



HAL
open science

Serpentinisation hydrothermale et altération latéritique des roches ultrabasiques en milieu tropical : Evolution géochimique et minéralogique de la minéralisation en platine de la Rivière des Pirogues (Nouvelle-Calédonie)

Daouda Traoré

► **To cite this version:**

Daouda Traoré. Serpentinisation hydrothermale et altération latéritique des roches ultrabasiques en milieu tropical : Evolution géochimique et minéralogique de la minéralisation en platine de la Rivière des Pirogues (Nouvelle-Calédonie). Minéralogie. Université de la Nouvelle-Calédonie, 2005. Français. NNT : 2005NCAL0010 . tel-03086897

HAL Id: tel-03086897

<https://unc.hal.science/tel-03086897>

Submitted on 23 Dec 2020

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.

Université de la Nouvelle-Calédonie
Département Sciences et Techniques

THESE

N° :

Présentée par

Daouda TRAORE

Pour obtenir le grade de docteur en sciences de l'Université de la
Nouvelle-Calédonie

Discipline : Sciences de la Terre
Spécialité : Altération et Métallogénie de surface

TITRE DE LA THESE

**SERPENTINISATION HYDROTHERMALE ET ALTERATION
LATERITIQUE DES ROCHES ULTRABASIQUES EN MILIEU
TROPICAL : Evolution Géochimique et Minéralogique de la
Minéralisation en Platine de la Rivière des Pirogues,
(Nouvelle-Calédonie)**

Soutenue le 11 mars 2005 devant la commission d'examen :

MM. LECOMTE P.	Ingénieur-Chercheur, BRGM	Rapporteur
AUGE T.	Ingénieur-Chercheur, BRGM	Rapporteur
COLIN F.	Directeur de Recherches, IRD	Directeur de Thèse
PICARD C.	Professeur Université de la Nouvelle-Calédonie	Co-directeur de Thèse
BEAUVAIS A.	Directeur de Recherches, IRD	Examineur
TESSAROLO C.	Ingénieur, INCO	Examineur

DOI:10.6098/2005NCAL0010

Résumé

La minéralisation platinifère étudiée dans ce travail se situe dans le grand massif ultrabasique du sud de la Nouvelle-Calédonie, à l'embouchure de la Rivière des Pirogues. La transformation exogène qui affecte les roches émergées de la ceinture intertropicale, a édifiée aux dépens des péridotites de Nouvelle-Calédonie, d'épais manteaux latéritiques enrichis en métaux.

L'objectif de cette étude a été de caractériser les évolutions chimiques et minéralogiques qui affectent les phases porteuses d'Eléments du Groupe du Platine (EGP) dans cet environnement latéritique.

L'étude pétrographique et pétrologique de trois profils d'altération dans la zone anormale en platine-palladium, a permis de mettre en évidence le rôle majeur de la serpentinisation hydrothermale dans l'évolution de la minéralisation platinifère. Cette altération pré-météorique a néoformé et formé des Minéraux du Groupe du Platine (MGP) par désulfuration de phases préexistantes et par précipitation de nouveaux minéraux.

Au contact de l'atmosphère et de l'hydrosphère, les MGP évoluent différemment selon leur composition chimique. Les phases très riches en platine de type isoferroplatine (Pt_3Fe) sont stables dans le manteau d'altération, alors que les phases plus riches en fer, cuivre et palladium, comme le tétraferroplatine (PtFe), la tulameenite (Pt_2FeCu) ou les oxydes de Pt-Fe subissent une dissolution incongruente, avec une lixiviation sélective de leurs composants chimiques.

La caractérisation géochimique à la microsonde électronique des cortex d'altération, révèle le gradient de mobilité suivant lors de la transformation latéritique des MGP : $\text{S} > \text{Cu} > \text{Pd} > \text{Fe} > \text{Pt}$. Quel que soit le minéral parental, la phase néoformée est relativement enrichie en Pt, et tend à acquérir la configuration chimique de l'isoferroplatine (Pt_3Fe).

Mots-clés : Platinoïdes, altération exogène, péridotites, Nouvelle-Calédonie, bilans d'altération, chromite, ferritchromite.

Remerciements

Au terme de ce parcours tant passionnant qu'épuisant, et avant d'exposer le fruit de cet effort collectif, il m'est particulièrement agréable de remercier tous ceux qui ont contribué à sa réalisation. Délicate tâche !!!! Je tiens donc à l'avance à m'excuser auprès de ceux qui seront déçus de ne pas y trouver leur nom.

Je tiens d'abord à remercier, F. COLIN qui, après m'avoir accepté pour un DEA dans son UR au CEREGE, m'a accordé sa confiance en me confiant le sujet de ce mémoire. Je suis très reconnaissant à ce chercheur passionné, qui s'est investi sans compter pour obtenir les supports tant financiers que matériels, nécessaires au bon déroulement des travaux de terrain et d'analyses. Une fois de plus, merci d'avoir suivi trois ans durant, l'évolution de cette thèse.

Je remercie également le professeur C. PICARD de l'Université de la Nouvelle-Calédonie d'avoir co-dirigé cette thèse.

Ma reconnaissance va à Jean Claude PARISOT pour son soutien décisif au début de cette thèse. Merci pour toutes ces longues heures de terrain.

Ce travail n'a pu être réalisé que grâce à l'aide scientifique, financière et matérielle dont j'ai bénéficié dans les laboratoires IRD de Nouméa et de Bondy, de l'Université de la Nouvelle-Calédonie, du Centre de Géochimie de la Surface à Strasbourg (CGS), du Centre de Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques (G2R) à Nancy, du Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement (CEREGE) et du BRGM à Orléans.

Je tiens à remercier particulièrement T. AUGÉ, pour l'honneur qu'il me fait de participer à mon jury. Je le remercie également d'avoir accepté d'être un des rapporteurs. Qu'il trouve là l'expression de ma reconnaissance pour le regard du spécialiste des platinoïdes qu'il apportera à ce travail.

Ma reconnaissance va également à Monsieur P. LECOMTE qui, en dépit de quelques problèmes de communication et des nombreuses heures d'avion qui séparent la Nouvelle-Calédonie de la Guyane, a accepté de faire partie de ce jury, et d'être un des rapporteurs.

Merci également à Monsieur A. BEAUVAIS et à Monsieur C. TESSAROLO d'avoir accepté de prendre part au jury de thèse.

Je remercie également P. LARQUE du CGS pour son aide efficace lors de l'étude minéralogique par Diffraction de Rayons X, et C. PEIFFERT pour son aide et sa disponibilité lors de mes nombreux séjours à Nancy.

Messieurs B. ROBINEAU et J.-P. AMBROSI pour les discussions scientifiques et leurs critiques et suggestions apportées à la première version de ce manuscrit. Je remercie particulièrement B. ROBINEAU pour le « superbe plan logement » du quartier latin.

Les thésards du centre IRD de Nouméa

Nicolas et Violaine, mes co-locataires du Ouen-Toro, puis du quartier latin. Séverine, Rapha, Isa, Vincent, Benoit, Céline, Gael, Nadia, Pascal, Patricia, Marion, Aymeric, Andres, Laure, Héléna..... Merci à tous pour les nombreuses parties BBQ. Merci Lise pour ton hospitalité lors de mes passages à Aix-en-Provence

Les stagiaires du centre IRD

Après trois longues années à voir le « loft » se remplir et se vider, je ne saurais prendre le risque de citer des noms de peur d'en oublier. Mais que tous ceux qui se reconnaîtront, trouvent ici mes sincères remerciements. Je ne saurais oublier mes co-locataires du quartier latin.

Au Burkina Faso

Je remercie mes parents, mes frères et sœurs qui, sans comprendre le caractère incessant de mes études, m'ont cependant été d'un gros soutien moral.

A tous, merci....

Sommaire

CHAPITRE I : Introduction et Méthodologie

I	INTRODUCTION.....	8
I.1	Evolution des concepts d'altération des minéraux du groupe du platine.....	8
I.1.1	Evolution des MGP pendant la serpentinisation hydrothermale.....	8
I.1.2	Evolution des MGP en milieu latéritique.....	9
I.2	Objectifs de l'étude.....	10
II	Méthodes d'étude.....	12
II.1	Sur le terrain.....	12
II.1.1	Cartographie des formations de surface.....	12
II.1.2	Choix des profils d'altération et échantillonnage.....	12
II.1.3	La batée.....	13
II.2	Au laboratoire.....	13
II.2.1	Mesure des densités et de la porosité.....	13
II.2.2	Séparation minéralogique.....	13
II.2.3	Microscopie optique.....	14
II.2.4	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	14
II.2.5	Microsonde électronique.....	14
II.2.6	Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	15
II.2.7	Diffraction de Rayons X.....	15
II.2.8	Spectrométrie RAMAN.....	15

CHAPITRE II : Milieu Naturel

I	Esquisse géographique.....	17
I.1	Climat.....	18
I.1.1	La pluviométrie.....	18
I.1.2	La température.....	18
I.2	Végétation.....	20
I.3	Le modelé.....	20

II	Aperçu géologique	22
II.1	Le noyau ancien	22
II.2	La couverture sédimentaire	22
II.3	L'orogénèse néo-calédonienne	23
II.3.1	L'unité de Poya	23
II.3.2	La nappe des péridotites	23
II.3.3	L'unité métamorphique haute pression du nord	25
II.3.4	Transformations hydrothermales tardives des péridotites	25
II.3.4.1	La serpentinisation hydrothermale	25
II.3.4.2	L'altération latéritique	26
II.3.5	Les platinoïdes dans les roches ultrabasiques	28

CHAPITRE III : Minéralisation Platinifère de la Rivière des Pirogues

I	INTRODUCTION	29
II	Contexte géologique	29
II.1	Description sommaire des niveaux lithologiques	29
II.1.1	La dunite	30
II.1.2	La werhlite	30
II.1.3	La pyroxénite	30
II.1.4	Le gabbro	30
II.2	Contrôle lithologique de la minéralisation	32
II.2.1	Les dykes recoupant	32
II.2.2	Les chromitites platinifères	32
III	La minéralisation en roche de la Rivière des Pirogues	34
III.1	Les alliages Pt-Fe	34
III.2	La coopérite (PtS)	34
III.3	La laurite (RuS ₂)	34
III.4	La bowieite	34
III.5	Les thiospinelles	34
III.6	Les oxydes d'EGP	35

IV	Les formations latéritiques	35
V	La minéralisation secondaire de la Rivière des Pirogues	37
VI	Hypothèse de mise en place de la minéralisation primaire & conclusion	37

CHAPITRE IV : Pétrographie et Pétrologie des Profils d'Altération

I	Introduction	40
II	Description macroscopique et échantillonnage des profils d'altération	42
II.1	LE PROFIL PG	42
II.1.1	La roche saine.....	42
II.1.2	La roche altérée cohérente ou saprolite grossière	42
II.1.3	L'altérite friable ou saprolite fine.....	42
II.1.4	L'horizon d'allotérite	43
II.2	LE PROFIL PW	43
II.2.1	L'horizon à pisolites.....	43
II.3	LE PROFIL PA	44
II.3.1	Profil d'altération sur werhlite	44
II.3.2	Le Profil PA	44
II.3.2.1	La roche saine.....	44
II.3.2.2	La saprolite grossière	44
II.3.2.3	La saprolite fine.....	45
II.3.2.4	L'allotérite : -100 à -40 cm.....	45
II.3.2.5	Horizon à pisolites.....	45
III	Evolution minéralogique et géochimique des profils d'altération	46
III.1	PROFIL PG	46
III.1.1	Evolution minéralogique globale	46
III.1.2	Evolution minéralogique et chimique des principales phases dans la werhlite	48
III.1.2.1	L'olivine Saine	48
III.1.2.1.1	La serpentinisation de l'olivine	48
III.1.2.1.2	Discussion	54

III.1.2.2	Altération supergène de l'olivine	55
III.1.2.3	Altération supergène de l'antigorite	56
III.1.2.3.1	Discussion	59
III.2	Profil PA.....	60
III.2.1	Evolution minéralogique globale	60
III.2.1.1	L'allotérite et l'horizon à pisolites	61
III.2.2	Evolution minéralogique et chimique des pyroxènes	62
III.2.2.1	Les pyroxènes primaires.....	62
III.2.2.2	Serpentinisation du pyroxène	64
III.2.2.2.1	Discussion	68
III.2.2.3	Altération supergène des pyroxènes.....	69
III.2.2.4	Bilan de l'altération des pyroxènes	72
III.2.2.4.1	Discussion	74
III.3	Conclusion.....	75

CHAPITRE V : Pétrologie des Chromites Platinifères de la Rivière des Pirogues

I	Introduction	76
II	La chromite primaire.....	77
II.1	Analyses à la microsonde électronique	77
II.2	Le rapport Cr#	81
II.3	Le rapport Mg#.....	81
II.4	Le rapport Cr/Fe* ($Fe^* = Fe^{2+} + Fe^{3+}$)	82
II.5	Le Titane : Ti.....	82
II.6	Manganèse (Mn), Nickel (Ni), Zinc (Zn).....	82
II.7	Discussion	83
III	Serpentinisation et évolution des chromites.....	84
III.1	Transformation minéralogique et géochimique des chromites dans les veines de serpentinisation.....	84
III.2	Discussion	90
IV	Altération latéritique et évolution des chromites	93
IV.1	Evolution morphologique et géochimique des grains de chromite dans le manteau latéritique.....	93

IV.2	Discussion	102
V	Conclusion.....	103

CHAPITRE VI : Bilans Géochimiques et Transferts de Matières

I	Introduction	104
II	Distribution des éléments dans les profils d'altération.....	104
II.1	Le manteau d'altération sur werhlite : Profil PG	104
II.1.1	Les éléments majeurs : SiO ₂ , MgO, Fe ₂ O ₃	104
II.1.2	Les éléments mineurs : Al ₂ O ₃ et Cr ₂ O ₃	105
II.1.3	Les métaux de transition et métaux traces : Mn, Co, Ni, et Ti.....	105
II.2	Manteau d'altération sur pyroxénite : Profil PA	107
II.2.1	Les éléments majeurs : SiO ₂ , MgO, CaO, Fe ₂ O ₃	107
II.2.2	Les éléments mineurs : Cr ₂ O ₃ et Al ₂ O ₃	107
II.2.3	Les métaux de transition et métaux traces : Mn, Ni, Co et Ti.....	107
II.2.4	Discussion.....	110
III	Bilans de l'altération	111
III.1	Choix d'un invariant.....	111
III.2	Méthode de Calcul	113
III.3	Densités Réelle, Apparente et Porosité	113
III.4	Résultats	114
III.5	Discussion	115
III.6	Bilans Géochimiques de l'Altération Supergène	116
III.6.1	Manteau d'altération sur werhlite : Profil PG	116
III.6.1.1	Les éléments très mobiles : Si et Mg.....	116
III.6.1.2	Les éléments mobiles : le chrome	117
II.5.1.3	Les éléments enrichis : Fe, Mn, Ni et Co	117
III.6.2	Manteau d'altération sur pyroxénite : Profil PA	118
III.6.2.1	Les éléments mobiles : Si, Ca, Mg.....	118
III.6.2.2	Les éléments enrichis : Ni, Mn, Co et Fe.....	118
IV	Bilans de masse dans les profils d'altération	120
V	Discussion & Conclusion	123

CHAPITRE VII : Comportement Géochimique et Minéralogique des Platinoïdes en environnement Latéritique

I	Introduction	125
II	Distribution chimique de Pt et Pd dans les profils d'altération.....	126
II.1	Profil d'altération sur pyroxénite chromifère : Profil PA	126
II.2	Manteau d'altération sur werhlite : Profil PG	128
II.3	Le profil PW	129
II.4	Discussion	130
III	Les minéraux du groupe du platine dans le manteau d'altération.....	131
III.1	Séparation des minéraux du groupe du platine	131
III.2	Distribution des minéraux du groupe du platine dans le manteau d'altération.....	132
III.3	Morphologie des grains de MGP dans le manteau latéritique	134
III.4	Discussion	138
IV	Les principaux Minéraux du Groupe du Platine	139
IV.1	L'Isoferroplatine (Pt ₃ Fe)	140
IV.2	Les alliages Pt-Fe-Cu	141
IV.2.1	Le Tétraferroplatine (PtFe).....	141
IV.2.2	La Tulameenite (Pt ₂ FeCu)	142
IV.3	Les oxydes d'EGP	143
IV.3.1	Les oxydes Pt-Fe	144
IV.3.2	Les oxydes de Pt-Fe-Cu	145
IV.3.3	Les oxydes de Rh-Ir-Pt-Fe	146
IV.4	Principaux faciès de MGP dans le manteau d'altération.....	147
IV.5	Caractérisation géochimique de quelques faciès.....	152
IV.5.1	Les particules zonées à cortex discontinus.....	152
IV.5.2	Les particules composites.....	154
IV.6	Discussion	156

V	Evolution géochimique et minéralogique des MGP dans le manteau d'altération	158
V.1	Oxydes de Pt-Fe	159
V.2	Alliages Pt-Fe-Cu	160
V.3	Discussion	162
VI	Conclusion	166

CHAPITRE VIII : Conclusion générale et Perspectives

I	Conclusion générale	167
I.1	La serpentinisation hydrothermale	167
I.1.1	Serpentinisation de l'olivine	167
I.1.2	Serpentinisation du pyroxène	168
I.1.3	Evolution hydrothermale de la chromite	168
I.1.4	Modification hydrothermale de la minéralisation platinifère	168
I.2	L'altération latéritique	168
II	Perspectives	170
II.1	Applications à la prospection minière	170
II.2	Les perspectives fondamentales	170
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	171
	LISTE DES FIGURES, DES TABLEAUX ET DES PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES	186

CHAPITRE I

INTRODUCTION et METHODOLOGIE

I INTRODUCTION

Jusqu'au début du 20^{ème} siècle, la quasi-totalité de la production mondiale d'Eléments du Groupe du Platine (EGP) provenait des gisements alluviaux de Minéraux du Groupe du Platine (MGP) de Colombie et de Russie. Depuis la découverte et l'exploitation au début du siècle dernier d'EGP en couches en Afrique du Sud, en Sibérie, et la récupération en sous produits d'EGP dans les mines de sulfures de métaux de base du Canada, la contribution des placers à la production mondiale ne cesse de décroître, et représente aujourd'hui moins de 1% de la production mondiale (Cabri et al., 1996).

