sulfures des sites Logatchev 1 et 2, Ashadze 1 et 2 et Rainbow;

1, 2, 3 : Sn vs Fe, Zn, Cu;

4 : Répartition de Cu, Zn et Sn;

5 : Répartition en fonction des métaux majeurs Cu, Fe, Zn

IV.3.4.3.2. Minéralogie des échantillons riches en étain

Les échantillons riches en étain montrent des paragenèses minérales couvrant la gamme complète de température depuis les sulfures de cuivre (isocubanite, chalcoppyrite) au cœur des cheminées à haute température jusqu'aux sulfures de zinc et de fer dans les zones extrêmes et plus froides.

IV.3.4.3.3. Localisation et quantification de l'étain dans les minéraux

Afin de caractériser et de localiser l'étain dans les minéraux et au vu des similitudes dans la chimie des sulfures des sites ultrabasiques, nous avons étudié en détail un des échantillons les plus enrichis en ce métal.

IV.3.5. L'échantillon SE-DV-07-11

Une étude approfondie a été menée sur l'échantillon SE-DV-07-11 (SE10, Logatchev 2) (Figure 44) contenant la plus forte concentration en étain mesurée (2040 ppm). Cet échantillon a été prélevé sur une cheminée active, dont le fluide a été mesuré à la sortie de deux conduits distincts à des températures de 308°C et 190°C (Figure 44). La cheminée est sur un mont de sulfures massifs, entourée de coquilles de moules mortes, tandis que quelques crabes, crevettes et autres organismes vivent regroupés autour de la partie haute de la cheminée.

Macroscopiquement l'échantillon correspond à un assemblage complexe de sulfures de zinc et de sulfures de cuivre. La texture est relativement poreuse, et il n'y a pas de zonation minérale organisée autour d'un conduit principal. Par contre, il y a plusieurs micro-conduits infra-centimétriques bordés de chalcoppyrite et disséminés dans l'ensemble de l'échantillon (Figure 44).

Les études au microscope métallographique et les spectres de diffraction X confirment que les paragenèses minérales primaires sont constituées de wurtzite, chalcoppyrite, sphalérite et galène. Les minéraux secondaires, essentiellement des sulfures de cuivre tels que la bornite et la covellite, traduisent une oxydation haute température des sulfures de cuivre primaires. La marcasite est tardive, ainsi que la tennantite et la pyrite. L'absence d'anhydrite indique qu'il s'agit d'un échantillon probablement mature, provenant d'une colonne de sulfures à paroi épaisse de plusieurs dizaines de centimètres.

La sphalérite montre à la fois des faciès à tendance dendritique, caractéristiques des précipitations de basse température (~100°C), et des faciès automorphes, traduisant des cristallisations de haute température dans des conditions d'équilibre avec le fluide. Certaines sphalérites sont aussi le résultat d'une pseudomorphose de pyrrhotite.

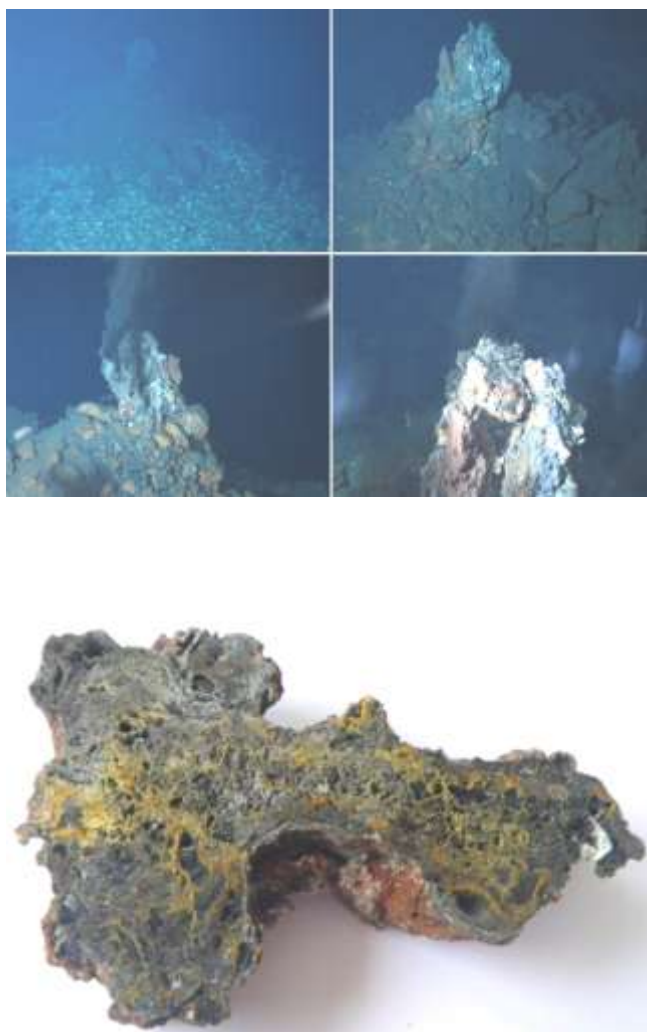


Figure 44 : Logatchev 2, photo in situ de la cheminée où a été prélevé l'échantillon SE-DV-07-11 ; photo de la coupe de la cheminée, échantillon poreux et micro-conduits qui se forment avec le sulfure de cuivre

Les zones externes, au contact de l'eau de mer, sont soulignées par la présence d'oxyhydroxydes de fer.

Cette paragenèse suppose une formation de la cheminée en quatre étapes, dépendante de la température et des conditions réductrices du milieu :

- **Etape 1** : Précipitation de pyrrhotite, de sphalérite dendritique et de galène. La structure hydrothermale est encore très poreuse. La présence de pyrrhotite indique un fluide réducteur, les faciès dendritiques et la présence de galène témoignent d'une formation à des températures de 100-150°C dans les zones de mélange externes des cheminées.

- **Etape 2** : Température comprise entre 100 et 200°C : précipitation de sphalérite très poreuse, de tennantite et pseudomorphose de la pyrrhotite en sphalérite. La cheminée hydrothermale ne présente pas de conduit unique pour le fluide.

- **Etape 3** : Température comprise entre 200 et 250°C : précipitation de la wurtzite.

- **Etape 4** : Température comprise entre 250°C et 350°C : précipitation de chalcopryrite à la fois sous forme de minéraux autour de micro-conduits et en remplacement de la sphalérite. Le fluide hydrothermal est canalisé dans la cheminée.

Hannington et al. (1995) montrent que la concentration en fer des sphalérites dépend fortement de la fugacité en soufre (Figure 45). Dans le cas de cette étude, les sphalérites ont des concentrations en fer comprises entre 5 et 10 % at FeS, donc très proches de la limite pyrite-pyrrhotite. Replacées dans la Figure 45, les concentrations en fer correspondent bien au domaine de stabilité de la pyrite et à l'accroissement de la fugacité de S_2 du milieu.

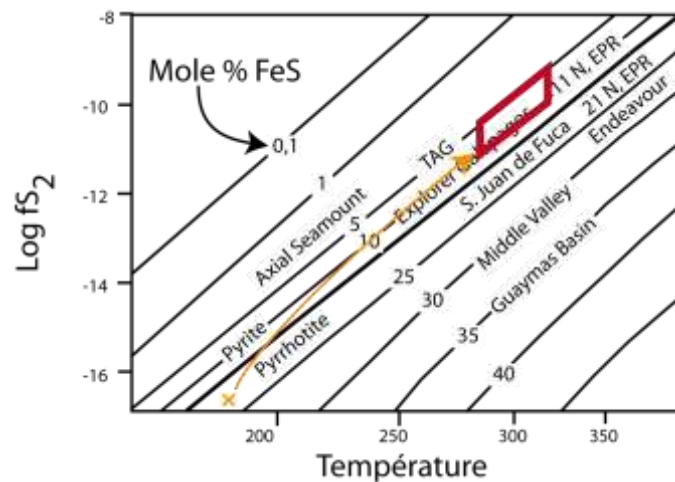


Figure 45 : Diagramme d'évolution des concentrations en fer dans les sphalérites suivant la température et la fugacité en soufre du milieu (Hannington et al., 1995). La zone rouge correspond à la zone de concentration en fer mesurée dans les sulfures de l'échantillon SE-DV-07-11, la flèche orange correspond au trajet d'évolution du fer dans le milieu.

Dans les zones de haute température, le remplacement de la sphalérite par la chalcopryrite se traduit par des figures de « chalcopryrite disease » (Barton and Bethke, 1987) et par des plages résiduelles et corrodées de sphalérite au sein de la chalcopryrite. L'augmentation de la température entraîne la précipitation préférentielle du cuivre sous forme de chalcopryrite et la dissolution de la sphalérite (Hannington et al., 1995) (Figure 46).

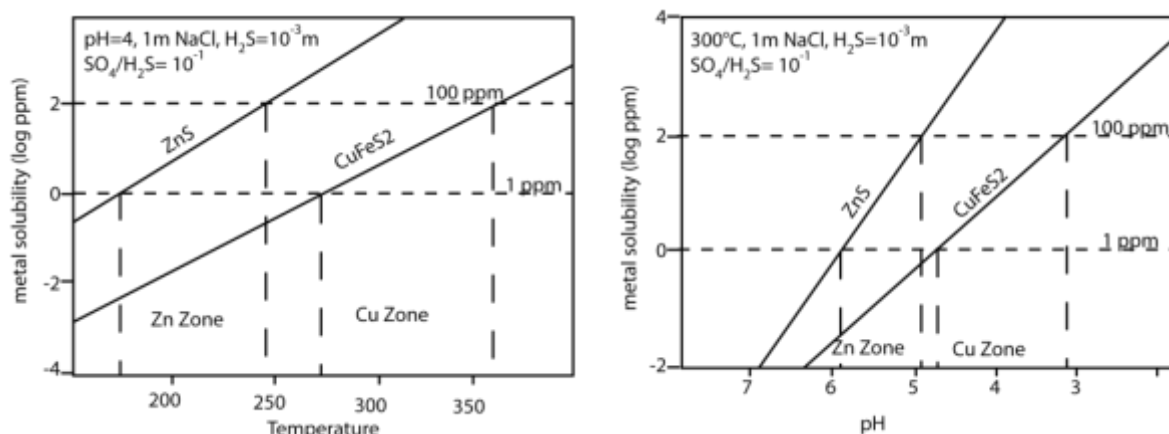


Figure 46 : Solubilité du zinc et du cuivre en fonction de la température et du pH (Hannington et al., 1995). Ces deux diagrammes montrent une stabilité plus importante du cuivre à haute température ou bas pH, comparé au zinc, à faible ou forte concentration (1 à 100 ppm).

IV.3.6. Localisation et quantification de l'étain

Aucun minéral d'étain n'a été observé au microscope métallogénique optique (Figure 47) et les analyses de poudres par diffraction X n'ont pas non plus permis de détecter de minéraux d'étain.

L'utilisation du MEB et la réalisation d'images en électrons rétrodiffusés (variations de luminosité observées en fonction du numéro atomique moyen de l'échantillon), ont permis de localiser de fines bandes, soit au cœur de certaines plages de sphalérites (étape de formation 1), soit en bordure de celles-ci (étape de formation 2) (Figure 48). Les analyses semi-quantitatives, réalisées par EDS au MEB, indiquent un enrichissement en Sn dans ces bandes. Les concentrations ont été confirmées et quantifiées par analyses à la microsonde électronique (Figure 49).

Dans les fronts de remplacement, les concentrations en étain de la sphalérite atteignent jusqu'à 10 % pds et les chalcopryrites contiennent jusqu'à 5 %pds de Sn. En dehors du front de remplacement, la chalcopryrite a des concentrations en Sn atteignant 2 %pds, mais réparties sur de plus grandes zones.

Les analyses ponctuelles (EPMA) montrent des concentrations nettement supérieures à celles des analyses globales réalisées sur poudre. Ces observations indiquent une distribution hétérogène de l'étain, qui se concentre dans des zones particulières de l'échantillon.

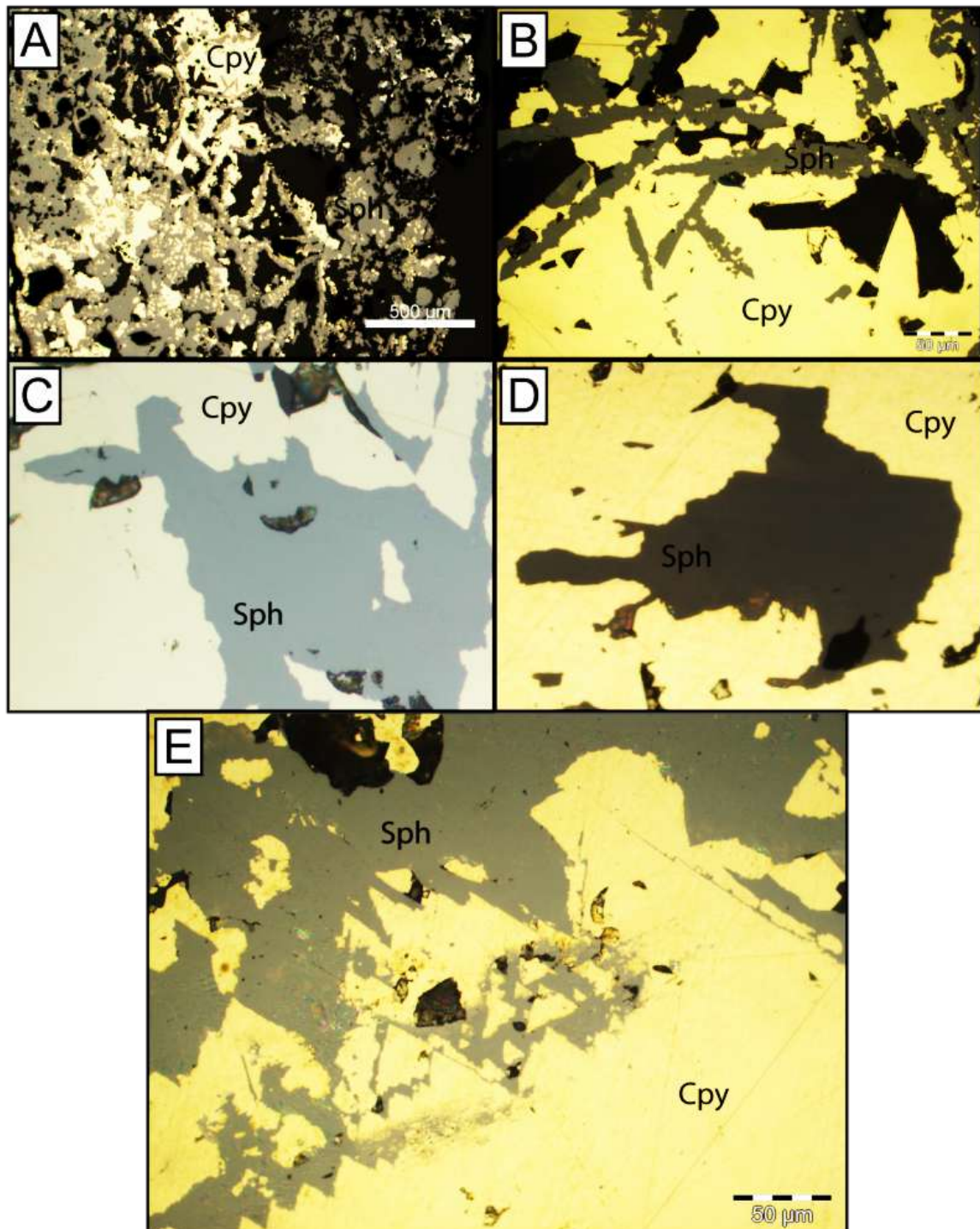


Figure 47 : Photos réalisées au microscope optique des sphalérites enrichies en étain après localisation au MEB
Cpy : chalcopyrite; Sph : Sphalérite; A et B : pyrrhotites pseudomorphisée en sphalérites, C et D : différentes formes de sphalérites dans les chalcopyrites, E : front de remplacement de la sphalérite par la chalcopyrite.

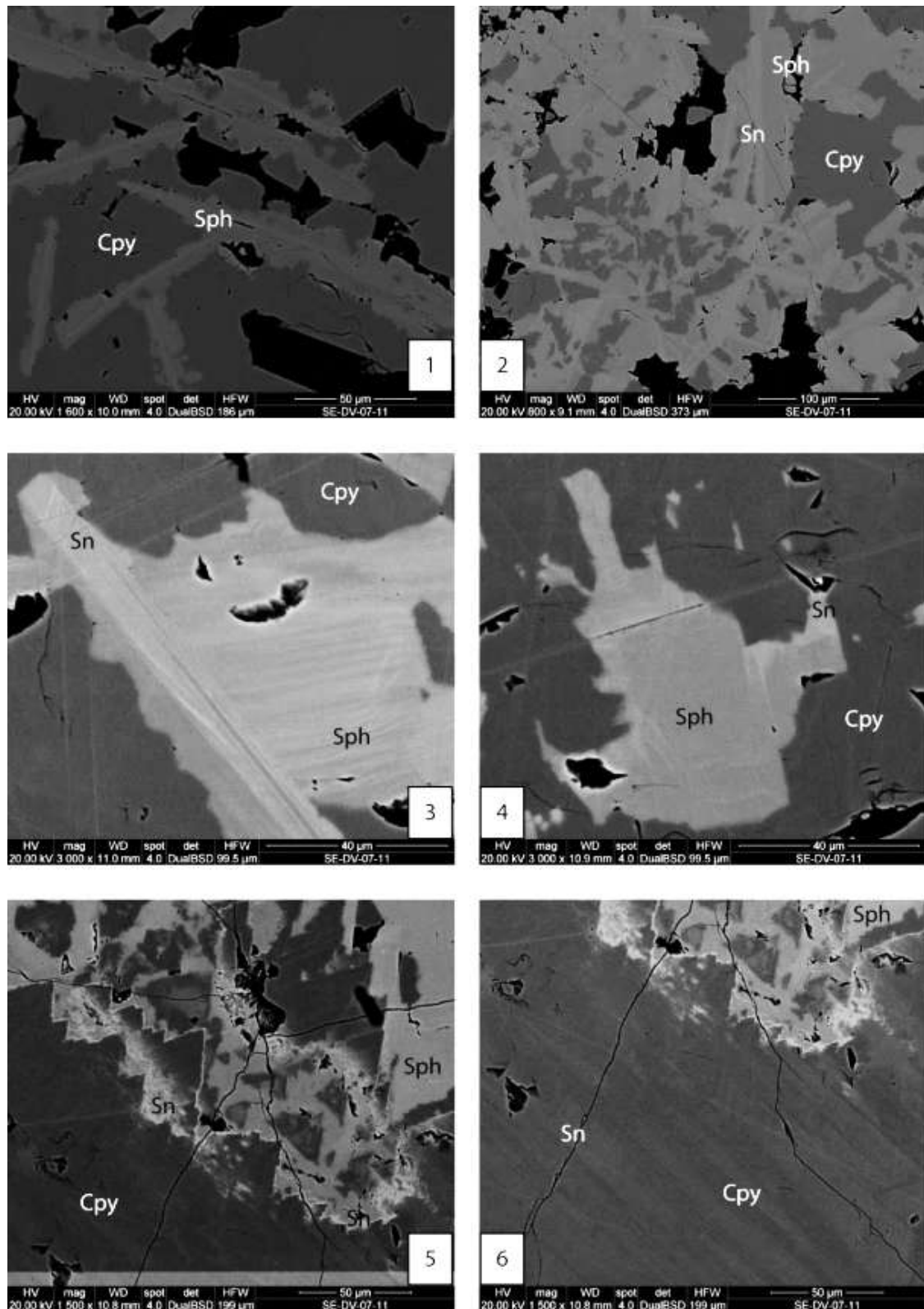


Figure 48 : Photo MEB de sphalérites et chalcopyrites avec enrichissement en étain,

Sph: Sphalérite, Cpy: Chalcopyrite, Sn: zones plus claires enrichies en étain;

1) et 2) bandes enrichies en étain dans un faciès aciculaires de sphalérite traduisant une pseudomorphose de pyrrhotite primaire; 3) Sphalérite avec étain en bandes, héritée de la pseudomorphose de pyrrhotite, et étain soulignant les zones de croissance dans la sphalérite; 4) étain en bordure de sphalérite; 5) front de remplacement sphalérite/chalcopyrite avec enrichissement en étain; 6) Co-précipitation de l'étain dans la chalcopyrite.

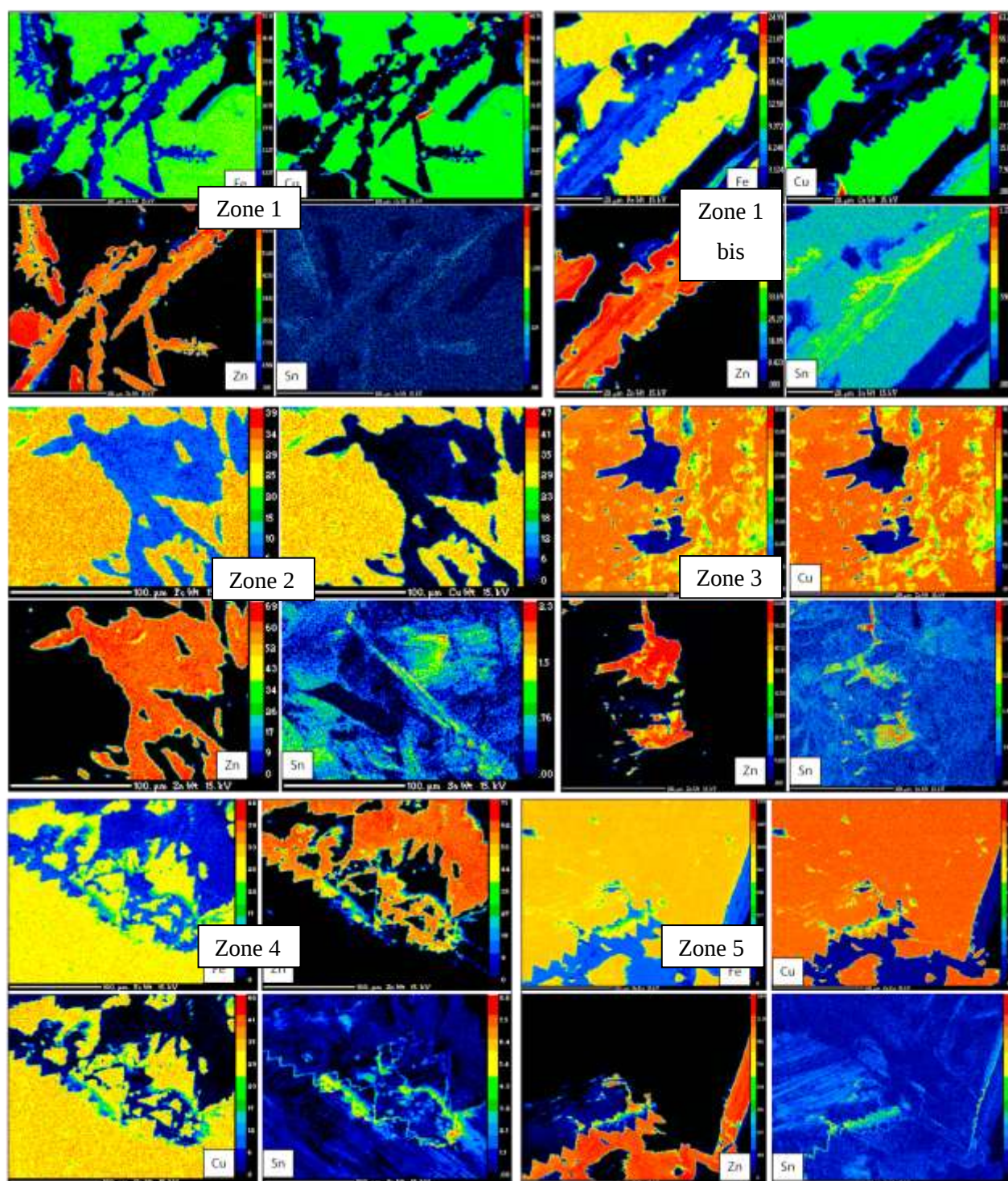


Figure 49 : Cartes de répartition des éléments majeurs (Cu, Fe, Zn) et de l'étain dans différentes zones d'étude réalisées à la microsonde électronique (Zones similaire à la Figure 48)

1) et 2) bandes enrichies en étain dans un faciès aciculaires de sphalérite traduisant une pseudomorphose de pyrrhotite primaire; 3) Sphalérite avec étain en bandes, héritée de la pseudomorphose de pyrrhotite, et étain soulignant les zones de croissance dans la sphalérite; 4) étain en bordure de sphalérite; 5) front de remplacement sphalérite/chalcopyrite avec enrichissement en étain; 6) Co-précipitation de l'étain dans la chalcopyrite.

Données sur CD en annexe 2

Les fortes concentrations se localisent préférentiellement au niveau des fronts de remplacement de la sphalérite par la chalcopysite. Les études ACP sur les analyses faites à la microsonde des différentes zones étudiées montrent, soit une indépendance de Sn par rapport à Cu et Zn, compatible avec la présence de Sn dans la sphalérite et dans la chalcopysite ; soit une forte corrélation avec le Zn traduisant sa plus forte concentration dans la sphalérite (Figure 50).

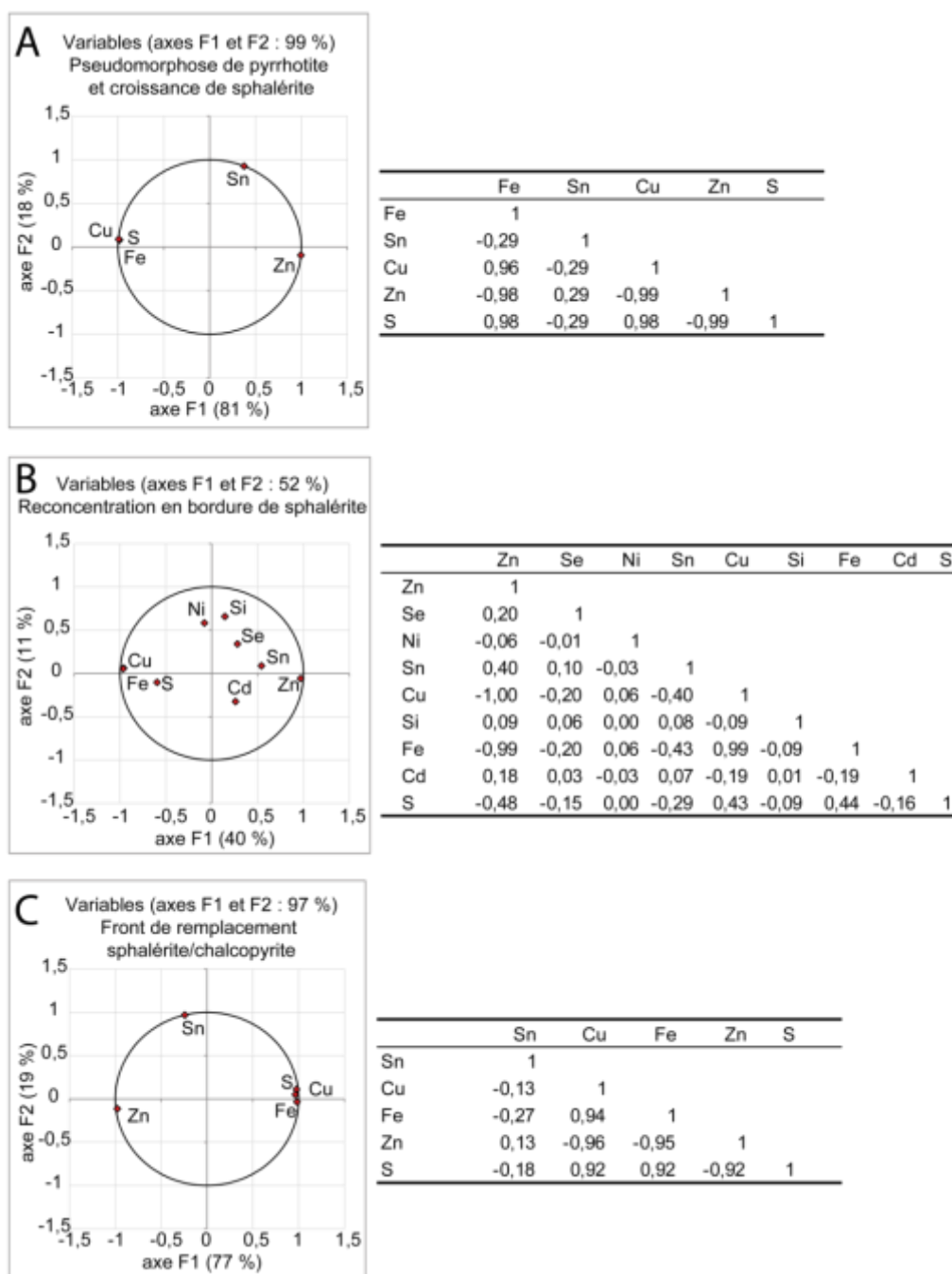


Figure 50 : Diagrammes "ACP globale" pour différentes zones d'étude à la microsonde, A) Etape 2, pseudomorphose de la pyrrhotite en sphalérite ; B) Etape 4, concentration en bordure de sphalérite et C) front de remplacement de la sphalérite par la chalcopysite.

Les analyses ponctuelles réalisées à la microsonde électronique ont été complétées par des images de répartition multi-élémentaires (principalement sur les éléments majeurs : Cu, Fe, Zn, et l'élément en trace : Sn), afin de localiser et de quantifier précisément les concentrations en étain dans les différents minéraux et les étapes de la paragenèse (Figure 49). Les images élémentaires ont été acquises par microsonde électronique Caméca SX100 à l'Ifremer de Brest, et Caméca SX50 à l'université de Clermont-Ferrand (cf. Chapitre III : Matériel et méthodes).

Par la suite, nous allons axer notre étude sur les zones de fortes concentrations correspondant aux Figure 47, Figure 48 et Figure 49.

L'extraction des données acquises par les images élémentaires sous forme d'analyses quantitatives, permet des statistiques à partir d'un grand nombre de points d'analyse (>1000). Nous n'avons conservé pour notre étude que les analyses ayant une teneur totale de 100 ± 2 %pds. Toutefois, la création d'une image oblige le logiciel à utiliser des pixels de couleur et dans le cas de faibles concentrations, le nombre de pixel significatif est moins important, ce qui entraîne des arrondis de valeurs et donc une distribution discrète des faibles teneurs (cf. Figure 52 et Figure 54 : simple artefact analytique).

Les sphalérites ont été caractérisées en fonction des concentrations en zinc ($\text{Zn} > 52$ %pds) et les chalcopyrites en fonction des concentrations en cuivre ($\text{Cu} > 30$ %pds).

Les traitements par ACP des analyses sur les minéraux montrent que globalement, dans les chalcopyrites, l'étain est lié au zinc, alors que dans les sphalérites, l'étain est lié au cuivre et au fer. L'absence de corrélation entre l'étain et les éléments majeurs du minéral analysé, permet de supposer la présence de micro-inclusions de minéraux spécifiques, comme on le verra par la suite.

IV.4. Répartition de Sn

En se basant sur nos observations, cinq types de répartitions de concentration en étain entre la sphalérite et la chalcopyrite peuvent être considérés :

- Concentration de l'étain dans la sphalérite remplaçant pyrrhotite.
- Coprécipitation de l'étain dans les autres sphalérites (zonation de croissance).
- Concentration de l'étain en bordure de sphalérite.
- Front de remplacement : sphalérite/chalcopyrite.
- Coprécipitation de l'étain dans la chalcopyrite.

IV.4.1. Type 1 : Concentration de l'étain dans la sphalérite remplaçant la pyrrhotite

De faibles concentrations en étain (0,5 à 1 %pds Sn) ont été mesurées dans les sphalérites remplaçant les pyrrhotites. Mais l'absence de pyrrhotite primaire ne permet pas de discuter des concentrations en étain dans ce minéral. De plus, du point de vue cristalochimique, la galène est plus favorable au piégeage de l'étain dans sa maille que la pyrrhotite, les rayons ioniques de Sn^{2+} et de Pb^{2+} étant relativement proches. La galène étant rare dans nos minéralisations nous n'avons pas réalisé d'étude spécifique sur l'étain dans ce minéral. (zone 1 dans Figure 47, Figure 48 et Figure 49).

IV.4.2. Type 2 : Coprécipitation de l'étain dans les autres types de sphalérite

Au cours de la maturation de la cheminée, la sphalérite continue à précipiter après le remplacement de la pyrrhotite. On observe dans ces sphalérites des bandes de croissance et une répartition plus homogène de l'étain dans cette sphalérite que dans celle remplaçant la pyrrhotite. Dans ce cas, les concentrations en étain atteignent jusqu'à 1 %pds (Figure 47, Figure 48 et Figure 49, zone 2). D'après leurs concentrations en fer et la température estimée du milieu (entre 250°C et 300°C), ces sphalérites précipitent dans le champ de stabilité de la pyrite, et non pas de celui de la pyrrhotite (Figure 45).

IV.4.3. Type 3 : Concentration de l'étain en bordure de sphalérite

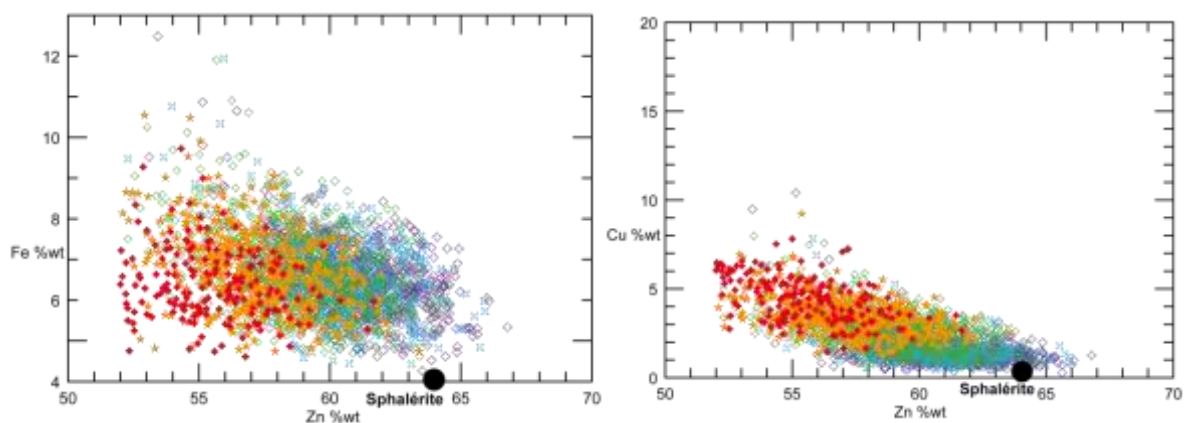


Figure 51 : Eléments majeurs dans les sphalérites de type 3, analyses extraites de la carte 3 (Figure 49), A) concentration en cuivre en fonction des concentrations en zinc; B) concentrations en fer en fonction des concentrations en zinc. Les couleurs et formes des points correspondent à la concentration en étain de chaque analyse

On constate que les plus fortes concentrations en étain sont localisées en bordure de la sphalérite associée à de la chalcoppyrite ne contenant pas d'étain. La concentration maximale peut atteindre 8 %pds Sn.

Les graphiques mettent en évidence des concentrations en cuivre, fer et zinc mesurées à la microsonde électronique sur des sphalérites (Figure 51). On constate que les zones les plus riches en étain sont appauvries en zinc et en fer mais enrichies en cuivre.

Le diagramme de répartition atomique montre une corrélation entre Cu et Sn (Figure 52) dans la sphalérite. En effet, la droite de régression pour ce diagramme a une pente de 1,6 pour une corrélation de $R^2 = 0,69$. Cette valeur de pente, proche du rapport stœchiométrique 2/1, suggère la présence d'un minéral du type stannite ($\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$)

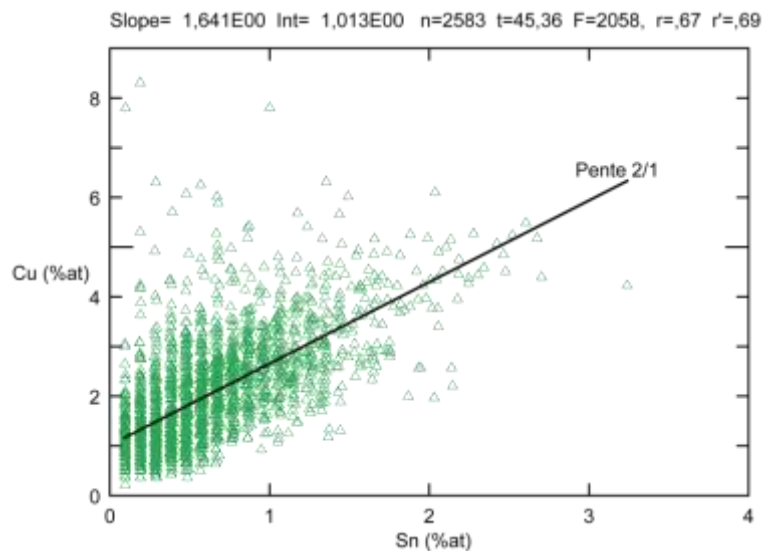


Figure 52 : corrélation entre Cu et Sn (pourcentages atomiques) dans la sphalérite pour les zones de type 3 ; les graphiques ont été réalisés avec les analyses extrapolées des cartes de répartition réalisées à la microsonde. Ces extrapolations, liées à la pixellisation au cours de l'analyse et de la réalisation des cartes, entraîne des arrondis dans les mesures et donc des bandes ou espacements d'analyses (artéfact méthodologique).

Ce type correspond à une précipitation directe de l'étain dans les sphalérites à partir du fluide hydrothermal. Les chalcoppyrites primaires associées à ces sphalérites ne contiennent pas d'étain.

IV.4.4. Type 4 : Front de remplacement de la sphalérite par la chalcoppyrite

Dans ce type de répartition, les concentrations en étain atteignent 5 %pds dans la chalcoppyrite (Figure 48, photo 5 et Figure 49, zone 4).

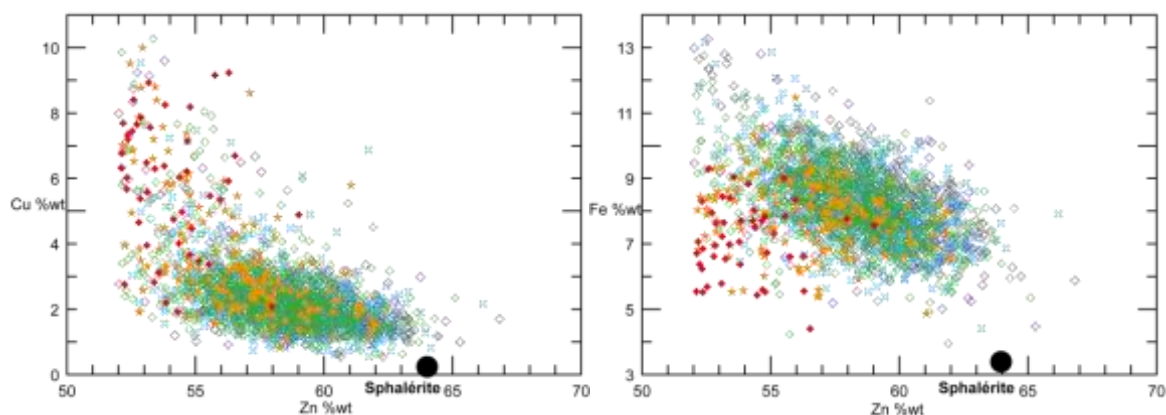


Figure 53 : Concentration en éléments majeurs dans les sphalérites de type 4 ; les variations de couleurs sont liées aux concentrations en étain pour chaque point d'analyse (Figure 49, zone 4).

Dans la sphalérite du front de remplacement, les concentrations en cuivre, fer, zinc et étain sont similaires à celles décrites dans la zone d'enrichissement en bordure de sphalérite (Figure 53). La différence majeure avec le type 3 concerne les fortes concentrations en étain dans les chalcoppyrites (jusqu'à 4,5 %pds Sn) (Figure 54).

Ces zones de chalcoppyrite enrichies en étain correspondent au front de remplacement de la sphalérite par la chalcoppyrite, du fait que le cuivre soit transporté sous forme de complexes chlorurés instables en dessous de 300°C. Ainsi les chalcoppyrites précipitent à des températures proches de celles du pôle hydrothermal (entre 300°C et 350°C).

L'étain dans la chalcoppyrite (maximum 4,5 %pds) est alors hérité de la sphalérite.