En dépit de cette importance historique, l'origine des MGP alluviaux a pendant longtemps peu passionné le monde de la recherche, et l'unanimité s'est toujours faite autour de l'inaltérabilité des MGP, et par conséquent autour de l'origine résiduelle des minéraux des gisements éluviaux et alluviaux (Rice, 1947 ; Molly, 1959). Il a fallu attendre le milieu des années 1960, pour voir un véritable débat s'instaurer autour du sujet, notamment grâce à l'amélioration des moyens d'observation (Microscopie Electronique à Balayage : MEB) et à la précision des moyens analytiques (microsonde électronique).

I.1 Evolution des concepts d'altération des minéraux du groupe du platine

C'est à Augustithis (1965) que nous devons, la première hypothèse de formation de MGP en milieu latéritique sur le complexe ultrabasique de Joubdo en Ethiopie. Deux ans plus tard, Ottemann et al., (1967) suggèrent la formation des MGP pendant la serpentinitisation hydrothermale du massif.

I.1.1 Evolution des MGP pendant la serpentinitisation hydrothermale

Les premières évidences de formation de MGP à partir de MGP précurseurs pendant la serpentinitisation ont été apportées par Stockman et al., (1984). Ils ont montré que les alliages riches en Ruthénium découverts dans les chromitites ophiolitiques du sud-ouest de l'Oregon sont le résultat d'une désulfuration de laurite pendant la serpentinitisation hydrothermale. Depuis, de nombreux autres travaux sont venus confirmer ces conclusions: (Corrivaux et al., 1990 ; Gauthier et al., 1990 ; Nilsson, 1990 ; Kieser, 1994 ; Prichard et al., 1994 ; Garuti et al., 1997 ; Moreno et al., 1999 ; Prichard et al., 2001).

I.1.2 Evolution des MGP en milieu latéritique

La latéritisation est une transformation majeure qui affecte le tiers des terres émergées du globe (Pedro, 1968, Nahon, 1986 ; Tardy, 1993) (**Figure I-1**). C'est un processus majeurs qui modèle la surface des continents, et assure le cycle géochimique des éléments (Zeissink, 1969 ; Grandin, 1973 ; Trescases, 1975 ; Nesbitt et al., 1979, 1992 ; Elias et al., 1981 ; Boulangé, 1983 ; Cramer et al., 1983 ; Colin, 1984 ; Eggleton et al., 1987 ; Marker et al., 1991 ; Tardy, 1993).

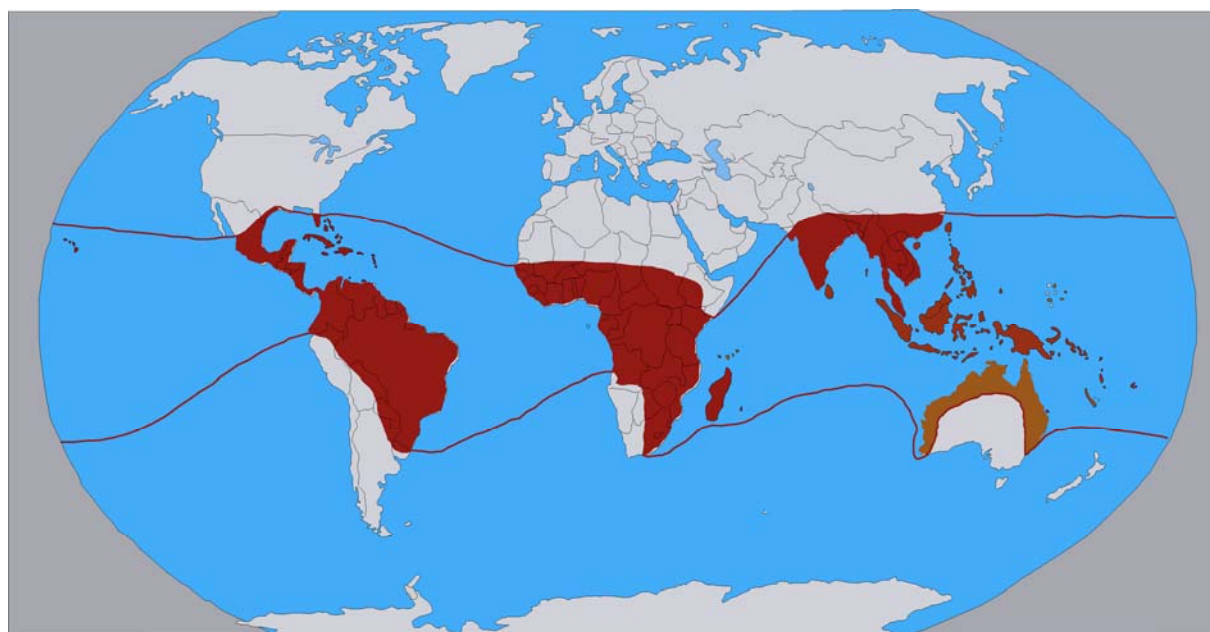


Figure I- 1 : Domaine de développement et/ou de conservation des couvertures latéritiques d'après Pedro (1968). Les latérites fossiles d'Europe et d'Amérique ne sont pas représentées.

Ce processus d'altération supergène intense, concentre dans les matériaux superficiels d'altérites et parfois jusqu'au seuil d'accumulation économique, divers métaux semi-précieux et précieux (Ni, Co, Mn, Au etc.).

Les premières hypothèses de remobilisation chimique d'éléments du groupe du platine en milieu exogène remonte au début du siècle (Wagner, 1929). Au cours des trois dernières décennies, de nombreux travaux thermodynamiques et d'études de terrain ont montré la solubilité à des degrés variables, des éléments du groupe du platine en environnements supergènes (Fuchs et al., 1974 ; Bowles, 1986, Mountain et al., 1988 ; Salpeteur et al., 1995 ; Gray et al., 1996 ; Sassini et al., 1998 ; Middlesworth et al., 1999 ; Varajao et al., 2000 ; Azaroual et al., 2001 ; Oberthür et al., 2003).

Les EGP dissous sont susceptibles d'être complexés par un certain nombre de ligands présents dans les environnements latéritiques, transportés et précipités sous forme de MGP secondaires (Bowles et al., 1986, , 1995 ; Salpeteur, 1995 ; Wood et al., 1990, 1996 ; Jaffe et al., 2002). Mountain et al. (1988) par une approche thermodynamique, ont montré que les principaux ligands susceptibles de complexer les EGP dans les eaux naturelles sont : Cl^- , HS^- , OH^- , NH_3 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et les acides organiques (OA⁻). Mais la plupart de ces ligands sont trop dilués dans les sols et profils d'altération latéritique (Fuchs et al., 1974). Wood en 1991, a montré expérimentalement l'importance des ions OH^- pour le transport du platine dans les eaux de surface à 25°C et dans une gamme de pH variant en 9 et 15.5. A la suite, Azaroual et al. (2001), à 25°C et dans une gamme de pH comprise entre 4 et 10 (conditions physico-chimiques plus proches de celles des systèmes aqueux de surface), confirment l'importance des complexes hydroxylés dans le transport du platine dans les systèmes aqueux de surface et de subsurface avec, 90% du platine transporté sous forme de PtOH^+ , 9.7% sous forme de $\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{aq})$, 0.2% sous forme de PtCl_4^{2-} , et 0.1% sous forme de PtCl_3^- . La proportion de platine transporté sous forme de complexes chlorurés dans les environnements hydrogéochimiques de surface et de subsurface paraît donc insignifiante, sauf dans les cas de sites soumis à l'influence de vents marins comme le site de la Rivière des Pirogues.

I.2 Objectifs de l'étude

L'histoire des platinoïdes en Nouvelle-Calédonie remonte au début des années 1980. La première minéralisation décrite est une minéralisation en osmium-iridium-ruthénium, associée aux chromitites podiformes du massif ultrabasique de Tiébaghi. Ce type de minéralisation, localisé au sommet des séries mantelliques des complexes ophiolitiques, est assez classique et plusieurs indices et gisements sont connus (Harris et al., 1973 ; Stockman et al., 1984 ; Augé, 1985 ; Ohnenstetter et al., 1991 ; Garuti et al., 1999). Les éléments du groupe du platine associés à ce type minéralisation ne présentent qu'un faible intérêt économique. Au début des années 1990, une campagne de prospection d'éléments du groupe du platine est lancée par le BRGM dans le cadre de l'inventaire des ressources minières de la métropole et des départements et territoires d'outre-mer. Le volet consacré au Massif ultrabasique du Sud, met en évidence plusieurs indices dans les secteurs dunito-gabbroïques de Prony, de la Rivière des Pirogues, de la plaine des lacs et de l'île Ouen (Maurizot, 1992 ; 1993). Ces anomalies, associées à des chromitites stratiformes et localisées dans les séries cumulatives du complexe ophiolitique, révèlent un intérêt économique à cause du rôle majeur joué par le platine (élément à forte potentialité économique) vis-à-vis des autres éléments du groupe du platine. De ce fait, les minéralisations du massif du sud, singulièrement l'anomalie de la Rivière des Pirogues a fait l'objet de nombreux rapports miniers et de publications

scientifiques (Maurizot, 1992, 1993 ; Augé et al., 1994, 1995, 1998). La minéralisation en roche de la Rivière des Pirogues présente une paragenèse dominée par des alliages de type isoferroplatine et des minéraux du système Pt-Fe-Cu. On y trouve aussi des sulfures, en majorité de la coopérite (PtS) et dans une moindre mesure des thiospinelles : malanite-cuprorhodsité-cupriridsite de formule générale $(\text{Cu}, \text{Fe})(\text{Pt}, \text{Ir}, \text{Rh})_2\text{S}_4$. Une phase inhabituelle et non nommée d'oxydes d'éléments du groupe du platine est mise à jour (Augé et al., 1994, 1995). La minéralisation en roche, considérée comme primaire dans cette étude est contrôlée par des chromitites et des dykes de pyroxénites chromifères (Maurizot, 1992 et 1993 ; Augé et al., 1995, 1998). Les éléments du groupe du platine forment des minéraux du groupe du platine en inclusion dans les cristaux de chromite (Augé et al., 1995). L'ensemble des métallotectes se situent dans la zone de transition entre les niveaux de dunite et de pyroxénite (Maurizot, 1992 ; Augé et al., 1995). Le manteau d'altération, développé au dépend de la minéralisation en roche, montre un enrichissement systématique en platine et en palladium en comparaison à la roche parentale. Le découplage entre les enrichissements en platine et en chrome dans le manteau d'altération a suggéré l'hypothèse d'une dissolution, transport et précipitation des éléments du groupe du platine sous forme de nouveaux minéraux du groupe du platine (Augé et al., 1995). Mais cette hypothèse de formation de minéraux du groupe du platine en milieu latéritique, défendue par Bowles et al. (1986, 1994 et 1995), est loin de faire l'unanimité, et l'opinion contraire veut que les minéraux du groupe du platine demeurent inertes en milieu supergène. Cependant, si la formation de minéraux du groupe du platine en milieu latéritique est loin d'être formellement établie, les évidences d'une mobilité des éléments du groupe du platine ont largement été apportées (Fuchs et al., 1974 ; Bowles, 1986, Mountain et al., 1988 ; Salpeteur et al., 1995 ; Gray et al., 1996 ; Bandyayera, 1997 ; Sassini et al., 1998 ; Middlesworth et al., 1999 ; Varajao et al., 2000 ; Azaroual et al., 2001 ; Oberthür et al., 2003).

Le site de la Rivière des Pirogues, sur lequel il s'est développé et préservé un épais manteau latéritique platinifère, surmontant une minéralisation en roche accessible et bien caractérisée (Augé et al., 1994, 1995, 1998), constitue un environnement propice pour tracer l'évolution géochimique et minéralogique des phases porteuses d'éléments du groupe du platine en milieu latéritique.

Les objectifs de ce travail ont été :

- la caractérisation de l'origine endogène, hypogène ou supergène des phases oxydées d'éléments du groupe du platine,
- la compréhension du devenir géochimique et minéralogique des minéraux du groupe du platine en milieu latéritique,
- la qualification du mode de dispersion des éléments du groupe du platine en milieu supergène,

- la proposition d'un mode d'altération supergène des MGP en milieu tropical,
- en parallèle, nous avons suivi à l'échelle du profil d'altération, l'évolution morphologique, géochimique et minéralogique de la chromite, phase hôte des minéraux du groupe du platine en roche.

Dans cette optique, plusieurs méthodes d'observations et d'analyses ont été combinées, nécessitant la mise à contribution de plusieurs laboratoires de recherches : le Centre IRD Nouméa, le Centre IRD Bondy, le laboratoire de Géologie de l'Université de Nouvelle-Calédonie, le Centre de Géochimie de la Surface (CGS) de Strasbourg, le Laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources Minières et Energétiques (G2R) de l'université Henry Poincaré de Nancy, le Bureau de Recherche Géologique et Minière (BRGM) d'Orléans, le Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement (CEREGE) à Aix-en-Provence et des laboratoires commerciaux notamment ALS Chemex Australie.

II Méthodes d'étude

II.1 Sur le terrain

II.1.1 Cartographie des formations de surface

Une question s'impose à qui étudie les formations latéritiques des régions tropicales : constituent-elles un masque ou un reflet des formations sous-jacentes ? Et si la carte géologique du secteur anomal de la Rivière des Pirogues est connue avec une grande précision (Maurizot, 1992 ; Augé et al., 1994), la lithodépendance de la couverture latéritique l'est beaucoup moins. Aussi, avons-nous commencé ce travail par une identification et une caractérisation des différents types d'altérites, et affecté à chaque faciès lithologique du substratum parental, un faciès d'altération.

II.1.2 Choix des profils d'altération et échantillonnage

Les échantillons étudiés proviennent de trois profils d'altération: un profil sur pyroxénite, PA ; un profil sur werhlite en zone anomale, PG et un profil sur werhlite en aval de la zone anomale, PW. Les profils PA et PG se situent dans le niveau de transition entre les unités de dunite et de pyroxénite. C'est un niveau à werhlite, avec un important réseau de dykes pyroxénitiques et dans une moindre mesure gabbroïques. Le choix de ces profils a été guidé par :

- 1) les métallotectes que sont les dykes de pyroxénite et les chromitites (Augé et al., 1995),
- 2) les cartes géochimiques des anomalies platinifère et palladifère (Maurizot, 1993).

Le profil PA est un filon de pyroxénite chromifère d'environ 70 centimètres d'épaisseur, dans un encaissant werhilitique représenté par le profil PG. Ce dernier est callé sur une ancienne tranchée titrant 1gramme/tonne de Pt (Maurizot, 1993). On y observe des filonnets de chromites peu affectés par le processus d'altération météorique. Ces deux profils nous permettront de suivre les gradients d'altération des platinoïdes entre la roche mère et les horizons de surface.

Le profil PW également développé sur werhlite, est à l'aval de la zone anormale dans un glaciais alluvial. Cette position fait de ce profil un indicateur de la mobilité des platinoïdes.

Au total, 51 échantillons de roches, d'altérites et de sols ont été récoltés (environ 2 kg de matière par échantillon), afin de caractériser sur le plan lithologique, minéralogique et géochimique les différents stades d'altération des protores.

Pour l'étude particulière des platinoïdes, une dizaine échantillons de bêtée (≈ 50 kg de matière/échantillon) a été collectée dans les différents horizons meubles des trois profils d'altération.

II.1.3 La batée

L'opération consiste en une séparation des minéraux en fonction de leur densité. Les échantillons sont d'abord tamisés sous eau à 1 mm pour éliminer les reliques de roches et les nodules ferrugineux. La fraction inférieure à 1 mm est ensuite passée à la batée pour concentrer les minéraux lourds.

II.2 Au laboratoire

II.2.1 Mesure des densités et de la porosité

Qu'elle soit primaire ou secondaire, la porosité est un paramètre important dans le processus d'altération. Elle influence la circulation des solutions d'altération, le transfert et l'accumulation de matières qui vont modifier quantitativement et qualitativement les profils. Le calcul de la porosité est déduite de deux paramètres : les densités apparente et réelle des matériaux. La mesure de la densité apparente a été faite par la méthode de la double pesée après enrobage des échantillons dans de la paraffine. Pour la densité réelle, elle a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre à eau (*une description détaillée des deux méthodes, est proposée en Annexe I*).

II.2.2 Séparation minéralogique

La caractérisation morphologique, minéralogique et géochimique de certaines phases a nécessité leur isolement. Plusieurs techniques ont été utilisées : tri manuel sous loupe binoculaire, séparation magnétique à l'aimant ou au Frantz, ou encore déferrugisation et concentration de la fraction inférieure à 2 μm par le procédé Méhra Jackson (*une description détaillée du procédé est proposée en Annexe II*)

II.2.3 Microscopie optique

Tous les échantillons d'altérite et de sol ont dû être préalablement indurés à la résine au Centre IRD de Nouméa, avant la réalisation de lames minces au Centre IRD de Bondy et au laboratoire de Minéralogie du BRGM à Orléans.

Une trentaine de lames minces polies de roche, d'altérite et de sol a fait l'objet d'analyses qualitatives au microscope polarisant ou au microscope métallographique. Ces observations classiques permettent de mettre en évidence les relations d'ordre structural et génétique entre les différentes paragenèses présentes.

La microscopie optique a été faite au centre IRD de Bondy, au Service Commun de Microscopie de l'Université de Nancy I et au laboratoire de Minéralogie du BRGM à Orléans.

II.2.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La micromorphologie, les zonations primaires et secondaires des minéraux lourds (chromite et MGP) ont été caractérisées au MEB.

La caractérisation des chromites a été faite au Service Commun d'Analyses de l'Université Nancy I. L'appareil utilisé est de type *Philips XL30*, muni d'un spectromètre de collection des photons X par dispersion d'énergie (EDS). Ce dispositif permet une quantification de la composition chimique de la zone analysée, et une cartographie élémentaire par imagerie de photons X.

Les minéraux du groupe du platine ont été étudiés au laboratoire de Minéralogie du BRGM à Orléans, avec un appareil de type Jeol JSM 6100.

II.2.5 Microsonde électronique

Les silicates, les chromites et les oxydes de fer primaires ou secondaires ont été analysés à la microsonde électronique du Service Commun de Microanalyses de l'Université Nancy I, avec un appareil de type CAMECA SX100.