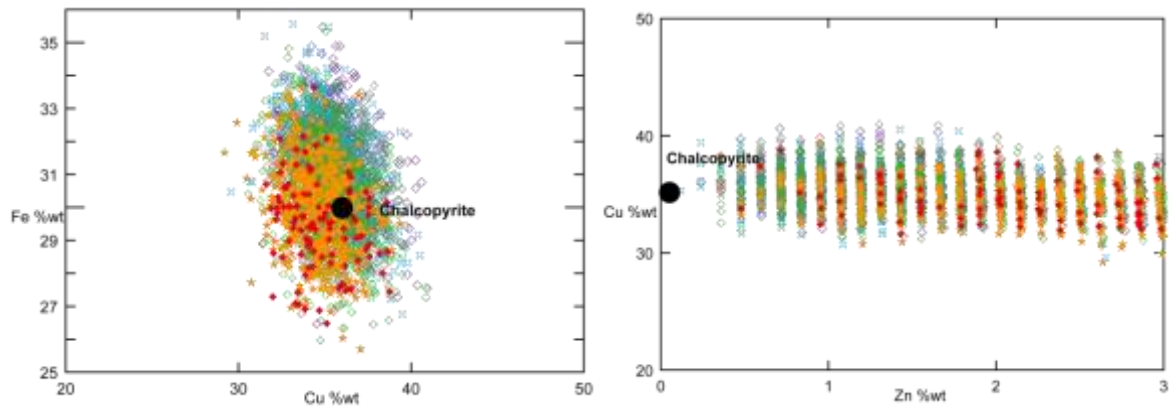


Figure 54 : Concentration en éléments majeurs des chalcopyrites des enrichissements de type 4 ; les variations de couleurs sont liées aux enrichissements en étain (Figure 49, zone 4).

Lors de la maturation de la cheminée, la précipitation des minéraux conduit à une diminution de la porosité. Le degré de mélange du fluide hydrothermal avec de l'eau de mer diminue progressivement, ce qui se traduit par la formation de minéraux à des températures plus élevées et des pH plus faibles. Dans ces conditions, l'acidité du fluide est à pH 3 et la sphalérite précipitée antérieurement est instable. Son remplacement par la chalcopyrite est ainsi facilité. Le zinc et les autres éléments, tel que l'étain, contenus dans la sphalérite repassent en solution. Les fluides sont ainsi enrichis localement en Zn et Sn, qui s'incorporent à la chalcopyrite (Figure 55). De nombreuses concentrations élevées en étain (maximum 8 %pds) sont mesurées dans ces fronts de remplacement.

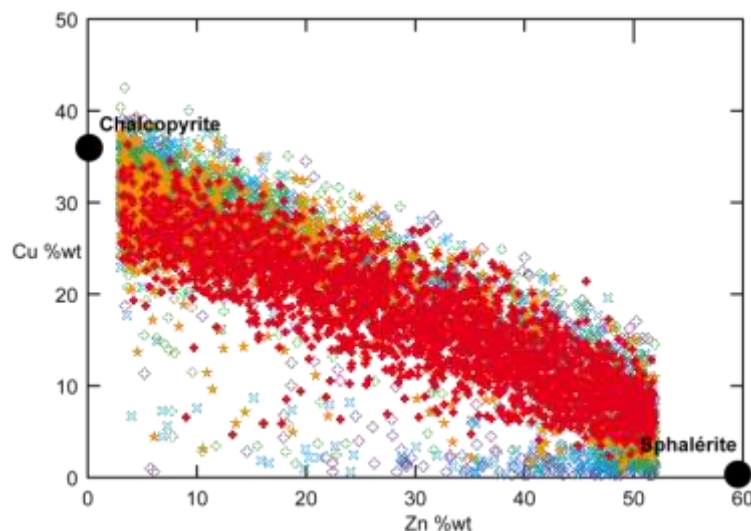


Figure 55 : Concentrations en éléments majeurs au cours du remplacement de la sphalérite par la chalcopyrite, concentrations associées en étain jusqu'à 8 %pds.

L'étude de la composition en pourcentage atomique permet de montrer une corrélation entre le zinc et l'étain dans la chalcopryrite, et entre le cuivre et l'étain dans la sphalérite (Figure 56). Ces corrélations entre le cuivre, le zinc et l'étain permettent de supposer la présence d'une solution solide entre la stannite, la sphalérite et la chalcopryrite dans le front de remplacement et donc une substitution Sn/Zn.

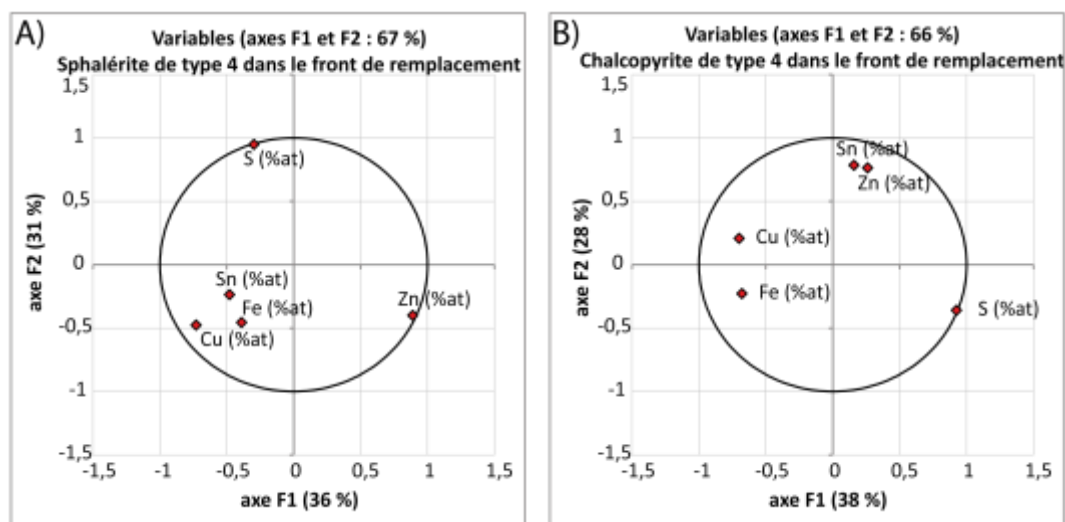


Figure 56 : Diagrammes ACP pour les concentrations (pourcentages atomiques) de la sphalérite et de la chalcopryrite, A) corrélation entre Sn, Fe et Cu dans la sphalérite et B) corrélation entre Sn et Zn dans la chalcopryrite. (Coefficient de corrélation Pearson)

IV.4.4.1. Type 5: Précipitation dans la chalcopryrite

Sur de grandes plages de chalcopryrite, éloignées des fronts de remplacement de la sphalérite, les données de concentration en étain ne montrent pas de corrélation avec les autres éléments majeurs (Cu, Fe, Zn) (zone 5). Les concentrations moyennes en étain sont de 1 %pds. Cette chalcopryrite a précipité à plus haute température que la sphalérite. Elle peut hériter sa concentration en étain de la sphalérite, mais on ne peut exclure une précipitation directe de l'étain à partir du fluide.

IV.5. Caractérisation des sulfures par spectroscopie Raman

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé la micro-spectroscopie Raman pour caractériser les inclusions ou substitutions d'étain dans le réseau cristallin de la sphalérite et de la chalcopryrite à

l'échelle microscopique. La spectroscopie Raman permet de révéler les vibrations et rotations des liaisons interatomiques entre éléments composant la structure cristalline d'un minéral.

Cette méthode étant peu utilisée pour la caractérisation des inclusions dans les sulfures, nous avons développé une méthode de traitement des spectres qui a pu être validée par les données de spectres déjà publiées. Puis nous avons appliqué cette méthode à la caractérisation de la sphalérite et des sulfures d'étain susceptibles d'y être associés à l'état camouflé (c'est à dire non visible au microscope).

IV.5.1. Traitement des spectres

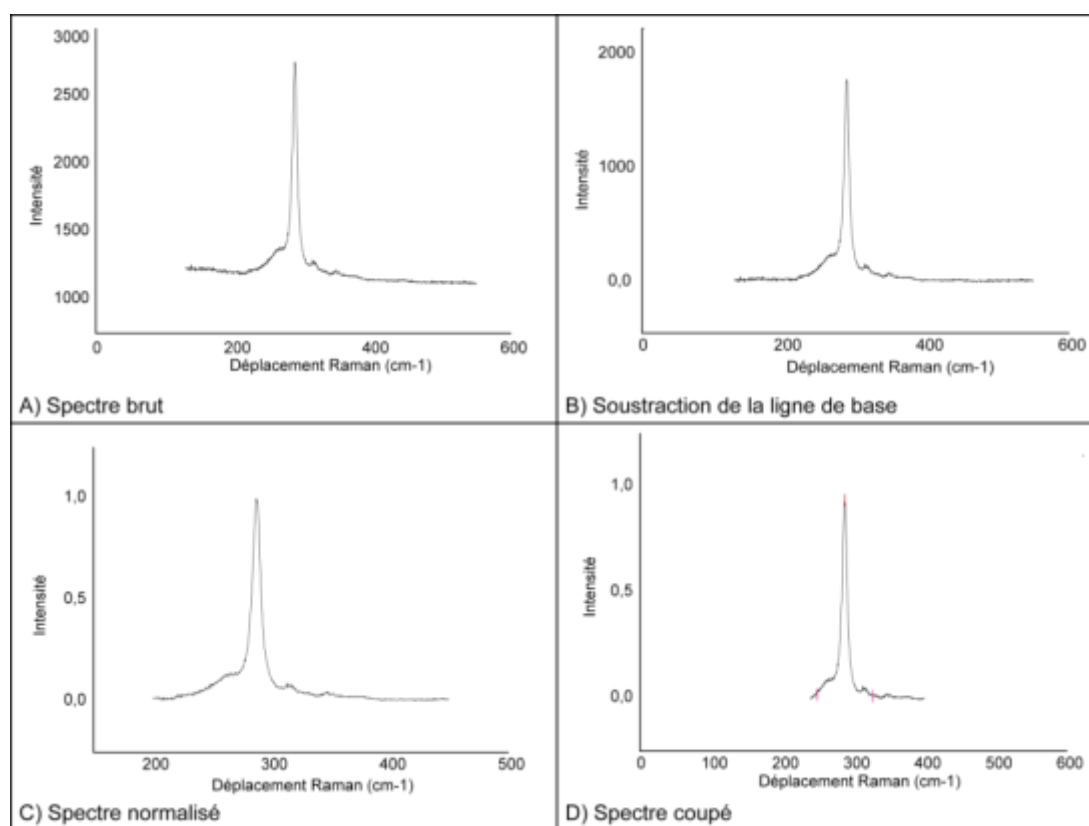


Figure 57 : Etapes de traitement des spectres acquis par spectroscopie Raman : A) Spectre brut ; B) Soustraction de la ligne de base ; C) Spectre normalisé ; D) Sélection de la partie utile du spectre.

Tous les spectres ont été traités à l'aide du logiciel *OriginPro8*. Nous avons commencé par effectuer une soustraction de la ligne de base, puis une normalisation. Finalement, au vu des spectres, nous avons décidé de cibler notre étude sur un déplacement Raman compris entre 250 et 400 cm^{-1} (Figure 57). La décomposition des spectres en bandes a été faite en utilisant des sommes algébriques de gaussiennes.

IV.5.2. Méthode d'exploitation : application à la chalcopryrite et validation

Afin de valider la méthode de décomposition des spectres, nous avons décidé de travailler sur la chalcopryrite, minéral dont la composition chimique dans la nature est toujours très proche de sa stœchiométrie, CuFeS_2 , sans substitution notable.

Pour obtenir une gamme de spectres de chalcopryrite, nous avons travaillé sur des échantillons provenant de différentes sources hydrothermales océaniques (Rainbow, Logatchev, Ashadze) ainsi que sur un échantillon continental mis à notre disposition par Daniel Neuville (UPMC, Paris) (Figure 58).

Les spectres de chalcopryrite ont une certaine homogénéité dans la répartition des bandes. En effet, tous les spectres montrent un total de 8 bandes caractéristiques à 260, 274, 290, 302, 317, 331, 353 et 370 cm^{-1} (Figure 58), déterminées selon des limites raisonnables de position et de largeur à mi-hauteur.

Les bandes déterminées par d'autres auteurs (Mernagh and Trudu, 1993; White, 2009) (Tableau 13) sont cohérentes avec celles révélées par notre étude et notre travail avec un laser à 633 nm permet de caractériser plus de bandes à des niveaux d'excitation plus faibles (Serrano *et al.*, 2004).

Tableau 13 : bandes attribuées à la chalcopryrite (cm^{-1}), longueur d'onde du laser (nm)

Chalcopryrite										
Mernagh et al., 1993			293		322		352	378		514,5
White, 2009		265	391		320		352		456	471
Thèse	260	274	290	302	317	331	353	370		630

Les variations d'intensités relatives des raies d'un échantillon de chalcopryrite à un autre n'ont pas été étudiées à ce jour. Néanmoins, les variations dans la stœchiométrie des éléments doivent avoir un impact sur les raies, tant d'un point de vue intensités relatives que déplacement.

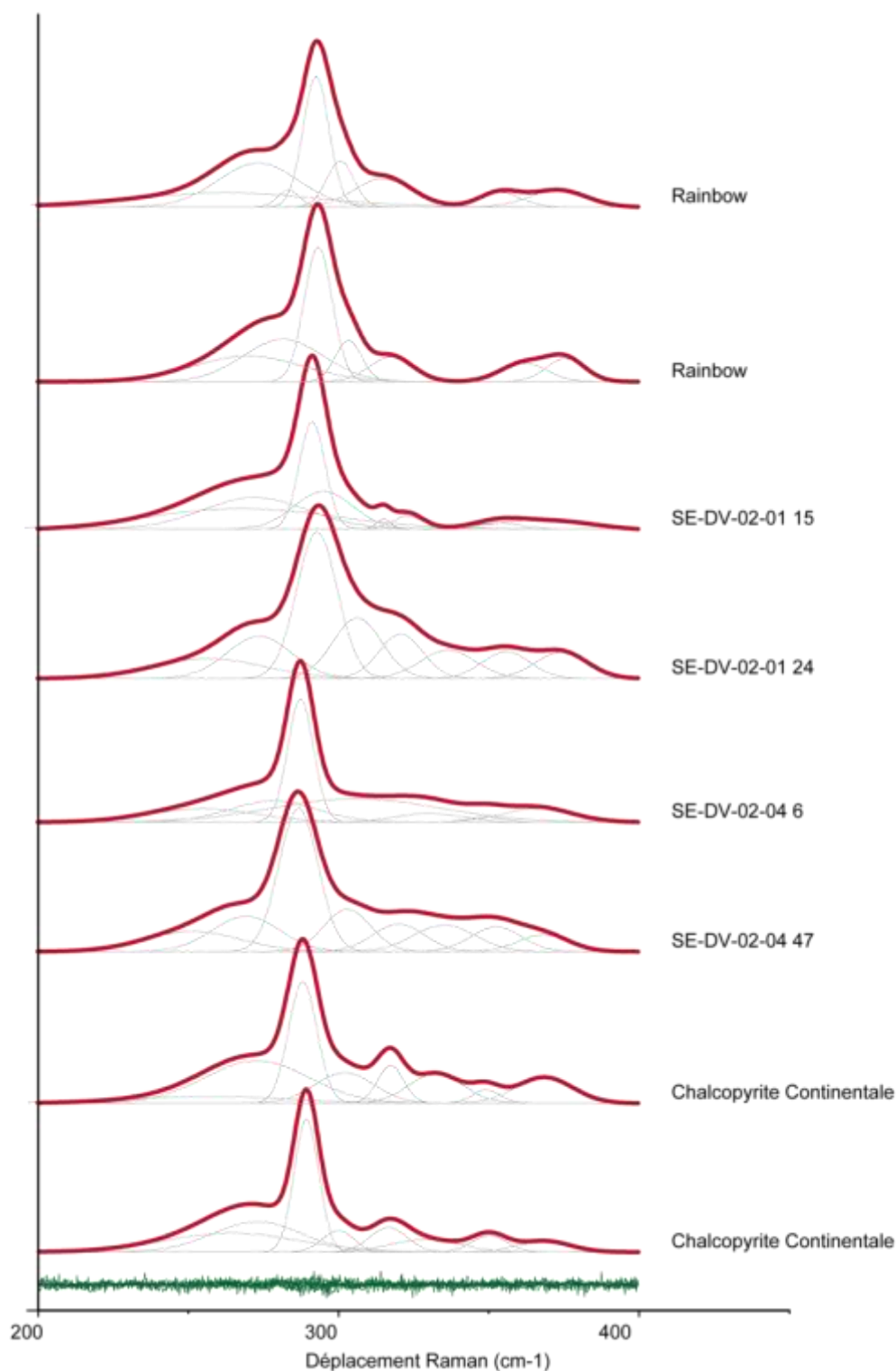


Figure 58 : Spectres de différentes chalcopyrites océaniques et terrestres
Spectres rouges : somme des spectres ; Spectres gris : décompositions en gaussiennes ; Spectres verts : résidus des spectres de décompositions (différence entre données et calculs. Les intensités sont relatives.

IV.5.3. La sphalérite

En utilisant la même méthode de décomposition que pour les bandes attribuées à la chalcopryte, nous avons travaillé sur la caractérisation des bandes de la sphalérite.

La sphalérite est le principal minéral hôte de l'étain dans les échantillons et il est important de pouvoir la caractériser. Notre étude a donc été menée autour de différents échantillons de sphalérite afin d'obtenir une gamme de spectres représentatifs.

A partir de cet examen, 10 bandes (277, 286, 297, 308, 318, 327, 336, 350, 360, 374 cm^{-1}) communes ont été identifiées, avec des rapports d'intensités différents (Figure 59). Serrano *et al.* (2004) indiquent que, selon la longueur d'onde du laser utilisé, toutes les bandes ne sont pas visibles avec la même intensité. Ces différences sont principalement liées à la résolution de la longueur d'onde au moment de l'analyse plus qu'à la longueur d'onde du laser. Ainsi, les bandes à 277, 360 et 373 cm^{-1} sont clairement exprimées dans nos spectres, mais ne sont pas exprimées dans d'autres études (Tableau 14).

La sphalérite étant un minéral où le fer peut se substituer facilement au zinc, cela a pour effet notamment de modifier fortement les rapports d'intensités entre bandes. Ainsi, on constate qu'avec une faible concentration en fer, l'intensité relative de la bande à 298 cm^{-1} est plus importante que celle à 321 cm^{-1} , mais cette dernière va gagner en intensité avec l'augmentation de la concentration en fer (Figure 60) (Mernagh and Trudu, 1993; Hope *et al.*, 2001; Serrano *et al.*, 2004; Kharbish, 2007). De plus, l'ajout de fer dans la maille élémentaire peut induire des décalages de bandes, voire même l'apparition de nouvelles.

Tableau 14 : Emplacement des bandes caractéristiques de la sphalérite (cm^{-1}), longueur d'onde du laser (nm)

Sph											
White, 2009			298	309		329	340	350			532
Karbish, 2007		287	298	309	321	328	337	351			785
Osadchii et al., 2010			295			325	345				514
Thèse	277	286	297	308	318	327	336	350	360	374	630

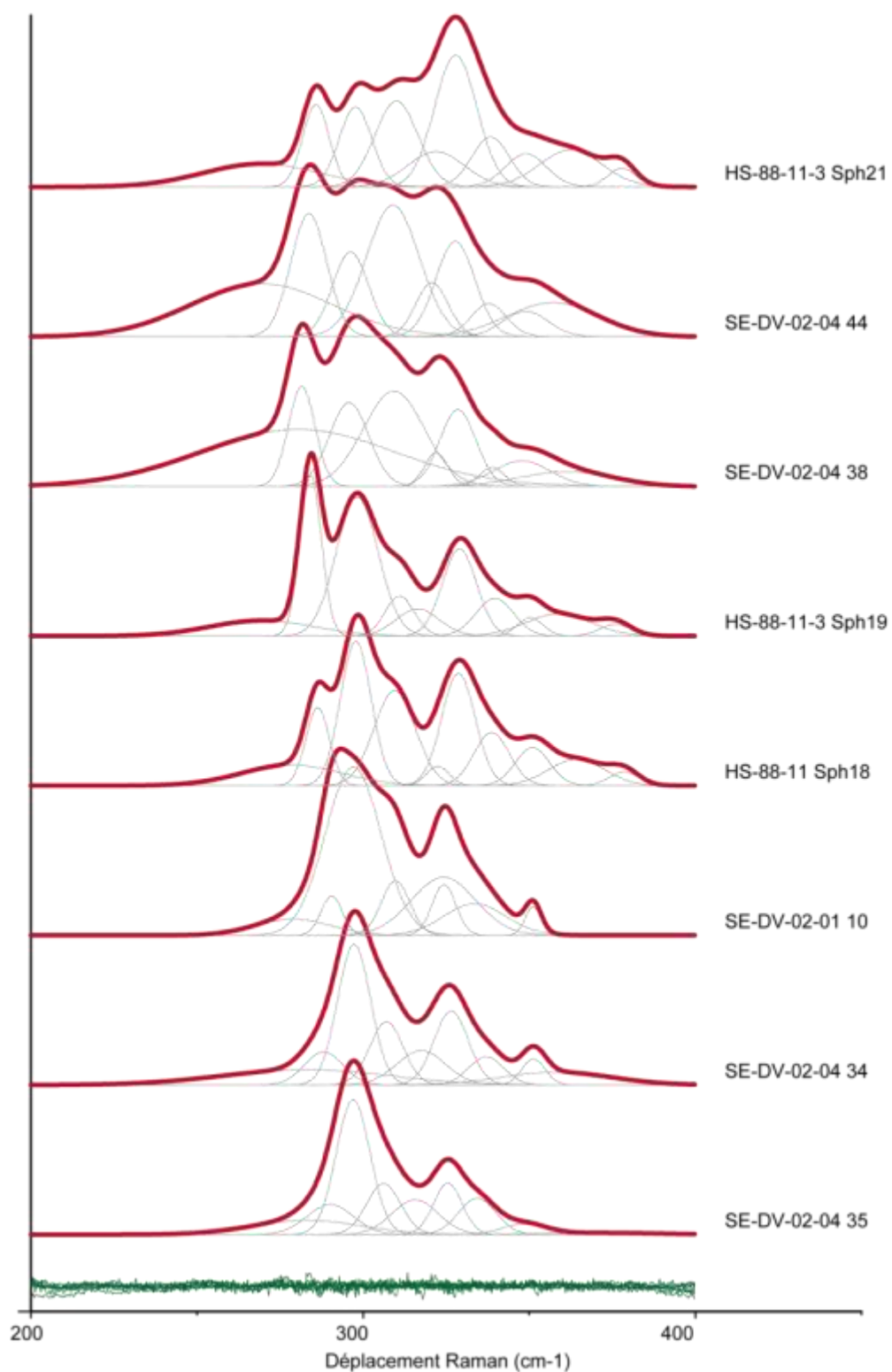


Figure 59 : Spectres Raman de différentes sphalérites ;
Spectres rouges : somme des spectres ; spectres gris : décompositions en gaussiennes ; spectres verts : résidus des spectres
de décompositions (différence entre données et calculs) ; les intensités sont relatives.

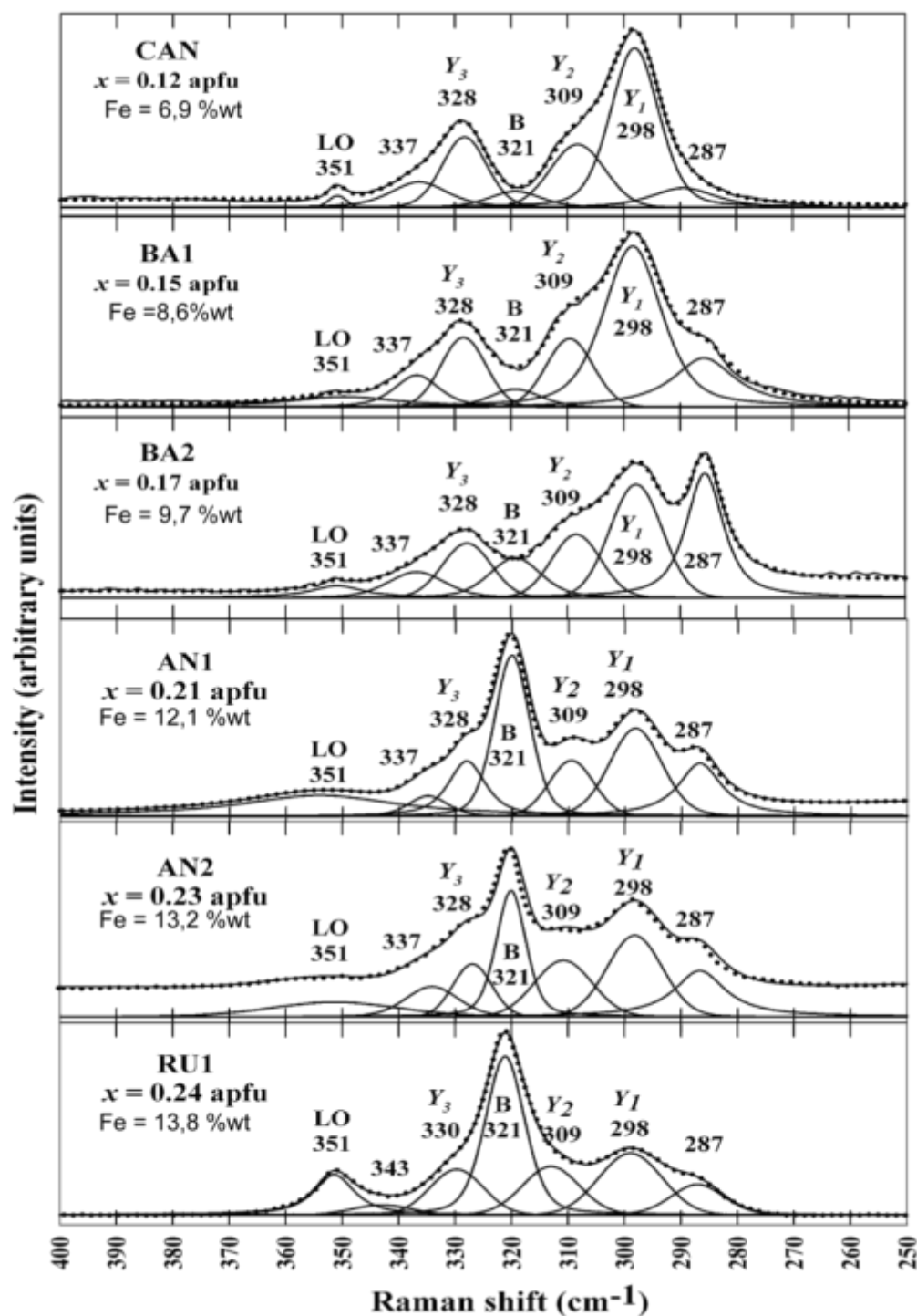


Figure 60 : Spectre de sphalérite en fonction de la concentration en fer (Kharbish, 2007). Chaque ensemble de spectre correspond au spectre somme et aux spectres de la décomposition.

IV.5.4. Caractérisation des sulfures enrichis en étain

La cassitérite, au vu des bandes représentatives en spectroscopie Raman, n'est pas présente dans les échantillons (Figure 61).

D'après les analyses de concentration et de répartition de l'étain faites dans les parties précédentes, nous avons axé notre étude sur la stannite ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) et la k  sterite ($\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$). La solution solide significative existante entre la stannite et la k  sterite est limitée, le zinc pouvant entrer dans la maille élémentaire de la stannite. Pour que la k  sterite apparaisse au détriment de la stannite, il faut un vrai déficit du milieu en Fe (sous forme sulfur  e), ou que Fe soit sous forme de pyrite (haute fugacité de S_2). Compte tenu de la paragenèse de l'échantillon étudiée (SE-DV-07-11), les conditions propices à la formation de k  sterite ne sont pas réunies ; on peut donc exclure sa présence en micro-inclusions dans la sphalérite ou dans la chalcopyrite.

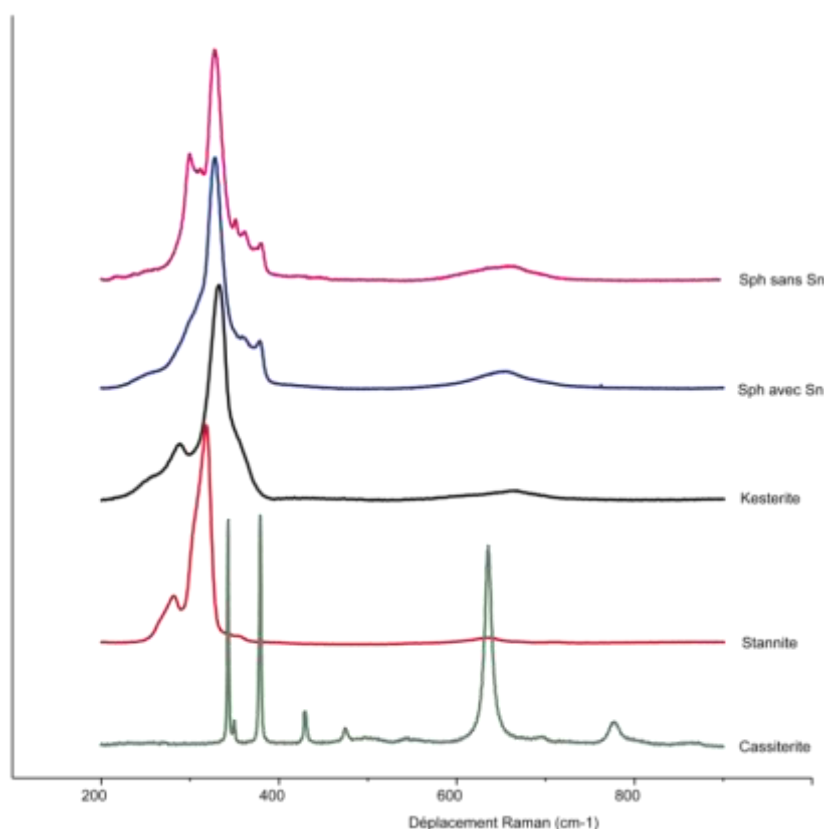


Figure 61 : Spectres de sphalérite (Sph) de l'échantillon SE-DV-07-11 enrichie ou non en étain ; Spectres de sulfures d'étain : stannite et k  sterite ; Spectre d'oxyde d'étain : cassiterite ; Les intensités sont relatives.

L'enrichissement en Sn dans nos échantillons pouvant être lié à des micro-inclusions de sulfures d'étain, stannite ou k  sterite, nous avons soustrait aux spectres des zones enrichies en étain les spectres de sulfures d'étain. La Figure 62 montre que lors de la soustraction d'une faible proportion de stannite (0,3 fois le spectre de stannite) au spectre de la sphalérite enrichie en étain, nous retrouvons un spectre similaire à la sphalérite sans étain. La soustraction de k  sterite paraît être moins probante.

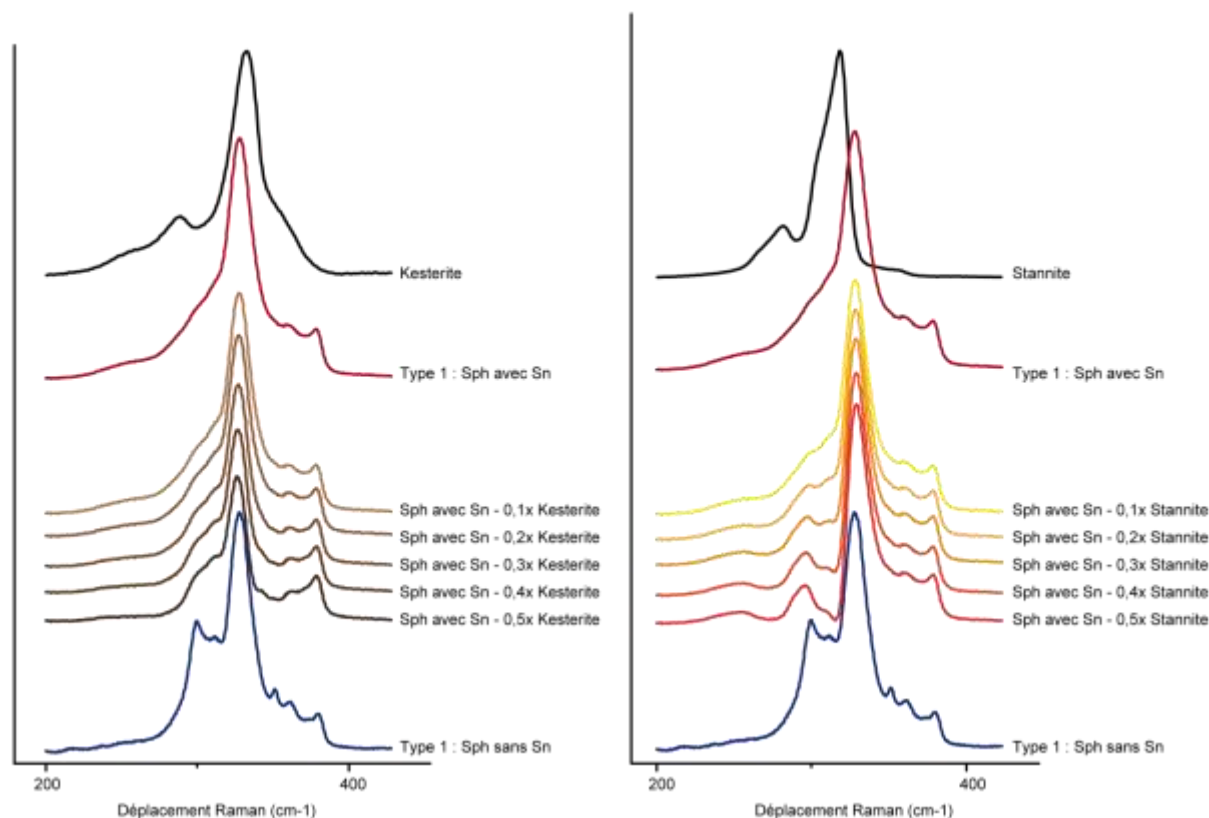


Figure 62 : Comparaison entre la sphalérite et la stannite dans les échantillons enrichis en étain. Les intensités sont relatives.

L'application de notre méthode de décomposition des spectres sur les sphalérites sans étain et celles corrigées des stannites ont des bandes caractéristiques similaires et cohérentes avec le Tableau 14 (Figure 63).

Nos spectres correspondent donc à un mélange de sphalérite (majeure) et de stannite (mineure). La micro-spectroscopie Raman ne permet pas intrinsèquement d'estimer les proportions dans le mélange, car de nombreux facteurs influençant l'intensité mesurée ne sont pas contrôlés (volume sondé, intensité du faisceau laser incident, diffusion de l'échantillon, orientation du cristal ...).

La concentration et la répartition de l'étain dans la chalcoppyrite sont trop faibles pour réaliser des analyses par spectroscopie Raman. Nous n'avons pas pu, par cette méthode, caractériser l'étain dans ce type d'enrichissement.

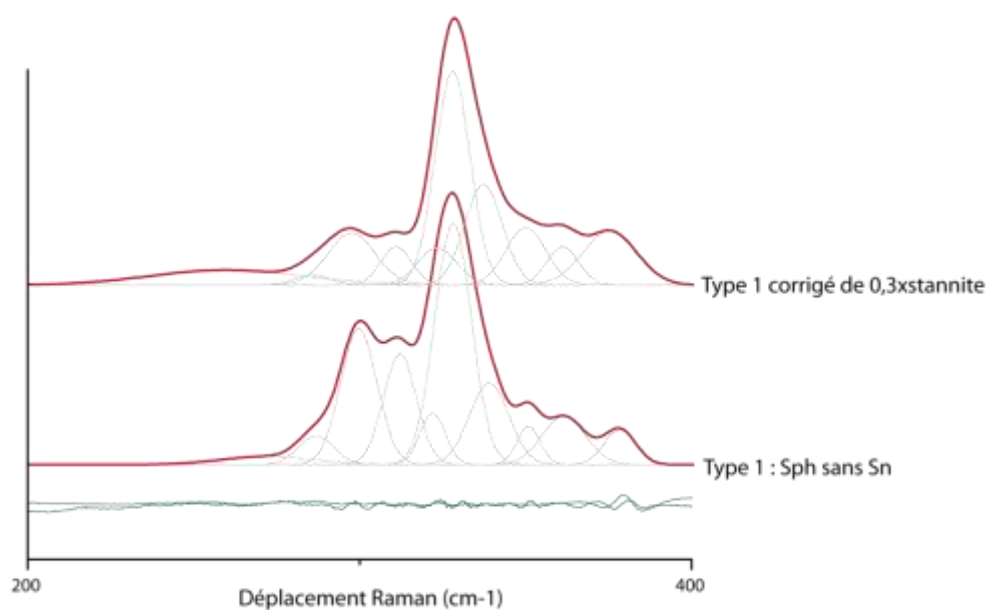


Figure 63 : décompositions des bandes de la sphalérite une fois corrigées de la stannite. Les intensités sont relatives.

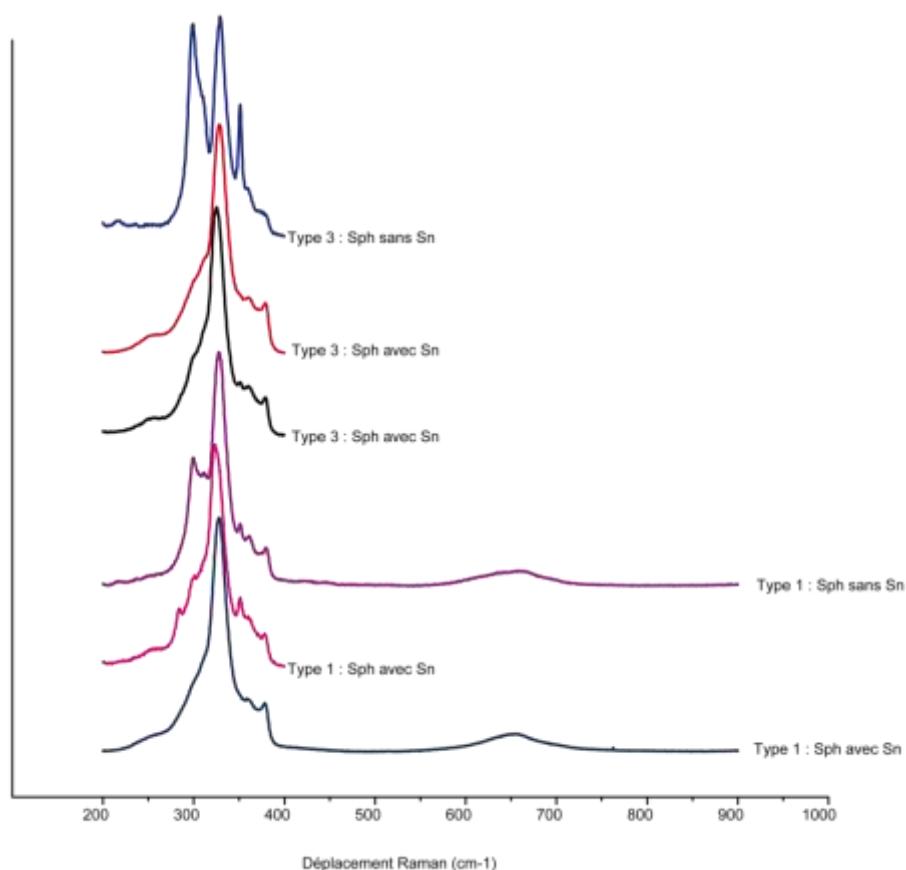


Figure 64 : Spectres sur les zones enrichies ou non en étain dans l'échantillon SE-DV-07-11, pour des enrichissements de type 1 (hérité de la pyrrhotite) et de type 3 (concentration en bordure de sphalérite) ; les intensités sont relatives.

Dans les différents types d'enrichissement en étain, tous les spectres sont similaires (Figure 64), nous pouvons supposer que, dans nos échantillons, l'étain se trouve toujours sous forme de stannite.

IV.6. Processus de concentration de l'étain

Les différentes études effectuées sur les amas sulfurés, actuels ou fossiles, enrichis en étain ont montré que les concentrations élevées étaient principalement corrélées à (1) des interactions entre des fluides hydrothermaux et des sédiments (Escanaba Trough), (2) des apports d'étain au cours de processus tardifs à haute température dans les structures hydrothermales (Kidd Creek) ou (3) liées à un fluide hydrothermal magmatique (Neves Corvo). Dans le cas des enrichissements dans les sulfures associés à des roches ultrabasiques (Rainbow, Logatchev et Ashadze), l'apport d'étain se fait probablement aussi par un fluide précoce.