Les minéraux du groupe du platine ont été analysés au laboratoire de Minéralogie du BRGM à Orléans, avec un appareil de type CAMECA SX 50. La procédure analytique

utilisée est celle préconisée par Augé et Legendre (1992), analysant l'oxygène en routine. Les conditions analytiques (excepté pour l'oxygène) ont été fixées 25 kV de tension et 20 nA d'intensité de courant avec un temps de comptage de 6 secondes. Les standards utilisés sont: Cr₂O₃ pour Cr, AsGa pour As, la pyrite pour Fe et S, la stibnite pour Sb, et des métaux purs pour tous les autres éléments. Les longueurs utilisées sont: K α pour Ni, Cu, Cr et Mn ; K β pour Fe ; L α pour Rh, Ir, Pt, et Ru, et L β pour Os, Pd, et As. L'oxygène a été analysé avec la longueur d'onde K α sous une tension d'accélération de 10 kV. L'oxygène est analysé en premier et le changement de tension d'accélération est automatisé durant tout le cycle analytique. Le programme de correction automatique PAP Cameca a été utilisé.

II.2.6 Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Les phases minéralogiques mineures tels que les oxydes de manganèse ont été identifiées et caractérisées au MET de Service Commun de Microscopie Electronique à Transmission de l'Université Henri Poincaré de Nancy.

Les échantillons sont dispersés dans de l'alcool, et une goutte de la suspension est placée sur une grille de cuivre. La préparation est observée à l'aide d'un appareil de Type CM20 philips, muni d'un spectromètre de Dispersion d'Energie de Rayons X (EDXS), pour une quantification chimique des zones observées.

II.2.7 Diffraction de Rayons X

Les différents faciès d'altération des profils ont été caractérisés par Spectrométrie de Diffraction de Rayons X (DRX). Les objets analysés sont, soit des poudres brutes de roche, d'altérite et de sol, soit des échantillons orientés sur lames minces. L'appareil utilisé est un diffractomètre de type RX Inel, du laboratoire de Géologie de l'Université de Nouvelle-Calédonie, équipé d'une anti-cathode de cobalt. Les conditions de mesure sont: 50 kV de tension, 30 mA d'intensité de courant, et 25°C de température de chambre de mesure. La longueur d'onde utilisée pour le rayonnement X est $\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$. La limite de détection de l'appareil est d'environ 3%. La résolution angulaire en 2 Théta est de 0.036 et le champ de comptage est compris entre 2 et 75°.

Les échantillons orientés ont été analysés au laboratoire du Centre de Géochimie de la Surface à Strasbourg.

II.2.8 Spectrométrie RAMAN

La spectrométrie RAMAN est un couplage entre le microscope optique et la spectrométrie. Elle permet à la fois de visualiser et d'analyser des surfaces et des volumes de l'ordre du micron.

L'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une source lumineuse monochromatique de type laser, le matériau réémet une radiation qui est collectée puis analysée. Cette radiation comporte deux types de signaux :

- 1) la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Cette radiation est largement majoritaire,
- 2) dans un nombre très limité de cas (0.0001%), des photons peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

Dans le cadre de la spectrométrie RAMAN, on s'intéresse aux énergies de vibration et de rotation, qui fournissent des renseignements moléculaires sur la nature des surfaces et volumes analysés. La spectrométrie RAMAN a été réalisée au Laboratoire de Microanalyses de l'Université Henri Poincaré de Nancy (Nancy I)

Les résultats de ce travail sont organisés en 8 chapitres et présentés comme suit : le cadre géographique et géologique de l'étude est présenté au chapitre (II). Le chapitre III est une synthèse bibliographique des rapports de prospection et des publications scientifiques sur les minéralisations dites primaire et secondaire du site de la Rivière des Pirogues. Nous proposons en chapitre IV une caractérisation pétrographique et pétrologique des faciès caractérisant les profils d'altération. Nous étudions au chapitre V, l'évolution des chromites, phase hôte des MGP en environnement post-magmatique. Le chapitre VI est consacré à l'évolution géochimique globale des profils d'altération et aux bilans d'altération. Et au chapitre VII, nous analysons le comportement géochimique et minéralogique des éléments et minéraux du groupe du platine en environnement post-magmatique. Un dernier chapitre (VIII) est consacré à la conclusion générale et aux perspectives de ce travail.

CHAPITRE II
MILIEU NATUREL

I Esquisse géographique

La Nouvelle-Calédonie se situe dans le sud-ouest de l'Océan pacifique, entre 20° - 23° de latitudes Sud, et 160° - 170° de longitudes Est. Cette position la place à la limite méridionale de la zone intertropicale. Elle s'étend sur plus de 400 km, selon une direction générale NW-SE, et couvre une superficie d'environ 17000km². Elle s'entoure de plusieurs dépendances de plus petite taille : Bélep au nord, l'île des Pins au sud, et les îles Loyauté à l'est (**Figure II-1**).

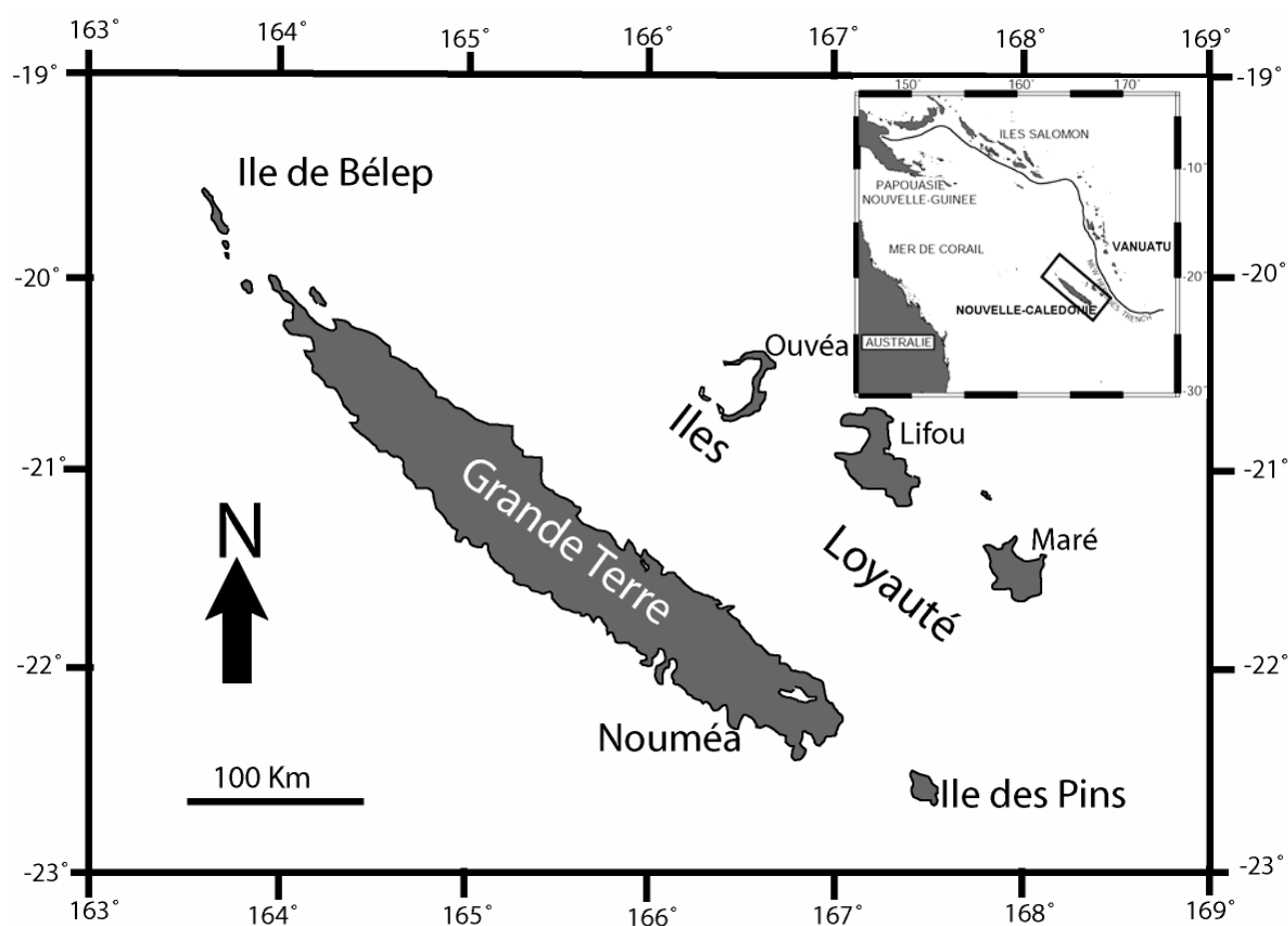


Figure II - 1 : Carte de localisation de la Nouvelle-Calédonie dans le Pacifique Sud-Ouest

I.1 Climat

La Nouvelle-Calédonie est soumise à un climat subtropical contrôlé par un régime d'alizés. On distingue classiquement deux saisons pluvieuses (Trescases, 1975):

- l'été austral, de décembre à mars, qui correspond à une saison chaude et humide. C'est également la saison des cyclones,
- l'hiver austral, de juin à août, durant lequel il tombe des précipitations d'intensité modérée.

Entre les deux saisons humides se placent deux saisons plus sèches : d'avril à mai et de septembre à novembre : ce sont les périodes d'alizés.

I.1.1 La pluviométrie

Les précipitations en Nouvelle-Calédonie sont tributaires du relief et de l'exposition au vent. La pluviométrie moyenne annuelle est estimée à 1700 mm, avec néanmoins des écarts très importants: de moins de 1000 mm/an pour certains secteurs de la côte Ouest, à plus de 4000 mm/an au voisinage des sommets les plus élevés (Mont Panié, Mont Humboldt, Mont Kouakoué) (**Figure II-2**). Ces écarts soumettent les massifs ophiolitiques de l'île à différents régimes pluviométriques. Le grand massif péridotitique du Sud est le plus arrosé, la moyenne annuelle de précipitation y est estimée à 2000 mm, avec des maxima à 4000 mm/an au-dessus de 1000 m d'altitude (Moniod et al., 1968). Les massifs en chapelet de la côte Ouest reçoivent environ 1700 mm d'eau par an en moyenne.

Le régime pluviométrique en Nouvelle-Calédonie a connu des fluctuations importantes au cours des temps géologiques. Un épisode plus humide que l'actuel a marqué la fin du tertiaire et/ou le début du quaternaire. A cet épisode, a succédé une période plus sèche que l'actuel (Trescases, 1975 ; Latham, 1978).

I.1.2 La température

En dépit des variations pluviométriques, un climat chaud s'est maintenu sur la Nouvelle-calédonie durant les périodes ci-dessus citées (Trescases, 1975), et la température moyenne annuelle a toujours été proche des valeurs actuelles (environ 22°C dans le massif du Sud) (Jaffré, 1980).

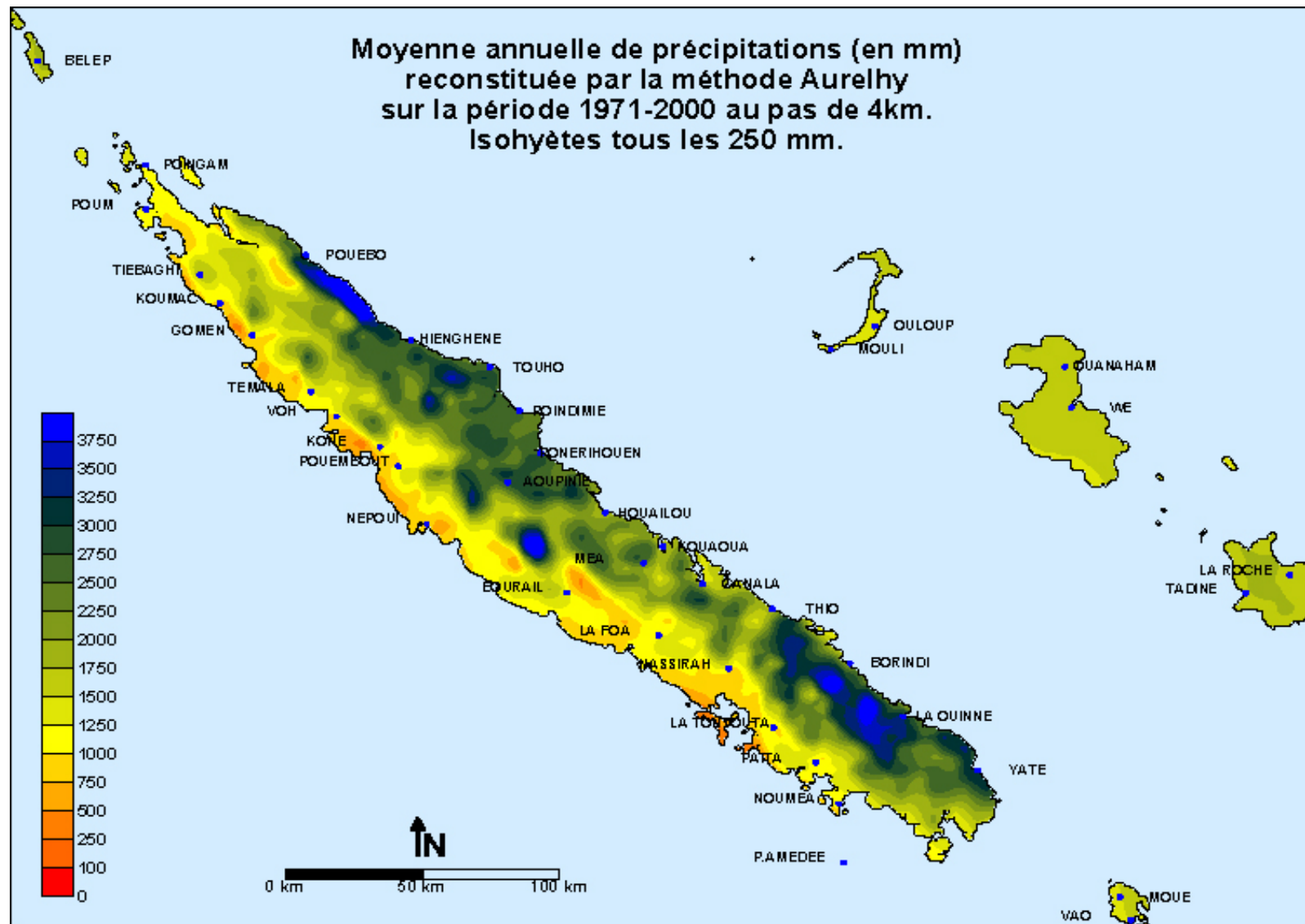


Figure II - 2 : Carte des précipitations moyennes (source : Météo France)

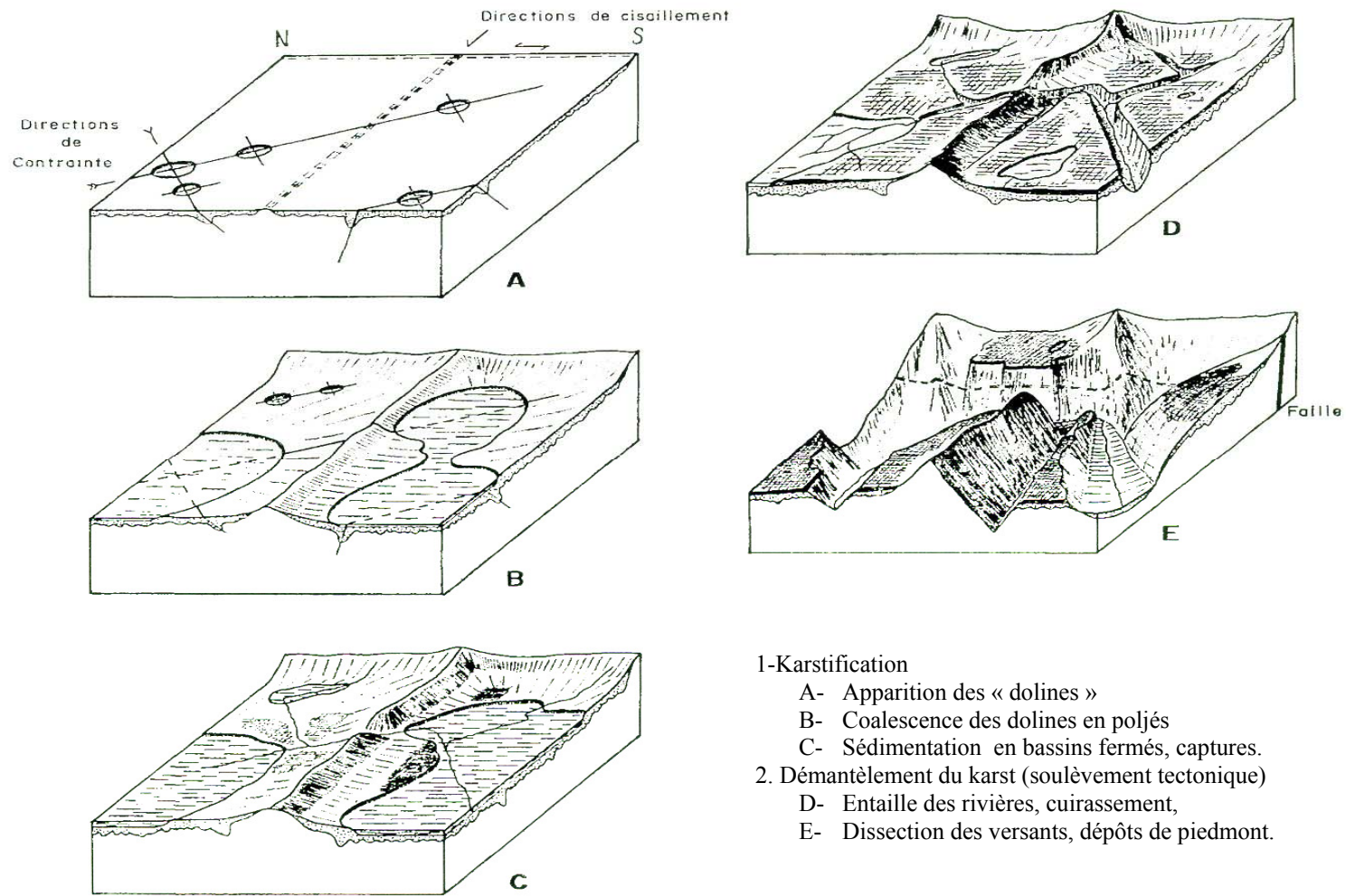
I.2 Végétation

La végétation adaptée aux formations ultrabasiques et appelée maquis minier rassemble des groupements végétaux sclérophylles et sempervirents (Bouchet et al., 1995). Il peut être arbustif, plus ou moins buissonnant ou ligno-herbacé à strate cypéracéenne dense. Le "maquis minier néo-calédonien" présente une formation végétale très diversifiée à Gymnospermes, Casuarinacées, Cunoniacées, Epacridacées, Rubiacées etc... (Jaffré, 1980), et contribue pour une part importante à la richesse et à la spécificité de la flore néo-calédonienne.