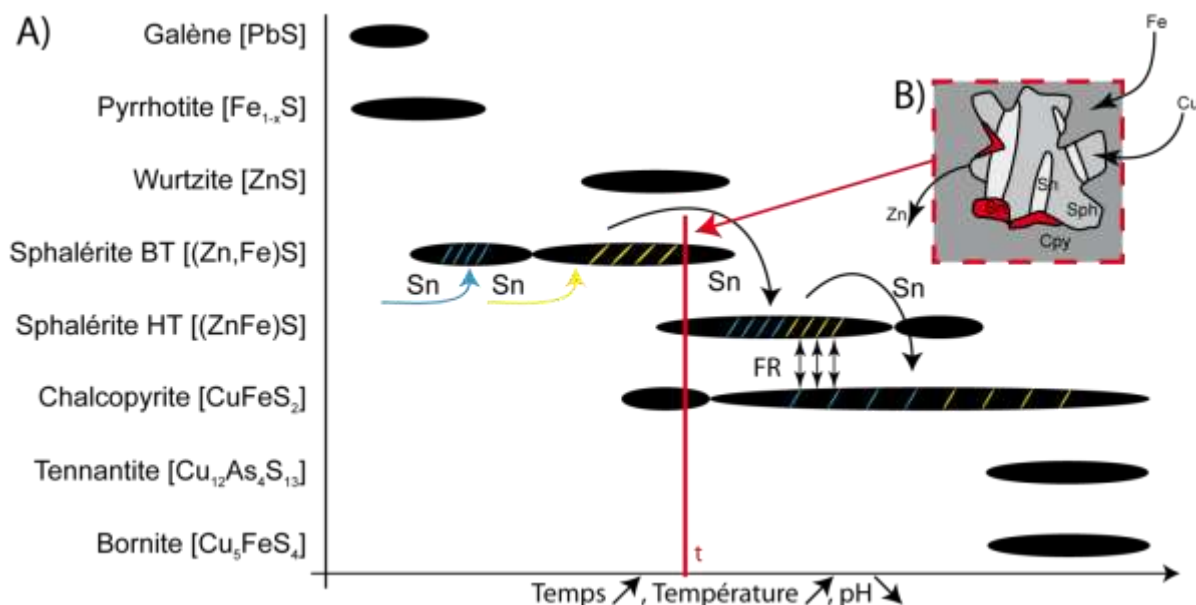


Figure 65 : A) Succession paragenétique, précipitation de l'étain dans la sphalérite basse température (BT) héritée de la pyrrhotite, croissance d'une nouvelle sphalérite haute température (HT) avec de l'étain. Absence d'étain dans la wurtzite.

Front de remplacement (FR) entre la sphalérite et la chalcopryrite, reprécipitation de l'étain dans la chalcopryrite.

B) Evolution de l'étain à l'instant t, bandes très claires : sphalérite basse température héritée de la pyrrhotite avec l'étain, gris : sphalérite haute température, rouge : front de remplacement entre sphalérite et chalcopryrite très riche en étain, gris foncé : chalcopryrite avec de très faibles concentrations en étain.

L'étude de la succession paragenétique (Figure 65) montre une phase d'enrichissement en étain au moment de la pseudomorphose de la pyrrhotite en sphalérite. Cet apport en étain est probablement lié à l'augmentation de fugacité en soufre. Puis, au cours de la croissance de la sphalérite avec des fluides de plus haute température, la précipitation de l'étain s'oriente selon ses bandes de croissances homogènes. Les concentrations moyennes en étain dans ces zones sont de 1 %pds.

Puis, avec la diminution du pH, l'augmentation de la température ($\sim 350^\circ\text{C}$) et de la concentration en cuivre du fluide, la sphalérite est dissoute et remplacée par de la chalcopryrite. On observe alors une concentration plus importante d'étain en bordure de sphalérite. Cette concentration est le résultat d'une accumulation de micro-inclusions de sulfures d'étain, ici la stannite, dans la sphalérite. Les concentrations en étain passent d'un maximum de 2,2 %pds à 8 %pds. Le front de remplacement entre la sphalérite et la chalcopryrite est la zone où les concentrations en étain sont les plus importantes à la fois dans la sphalérite et dans la chalcopryrite.

La chalcopryrite précipite directement à partir du fluide et les concentrations maximales dans ces zones sont de 1,5 %pds Sn, ce qui est relativement faible mais leur répartition est homogène dans les chalcopryrites formées après dissolution de la sphalérite. Il est à noter que ces surconcentrations en étain sont souvent liées à des surconcentrations en zinc, résidus de la sphalérite. Il y a probablement piégeage des stannites du front de remplacement dans la maille de chalcopryrite.

Néanmoins, la bonne corrélation entre Cu et Sn dans la sphalérite et entre Sn et Zn dans la chalcopryrite de remplacement, indique que l'étain est sous forme de micro-inclusions de minéraux spécifiques ou de solution-solide avec la stannite.

IV.7. Origine de l'étain

Les basaltes et les roches ultrabasiques prélevées dans la zone d'étude ne montrent pas d'enrichissement en étain, seuls les échantillons de trondhémite ont des enrichissements en Sn de 2,4 à 4,2 ppm (Silantyev *et al.*, 2011).

La présence de trondhémites est la preuve d'une très forte interaction entre l'eau de mer infiltrée et les gabbros en cours de refroidissement dans la croûte. En effet, ces roches résultent de la fusion partielle de gabbroïdes par des fluides très chauds Koepke *et al.* (2007). (Silantyev *et al.*, 2011) proposent un modèle de mise en place des trondhémites dans un contexte de core complexe contrôlé par des failles de détachement océanique (OCC) impliquant une remontée de diapir mantellique sous la zone de rift. Lorsque le complexe gabbro-péridotite atteint le domaine hydraté par apport d'eau de mer en profondeur le long de la faille de détachement, les conditions au toit du pluton gabbroïque induisent une fusion partielle favorable à la formation d'une roche riche en silice telle que la trondhémite. Ce processus causé par l'interaction entre le système hydrothermal et le système magmatique a été nommé "anatexie hydrothermale" (Silantyev *et al.*, 2009). Ce processus conduit à des préconcentrations locales en étain dans les trondhémites. L'étain sera ensuite extrait par les interactions hydrothermales dans les trondhémites et enrichi dans les fluides, puis dans les minéralisations sulfurées.

IV.8. Conclusion

Dans cette étude qui utilise un grand nombre de méthodes analytiques, nous avons précisé les processus de reconcentration en étain dans les sphalérites et les chalcopryrites de cheminées matures dans des environnements ultrabasiques des grands fonds océaniques. L'utilisation de la micro-spectroscopie Raman a permis de confirmer la présence de cet étain sous forme de micro-inclusions de stannite et non sous forme d'oxydes.

Les plagiogranites océaniques, résultats de la fusion partielle des complexes gabbroïques, sont des roches acides, enrichies en métaux et surtout en étain. Leur lessivage par les fluides hydrothermaux à haute température conduit à extraire l'étain, puis à le concentrer dans les sulfures sur le plancher océanique.

L'étain est fortement soluble et facilement mobilisé dans des environnements très acides, réducteurs et à forte chlorinité. Les complexes chlorurés permettent son transport au travers de la croûte océanique et sa précipitation dans les sulfures au fond des océans. Dans les systèmes hydrothermaux mantelliques, on peut distinguer deux groupes de minéralisations : le premier groupe se forme à des températures faibles à moyennes et se caractérise par la précipitation de zinc, plomb, argent, or et cadmium. Le deuxième groupe implique des fluides plus chauds et se caractérise par des enrichissements en cuivre, fer, indium, sélénium, cobalt, étain et bismuth.

La présence de l'étain dans les minéralisations ultrabasiques est donc étroitement liée à la présence des failles de détachement qui permettent, par injection d'eau en profondeur, la fusion partielle de gabbros et la genèse de roches acides enrichies en étain. L'étain est ensuite extrait de ces roches acides par les interactions hydrothermales et reprecipité en surface sous forme de stannite dans les zones chaudes des cheminées hydrothermales. Les concentrations primaires de l'étain dans les sphalérites peuvent être remobilisées et reconcentrées, à la fois dans la sphalérite et la chalcoppyrite, lors du remplacement de la sphalérite par la chalcoppyrite au cœur des cheminées.

Chapitre V.

**Les terres rares dans les sulfures de
cuivre hydrothermaux**

V.1. Introduction

Les terres rares (Rare Earth Elements, REE) sont un groupe d'éléments allant du lanthane ($Z=57$) au lutétium ($Z=71$). Les REE sont, pour la plupart d'entre eux, trivalents dans les systèmes naturels et présentent alors des rayons ioniques voisins. Leurs comportements géochimiques sont par conséquent d'une très grande cohérence. L'euprium (Eu) et le cérium (Ce) sont néanmoins deux exceptions à cette règle, car ils peuvent être également bivalents ou tétravalents. Le découplage de ces éléments par rapport aux autres REE, peut apporter des informations sur les conditions physico-chimiques des systèmes naturels (fugacité en oxygène, pH). L'euprium divalent se substituera facilement au calcium (Guichard *et al.*, 1979; Morgan and Wandless, 1980). Cet élément sera facilement incorporé alors dans les feldspaths plagioclases calciques (Drake and Weill, 1975; Michard, 1989; Douville *et al.*, 1999). Dans les fluides chauds ($>250^{\circ}\text{C}$), à forte pression et à faible fugacité d'oxygène, Eu^{2+} sera plus stable que Eu^{3+} (Sverjensky, 1984).

Les REE sont peu solubles et sont relativement immobiles pendant l'altération hydrothermale (Michard, 1989). Par conséquent, les fluides hydrothermaux et les minéraux qui en précipitent ont généralement des concentrations faibles en REE. Cependant, de fortes variations de concentration ont été observées dans les systèmes hydrothermaux et dépendent des ligands contenus dans les fluides (Allen and Seyfried Jr, 2005).

La détermination des concentrations en REE dans les sulfures et les fluides hydrothermaux océaniques n'est pas facile du fait de leur pauvreté en ces éléments. Pour cette étude, nous avons utilisé la technique de préconcentration décrite par Barrat *et al.* (1996), et mesuré les concentrations par ICP-MS. Cette étude exploratoire a pour but d'étudier le comportement des terres rares dans les chalcopyrites de différentes structures hydrothermales, sulfures massifs et cheminées hydrothermales. Le choix des chalcopyrites permet de considérer les processus de haute température ($> 300^{\circ}\text{C}$) liés au fluide hydrothermal peu ou pas mélangé avec l'eau de mer.

V.2. Les terres rares dans les fluides

Les premières études de terres rares dans les fluides hydrothermaux ont été effectuées au début des années 1980 (Michard *et al.*, 1983) et ont été suivies par de nombreuses autres : EPR (Michard *et al.*, 1983; Michard and Albarède, 1986), TAG (German *et al.*, 1990; Mitra *et al.*, 1994; Mills and Elderfield, 1995), Snake Pit et MARK (Mitra *et al.*, 1994), Lau Back Arc Basin (Fouquet *et al.*, 1993a), Lucky Strike (Klinkhammer *et al.*, 1995), Broken Spur (James and Elderfield, 1996), Rainbow (Douville *et al.*, 1999), Manus Back Arc Basin (Douville *et al.*, 1999; Bach *et al.*, 2003; Craddock *et*

al., 2010), Logatchev (Schmidt *et al.*, 2007), 5°S MAR (Schmidt *et al.*, 2010), Saldanha (Dias *et al.*, 2011).

Toutes ces études confirment que les compositions des fluides hydrothermaux sont très variables et sont fonction des sites étudiés, de leur environnement géodynamique, de leur substrat, de la température du fluide, et des complexes qui permettent le transport des REE. Néanmoins, tous les fluides sont riches en REE relativement à l'eau de mer et ont une anomalie positive en europium très marquée. De plus, presque tous les spectres de terres rares, normalisés aux chondrites, montrent un enrichissement en terres rares légères (Light rare earth elements, La – Gd, LREE) et un appauvrissement en terres rares lourdes (Heavy rare earth elements, Tb – Lu, HREE).

V.3. Les terres rares dans les sulfures

De par la très faible concentration en terres rares des sulfures et la difficulté des mesures sur des échantillons solides, très peu d'analyses ont été faites sur ces formations.

Les spectres réalisés à partir des concentrations en REE après normalisation aux chondrites dans les sulfures du site TAG (substrat basaltique) montrent une tendance similaire à celle des fluides, c'est-à-dire, un enrichissement en terres rares légères, un appauvrissement en terres rares lourdes et une anomalie positive en europium (Mills and Elderfield, 1995). Les autres phases minérales, anhydrites et oxydes, se formant à l'extérieur des structures hydrothermales de TAG, ont des concentrations en REE plus importantes que les sulfures et sont cohérentes avec un important mélange du fluide avec l'eau de mer au cours de leur précipitation.

V.4. Choix des échantillons

V.4.1. Les sites

Dans cette étude, les échantillons proviennent de différents sites hydrothermaux, Snake Pit, Rainbow, Logatchev 1 et Ashadze 1 et 2.

Le site du Snake Pit a la particularité d'être localisé sur un volcan axial, dans un environnement basaltique. Les sulfures majeurs sont la pyrrhotite, l'isocubanite, la pyrite, la sphalérite, la chalcoppyrite et la marcasite (Ocean Drilling Program Leg 106 Scientific Party, 1986; Mével *et al.*, 1989; Gente *et al.*, 1991; Fouquet *et al.*, 1993b). La température des fluides mesurée in-situ atteint ~350°C. Les échantillons analysés sont principalement des sulfures massifs (Figure 66).

Le site de Rainbow, localisé dans un environnement ultrabasique, est composé majoritairement d'isocubanite, de chalcopryrite, de sphalérite et de pyrrhotite. Les fluides, de très faible pH ($\sim 2,8$) et haute température ($\sim 360^{\circ}\text{C}$), ont la particularité d'avoir des concentrations en REE plus élevées que les autres sites hydrothermaux (Charlou *et al.*, 1997; Donval *et al.*, 1997; Douville *et al.*, 1997; Charlou *et al.*, 2002; Douville *et al.*, 2002). Un échantillon de paroi de cheminée hydrothermale et deux échantillons de sulfures massifs distincts ont été analysés pour ce site (Figure 66).

Le site Logatchev 1, formé dans un environnement ultrabasique, est principalement composé de pyrite, marcasite, sphalérite, chalcopryrite et isocubanite. Ses fluides ont une température $\sim 353^{\circ}\text{C}$, pour un pH $\sim 3,3$ (Murphy and Meyer, 1998; Lein *et al.*, 2003; Gablina *et al.*, 2006; Fouquet *et al.*, 2010). Un échantillon provient de la cheminée Quest, échantillonné entre deux conduits partiellement comblés, et deux autres échantillons proviennent d'une même cheminée (Smokey Strobe), avec un échantillon au cœur de la cheminée et l'autre à l'extérieur (Figure 66).

Les sites Ashadze 1 et Ashadze 2 sont tous les deux positionnés dans un environnement ultrabasique et ont une minéralogie contenant majoritairement de la chalcopryrite, de l'isocubanite, de la sphalérite, de la pyrrhotite et de la pyrite. Les fluides de Ashadze 1, en phases saumures (614 mM Cl), ont été mesurés à $\sim 372^{\circ}\text{C}$, pour un pH de $\sim 3,1$, alors que les fluides de Ashadze 2 ont été mesurés à $\sim 296^{\circ}\text{C}$ pour un pH $\sim 4,1$ (Charlou *et al.*, 2010) et qualifié de "phases vapeurs" (326 mM Cl). Les deux échantillons du site Ashadze 1 ont été prélevés dans la paroi intérieure de deux cheminées hydrothermales (SE2 et SE5) et celui du site Ashadze 2 a été prélevé sur un encroûtement d'une structure en forme de caldera (SE4) (Figure 66).

V.4.2. Les échantillons

Tous les échantillons sont composés de sulfures de cuivre primaires, chalcopryrite et isocubanite, avec plus ou moins de minéraux secondaires, bornite, digénite ou covellite, et quelques rares traces de sphalérite (Tableau 15, Figure 67).

L'échantillonnage a été réalisé par grattage avec un scalpel et récupération d'éclats de sulfures. Chaque analyse correspond à des prises individuelles dont les compositions peuvent légèrement varier au sein d'un même échantillon.

Les échantillons SE-DV-07-30-1 et -3 proviennent de la même cheminée du site Logatchev 1. Le premier a été prélevé dans le cœur de la cheminée, au plus proche du fluide alors que le deuxième a été pris dans une partie plus extérieure de la cheminée hydrothermale.

Tableau 15 : Composition minéralogique des échantillons

N° échantillon	Site	Type échantillon	Composition minéralogique globale	Minéraux étudiés
HS-88-11-8-1	Snake Pit	Sulfure massif		Cpy, Cov
HS-88-11-8-2	Snake Pit	Sulfure massif		Cpy, Cov
IR-DR-01-G-01	Rainbow	Sulfure massif	cpy+iss, CuS secondaire et sph	Cpy
IR-DR-02-G-02-2	Rainbow	Sulfure massif	Cu-rich massif sulfide, fragment Cu-rich chimney	cpy
IR-89-01	Rainbow	Cheminée	cpy+iss	cpy, Bo, traces Sph
SE-DV-06-02-01	Logatchev 1 Smoking crater	Cheminée active	cpy, isocub, sph	cpy, Bo
SE-DV-07-30-1	Logatchev 1 Smokey Storbe	Cheminée active	cpy, isocub, sph	cpy, Bo
SE-DV-07-30-3	Logatchev 1 Smokey Storbe	Cheminée active	cpy, isocub, sph	Cpy, Bo, Sph
SE-DV-03-01	Ashadze 1 SE2	Cheminée	Cpy, isocub, sph, marc, anhy	cpy, traces Sph
SE-DV-04-22-23	Ashadze 1 SE5	Cheminée active	cpy, sph, isocub, anhy, S-Cu 2nd	cpy, sph
SE-DV-04-05	Ashadze 2 SE4	Encroûtement	cpy, sph, isocub	cpy, traces sph

Cpy : chalcopyrite ; Bo : bornite ; Sph : sphalérite ; Cov : covellite;

V.5. Le protocole analytique

Pour chaque analyse, une centaine de mg de fragments de sulfures a été pesée directement dans des béchers fermés de type Savillex, et spikée avec une faible quantité de Tm. Ce petit ajout de Tm produit dans le spectre mesuré une petite anomalie positive en Tm, qui permet, connaissant la masse d'échantillon et la quantité ajoutée, de calculer avec précision les concentrations des autres REE.

Les échantillons ont été ensuite attaqués avec un peu d'eau régale (2 ml) préparée à l'aide d'acides ultra-purs. Après dissolution complète, les échantillons sont évaporés et les résidus repris avec 0.5 ml d'un mélange HNO₃+HCl. Ces solutions sont directement chargées sur des colonnes échangeuses d'ions, et les éluions suivent exactement le protocole décrit par Barrat *et al.* (1996). Les REE sont éluées avec environ 25 ml d'HNO₃ 7N, afin d'obtenir une récupération totale de ces éléments. Ces solutions d'HNO₃ sont alors évaporées complètement et les résidus sont repris avec quelques gouttes d'HNO₃ concentré puis dilués avec 5 ml d'eau ultra-pure. Ce sont ces solutions qui ont été analysées par ICP-MS, avec le spectromètre Thermo Element 2 du Pôle Spectrométrie Océan de Brest.

La capacité du protocole analytique à déterminer avec précision de faibles concentrations de REE a été illustrée à de nombreuses reprises pour des silicates (Barrat *et al.*, 2010) et même pour des eaux (Barrat *et al.*, 2010; Bayon *et al.*, 2011). Dans le cas présent, on peut estimer que l'incertitude analytique des plus basses concentrations déterminées ici est de l'ordre de 15 %.

V.6. Les résultats

Tous les résultats d'analyses sont présentés dans le Tableau 16. Ont été ajoutées à ce tableau les concentrations en REE mesurées dans les fluides des sites hydrothermaux concernés et celles des sulfures de TAG (Mills and Elderfield, 1995), ainsi que la chlorinité des fluides hydrothermaux mesurée pour ces sites (Charlou *et al.*, 2010). Les données de TAG complètent la série d'analyse avec des échantillons d'environnements basaltiques.

Pour la réalisation des spectres de terres rares, les concentrations ont été normalisées aux chondrites (Evensen *et al.*, 1978).

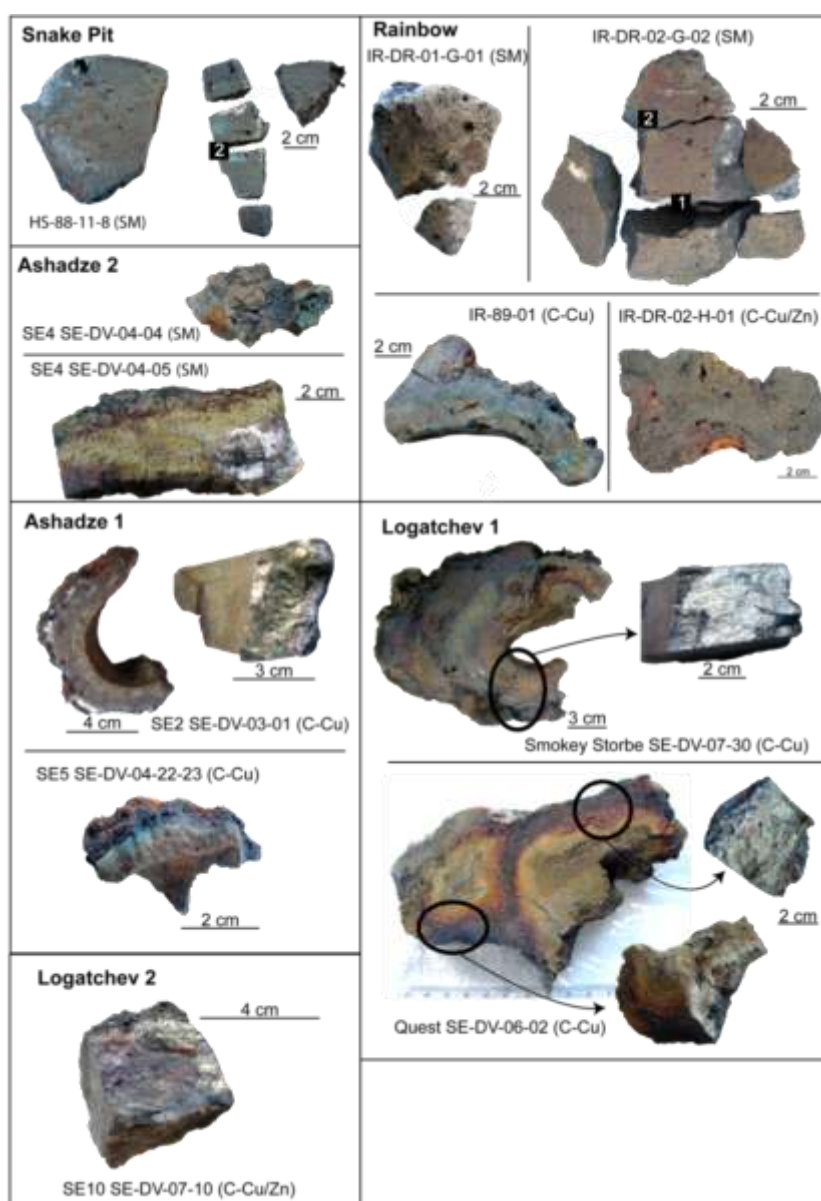


Figure 66 : Photos des échantillons pour les éclats de sulfures de cuivre.
Entre parenthèse C-Cu ou C-Cu/Zn : cheminée de cuivre ou cheminée de cuivre/zinc, SM : sulfure massif.

Tableau 16 : Concentration en terres rares des sulfures de cuivre et des fluides hydrothermaux des différents sites de MAR (ppt), valeurs des chondrites pour la normalisation (Evensen et al., 1978), TAG (German et al., 1990; Mitra et al., 1994; Mills and Elderfield, 1995), Snake Pit (Mitra et al., 1994), Rainbow (Douville et al., 1999), Logatchev (Schmidt et al., 2007).

N# sample	Site	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Yb	Lu	ΣREE	La/Yb	Ce/Yb	Eu/Eu*	Ce/Ce*	Ce/Nd	Cl (mM)*
Chondrite**		245	638	96	474	154	58	204	38	254	1588	57	166	165	25	4161	-	-	-	-	-	-
Sea water (3400m)***	TAG	0,004	0,001	0,001	0,003	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,015	0,000	0,001	0,001	0,000	0,0	2,91	0,21	0,65	0,09	0,19	546
HS-88-11-8-1	Snake Pit	0,113	0,144	-	-	-	-	-	-	-	0,525	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HS-88-11-8-2	Snake Pit	-	0,253	-	-	-	-	-	-	-	0,342	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IR-DR-01-G-01	Rainbow	-	0,172	0,022	0,268	0,046	0,017	0,029	0,008	0,044	0,329	0,008	0,021	0,031	0,004	-	-	1,44	1,31	-	0,48	750
IR-DR-01-G-01	Rainbow	1,517	2,201	0,248	0,974	0,414	0,111	0,154	0,031	0,362	1,526	0,089	0,211	0,174	0,023	8,0	5,89	3,28	1,11	0,72	1,68	750
IR-DR-01-G-01	Rainbow	1,517	2,201	0,248	0,974	0,414	0,135	0,154	0,031	0,362	1,526	0,089	0,211	0,174	0,023	8,1	5,89	3,28	1,35	0,72	1,68	750
IR-DR-02-G-02-2	Rainbow	0,146	0,559	0,047	0,376	0,049	0,187	0,061	0,011	0,068	3,561	0,016	0,038	0,049	0,005	5,2	2,03	2,98	10,43	1,32	1,10	750
IR-89-01	Rainbow	70,972	64,831	4,567	12,566	1,893	8,993	2,352	0,319	1,904	10,510	0,394	1,064	0,889	0,098	181,4	53,86	18,86	13,03	0,50	3,83	750
SE-DV-06-02-01	Logatchev 1	0,129	0,253	0,076	0,512	0,583	-	0,332	0,061	0,406	1,236	0,074	0,209	0,201	0,022	-	0,43	0,33	-	0,56	0,37	511
SE-DV-06-02-01	Logatchev 1	0,120	0,253	0,081	0,508	0,614	-	0,355	0,062	0,394	1,355	0,077	0,217	0,203	0,022	-	0,40	0,32	-	0,58	0,37	511
SE-DV-07-30-1	Logatchev 1	19,674	36,855	5,104	24,594	16,361	14,719	8,469	1,339	7,227	29,140	1,187	2,839	2,179	0,244	169,9	6,09	4,38	3,44	0,81	1,11	511
SE-DV-07-30-1	Logatchev 1	19,439	36,846	5,054	24,173	16,391	14,985	8,521	1,314	7,232	28,932	1,182	2,853	2,197	0,239	169,4	5,97	4,34	3,49	0,83	1,13	511
SE-DV-07-30-1	Logatchev 1	18,857	36,068	5,018	23,917	16,114	14,909	8,338	1,325	7,171	28,090	1,189	2,840	2,176	0,236	166,2	5,85	4,29	3,53	0,83	1,12	511
SE-DV-07-30-1	Logatchev 1	18,857	36,068	5,018	23,917	16,114	16,699	8,339	1,325	7,171	28,091	1,189	2,838	2,176	0,236	168,0	5,85	4,29	3,96	0,83	1,12	511
SE-DV-07-30-3	Logatchev 1	1,894	4,611	0,746	4,108	1,598	1,959	1,792	0,298	1,733	5,648	0,300	0,746	0,637	0,069	26,1	2,01	1,87	3,53	0,90	0,83	511
SE-DV-04-22-23	Ashadze 1	12,670	17,486	1,976	8,172	4,937	0,827	2,775	0,391	1,910	7,175	0,282	0,605	0,358	0,034	59,6	23,90	12,65	0,62	0,68	1,59	614
SE-DV-04-22-23	Ashadze 1	12,344	17,144	1,957	8,147	5,026	0,858	2,688	0,378	1,877	6,994	0,280	0,602	0,353	0,034	58,7	23,63	12,58	0,65	0,68	1,56	614
SE-DV-04-22-23	Ashadze 1	12,344	17,144	1,957	8,147	5,026	0,939	2,688	0,378	1,877	6,994	0,280	0,601	0,353	0,034	58,8	23,63	12,58	0,71	0,68	1,56	614
SE-DV-04-22-23	Ashadze 1	11,916	16,658	1,930	8,193	5,102	0,882	2,552	0,362	1,845	6,751	0,279	0,601	0,371	0,035	57,5	21,69	11,63	0,67	0,68	1,51	614
SE-DV-03-01	Ashadze 1	12,890	16,730	1,824	7,451	2,109	3,858	2,458	0,351	1,792	6,459	0,294	0,658	0,425	0,047	57,3	20,48	10,19	5,17	0,65	1,67	614
SE-DV-04-05	Ashadze 2	0,045	0,558	0,066	0,735	0,174	0,004	0,198	0,040	0,276	0,564	0,037	0,102	0,111	0,016	2,9	0,28	1,30	0,07	1,37	0,56	326
SE-DV-04-05	Ashadze 2	0,056	0,543	0,062	0,710	0,180	0,003	0,209	0,042	0,273	0,748	0,040	0,121	0,117	0,014	3,1	0,32	1,20	0,05	1,31	0,57	326
SE-DV-04-05	Ashadze 2	0,825	1,738	0,283	1,516	1,670	0,030	0,974	0,196	1,028	2,568	0,164	0,450	0,477	0,047	12,0	1,17	0,94	0,07	0,82	0,85	326
SE-DV-04-05	Ashadze 2	0,825	1,738	0,283	1,516	1,670	0,056	0,974	0,196	1,028	2,568	0,164	0,450	0,477	0,047	12,0	1,17	0,94	0,12	0,82	0,85	326
Cpy (BC)***	TAG	12,000	14,000	-	8,500	1,900	1,500	-	-	-	-	-	1,700	0,370	-	-	21,89	9,79	-	0,57	1,22	659
Cpy (BC)***	TAG	-	13,000	-	6,400	1,400	3,300	-	-	-	-	-	0,790	0,740	-	-	-	4,55	-	-	1,51	659
Sulphide (mound)***	TAG	5,900	13,000	-	6,700	1,600	1,700	-	-	1,200	-	-	0,600	0,520	0,062	-	7,66	6,47	-	0,98	1,44	659
Sulphide (mound)***	TAG	12,000	-	-	13,300	2,940	10,200	-	-	2,340	-	-	1,060	1,040	-	-	7,79	-	-	-	-	659
Sulphide (mound)***	TAG	9,800	11,800	-	8,100	1,600	3,400	1,700	-	1,700	-	-	1,300	1,200	-	-	5,51	2,55	6,27	0,57	1,08	659
Rainbow Fluids****	Rainbow	16,669	8,351	0,521	1,587	0,301	4,680	0,456	0,048	0,276	0,026	0,117	0,055	0,006	3,569	36,7	10,98	9,04	9,15	0,92	1,18	750
Logatchev Fluids	Logatchev 1	0,779	1,136	0,129	0,546	0,126	1,292	0,127	0,016	0,082	0,007	0,031	0,021	0,003	0,786	5,1	1857,77	356,88	38,57	0,28	3,91	511
TAG BS Fluids***	TAG	0,551	1,184	0,147	0,745	0,161	0,466	0,144	0,017	0,106	0,561	0,015	0,045	0,034	0,004	4,2	164,19	91,83	31,00	0,71	1,54	659
Snake Pit Fluids	Snake Pit	1,058	0,639	0,077	0,305	0,074	0,333	0,070	0,010	0,041	0,209	0,006	0,011	0,006	0,001	2,8	111,28	25,76	14,00	0,32	1,56	-

V.6.1. Les sites hydrothermaux Snake Pit et TAG (environnement basaltique)

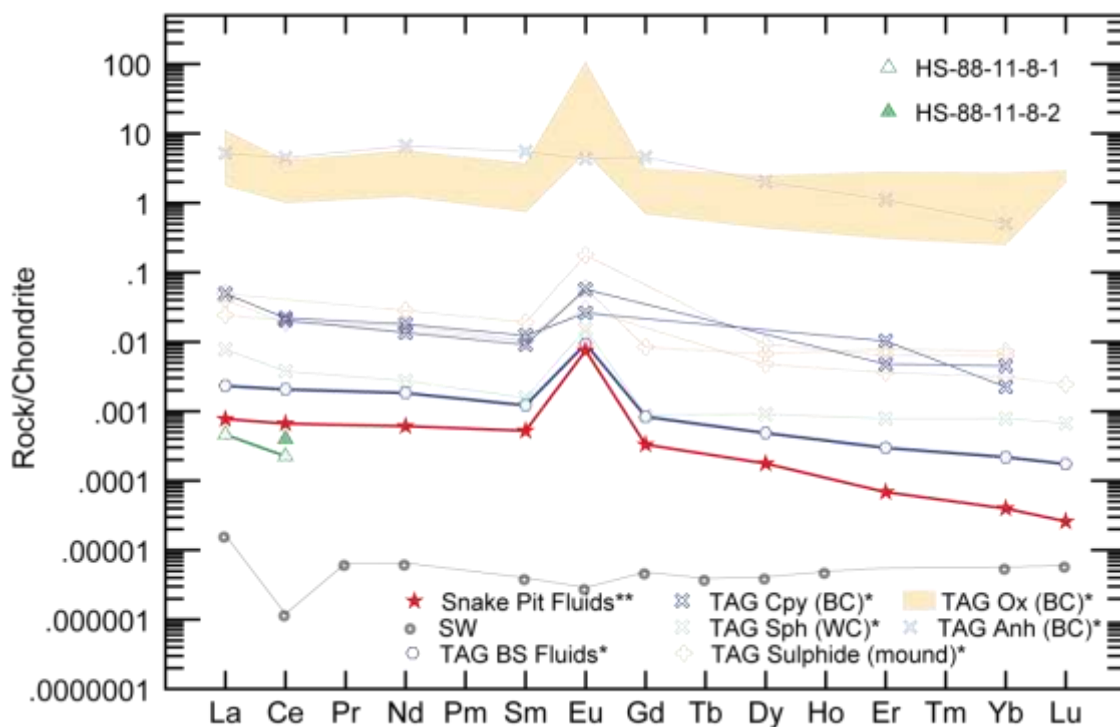


Figure 67 : Composition en terres rares des sites Snake Pit (sulfures : triangles verts, fluides : étoiles rouges) et TAG (sulfures : cpy : croix bleues, sph croix vertes, sulfures massifs : croix orange); Cpy : Chalcoppyrite ; Sph : Sphalérite ; Anh : Anhydrite ; Ox : Oxydes ; * Données sur les concentrations en REE de TAG (Mitra *et al.*, 1994; Mills and Elderfield, 1995; Douville *et al.*, 1999), ** Données sur les concentrations en REE des fluides du site Snake Pit (Douville *et al.*, 1999)

Les concentrations en terres rares dans les fluides du site Snake Pit sont légèrement plus faibles que celles des fluides de TAG (Mills and Elderfield, 1995). Le spectre de concentrations en REE des fluides de Snake Pit (Mitra *et al.*, 1994; Douville *et al.*, 1999) et de TAG (Mills and Elderfield, 1995), suivent les évolutions des spectres d'autres fluides hydrothermaux avec un enrichissement en LREE ($La/Yb=111$ et 10) et une anomalie en europium positive ($Eu/Eu^*=14$ et 9).

Pour TAG, les spectres de REE des sulfures du mont hydrothermal (Sulphide mound) et de la chalcoppyrite du fumeur noir (Cpy BC) (Figure 67) sont similaires entre eux et ils s'apparentent aux sulfures des autres sites hydrothermaux ($La/Yb=5-21$ pour TAG), comme Rainbow ou Logatchev (cf figures suivantes). Tous les échantillons de sulfures présentent une anomalie positive en europium ($Eu/Eu^*=6$), sauf pour l'anhydrite qui présente un spectre plat.

V.6.2. Le site hydrothermal Rainbow (environnement ultrabasique)

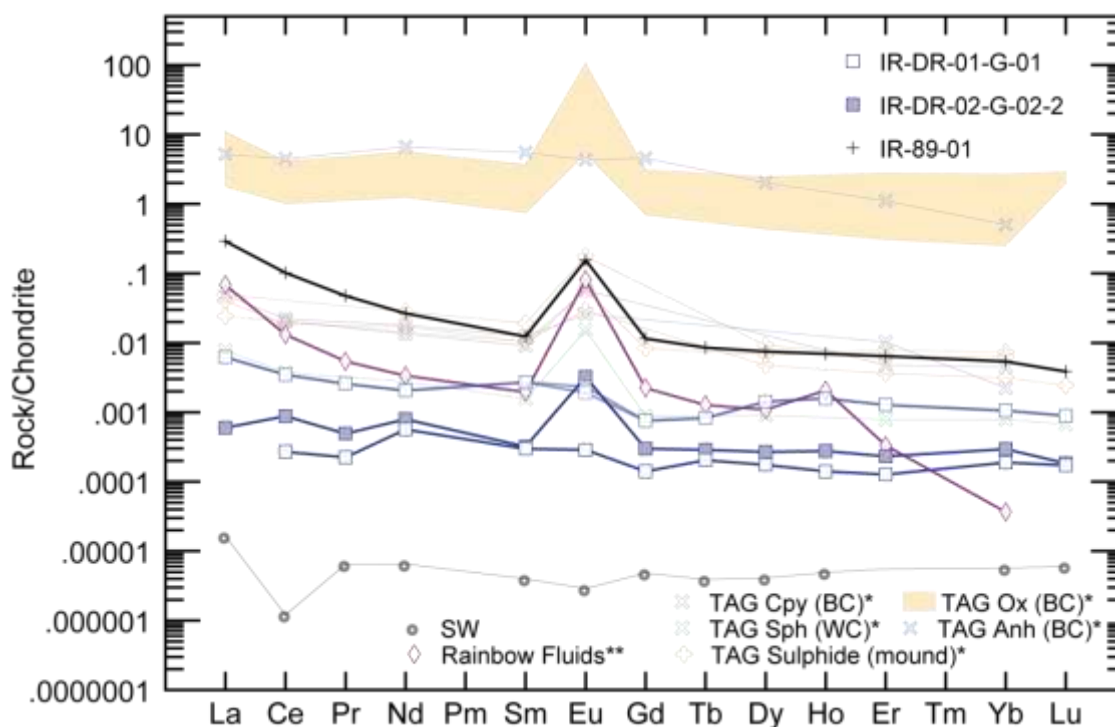


Figure 68 : Spectres de terres rares dans les chalcopyrites provenant de cheminées (croix) ou de sulfures massifs (carrés) et dans les fluides (losanges) du site Rainbow ; * Données sur les concentrations en REE de TAG (Mitra et al., 1994; Mills and Elderfield, 1995; Douville et al., 1999), ** concentration en REE des fluides de Rainbow (Schmidt et al., 2007)

Les fluides hydrothermaux de Rainbow (Douville et al., 1999; Douville et al., 2002) montrent des concentrations en terres rares intermédiaires entre celles des cheminées de chalcopyrite et celles des chalcopyrites massives.

Les deux échantillons de sulfures massifs constitués de chalcopyrite (IR-DR-01-G-01 et IR-DR-02-G-02-2) ont des concentrations en REE plus faibles que la chalcopyrite provenant d'une cheminée hydrothermale (IR-89-01) (Figure 68). Les anomalies en europium sont d'intensités variables ($Eu/Eu^* = 1-13$). Différentes prises de l'échantillon IR-DR-01-G-01 (sulfure massif) constitué de chalcopyrite présentent des concentrations variables, mais un spectre similaire ne montrant pas l'anomalie positive en europium. Pour tous les échantillons, on constate aussi un enrichissement en terres rares légères ($La/Yb = 2-54$). Cet enrichissement est plus marqué dans la chalcopyrite de la cheminée hydrothermale.

V.6.3. Le site hydrothermal Logatchev (environnement ultrabasique)

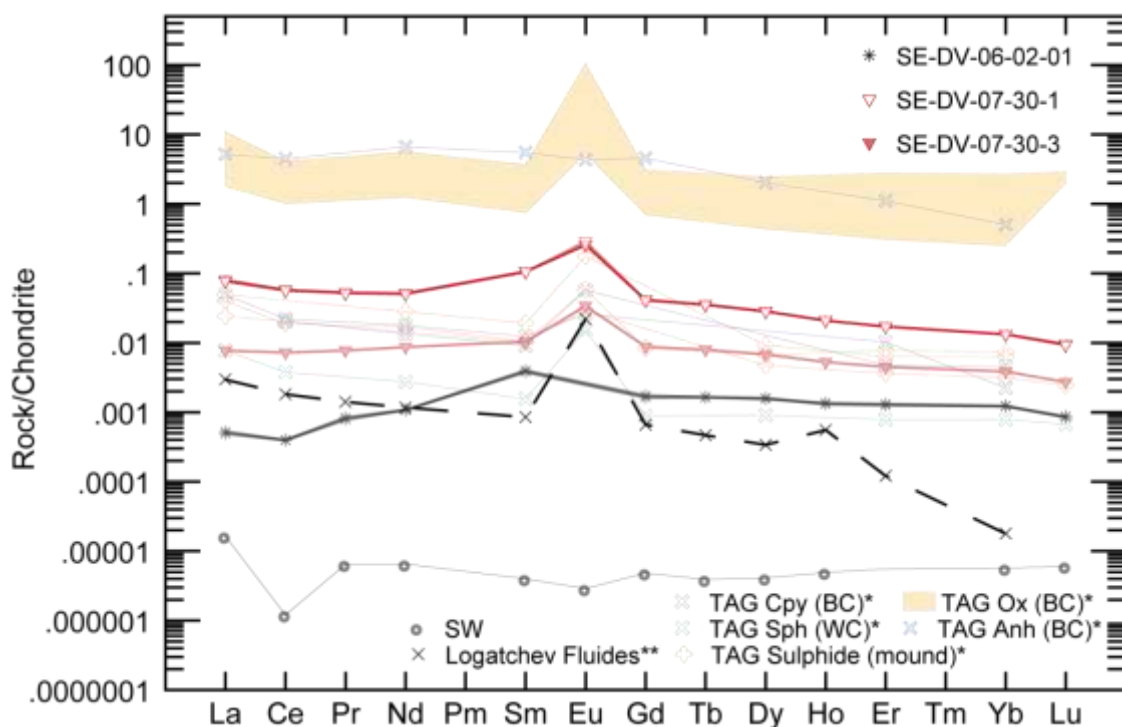


Figure 69 : spectres de terres rares des chalcopyrites (triangles et étoiles) et des fluides (Croix) de Logatchev, * Données sur les concentrations en REE de TAG (Mitra et al., 1994; Mills and Elderfield, 1995; Douville et al., 1999), ** concentration en REE des fluides de Logatchev (Schmidt et al., 2007)

Les fluides hydrothermaux de ce site (Schmidt *et al.*, 2007) ont des concentrations en REE plus faibles que celles des chalcopyrites des cheminées hydrothermales et montrent un enrichissement en LREE ($\text{La/Yb}=164$) et une forte anomalie positive en Europium ($\text{Eu/Eu}^*=31$).

Les chalcopyrites présentent des concentrations variables en terres rares et de faibles anomalies positives en europium. La chalcopyrite de la cheminée Quest (SE-DV-06-02-01) a la concentration en REE la plus faible des échantillons de ce site. De plus, cet échantillon se distingue de tous les sulfures étudiés par son appauvrissement en LREE ($\text{La/Yb}=0,4$). Pour la structure Smokey Strobe, l'échantillon du cœur de la cheminée hydrothermale (SE-DV-07-30-1) est plus enrichi que l'échantillon de la partie extérieure (SE-DV-07-30-3) (0,16 et 0,02 ppb $\sum\text{REE}$) (Figure 69). L'anomalie en europium de ces échantillons est positive ($\text{Eu/Eu}^*=3$). La différence de concentration en LREE et HREE est moins forte pour l'échantillon extérieur (SE-DV-07-30-3) que l'échantillon intérieur (SE-DV-07-30-1) (respectivement $\text{La/Yb}=2$ et 6).

V.6.4. Le site hydrothermal Ashadze (environnement ultrabasique)

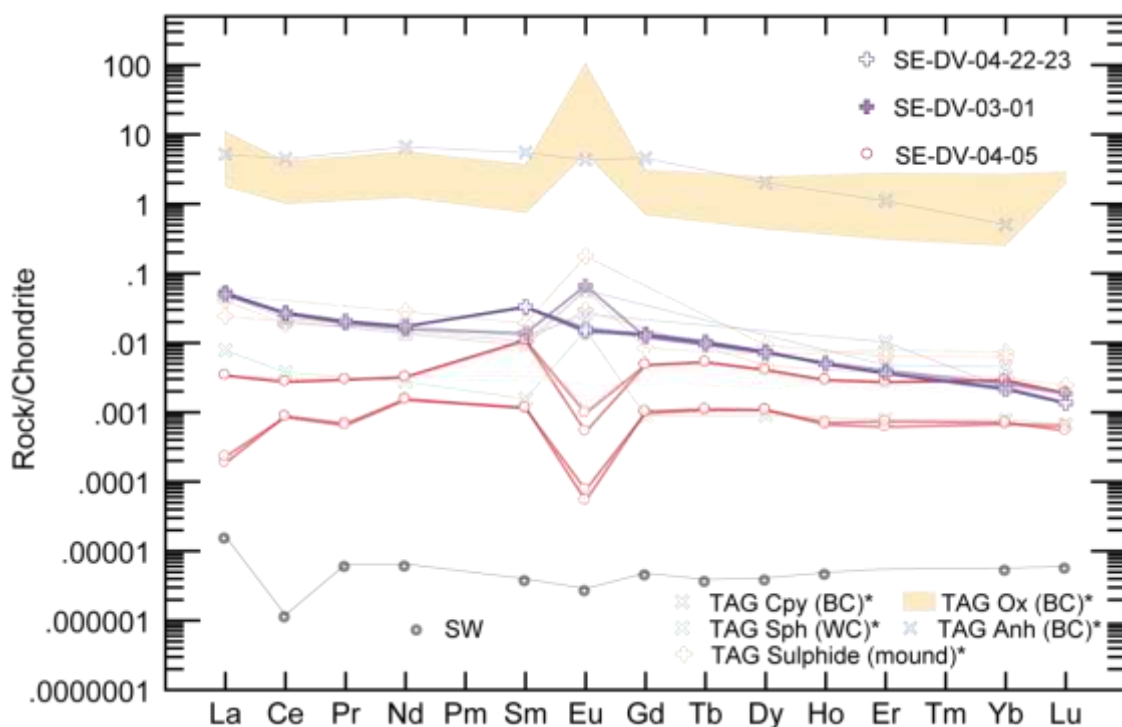


Figure 70 : Spectres des concentrations en terres rares des chalcopyrates de Ashadze, en violet Ashadze 1; en rouge Ashadze 2, autres symboles idem figure 2 et 3, * Données sur les concentrations en REE de TAG (Mitra et al., 1994; Mills and Elderfield, 1995; Douville et al., 1999),

Les chalcopyrates provenant des cheminées du champ hydrothermal Ashadze 1 (SE-DV04-22-23 et SE-DV-03-01) ont des concentrations et des spectres comparables à ceux des échantillons de Logatchev 1. Comme pour Logatchev les spectres de terres rares montrent de légères anomalies positives en europium (cheminée SE2 - SE-DV-03-01), ou des profils à faible anomalie négative en europium (cheminée SE5 - SE-DV04-22-23) (Figure 70). Les spectres montrent également un léger enrichissement en terres rares légères (respectivement $\text{La/Yb}=20$ et 24 ; $\text{Eu/Eu}^*=5$ et $0,7$).

Les chalcopyrates du site Ashadze 2 se singularisent de tous les autres échantillons de sulfures par de fortes anomalies négatives en europium ($\text{Eu/Eu}^*=0,06$). Cette anomalie en europium peut être accompagnée d'une légère anomalie positive en Ce. Sur les différentes prises de l'échantillon SE-DV-04-05 (Ashadze 2), les concentrations sont sensiblement plus faibles que celles des sulfures du site Ashadze 1 (Figure 70), et proches de celles des chalcopyrates de la cheminée Smokey Strobe (SE-DV-07-30-03), sur le site Logatchev 1. Cette anomalie négative en europium n'est pas un artefact

analytique (sur-correction ou possibles interférences isobariques d'oxydes de baryum), elle a été confirmée par différentes attaques. Malheureusement aucune donnée de concentration en REE dans les fluides de ces sites n'a été publiée.

V.7. Discussion

La plupart des spectres des concentrations en REE des sulfures de cuivre analysés dans notre étude sont similaires à ceux des fluides hydrothermaux décrits dans de nombreux articles (Michard *et al.*, 1983; Michard, 1989; German *et al.*, 1990; Klinkhammer *et al.*, 1994; Mitra *et al.*, 1994; Mills and Elderfield, 1995; Douville *et al.*, 1999; Douville *et al.*, 2002; Allen and Seyfried Jr, 2005; Craddock *et al.*, 2010; Schmidt *et al.*, 2010; Schmidt *et al.*, 2011). La similitude des spectres de fluides et de sulfures suggère un fractionnement limité entre le fluide chaud et les sulfures.

Les concentrations en REE des fluides étant très variables, il n'est pas surprenant que les sulfures hydrothermaux présentent eux aussi des variations importantes. Notons qu'à cette diversité, liée aux fluides parents, s'ajoute aussi probablement une variabilité liée à la composition des phases précipitées. Ceci est illustré par la variabilité des résultats obtenus sur les différentes attaques d'un même échantillon (exemple : SE-DV-04-05, IR-DR-01-G-01).

Plusieurs observations ont pu être mises en avant grâce aux différentes analyses :

- La répartition des LREE et HREE : Dans les sulfures de cuivre formés au contact du fluide hydrothermal chaud au cœur des cheminées (température > 300°C), les LREE sont plus enrichies que les HREE; les sulfures de cuivre des parties extérieures des cheminées hydrothermales sont moins riches en REE avec un fractionnement entre LREE et HREE moins important.

- L'anomalie positive en europium qui caractérise généralement les fluides hydrothermaux se retrouve dans les sulfures de cuivre.

- Sur plusieurs sites associés aux roches ultrabasiques les chalcopyrates se singularisent par une anomalie en europium négative ou négligeable.

Les concentrations en REE des sulfures de cuivre analysés montrent globalement deux types de spectres : (1) des spectres enrichis en LREE comparés aux HREE avec une anomalie positive en europium et (2) des spectres avec un enrichissement en MREE plus ou moins important comparé aux LREE et aux HREE, souvent accompagné d'une anomalie en europium très faible ou négative.

V.7.1. Les concentrations en REE des sulfures en environnement basaltique et extérieur de cheminées hydrothermales

Dans les sulfures de cuivre des échantillons massifs ou extérieur de cheminée hydrothermale, les concentrations en REE sont très faibles, à la limite de détection des méthodes d'analyses utilisées. Pour les échantillons étudiés, le fractionnement entre les LREE et les HREE est beaucoup plus faible que pour les échantillons de sulfures de cuivre formés dans un substrat ultrabasique, en contact avec le fluide au cœur des cheminées et à des températures voisines ou supérieures à 350°C.

L'appauvrissement en LREE dans les sulfures de cuivre des zones extérieures des cheminées peut être lié au mélange des fluides hydrothermaux avec l'eau de mer très appauvrie en terres rares (German *et al.*, 1990).

V.7.2. Comparaison des concentrations entre fluide et sulfure

Dans le cas de Rainbow, les concentrations en REE du fluide (Douville *et al.*, 1997; Douville *et al.*, 2002) et des sulfures de cuivre d'une cheminée hydrothermale montrent des spectres de forme similaire, avec un enrichissement en LREE par rapport aux HREE. Ces spectres sont aussi très marqués par une forte anomalie positive en europium. Les concentrations varient légèrement entre les fluides et les sulfures (Figure 71). Les mêmes observations, à la concentration près, peuvent être faites pour les spectres d'échantillons fluides et solides sur le site TAG (Mitra *et al.*, 1994; Mills and Elderfield, 1995) et pour le site Logatchev 1.

L'absence de données concernant les concentrations en REE dans les fluides des sites Ashadze 1 et 2 ne permet pas de comparaisons entre fluides et sulfures, similaires à Rainbow.

La Figure 71 montre, à la fois pour les sulfures et les fluides, une bonne corrélation entre la salinité et les concentrations en terres rares, ce qui conforte l'hypothèse du transport des REE sous forme de complexes chlorurés. Dans le cas du site Ashadze 2, les fluides correspondent à la phase vapeur condensée appauvrie en Cl⁻. Du fait de la faible salinité, les concentrations en terres rares sont plus faibles que pour celles du site Ashadze 1. De plus, les échantillons de ce site se singularisent par un appauvrissement en LREE comparé aux MREE et par une anomalie en europium nettement négative.

La Figure 71 met aussi en avant, à la fois dans les fluides et dans les échantillons de sulfures de cuivre formés à chaud (>300°C), une corrélation entre le fractionnement des spectres (évolution des

LREE, MREE et HREE) d'un côté et l'anomalie en europium de l'autre, en fonction de la chlorinité du fluide. Le découplage entre fluides et solides apparait pour toutes les gammes de salinités, les chalcopyrates étant toujours moins concentrées en terres rares que les fluides. Dans les sulfures, les terres rares peuvent être directement intégrées dans les minéraux ou être portées par l'eau hydrothermale piégée dans les inclusions fluides. A l'extérieur des cheminées, il peut également y avoir un héritage des terres rares de l'anhydrite lors de son remplacement par la chalcopyrte.

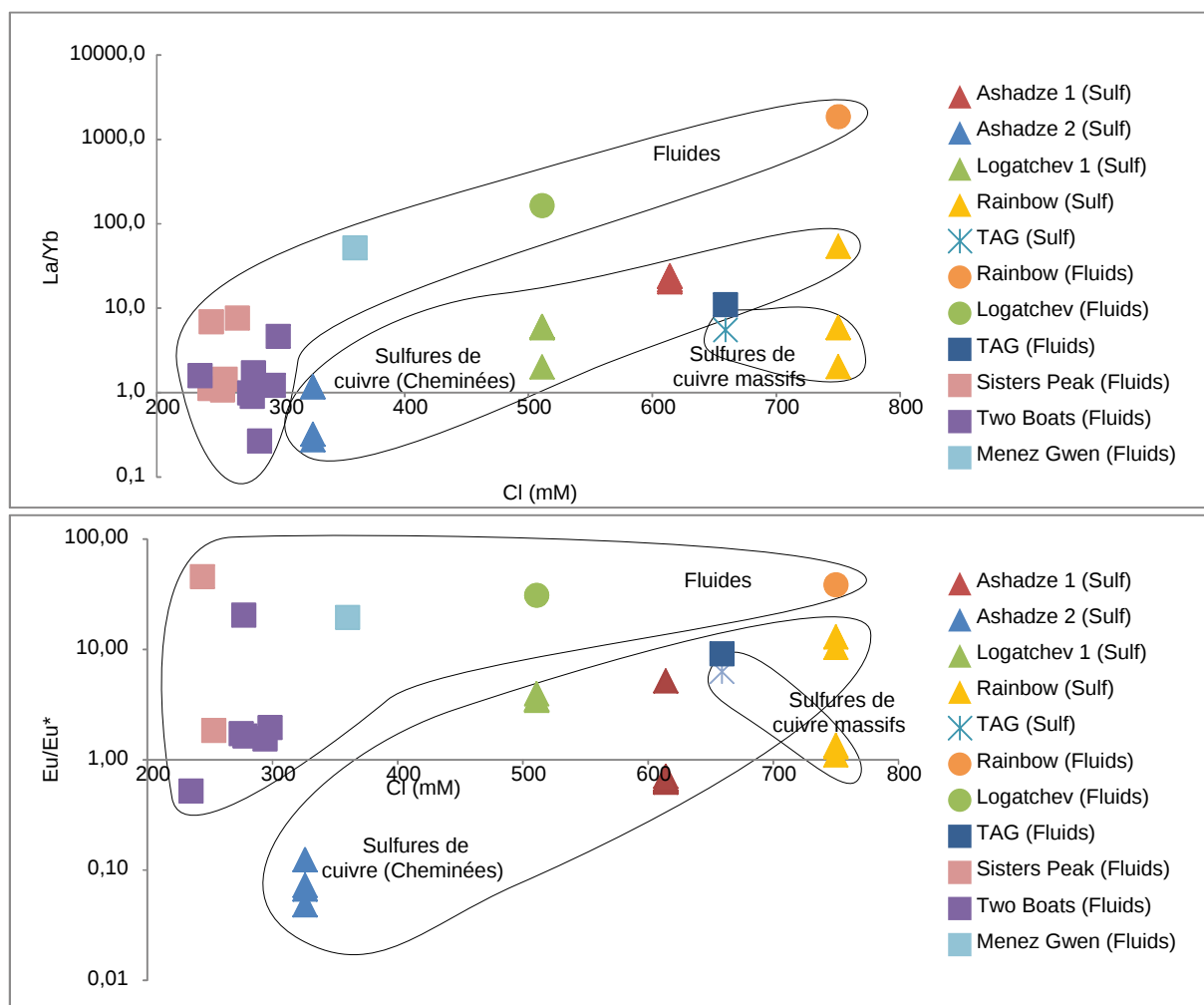


Figure 71 : Relation entre le fractionnement entre LREE et HREE (La/Yb) (normalisés aux chondrites, (Evensen et al., 1978)) des sulfures et la chlorinité des fluides associés (Charlou et al., 2010).

Carré : Fluides d'environnements basaltique. Rond : Fluides d'environnements ultrabasiques. Triangle : Sulfures de cuivre d'environnements ultrabasiques. Etoile : Sulfures de cuivre d'environnements basaltiques. Sulfures et fluides de TAG (Mitra et al., 1994; Mills and Elderfield, 1995), Fluides Rainbow, Logatchev et Menez Gwen (Douville et al., 1999; Douville et al., 2002), Fluides de Sisters Peak et Two Boats (Schmidt et al., 2010).

Des formes de spectres similaires ont été décrites par (Schmidt et al., 2010) dans les fluides de la zone 5°S sur la ride Médio-Atlantique. En effet, les fluides chauds de cette zone, à faible chlorinité,

ont des spectres de REE montrant un appauvrissement en LREE comparé aux MREE et une anomalie en europium très faible voire négative (Figure 72). Dans cette zone les anhydrites sont faiblement enrichies en REE comparées à celles de TAG (Mitra *et al.*, 1994; Mills and Elderfield, 1995) ce qui pourrait correspondre à une formation fortement liée à l'eau de mer qui est beaucoup moins enrichie en REE que les fluides hydrothermaux.

Ces sites montrant des spectres anormaux en REE sont liés à des fluides ayant subi une séparation de phases.

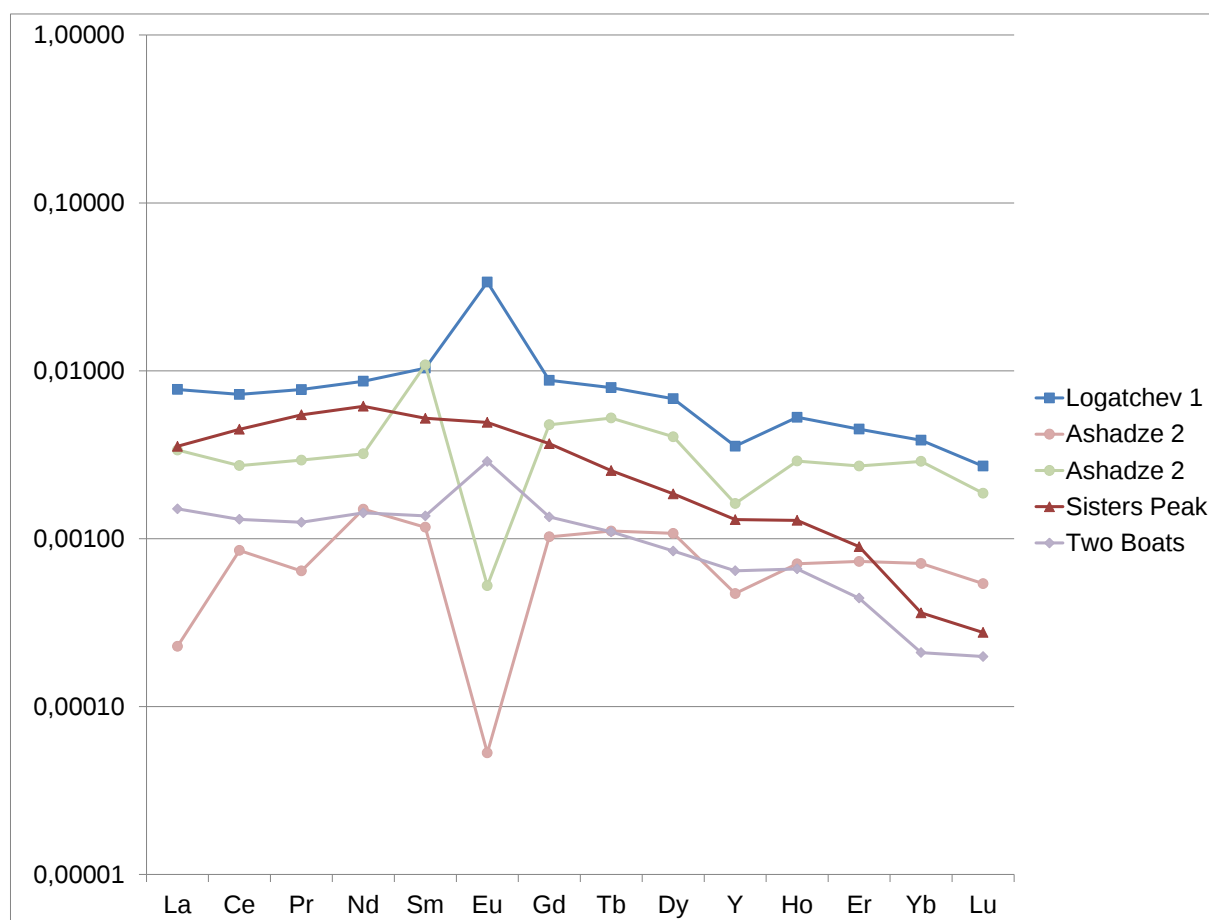


Figure 72 : Spectres REE normalisés aux chondrites (Evensen *et al.*, 1978), Ashadze 1 (phase saumure, carrés) a un enrichissement en LREE, Ashadze 2 (phase vapeur, triangles) montre un appauvrissement en LREE et les sites à 5°S, Sisters Peak (phase vapeur, losanges) a un appauvrissement en LREE ou plat et Two Boats (phase vapeur, ronds) n'a pas de variation entre les LREE et les MREE.

En comparaison, le site Menez Gwen, avec des fluides à faible salinité, possède une anomalie en europium peu accentuée et un fractionnement en REE moyen qui suivent bien cette tendance liée à la séparation de phase (Douville *et al.*, 1999).

Dans les conditions typiques des fluides hydrothermaux des dorsales océaniques, les complexes chlorurés sont les ligands dominants pour les REE (température $>300^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH} \sim 2-3$) (Gamo *et al.*, 1996; Douville *et al.*, 1999; Mayanovic *et al.*, 2002; Migdisov and Williams-Jones, 2002; Allen and Seyfried Jr, 2005; Mayanovic *et al.*, 2005; Migdisov and Williams-Jones, 2006; Mayanovic *et al.*, 2007a, b). Or, Shmulovich *et al.* (2002) montrent que la formation des phases saumures et la présence de complexes chlorurés favorisent l'enrichissement en LREE des fluides. De plus, les complexes se formant entre Cl^- et les LREE sont plus stables à haute température ($>200^{\circ}\text{C}$) et à faible pH ($\sim 2-3$) que les complexes formés avec les HREE (Mayanovic *et al.*, 2008; Migdisov and Williams-Jones, 2008). La différence de stabilité de ces complexes induit donc une plus faible concentration en LREE dans la phase vapeur, ce qui expliquerait leur appauvrissement dans les cheminées liées à des fluides de faible salinité.

De manière générale, il est admis que les systèmes hydrothermaux ont une anomalie positive en europium. Cette anomalie est liée à la sensibilité particulière de l'euporium aux conditions rédox du milieu et à la formation de Eu^{2+} qui se réduit à haute température et pH acide ($\text{pH} \sim 2$) (Sverjensky, 1984; Bilal, 1991). La forme $2+$, qui est plus mobile que la forme $3+$, va préférentiellement être mise en solution dans les systèmes hydrothermaux, intensifiant cette forte anomalie positive. Cette différence de mobilisation est accentuée par le transport par les complexes chlorurés (Haas *et al.*, 1995; Douville *et al.*, 1999; Allen and Seyfried Jr, 2005).

Les fluides des sites Rainbow, Logatchev et Ashadze 1 ont des fortes chlorinités, ce qui correspond à des salinités élevées. Ces fortes salinités résultent de séparations de phases se produisant par baisse de pression lors des remontées adiabatiques du fluide hydrothermal. Les séparations de phase se traduisent par la perte d'une phase vapeur de très faible salinité et la formation de saumure à salinité nettement supérieure à celle de l'eau de mer (Charlou *et al.*, 2010). Ainsi, les fluides de Ashadze 1 correspondraient à la phase saumure, dont la phase vapeur conjuguée et générée par séparation de phase est observée à Ashadze 2 (Charlou *et al.*, 2010).

Au vu des fractionnements et des conditions de transport des terres rares dans les sulfures, la Figure 71 montre une corrélation positive, à la fois pour les fluides et pour les sulfures, entre salinité et concentration en terres rares.

La très faible concentration en LREE dans le spectre des sites TAG peut être liée à l'âge de ce site. En effet, Fouquet *et al.* (1998b) montrent que l'appauvrissement en éléments traces dans les sulfures peut être lié aux processus de recristallisation durant la maturation de l'édifice sulfuré. De plus, une durée de vie très longue peut appauvrir en terres rares la zone profonde de réaction hydrothermale.

V.7.3. Impact du lessivage du substrat

Dans la zone de Ashadze, des études de plagiogranites océaniques, tels que des trondhjémites, ont révélé des anomalies négatives en europium ainsi que des enrichissements en LREE variables selon les échantillons (Silantsev *et al.*, 2011) (Figure 73).

Au cours de la fusion partielle des gabbros dans la croûte, il y a fractionnement des terres rares et surtout de l'euporium qui s'enrichit dans les phases résiduelles. En effet, plus la fugacité en oxygène est importante plus le fractionnement en euporium est fort et induit une anomalie négative (Rollinson, 2009) dans le plagiogranite océanique nouvellement formé. L'importance du fractionnement varie en fonction de la fugacité en oxygène et du taux de fusion de la roche et permet de générer des concentrations en REE et des anomalies en euporium variables dans les trondhjémites. Les trondhjémites étudiées, prélevées sur le plancher océanique, montrent bien ce processus. Cependant les trondhjémites profondes associées aux intrusions les plus récentes et réagissant actuellement avec les fluides, peuvent avoir des concentrations différentes en REE et des anomalies négatives en euporium d'intensité variable.

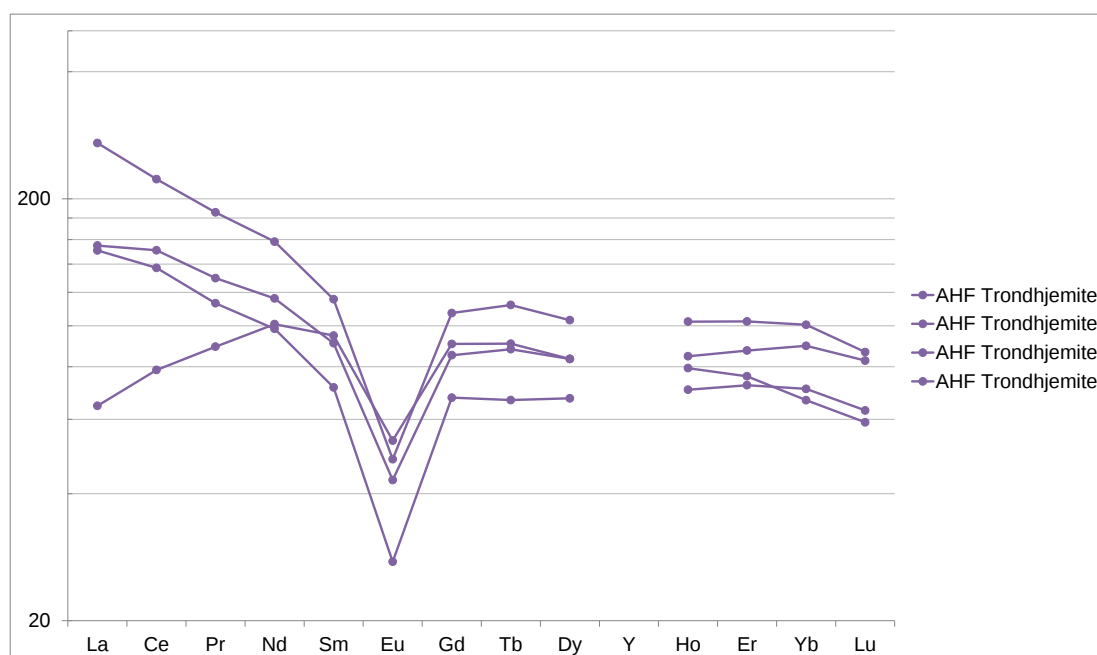


Figure 73 : Spectres de terres rares des échantillons de roche des zones hydrothermales Ashadze (AHF) (Silantsev *et al.*, 2011)

Au cours du lessivage du substrat par le fluide hydrothermal dans la croûte, l'euporium se concentre dans le fluide et les spectres montrent classiquement une forte anomalie positive dans les

fluides et les sulfures (Sverjensky, 1984; Bilal, 1991; Haas *et al.*, 1995; Douville *et al.*, 1999; Allen and Seyfried Jr, 2005). Malgré sa forte tendance à passer dans le fluide, si les roches profondes de la zone de réaction hydrothermale sont nettement appauvries en europium, cette anomalie négative pourra être conservée dans les fluides et les sulfures des cheminées. Le lessivage de trondhjemites présentant une anomalie négative en europium peut ainsi générer des fluides présentant une anomalie négative en europium et qui s'atténuera progressivement. De tels fluides pourront avoir des spectres de terres rares montrant des anomalies négatives, nulles ou moins marquées positivement que celles des fluides ayant réagi avec les basaltes ou les roches mantelliques ne présentant pas ces anomalies négatives en europium.

Dans le cas du site Ashadze 1, l'anomalie en europium est moins importante que dans les autres sites mantelliques comme Logatchev ou Rainbow. On peut donc supposer un impact et un lessivage de la trondhjemite appauvrie en europium.

Les plagiogranites de l'ophiolite d'Oman (Rollinson, 2009) présentent des concentrations en REE variables et caractéristiques de plusieurs contextes géologiques. Cette étude considère différentes périodes de formation des plagiogranites, en fonction du taux de fusion partielle, de la différenciation magmatique, ou de la période de formation pendant la mise en place de l'ophiolite. Les plagioclases formés par fusion partielle dans la zone Wadi Ramji (Figure 74), ont des spectres de terres rares appauvris en LREE comparés aux MREE et une anomalie en europium soit négative, soit positive, soit nulle. Les modèles de fusion partielle des gabbros dans cette zone en fonction de la quantité de plagioclases ajoutés, montrent des fractionnements différents pour l'euporium. Plus la proportion de plagioclases est faible, plus l'anomalie en europium est négative.

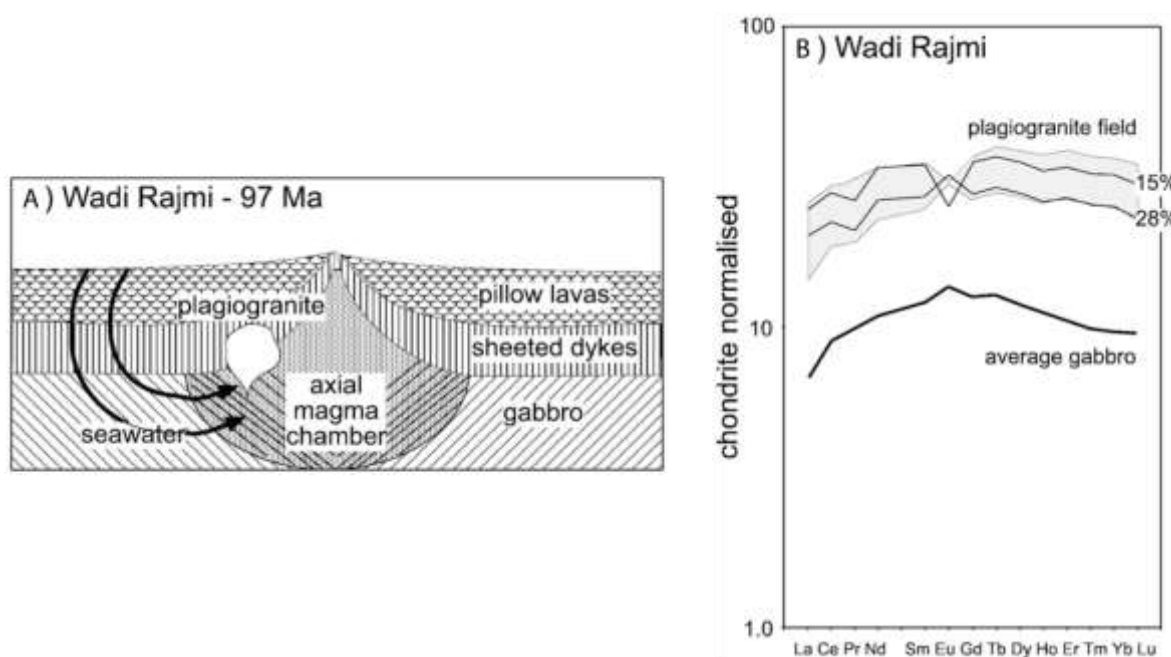


Figure 74 : Etude des plagiogranites de l'ophiolite d'Oman, région de Wadi Ramji (Rollinson, 2009)

A) Modèle de formation des plagiogranites de Wadi Ramji par fusion partielle des gabbros dans une chambre magmatique axiale.

B) Spectres de REE normalisés aux chondrites des plagiogranites "précoces" de Wadi Rajmi (zone grisée) comparé aux compositions du mélange (ligne noire fine) calculées pour la fusion partielle d'une composition moyenne de gabbro (ligne noire épaisse). Le modèle de mélange prend en compte 5% de fusion partielle d'un gabbro à hornblende en équilibre avec un résidu composé de 65% de plagioclases et 35% de clinopyroxènes duquel ont fractionné les plagioclases. Les compositions montrées sont celles pour un mélange additionné de 15 et 28% de plagioclases.

L'intensité de l'anomalie en europium dans les fluides et les solides pourrait dépendre de l'importance de la contribution des différentes roches impliquées dans les réactions hydrothermales. On peut considérer que pour Ashadze 2 l'interaction fluide trondhjémite est maximale. Par ailleurs, ce processus, additionné d'une séparation de phase, induit des fluides faiblement concentrés en REE et des spectres appauvris en LREE.

V.8. Conclusion

Au vu (1) des spectres de terres rares dans les sulfures de cuivre précipités à haute température au contact des fluides et (2) des spectres des fluides hydrothermaux, nous pouvons supposer l'absence de fractionnement au cours de la précipitation des sulfures. Néanmoins, les concentrations en REE diminuent dans les sulfures plus éloignés de l'évent et des fluides chauds.

Nos études montrent un lien direct entre salinité et concentrations en terres rares dans les fluides et les solides qui en résultent, confirmant ainsi le transport des terres rares sous forme de complexes chlorurés et l'importance des séparations de phases.

Cette étude met aussi en avant l'importance de la nature des roches dans les zones de réaction pour expliquer les spectres de terres rares dans les fluides et les sulfures. Malgré la solubilité plus importante de l'euporium par rapport aux autres terres rares, une source appauvrie en euporium telle que les trondhjémites se marque par des anomalies négatives ou nulles dans les fluides et dans les sulfures. L'anomalie négative en euporium pourrait ainsi servir à discuter et discriminer les types de roches impliquées dans les zones de réactions hydrothermales en profondeur.

Chapitre VI.

Evolution des rapports isotopiques du cuivre dans les structures hydrothermales liées aux roches ultrabasiques

VI.1. Introduction

Le cuivre possède deux isotopes stables de masses 63 et 65 dont l'abondance moyenne respective est 69,17% et 30,83% (Shields *et al.*, 1964) et il a une gamme de variations isotopiques connue de 15 ‰ (Wall *et al.*, 2011). Le standard isotopique adopté internationalement est le NIST SRM 976 à partir duquel les valeurs isotopiques sont reportées par la notation delta (équation 1, avec éch pour échantillon et Std pour le standard SRM 976) :

$$\delta^{65}\text{Cu} = \left(\frac{\left(\frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}} \right)_{\text{éch}}}{\left(\frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}} \right)_{\text{Std}}} - 1 \right) \times 1000$$

Depuis quelques années, l'arrivée des MC-ICP-MS a permis d'étudier la variabilité de la composition isotopique du cuivre dans les processus géologiques et de discuter des facteurs de fractionnement. Les premiers résultats obtenus ont montré que dans les dépôts sulfurés hydrothermaux formés à haute température (température > 150°C, hypogène), la gamme de valeurs isotopiques est de l'ordre de 2,5 ‰ (moyenne $\delta^{65}\text{Cu} \sim 0,29$ ‰) (Maréchal *et al.*, 1999; Zhu *et al.*, 2000; Larson *et al.*, 2003; Graham *et al.*, 2004; Rouxel *et al.*, 2004; Mason *et al.*, 2005; Mathur *et al.*, 2005; Asael *et al.*, 2007; Maher and Larson, 2007; Ikehata *et al.*, 2008; Fernandez and Borrok, 2009; Kimball *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2009; Mathur *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2010; Mathur *et al.*, 2010), alors que les dépôts formés à basse température (température < 150°C), les dépôts sédimentaires (sulfures primaires), les zones d'enrichissement supergène (sulfures secondaires), les drainages de mines acides (sulfures secondaires), ont une variabilité de composition de l'ordre de 12 ‰ (moyenne $\delta^{65}\text{Cu} \sim -0,17$ ‰) (Maréchal *et al.*, 1999; Zhu *et al.*, 2000; Larson *et al.*, 2003; Markl *et al.*, 2006; Asael *et al.*, 2007; Balistrieri *et al.*, 2008; Borrok *et al.*, 2008; Ikehata *et al.*, 2008; Haest *et al.*, 2009; Kimball *et al.*, 2009; Mathur *et al.*, 2009; Mathur *et al.*, 2010; Mathur and Schlitt, 2010) (Figure 75).

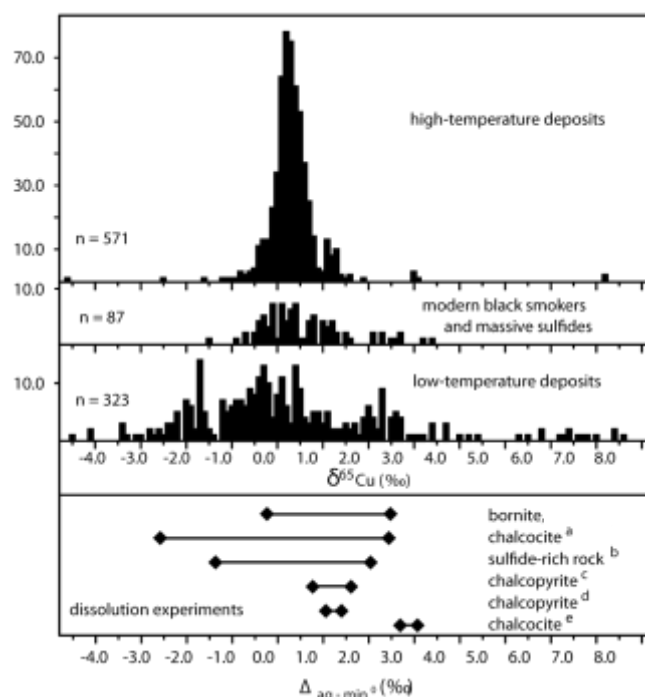


Figure 75 : Compilation de données $\delta^{65}\text{Cu}$ ($n=981$) (Wall et al., 2011), dépôts haute température de sulfures primaires (température $> 150^\circ\text{C}$, dépôts hypogènes), sulfures de cheminées hydrothermales et sulfures massifs (mélange de sulfures primaires et secondaires, dépôts basse température (température $< 150^\circ\text{C}$, sédimentaires, supergène enrichi et drainage de mine acide) (Maréchal et al., 1999; Zhu et al., 2000; Larson et al., 2003; Markl et al., 2006; Asael et al., 2007; Balistrieri et al., 2008; Borrok et al., 2008; Ikehata et al., 2008; Haest et al., 2009; Kimball et al., 2009; Mathur et al., 2009; Mathur et al., 2010; Mathur and Schlitt, 2010) (Maréchal et al., 1999; Zhu et al., 2000; Larson et al., 2003; Graham et al., 2004; Rouxel et al., 2004; Mason et al., 2005; Mathur et al., 2005; Asael et al., 2007; Maher and Larson, 2007; Ikehata et al., 2008; Fernandez and Borrok, 2009; Kimball et al., 2009; Li et al., 2009; Mathur et al., 2009; Li et al., 2010; Mathur et al., 2010).

Note : un échantillon ayant une composition isotopique inférieure à -5‰ n'apparaît pas dans le graphique des compositions isotopiques à haute température et neuf échantillons ayant une composition isotopique inférieure à -5‰ n'apparaissent pas dans le graphique des compositions isotopiques à basse température.

VI.2. Systématique des isotopes du cuivre

VI.2.1. Composition isotopique des différents réservoirs terrestres

La composition isotopique du cuivre a été mesurée dans différents grands réservoirs composant la lithosphère et l'hydrosphère :

- Loess : $\delta^{65}\text{Cu} = 0,02\text{‰}$ (Li et al., 2009).
- Granites (Chaine Lachlan Fold, SE Australie) : I-type : $\delta^{65}\text{Cu} = 0,01 \pm 0,3\text{‰}$ (Li et al., 2009).
S-type : $\delta^{65}\text{Cu} = -0,03 \pm 0,4\text{‰}$ (Li et al., 2009).
- Basaltes continentaux : $\delta^{65}\text{Cu} = 0,07 \pm 0,08\text{‰}$ (Archer and Vance, 2004).

- "Oceanic Island Basalt": $\delta^{65}\text{Cu} = 0 - 0,2 \text{ ‰}$ (Luck *et al.*, 2003; Ben Othman *et al.*, 2006).
- MORB : $\delta^{65}\text{Cu} = -0,2 - 0 \text{ ‰}$ (Rouxel *et al.*, 2004; Ben Othman *et al.*, 2006).
- Péridotites : $\delta^{65}\text{Cu} = 0 - 0,2 \text{ ‰}$ (Ben Othman *et al.*, 2006).
- Péridotites serpentinisés (Site hydrothermal Rainbow, MAR) : $\delta^{65}\text{Cu} = 0,14 \text{ ‰}$ (Rouxel *et al.*, 2004).
- Basaltes (Site hydrothermal Lucky Strike, MAR) : $\delta^{65}\text{Cu} = -0,2 \text{ ‰}$ (Rouxel *et al.*, 2004).
- Eau de mer : $0,09 \text{ ‰} < \delta^{65}\text{Cu} < 1,15 \text{ ‰}$ (Vance *et al.*, 2008).