Outre le maquis minier, on rencontre des forêts humides à pandanus, palmiers, fougères arborescentes et kaoris sur les versants et les talwegs abrités des vents, et plus humides. Les crêtes constituent le domaine de forêts plus sèches à araucarias et bois de fer (Trescases, 1975).

I.3 Le modelé

Le paysage néo-calédonien est une juxtaposition de surfaces topographiques dont les reliefs de commandement sont des péridotites, à l'exception du secteur Nord-Est. Ces surfaces ont été considérées comme des témoins d'épisodes successifs d'altération chimique et d'érosion mécanique catalysées par une tectonique post obduction (Launay et al., 1970 ; Launay et al., 1972 ; Baltzer et al., 1971 ; Trescases, 1975). Pour Trescases (1975), ce modelé est le résultat d'un fonctionnement karstique des péridotites, comparable à celui des régions calcaires avec dolines et poljés (**Figure II-3**).



1-Karstification

A- Apparition des « dolines »

B- Coalescence des dolines en poljés

C- Sédimentation en bassins fermés, captures.

2. Démantèlement du karst (soulèvement tectonique)

D- Entaille des rivières, cuirassement,

E- Dissection des versants, dépôts de piedmont.

Figure II - 3 : Évolution du modelé des péridotites (Trescases, 1975)

II Aperçu géologique

La spécificité géologique de la Nouvelle-Calédonie est sans conteste ses 9000km² de formations ophiolitiques (Prinzhofer et al., 1980). Leur mise en place s'est faite à l'éocène supérieur (Paris et al., 1979), par obduction sur un substratum volcano-sédimentaire : le noyau ancien et sa couverture sédimentaire (Guillon, 1975 ; Paris, 1981 ; Picard, 1999).

II.1 Le noyau ancien

Il peut être scindé en trois unités (Picard, 1999):

- l'unité de Boghen, datée du paléozoïque (Bard et al., 1971). Elle est constituée de schistes quartzo-feldspathiques, qui reposent sur un socle volcanique. Cette unité correspond à un paléo-océan (Picard, 1999),
- la troisième unité est celle de Koh, d'âge variant entre le permien et le trias inférieur. Elle a été reconnue dans la chaîne centrale. C'est des formations essentiellement sédimentaires surmontant des basaltes et gabbros (Picard, 1999).
- l'unité de Téremba, c'est une alternance de sédiments et de dépôts volcaniques reconnue entre la baie de Saint-Vincent et la baie de Moindou. Elle est d'âge variant entre le permien et le jurassique supérieur (Paris, 1981 ; Cluzel et al., 2001).

II.2 La couverture sédimentaire

A partir du crétacé inférieur, on assiste à l'ouverture de la mer de Tasman, qui conduit à la séparation la Grande Terre du continent Australien (Paris, 1981 ; Cluzel et al., 1994 ; Picard, 1999). Cette dislocation de la bordure est du super-continent Gondwana s'est accompagnée du démantèlement des reliefs en cours de surrection et la formation de dépôts sédimentaires au crétacé supérieur.

Cluzel et al., (2001) divisent les dépôts du crétacé supérieur en trois ensembles :

- un ensemble inférieur, formant la base de la série : il est constitué d'éléments grossiers arrachés au noyau ancien,
- un ensemble intermédiaire fait de grès, de shales riches en matière organique fossile (charbon),
- un ensemble supérieur, constitué de grès fins, renfermant des ammonites et des mollusques bivalves.

L'auteur explique le granoclassement dans les dépôts sédimentaires du crétacé supérieur par une baisse de l'intensité de l'érosion et/ou par une augmentation de la distance entre la source d'apports détritiques et la zone de sédimentation.

Au paléocène, des sédiments marins couvrent par endroits les dépôts du crétacé supérieur. Ils affleurent aussi bien sur la côte est que ouest, et sont formés de phtanites et de calcaires.

Le processus de sédimentation a été interrompu à l'éocène par la mise en place de l'unité basaltique de Poya et de la nappe de péridotites.

II.3 L'orogénèse néo-calédonienne

II.3.1 L'unité de Poya

Elle se compose principalement de laves basaltiques organisés en coussins, de dolérites et de gabbros, le tout couvert de radiolarites stratifiées (Cluzel et al., 1994, 1997, 2001 ; Picard, 1999). Souvent considérés comme des épanchements volcaniques in-situ ou non loin du site actuel (Paris, 1981 ; Maurizot et al., 1985), le modèle aujourd'hui largement admis est celui d'une nappe « ophiolitique » ayant chevauchée le noyau ancien et sa couverture sédimentaire au crétacé supérieur (Cluzel et al., 1994 ; Eissen et al., 1998 ; Cluzel et al., 2001). L'unité de Poya n'aurait aucun lien génétique avec la nappe de péridotites (Eissen et al., 1998 ; Picard, 1999 ; Cluzel et al., 2001).

II.3.2 La nappe des péridotites

L'épisode le plus spectaculaire dans la construction de l'édifice géologique néo-calédonien, a été le chevauchement du noyau ancien, de l'ensemble sédimentaire et de l'unité basaltique de Poya par une nappe de péridotites à l'éocène supérieur (Paris et al., 1979). La nappe à sa mise en place, couvrait une part importante de la Grande Terre, et a été progressivement décapée par une succession d'épisodes d'altération chimique et d'érosion mécanique (Trescases, 1975 ; Paris et al., 1977 ; Latham, 1986).

Aujourd'hui, les témoins de cet événement géologique sont (**Figure II-4**) :

- le massif ultrabasique du sud : il représente avec son prolongement de la côte est, 81% de la superficie des péridotites de Nouvelle-Calédonie,
- les klippes en chapelet de la côte Ouest et du Nord (Kopéto-Boulinda, Koniambo, Tiébaghi, Poum, île de Bélep, etc...).

Ces massifs de péridotites sont sur le plan lithologique, dominés par une masse harzburgitique, appelée masse péridotitique principale (Guillon, 1975). Elle compose l'essentiel du massif du Sud, et la totalité des klippes de la côte ouest et du nord. Cette monotonie lithologique est localement interrompue, soit par des rubans de dunités et de pyroxénites, qui correspondent à des niveaux de ségrégation de l'olivine et du pyroxène, soit par de la lherzolite dans les massifs de Tiébaghi et Poum (Moutte, 1982 ; Augé, 1985).

Carte géologique de la Nouvelle-Calédonie

Réalisation P. Maurizot (BRGM - Service des Mines et de l'Énergie, 2001)
d'après J.P. Paris (BRGM, 1981, in Atlas DR STOM, 1981)
modifié selon D. Cluzel (1995 - 2001)

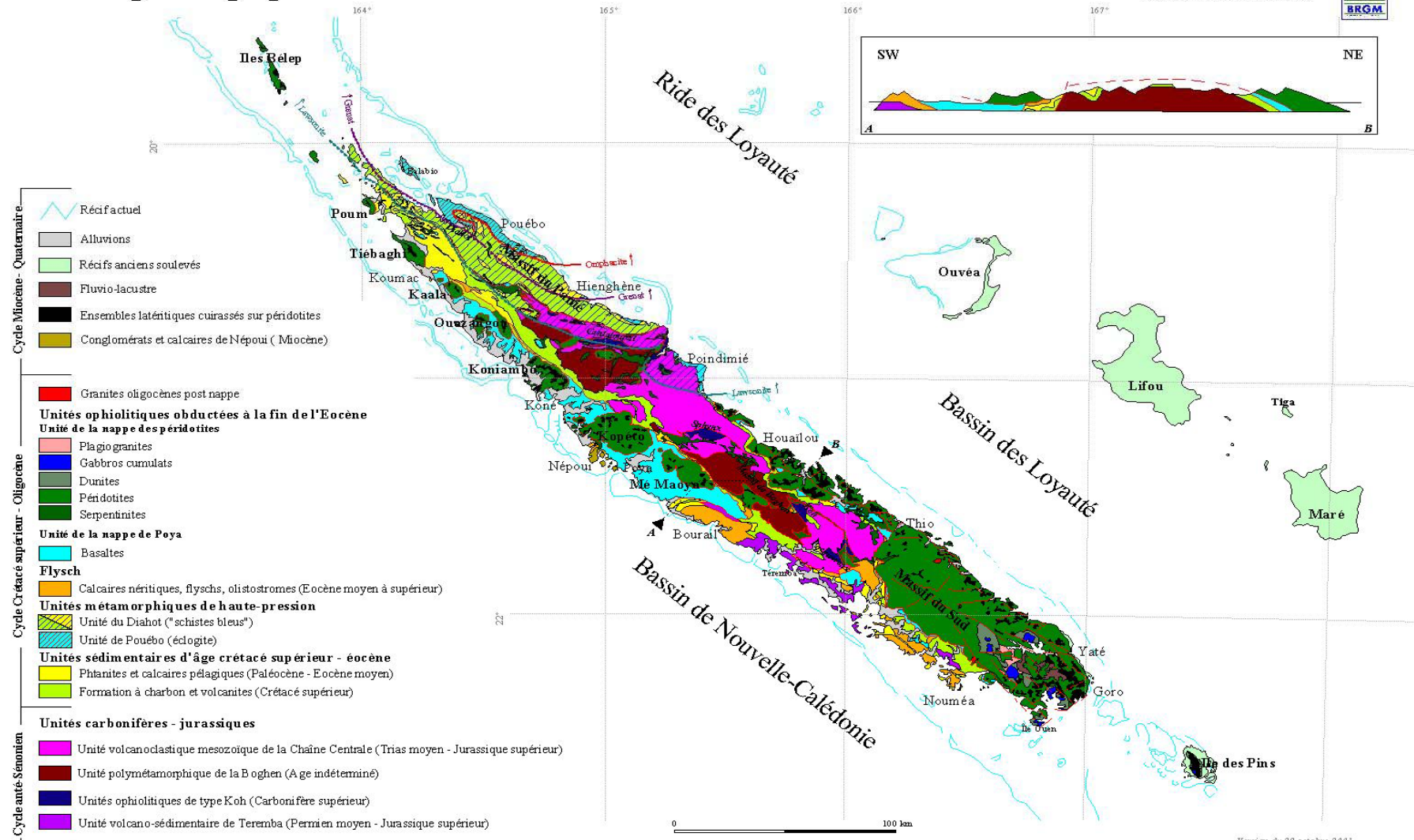


Figure II - 4: Carte géologique de la Nouvelle-Calédonie

Dans le massif du sud, la masse harzburgitique est surmontée dans sa partie méridionale par des cumulats dunito-gabbroïques. Ces formations ont longtemps été considérés comme des « dykes basiques » (Garnier, 1867 ; Lacroix, 1942), et leur passage progressif à la masse harzburgitique principale n'a été établi que tardivement (Deneufbourg, 1969 ; Guillon, 1975). Ils sont aujourd'hui assimilés des chambres magmatiques fossiles (Prinzhofer et al., 1980 ; Picard, 1999), et on en dénombre cinq dans le massif du Sud (Paris, 1981) : la montagne des sources - la zone de Nahoué - la Rivière des Pirogues - la baie de Prony - l'île Ouen.

La succession lithologique aujourd'hui admise dans ces ensembles, est celle proposée par (Prinzhofer et al., 1980) à la montagne des sources : dunité au-dessus de la masse harzburgitique - werhlite - localement surmontée de pyroxénite - et de gabbro au sommet.

Les unités dunito-gabbroïques par leur genèse par cristallisation fractionnée, sont plus propices à l'accumulation de platinoïdes.

II.3.3 L'unité métamorphique haute pression du nord

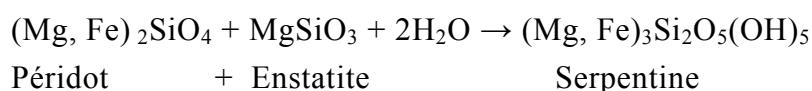
Dans la partie septentrionale de la Grande Terre, les basaltes ont été métamorphisés en glaucophanites sous 25 kilobars de pressions et 600°C de température à une profondeur -70 kilomètres (Cluzel et al., 1994 ; Picard, 1999) : c'est l'unité de Pouébo. Au sud ouest de l'unité de Pouébo, des sédiments détritiques ont également subi un métamorphisme de haute pression : 10 kilobars et 400°C à -30 kilomètres de profondeur, formant des schistes : c'est l'unité du Diahot. Les deux unités métamorphiques sont datées de l'éocène (Picard, 1999).

II.3.4 Transformations hydrothermales tardives des péridotites

II.3.4.1 La serpentinitisation hydrothermale

Outre la semelle serpentineuse de la nappe ultrabasique, directement liée à la mise en place tectonique, la serpentinitisation « dans la masse » accompagne une importante partie des péridotites de Nouvelle-Calédonie, et dans le massif du Sud les péridotites exemptes de serpentinitisation sont rares (Orloff, 1968 ; Trescases, 1975 ; Besset, 1980). Il s'agit d'un processus d'altération pré-météorique qui transforme le péridot et le pyroxène en silicates hydratés (Thayer, 1966 ; Delvigne et al., 1979 ; Besset, 1980 ; Delvigne, 1990) :

➤ harzburgite :



➤ dunité :

- horizon de latérite rouge (ou allotérite) : c'est un horizon remanié à nodules ferrugineux peu indurés. Il est essentiellement constitué de goethite,
- la saprolite fine : c'est un horizon à granulométrie très fine, constitué d'hydroxydes de fer partiellement cristallisés en goethite. La structure de la roche initiale y est souvent reconnaissable, même si les silicates primaires sont quasi absents,
- la saprolite grossière, c'est un horizon à fragments de roche cohérente, emballés dans une matrice terreuse.
- La roche mère : Trescases (1975) décrit des péridotites très "diaclassées", souvent fracturées et plus ou moins serpentinisées. La minéralogie se résume globalement à une forte proportion d'olivine plus ou moins altérée en serpentine, à de l'enstatite et à de la chromite.

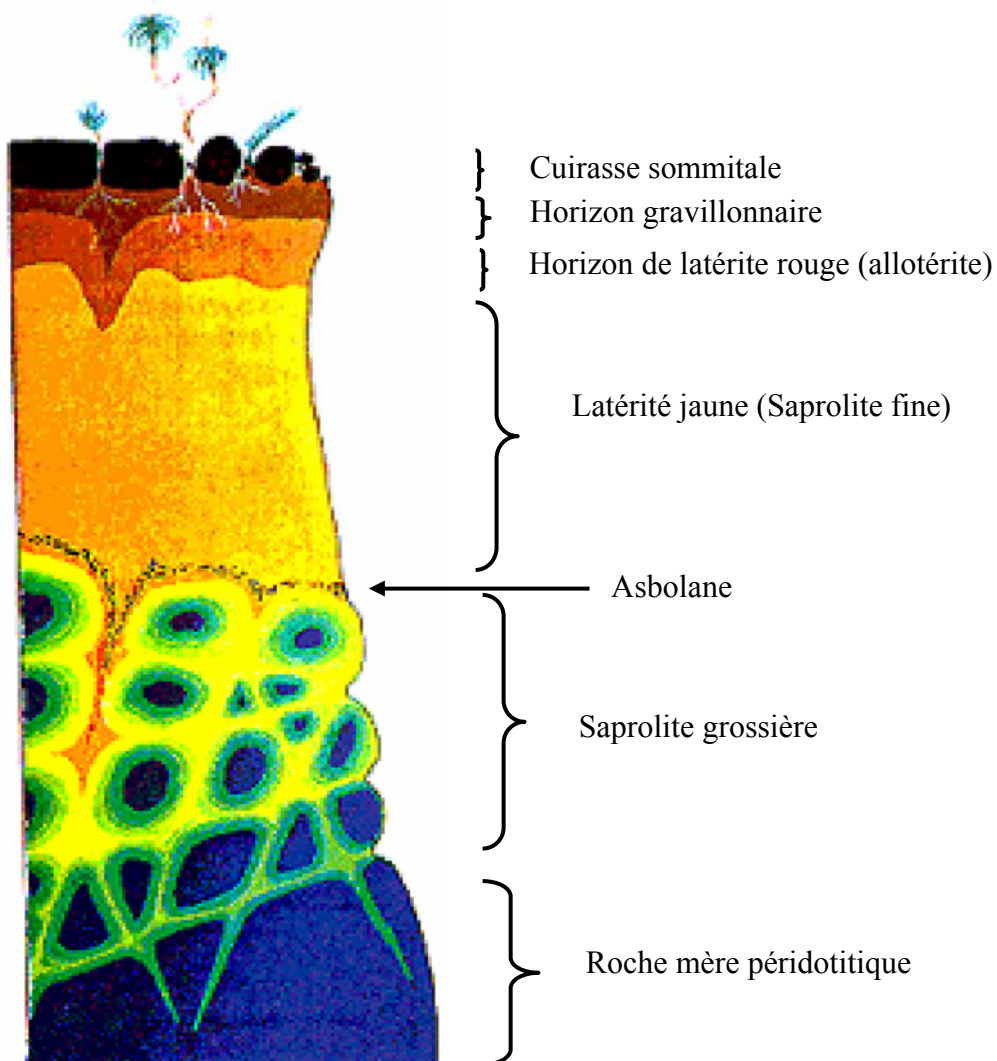


Figure II - 5: Profil d'altération théorique dans le manteau latéritique de Nouvelle-Calédonie (modifié d'après Pelletier, 1989)

II.3.5 Les platinoïdes dans les roches ultrabasiques

Si le potentiel chromifère des ophiolites est connu et exploité depuis le début du XIX^{ème} (Augé, 1985), leur potentiel en platinoïdes a en revanche été longtemps ignoré. Il a fallu attendre le début des années 1980 pour que Constantinides et al. (1980) mettent en évidence la présence de platinoïdes dans les chromitites ophiolitiques. Depuis, plusieurs publications sont venues confirmer ces conclusions (Johan et al., 1980 ; Augé, 1985 ; Prichard et al., 1981 ; Prichard et al., 1994 ; Stockman et al., 1984 ; Nilsson, 1990 ; Ohnenstetter et al., 1991 ; Garuti et al., 1999 ; Moreno et al., 1999).

Traditionnellement dans ce type de minéralisation, l'iridium, l'osmium et le ruthénium prédominent sur le platine et le palladium (Harris et al., 1973 ; Cabri et al., 1975 ; Stockman et al., 1984 ; Augé, 1985 ; Ohnenstetter et al., 1991 ; Garuti et al., 1999). Mais depuis une quinzaine d'années, plusieurs études ont révélé l'existence de chromitites ophiolitiques à platine-palladium-rhodium (Gauthier et al., 1990 ; Corrivaux et al., 1990 ; Ohnenstetter et al., 1991 ; Augé et al., 1994 ; Moreno et al., 1999). Ces dernières se distinguent nettement des chromitites à osmium-iridium-ruthénium par leur structure stratiforme, leur texture et leur position stratigraphique dans les complexes ophiolitiques.

En Nouvelle-Calédonie, les premiers indices de platinoïdes associés aux chromitites ophiolitiques ont été révélés en 1980 (Johan et al., 1980).

En 1982, dans la foulée de cette découverte, une quarantaine d'anciennes exploitations de chromites du territoire ont fait l'objet de recherches pour les platinoïdes (Page et al., 1982).

En 1985, Augé (1985) caractérise l'anomalie en platinoïdes des chromitites de Tiébaghi. C'est une minéralisation à Os-Ir-Ru, liée à la présence de minéraux du groupe du platine en inclusion dans les cristaux de chromites. Sa paragenèse est dominée à 75% par la laurite (RuS₂). Accessoirement on observe des sulfures d'osmium, d'iridium, de cuivre et de rares alliages (Pt, Pd, Fe).

En 1990, un programme de prospection mené par le BRGM repasse au peigne fin les massifs ophiolitiques de Nouvelle-Calédonie. Plusieurs anomalies sont découvertes, dont la plus prometteuse est celle de l'embouchure de la Rivière des Pirogues (Maurizot, 1992). La particularité de cette anomalie par rapport à toutes celles qui avaient été jusque là mise à jour, est le rôle majeur joué par le platine et palladium vis à vis des autres EGP.

CHAPITRE III

*MINERALISATION PLATINIFERE DE LA RIVIERE
DES PIROGUES*

I INTRODUCTION

La zone anormale en platinoïdes, se situe dans l'ensemble dunito-gabbroïque de l'embouchure de la Rivière des Pirogues (E166°41' – S22°20'), dans ce qui correspond à une ancienne chambre magmatique (Prinzhofer et al., 1980). La minéralisation primaire est due à la présence de minéraux du groupe du platine en inclusion dans des cristaux de chromite et/ou en interstice dans les chromitites (Augé et al., 1995 ; Augé, 1998). La chromite hôte est contrôlée par un réseau de dykes essentiellement pyroxénitiques, situé dans la zone de transition entre dunites et pyroxénites de la séquence cumulative.

La minéralisation primaire est fortement dominée par le platine, avec un rapport Pt/(Pt+Pd+Rh+Ir+Ru) compris entre 0.81 et 0.88 (Augé, 1998). Ce rôle primordial joué par le platine vis à vis des autres EGP, et la position stratigraphique de la minéralisation dans les formations cumulatives de l'ophiolite, la rapproche des minéralisations décrites en Albanie (Ohnenstetter et al., 1991) et à Thetford Mines au Québec (Gauthier et al., 1990 ; Corrivaux et al., 1990).

L'altération latéritique qui affecte le protore, superpose à la minéralisation en roche, une minéralisation en latérite que nous appellerons secondaire.

II Contexte géologique

La première étude géologique détaillée de l'ensemble dunito-gabbroïque de la Rivière des Pirogues a été faite par Maurizot (1992). Il décrit une séquence ophiolitique classique, avec la succession lithologique suivante, au-dessus de la masse harzburgitique principale: dunité à la base, un niveau intermédiaire à werhlite surmonté localement de pyroxénite, et un niveau sommital à gabbro (**Figure III-1**).

Ces faciès présentent des textures de cumulats bien marquées : hétéradcumulats à olivine et chromites cumulus, englobés dans des pyroxènes poécilitiques ; gabbros lités à texture type adcumulat ou mésocumulat, et sont structurellement conforme à la masse péridotitique du massif du sud (Maurizot, 1992 ; Augé, 1998).

II.1 Description sommaire des niveaux lithologiques

Une description des niveaux lithologiques a été proposée par Maurizot (1992), nous faisons ici un bref résumé.

II.1.1 La dunite

C'est une roche finement à moyennement grenue, massive, homogène, de couleur gris-foncé à noire. Elle contient peu de chromite disséminée en comparaison à la masse harzburgitique sous-jacente, et ne ni foliation, ni déformation.

II.1.2 La werhlite

Elle forme la zone de transition entre les niveaux de dunite et de pyroxénite, et se présente sous plusieurs faciès lithologiques :

- werhlite à pyroxènes millimétriques à centimétriques disséminés,
- werhlite à amas fusiformes de petits cristaux de pyroxènes,
- les heteradcumulats à gros blastes ovoïdes centimétriques de pyroxènes flottants dans une matrice dunitique ou regroupés en grappes,
- faciès rubanés de dunite et werhlite.

II.1.3 La pyroxénite

C'est une roche massive aux cristaux généralement grossiers, avec des dimensions variant du centimètre à plusieurs centimètres. Elle forme une importante masse dans le sud du secteur et forme l'essentiel du réseau de dykes.

II.1.4 Le gabbro

Il a été reconnu dans la partie occidentale du secteur où il se présente sous forme d'arc de cercle, d'allongement N-S, avec un pendage moyen de 45° vers l'Est. Dans le nord, c'est une formation à textures cumulatives typiques. Aucune continuité spatiale avec la pyroxénite n'a été reconnue.

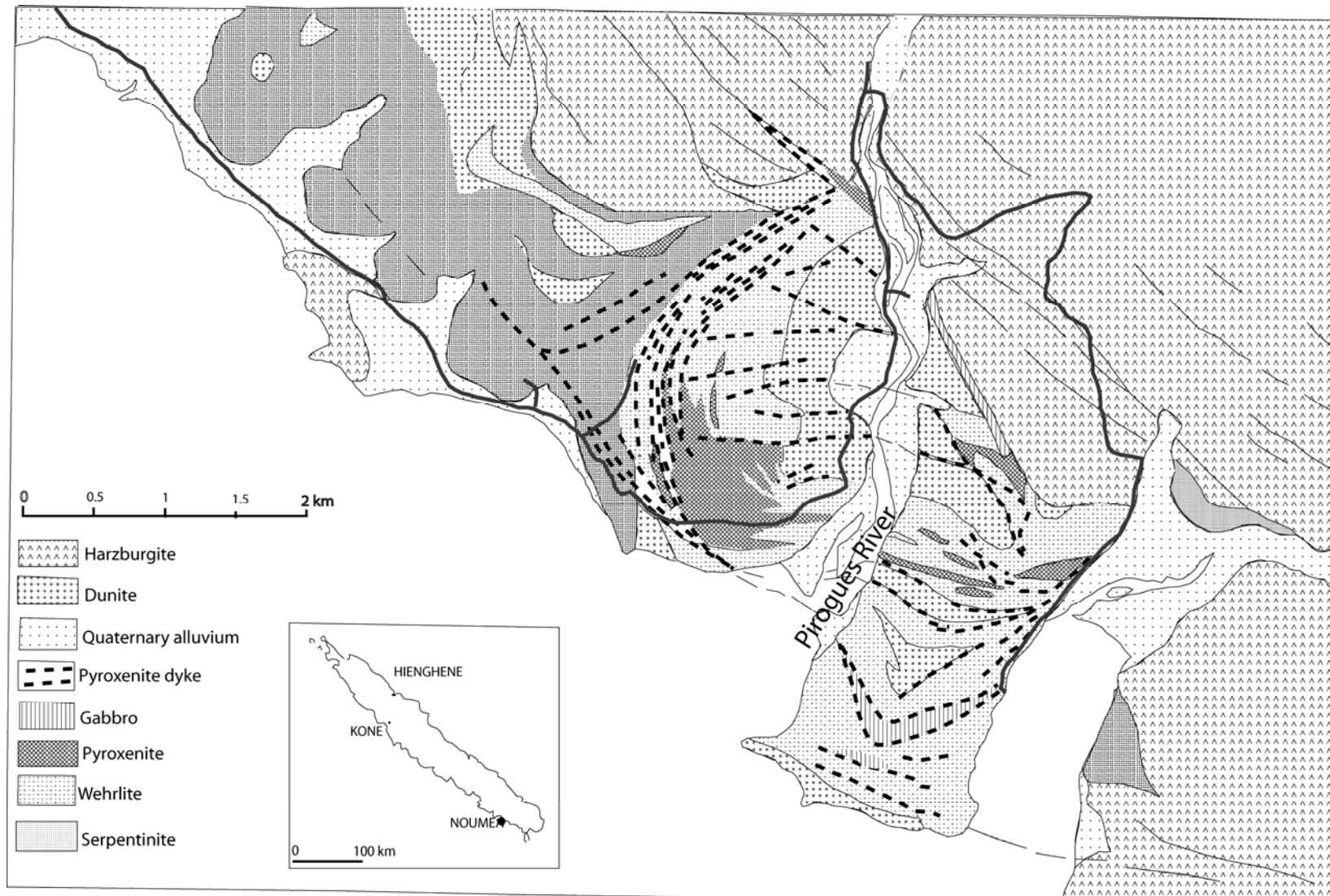


Figure III - 1: Carte géologique simplifiée du secteur de la Rivière des Pirogues : (d'après Augé et al., 1995)

II.2 Contrôle lithologique de la minéralisation

La minéralisation platinifère de la Rivière des Pirogues est associée à des chromitites stratiformes et à des dykes de pyroxénites chromifères situés à la base de la zone de transition entre dunite et pyroxénite (Augé et al., 1995).

II.2.1 Les dykes recoupant

Ils forment un réseau singulier dans les ensembles dunito-gabbroïque du massif du Sud (Augé, 1998). Ils regroupent une lithologie très variée, avec néanmoins une nette prédominance des dykes de pyroxénite. Accessoirement on rencontre un leucogabbro pegmatoïdique à hornblende noire, dit euphotide et rarement des dykes de werhlite (Maurizot, 1992).

Le réseau a une direction générale E-W (**Figure III-2**), et un pendage sub-vertical à vertical. Ce réseau de dykes est contemporain à l'arc de cercle gabbroïque, auquel il se raccorde dans la partie occidentale du secteur (Maurizot, 1992).

II.2.2 Les chromitites platinifères

Deux types de concentration de chromite ont été reconnus dans la formation cumulative de la Rivière des Pirogues (Augé et al., 1995 ; Augé, 1998).

Le premier correspond à des niveaux centimétriques de chromite stratiformes dans la dunite et la werhlite. Leur extension est métrique et ils sont souvent perpendiculaires aux dykes de pyroxénite. Le second forme des amas irréguliers ou des minéraux disséminés dans les dykes de pyroxénite et la werhlite.

Dans les deux cas la chromite se présente sous forme de cristaux automorphes ou sub-automorphes, de taille variant de la centaine de microns au millimètre. Elle se distingue chimiquement des chromites mantelliques par un appauvrissement en chrome (Cr_2O_3) corrélé à un enrichissement en $\text{FeO}_{\text{total}}$. (**Figure III-3**).

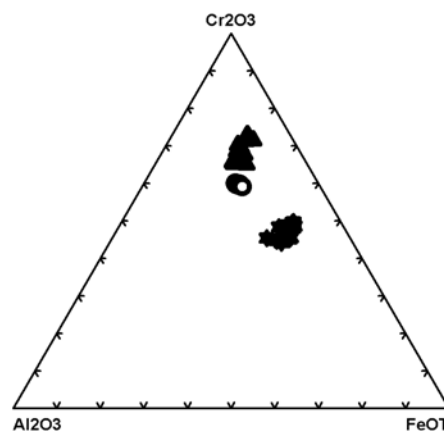


Figure III - 2: Composition des chromites à MGP de la Rivière des Pirogues (★), du massif du Sud (○), et du minerai de Tiébaghi (▲) (Augé, 1985).

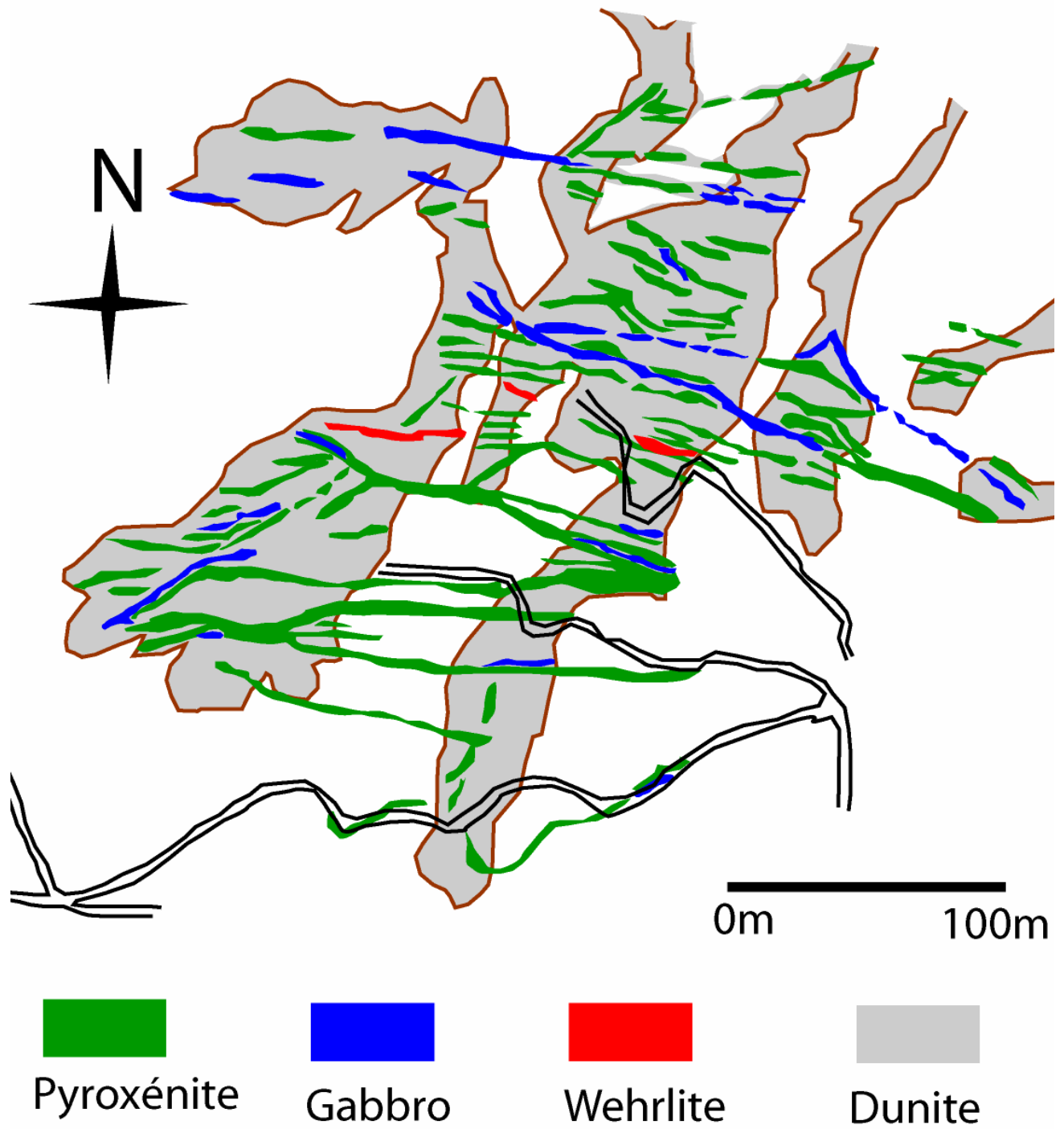


Figure III - 3: Réseau de dykes dans le secteur anomal en platinoïdes de la Rivière des Pirogues (d'après Maurizot, 1993)

III La minéralisation en roche de la Rivière des Pirogues

La minéralisation en roche de la Rivière des Pirogues a été décrite en détail (Augé et al., 1994 ; Augé et al., 1995), et les principaux porteurs d'EGP identifiés sont :

- 40% d'alliages Pt-Fe,
- 30% de coopérite (PtS),
- 15% de laurite (RuS₂),
- et accessoirement de la bowieite (Rh, Ir)₂S₃, des thiospinelles (malanite-cuprorhodsité-cupriridsite) de type (Cu, Fe)(Pt, Ir, Rh)₂S₄, et des oxydes de Pt-Fe.

III.1 Les alliages Pt-Fe

Ils se composent d'isoferroplatine (Pt₃Fe) et d'associations de type Pt-Fe-Cu, sans qu'il ne soit possible de dire s'il s'agit de tétraferroplatine (PtFe) riches en Cu ou de tulameenite (Pt₂FeCu) (Augé et al., 1995). Ils forment des grains automorphes avec ou sans d'autres MGP en inclusion. Le platine, composant majeur peut d'être partiellement remplacé par Pd, Ir et Rh. Le fer est parfois substitué par du cuivre.

III.2 La coopérite (PtS)

Augé et al. (1995), décrivent de petits grains de coopérite trouvés exclusivement en inclusions dans les cristaux de chromite. Ils sont dans quelques rares cas, accompagnés de petits grains de sulfures de Rhodium. Les compositions structurales des phases, calculées sur la base de deux atomes indiquent un excès de soufre M_{0.94}S_{1.06} (Augé et al., 1995). De rares et faibles substitutions de Pt par Pd et Rh ont été signalées.

III.3 La laurite (RuS₂)

Elle se présente en petits cristaux isolés ou en association complexe avec d'autres sulfures d'EGP. Leur composition varie peu d'un grain à l'autre, et elles ont exclusivement été observées en inclusion dans la chromite (Augé et al., 1995).

III.4 La bowieite

L'unique grain trouvé dans la minéralisation de la Rivière des Pirogues, l'a été en inclusion dans de la chromite. Sa composition est proche de (Rh_{1.36}Ir_{0.62}Cu_{0.02})_{Σ2.0}S_{3.0} (Augé et al., 1995).

III.5 Les thiospinelles

Ce sont des composés de formule générale (Fe, Ni, Cu)(Ir, Rh, Pt)₂S₄, trouvés en inclusion dans la chromite platinifère de la Rivière des Pirogues (Augé et al., 1995). Ils forment de petits cristaux libres ou associés à d'autres porteurs d'EGP.