VI.2.2. Fractionnement isotopique du cuivre dans les gisements terrestres

Les gisements de cuivre de type porphyre cuprifère sont des environnements très favorables à l'étude des isotopes du cuivre. De nombreuses études ont montré une gamme de valeurs isotopiques comprise entre -16,5 et +10 ‰ dans les minéraux secondaires. Ces gisements très riches en cuivre sont le résultat de différentes étapes d'altération et d'enrichissement en cuivre. Le processus de minéralisation commence par la formation à haute température de sulfures hypogènes. Ils vont être exposés à la surface par des phénomènes d'érosion ou par d'autres mécanismes tectoniques, puis lessivés (Ague and Brimhall, 1989; Rona and Speer, 1989; Mathur *et al.*, 2010). L'altération par oxydation de la chalcopirite, sulfure de cuivre hypogène principal, relargue du Cu^{2+} dans le fluide. Le cuivre oxydé est transporté en profondeur et reprécipite sous forme de chalcocite dans les environnements réducteurs (Lichtner and Biino, 1992). Le cycle de lessivage et de reprécipitation entraîne la formation de trois couches distinctes contenant du cuivre : (couche 1) un couvercle avec des oxydes de fer et des sulfures résiduels, (couche 2) une couche supergène fortement enrichie en cuivre par la précipitation de la chalcocite et (couche 3) la zone hypogène contenant encore les sulfures primaires.

Mathur *et al.* (2009) montrent que les zones lessivées et altérées par oxydation (Zone 1) sont appauvries en isotopes lourds ($\delta^{65}\text{Cu} = -9,9 - 0,14 \text{ ‰}$). La zone 2, constituée de sulfures supergènes, présente une signature isotopique plus étendue ($\delta^{65}\text{Cu} = -0,3 - 6,5 \text{ ‰}$) ; tandis que les variations isotopiques dans les sulfures primaires (zone3) présentent une variation très faible ($\delta^{65}\text{Cu} = -1 - 1 \text{ ‰}$). Ces données sont cohérentes avec d'autres études sur des porphyres de cuivre. Après une étude sur au moins deux dépôts sulfurés aux Etats-Unis (Silver Bell et Ray), Mathur *et al.* (2010) proposent une corrélation entre les compositions isotopiques des sulfures de cuivre lessivés et les sulfures de cuivre enrichis (Figure 76). On peut ainsi observer que plus le lessivage est important, plus il y aura de différence entre les compositions isotopiques du cuivre dans les structures complémentaires (Mathur *et al.*, 2010) (Figure 76).

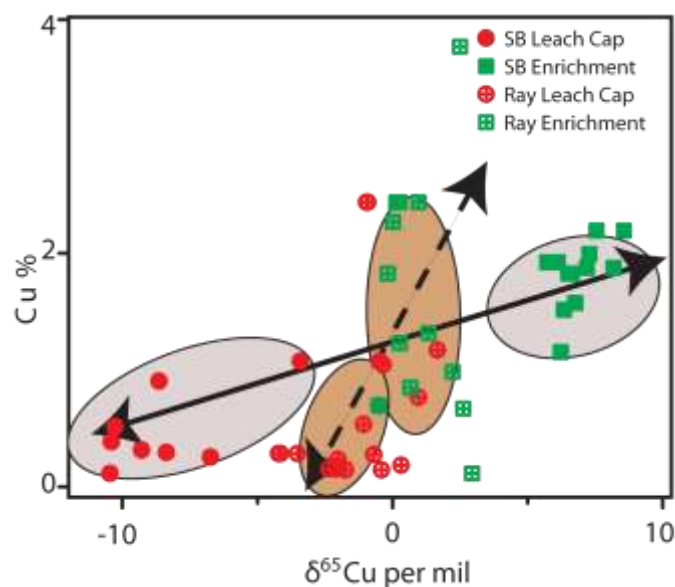


Figure 76 : Relation entre concentration en cuivre dans les minéraux et fractionnement isotopique du cuivre (Mathur et al., 2010), SB : Silver Bell, Leach Cap : couche lessivée par oxydation, Enrichissement : couche supergène. Pour les dépôts de Silver Bell et Ray, il y a une corrélation entre les sulfures appauvris en cuivre et en isotopes lourds et les sulfures enrichis en cuivre et en isotopes lourds

D'autres études sur des minerais de gisements continentaux ont mesuré des compositions isotopiques du cuivre : pour des cuivres natifs échantillonnés dans des dépôts de minerais américains, européens et russes $\delta^{65}\text{Cu} = -0,331 - 1,25 \text{ ‰}$ (moyenne $\delta^{65}\text{Cu} = 0,38 \text{ ‰}$) ; pour des oxydes de cuivre (malachite et azurite) $\delta^{65}\text{Cu} = -0,258 - 1,585 \text{ ‰}$ (moyenne $\delta^{65}\text{Cu} = 0,492 \text{ ‰}$) ; pour des chalcopyrates de gisements continentaux dans des roches volcaniques $\delta^{65}\text{Cu} = -0,526 - 0,398 \text{ ‰}$ (moyenne $\delta^{65}\text{Cu} = -0,097 \text{ ‰}$) (Zhu et al., 2000).

En ce qui concerne les dépôts volcanogéniques de sulfures massifs, les variations isotopiques sont globalement faibles pour les minerais primaires riches en chalcopryrite et en pyrite ($\delta^{65}\text{Cu} = -0,34 - 0,29 \text{ ‰}$) et plus importants pour les minéraux secondaires tels que la malachite ($\delta^{65}\text{Cu} = 2,63 - 2,97 \text{ ‰}$) et le cuivre natif ($\delta^{65}\text{Cu} = 1,43 - 1,71 \text{ ‰}$) (Ikehata et al., 2011).

VI.2.3. Composition isotopique du cuivre dans les dépôts hydrothermaux océaniques

Les variations de la composition isotopique du cuivre dans les sulfures primaires (chalcopryrite) des sites hydrothermaux océaniques sont significatives mais généralement $<2 \text{ ‰}$. Dans le cas des chalcopyrates de la Ride Est-Pacifique, des analyses d'échantillons de chalcopryrite ont pour composition isotopique (Zhu et al., 2000) :

- $\delta^{65}\text{Cu} = 0,34$ et $1,14$ ‰ (moyenne $\delta^{65}\text{Cu} = 0,76$ ‰) pour les sites actifs à 21°N .
- $\delta^{65}\text{Cu} = -0,48$ et $0,68$ ‰ (moyenne $\delta^{65}\text{Cu} = 0,02$ ‰) pour les sites inactifs à 13°N .
- $\delta^{65}\text{Cu} = -0,45$ et $-0,24$ ‰ (moyenne : $-0,37$ ‰) pour les sites proches du rift des Galápagos 84°W .

Les chalcopyrites analysées de la ride Médio-Atlantique ont des valeurs similaires :

- Broken Spur $\delta^{65}\text{Cu} = 0,38$ et $1,08$ ‰ (moyenne : $0,60$ ‰) (Zhu *et al.*, 2000).
- Lucky Strike $\delta^{65}\text{Cu} = -0,51$ et $0,65$ ‰ (moyenne : $0,16$ ‰) pour les cheminées actives (Rouxel *et al.*, 2004).
- Logatchev $\delta^{65}\text{Cu} = 0,12$ et $3,14$ ‰ (moyenne : $0,11$ ‰) pour les chalcopyrites des cheminées actives (Rouxel *et al.*, 2004).
- Rainbow $\delta^{65}\text{Cu} = -0,34$ et $1,50$ ‰ (moyenne : $0,14$ ‰) pour les chalcopyrites de cheminées actives (Rouxel *et al.*, 2004).

Les sulfures de cuivre secondaires dans les zones oxydées, bornite, digenite, covellite, de ces sites ont une gamme de valeurs isotopiques beaucoup plus large que les sulfures primaires et qui est comprise entre 1 et 5 ‰ (Rouxel *et al.*, 2004).

VI.2.4. Processus de fractionnement isotopique

En général, les fractionnements isotopiques du Cu ont été attribués à différents processus :

- Oxydation et/ou réduction du Cu(I) en Cu(II) lors de l'altération de sulfures de cuivre et durant les interactions eau-roche (Zhu *et al.*, 2002; Ehrlich *et al.*, 2004; Markl *et al.*, 2006; Asael *et al.*, 2007).
- Changement de coordination du Cu entre espèces chimiques en solution (Maréchal and Albarède, 2002; Zhu *et al.*, 2002).
- Sorption du cuivre sur les oxydes et hydroxydes de fer (Balistrieri *et al.*, 2008; Pokrovsky *et al.*, 2008).
- Complexion avec des ligands organiques et incorporation dans les molécules organiques (Mathur *et al.*, 2005; Kimball *et al.*, 2009; Bigalke *et al.*, 2010).

Le fractionnement principal a été attribué à l'oxydation du cuivre lors de l'altération. De nombreuses analyses en laboratoire à faible température, ont montré que le ^{65}Cu est enrichi dans la phase Cu(II) ($\sim 3-4$ ‰) comparée à la phase riche en Cu(I) (Zhu *et al.*, 2002; Ehrlich *et al.*, 2004). De même, l'étude de l'altération des minéraux a mis en évidence un enrichissement en isotope lourd de la phase aqueuse et un appauvrissement de l'isotope lourd dans les phases altérées résultant de minéraux telles que la chalcocite, la chalcopyrite et la bornite (Mathur *et al.*, 2005; Wall *et al.*, 2007; Fernandez

and Borrok, 2009; Kimball *et al.*, 2009; Kimball *et al.*, 2010; Wall *et al.*, 2011) (bas Figure 75). Les mêmes observations ont été faites sur des échantillons de sulfures de cuivre océaniques et terrestres (Rouxel *et al.*, 2004; Markl *et al.*, 2006; Asael *et al.*, 2007).

La multiplication des résultats sur les facteurs de variations de la composition isotopique du cuivre dans différents environnements amène maintenant à considérer l'isotope du cuivre en tant que traceur des processus géologiques et minéralogiques, comme l'altération ou la précipitation des minéraux en fonction des conditions rédox lors des interactions eau-roches.

Dans notre cas, la composition isotopique du cuivre a été étudiée dans des dépôts hydrothermaux, cheminées et sulfures massifs, provenant de la Ride Médio-Atlantique sur les sites Ashadze 1 et 2, Logatchev 1 et 2, Rainbow et Semyonov, sites dans des environnements ultrabasiques, et le site Snake Pit, dans un environnement basaltique. Nous avons travaillé sur des échantillons bruts et sur des sections polies, afin de préciser les processus de remobilisation et d'origine du cuivre en surface et subsurface dans les environnements ultrabasiques océaniques et d'étudier leur fractionnement à petite échelle.

VI.3. Choix et description des échantillons

VI.3.1. Les échantillons

Les échantillons choisis pour cette étude correspondent à une large gamme de sulfures de cuivre dans différentes structures et différents sites hydrothermaux de la ride Médio-Atlantique (Tableau 17).

Pour le site Ashadze 1, lié à des roches ultrabasiques et des fluides chauds ($t > 347^{\circ}\text{C}$) en phase saumure, trois cheminées (SE2, SE3, SE5) ont été échantillonnées. Pour Ashadze 2, les échantillons proviennent d'une structure en forme de mini-cratère (SE4) dont les fluides sont à une température mesurée à 297°C et correspondant à la phase vapeur, phase fluide conjuguée du site Ashadze 1.

Pour Logatchev 1, deux cheminées ont été échantillonnées, Quest et Smokey Storbe. La première est composée de sulfures de cuivre et de zinc et les conduits sont partiellement comblés, alors que la deuxième présente un conduit unique et est principalement composée de sulfures de cuivre. La température des fluides mesurés est de 343°C . Pour Logatchev 2, les échantillons proviennent d'une cheminée de cuivre et de zinc SE10.

A Rainbow, nous avons analysé des morceaux d'une cheminée de cuivre, d'une cheminée cuivre-zinc et de sulfures massifs.

Les échantillons de Snake Pit, correspondent à des sulfures massifs tout comme pour les échantillons de Semyonov.

Deux types d'échantillonnage ont été effectués :

- Eclats de paroi : les échantillons bruts ont été grattés afin de prélever de petits éclats (Figure 77).
- Microforages : les sections polies ont été forées à l'aide du dispositif "MicroMill" afin d'extraire de la poudre de sulfures de cuivre (Figure 78).

Les prélèvements par microforage ont permis de réaliser des mesures de la variabilité isotopique le long de sections perpendiculaires au conduit dans certaines cheminées du site Ashadze et Logatchev, et dans un sulfure massif de Rainbow.

Tableau 17 : Description des échantillons pour l'étude isotopique du cuivre

Site	Nom de structure	Température fluide	Roche hôte	Description	Sulfures de Cu	Echantillon	Nbre de prises	
							Eclats	Microforages
Ashadze 1	SE2	352°C	Ultrabasique	Grande cheminée, à paroi fine Cu	Cpy, Cov, IsoCub, Bn, Di	SE-DV-03-01	1	8
	SE3	353°C	Ultrabasique	Petite cheminée Cu	Cpy, IsoCub, Bn, Cc	SE-PL-04-CH3	-	3
	SE5	347°C	Ultrabasique	Grande cheminée Cu	Cpy, Cov, Di, Bn	SE-DV-04-22-23	1	4
Ashadze 2	SE4	296°C	Ultrabasique	Crater fumant avec structure en forme de caldeira	Cpy, Bn, Cov, Cc	SE-DV-04-05	1	-
					Cpy	SE-DV-04-04	1	-
Logatchev 1	Smokey Strobe	343°C	Ultrabasique	Cheminée avec paroi de 4 cm d'épaisseur	Cpy, Cov, Bn	SE-DV-07-30	3	-
	Quest	-	Ultrabasique	Cheminée 10 cm d'épaisseur prise entre 2 conduits	Cpy, Bn	SE-DV-06-02	2	4
Logatchev 2	SE10	308°C	Ultrabasique	Cheminée Cu-Zn	Cpy, Bn	SE-DV-07-10	1	-
Rainbow			Ultrabasique	Sulfure de cuivre massif	Cpy	IR-DR-02-G-01,	1	-
			Cpy, Bn		IR-DR-02-G-02	2	-	
			Ultrabasique	Cheminée Cu-Zn	Cpy, Bn, Cov, Cc, Dig	IR-DR-02-H-01	1	-
			Ultrabasique	Cheminée Cu	Cpy	IR-89-01	1	-
Semyenov			Ultrabasique	Boule de cpy massif	Cpy	RV-PL-32-277	2	-
Snake Pit			Basalte	Sulfure massif	Cpy	HS-88-11-8	1	-

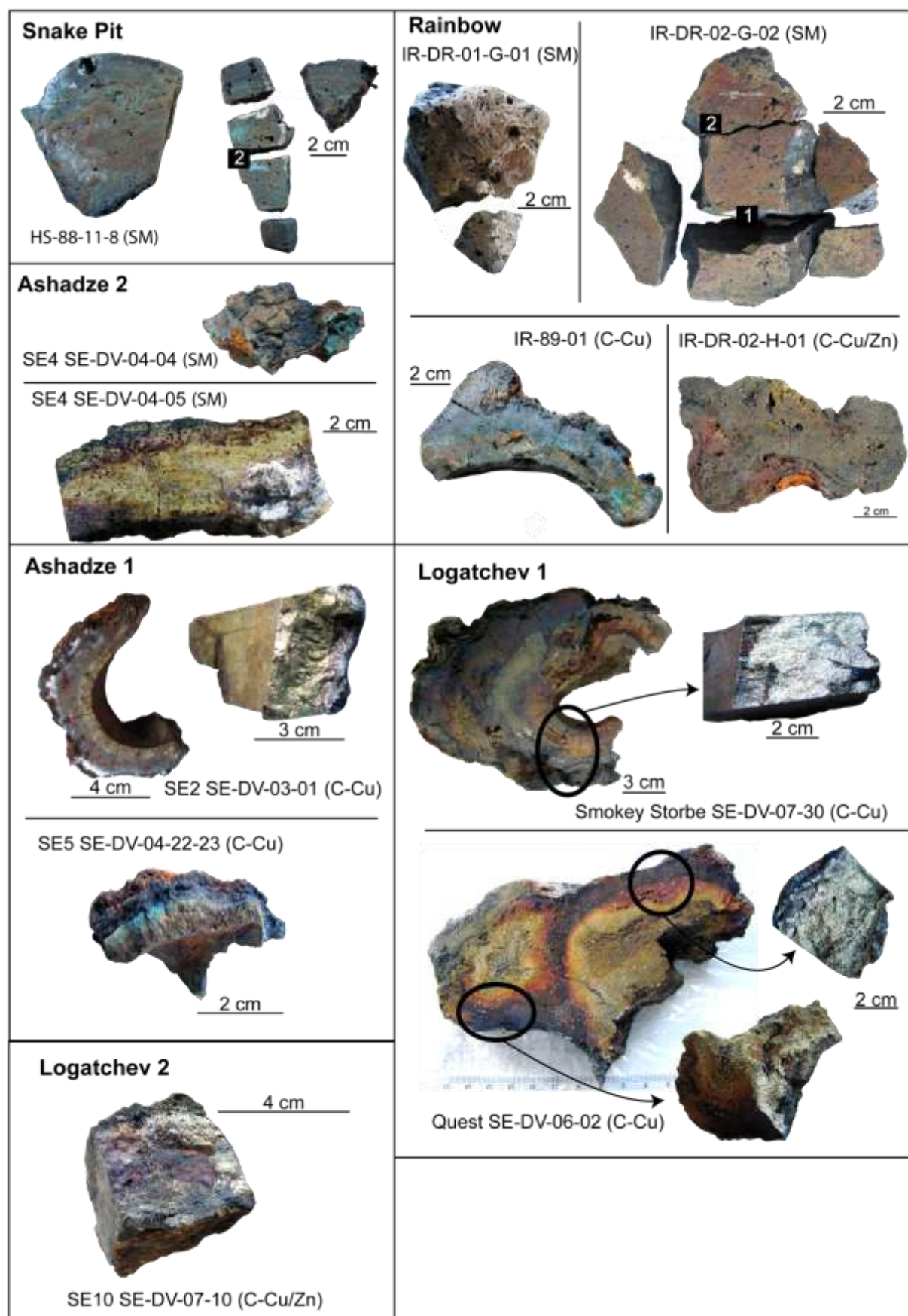


Figure 77 : Photos des échantillons pour les éclats de sulfures de cuivre. Entre parenthèse C-Cu ou C-Cu/Zn : cheminée de cuivre ou cheminée de cuivre/zinc. SM : sulfure massif.

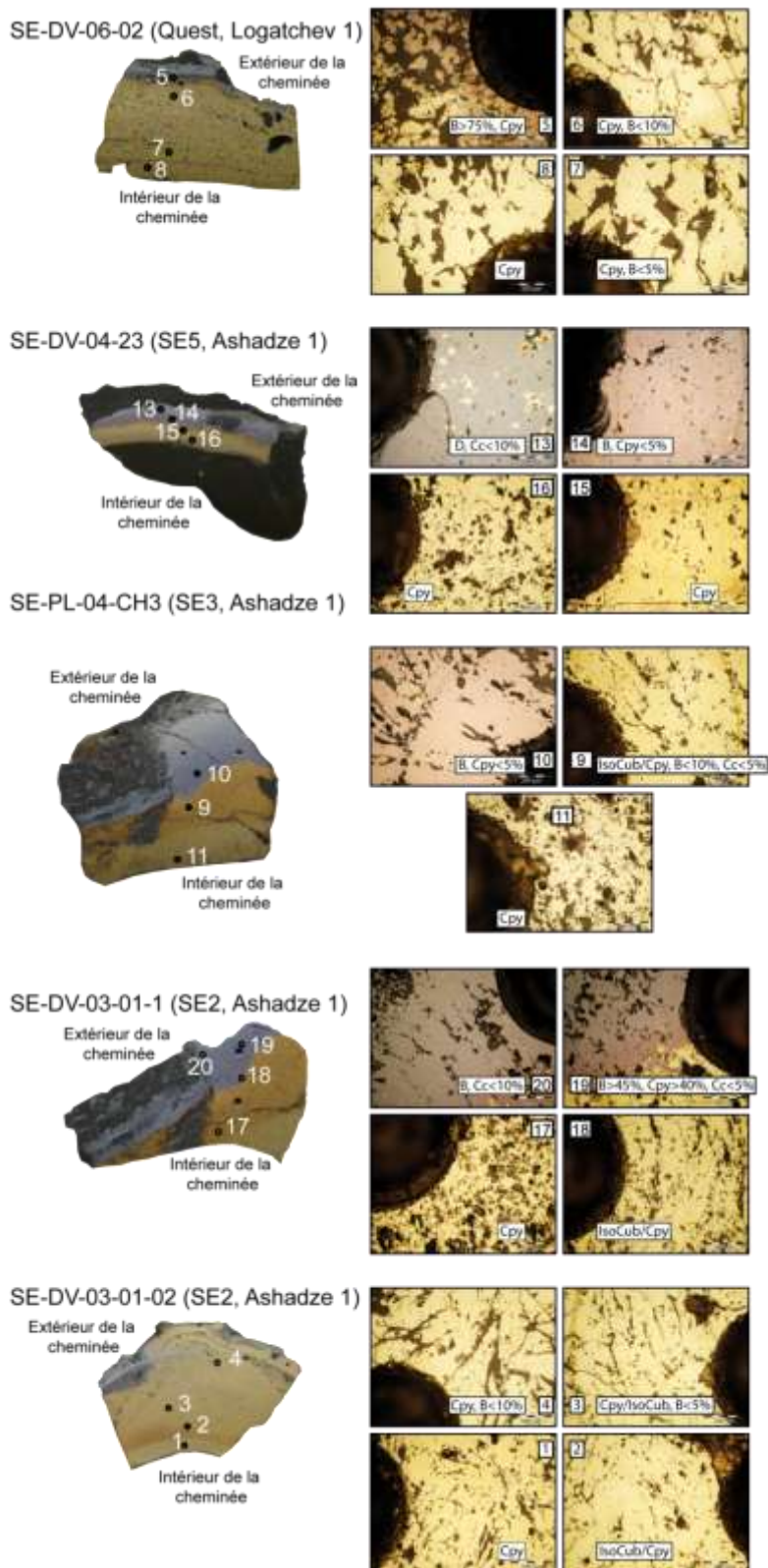


Figure 78 : Photos des sections polies et emplacement des microforages (trous ~1mm). Pour chaque échantillon, numéro de section polie (SE-), nom de la cheminée et du site hydrothermal. Numéro de l'analyse isotopique et photo au microscope de zones échantillonnées.

Cpy : chalcopryite. IsoCub : Isocubanite. B : bornite. Cc : chalcocit., D : digenite.

VI.3.2. Le protocole

Le protocole analytique de mise en solution et de séparation sur colonne a été réalisé suivant les méthodes de différents auteurs (Maréchal *et al.*, 1999; Zhu *et al.*, 2000; Maréchal and Albarède, 2002; Rouxel *et al.*, 2004). Deux formes d'échantillons ont été analysées au cours de notre étude, des éclats de sulfures de cuivre et des poudres échantillonnées par microforage. Les échantillons solides ont été dissouts en plusieurs étapes :

- Ajout de 5 mL de HNO₃ (~10N) et évaporation sur plaque chauffante à 70°C (~48h).
- Ajout de 5 mL HNO₃ (~10N) et 5mL HCl (6N) et évaporation sur plaque chauffante (~48h).
- Reprise du résidu dans 5 mL de HCl (6N) et dépôt sur plaque chauffante à 70°C (~1h).

La séparation des éléments chimiques est faite sur une résine échangeuse d'anions, AG1-X8 :

- Conditionnement des colonnes avec 5 mL de HCl (6N).
- Dépôt de la solution sur la résine (AG1-X8).
- Lavage de la matrice avec 1 mL de HCl (6N) (à faire 3x).
- Elution du cuivre et du fer avec au total 15mL de HCl (0,24N) en plusieurs étapes.
- Evaporation sur plaque chauffante à 100°C - Remise en solution dans 3 mL de HNO₃ (2%).

Les analyses ont été réalisées sur MC-ICP-MS Neptune (cf. Chapitre III-Matériel et Méthode) en double bracketing et dopé au Zn, suivant le protocole proposé par Maréchal *et al.* (1999) et réadapté par Zhu *et al.* (2000) et Rouxel *et al.* (2004).

Nous avons vu précédemment que la valeur isotopique ($\delta^{65}\text{Cu}$) d'un échantillon est calculée en fonction de la valeur d'un standard (SRM 976) avec la formule de l'équation 1.

La différence de valeur isotopique, ou fractionnement isotopique (Δ_{A-B}) entre deux phases minérales A et B se calcule avec la formule suivante :

$$\Delta^{65}\text{Cu}_{A-B} = \delta^{65}\text{Cu}_A - \delta^{65}\text{Cu}_B$$

VI.4. Résultats

Tous les résultats de nos analyses sont repris dans le Tableau 18 et la Figure 79.

Tableau 18 : Résultats des analyses isotopiques du cuivre dans les sulfures hydrothermaux ($2\sigma = 0,026$), les duplicatas présentés sont analytiques.

Site	Structure	N# Analyrique	Nom échantillon	Substrat	Minéralogie	$\delta^{65}\text{Cu}$	$\delta^{65}\text{Cu}$ (duplicat)
Ashadze 1	SE2	Cu13-03	SE-DV-03-01	Ultrabasique	Cpy, Cov	-1,68	
		Cu14-19	SE-DV-03-01-1-17	Ultrabasique	Cpy	0,33	
		Cu14-20	SE-DV-03-01-1-18	Ultrabasique	Cpy, IsoCub	0,11	
		Cu14-21	SE-DV-03-01-1-19	Ultrabasique	Cpy, Bn, Di	2,49	
		Cu14-22	SE-DV-03-01-1-20	Ultrabasique	Bn, Di	2,64	
		Cu14-03	SE-DV-03-01-2-1	Ultrabasique	Cpy	-1,25	
		Cu14-04	SE-DV-03-01-2-2	Ultrabasique	Cpy, IsoCub	-1,49	-1,51
		Cu14-05	SE-DV-03-01-2-3	Ultrabasique	Cpy	1,12	
		Cu14-06	SE-DV-03-01-2-4	Ultrabasique	Cpy	0,34	
	SE3	Cu14-12	SE-PL-04-CH3-09	Ultrabasique	Cpy, IsoCub, B, Cc	0,01	
		Cu14-13	SE-PL-04-CH3-10	Ultrabasique	Bn	3,29	3,28
		Cu14-14	SE-PL-04-CH3-11	Ultrabasique	Cpy	-0,42	-0,45
	SE5	Cu13-12	SE-DV-04-22-23	Ultrabasique	Cpy, Cov	0,42	
		Cu14-15	SE-DV-04-23-13	Ultrabasique	Di	12,12	12,07
		Cu14-16	SE-DV-04-23-14	Ultrabasique	Bn	6,57	
		Cu14-17	SE-DV-04-23-15	Ultrabasique	Cpy	2,98	
		Cu14-18	SE-DV-04-23-16	Ultrabasique	Cpy	1,26	
Ashadze 2	SE4	Cu13-08	SE-DV-04-05	Ultrabasique	Cpy, Bo, Cov, Cc	0,13	
		Cu13-11	SE-DV-04-04	Ultrabasique	Cpy	-1,32	
Logatchev 1	Smokey Strobe	Cu13-05	SE-DV-07-30-1	Ultrabasique	Cpy, Sph, Cov, Bo	3,67	
		Cu13-04	SE-DV-07-30-2	Ultrabasique	Cpy	4,23	
		Cu13-07	SE-DV-07-30-3	Ultrabasique	Cpy, Bo, Sph	-1,18	
	Quest	Cu13-06	SE-DV-06-02-01	Ultrabasique	Cpy? Marc	1,70	
		Cu13-15	SE-DV-06-02-02	Ultrabasique	Cpy, Bo, Sph, Anh	0,64	
		Cu14-07	SE-DV-06-02-05	Ultrabasique	Cpy, Bn	6,48	6,49
		Cu14-08	SE-DV-06-02-06	Ultrabasique	Cpy	5,39	
		Cu14-09	SE-DV-06-02-07	Ultrabasique	Cpy	1,07	
		Cu14-10	SE-DV-06-02-08	Ultrabasique	Cpy	0,19	0,18
Logatchev 2	SE10	Cu13-18	SE-DV-07-10	Ultrabasique	Cpy, Bo, Sph	1,08	
Rainbow		Cu13-09	IR-89-01	Ultrabasique	Cpy, Sph, Anh	-1,18	
		Cu13-20	IR-DR-02-G-01	Ultrabasique	Cpy	-0,24	
		Cu13-14	IR-DR-02-G-02-1	Ultrabasique	Cpy	-0,24	
		Cu13-16	IR-DR-02-G-02-2	Ultrabasique	Cpy, Bo, Anh, Cc	-0,47	
		Cu13-17	IR-DR-02-H-01	Ultrabasique	Cpy, Bo, Cov, Dig, Cc, Sph	0,23	
Semyenov		Cu14-23	RV-PL-32-277/2	Ultrabasique	Cpy	0,47	0,45
		Cu14-24	RV-PL-32-277/4	Ultrabasique	Cpy	1,77	1,79
Snake Pit		Cu13-10	HS-88-11-8-3	Basalte	Cpy, Sph		
		Cu13-19	HS-88-11-8-2	Basalte	Cpy	-0,26	

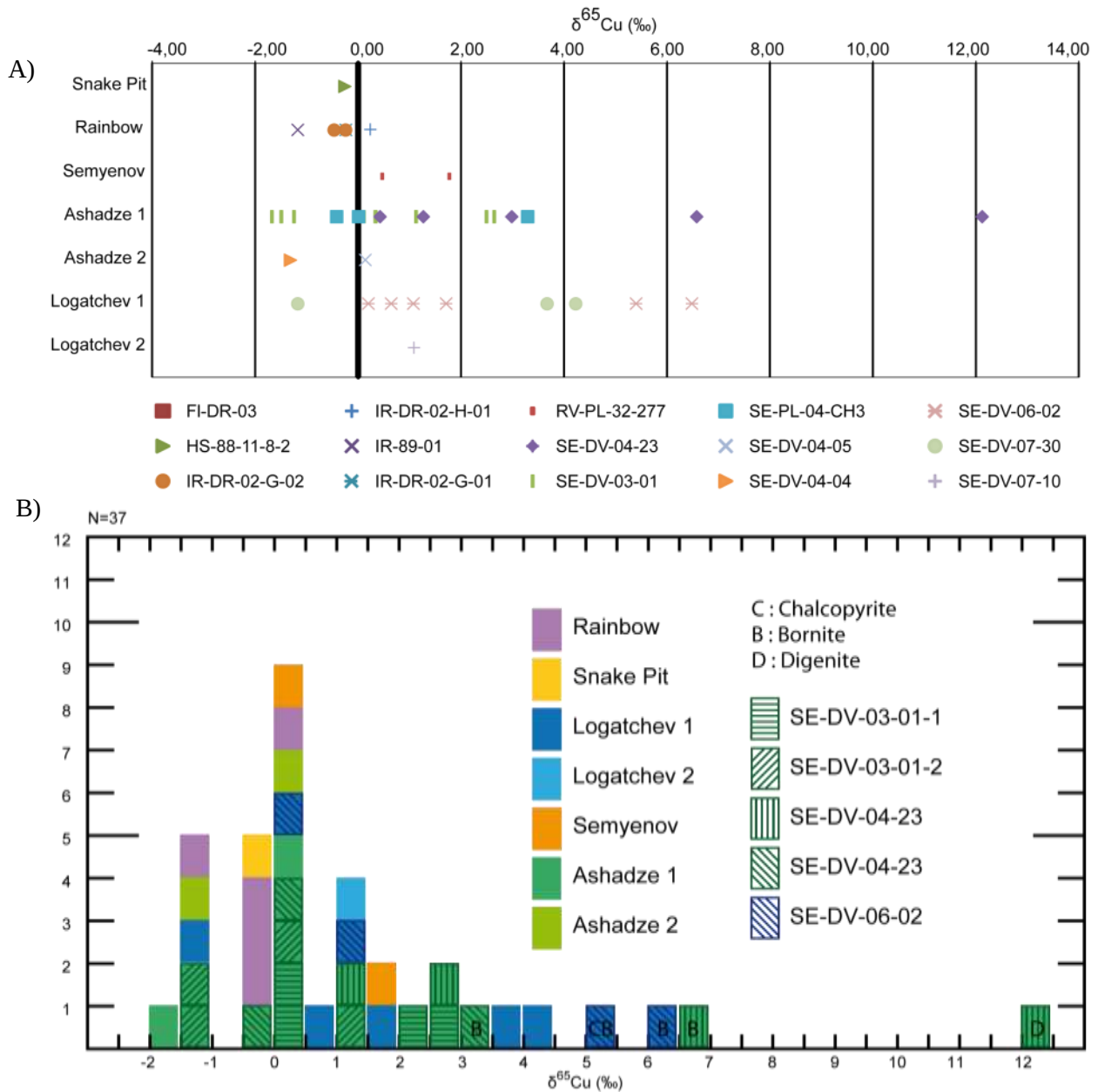


Figure 79 : Gamme de valeurs isotopiques du cuivre dans les différents échantillons.

A) en fonction des sites hydrothermaux, chaque échantillon a un symbole différent;

B) en fonction du nombre d'analyses, chaque site correspond à une couleur, différentes analyses d'un même échantillon auront les mêmes hachures, les caractères correspondent aux compositions minéralogiques des microforages composés majoritairement de sulfures secondaires.

Les plus fortes variations sont observées sur les échantillons du site Ashadze 1 ($\delta^{65}\text{Cu}$ entre -1,68 ‰ et 12,12 ‰). Sur le site Ashadze 2 les valeurs sont comprises entre -1,32 ‰ et 0,13 ‰. A Logatchev 1, les variations isotopiques sont comprises entre -1,18 ‰ et 6,48 ‰ et est de 1,08 ‰ pour Logatchev 2. Les variations sur le site de Rainbow et Semyenov sont respectivement comprises entre -1,18 ‰ et 0,23 ‰, et 0,47 ‰ et 1,77 ‰.

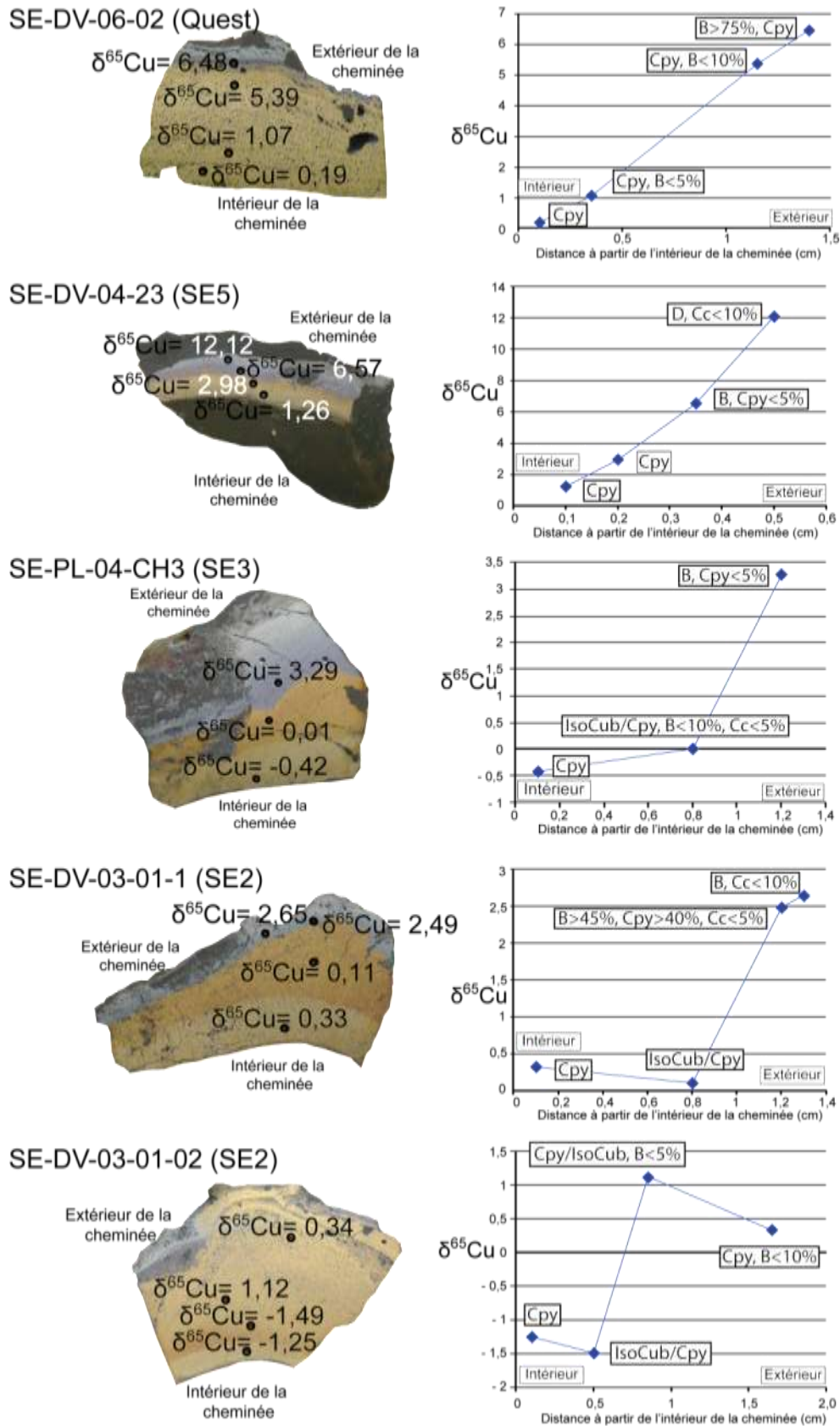


Figure 80 : Fractionnement isotopique des parois de cheminées hydrothermales forées, emplacement des microforages, valeur du fractionnement et évolution dans la paroi de cheminée.

Les compositions du $\delta^{65}\text{Cu}$ des sulfures de cuivre de haute température ($\sim 300^\circ\text{C}$), comme la chalcopryrite sont comprises entre -1,68 ‰ et 5,39 ‰ et ceux des sulfures de cuivre secondaires formés à plus basse température par oxydation des chalcopryrites primaires, bornite, digenite et chalcocite, entre 2,49 ‰ et 12,12 ‰ (Figure 79 et Figure 80). Pour les échantillons provenant du site Rainbow, les sulfures massifs ont une valeur isotopique de -0,24 ‰. L'échantillon de la cheminée cuivre-zinc possède une valeur isotopique proche des roches ultrabasiques ($\delta^{65}\text{Cu} = 0,23$ ‰), alors que la cheminée de cuivre est appauvrie en isotopes lourds ($\delta^{65}\text{Cu} = -1,18$ ‰) Tableau 18.

La cheminée Quest (SE-DV-06-02, Logatchev 1) (Figure 80) est composée d'un cœur de chalcopryrite en contact avec le fluide. Vers l'extérieur, elle est progressivement remplacée par de la bornite dont la proportion augmente régulièrement vers l'extérieur. Cette évolution minéralogique est corrélée à un enrichissement en isotopes lourds vers l'extérieur de la cheminée ($0,19$ ‰ $< \delta^{65}\text{Cu} < 6,48$ ‰).

La cheminée SE5 (SE-DV-04-23, Ashadze 1) est une succession de sulfures de cuivre (chalcopryrite, bornite, digenite, chalcocite) qui forment une paroi fine (Figure 80). Les analyses montrent un fractionnement isotopique de plus en plus important vers l'extérieur de la cheminée. En effet à l'intérieur de la cheminée, la composition isotopique de la chalcopryrite est de 1,26 ‰, puis augmente jusqu'à 2,98 ‰ à 35 mm de distance du conduit central. La bornite et l'assemblage digenite-chalcocite, situés sur les bords externes de la paroi, ont respectivement des valeurs de $\delta^{65}\text{Cu}$ de 6,57 ‰ et 12,12 ‰.

Dans la cheminée SE3 (SE-PL-04-CH3, Ashadze 1) (Figure 80), on observe également un fractionnement augmentant progressivement vers l'extérieur de la cheminée. Le sulfure de cuivre le plus en contact avec le fluide hydrothermal montre un appauvrissement en isotopes lourds ($\delta^{65}\text{Cu} = -0,42$ ‰). L'isocubanite n'a quasiment pas de fractionnement par rapport aux roches ultrabasiques ($\delta^{65}\text{Cu} = 0,01$ ‰), alors que la bornite, à l'extérieur, présente un enrichissement de 3,29 ‰ en isotopes lourds.

En ce qui concerne les analyses de microforages pour la cheminée SE2 (SE-DV-03-01-1 et SE-DV-03-01-2) provenant d'une même cheminée sur le site Ashadze 1 (Figure 80), le profil du fractionnement n'évolue pas de manière régulière. En effet, l'isocubanite est encore plus appauvrie en isotope lourd que les autres sulfures de cuivres contenus dans cette structure ($\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{IsoCub-Cpy}} = -0,22$ et $-0,24$ ‰). Les autres sulfures de cuivre, chalcopryrite, bornite et chalcocite, ont des compositions isotopiques similaires aux autres échantillons et montrent un enrichissement en isotopes lourds.

VI.5. Discussion

Le fractionnement isotopique du cuivre peut se produire à différentes étapes du circuit hydrothermal : (1) pendant le lessivage du substrat dans la zone de réaction hydrothermale en profondeur, (2) pendant la précipitation de minéraux à partir du fluide, (3) pendant le remaniement (recristallisation, dissolution) des sulfures de cuivre en subsurface durant la maturation de la structure hydrothermale ou (4) pendant l'oxydation des sulfures par l'eau de mer à la surface de l'amas sulfuré (oxydation à basse température) et dans les zones externes des cheminées (oxydation à moyenne température). Pour chacune des étapes, le fractionnement peut être dû, entre autres, à des changements de conditions rédox, de température ou de composition du fluide, et des fractionnements à l'équilibre et/ou cinétiques entre le cuivre en solution et les minéraux.

Les sulfures de cuivre étudiés dans ce travail présentent différentes compositions isotopiques du cuivre :

- Les sulfures primaires tels que la chalcoppyrite ont des compositions isotopiques proches de 0‰.
- Les sulfures secondaires résultants de l'altération des sulfures primaires sont enrichis en isotopes lourds ^{65}Cu .

VI.5.1. La composition des sulfures de cuivre primaires

Les analyses isotopiques effectuées sur des sulfures de cuivre primaires de cheminées hydrothermales (chalcoppyrite, isocubanite), ne permettent pas de mettre en évidence une différence systématique en fonction du substrat ou du site. Il y a une uniformité de la composition isotopique du cuivre proche de $0 \pm 0,5$ ‰ pour les chalcoppyrites primaires en équilibre avec les fluides les plus chauds. Nos résultats sont similaires à ceux obtenus sur le site de Rainbow (Rouxel *et al.*, 2004).

Une étude récente de la composition isotopique du cuivre dans les fluides hydrothermaux et cheminées du Bassin de Manus et de l'EPR à 9°N (Dekov et Rouxel, 2012 EGU abstract) montre que les compositions isotopiques de cuivre dans les fluides sont généralement proches des compositions des roches sources basaltiques (-0,2 – 0,2‰) (Luck *et al.*, 2003; Rouxel *et al.*, 2004; Ben Othman *et al.*, 2006) et ultrabasiques (0 – 0,2‰) (Rouxel *et al.*, 2004).

VI.5.2. Dissolution - oxydation

Les analyses des sulfures de cuivre, chalcoppyrite, bornite, digenite, chalcocite, dans une même paroi montrent un enrichissement en isotope lourd vers l'extérieur de la cheminée. Un enrichissement

en isotope lourd a souvent été rapporté dans les sulfures secondaires de cuivre d'un même site hydrothermal, mais rarement dans une série d'analyses d'une même paroi de cheminée.

Au cours de la formation de la cheminée, le fluide hydrothermal est refroidi au contact de l'eau de mer qui s'infiltre dans la paroi. Ce refroidissement entraîne une précipitation de sulfures primaires à haute température (chalcopyrite), suivie d'autres phases minérales telles que sphalérite et pyrite à plus basse température (Hannington *et al.*, 1995; Tivey, 1995b). De plus, lors de l'altération des parois externes des cheminées (actives ou inactives) par l'eau de mer, une oxydation des sulfures de cuivre primaires peut se produire, entraînant un assemblage de sulfures de cuivre secondaires tels que la bornite (Cu_5FeS_4), la chalcocite (Cu_2S), la digénite (Cu_9S_5) et la covellite (CuS) (Figure 81). Certains de ces assemblages se forment à température élevée dans les zones externes des cheminées actives. Le fer mis en solution au cours de l'altération de la chalcopyrite reprécipite sous forme de sulfures ou d'oxyhydroxydes de fer (pyrite, magnétite, hématite, goethite, ...) dans les parties extérieures de la cheminée (Figure 81) (Goldfarb *et al.*, 1983; Haymon, 1983; Tivey and McDuff, 1990a; Rouxel *et al.*, 2004).

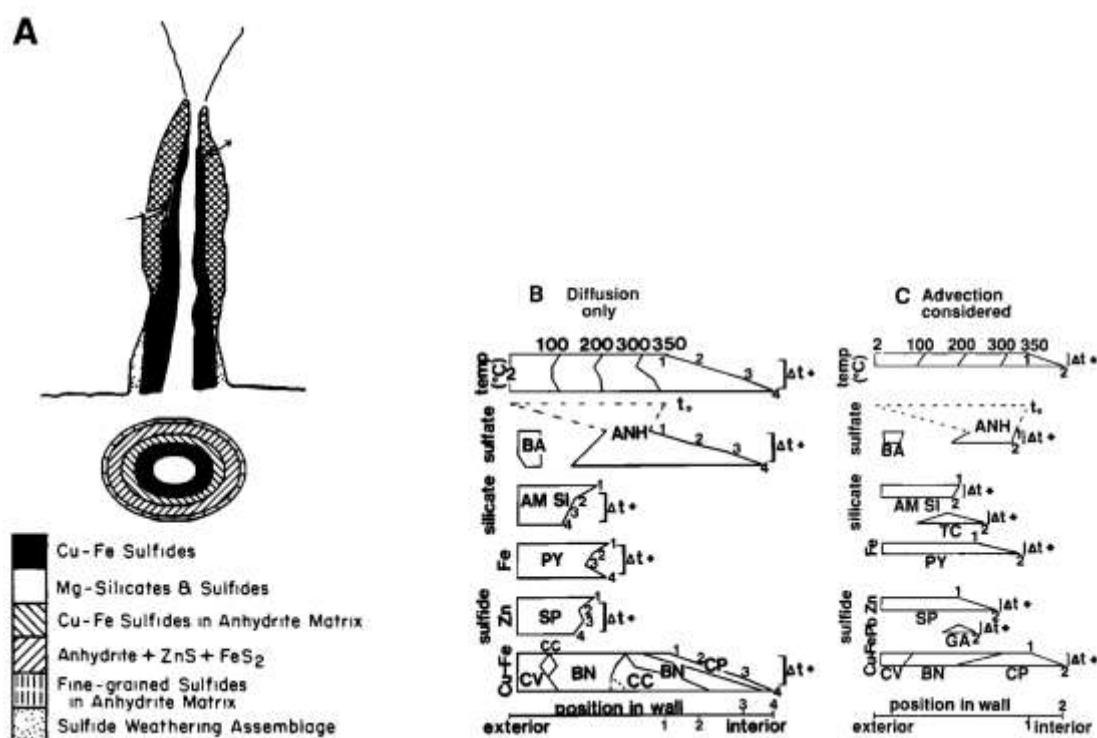


Figure 81 : Modélisation de la composition minéralogique d'une cheminée hydrothermale (Goldfarb *et al.*, 1983; Haymon, 1983; Tivey and McDuff, 1990a). A : coupe d'une cheminée hydrothermale sur l'EPR. B : Evolution de la composition minéralogique de l'intérieur vers l'extérieur de la cheminée au cours du refroidissement par convection. C : Evolution de la composition minéralogique d'une cheminée dans le cas d'un refroidissement advectif.

De nombreuses études ont montré que pour le cuivre l'oxydation et la dissolution de la chalcopryrite enrichissent les solutions en isotopes lourds (Maréchal and Albarède, 2002; Zhu *et al.*, 2002; Ehrlich *et al.*, 2004; Mathur *et al.*, 2005; Markl *et al.*, 2006; Fernandez and Borrok, 2009; Kimball *et al.*, 2009; Wall *et al.*, 2011). L'oxydation du Cu (I) de la chalcopryrite en Cu (II) se traduit par un fractionnement des isotopes lourds qui se concentrent préférentiellement dans la solution. Les sulfures secondaires formés à partir de ce fluide sont ainsi enrichis en isotopes lourds.

De plus, des analyses en laboratoire sur la dissolution par oxydation, à faible température ($t < 40^{\circ}\text{C}$), des sulfures de cuivre, chalcopryrite, chalcocite et bornite, ont mis en évidence une différence de composition isotopique entre le fluide de dissolution et le minéral primaire, allant jusqu'à 2 ‰ pour la chalcopryrite ($\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{aq-Cpy}}$) (Mathur *et al.*, 2005; Fernandez and Borrok, 2009; Kimball *et al.*, 2009), jusqu'à 2,74 ‰ pour la chalcocite ($\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{aq-Cc}}$) (Mathur *et al.*, 2005), et jusqu'à 2,2 ‰ pour la bornite de ($\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{aq-Bn}}$) (Wall *et al.*, 2011). Ces expérimentations confirment ainsi l'enrichissement en isotopes lourds dans les solutions lors de l'oxydation des sulfures.

Afin de respecter le bilan de masse isotopique, la formation de minéraux de Cu enrichis en isotopes lourds doit correspondre à un enrichissement relatif en isotopes légers dans les phases résiduelles. Ce type de processus a été mis en évidence dans les porphyres cuprifères (Mathur *et al.*, 2009). Au cours de la formation des chapeaux de fer appauvris en cuivre (zone 1), le ^{65}Cu est remobilisé dans le fluide et se concentre dans les zones enrichies supergènes (zone 2) (Figure 76). Ce processus peut générer des sulfures appauvris en isotopes lourds dans les sulfures massifs (Rouxel *et al.*, 2004) ou dans les chalcopryrites du cœur des cheminées hydrothermales. Dans le cas de la cheminée SE2 de Ashadze 1, la chalcopryrite la plus proche du fluide hydrothermal a une composition isotopique en cuivre supérieur à l'association chalcopryrite/isocubanite juste à côté. Pour la cheminée SE3 (Ashadze 1), l'association chalcopryrite/isocubanite présentant aussi de la bornite et de la chalcocite, la différence entre la première bande de chalcopryrite et la deuxième est moins marquée que pour la cheminée SE2.

Il est à noter que dans le cadre de l'oxydation des sulfures de cuivre primaires, l'assemblage chalcopryrite/isocubanite est souvent appauvri en isotopes lourds comparé à la chalcopryrite proche du fluide et aux sulfures secondaires comme la bornite. Cette observation est assez nette dans la cheminée SE2 (Ashadze 1) et pour la cheminée SE3 (Ashadze 1), on peut supposer que cet effet est masqué par la présence de bornite et chalcocite dans l'analyse.

VI.5.3. Précipitation - réduction

Des études sur la précipitation de covellite (CuS), à faible température ($t < 40^{\circ}\text{C}$), ont montré un fractionnement isotopique entre $\sim 2,8$ ‰ à $3,5$ ‰, lors de la précipitation du $\text{Cu(II)}_{\text{aq}}$ en covellite (Ehrlich *et al.*, 2004). Ce fractionnement est inversement proportionnel à la température du milieu,

donc plus la température diminue, plus il y a fractionnement au cours de la formation des sulfures de cuivre secondaires (Ehrlich *et al.*, 2004). Cette précipitation induit une réduction de Cu(II) en Cu(I) qui peut aussi s'appliquer aux autres minéraux secondaires, tels que la bornite, la chalcocite et la digenite.

D'une manière plus générale, cette observation peut aussi s'appliquer aux chalcopyrites secondaires des monts sulfurés. La formation de ceux-ci se fait par accumulation des sulfures de cheminées effondrés et colmatés par de nouveaux fluides hydrothermaux. Une reprise de sulfures oxydés, et donc fractionnés, à la surface du mont et réincorporés aux sulfures lors de la maturation du mont, associé à la précipitation de nouveaux sulfures peuvent expliquer les compositions enrichies en isotopes lourds. C'est l'hypothèse discutée pour le site Rainbow par Rouxel *et al.* (2004).

Les compositions isotopiques des sulfures secondaires étudiés dans notre travail ont une composition isotopique atteignant 12,12‰ dans une digenite. De manière générale, tous les sulfures de cuivre secondaires (bornite, chalcocite, digenite) sont fortement enrichis en ^{65}Cu (2,49‰ à 12,12‰) et le fractionnement lié à l'oxydation du cuivre est très probablement associé à un fractionnement lors de la réduction pour atteindre de telles compositions isotopiques.

VI.6. Conclusion

En considérant un enchainement de fractionnements de 1 à 3 ‰ durant l'oxydation des chalcopyrites primaires, puis un fractionnement de 2 à 3 ‰ durant la réduction des sulfures secondaires déjà fractionnés, des différences de compositions isotopiques extrêmes peuvent se retrouver dans les sulfures hydrothermaux à l'échelle de la cheminée (Figure 82), mais surtout dans les sulfures massifs d'un mont hydrothermal par incorporation et réduction des sulfures secondaires formés par oxydation à la surface du mont.

L'enrichissement, parfois extrême, en isotope lourd des parois de cheminées, est donc le résultat d'effets locaux, conduisant au fractionnement des isotopes lourds dans la solution puis dans les sulfures secondaires lors de l'oxydation des zones externes des parois de chalcopyrite par l'eau de mer. Dans les cheminées actives cette dissolution peut se faire à température relativement élevée (Figure 82).

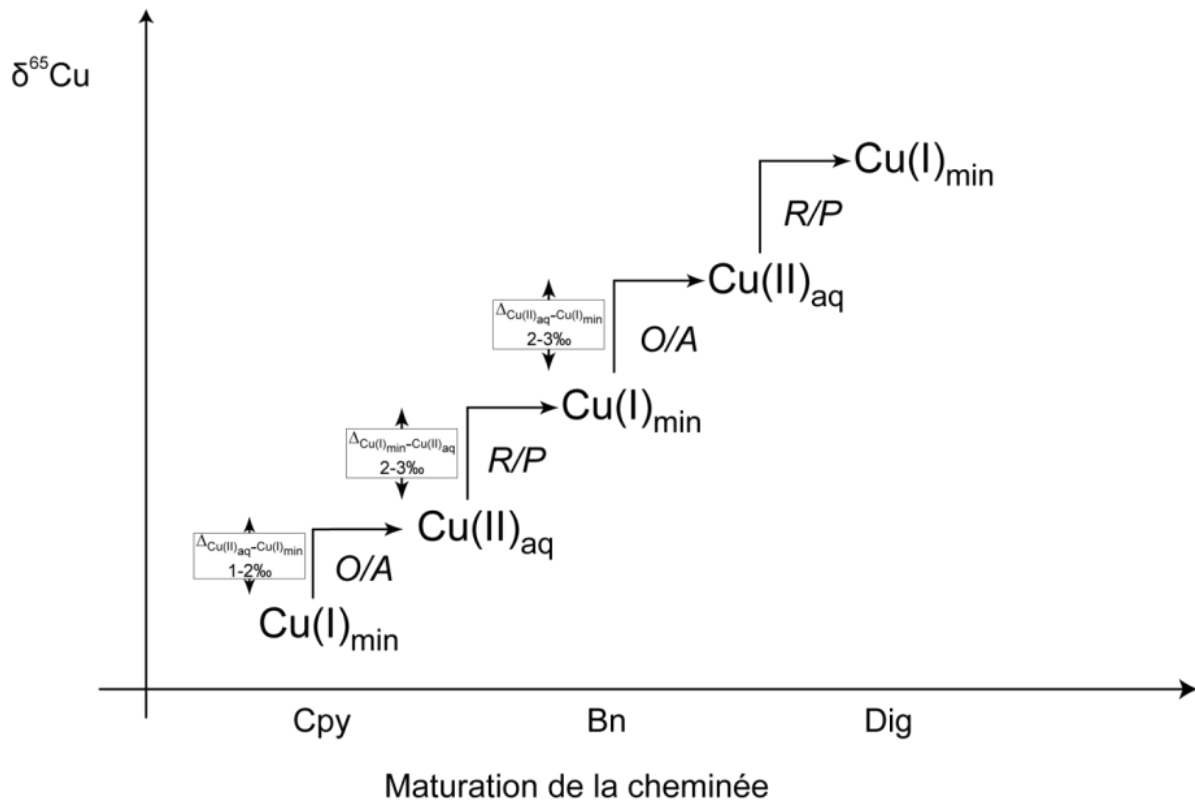


Figure 82 : Evolution de la composition en isotopes du cuivre des sulfures au cours de la maturation de la cheminée hydrothermale en admettant un fractionnement $\Delta_{\text{Cu(II)aq-Cu(I)min}}$ au cours de l'oxydation/altération de la chalcopyrrite (O/A) et un fractionnement $\Delta_{\text{Cu(I)min-Cu(II)aq}}$ au cours de la réduction/précipitation (R/P) des sulfures secondaires

Comme suggéré dans les études précédentes (Rouxel *et al.*, 2004; Mathur *et al.*, 2010; Wall *et al.*, 2011), un enrichissement en isotopes lourds du Cu dans les chalcopyrites permet de mettre en évidence des processus de remobilisation du Cu lors de l'oxydation. Dans le cas des sulfures secondaires de cuivre en bordure de cheminée, les forts fractionnements résultent d'effets rédox. Dans certains cas on peut considérer plusieurs étapes d'oxydation et de réduction du Cu à faible échelle. Ces différents processus produisent de forts fractionnements isotopiques à l'échelle locale. Nos résultats indiquent donc que les fractionnements isotopiques du cuivre traduisent des phénomènes locaux qui ne permettent pas d'établir une systématique des compositions isotopiques du cuivre au niveau régional en fonction du substrat.

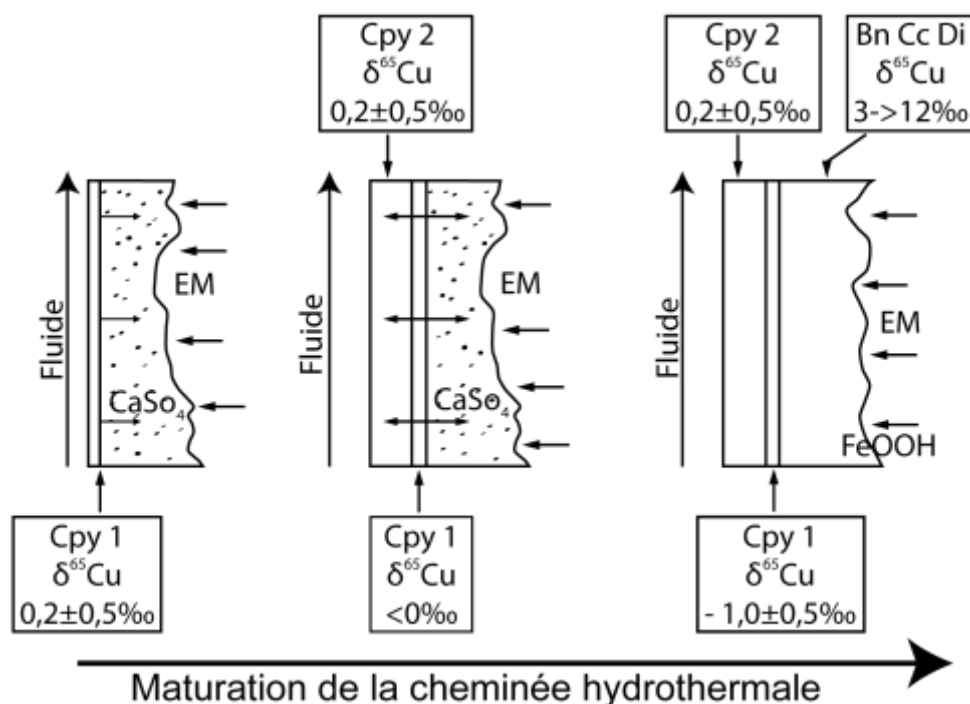


Figure 83 : Coupe schématique d'une paroi de cheminée hydrothermale avec les différentes épaisseurs caractérisant la cheminée et sa maturation. Cpy : chalcopryrite. Bn : bornite. Cc : chalcocite. Di : digenite. SW : eau de mer. FeOOH : oxyhydroxydes de fer. CaSO₄ : anhydrite. L'apport d'un fluide chaud permet la précipitation d'une chalcopryrite 1 à faible fractionnement isotopique, l'anhydrite se résorbe. Puis, avec étanchéification de la paroi de la cheminée hydrothermale, une deuxième génération de chalcopryrite à faible fractionnement isotopique se met en place, et la première chalcopryrite s'allège en isotopes lourds au profit du fluide, qui dans un troisième temps va permettre la précipitation des sulfures de cuivre secondaires tels que bornite, chalcocite ou digenite.

Seule une des cheminées étudiées présente une valeur isotopique du cuivre négative au cœur de la cheminée. Cette valeur négative en contact avec le fluide peut s'expliquer de différentes manières (Figure 83) :

- Le fluide hydrothermal présente des valeurs négatives héritées de réactions subsurface dans le mont hydrothermal. Le cuivre serait remobilisé dans les chalcopryrites résiduelles du mont après oxydation, et donc appauvrissement en isotopes lourds.
- La cheminée a subi plusieurs épisodes d'oxydation et de réduction.

Le processus de fractionnement dans les cheminées peut se transposer à l'échelle du mont hydrothermal. L'une des caractéristiques des minéralisations mantelliques est leur très fort enrichissement en sulfures de cuivre en surface. L'oxydation de ces sulfures de cuivre en contact avec l'eau de mer permet donc, dans les systèmes mantelliques, d'induire un fractionnement important du cuivre à la surface des dépôts. Lors de la croissance et de la maturation d'un amas sulfuré ces niveaux fractionnés peuvent être incorporés au mont et passer de nouveaux dans les zones réductrices. Le processus de réduction peut également induire un fractionnement des isotopes lourds et renforcer les

valeurs positives des isotopes du cuivre. Les valeurs mesurées dans les sulfures massifs étudiés durant notre travail confirment ce processus.

Ces résultats montrent qu'une étude systématique des isotopes du cuivre dans une section de mont hydrothermal devrait permettre de discuter des étapes de croissances et de maturation d'un mont en repérant par les valeurs isotopiques du cuivre les zones successives ayant subi des processus d'oxydation et de réduction.

Chapitre VII.

Synthèse et conclusions

VII.1. Introduction

Les minéralisations hydrothermales étudiées au cours de ce travail permettent de préciser les processus hydrothermaux dans les roches mantelliques. Les circulations de fluides sont contrôlées régionalement par les failles de détachement à faible pendage qui portent à l’affleurement les roches du manteau. A l’échelle locale le moteur thermique des convections hydrothermales est activé par des intrusions gabbroïques au sein des roches du manteau.

Nos études ont permis de déterminer un certain nombre de spécificités géochimiques et minéralogiques des minéralisations hydrothermales associées aux roches du manteau sur les dorsales lentes. Ces caractéristiques précisent les processus métallogéniques locaux dans les minéralisations formées sur le plancher océanique. A une échelle plus globale, nos résultats permettent également de discuter des particularités des circuits hydrothermaux mantelliques et de la nature des roches impliquées dans les réactions hydrothermales en profondeur.

D’un point de vue géochimique, les minéralisations mantelliques se caractérisent par des concentrations en Cu et Zn nettement plus élevées que celles des environnements basaltiques. Les éléments en traces spécifiquement enrichis sont Sn, Co, Ni, Au, Ag, Se, Cd.... D’un point de vue minéralogique, les paragenèses identifiées dans les sites mantelliques se caractérisent par l’abondance de pyrrhotite et d’isocubanite qui traduisent les conditions de faible fugacité en oxygène des fluides hydrothermaux mantelliques.

La suite de la discussion se placera d’abord à l’échelle des cheminées afin de préciser les processus locaux. Nous aborderons ensuite les processus à l’échelle du système hydrothermal dans ses trois dimensions en analysant les processus profonds afin de discuter et proposer un modèle de formation et d’évolution des systèmes hydrothermaux mantelliques. La dernière partie de la discussion étendra ce modèle à l’échelle régionale des dorsales lentes.

VII.2. Etude des processus locaux à partir des isotopes du cuivre

Les sulfures de cuivre sont typiques des cheminées hydrothermales d'où sortent les fluides à grande vitesse et à haute température ($T > 300^{\circ}\text{C}$). La chalcopryrite et l'isocubanite sont les minéraux qui précipitent au cœur des cheminées, directement au contact du fluide chaud. Ces sulfures de cuivre sont donc les minéraux enregistrant le plus l'empreinte chimique du fluide.

L'étude des isotopes du cuivre a permis de préciser les processus à une échelle, c'est à dire à celles des cheminées et de discuter les étapes de maturation des monts sulfurés hydrothermaux. Différentes études montrent que les chalcopryrites qui précipitent au contact du fluide ont une composition isotopique similaire à celle du fluide ($\delta^{65}\text{Cu} = 0 \pm 0,5 \text{ ‰}$). Cependant, plusieurs des chalcopryrites analysées dans notre étude montrent des compositions isotopiques variables, démontrant des réactions au sein des minéraux primaires.

L'oxydation, par l'eau de mer, des sulfures de cuivre primaires (chalcopryrite, isocubanite) formés en équilibre avec le fluide hydrothermal au cœur des cheminées, génère des sulfures de cuivre secondaires (bornite, digenite, chalcocite, covellite). La formation de ces minéraux secondaires est en partie due au passage en solution de l'état de valence I du cuivre de la chalcopryrite à la valence II.

Cette oxydation du cuivre, privilégie le passage en solution des isotopes lourds. Les minéraux secondaires issus de ce fluide sont ainsi enrichis en isotopes lourds ^{65}Cu et les chalcopryrites résiduelles en sont appauvries. Ce processus est confirmé dans nos échantillons par la présence d'associations chalcopryrites/isocubanites à valeurs négatives et par des valeurs nettement positives dans les minéraux secondaires de cuivre oxydé.

Ce processus de fractionnement dans les cheminées peut se transposer à l'échelle du mont hydrothermal. L'une des caractéristiques des minéralisations mantelliques est leur très fort enrichissement de cuivre en surface. L'oxydation de ces sulfures de cuivre en contact avec l'eau de mer permet donc, dans les systèmes mantelliques, d'induire un fractionnement important du cuivre à la surface des dépôts. Lors de la croissance et de la maturation d'un amas sulfuré, ces niveaux fractionnés peuvent être incorporés au mont et repasser dans les zones réductrices. Le processus de réduction peut également induire un fractionnement des isotopes lourds et renforcer les valeurs positives des isotopes du cuivre.

Ces résultats montrent qu'une étude systématique des isotopes du cuivre dans une section de mont hydrothermal devrait permettre de discuter des étapes de croissance d'un mont en repérant, par les valeurs isotopiques du cuivre, les zones successives ayant subi des processus d'oxydation puis de réduction.

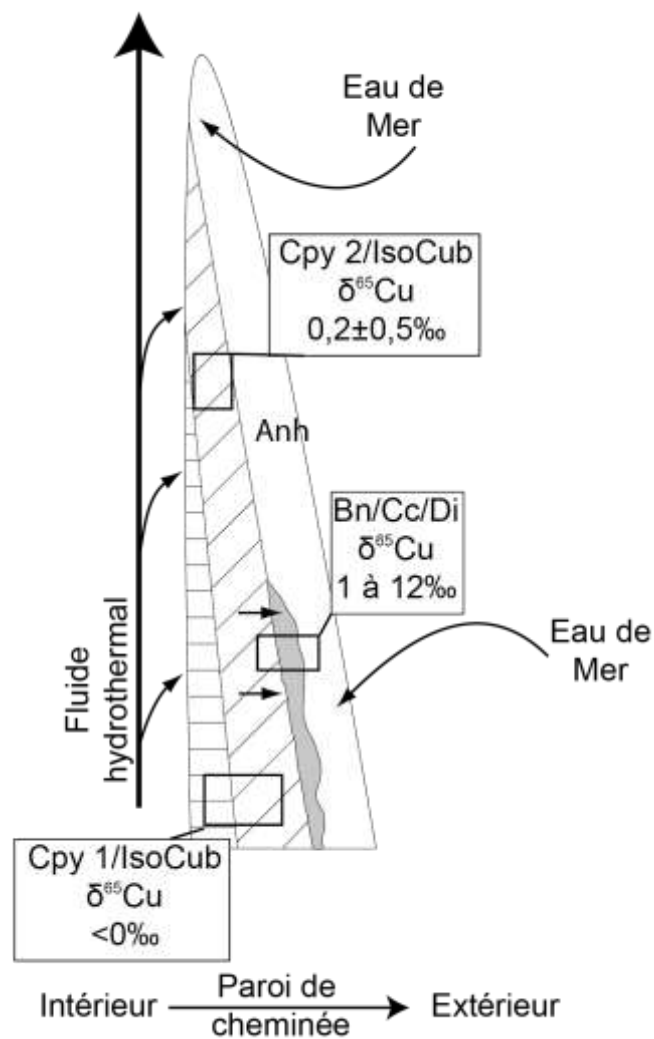


Figure 84 : Circulation dans les cheminées hydrothermales du fluide réducteur et altération des sulfures de cuivre avant précipitation de minéraux plus enrichis en isotopes lourds vers l'extérieur. La chalcopyrite 1 (Cpy1) est de première formation, alors que la chalcopyrite 2 (Cpy2) est plus tardive. Les sulfures de cuivre secondaires comme la bornite (Bn) ont des compositions isotopiques très élevées.

VII.3. Spécificité des convections hydrothermales en domaines mantelliques : apport des études sur les métaux traces et les terres rares

Sur de nombreux sites hydrothermaux océaniques, il a été démontré que les enrichissements en métaux majeurs et trace dans les minéralisations étaient directement liés à leur enrichissement dans les roches présentes dans les zones profondes de réaction hydrothermale.

Dans le cas des terres rares, il est proposé que leur signature dans les sulfures en équilibre avec les fluides, soit similaire à celle des fluides chauds. Des études récentes montrent un comportement particulier des terres rares lorsque l'ébullition se produit sur le plancher océanique et non en profondeur.

Le site Ashadze 2, avec des fluides appauvris en Cl^- comparé à l'eau de mer et au site Ashadze 1, présente des sulfures faiblement enrichis en terres rares et des spectres normalisés aux chondrites (Evensen *et al.*, 1978) en particulier. Sur la plupart des sites, les spectres de terres rares dans les sulfures montrent un enrichissement en terres rares légères et une nette anomalie positive en europium. Sur le site Ashadze 2, les spectres de REE normalisés aux chondrites montrent un appauvrissement en LREE et une anomalie négative en europium. Sur quelques échantillons des autres sites mantelliques, les anomalies en europium sont faibles ou nulles. Il est à noter que les REE et surtout les LREE, sont préférentiellement transportés par les complexes chlorurés qui se trouvent principalement dans les phases saumures. Les complexes chlorurés de terres rares et surtout les LREE étant plus stables dans la phase saumure à haute température ($>200^\circ\text{C}$) les sulfures générés par ces fluides seront donc enrichis en LREE. Les particularités du spectre de terres rares du site Ashadze 2 peuvent ainsi s'expliquer par une complexation moins importante des LREE dans les fluides en raison de la faible salinité. Ainsi, nous proposons une relation entre l'appauvrissement en LREE et l'existence d'une phase vapeur.

Sur un site de la dorsale Atlantique sud (Schmidt *et al.*, 2010), les fluides générés par séparation de phase montrent des anomalies négatives en europium, cependant cette anomalie ne se retrouve pas sur les autres sites à faible salinité et ne peut donc pas être uniquement contrôlée par la séparation de phase. D'autres processus doivent être considérés pour expliquer les anomalies négatives ou nulles observées dans nos échantillons.

La séparation de phase intervenant lors de la remontée des fluides, génère deux types de fluides. Un fluide de forte salinité et une phase vapeur condensée de faible salinité. Ces phases peuvent emprunter des cheminements différents le long des failles (Tivey and Delaney, 1986). Dans la zone Ashadze, les

phases saumures sont émises dans les zones profondes (Sites Ashadze 1 – 4100m) et la phase vapeur est émise plus haut sur le mur du rift (Ashadze 2). On peut ainsi considérer que lors de l'ébullition la phase vapeur se sépare de la saumure et migre vers le haut du mur pour alimenter les sorties de fluides du site Ashadze 2 (Figure 85). Cette séparation et la migration du fluide sont contrôlées, et sans doute facilitées, par la présence de la faille de détachement sur le mur du rift.

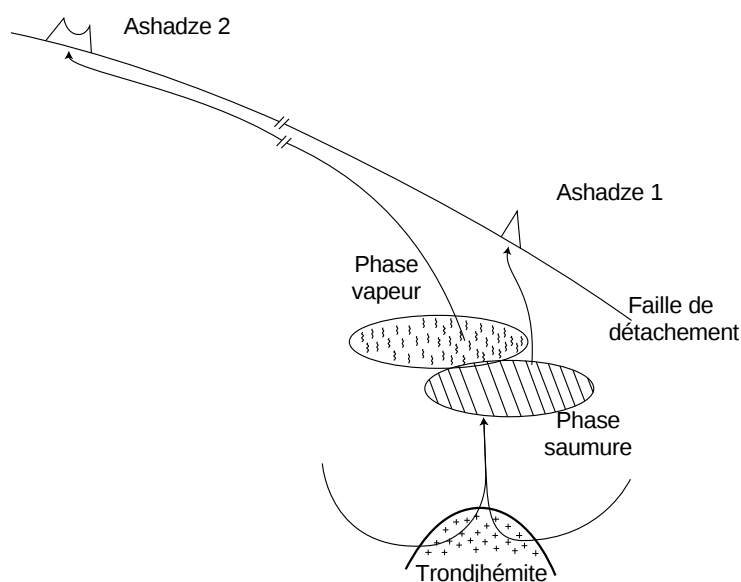


Figure 85 : séparation de phase, effet sur le transport des métaux et association dans les sulfures hydrothermaux

Dans ces environnements on note l'existence, inhabituelle sur les dorsales, de roches acides telles que les trondjémites. Ces trondjémites sont appauvries en LREE et possèdent une anomalie négative en europium. Ces caractéristiques pourraient également expliquer les spectres particuliers de terres rares observés sur certains sites comme Ashadze 2. Ainsi, malgré la solubilité plus importante de l'euporium par rapport aux autres terres rares, une source appauvrie en europium telles que les trondjémites se marquera par des anomalies négatives ou nulles dans les fluides et dans les sulfures. L'anomalie négative en europium pourrait ainsi servir à discuter et discriminer les types de roches impliquées dans les zones de réactions hydrothermales en profondeur.

Cette implication des trondjémites pour expliquer les spectres de terres rares est renforcée par l'observation d'enrichissements anormaux en étain dans les minéralisations mantelliques. En effet, la concentration en étain est inférieure à 2 ppm dans la plupart des roches et généralement inférieure à 20 ppm dans les sulfures hydrothermaux. Or dans les sulfures des environnements ultrabasiques (Rainbow, Logatchev et Ashadze), cette concentration peut monter jusqu'à 2000 ppm. Les seules roches prélevées dans des environnements similaires et présentant un enrichissement en Sn sont les trondjémites (4,5 ppm maximum) qui constituent ainsi la source la plus probable pour les enrichissements anormaux en étain.

VII.4. Les failles de détachements et la formation de roches acides dans les roches mantelliques

Dans les OCC, l'activité tectonique est marquée par une grande faille de détachement et l'activité magmatique par des plutons de gabbros à proximité de ces structures (Cannat et al, 1992, 1995b, Cannat, 1996 ; Lagabriele et al., 1998 ; Dick et al., 2000 ; Cannat et al., 1995). La trondhjémite est la roche ignée la plus tardive dans un OCC, surtout à Ashadze (Silantyev *et al.*, 2011). Les trondhjémites (plagiogranites océaniques) résultent de la fusion partielle d'un gabbro injecté dans la roche mantellique le long de la faille de détachement (Koepke *et al.*, 2007; Rollinson, 2009). Leur formation par fusion partielle est privilégiée par rapport à la cristallisation fractionnée du fait du manque de roches intermédiaires différenciées entre le gabbro et la trondhjémite.

Les mouvements tectoniques le long de la faille de détachement permettent à l'eau de mer de s'infiltrer en profondeur vers le sommet des plutons de gabbro en cours de refroidissement. Le fluide riche en eau combiné à la chaleur du pluton gabbroïque diminue le point de fusion de la roche et induit une fusion partielle de sa partie supérieure. La fusion partielle de cette roche forme des plagiogranites océaniques, comme la trondhjémite.

La base des convections hydrothermales, contrôlées par la source de chaleur du pluton gabbroïque, affecte préférentiellement la trondhjémite au sommet de l'intrusion. La zone de réaction hydrothermale profonde se situe alors partiellement dans les roches les plus enrichies en étain qui passe en solution dans le fluide puis se concentre dans les sulfures sur le plancher océanique.

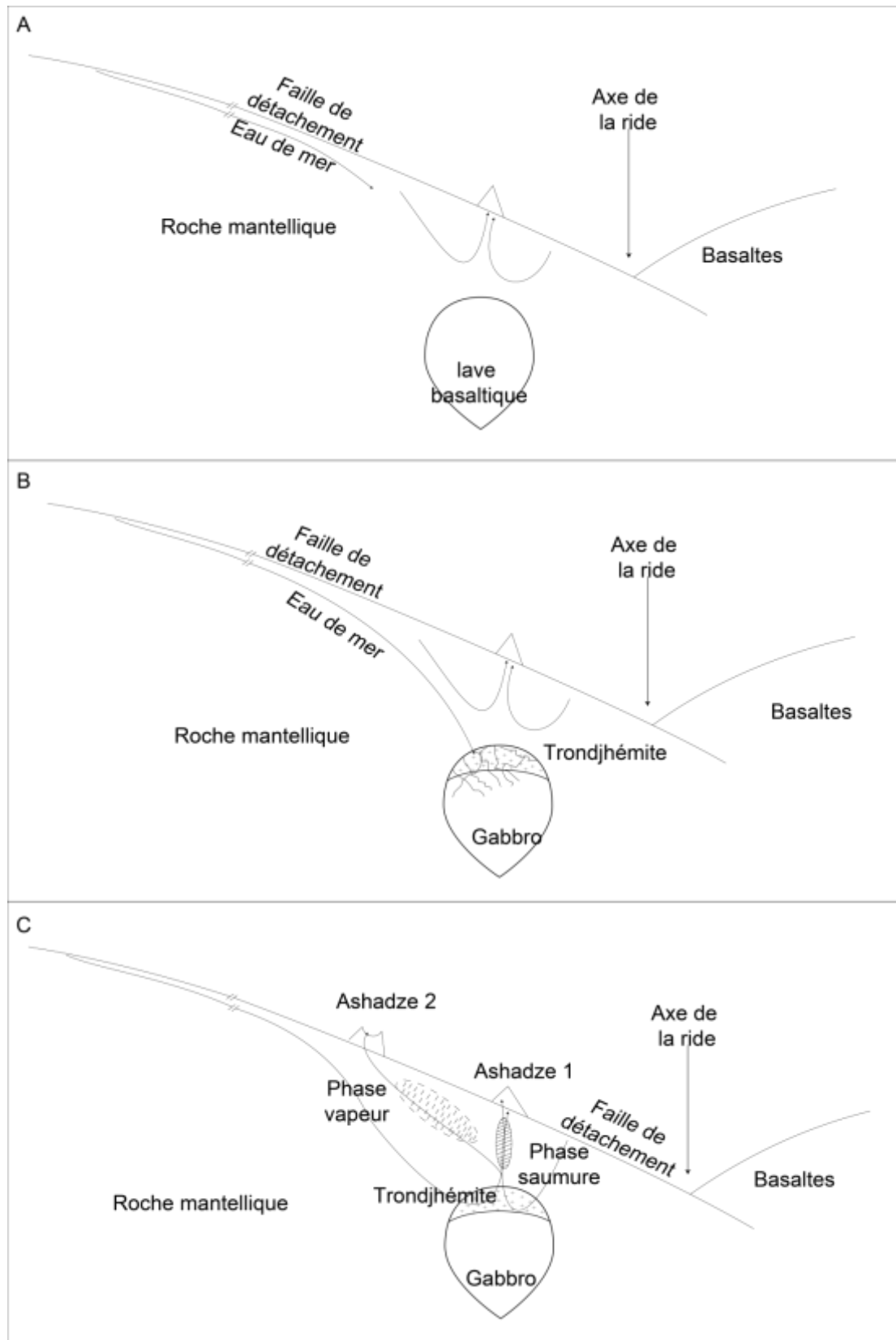
Nos études sur les terres rares et l'étain dans les minéralisations sulfurées du plancher océanique conduisent donc toutes deux à considérer le lessivage de trondhjémites dans les zones profondes des convections hydrothermales.

Page suivante : Figure 86 : Formation de plagiogranites dans le long des failles de détachement.

A) Infiltration de l'eau de mer le long de la faille de détachement, circulation hydrothermale dans les roches ultrabasiques sans contact avec la lave gabbroïque ;

B) L'eau de mer s'infiltré le long de la faille de détachement jusqu'à atteindre le moteur thermique de la circulation hydrothermale, le pluton gabbroïque. La fusion partielle par hydratation du pluton gabbroïque forme des trondhjémites dans la partie supérieure de l'intrusion.

C) Après cristallisation, les convections hydrothermales affectent les trondhjémites au toit de l'intrusion gabbroïque. Ce lessivage enrichi le fluide hydrothermal en métaux trace, comme par exemple l'étain ou les terres rares. La séparation de phase au-dessus de la zone de réaction permet une importante complexation des métaux avec les chlorures dans la phase saumure qui sera expulsée dans les parties les plus profondes des systèmes hydrothermaux alors que la phase vapeur, moins chaude et moins riche en complexes métalliques, s'infiltré le long des grandes failles de détachement et est expulsée dans les parties plus hautes et plus éloignées du pluton gabbroïque, moteur principal des systèmes hydrothermaux dans les environnements ultrabasiques.