Deux phases ont été distinguées : la malanite $(\text{Cu, Fe})(\text{Pt,Rh})_2\text{S}_4$ plus abondante, et la cuprorhodsite $(\text{Cu, Fe})(\text{Rh, Ir})_2\text{S}_4$.

III.6 Les oxydes d'EGP

Ces phases apparaissent aussi bien en roche qu'en latérites (Augé et al., 1994). Ils se présentent sous les faciès les plus divers, allant du grain automorphe non altéré, au grain sans forme spécifique et très poreux. Ils ont contrairement aux alliages et sulfures un pouvoir réflecteur faible et une composition chimique très variée. Les teneurs en oxygène varient entre 1 et 10 % de poids.

La phase la plus abondante correspond aux oxydes de Pt-Fe. Accessoirement on trouve des oxydes de Ir-Fe-Rh, de Fe-Rh-Pt et de Pt-Ir-Fe-Rh.

IV Les formations latéritiques

Le secteur anomal de la Rivière des Pirogues est couvert d'un manteau d'altération de plusieurs mètres. La latéritisation affecte préférentiellement les niveaux de dunite et de werhlite, qui constituent les versants de la séquence ophiolitique.

Deux latérites types, se distinguent suivant la roche parentale (**Figure III-4**):

- Les latérites jaunes sur dunite et werhlite : elles sont essentiellement présentes dans la partie orientale de l'anomalie. C'est sur ces formations que se rencontrent les profils les plus épais : 10 - 15 m. Un profil type de ce manteau se compose du bas vers le haut : de saprolite grossière, de saprolite fine, d'allotérite et d'un horizon sommital à pisolites. On observe occasionnellement des « paléo-surfaces » qui dédoublent l'horizon pisolitique, et soulignent le caractère épisodique des dépôts et leur origine allochtone (Maurizot, 1992). Les formations de recouvrement et les latérites développées in-situ sont fréquemment ravinées en lavakas, laissant apparaître la roche mère et le réseau de dykes dans des coupes naturelles.
- Les latérites rose-orangé sur pyroxénites et beige-blanc sur gabbros : elles sont surtout présentes dans la partie occidentale du secteur, et fossilisent le réseau de dykes basiques et ultrabasiques dans la zone anormale. Tout comme dans les altérites sur dunite et werhlite, l'érosion mécanique ouvre de grands lavakas dans les latérites sur pyroxénite et gabbro du secteur ouest.

C'est dans ces deux types d'altérites qu'ont été définis les profils d'altération, dans le but de caractériser le comportement minéralogique et géochimique des minéraux et éléments du groupe du platine en milieu latéritique.

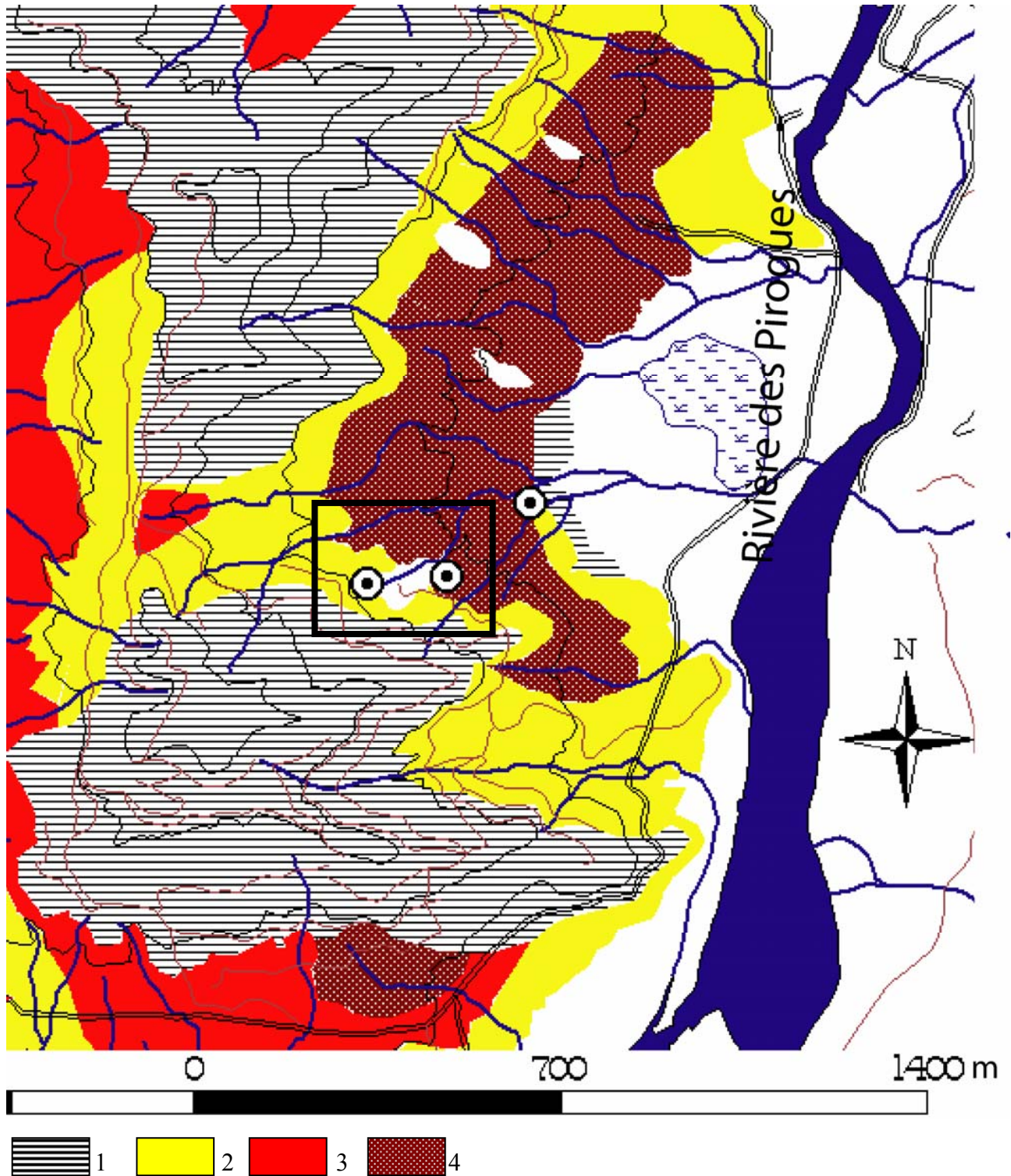


Figure III - 4: Carte des formations latéritiques.

1) Substrat rocheux, 2) latérites sur péridotites 3) latérites sur pyroxénites et gabbros, 4) latérites remaniées pisolitiques, d'origine allochtone probable, 5) Creeks et Rivières. ⊙ localisation des profils d'altération.

V La minéralisation secondaire de la Rivière des Pirogues

Les latérites qui couvrent la minéralisation en roche, présentent des enrichissements systématiques et continus en Pt et Pd en comparaison de la roche mère (Maurizot, 1992 ; Augé et al., 1994). Cette distribution spatiale des EGP selon les auteurs ne reflète ni l'abondance, ni l'extension des métallotectes de la minéralisation primaire. Elle ne s'explique alors que par une redistribution des platinoïdes dans le manteau d'altération.

La paragenèse associée à cette minéralisation secondaire est largement dominée par des alliages Pt-Fe de type isoferroplatine et des oxydes d'EGP (Augé et al., 1994):

- 60% d'alliages Pt-Fe de type isoferroplatine,
- les autres phases majeures sont des oxydes de Pt-Fe, des alliages Pt-Fe de type tétraferroplatine, et la tulameenite,
- accessoirement on trouve de la coopérite, des oxydes de Rh-Ir-Pt-Fe.

VI Hypothèse de mise en place de la minéralisation primaire & conclusion

L'hypothèse de mise en place rapportée dans ce travail a été proposée par Augé et al. (1995). D'après l'auteur, l'aspect stratiforme des chromitites platinifères de la Rivière des Pirogues, traduit un dépôt dans un environnement peu agité. La cristallisation s'est faite à partir d'un magma plus évolué que celui ayant généré les chromites mantelliques, et sous des conditions plus oxydantes que celles qui ont régi la formation des chromites podiformes (Tiébaghi) (Augé et al., 1995). Cette précipitation sous forte fugacité d'oxygène $f(O_2)$ explique la prédominance de Pt sur les autres EGP, notamment Ir, Os et Ru dans la minéralisation de la Rivière des Pirogues (Amossé et al., 1990, 1993).

La co-existence d'alliages et de sulfures de EGP dans la minéralisation de la Rivière des Pirogues, est liée selon Augé (1995) à l'isolement des minéraux formés, dans des gangues de chromite et à une évolution rapide du milieu de précipitation. En effet, le contrôle lithologique des chromites à MGP par le réseau de dykes, et la discontinuité des métallotectes, suggèrent à l'auteur une genèse liée à des injections multiples de magmas mafiques dans la chambre, à partir de réseaux de fracturations. Ces apports de magmas dont l'origine serait la cristallisation incomplète de la séquence ophiolitique (le complexe filonien et les unités volcaniques qui terminent habituellement les séries ophiolitiques sont absents), ont entraîné une modification des conditions physico-chimiques de la chambre magmatique, plus particulièrement une baisse de la température et un accroissement de la $f(O_2)$. Ces changements, combinés à la faible fugacité initiale de soufre ($f(S_2)$) de la chambre, ont induit une précipitation soudaine de

MGP composés essentiellement d'alliages. Les MGP formés ont alors servi de germes pour la précipitation de la chromite qui a suivi (Augé, 1985).

La formation des chromites a induit à son tour un accroissement rapide de la fugacité du soufre $f(S_2)$ du liquide résiduel, ce qui a conduit à la formation de sulfures. La nucléation dans les chromites des MGP déjà formés a empêché leur rééquilibrage avec un liquide résiduel devenu riche en soufre.

La discontinuité spatiale des métallotectes, indiquerait que ces évolutions sont restées locales, et n'ont affecté que les interfaces des magmas.

CHAPITRE IV

*PETROGRAPHIE ET PETROLOGIE DES PROFILS
D'ALTERATION*

I Introduction

En Nouvelle-Calédonie, l'action du climat a permis l'altération supergène de la nappe ophiolitique, qu'elle a transformé en un épais manteau latéritique dans lequel se sont concentrés parfois à des seuils économiques plusieurs métaux : Fe, Ni, Mn, Co, Cr (Pelletier, 1983 ; Nalovic et al., 1972 ; Schwertmann et al., 1986 ; Manceau et al., 1987 Llorca et al., 1991 Quantin et al., 2002).

C'est dans cet environnement latéritique que se situe la zone anormale en platine de la Rivière des Pirogues, sur un piedmont dont le relief de commandement pyroxénitique, culmine à 232 m d'altitude. Le piedmont se compose d'une partie amont à pente forte ($\approx 20\%$) s'étirant sur 450 m environ, c'est la zone anormale par excellence. Il se poursuit sur environ 200m par un glacis à pente modérée ($\approx 10\%$). La toposéquence se termine par une zone de remblais à l'aval de la minéralisation (**Figure IV-1**).

Les colluvions et le substrat rocheux sont affectés par la latéritisation, qui génère sur les versants, des manteaux latéritiques atteignant la quinzaine de mètre. Le relief très accentué du secteur a favorisé le ravinement d'importants lavakas qui laissent affleurer par endroits le bedrock. C'est dans ces coupes naturelles que les séquences représentatives de l'altération latéritique ont été définies. Elles ont été caractérisées à l'échelle du profil, à celle de l'échantillon et du minéral.

Au total, trois profils d'altération développés sur les substrats caractéristiques de la lithologie du secteur ont été retenus: le profil PA sur dyke de pyroxénite chromifère, le profil PG sur werhlite à filonnets de chromites platinifères et le profil PW sur werhlite dépourvu de chromites platinifères.

Une description macroscopique des profils a permis de caractériser et d'échantillonner les différents faciès représentatifs de l'évolution latéritique des substrats.

Au total, une cinquantaine d'échantillons de roches, d'altérites et de sols, a été prélevée. Pour chaque échantillon collecté, un spectre de Diffraction de Rayons X a été réalisé pour une caractérisation minéralogique du faciès. Des lames minces polies ont été confectionnées dans les faciès représentatifs des étapes majeures de la transformation latéritique. Les évolutions majeures du processus d'altération ont été caractérisées chimiquement à la microsonde électronique ou au spectromètre de Dispersion d'Énergie (EDS) associé au MEB ou au MET.

Lorsque la filiation minéralogique entre deux phases est clairement établie et que l'altération a lieu à volume constant au sens de Millot et al. (1955), des bilans d'altération ont été établis par la méthode iso-volume.

NB.: Seuls les profils PG et PA, représentatifs de la lithologie du secteur, sont étudiés en détails dans ce chapitre.

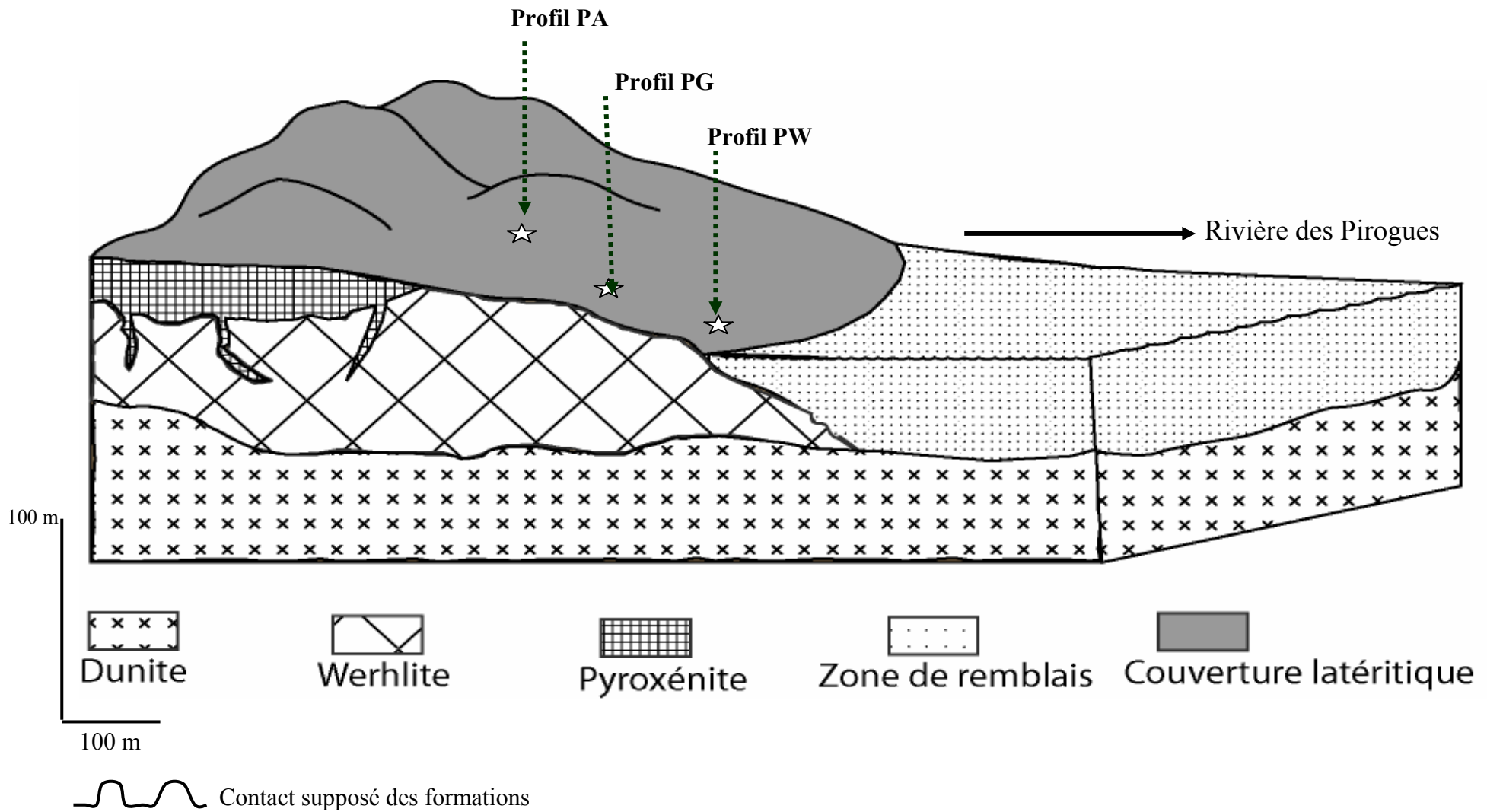


Figure IV- 1: La localisation des trois profils d'altération définis dans la toposéquence de la zone anormale de la Rivière des Pirogues.