VII.5. Conclusion

Cette étude des systèmes hydrothermaux dans les environnements ultrabasique a permis de préciser les spécificités géochimiques et minéralogiques des minéralisations mantelliques. Nos résultats permettent également de discuter des particularités de ces systèmes du point de vue des processus locaux intervenant durant l'oxydation des cheminées et l'oxydation des monts. Nos études permettent également de discuter des processus profonds liés à la présence des grandes failles de détachement et de préciser la nature des roches impliquées dans les convections hydrothermales.

La composition isotopique du cuivre varie peu dans les différentes roches d'où est extrait le cuivre et ne permet donc pas de préciser la source du cuivre. Cependant le fractionnement important des isotopes du cuivre lors de l'oxydation des sulfures primaires permet de discuter des processus locaux à l'échelle de la cheminée. L'oxydation et la réduction du cuivre, ainsi que la dissolution et la précipitation des sulfures secondaires, fractionnent les isotopes du cuivre et vont, soit l'appauvrir en isotopes lourds dans le cas des sulfures résiduels, soit l'enrichir en isotopes lourds dans le cas des sulfures secondaires issus des fluides d'altération. Les données acquises permettent également de préciser les processus de maturation des monts par incorporation puis réduction de sulfures oxydés et donc fractionnés en cuivre.

Les métaux traces des sulfures hydrothermaux sont de bons traceurs du substrat lessivé. L'abondance du Ni traduit l'interaction hydrothermale avec les roches ultrabasiques. Les fortes concentrations en étain ainsi que les spectres de terres rares normalisés aux chondrites (Evensen *et al.*, 1978) et les anomalies négatives en europium peuvent s'expliquer par un lessivage de roches acides, telles que les trondhjémites situées au sommet des intrusions gabbroïques. La présence de ces roches dans les cores complexes océaniques implique une fusion partielle des gabbros en cours de refroidissement en profondeur. Cette fusion est induite par un abaissement du point de fusion du gabbro lié à l'injection d'eau de mer en profondeur le long des failles de détachement.

L'enrichissement en l'étain dans les minéralisations ultrabasiques est ainsi étroitement lié à la présence des failles de détachement qui permettent de générer des roches acides enrichies en étain. L'étain est ensuite extrait de ces roches par les interactions hydrothermales et précipité en surface sous forme de stannite dans les zones chaudes des cheminées hydrothermales. Les concentrations primaires de l'étain dans les sphalérites peuvent être remobilisées et reconcentrées, à la fois dans la sphalérite et la chalcopryrite lors du remplacement de la sphalérite par la chalcopryrite au cœur des cheminées et sans doute également au cœur de l'amas sulfuré.

Nos études sur les minéralisations hydrothermales associées aux systèmes hydrothermaux mantelliques montrent le rôle central des failles de détachement pour, d'une part générer des roches inhabituelles sur les dorsales par injection d'eau en profondeur et d'autre part contrôler les remontées

et sorties de fluides hydrothermaux. Ainsi la géochimie des éléments mineurs dans les minéralisations sulfurées permet de discuter des types de roches impliquées dans la zone de réaction hydrothermale. A leur tour les roches telles que les trondhjémites traduisent des processus plus globaux contrôlés par les circulations inhabituelles de grands volumes d'eau le long des failles de détachement qui constituent une caractéristique importante des dorsales lentes.

Bibliographie

- Aballea, M., Radford-Knoery, J., Appriou, P., Bougault, H., Charlou, J. L., Donval, J. P., Etoubleau, J., Fouquet, Y., German, C. R., and Miranda, M., 1998, Manganese distribution in the water column near the Azores triple junction along the Mid-Atlantic Ridge and the Azores domain: Deep-Sea Research. Part I: Oceanographic Research Papers, v. 45, no. 8, p. 1319-1338.
- Ague, J. J., and Brimhall, G. H., 1989, GEOCHEMICAL MODELING OF STEADY-STATE FLUID-FLOW AND CHEMICAL-REACTION DURING SUPERGENE ENRICHMENT OF PORPHYRY COPPER-DEPOSITS: Economic Geology, v. 84, no. 3, p. 506-528.
- Allen, D. E., and Seyfried Jr, W. E., 2003, Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: An experimental study at 400°C, 500 bars: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 67, no. 8, p. 1531-1542.
- , 2004, Serpentinization and heat generation: constraints from Lost City and Rainbow hydrothermal systems: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 68, no. 6, p. 1347-1354.
- , 2005, REE controls in ultramafic hosted MOR hydrothermal systems: An experimental study at elevated temperature and pressure: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, no. 3, p. 675-683.
- Allen, D. E., and Seyfried, W. E., 2004, Serpentinization and heat generation: Constraints from Lost City and rainbow hydrothermal systems: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 68, no. 6, p. 1347-1354.
- Alt, J. C., 1995, Subseafloor processes in mid-ocean ridge hydrothermal systems, *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions*, Volume 91: Washington, DC, AGU, p. 85-114.
- Alt, J. C., Honnorez, J., Laverne, C., and Emmermann, R., 1986, Hydrothermal alteration of a 1-km section through the upper oceanic crust, Deep Sea Drilling Project Hole 504B; mineralogy, chemistry, and evolution of seawater-basalt interactions: *Journal of Geophysical Research*, v. 91, no. B10, p. 10,309-310,335.
- Anderson, D. L., 1989, Composition of the Earth: *Science*, v. 243, no. 4889, p. 367-370.
- Archer, C., and Vance, D., 2004, Mass discrimination correction in multiple-collector plasma source mass spectrometry: an example using Cu and Zn isotopes: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 19, no. 5, p. 656-665.
- Asael, D., Matthews, A., Bar-Matthews, M., and Halicz, L., 2007, Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel): *Chemical Geology*, v. 243, no. 3-4, p. 238-254.
- Auzende, J.-M., Ballu, V., Batiza, R., Bideau, D., Charlou, J.-L., Cormier, M.-H., Fouquet, Y., Geistodoerfer, P., Lagabriele, Y., Sinton, J., and Spadea, P., 1996, Recent tectonic, magmatic, and hydrothermal activity on the East Pacific Rise between 17 degrees S and 19 degrees S; submersible observations: *Journal of Geophysical Research*, v. 101, no. B8, p. 17,995-918,010.
- Auzende, J.-M., Boespflug, X., Bougault, H., Dosso, L., Foucher, J.-P., Joron, J. L., Ruellan, E., and Sibuet, J.-C., 1990, From intracratonic extension to mature spreading in back arc basins: examples from the Okinawa, Lau and, North Fiji Basins: *Oceanologica Acta*, v. 10, p. 153-163.
- Bach, W., Roberts, S., Vanko, D., Binns, R., Yeats, C., Craddock, P., and Humphris, S., 2003, Controls of fluid chemistry and complexation on rare-earth element contents of anhydrite from the Pacmanus subseafloor hydrothermal system, Manus Basin, Papua New Guinea: *Mineralium Deposita*, v. 38, no. 8, p. 916-935.
- Baker, E. T., and Massoth, G. J., 1985, Heat and particle fluxes from active vent fields on the Juan de Fuca Ridge: *Eos, Transactions, American Geophysical Union*, v. 66, no. 46, p. 930.

- Balistrieri, L. S., Borrok, D. M., Wanty, R. B., and Ridley, W. I., 2008, Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe(III) oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 72, no. 2, p. 311-328.
- Ballard, R. D., Francheteau, J., Juteau, T., Rangan, C., and Normark, W., 1981, East Pacific rise at 21°N: The volcanic, tectonic, and hydrothermal processes of the central axis: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 55, no. 1, p. 1-10.
- Barrat, J.-A., Yamaguchi, A., Zanda, B., Bollinger, C., and Bohn, M., 2010, Relative chronology of crust formation on asteroid Vesta: Insights from the geochemistry of diogenites: *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 74, no. 21, p. 6218-6231.
- Barrat, J. A., Keller, F., Amosse, J., Taylor, R. N., Nesbitt, R. W., and Hirata, T., 1996, Determination of rare earth elements in sixteen silicate reference samples by ICP-MS after Tm addition and ion exchange separation: *Geostandards Newsletter*, v. 20, no. 1, p. 133-139.
- Barton, J. P. B., and Bethke, P. M., 1987, Chalcopyrite disease in sphalerite: Pathology and epidemiology: *American Mineralogist*, v. 72, p. 451-467.
- Batuev, B. N., A. G. , Krotov, V. F., Markov, G. A., Cherkashev, S. G., Krasnov, and Lisitsyn, Y. D., 1994, Massive sulfide deposits discovered and sampled at 14_ 450 N, Mid-Atlantic Ridge: *InterRidge News*, v. 6, p. 6 - 10.
- Bayon, G., Birot, D., Ruffine, L., Caprais, J. C., Ponzevera, E., Bollinger, C., Donval, J. P., Charlou, J. L., Voisset, M., and Grimaud, S., 2011, Evidence for intense REE scavenging at cold seeps from the Niger Delta margin: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 312, no. 3-4, p. 443-452.
- Behn, M. D., and Ito, G., 2008, Magmatic and tectonic extension at mid-ocean ridges: 1. Controls on fault characteristics: *Geochemistry Geophysics Geosystems*, v. 9.
- Beltenev, V., Ivanov, V., Rozhdestvenskaya, I., Cherkashev, G. A., Stepanova, T., Shilov, V., Pertsev, A., Davydov, M., Egorov, I., Melekestseva, I. Y., Narkevsky, E., and V., I., 2007, A new hydrothermal field at 13°31'N on the Mid-Atlantic Ridge: *INTERRIDGE NEWS*, v. 17, p. 9-10.
- Beltenev, V., Ivanov, V., Rozhdestvenskaya, I., Cherkashov, G., Stepanova, T., Shilov, V., Davydov, M., Laiba, A., Kaylio, V., Narkevsky, E., Pertsev, A., Dobretzova, I., Gustaytis, A., Popova, Y., Amplieva, Y., Evrard, C., L.Moskalev, and A.Gebruk, 2009, New data about hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge between 11° - 14°N: 32nd Cruise of R/V Professor Logatchev: *InterRidge News*, v. 18.
- Beltenev, V., Ivanov, V., Shagin, A., Sergeyev, M., Rozhdestvenskaya, I., Shilov, V., Dobretzova, I., Cherkashev, G., Samovarov, M., and Poroshina, I., 2005, New hydrothermal sites at 13 degrees N, Mid-Atlantic Ridge: *InterRidge News*, v. 14, p. 14-16.
- Beltenev, V., Nescheretov, A., Shilov, V., Ivanov, V., Shagin, A., Stepanova, T., Cherkashev, G., Batuev, B., Samovarov, M., Rozhdestvenskaya, I., Andreeva, I., Fedorov, I., Davydov, M., Romanova, L., Rummyantsev, A., Zaharov, V., Luneva, N., and Artem'eva, O., 2003, New discoveries at 12 degrees 58'N, 44 degrees 52'W, MAR; Professor Logatchev-22 cruise, initial results: *InterRidge News*, v. 12, no. 1, p. 13-14.
- Beltenev, V., Shagin, A., Markov, V., Rozhdestvenskaya, I., Stepanova, T., Cherkashev, G., Fedorov, I., Rummyantsev, A., and Poroshina, I., 2004, A new hydrothermal field at 16 degrees -38.4'N, 46 degrees 28.5'W on the Mid-Atlantic Ridge: *InterRidge News*, v. 13, p. 5-6.
- Beltenev, V. E., Shagin, A. A., Markov, V. F., Rozhdestvenskaya, II, Lazareva, L. I., Fedorov, I. P., Cherkashev, G. A., Stepanova, T. V., Poroshina, I. M., and Shilov, V. V., 2006, New hydrothermal ore field at 16 degrees 38 ' N of the Mid-Atlantic Ridge: *Doklady Earth Sciences*, v. 408, no. 4, p. 530-534.

- Beltenev, V. Y., Lazareva, L. I., Ivanov, V. N., Samovarov, M. L., and Melekestseva, I. Y., 2008, Basic results of the research in the 30th R/V "Professor Logachev" cruise, Minerals of the Oceans -4: St Petersburg, Russia, Institute for Geology and Mineral Resources of the Ocean.
- Ben Othman, D., Luck, J. M., Bodinier, J. L., Arndt, N. T., and Albarède, F., 2006, Cu–Zn isotopic variations in the Earth's mantle: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, no. 18, Supplement, p. A46.
- Bideau, D., Fouquet, Y., Hekinian, R., and Busson, G., 1985, Decouverte de basaltes metamorphises dans le graben axial de la dorsale Est-Pacifique a 12 degrees 50'N: *Bulletin de la Societe Geologique de France*, v. 1, no. 6, p. 905-913.
- Bigalke, M., Weyer, S., Kobza, J., and Wilcke, W., 2010, Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, no. 23, p. 6801-6813.
- Bilal, B. A., 1991, THERMODYNAMIC STUDY OF EU-3+/EU-2+ REDOX REACTION IN AQUEOUS-SOLUTIONS AT ELEVATED-TEMPERATURES AND PRESSURES BY MEANS OF CYCLIC VOLTAMMETRY: *Zeitschrift Fur Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences*, v. 46, no. 12, p. 1108-1116.
- Binns, R. A., and Scott, S. D., 1993, Actively forming polymetallic sulfide deposits associated with felsic volcanic rocks in the eastern Manus back-arc basin, Papua New Guinea: *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, v. 88, no. 8, p. 2226-2236.
- Blackman, D. K., Cann, J. R., Janssen, B., and Smith, D. K., 1998, Origin of extensional core complexes: Evidence from the Mid-Atlantic Ridge at Atlantis Fracture Zone: *J. Geophys. Res.*, v. 103, no. B9, p. 21315-21333.
- Blount, C. W., and Dickson, F. W., 1969, The solubility of anhydrite (CaSO₄) in NaCl-H₂O from 100 to 450°C and 1 to 1000 bars: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 33, no. 2, p. 227-245.
- Bonatti, E., 1981, Metal deposits in the oceanic lithosphere, New York, NY, John Wiley and Sons, The oceanic lithosphere, 639-686 p.:
- Bonatti, E., and Joensuu, O., 1966, Deep-sea iron deposit from the south Pacific: *Science*, v. 154, no. 3749, p. 643-645.
- Borrok, D. M., Nimick, D. A., Wanty, R. B., and Ridley, W. I., 2008, Isotopic variations of dissolved copper and zinc in stream waters affected by historical mining: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 72, no. 2, p. 329-344.
- Buatier, M. D., Frueh-Green, G. L., and Karpoff, A. M., 1995, Mechanisms of Mg-phylosilicate formation in a hydrothermal system at a sedimented ridge (Middle Valley, Juan de Fuca): *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 122, no. 1-2, p. 134-151.
- Buatier, M. D., Karpoff, A.-M., Boni, M., Frueh-Green, G. L., McKenzie, J. A., Mottl, M. J., Davis, E. E., Fisher, A. T., Baker, P. A., Becker, K., Boulegue, J. J., Brunner, C. A., Duckworth, R. C., Franklin, J. M., Goodfellow, W. D., Groeschel-Becker, H. M., Kinoshita, M., Konyukhov, B. A., Koerner, U., Krasnov, S. G., Langseth, M. G., Mao, S., Marchig, V., Marumo, K., Oda, H., Rigsby, C. A., Simoneit, B. R. T., Stakes, D. S., Villinger, H. W., Wheat, C. G., Whelan, J. K., and Zierenberg, R. A., 1994, Mineralogic and petrographic records of sediment-fluid interaction in the sedimentary sequence at Middle Valley, Juan de Fuca Ridge, Leg 139: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, v. 139, p. 133-154.
- Butterfield, D. A., Massoth, G. J., McDuff, R. E., Lupton, J. E., and Lilley, M. D., 1990, Geochemistry of Hydrothermal Fluids From Axial Seamount Hydrothermal Emissions Study Vent Field, Juan de Fuca Ridge: Subseafloor Boiling and Subsequent Fluid-Rock Interaction: *J. Geophys. Res.*, v. 95, no. B8, p. 12895-12921.

- Cann, J. R., Blackman, D. K., Smith, D. K., McAllister, E., Janssen, B., Mello, S., Avgerinos, E., Pascoe, A. R., and Escartin, J., 1997, Corrugated slip surfaces formed at ridge-transform intersections on the Mid-Atlantic Ridge: *Nature*, v. 385, no. 6614, p. 329-332.
- Cannat, M., 1993, Emplacement of mantle rocks in the sea floor at Mid-ocean Ridges: *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, v. 98, no. B3, p. 4163-4172.
- Cannat, M., Lagabriele, Y., Bougault, H., Casey, J., deCoutures, N., Dmitriev, L., and Fouquet, Y., 1997, Ultramafic and gabbroic exposures at the Mid-Atlantic Ridge: geological mapping in the 15 degrees N region: *Tectonophysics*, v. 279, no. 1-4, p. 193-213.
- Cannat, M., Sauter, D., Mendel, V., Ruellan, E., Okino, K., Escartin, J., Combier, V., and Baala, M., 2006, Modes of seafloor generation at a melt-poor ultraslow-spreading ridge: *Geology*, v. 34, no. 7, p. 605-608.
- Chadwick, W. W., Jr., Embley, R. W., and Fox, C. G., 1995, SeaBeam depth changes associated with recent lava flows, Coaxial Segment, Juan De Fuca Ridge: Evidence for multiple eruptions between 1981–1993: *Geophysical Research Letters*, v. 22, no. 2, p. 167-170.
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Douville, E., Knoery, J., Fouquet, Y., Bougault, H., Jean-Baptiste, P., Stievenard, M., German, C. R., and Anonymous, 1997, High methane flux between 15 degrees N and the Azores triple junction, Mid-Atlantic Ridge; hydrothermal and serpentinization processes: *Eos, Transactions, American Geophysical Union*, v. 78, no. 46, Suppl., p. 831.
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., and Holm, N., 2002, Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR): *Chemical Geology*, v. 191, no. 4, p. 345-359.
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Konn, C., Ondr, eacute, as, H., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., Fourr, and E., 2010, High production and fluxes of H₂ and CH₄ and evidence of abiotic hydrocarbon synthesis by serpentinization in ultramafic-hosted hydrothermal systems on the Mid-Atlantic Ridge, *Diversity of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges*, Volume 188: Washington, DC, AGU, p. 265-296.
- Charlou, J. L., Fouquet, Y., Donval, J. P., Auzende, J. M., Jean-Baptiste, P., Stievenard, M., and Michel, S., 1996, Mineral and gas chemistry of hydrothermal fluids on an ultrafast spreading ridge: East Pacific Rise, 17° to 19°S (Naudur cruise, 1993) phase separation processes controlled by volcanic and tectonic activity: *J. Geophys. Res.*, v. 101, no. B7, p. 15899-15919.
- Cherkashev, G. A., Ashadze, A. M., and Gebruk, A. V., 2000, New fields with manifestations of hydrothermal activity in the Logatchev area (14 degrees N, Mid-Atlantic Ridge): *InterRidge News*, v. 9, no. 2, p. 26-27.
- Cherkashov, G., Bel'tenev, V., Ivanov, V., Lazareva, L., Samovarov, M., Shilov, V., Stepanova, T., Glasby, G. P., and Kuznetsov, V., 2008a, Two New Hydrothermal Fields at the Mid-Atlantic Ridge: *Marine Georesources & Geotechnology*, v. 26, no. 4, p. 308-316.
- Cherkashov, G., Bel'tenev, V., Rozhdestvenskaya, I., Stepanova, T., and Ivanov, V., 2008b, New important discoveries of hydrothermal deposits at the Mid-Atlantic Ridge (geological setting, composition and resources).
- Cherkashov, G., and Kuznetsov, V., 2006, ²³⁰Th/U-dating of massive sulfides: results and applications, Honolulu, HI, Univ. Hawaii, Scientific, legal, and economic perspectives of marine mining : 36th Underwater Mining Institute, UMI 2006 ... Kiel, Germany, September 24-30, 2006 ; abstracts, 4 p.:
- Cherkashov, G., Poroshina, I., Stepanova, T., Ivanov, V., Bel'tenev, V., Lazareva, L., Rozhdestvenskaya, I., Samovarov, M., Shilov, V., Glasby, G. P., Fouquet, Y., and Kuznetsov, V., 2010, Seafloor massive sulfides from the northern equatorial Mid-Atlantic Ridge; new discoveries and perspectives: *Marine Georesources & Geotechnology*, v. 28, no. 3, p. 222-239.

- Converse, D. R., Holland, H. D., and Edmond, J. M., 1984, Flow rates in the axial hot springs of the East Pacific Rise (21°N): Implications for the heat budget and the formation of massive sulfide deposits: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 69, no. 1, p. 159-175.
- Corliss, J. B., Dymond, J., Gordon, L. I., Edmond, J. M., Herzen, R. P. V., Ballard, R. D., Green, K., Williams, D., Bainbridge, A., Crane, K., and Vanandel, T. H., 1979, Submarine thermal springs on the Galapagos Rift: *Science*, v. 203, no. 4385, p. 1073-1083.
- Craddock, P. R., Bach, W., Seewald, J. S., Rouxel, O. J., Reeves, E., and Tivey, M. K., 2010, Rare earth element abundances in hydrothermal fluids from the Manus Basin, Papua New Guinea: Indicators of sub-seafloor hydrothermal processes in back-arc basins: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, no. 19, p. 5494-5513.
- Deer, W. A., R.A., H., and Zussman, J., 1962, *Rock-forming minerals*, New York, Non-Silicates.
- Degens, E. T., and Ross, D. A., 1969, Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea - geochemical and geophysical account, p. Medium: X; Size: Pages: 600.
- Delacour, A., Früh-Green, G. L., Bernasconi, S. M., and Kelley, D. S., 2008, Sulfur in peridotites and gabbros at Lost City (30°N, MAR): Implications for hydrothermal alteration and microbial activity during serpentinization: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 72, no. 20, p. 5090-5110.
- Delaney, J. R., Robigou, V., McDuff, R. E., and Tivey, M. K., 1992, Geology of a Vigorous Hydrothermal System on the Endeavour Segment, Juan de Fuca Ridge: *J. Geophys. Res.*, v. 97, no. B13, p. 19663-19682.
- deMartin, B. J., Sohn, R. A., Pablo Canales, J., and Humphris, S. E., 2007, Kinematics and geometry of active detachment faulting beneath the Trans-Atlantic Geotraverse (TAG) hydrothermal field on the Mid-Atlantic Ridge: *Geology*, v. 35, no. 8, p. 711-714.
- Desbruyeres, D., Almeida, A., Biscoito, M., Comtet, T., Khripounoff, A., Le Bris, N., Sarradin, P. M., and Segonzac, M., A review of the distribution of hydrothermal vent communities along the northern Mid-Atlantic Ridge: dispersal vs. environmental controls, *in* *Proceedings 34th European Marine Biology Symposium*, Ponta Delgada, Portugal, Sep 13-17 2000, p. 201-216.
- Detrick, R. S., Harding, A. J., Kent, G. M., Orcutt, J. A., Mutter, J. C., and Buhl, P., 1993, Seismic structure of the southern East Pacific Rise: *Science*, v. 259, no. 5094, p. 499-503.
- Dias, Á. S., Früh-Green, G. L., Bernasconi, S. M., and Barriga, F. J. A. S., 2011, Geochemistry and stable isotope constraints on high-temperature activity from sediment cores of the Saldanha hydrothermal field: *Marine Geology*, v. 279, no. 1-4, p. 128-140.
- Dick, H. J. B., Natland, J. H., Alt, J. C., Bach, W., Bideau, D., Gee, J. S., Haggas, S., Hertogen, J. G. H., Hirth, G., Holm, P. M., Ildefonse, B., Iturrino, G. J., John, B. E., Kelley, D. S., Kikawa, E., Kingdon, A., LeRoux, P. J., Maeda, J., Meyer, P. S., Miller, D. J., Naslund, H. R., Niu, Y.-L., Robinson, P. T., Snow, J., Stephen, R. A., Trimby, P. W., Worm, H.-U., and Yoshinobu, A., 2000, A long in situ section of the lower ocean crust: results of ODP Leg 176 drilling at the Southwest Indian Ridge: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 179, no. 1, p. 31-51.
- Dill, H. G., 2010, The "chessboard" classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium: *Earth-Science Reviews*, v. 100, no. 1-4, p. 1-420.
- Donval, J. P., Charlou, J. L., Douville, E., Knoery, J., Fouquet, Y., Ponsevera, E., Jean-Baptiste, P., Stievenard, M., German, C. R., and Anonymous, 1997, High H₂ and CH₄ content in hydrothermal fluids from Rainbow site newly sampled at 36 degrees 14 degrees N on the AMAR segment, Mid-Atlantic Ridge (diving FLORES cruise, July 1997); comparison with other MAR sites: *Eos, Transactions, American Geophysical Union*, v. 78, no. 46, Suppl., p. 832.

- Douville, E., Bienvenu, P., Charlou, J. L., Donval, J. P., Fouquet, Y., Appriou, P., and Gamo, T., 1999, Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 63, no. 5, p. 627-643.
- Douville, E., Charlou, J. L., Donval, J. P., Knoery, J., Fouquet, Y., Bienvenu, P., Appriou, P., and Anonymous, 1997, Trace elements in fluids from the new Rainbow hydrothermal field (36 degrees 14 N, MAR); a comparison with other Mid-Atlantic Ridge fluids: *Eos, Transactions, American Geophysical Union*, v. 78, no. 46, Suppl., p. 832.
- Douville, E., Charlou, J. L., Oelkers, E. H., Bienvenu, P., Jove Colon, C. F., Donval, J. P., Fouquet, Y., Prieur, D., and Appriou, P., 2002, The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids: *Chemical Geology*, v. 184, no. 1-2, p. 37-48.
- Drake, M. J., and Weill, D. F., 1975, PARTITION OF SR, BA, CA, Y, EU2+, EU3+, AND OTHER REE BETWEEN PLAGIOCLASE FELDSPAR AND MAGMATIC LIQUID - EXPERIMENTAL STUDY: *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 39, no. 5, p. 689-712.
- Edmond, J. M., Campbell, A. C., Palmer, M. R., Klinkhammer, G. P., German, C. R., Edmonds, H. N., Elderfield, H., Thompson, G., and Rona, P., 1995, Time series studies of vent fluids from the TAG and MARK sites (1986, 1990) Mid-Atlantic Ridge: a new solution chemistry model and a mechanism for Cu/Zn zonation in massive sulphide orebodies: *Geological Society, London, Special Publications*, v. 87, no. 1, p. 77-86.
- Ehrlich, S., Butler, I., Halicz, L., Rickard, D., Oldroyd, A., and Matthews, A., 2004, Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu(II) and covellite, CuS: *Chemical Geology*, v. 209, no. 3-4, p. 259-269.
- Escartin, J., Mevel, C., MacLeod, C. J., and McCaig, A. M., 2003, Constraints on deformation conditions and the origin of oceanic detachments: The Mid-Atlantic Ridge core complex at 15 degrees 45 ' N: *Geochemistry Geophysics Geosystems*, v. 4.
- Escartin, J., Smith, D. K., Cann, J., Schouten, H., Langmuir, C. H., and Escrig, S., 2008, Central role of detachment faults in accretion of slow-spreading oceanic lithosphere: *Nature*, v. 455, no. 7214, p. 790-794.
- Evensen, N. M., Hamilton, P. J., and O'Nions, R. K., 1978, Rare-earth abundances in chondritic meteorites: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 42, no. 8, p. 1199-1212.
- Fernandez, A., and Borrok, D. M., 2009, Fractionation of Cu, Fe, and Zn isotopes during the oxidative weathering of sulfide-rich rocks: *Chemical Geology*, v. 264, no. 1-4, p. 1-12.
- Fornari, D. J., Haymon, R. M., Perfit, M. R., Gregg, T. K. P., and Edwards, M. H., 1998, Axial summit trough of the East Pacific Rise 9°–10°N: Geological characteristics and evolution of the axial zone on fast spreading mid-ocean ridge: *J. Geophys. Res.*, v. 103, no. B5, p. 9827-9855.
- Fouquet, Y., 1997, Where are the large hydrothermal sulphide deposits in the oceans?: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, v. 355, no. 1723, p. 427-440.
- Fouquet, Y., Auzende, J.-M., Ballu, V., R., B., D., B., M.-H., C., P., G., Y., L., J., S., and SPADEA, 1994a, Variability of the present-day hydrothermal activity along an ultra-fast spreading ridge : East-Pacific Rise between 17° and 19°S (Naudur cruise), Paris, FRANCE, Elsevier, v. 11.
- Fouquet, Y., Barriga, F. J. A. S., Charlou, J. L., Elderfield, H., German, C., Ondreas, H., Parson, L. M., RadfordKnoery, J., Relvas, J. M. R. S., Ribeiro, A., Schultz, A., Apprioual, R., Cambon, P., Costa, I., Donval, J. P., Douville, E., Landure, J. Y., Normand, A., Pellé, H., Ponsevera, E., Riches, S., Santana, H., and Stephan, M., 1998a, FLORES diving cruise with the Nautille near the Azores—first dives on the Rainbow field: hydrothermal seawater/mantle interaction: *InterRidge News*, v. 7, no. 1, p. 24-28.

- Fouquet, Y., Cambon, P., Etoubleau, J., Charlou, J. L., Ondreas, H., Barriga, F. J. A. S., Cherkashov, G., Semkova, T., Poroshina, I., Bohn, M., Donval, J. P., Henry, K., Murphy, P., and Rouxel, O., 2010, Geodiversity of hydrothermal processes along the Mid-Atlantic Ridge and ultramafic-hosted mineralization: A new type of oceanic Cu-Zn-Co-Au volcanogenic massive sulfide deposit, *Diversity of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges*, Volume 188: Washington, DC, AGU, p. 321-367.
- Fouquet, Y., Charlou, J.-L., Costa, I., Donval, J.-P., Radford-Knoery, J., Pelle, H., Ondreas, H., Lourenco, N., Segonzac, M., and Tivey, M. K., 1994b, A detailed study of the Lucky Strike hydrothermal site and discovery of a new hydrothermal site, Menez Gwen; preliminary results of the DIVA1 Cruise (5-29 May, 1994): *InterRidge News*, v. 3, no. 2, p. 14-17.
- Fouquet, Y., Charlou, J. L., Ondreas, H., Radford-Knoery, J., Donval, J. P., Douville, E., Appriou, R., Cambon, P., Pell, H., Landure, J. Y., Normand, A., Ponsevera, E., German, C. R., Parson, L. M., Barriga, F. J. A. S., Costa, I. M. A., Relvas, J. M. R. S., Ribeiro, A., and Anonymous, 1997, Discovery and first submersible investigations on the Rainbow hydrothermal field on the MAR Eos, *Transactions, American Geophysical Union*, v. 78, no. 46, Suppl., p. 832.
- Fouquet, Y., Cherkashov, G., Charlou, J. L., Ondreas, H., Birot, D., Cannat, M., Bortnikov, N., Silantyev, S., Sudarikov, S., Cambon-Bonavita, M. A., Desbruyères, D., Fabri, M. C., Querellou, J., Hourdez, S., Gebruk, A., Sokolova, T., Hoisé, E., Mercier, E., Kohn, C., Donval, J. P., Etoubleau, J., Normand, A., Stephan, M., Briand, P., Crozon, J., Fernagu, P., and Buffier, E., 2008, Serpentine cruise - ultramafic hosted hydrothermal deposits on the Mid-Atlantic Ridge: First submersible studies on Ashadze 1 and 2, Logatchev 2 and Krasnov vent fields: *InterRidge News*, v. 17.
- Fouquet, Y., Henry, K., Knott, R., Cambon, P., Herzig, P. M., Humphris, S. E., Miller, D. J., Alt, J. C., Becker, K., Brown, D., Brueggemann, G. E., Chiba, H., Gemmell, J. B., Guerin, G., Hannington, M. D., Holm, N. G., Honnorez, J. J., Iturrino, G. J., Ludwig, R. J., Nakamura, K.-i., Petersen, S., Reysenbach, A.-L., Rona, P. A., Smith, S. E., Sturz, A. A., Tivey, M. K., and Zhao, X., 1998b, Geochemical section of the TAG hydrothermal mound: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, v. 158, p. 363-387.
- Fouquet, Y., Ondreas, H., Charlou, J. L., Donval, J. P., Radford-Knoery, J., Costa, I., Lourenco, N., and Tivey, M. K., 1995, Atlantic lava lakes and hot vents: *Nature*, v. 377, no. 6546, p. 201-201.
- Fouquet, Y., von Stackelberg, U., Charlou, J. L., Erzinger, J., Herzig, P. M., Muehe, R., and Wiedicke, M., 1993a, Metallogenesis in back-arc environments; the Lau Basin example: *Economic Geology*, v. 88, no. 8, p. 2154-2181.
- Fouquet, Y., Wafik, A., Cambon, P., Mevel, C., Meyer, G., and Gente, P., 1993b, Tectonic setting and mineralogical and geochemical zonation in the Snake Pit sulfide deposit (Mid-Atlantic Ridge at 23°N): *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, v. 88, no. 8, p. 2018-2036.
- Francheteau, J., Juteau, T., and Rangan, C., 1979a, Basaltic pillars in collapsed lava-pools on the deep ocean-floor: *Nature*, v. 281, no. 5728, p. 209-211.
- Francheteau, J., Needham, H. D., Choukroune, P., Juteau, T., Seguret, M., Ballard, R. D., Fox, P. J., Normark, W., Carranza, A., Cordoba, D., Guerrero, J., Rangin, C., Bougault, H., Cambon, P., and Hekinian, R., 1979b, Massive deep-sea sulphide ore deposits discovered on the East Pacific Rise: *Nature*, v. 277, no. 5697, p. 523-528.
- Francheteau, J., Needham, H. D., Choukroune, P., Juteau, T., Séguret, M., Ballard, R. D., Fox, P. J., Normark, W. R., Carranza, A., Cordoba, D., Guerrero, J., and Rangin, C., 1981, First manned submersible dives on the East Pacific Rise at 21°N (project RITA): *General results: Marine Geophysical Research*, v. 4, no. 4, p. 345-379.

- Frueh-Green, G. L., Kelley, D. S., Bernasconi, S. M., Karson, J. A., Ludwig, K. A., Butterfield, D. A., Boschi, C., and Proskurowski, G., 2003, 30,000 years of hydrothermal activity at the Lost City vent field: *Science*, v. 301, no. 5632, p. 495-498.
- Gablina, I. F., Semkova, T. A., Stepanova, T. V., and Gor'kova, N. V., 2006, Diagenetic alterations of copper sulfides in modern ore-bearing sediments of the Logatchev-1 hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge 14 degrees 45 ' N): *Lithology and Mineral Resources*, v. 41, no. 1, p. 27-44.
- Gamo, T., Chiba, H., Masuda, H., Edmonds, H. N., Fujioka, K., Kodama, Y., Nanba, H., and Sano, Y., 1996, Chemical characteristics of hydrothermal fluids from the TAG mound of the Mid-Atlantic Ridge in August 1994: Implications for spatial and temporal variability of hydrothermal activity: *Geophysical Research Letters*, v. 23, no. 23, p. 3483-3486.
- Gamo, T., Okamura, K., Charlou, J.-L., Urabe, T., Auzende, J.-M., Ishibashi, J., Shitashima, K., Chiba, H., and Cruise, S. S. P. o. t. M., 1997, Acidic and sulfate-rich hydrothermal fluids from the Manus back-arc basin, Papua New Guinea: *Geology*, v. 25, no. 2, p. 139-142.
- Gebruk, A. V., Chevaldonne, P., Shank, T., Lutz, R. A., and Vrijenhoek, R. C., 2000, Deep-sea hydrothermal vent communities of the Logatchev area (14 degrees 45 ' N, Mid-Atlantic Ridge): diverse biotopes and high biomass: *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, v. 80, no. 3, p. 383-393.
- Gente, P., Mevel, C., Auzende, J. M., Karson, J. A., and Fouquet, Y., 1991, An example of a recent accretion on the mMid-Atlantic Ridge - The Snake Pit neovolcanic Ridge (MARK Area, 23-degrees-22'N): *Tectonophysics*, v. 190, no. 1, p. 1-29.
- German, C. R., Baker, E. T., Connelly, D. P., Lupton, J. E., Resing, J., Prien, R. D., Walker, S. L., Edmonds, H. N., and Langmuir, C. H., 2006, Hydrothermal exploration of the Fonualei rift and spreading center and the northeast Lau spreading center: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems - G (super 3)*, v. 7, no. 11.
- German, C. R., Klinkhammer, G. P., Edmond, J. M., Mura, A., and Elderfield, H., 1990, Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean: *Nature*, v. 345, no. 6275, p. 516-518.
- German, C. R., and Lin, J., 2004, The thermal structure of the oceanic crust, ridge-spreading and hydrothermal circulation: How well do we understand their inter-connections?, *Mid-Ocean Ridges: Hydrothermal Interactions Between the Lithosphere and Oceans*, Volume 148: Washington, DC, AGU, p. 1-18.
- German, C. R., Parson, L. M., Team, H. S., Bougault, H., Collier, D., Critchley, M., Dapoigny, A., Day, C., Eardley, D., Fearn, A., Flewellen, C., Kirk, R., Klinkhammer, G., Landure, J. Y., Ludford, E., Miranda, M., Needham, H. D., Patching, J., Pearce, R., Pelle, H., Radford-Knoery, J., Rouse, I., Scott, J., Stoffregen, P., Taylor, P., Teare, D., and Wynar, J., 1996, Hydrothermal exploration near the Azores Triple Junction: tectonic control of venting at slow-spreading ridges?: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 138, no. 1-4, p. 93-104.
- Gibson, H. L., Morton, R. L., Hudak, G. J., Barrie, C. T., and Hannington, M. D., 1999, Submarine volcanic processes, deposits, and environments favorable for the location of volcanic-associated massive sulfide deposits: *Reviews in Economic Geology*, v. 8, p. 13-51.
- Goldfarb, M. S., Converse, D. R., Holland, H. D., and Edmond, J. M., 1983, The genesis of hot spring deposits on the East Pacific Rise, 21 degrees N: *Economic Geology Monograph*, v. 5, p. 184-197.
- Goodfellow, W. D., and Franklin, J. M., 1993, Geology, mineralogy, and chemistry of sediment-hosted clastic massive sulfides in shallow cores, Middle Valley, northern Juan de Fuca Ridge: *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, v. 88, no. 8, p. 2037-2068.
- Graham, S., Pearson, N., Jackson, S., Griffin, W., and O'Reilly, S. Y., 2004, Tracing Cu and Fe from source to porphyry: in situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu-Au deposit: *Chemical Geology*, v. 207, no. 3-4, p. 147-169.

- Guichard, F., Church, T. M., Treuil, M., and Jaffrezic, H., 1979, Rare earths in barites: distribution and effects on aqueous partitioning: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 43, no. 7, p. 983-997.
- Haas, J. R., Shock, E. L., and Sassani, D. C., 1995, Rare-earth elements in hydrothermal systems - Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare-earth elements at high-pressures and temperatures: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, no. 21, p. 4329-4350.
- Haest, M., Muchez, P., Petit, J. C. J., and Vanhaecke, F., 2009, Cu isotopes ratio variations in the Dikulushi Cu-Ag deposit, DRC: of primary origin or induced by supergene reworking?: *Economic Geology*, v. 104, no. 7, p. 1055-1064.
- Hannington, M. D., Bleeker, W., and Kjarsgaard, I., 1999, Sulfide mineralogy, geochemistry, and ore genesis of the Kidd Creek Deposit; Part I, North, Central and South orebodies: *Economic Geology Monograph*, v. 10, p. 163-224.
- Hannington, M. D., Galley, A. G., Herzig, P. M., and Petersen, S., 1998, Comparison of the TAG mound and stockwork complex with Cyprus-type massive sulfide deposits, College Station, TX, ETATS-UNIS, Ocean Drilling Program, 446 p.:
- Hannington, M. D., Jonasson, I. R., Herzig, P. M., and Petersen, S., 1995, Physical and chemical processes of seafloor mineralization at mid-ocean ridges: *Geophysical Monograph*, v. 91, p. 115-157.
- Haymon, R. M., 1983, Growth history of hydrothermal black smoker chimneys: *Nature (London)*, v. 301, no. 5902, p. 695-698.
- Haymon, R. M., Fornari, D. J., Edwards, M. H., Carbotte, S. M., Wright, D., and MacDonald, K. C., 1991, Hydrothermal vent distribution along the East Pacific Rise crest (9 degrees 09'-54'N) and its relationship to magmatic and tectonic processes on fast-spreading mid-ocean ridges: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 104, no. 2-4, p. 513-534.
- Haymon, R. M., Fornari, D. J., Von Damm, K. L., Lilley, M. D., Perfit, M. R., Edmond, J. M., Shanks, W. C., Lutz, R. A., Grebmeier, J. M., Carbotte, S., Wright, D., McLaughlin, E., Smith, M., Beedle, N., and Olson, E., 1993, Volcanic eruption of the mid-ocean ridge along the East Pacific Rise crest at 9 degrees 45-52'N; direct submersible observations of seafloor phenomena associated with an eruption event in April, 1991: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 119, no. 1-2, p. 85-101.
- Hekinian, R., Fevrier, M., Bischoff, J. L., Picot, P., and Shanks, W. C., 1980, Sulfide Deposits from the East Pacific Rise Near 21°N: *Science*, v. 207, no. 4438, p. 1433-1444.
- Helgeson, H. C., Kirkham, D. H., and Flowers, G. C., 1981, Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes by high pressures and temperatures; IV, Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 degrees C and 5kb: *American Journal of Science*, v. 281, no. 10, p. 1249-1516.
- Henry, K., 1998, *Geochimie comparee des elements chalcophiles dans les sulfures polymetalliques hydrothermaux oceaniques* [PhD: Universite de Bretagne Occidentale, 444 p.
- Hooft, E. E. E., Detrick, R. S., and Kent, G. M., 1997, Seismic structure and indicators of magma budget along the Southern East Pacific Rise: *J. Geophys. Res.*, v. 102, no. B12, p. 27319-27340.
- Hope, G. A., Woods, R., and Munce, C. G., 2001, Raman microprobe mineral identification: *Minerals Engineering*, v. 14, no. 12, p. 1565-1577.
- Humphris, S. E., Herzig, P. M., Miller, D. J., Alt, J. C., Becker, K., Brown, D., Bruegmann, G., Chiba, H., Fouquet, Y., Gemmell, J. B., Guerin, G., Hannington, M. D., Holm, N. G., Honnorez, J. J., Iturrino, G. J., Knott, R., Ludwig, R., Nakamura, K., Petersen, S., Reysenbach, A. L., Rona, P.