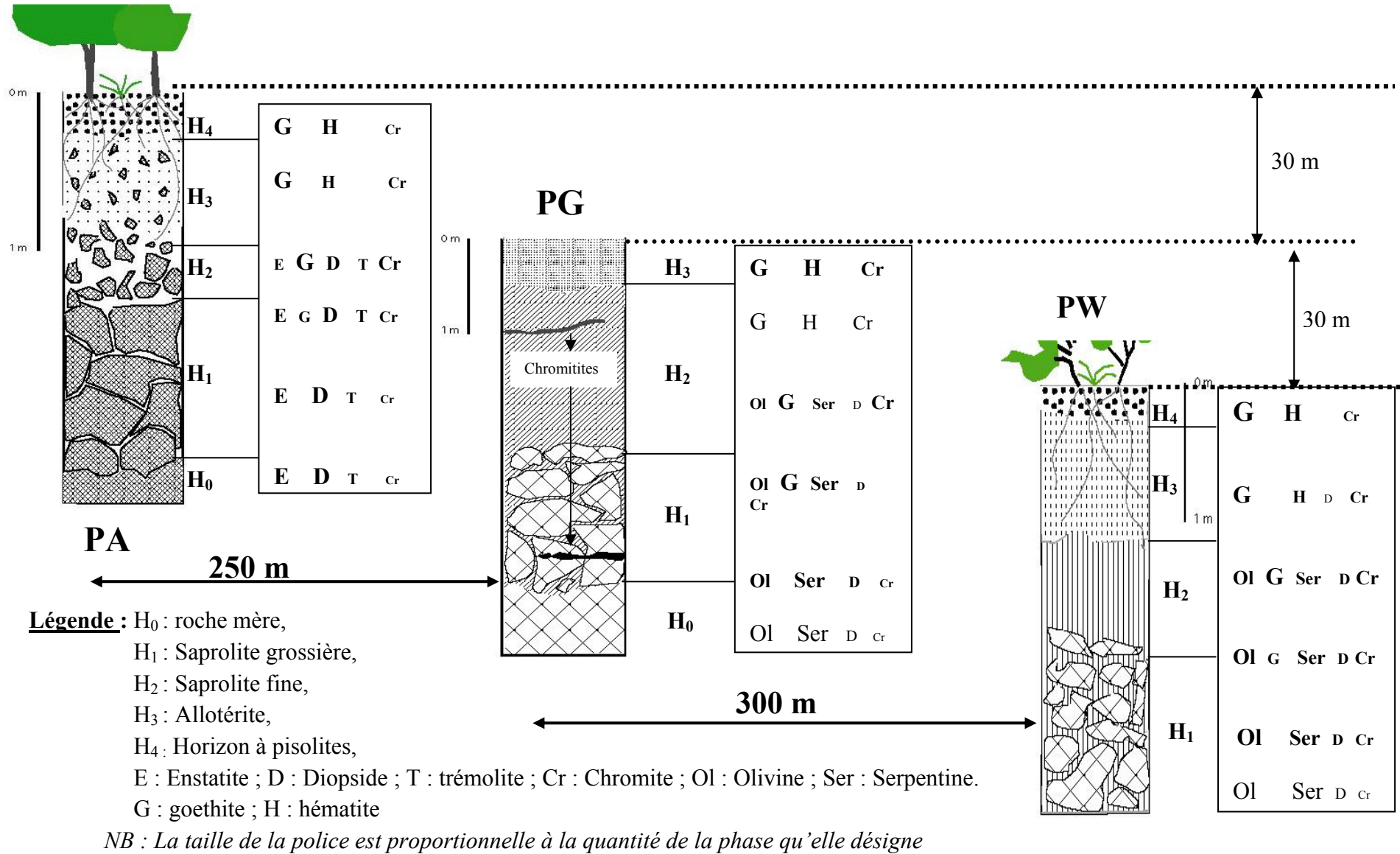


Figure IV- 2: Evolution lithologique et minéralogique des différents profils d'altération.

II Description macroscopique et échantillonnage des profils d'altération

II.1 LE PROFIL PG

C'est un profil sub-vertical de 4,5m de puissance, assez représentatif du manteau d'altération sur werhlite du secteur de la Rivière des Pirogues. On y distingue trois horizons d'altération au dessus de la roche parentale: une altérite cohérente brun-jaune (saproлите grossière), une altérite friable (saproлите fine) brune et une allotérite sommitale brun-rouge (**Figure IV-2**). Son choix a été guidé par ses fortes teneurs en platine (Maurizot, 1993) et la présence de filonnets de chromites.

II.1.1 La roche saine

Le bedrock qui affleure au fond des lavakas de la zone anormale est une werhlite. Elle est parcourue de dykes pluri-décimétriques à métriques, de pyroxénite et de gabbro. Le pyroxène dans la werhlite se présente en cristaux de taille pluri-millimétrique à centimétrique et/ou en amas fusiformes de petits cristaux de pyroxènes. Le pyroxène est englobé dans une matrice microgrenue fortement serpentinisée. L'abondance de la chromite dans cette formation varie du disséminé à des filonnets centimétriques et/ou des amas difformes. Les échantillons représentatifs de ce faciès sont PG34 et PG35.

II.1.2 La roche altérée cohérente ou saproлите grossière

Elle représente le premier mètre du profil d'altération (-330 à -220 cm). Le faciès présente une granulométrie hétérogène, et le pyroxène s'y distingue encore très nettement. L'horizon est disloqué en blocs pluri-centimétriques et décimétriques par un réseau de diaclases probablement lié à la percolation des solutions d'altération. Les blocs montrent à la cassure une zonation d'altération, avec une enveloppe externe brun-jaune et un cœur peu ou pas altéré de couleur gris-foncé. Le réseau de dykes, les filonnets et amas de chromite ne montrent aucune perturbation attribuable à la latéritisation. Deux échantillons ont été prélevés dans cet horizon : PG31 et PG32.

II.1.3 L'altérite friable ou saproлите fine

C'est un faciès plus homogène d'environ un mètre de puissance (-220 à -30 cm), de couleur brune, dans lequel le pyroxène n'est plus reconnaissable. Sa texture très fine lui confère une certaine plasticité. Le réseau de diaclases ci-dessus décrit persiste, dessinant des blocs centimétriques, dont les faces sont tapissées d'une mince couche noire d'aspect manganésifère. Ici, les blocs ne présentent plus de zonations d'altération

à la cassure. Le réseau de dykes et les chromitites sont toujours peu perturbés par la latéritisation. La saprolite fine se tasse progressivement vers la surface, et passe à une altérite de couleur brun-rouge. Cinq échantillons représentent ce faciès : PG36, PG37, PG38, PG39, PG41.

II.1.4 L'horizon d'allotérite

La partie sommitale du profil (-30 à 0 cm), a subi un remaniement et un tassement, qui ont fait disparaître le réseau de diaclases. La structure de la roche mère n'y est plus préservée. Des nodules peu indurés et des pisolites ferrugineux font leur apparition. Les pisolites, de taille généralement millimétrique montrent souvent à la cassure une structure concentrique : un cortex externe, très ferrugineux, de couleur rouge-sombre enveloppant un nucléus noir et d'éclat métallifère. Les échantillons pris dans ce faciès sont numérotés PG43 et PG44.

II.2 LE PROFIL PW

Le profil PW se situe en dehors de la zone anormale définie lors de la campagne de prospection minière de 1992 (Maurizot, 1992). Le substrat lithologique (échantillon PW0) est identique à celui du profil PG. Ce profil d'altération peu tronqué, est plus évolué par rapport au profil PG présente un horizon à pisolites (**Figure IV-2**). On distingue donc au dessus du bedrock, et sur une épaisseur d'environ 3m, quatre horizons d'altération : saprolite grossière (-300 à -210 cm, représentés par les échantillons PW1, PW3), saprolite fine (-210 à -150 cm, représentés par PW6), allotérite (-150 à -70 cm, représentés par PW8, PW10) et horizon à pisolites (-70 à 0 cm avec comme échantillons représentatifs PW12 et PW13). En dehors de l'horizon à pisolites, les autres faciès d'altération sont identiques à ceux décrits dans le profil PG.

II.2.1 L'horizon à pisolites

C'est un horizon de recouvrement de couleur rouge-sombre très riche en pisolites ferrugineux. Ils sont à la cassure, identiques à ceux décrits dans l'allotérite du profil PG. C'est un horizon très remanié avec d'importantes traces d'activités biologiques (racines, terriers). Le réseau de dykes disparaît et aucun indice macroscopique ne permet de rattacher cet horizon à la roche sous-jacente.

II.3 LE PROFIL PA

Ce profil est représentatif du réseau de dykes de pyroxénite, qui recoupe le niveau à werhlite de la séquence ophiolitique. Le profil correspond à un dyke orienté N80°, épais d'environ 70 cm, avec un pendage sub-vertical.

L'altération météorique qui l'affecte, dessine quatre faciès d'altération : saprolite grossière, saprolite fine, allotérite et horizon à pisolites (**Figure IV-2**). Le dyke et ses horizons d'altération sont encaissés dans un profil d'altération sur werhlite, identique à PG.

II.3.1 Profil d'altération sur werhlite

Il présente du bas vers le haut : une altérite friable à structure préservée (saprolite fine), un horizon intermédiaire remanié (allotérite) et un horizon sommital à pisolites. La saprolite fine représente les 2/3 de ce profil. Elle est identique au faciès décrit dans le profil PG. Le passage de la saprolite fine à l'horizon à pisolites est progressif et se fait par un horizon tassé et remanié. L'altérite perd progressivement sa teinte brun-jaune de la saprolite fine au profit d'une coloration brun-rouge.

II.3.2 Le Profil PA

II.3.2.1 La roche saine

C'est une pyroxénite chromifère, dans laquelle le pyroxène forme des mégacristaux de taille centimétrique à pluri-centimétrique. La chromite se présente aussi bien en grains disséminés, qu'en amas difformes ou en lits millimétriques. Accessoirement et de façon sporadique on observe une amphibole noire. Ce faciès a été échantillonné à deux niveaux PA22 et PA21.

II.3.2.2 La saprolite grossière

Elle correspond au mètre inférieur du profil (-250 à -140 cm). La pyroxénite y est débitée en blocs pluri-centimétriques à décimétriques par un réseau de diaclases identique à celui observé dans la werhlite. Les blocs de formes cubiques, sont enveloppés d'une fine couche noire manganésifère, qui tache les doigts au touché. Chaque bloc présente à la cassure un cortex d'altération peu épais (quelques millimètres), de teinte beige-rose. Le reste de l'échantillon paraissant sain ou peu altéré. À l'échelle des grains de pyroxène, on retrouve la même pellicule beige qui reste sur les doigts au touché et qui témoigne d'un début d'altération météorique. Les échantillons de cet horizon sont, PA20, PA19, PA17, PA16 et PA14.

II.3.2.3 La saprolite fine

Sur une épaisseur d'un demi-mètre (-140 à -100 cm), les blocs de pyroxénites sont progressivement remplacés par des cailloux dans le profil, et la matrice d'altération vire du beige-rose à l'orangé. Dans cet horizon, apparaissent les premières radicelles qui témoignent d'un début d'activité biologique. La structure de la roche mère est reconnaissable et traduit un changement de volume limité. Les chromitites ne montrent aucune modification attribuable à la transformation supergène. Les échantillons prélevés dans cet horizon sont PA15, PA12, PA11 et PA10.

II.3.2.4 L'allotérite : -100 à -40 cm

Les éléments de pyroxénites deviennent de plus en plus rares lorsqu'on se rapproche de la surface. Le dyke ne se distingue de l'encaissant que par quelques cailloux épars de pyroxénite non altérée et son produit d'altération orangé. Les chromitites ne forment plus que des grains dispersés dans le produit d'altération. Des nodules d'oxydes de fer peu indurés ainsi que les premiers pisolites bien indurés apparaissent. Dans cet horizon, les radicelles sont épigénisées par des précipitations d'oxydes de fer, formant des tubules de dimension millimétrique. La matrice d'altération vire progressivement de l'orangé au rouge. Les échantillons PA9, PA8, PA7, PA6, PA5, PA4 sont représentatifs de ce faciès.

II.3.2.5 Horizon à pisolites

Dans cet horizon remanié et bio-perturbé d'une quarantaine de centimètre (-40 à 0 cm), la filiation lithologique disparaît totalement. L'altéro-plasma coloré en rouge sombre et les pisolites ferrugineux sont à tout point de vue, identiques à ceux observables dans tout le secteur. Les échantillons pris dans cet horizons sont PA3, PA2 et PA1.

III Evolution minéralogique et géochimique des profils d'altération

III.1 PROFIL PG

III.1.1 Evolution minéralogique globale

La werhlite non altérée a été observée au cœur des blocs de saprolite grossière. C'est une roche massive, à granulométrie hétérogène et de coloration grise à gris-foncé. La caractérisation minéralogique au microscope optique et par Diffraction de Rayons X (DRX), révèle essentiellement de l'olivine et du diopside. Accessoirement on observe de la chromite, et rarement de l'orthopyroxène (**Figure IV-2**).

L'olivine se présente en cristaux automorphes, recoupés par un réseau de veines remplies de serpentine et de granules ou chapelets de granules de minéraux opaques (*Planche IV-1a*). Les spectres de DRX révèlent que la serpentine est essentiellement composée d'antigorite (7.33 Å, 2.51 Å, 2.45 Å, 2.16 Å, 1.79 Å).

Le pyroxène forme des grains exclusivement xénomorphes, et montre très souvent une texture poéclitique. La chromite de taille généralement inférieure à 500 µm, se présente en grains automorphes ou sub-automorphes. Elle apparaît aussi bien en inclusion dans l'olivine qu'en position interstitielle entre les cristaux de périclase.

Les proportions semi-quantitatives des minéraux ont été déduites des spectres de DRX, à partir de la surface des pics principaux (Sanfo, 1994 ; Hamidi, 1996 ; Bamba, 1996). Elles indiquent que la werhlite saine est composée de 40 à 70% d'olivine, 30 à 45% d'antigorite et 10 à 20% de diopside.

Dans les saprolites, les silicates sont progressivement remplacés par la goéthite (4.154 Å ; 3.373 Å ; 2.445 Å ; 2.688 Å ; 1.729 Å).

L'olivine est le premier silicate affecté par la latéritisation. L'altération débute à l'interface antigorite – olivine, et progresse de manière centripète dans le grain. Cette altération débutante de l'olivine colore en brun-rouge l'antigorite, qui se confond rapidement avec les produits d'altération supergène. L'antigorite, encore saine au sommet de la saprolite grossière, disparaît très rapidement des spectres de DRX dès la base de la saprolite fine. Dans cet horizon, l'olivine ne subsiste qu'en noyaux centraux dans des cortex ferrugineux (*Planche IV-1b*). Le diopside est le silicate primaire qui résiste le mieux à la dégradation supergène. Il est peu affecté dans la saprolite grossière et subsiste en traces au sommet de la saprolite fine. Les silicates disparaissent totalement du profil d'altération au sommet de la saprolite fine (**Figure IV-3**).

La quantification de cette évolution des silicates dans le profil PG d'altération à partir des spectres de DRX, montre que la proportion d'olivine varie peu entre la roche saine et la base de la saprolite grossière (+ de 50% de la roche). Elle passe à moins de 30% au sommet de cet horizon. A la base de la saprolite fine, elle représente moins de 15% de l'altérite. L'antigorite voit sa proportion augmentée légèrement entre le bedrock et la saprolite grossière, passant de 35% à 40% en moyenne. A la base de la saprolite fine, l'antigorite ne compte plus que pour 5% environ de l'altérite, et disparaît très vite dans cet horizon. La proportion de diopside évolue peu entre la roche primaire et la saprolite grossière (autour de 15 % en moyenne). Elle passe à 10% en moyenne à la base de la saprolite fine, et disparaît au milieu de cet horizon. La goethite apparaît dans de la saprolite grossière et compte pour 15% en moyenne de la roche. Sa proportion atteint 50% à la base de la saprolite fine, et 100% au sommet de celle-ci.

Dans l'allotérite, on tend vers une mono-minéralisation, avec des produits d'altération essentiellement goethitiques (**Figure IV-3**).

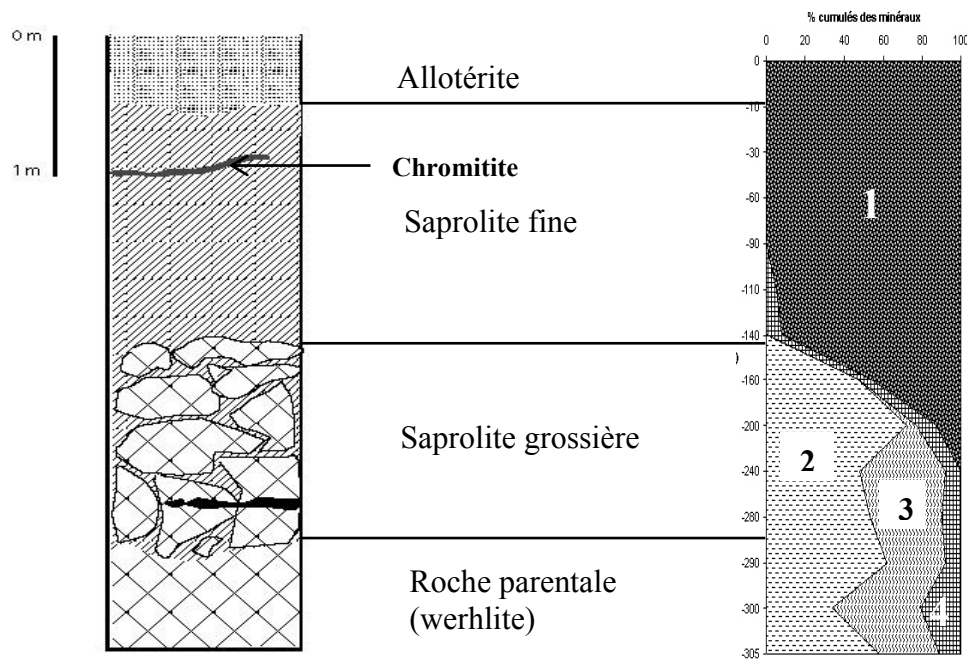


Figure IV- 3: Evolution du pourcentage des minéraux dans le profil d'altération PG

- 1) Oxy-hydroxydes de Fer, 2) Olivine, 3) Antigorite, 4) Diopside.

III.1.2 Evolution minéralogique et chimique des principales phases dans la werhlite

III.1.2.1 L'olivine Saine

L'olivine primaire forme des cristaux automorphes ou sub-automorphes, avec peu d'espace interstitiel entre les grains (*Planche IV-1a*). Les cristaux de taille souvent inférieure au millimètre, sont recoupés par un réseau de veines, dans lequel s'installe la serpentinisation hydrothermale.

Les analyses microsonde de l'olivine primaire (*Tableau IV-1*), indiquent environ 40% de SiO₂, 45-47% de MgO et 12-14% de FeO. Les proportions cationiques ont été calculées sur la base de 8 charges négatives. La formule structurale déduite est proche de : (Fe²⁺_{0.25}Mg_{1.77})(Si_{0.99} O₄). La proportion de forstérite (Fo) du péridot varie peu, entre 85 et 87% Fo.

III.1.2.1.1 La serpentinisation de l'olivine

La serpentinisation affecte en moyenne 40% du volume des cristaux d'olivine et une part non négligeable de l'orthopyroxène dans le massif péridotitique du Sud (Trescases, 1975).

Dans la werhlite de l'unité dunito-gabbroïque de la Rivière des Pirogues, l'olivine est parcourue par un réseau de veines remplies d'antigorite, de granules et chapelets de granules de minéraux opaques.