- A., Smith, S., Sturz, A. A., Tivey, M. K., and Zhao, X., 1995, The internal structure of an active sea-floor massive sulphide deposit: *Nature* (London), v. 377, no. 6551, p. 713-716.
- Hussenoeder, S. A., Collins, J. A., Kent, G. M., Detrick, R. S., and the, T. G., 1996, Seismic analysis of the axial magma chamber reflector along the southern East Pacific Rise from conventional reflection profiling: *J. Geophys. Res.*, v. 101, no. B10, p. 22087-22105.
- Huston, D., Relvas, J., Gemmell, J., and Driberg, S., 2011, The role of granites in volcanic-hosted massive sulphide ore-forming systems: an assessment of magmatic-hydrothermal contributions: *Mineralium Deposita*, v. 46, no. 5, p. 473-507.
- Ikehata, K., Notsu, K., and Hirata, T., 2008, In situ determination of Cu isotope ratios in copper-rich materials by NIR femtosecond LA-MC-ICP-MS: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 23, no. 7, p. 1003-1008.
- , 2011, Copper isotope characteristics of copper-rich minerals from Besshi-Type volcanogenic massive sulfide deposits, Japan, determined using a femtosecond LA-MC-ICP-MS: *Economic Geology*, v. 106, no. 2, p. 307-316.
- Ishibashi, J.-i., and Urabe, T., 1995, Hydrothermal activity related to arc-backarc magmatism in the western Pacific, New York, NY, Plenum Press, Backarc basins; tectonics and magmatism, 451-495 p.:
- James, R. H., and Elderfield, H., 1996, Chemistry of ore-forming fluids and mineral formation rates in an active hydrothermal sulfide deposit on the Mid-Atlantic Ridge: *Geology*, v. 24, no. 12, p. 1147-1150.
- Jenner, G. A., Cawood, P. A., Rautenschlein, M., and White, W. M., 1987, Composition of back-arc basin volcanics, Valu Fa Ridge, Lau Basin; evidence for a slab-derived component in their mantle source: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 32, no. 1-3, p. 209-222.
- Jochum, K. P., Hofmann, A. W., and Seufert, H. M., 1993, Tin in mantle-derived rocks: Constraints on Earth evolution: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, no. 15, p. 3585-3595.
- Jolivet, L., 1995, La déformation des continents, exemples régionaux, XIII, 413 p. p.:
- Kappel, E. S., and Franklin, J. M., 1989, Relationships between geologic development of ridge crests and sulfide deposits in the Northeast Pacific Ocean: *Economic Geology*, v. 84, no. 3, p. 485-505.
- Kappel, E. S., and Ryan, W. B. F., 1986, Volcanic episodicity and a non-steady state rift valley along Northeast Pacific spreading centers; evidence from Sea MARC I: *Journal of Geophysical Research*, v. 91, no. B14, p. 13,925-913,940.
- Karson, J. A., and Brown, J. R., 1989, Geological setting of the Snake Pit Hydrothermal sit - An active vent field on the Mid-Atlantic Ridge: *Marine Geophysical Researches*, v. 10, no. 1-2, p. 91-107.
- Kelley, D. S., Karson, J. A., Frueh-Green, G. L., Yoerger, D. R., Shank, T. M., Butterfield, D. A., Hayes, J. M., Schrenk, M. O., Olson, E. J., Proskurowski, G., Jakuba, M., Bradley, A., Larson, B., Ludwig, K., Glickson, D., Buckman, K., Bradley, A. S., Brazelton, W. J., Roe, K., Elend, M. J., Delacour, A., Bernasconi, S. M., Lilley, M. D., Baross, J. A., Summons, R. E., and Sylva, S. P., 2005, A serpentinite-hosted ecosystem; the Lost City hydrothermal field: *Science*, v. 307, no. 5714, p. 1428-1434.
- Kent, G. M., Harding, A. J., Orcutt, J. A., Detrick, R. S., Mutter, J. C., and Buhl, P., 1994, Uniform accretion of oceanic crust south of the Garrett transform at 14°15'N on the East Pacific Rise: *J. Geophys. Res.*, v. 99, no. B5, p. 9097-9116.
- Kharbush, S., 2007, A Raman spectroscopic investigation of Fe-rich sphalerite: effect of Fe-substitution: *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 34, no. 8, p. 551-558.

- Kimball, B. E., Mathur, R., Dohnalkova, A. C., Wall, A. J., Runkel, R. L., and Brantley, S. L., 2009, Copper isotope fractionation in acid mine drainage: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 73, no. 5, p. 1247-1263.
- Kimball, B. E., Rimstidt, J. D., and Brantley, S. L., 2010, Chalcopyrite dissolution rate laws: *Applied Geochemistry*, v. 25, no. 7, p. 972-983.
- Klinkhammer, G., Elderfield, H., Greaves, M., Rona, P., and Nelsen, T., 1986, Manganese geochemistry near high-temperature vents in the Mid-Atlantic Ridge rift valley: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 80, no. 3-4, p. 230-240.
- Klinkhammer, G. P., Chin, C. S., Wilson, C., and German, C. R., 1995, Venting from the Mid-Atlantic Ridge at 37°17'N: the Lucky Strike hydrothermal site: Geological Society, London, Special Publications, v. 87, no. 1, p. 87-96.
- Klinkhammer, G. P., Elderfield, H., Edmond, J. M., and Mitra, A., 1994, Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, no. 23, p. 5105-5113.
- Knott, R., Fouquet, Y., Honnorez, J. J., Petersen, S., Bohn, M., Herzig, P. M., Humphris, S. E., Miller, D. J., Alt, J. C., Becker, K., Brown, D., Brueggemann, G. E., Chiba, H., Gemmell, J. B., Guerin, G., Hannington, M. D., Holm, N. G., Iturrino, G. J., Ludwig, R. J., Nakamura, K.-i., Reysenbach, A.-L., Rona, P. A., Smith, S. E., Sturz, A. A., Tivey, M. K., and Zhao, X., 1998, Petrology of hydrothermal mineralization; a vertical section through the TAG mound: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, v. 158, p. 5-26.
- Koepke, J., Berndt, J., Feig, S., and Holtz, F., 2007, The formation of SiO₂-rich melts within the deep oceanic crust by hydrous partial melting of gabbros: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 153, no. 1, p. 67-84.
- Koski, R. A., Benninger, L. M., Zierenberg, R. A., and Jonasson, I. R., 1994, Composition and growth history of hydrothermal deposits in Escanaba Trough, southern Gorda Ridge: *U. S. Geological Survey Bulletin*, p. 293-324.
- Koski, R. A., Lonsdale, P. F., Shanks, W. C., Berndt, M. E., and Howe, S. S., 1985, Mineralogy and Geochemistry of a Sediment-Hosted Hydrothermal Sulfide Deposit From the Southern Trough of Guaymas Basin, Gulf of California: *J. Geophys. Res.*, v. 90, no. B8, p. 6695-6707.
- Krasnov, S. G., Poroshina, I. M., and Cherkashev, G. A., 1995, Geological setting of high-temperature hydrothermal activity and massive sulphide formation on fast- and slow-spreading ridges: Geological Society, London, Special Publications, v. 87, no. 1, p. 17-32.
- Krasnov, S. G., Stepanova, T., Stepanov, M., Mottl, M. J., Davis, E. E., Fisher, A. T., Baker, P. A., Becker, K., Boni, M., Boulegue, J. J., Brunner, C. A., Duckworth, R. C., Franklin, J. M., Goodfellow, W. D., Groeschel-Becker, H. M., Kinoshita, M., Konyukhov, B. A., Koerner, U., Langseth, M. G., Mao, S., Marchig, V., Marumo, K., Oda, H., Rigsby, C. A., Simoneit, B. R. T., Stakes, D. S., Villinger, H. W., Wheat, C. G., Whelan, J. K., and Zierenberg, R. A., 1994, Chemical composition and formation of a massive sulfide deposit, Middle Valley, northern Juan de Fuca Ridge (Site 856): *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, v. 139, p. 353-372.
- Lagabrielle, Y., and Cormier, M.-H., 1999, Formation of large summit troughs along the East Pacific Rise as collapse calderas: An evolutionary model: *J. Geophys. Res.*, v. 104, no. B6, p. 12971-12988.
- Lalou, C., Reyss, J. L., Brichet, E., Arnold, M., Thompson, G., Fouquet, Y., and Rona, P. A., 1993, New-age data for Mid-Atlantic Ridge hydrothermal sites - TAG and Snake Pit chronology revisited: *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, v. 98, no. B6, p. 9705-9713.
- Lalou, C., Thompson, G., Arnold, M., Brichet, E., Druffel, E., and Rona, P. A., 1990, Geochronology of TAG and Snake Pit hydrothermal fields; MAR - Witness to a long and complex hydrothermal history: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 97, no. 1-2, p. 113-128.

- Langmuir, C., Humphris, S., Fornari, D., VanDover, C., VonDamm, K., Tivey, M. K., Colodner, D., Charlou, J. L., Desonie, D., Wilson, C., Fouquet, Y., Klinkhammer, G., and Bougault, H., 1997, Hydrothermal vents near a mantle hot spot: The Lucky Strike vent field at 37 degrees N on the Mid-Atlantic Ridge: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 148, no. 1-2, p. 69-91.
- Larson, P. B., Maher, K., Ramos, F. C., Chang, Z. S., Gaspar, M., and Meinert, L. D., 2003, Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments: *Chemical Geology*, v. 201, no. 3-4, p. 337-350.
- Lein, A. Y., Cherkashev, G. A., Ul'yanov, A. A., Ul'yanova, N. V., Stepanova, T. V., Sagalevich, A. M., Bogdanov, Y. A., Gurvich, E. G., and Torokhov, M. P., 2003, Mineralogy and geochemistry of sulfide ores from the Logachev-2 and Rainbow Fields; similar and distinctive features: *Geochemistry International*, v. 41, no. 3, p. 271-294.
- Leistel, J. M., Marcoux, E., Thiéblemont, D., Quesada, C., Sánchez, A., Almodóvar, G. R., Pascual, E., and Sáez, R., 1997, The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt Review and preface to the Thematic Issue: *Mineralium Deposita*, v. 33, no. 1, p. 2-30.
- Li, W., Jackson, S. E., Pearson, N. J., Alard, O., and Chappell, B. W., 2009, The Cu isotopic signature of granites from the Lachlan Fold Belt, SE Australia: *Chemical Geology*, v. 258, no. 1-2, p. 38-49.
- Li, W., Jackson, S. E., Pearson, N. J., and Graham, S., 2010, Copper isotopic zonation in the Northparkes porphyry Cu-Au deposit, SE Australia: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, no. 14, p. 4078-4096.
- Lichtner, P. C., and Biino, G. G., 1992, A first principles approach to supergene enrichment of a porphyry copper protore: I. Cu-Fe-S subsystem: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, no. 11, p. 3987-4013.
- Lister, C. R. B., 1982, "Active" and "passive" hydrothermal systems in the oceanic crust; predicted physical conditions, Lexington, MA, D. C. Heath and Co., The dynamic environment of the ocean floor, 441-470 p.:
- Lonsdale, P. F., Bischoff, J. L., Burns, V. M., Kastner, M., and Sweeney, R. E., 1980, A high-temperature hydrothermal deposit on the seabed at a gulf of California spreading center: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 49, no. 1, p. 8-20.
- Lowell, R. P., and Rona, P. A., 2002, Seafloor hydrothermal systems driven by the serpentinization of peridotite: *Geophysical Research Letters*, v. 29, no. 11, p. 1531.
- Luck, J. M., Othman, D. B., Barrat, J. A., and Albarède, F., 2003, Coupled ^{63}Cu and ^{16}O excesses in chondrites: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 67, no. 1, p. 143-151.
- Macdonald, K. C., 1989, Mid-ocean ridges; anatomy of the magma reservoir: *Nature (London)*, v. 339, no. 6221, p. 178-179.
- Maher, K. C., and Larson, P. B., 2007, Variation in Copper Isotope Ratios and Controls on Fractionation in Hypogene Skarn Mineralization at Corocohuayco and Tintaya, Peru: *Economic Geology*, v. 102, no. 2, p. 225-237.
- Manatschal, G., Sauter, D., Karpoff, A. M., Masini, E., Mohn, G., and Lagabriele, Y., 2011, The Chenaillet Ophiolite in the French/Italian Alps: An ancient analogue for an Oceanic Core Complex?: *Lithos*, v. 124, no. 3-4, p. 169-184.
- Marchig, V., Blum, N., and Roonwal, G., 1997, Massive sulfide chimneys from the east pacific rise at 7°24's and 16°43's: *Marine Georesources & Geotechnology*, v. 15, no. 1, p. 49-66.
- Maréchal, C., and Albarède, F., 2002, Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 66, no. 9, p. 1499-1509.

- Maréchal, C. N., Télouk, P., and Albarède, F., 1999, Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry: *Chemical Geology*, v. 156, no. 1-4, p. 251-273.
- Markl, G., Lahaye, Y., and Schwinn, G., 2006, Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 70, no. 16, p. 4215-4228.
- Marques, A. F. A., Barriga, F. J. A. S., and Scott, S. D., 2007, Sulfide mineralization in an ultramafic-rock hosted seafloor hydrothermal system: From serpentinization to the formation of Cu-Zn-(Co)-rich massive sulfides: *Marine Geology*, v. 245, no. 1-4, p. 20-39.
- Mason, T. F. D., Weiss, D. J., Chapman, J. B., Wilkinson, J. J., Tessalina, S. G., Spiro, B., Horstwood, M. S. A., Spratt, J., and Coles, B. J., 2005, Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia: *Chemical Geology*, v. 221, no. 3-4, p. 170-187.
- Mathur, R., Dendas, M., Titley, S., and Phillips, A., 2010, Patterns in the Copper Isotope Composition of Minerals in Porphyry Copper Deposits in Southwestern United States: *Economic Geology*, v. 105, no. 8, p. 1457-1467.
- Mathur, R., Ruiz, J., Titley, S., Liermann, L., Buss, H., and Brantley, S., 2005, Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, no. 22, p. 5233-5246.
- Mathur, R., and Schlitt, W. J., 2010, Identification of the dominant Cu ore minerals providing soluble copper at Cañariaco, Peru through Cu isotope analyses of batch leach experiments: *Hydrometallurgy*, v. 101, no. 1-2, p. 15-19.
- Mathur, R., Titley, S., Barra, F., Brantley, S., Wilson, M., Phillips, A., Munizaga, F., Maksaev, V., Vervoort, J., and Hart, G., 2009, Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 102, no. 1, p. 1-6.
- Mayanovic, R. A., Anderson, A. J., Bassett, W. A., and Chou, I. M., 2005, The structure of Gd³⁺ aqua and chloro complexes under hydrothermal conditions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, no. 10, p. A662-A662.
- Mayanovic, R. A., Anderson, A. J., Bassett, W. A., and Chou, I. M., 2007a, On the formation and structure of rare-earth element complexes in aqueous solutions under hydrothermal conditions with new data on gadolinium aqua and chloro complexes: *Chemical Geology*, v. 239, no. 3-4, p. 266-283.
- , 2007b, The structure of REE aqua and chloro complexes in hydrothermal fluids: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 71, no. 15, p. A642-A642.
- , 2008, REE-chloride complexing in hydrothermal fluids with new data on Lanthanum chloro complexes: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 72, no. 12, p. A607-A607.
- Mayanovic, R. A., Jayanetti, S., Anderson, A. J., Bassett, W. A., and Chou, I. M., 2002, The structure of Yb³⁺ and Y³⁺ aquo ion and chloro complexes in hydrothermal solutions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 66, no. 15A, p. A496-A496.
- McCaig, A. M., Cliff, R. A., Escartin, J., Fallick, A. E., and MacLeod, C. J., 2007, Oceanic detachment faults focus very large volumes of black smoker fluids: *Geology*, v. 35, no. 10, p. 935-938.
- McCaig, A. M., Delacour, A., Fallick, A. E., Castelain, T., Frumml, and h-Green, G. L., 2010, Detachment fault control on hydrothermal circulation systems: Interpreting the subsurface beneath the TAG hydrothermal field using the isotopic and geological evolution of oceanic core complexes in the Atlantic, *Diversity of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges*, Volume 188: Washington, DC, AGU, p. 207-239.
- McLeod, C. J., Escartín, J., Banerji, D., Banks, G. J., Gleeson, M., Irving, D. H. B., Lilly, R. M., McCaig, A. M., Niu, Y., Allerton, S., and Smith, D. K., 2002, Direct geological evidence for

- oceanic detachment faulting: The Mid-Atlantic Ridge, 15°45'N: *Geology*, v. 30, no. 10, p. 879-882.
- Melekestseva, I. Y., Dobretsova, I. G., Ivanov, V. N., and Beltenev, V. E., 2008, Ore Facies of a New Hydrothermal Massive Sulfide Cluster at 13°31'N, Mid Atlantic Ridge: First Results *in* Institute, U. M., ed., *Marine Minerals: Technological Solutions and Environmental Challenges*: The University of Mississippi, Oxford, MS USA.
- Mernagh, T. P., and Trudu, A. G., 1993, A laser Raman microprobe study of some geologically important sulphide minerals: *Chemical Geology*, v. 103, no. 1-4, p. 113-127.
- Mével, C., 2003, Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges: *Comptes Rendus - Academie des Sciences. Geoscience*, v. 335, no. 10-11, p. 825-852.
- Mével, C., Auzende, J. M., Cannat, M., Donval, J. P., Dubois, J., Fouquet, Y., Gente, P., Grimaud, D., Karson, J. A., Segonzac, M., and Stievenard, M., 1989, The Snake Pit Ridge, MAR, 23-degrees-22'N - 1st results of the Hydrosnake cruise: *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii*, v. 308, no. 6, p. 545-552.
- Michard, A., 1989, Rare earth element systematics in hydrothermal fluids: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 53, no. 3, p. 745-750.
- Michard, A., and Albarède, F., 1986, The REE content of some hydrothermal fluids: *Chemical Geology*, v. 55, no. 1-2, p. 51-60.
- Michard, A., Albarede, F., Michard, G., Minster, J. F., and Charlou, J. L., 1983, Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13 [deg]N): *Nature*, v. 303, no. 5920, p. 795-797.
- Migdisov, A. A., and Williams-Jones, A. E., 2002, A spectrophotometric study of neodymium(III) complexation in chloride solutions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 66, no. 24, p. 4311-4323.
- Migdisov, A. A., and Williams-Jones, A. E., 2006, A spectrophotometric study of erbium (III) speciation in chloride solutions at elevated temperatures: *Chemical Geology*, v. 234, no. 1-2, p. 17-27.
- , 2008, Speciation of REE(III) in chloride-, fluoride-, and sulphate-bearing solutions: Solubility and spectroscopic studies: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 72, no. 12, p. A626-A626.
- Miller, D. J., Herzig, P. M., Humphris, S. E., Alt, J. C., Becker, K., Brown, D., Bruegmann, G. E., Chiba, H., Fouquet, Y., Gemmell, J. B., Guerin, G., Hannington, M. D., Holm, N. G., Honnorez, J. J., Iturrino, G. J., Knott, R., Ludwig, R. J., Nakamura, K.-i., Petersen, S., Reysenbach, A.-L., Rona, P. A., Smith, S. E., Sturz, A. A., Tivey, M. K., and Zhao, X., 1998, Geochemical analyses of massive sulfide and sediment samples from the TAG hydrothermal mound: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, v. 158, p. 41-46.
- Mills, R. A., and Elderfield, H., 1995, Rare-earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active Tag Mound, 26°N, Mid-Atlantic Ridge: *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 59, no. 17, p. 3511-3524.
- Mitra, A., Elderfield, H., and Greaves, M. J., 1994, Rare-earth elements in submarine hydrothermal fluids and plumes from the Mid-Atlantic Ridge: *Marine Chemistry*, v. 46, no. 3, p. 217-235.
- Morgan, J. W., and Wandless, G. A., 1980, Rare earth element distribution in some hydrothermal minerals: evidence for crystallographic control: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 44, no. 7, p. 973-980.
- Mozgova, N. N., Borodaev, Y. S., Gablina, I. F., Cherkashev, G. A., and Stepanova, T. V., 2005, Mineral assemblages as indicators of the maturity of oceanic hydrothermal sulfide: *Lithology and Mineral Resources*, v. 40, no. 4, p. 293-319.

- Mozgova, N. N., Trubkin, N. V., Borodaev, Y. S., Cherkashev, G. A., Stepanova, T. V., Semkova, T. A., and Uspenskaya, T. Y., 2008, Mineralogy of massive sulfides from the Ashadze hydrothermal field, 13 degrees N, Mid-Atlantic Ridge: *Canadian Mineralogist*, v. 46, p. 545-567.
- Murphy, P. J., and Meyer, G., 1998, A gold-copper association in ultramafic-hosted hydrothermal sulfides from the Mid-Atlantic Ridge: *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, v. 93, no. 7, p. 1076-1083.
- Mutter, J. C., Carbotte, S. M., Su, W., Xu, L., Buhl, P., Detrick, R. S., Kent, G. M., Orcutt, J. A., and Harding, A. J., 1995, Seismic Images of Active Magma Systems Beneath the East Pacific Rise Between 17°05' and 17°35'S: *Science*, v. 268, no. 5209, p. 391-395.
- Ocean Drilling Program Leg 106 Scientific Party, 1986, Drilling the Snake Pit hydrothermal sulfide deposit on the Mid-Atlantic Ridge, lat 23{degrees}22'N: Ocean Drilling Program Leg 106 Scientific Party: *Geology*, v. 14, no. 12, p. 1004-1007.
- Ondreas, H., Cannat, M., Cherkashov, G., Fouquet, Y., Normand, A., and Anonymous, 2007, High resolution mapping of the Ashadze and Logachev hydrothermal fields, Mid Atlantic Ridge 13-15 degrees N: *Eos, Transactions, American Geophysical Union*, v. 88, no. 52, Suppl.
- Ondréas, H., Cannat, M., Fouquet, Y., and Normand, A., 2012, Geological context and vents morphology of the ultramafic-hosted Ashadze hydrotherma
- l areas (Mid-Atlantic Ridge 13°N): *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 13, no. 11, p. Q0AG14.
- Ondreas, H., Cannat, M., Fouquet, Y., Normand, A., Sarradin, P. M., and Sarrazin, J., 2009, Recent volcanic events and the distribution of hydrothermal venting at the Lucky Strike hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge: *Geochemistry Geophysics Geosystems*, v. 10.
- Parson, L., Gràcia, E., Coller, D., German, C., and Needham, D., 2000, Second-order segmentation; the relationship between volcanism and tectonism at the MAR, 38°N–35°40'N: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 178, no. 3–4, p. 231-251.
- Peter, J. M., and Scott, S. D., 1988, Mineralogy, composition, and fluid inclusion microthermometry of sea-floor hydrothermal deposits in the southern trough of Guaymas Basin, Gulf of California: *Can Mineral*, v. 26, no. 3, p. 567-587.
- Petersen, S., Kuhn, K., Kuhn, T., Augustin, N., Hékinian, R., Franz, L., and Borowski, C., 2009, The geological setting of the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field (14°45'N, Mid-Atlantic Ridge) and its influence on massive sulfide formation: *Lithos*, v. 112, no. 1-2, p. 40-56.
- Pokrovsky, O. S., Viers, J., Emnova, E. E., Kompantseva, E. I., and Freydier, R., 2008, Copper isotope fractionation during its interaction with soil and aquatic microorganisms and metal oxy(hydr)oxides: Possible structural control: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 72, no. 7, p. 1742-1757.
- Prior, G. J., Gibson, H. L., Watkinson, D. H., Cook, R. E., and Hannington, M. D., 1999, Rare earth and high field strength element geochemistry of the Kidd Creek rhyolites, Abitibi greenstone belt, Canada; evidence for Archean felsic volcanism and massive sulfide ore formation in an Iceland-style rift environment: *Economic Geology Monograph*, v. 10, p. 457-483.
- Proskurowski, G., Lilley, M. D., Kelley, D. S., and Olson, E. J., 2006, Low temperature volatile production at the Lost City Hydrothermal Field, evidence from a hydrogen stable isotope geothermometer: *Chemical Geology*, v. 229, no. 4, p. 331-343.
- Purdy, G., Sempere, J., Schouten, H., Dubois, D., and Goldsmith, R., 1990, Bathymetry of the mid-atlantic ridge, 24°-31°N: A map series: *Marine Geophysical Research*, v. 12, no. 4, p. 247-252.

- Relvas, J. M. R. S., Barriga, F. J. A. S., Ferreira, A., Noiva, P. C., Pacheco, N., and Barriga, G., 2006, Hydrothermal Alteration and Mineralization in the Neves-Corvo Volcanic-Hosted Massive Sulfide Deposit, Portugal. I. Geology, Mineralogy, and Geochemistry: *Economic Geology*, v. 101, no. 4, p. 753-790.
- Ridley, W. I., Perfit, M. R., Jonasson, I. R., and Smith, M. F., 1994, Hydrothermal alteration in oceanic ridge volcanics; a detailed study at the Galapagos fossil hydrothermal field: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, no. 11, p. 2477-2494.
- Rollinson, H., 2009, New models for the genesis of plagiogranites in the Oman ophiolite: *Lithos*, v. 112, no. 3-4, p. 603-614.
- Rona, P. A., Hannington, M. D., Raman, C. V., Thompson, G., Tivey, M. K., Humphris, S. E., Lalou, C., and Petersen, S., 1993, Active and relict sea-floor hydrothermal mineralization at the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge: *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, v. 88, no. 8, p. 1989-2017.
- Rona, P. A., Pockalny, R. A., Thompson, G., and Anonymous, 1986, Geologic setting and heat transfer of black smokers at TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge 26 degrees N: *Eos, Transactions, American Geophysical Union*, v. 67, no. 44, p. 1021.
- Rona, P. A., and Speer, K. G., 1989, AN ATLANTIC HYDROTHERMAL PLUME - TRANS-ATLANTIC GEOTRAVERSE (TAG) AREA, MID-ATLANTIC RIDGE CREST NEAR 26-DEGREES-N: *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, v. 94, no. B10, p. 13879-13893.
- Rouxel, O., Fouquet, Y., and Ludden, J. N., 2004, Copper isotope systematics of the Lucky Strike, Rainbow, and Logatchev sea-floor hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge: *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, v. 99, no. 3, p. 585-600.
- Schmidt, K., Garbe-Schönberg, D., Bau, M., and Koschinsky, A., 2010, Rare earth element distribution in >400 °C hot hydrothermal fluids from 5°S, MAR: The role of anhydrite in controlling highly variable distribution patterns: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, no. 14, p. 4058-4077.
- Schmidt, K., Garbe-Schönberg, D., Koschinsky, A., Strauss, H., Jost, C. L., Klevenz, V., and Königer, P., 2011, Fluid elemental and stable isotope composition of the Nibelungen hydrothermal field (8°18'S, Mid-Atlantic Ridge): Constraints on fluid-rock interaction in heterogeneous lithosphere: *Chemical Geology*, v. 280, no. 1-2, p. 1-18.
- Schmidt, K., Koschinsky, A., Garbe-Schönberg, D., de Carvalho, L. M., and Seifert, R., 2007, Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and spatial investigation: *Chemical Geology*, v. 242, no. 1-2, p. 1-21.
- Schwarz-Shampera, U., 2000, Indium and tin in VMS.
- Scott, S. D., 1985, Seafloor polymetallic sulfide deposits; modern and ancient: *Marine Mining*, v. 5, no. 2, p. 191-212.
- Sempere, J.-C., Purdy, G. M., and Schouten, H., 1990, Segmentation of the Mid-Atlantic Ridge between 24[deg] N and 30[deg]40' N: *Nature*, v. 344, no. 6265, p. 427-431.
- Serrano, J., Cantarero, A., Cardona, M., Garro, N., Lauck, R., Tallman, R. E., Ritter, T. M., and Weinstein, B. A., 2004, Raman scattering in β -ZnS: *Physical Review B*, v. 69, no. 1, p. 014301.
- Shields, W. R., Murphy, T. J., and Garner, E. L., 1964, Absolute isotopic abundance ratio and the atomic weight of a reference sample of copper: *Journal Name: J. Res. Natl. Bur. Std.; Journal Volume: Vol: 68A; Other Information: Orig. Receipt Date: 31-DEC-65, p. Medium: X; Size: Pages: 589-592.*

- Shmulovich, K., Heinrich, W., Moller, P., and Dulski, P., 2002, Experimental determination of REE fractionation between liquid and vapour in the systems NaCl-H₂O and CaCl₂-H₂O up to 450 degrees C: Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 144, no. 3, p. 257-273.
- Silantyev, S. A., Krasnova, E. A., Cannat, M., Bortnikov, N. S., Kononkova, N. N., and Beltenev, V. E., 2011, Peridotite-Gabbro-Trondhjemite Association of the Mid-Atlantic Ridge between 12 degrees 58 ' and 14 degrees 45 ' N: Ashadze and Logachev Hydrothermal Vent Fields: Geochemistry International, v. 49, no. 4, p. 323-354.
- Silantyev, S. A., Mironenko, M. V., and Novoselov, A. A., 2009, Hydrothermal systems hosted in peridotites at slow-spreading ridges. Modeling phase transformations and material balance: Upwelling limb of the hydrothermal cell: Petrology, v. 17, no. 6, p. 523-536.
- Singh, S. C., Crawford, W. C., Carton, H., Seher, T., Combier, V., Cannat, M., Pablo Canales, J., Dusunur, D., Escartin, J., and Miguel Miranda, J., 2006, Discovery of a magma chamber and faults beneath a Mid-Atlantic Ridge hydrothermal field: Nature, v. 442, no. 7106, p. 1029-1032.
- Smith, D. K., and Cann, J. R., 1990, Hundreds of small volcanoes on the median valley floor of the Mid-Atlantic Ridge at 24-30[deg] N: Nature, v. 348, no. 6297, p. 152-155.
- Smith, D. K., and Cann, J. R., 1993, Building the crust at Mid-Atlantic Ridge: Nature, v. 365, no. 6448, p. 707-715.
- Smith, D. K., Cann, J. R., and Escartin, J., 2006, Widespread active detachment faulting and core complex formation near 13 degrees N on the Mid-Atlantic Ridge: Nature, v. 442, no. 7101, p. 440-443.
- Smith, D. K., Escartin, J., Schouten, H., and Cann, J. R., 2008, Fault rotation and core complex formation: Significant processes in seafloor formation at slow-spreading mid-ocean ridges (Mid-Atlantic Ridge, 13 degrees-15 degrees N): Geochemistry Geophysics Geosystems, v. 9.
- Spiess, F. N., Macdonald, K. C., Atwater, T., Ballard, R., Carranza, A., Cordoba, D., Cox, C., Garcia, V. M. D., Francheteau, J., Guerrero, J., Hawkins, J., Haymon, R., Hessler, R., Juteau, T., Kastner, M., Larson, R., Luyendyk, B., Macdougall, J. D., Miller, S., Normark, W., Orcutt, J., and Rangin, C., 1980, East Pacific Rise: Hot Springs and Geophysical Experiments: Science, v. 207, no. 4438, p. 1421-1433.
- Sudarikov, S., Davydov, M., Cherkashov, G., Gubnikov, V., Pivovarchuk, O., Kazachenok, A., and Mikhailov, A., 2001, A new hydrothermal plume at 12 degrees 54.6'N Mid-Atlantic Ridge; initial results of the R/V Yuzhmorgeologiya cruise: InterRidge News, v. 10, no. 1, p. 37-40.
- Sun, S.-s., and McDonough, W. F., 1989, Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes: Geological Society, London, Special Publications, v. 42, no. 1, p. 313-345.
- Sverjensky, D. A., 1984, Europium redox equilibria in aqueous solution: Earth and Planetary Science Letters, v. 67, no. 1, p. 70-78.
- Taylor, S. R., and McLennan, S. M., 1986, The chemical composition of the Archaean crust: Geological Society Special Publications, v. 24, p. 173-178.
- Thompson, G., Humphris, S. E., Schroeder, B., Sulanowska, M., and Rona, P. A., 1988, Active vents and massive sulfides at 26 degrees N (TAG) and 23 degrees N (Snakepit) on the Mid-Atlantic Ridge: Can Mineral, v. 26, no. 3, p. 697-711.
- Thompson, G., Mottl, M. J., and Rona, P. A., 1985, Morphology, mineralogy and chemistry of hydrothermal deposits from the TAG area, 26 degrees N, Mid-Atlantic Ridge: Chemical Geology, v. 49, no. 1-3, p. 243-257.
- Thorpe, R. I., Pringle, G. J., and Plant, A. G., 1976, Occurrence of selenide and sulphide minerals in bornite ore of the Kidd Creek massive sulphide deposit, Timmins, Ontario: Paper - Geological Survey of Canada, no. 76-1A, p. 311-317.

- Tivey, M. K., 1995a, The influence of hydrothermal fluid composition and advection rates on black smoker chimney mineralogy: Insights from modeling transport and reaction: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, no. 10, p. 1933-1949.
- , 1995b, Modeling chimney growth and associated fluid flow at seafloor hydrothermal vent sites: *Geophysical Monograph*, v. 91, p. 158-177.
- Tivey, M. K., 2007, Generation of Seafloor Hydrothermal Vent Fluids and Associated Mineral Deposits: *Oceanography*, v. 20, no. 1, p. 50-65.
- Tivey, M. K., and Delaney, J. R., 1986, Growth of large sulfide structures on the endeavour segment of the Juan de Fuca ridge: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 77, no. 3-4, p. 303-317.
- Tivey, M. K., and McDuff, R. E., 1990a, Mineral Precipitation in the Walls of Black Smoker Chimneys: A Quantitative Model of Transport and Chemical Reaction: *J. Geophys. Res.*, v. 95, no. B8, p. 12617-12637.
- Tivey, M. K., and McDuff, R. E., 1990b, Mineral precipitation in the walls of black smoker chimneys; a quantitative model of transport and chemical reaction: *Journal of Geophysical Research*, v. 95, no. B8, p. 12,617-612,637.
- Tivey, M. K., Mills, R. A., Teagle, D. A. H., Herzig, P. M., Humphris, S. E., Miller, D. J., Alt, J. C., Becker, K., Brown, D., Bruegmann, G. E., Chiba, H., Fouquet, Y., Gemmell, J. B., Guerin, G., Hannington, M. D., Holm, N. G., Honnorez, J. J., Iturrino, G. J., Knott, R., Ludwig, R. J., Nakamura, K.-i., Petersen, S., Reysenbach, A.-L., Rona, P. A., Smith, S. E., Sturz, A. A., and Zhao, X., 1998, Temperature and salinity of fluid inclusions in anhydrite as indicators of seawater entrainment and heating in the TAG active mound: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, v. 158, p. 179-190.
- Tolstoy, M., Harding, A. J., and Orcutt, J. A., 1997, Deepening of the axial magma chamber on the southern East Pacific Rise toward the Garrett fracture zone: *Journal of Geophysical Research*, v. 102, no. B2, p. 3097-3108.
- Tucholke, B. E., Behn, M. D., Buck, W. R., and Lin, J., 2008, Role of melt supply in oceanic detachment faulting and formation of megamullions: *Geology*, v. 36, no. 6, p. 455-458.
- Tucholke, B. E., Fujioka, K., Ishihara, T., Hirth, G., and Kinoshita, M., 2001, Submersible study of an oceanic megamullion in the central North Atlantic: *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, v. 106, no. B8, p. 16145-16161.
- Tucholke, B. E., Lin, J., and Kleinrock, M. C., 1998, Megamullions and mullion structure defining oceanic metamorphic core complexes on the Mid-Atlantic Ridge: *J. Geophys. Res.*, v. 103, no. B5, p. 9857-9866.
- Vance, D., Archer, C., Bermin, J., Perkins, J., Statham, P. J., Lohan, M. C., Ellwood, M. J., and Mills, R. A., 2008, The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 274, no. 1-2, p. 204-213.
- Von Damm, K. L., 1995, Controls on the chemistry and temporal variability of seafloor hydrothermal fluids, *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions*, Volume 91: Washington, DC, AGU, p. 222-247.
- Wafik, A., 1992, *Processus de metallogenese sur les dorsales lentes* [PhD: Universite de Bretagne Occidentale, 305 p.
- Walker, R. R., and Mannard, G. W., 1974, Geology of the Kidd Creek Mine; a progress report: *Canadian Mining and Metallurgical Bulletin* (Canadian Institute of Mining and Metallurgy). Montreal., v. 67, no. 752, p. 41-57.
- Walker, R. R., Matulich, A., Amos, A. C., Watkins, J. J., and Mannard, G. W., 1975, The geology of the Kidd Creek Mine: *Economic Geology*, v. 70, no. 1, p. 80-89.

- Wall, A. J., Heaney, P. J., Mathur, R., and Post, J. E., 2007, Insights into copper isotope fractionation during the oxidative phase transition of chalcocite, using time-resolved synchrotron X-ray diffraction: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 71, no. 15, p. A1081-A1081.
- Wall, A. J., Mathur, R., Post, J. E., and Heaney, P. J., 2011, Cu isotope fractionation during bornite dissolution: An in situ X-ray diffraction analysis: *Ore Geology Reviews*, v. 42, no. 1, p. 62-70.
- White, S. N., 2009, Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals: *Chemical Geology*, v. 259, no. 3-4, p. 240-252.
- Wintenberger, M., André, G., Garcin, C., Imbert, P., Jéhanno, G., Fouquet, Y., and Wafik, A., 1994, Intermediate valency, Verwey transition and magnetic structures of a new mineral, $\text{CuI} - \epsilon\text{Fe}_3 + \epsilon\text{S}_4$, resulting from the ageing of isocubanite: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 132, no. 1-3, p. 31-45.
- Wolery, T. J., and Sleep, N. H., 1976, Hydrothermal circulation and geochemical flux at mid-ocean ridges: *Journal of Geology*, v. 84, no. 3, p. 249-275.
- Yang, K., and Scott, S. D., 1996, Possible contribution of a metal-rich magmatic fluid to a sea-floor hydrothermal system: *Nature*, v. 383, no. 6599, p. 420-423.
- Zhu, X. K., Guo, Y., Williams, R. J. P., O'Nions, R. K., Matthews, A., Belshaw, N. S., Canters, G. W., de Waal, E. C., Weser, U., Burgess, B. K., and Salvato, B., 2002, Mass fractionation processes of transition metal isotopes: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 200, no. 1-2, p. 47-62.
- Zhu, X. K., O'Nions, R. K., Guo, Y., Belshaw, N. S., and Rickard, D., 2000, Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers: *Chemical Geology*, v. 163, no. 1-4, p. 139-149.
- Zierenberg, R. A., Fouquet, Y., Miller, D. J., Bahr, J. M., Baker, P. A., Bjerkgaard, T., Brunner, C. A., Duckworth, R. C., Gable, R., Gieskes, J., Goodfellow, W. D., Groschel-Becker, H. M., Guerin, G., Ishibashi, J., Iturrino, G., James, R. H., Lackschewitz, K. S., Marquez, L. L., Nehlig, P., Peter, J. M., Rigsby, C. A., Schultheiss, P., Shanks, W. C., Simoneit, B. R. T., Summit, M., Teagle, D. A. H., Urbat, M., and Zuffa, G. G., 1998, The deep structure of a sea-floor hydrothermal deposit: *Nature*, v. 392, no. 6675, p. 485-488.

Annexes

Pour des raisons de lisibilité, nous avons choisi de présenter les annexes en version informatique sur un CD en pièces jointes.

1. Echantillon Serpentine

Composition chimique et minéralogique des échantillons de sulfures prélevés au cours de la mission franco-russe "serpentine" en 2007, à bord du navire océanographique "Pourquoi Pas?".

2. Cartes de concentrations en étain

Toutes les données des cartes réalisés à la microsonde ont été extraites afin de faire des études statistiques. Les données Zone1-Sn, Zone2-Sn, Zone3-Sn, Zone5-Sn, correspondent aux données de la figure 49.