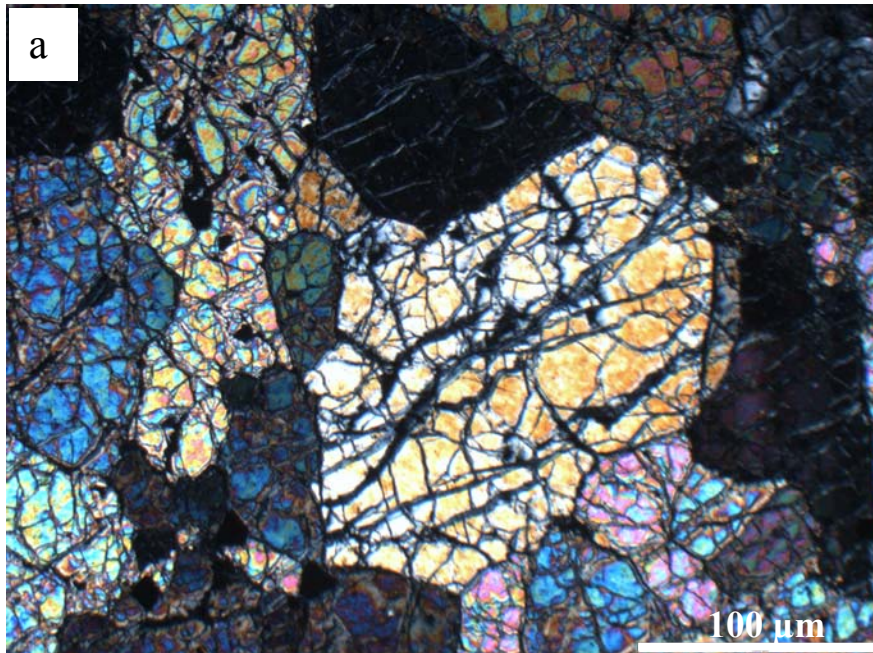
Tableau IV- 1: Composition chimique en pourcentage de poids d'oxydes de l'olivine et le nombre de cation dans la structure cristalline, calculée sur la base de 8 charges négatives.

Analyses en poids d'oxydes							
N° Echantillon	PG0-1	PG0-2	PG0-3	PG0-4	PG0-5	PG0-6	PG53-7
N° Analyse	42 / 1.	45 / 1.	47 / 1.	50 / 1.	52 / 1.	54 / 1.	17 / 1.
SiO ₂	39.16	38.78	39.22	39.74	39.49	39.56	39.56
FeO*	12.46	12.62	12.63	12.60	12.53	12.54	13.66
MnO	0.18	0.22	0.20	0.18	0.22	0.19	0.23
MgO	47.02	47.03	46.95	46.97	47.00	47.14	45.92
NiO	0.19	0.18	0.20	0.18	0.16	0.18	0.19
TOTAL	99.01	98.83	99.19	99.66	99.40	99.62	99.57
Nombre des cations, calculé sur la base de 8 charges négatives							
Si ⁴⁺	0.98	0.97	0.98	1.00	0.99	0.99	0.99
Fe ³⁺	0.02	0.03	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01
Fe ²⁺	0.24	0.23	0.26	0.24	0.24	0.24	0.27
Mn ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg ²⁺	1.77	1.77	1.76	1.77	1.77	1.77	1.73
Ni ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total cations	3.02	3.01	3.02	3.01	3.01	3.02	3.01
Total charges +	8.01	7.99	8.00	8.01	8.02	8.03	8.01
% Fo	87.17	87.03	87.00	87.03	87.10	87.12	85.82

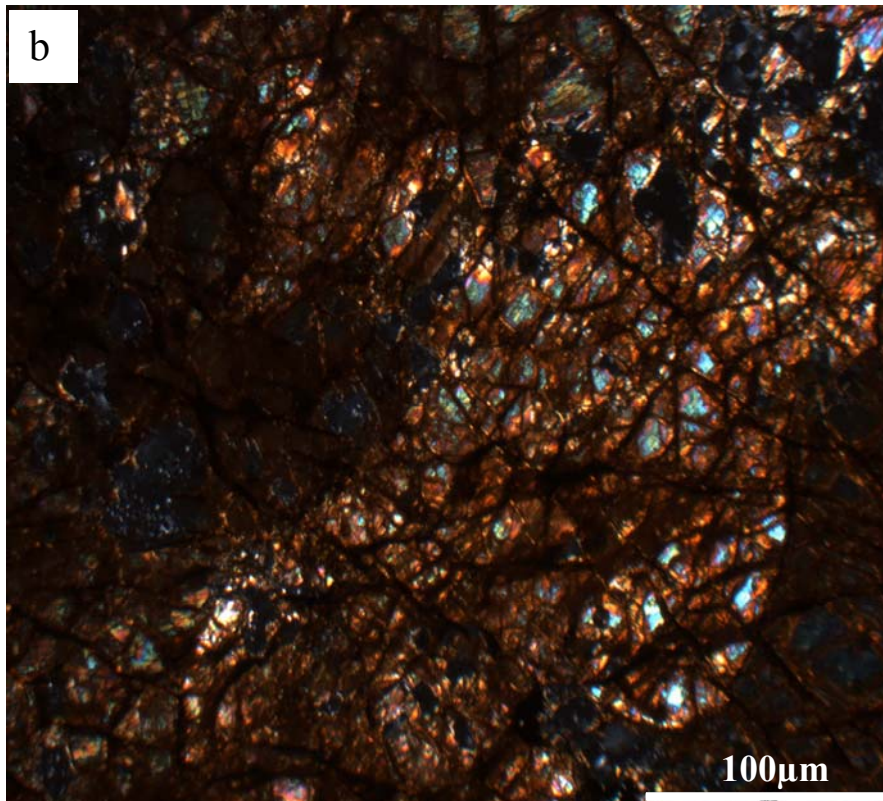
FeO* = fer total
 Fe* = Fe²⁺ + Fe³⁺

Planche IV- 1 : évolution exogène de l'olivine dans le profil d'altération PG

a) Photographie au microscope optique et en lumière polarisée, montrant des cristaux automorphes d'olivine, recoupés par un réseau de veines de serpentine.



b) : Photographie au microscope optique et en lumière polarisée, montrant les cristaux d'olivine réduits à des noyaux centraux au sommet de la saprolite grossière



La caractérisation chimique de l'antigorite (microsonde électronique) révèle des teneurs en SiO₂ qui varient entre 35 et 45%. Les teneurs en magnésium, MgO oscillent entre 35 à 45%, tandis que les teneurs en fer, FeO se situent entre 5 à 12% (Tableau IV-2). La transformation de l'olivine en antigorite se traduit donc par un accroissement global des teneurs en SiO₂, une légèrement diminution des teneurs en magnésium (MgO) et une plus grande dispersion des concentrations en fer (FeO) (Figure IV-4).

Les proportions cationiques ont été calculées sur la base de 14 charges négatives (Tableau IV-2). La formule structurale de la serpentine est déduite des proportions cationiques après un partage Fe²⁺/Fe³⁺. Le principe du calcul est de saturer d'abord le feuillet tétraédrique, avec la quantité de Fe nécessaire, compté en Fe³⁺. Le reste du Fe est ensuite partagé de façon à saturer l'octaèdre de trois cations, Colin (1984). La moyenne des formules structurales obtenues est proche de : (Si_{1.87}Fe³⁺_{0.17})O₅(Fe²⁺_{0.18}Mg_{2.81}Ni_{0.01}) (OH)₄.

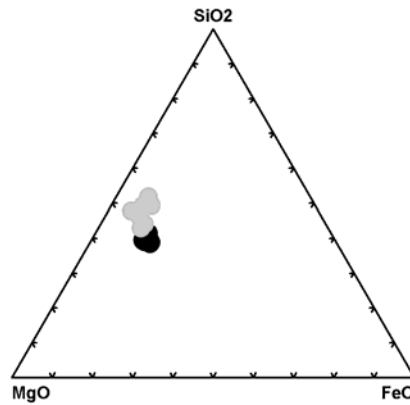


Figure IV- 4: Variations des composants chimiques majeurs lors de la transformation de l'olivine en antigorite. (●) Olivine parentale, (●) antigorite formée.

Tableau IV- 2: Composition géochimique (Analyses Microsonde) de la serpentine, et le nombre de cations, calculé sur la base de 14 charges négatives.

Analyses en poids d'oxydes							
N° Echantillon	PG0-1	PG0-2	PG0-3	PG0-4	PG0-5	PG53-6	PG53-9
N° Analyse	43 / 1.	46 / 1.	48 / 1.	51 / 1.	55 / 1.	16 / 1.	19 / 1.
SiO ₂	41.47	38.61	38.34	39.36	37.96	43.60	43.31
FeO*	8.19	12.11	10.71	9.64	9.35	5.24	8.68
MnO	0.10	0.22	0.20	0.10	0.09	0.07	0.07
MgO	40.89	42.06	41.92	40.13	41.03	42.27	35.54
NiO	0.17	0.21	0.16	0.18	0.18	0.11	0.25
TOTAL	90.81	93.21	91.33	89.41	88.61	91.29	87.85
Nombre des cations dans la formule							
Si ⁴⁺	1.92	1.79	1.77	1.82	1.76	2.00	2.00
Fe ³⁺	0.08	0.26	0.30	0.23	0.28	0.03	0.10
Fe ²⁺	0.19	0.11	0.09	0.22	0.21	0.05	0.41
Mn ²⁺	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg ²⁺	2.84	2.92	2.91	2.78	2.85	2.93	2.47
Ni ²⁺	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
Total cations	5.04	5.09	5.09	5.07	5.10	5.02	4.99
Total charges +	13.99	14.01	14.02	14.00	14.00	14.07	14.09

Les granules et chapelets de granules de minéraux opaques forment des alignements discontinus dans les veines de serpentine. Opaques en lumière transmise, ils apparaissent gris-clair ou blanc argenté au microscope métallographique, avec un pouvoir réflecteur moyen à élevé (*Planche IV-2a et b*).

Les analyses microsonde (*Tableau IV-4*), révèlent des phases ferrifères (75 - 92% de poids d'oxydes). Accessoirement on trouve de la silice (1 à 7% de SiO₂), du magnésium (0.6 à 7 % de MgO), et des teneurs en NiO voisines de 1 %.

Ces phases n'ont pu être caractérisées d'un point de vue minéralogique à cause de leur faible proportion. Les données bibliographiques et leur composition chimique les rapprochent des oxydes de fer primaire de type magnétite (Thayer, 1966 ; Trescases, 1975) ou maghémite (Gaudin, 2002).

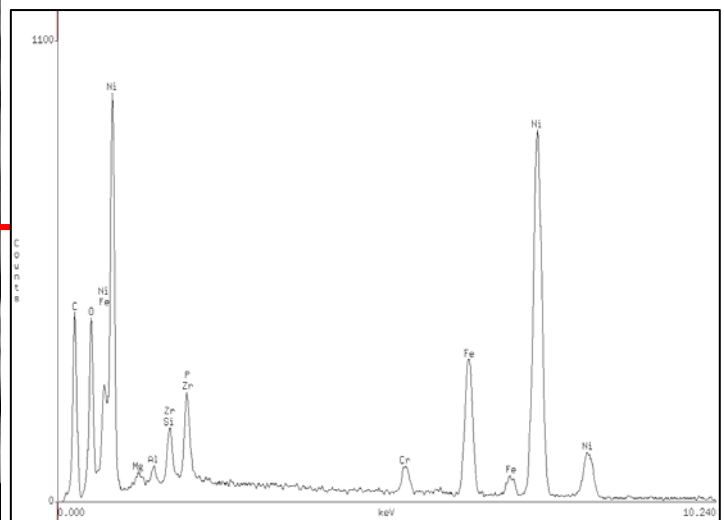
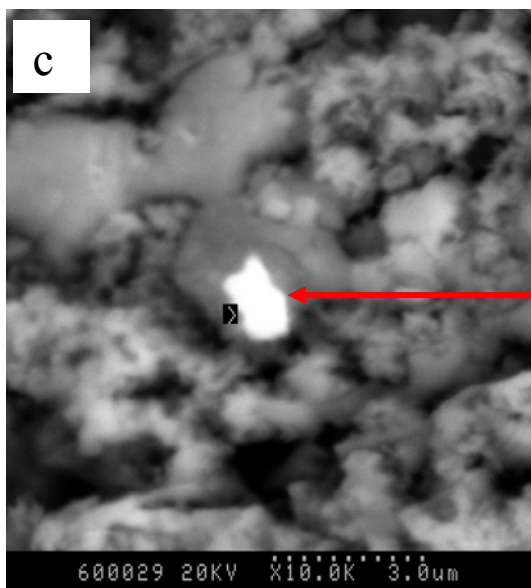
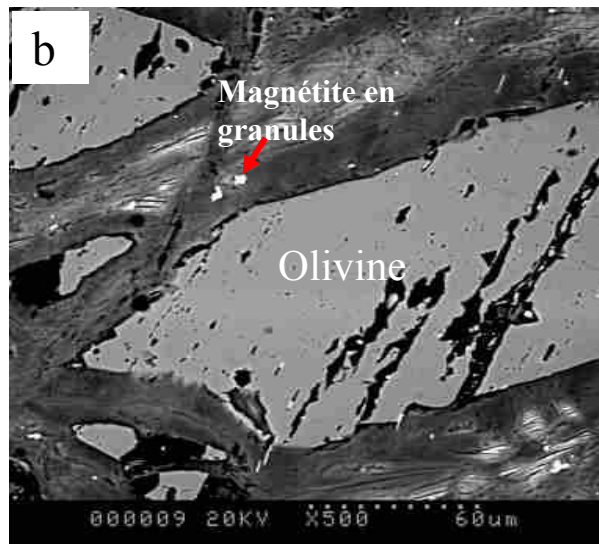
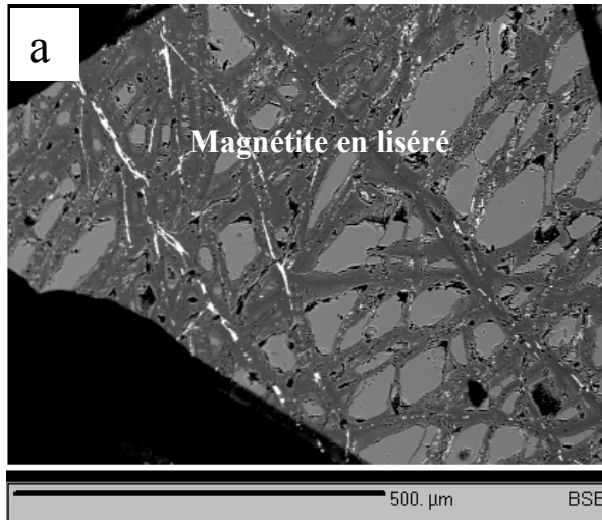
Tableau IV- 3: Composition chimique à la microsonde des oxydes de fer primaires en pourcentage de poids d'oxydes.

Composition chimique en pourcentage poids						
	PG0-1	PG0-2	PG0-3	PG0-4	PG0-5	
	2 / 1	3 / 1	6 / 1	7 / 1	10 / 1	
SiO ₂	1.36	5.23	1.88	1.03	6.90	
Al ₂ O ₃	0.14	0.00	0.01	0.01	0.00	
FeO*	92.51	75.38	89.50	92.80	73.29	
MgO	0.69	5.23	1.14	0.63	6.90	
CaO	0.02	0.08	0.02	0.06	0.05	
MnO	0.52	0.64	0.51	0.51	0.31	
CoO	0.00	0.12	0.82	0.55	0.17	
NiO	0.12	1.00	0.58	0.93	1.38	
ZnO	0.03	0.01	0.00	0.00	0.11	
Cr ₂ O ₃	0.60	0.09	0.04	0.02	0.21	
Total	95.99	87.78	94.50	96.54	89.32	

FeO* = fer total

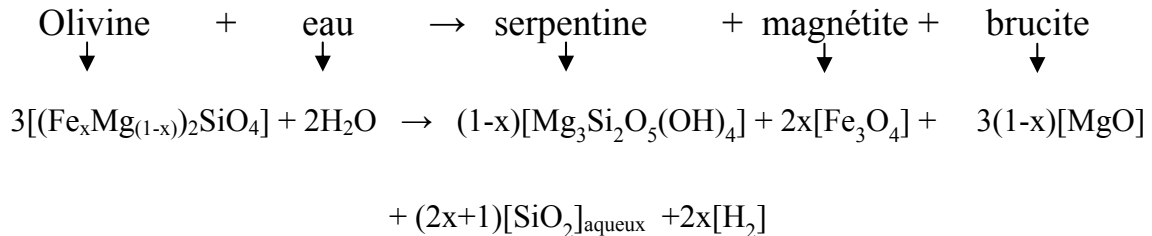
Planche IV- 2: Oxydes et alliages de métaux de base dans le réseau de serpentine :

- a) Microphotographie de magnétite dans les veines de serpentine (image à la microsonde électronique).
- b) Gros plan sur des granules de magnétite (image au MEB en mode BSE).
- c) Photo 8 : Image au MEB en mode BSE et spectre EDS d'une particule nickélique de type awaruite dans le réseau de serpentine.



III.1.2.1.2 Discussion

Le mécanisme de la serpentinisation de l'olivine a été largement étudié (Thayer, 1966 ; Trescases, 1975 ; Besset, 1980). C'est une altération pré-météorique qui transforme l'olivine déjà cristallisée en antigorite :



Dans le cas de la séquence ophiolitique de la Rivière des Pirogues, la serpentinisation de l'olivine s'est traduite par une forte lixiviation du fer (jusqu'à 60% en moyenne du fer initiale de l'olivine). Le fer libéré a été remobilisé, soit sous forme d'oxydes de fer primaire de type magnétite et/ou maghémite (Thayer, 1966 ; Trescases, 1975 ; Besset, 1980 ; Bandyayera, 1997 ; Gaudin, 2002), soit dans la formation d'alliages de métaux de base de type awaruite (Ni_3Fe) (*Planche IV-2c*) (Guillon, 1973).

La stabilité de telles phases dans le milieu d'altération témoigne de la faiblesse de la fugacité de soufre ($f(\text{S}_2)$) qui a accompagné le processus de serpentinisation (Stockman et al., 1984 ; Kieser, 1994 ; Garuti et al., 1997).

III.1.2.2 Altération supergène de l'olivine

L'altération supergène de l'olivine débute à la base de la saprolite grossière. Elle commence dans les fissures, à l'interface olivine-antigorite, et progresse de façon centripète dans le minéral parental. A ce stade, le produit d'altération est une matrice jaune-brun en lumière naturelle.

Les micro-diffractions au Microscope Electronique à Transmission (MET) sur une fraction concentrée sous loupe binoculaire, indiquent des phases structurellement mal organisées (amorphes).

Leurs caractérisations géochimiques par Spectrométrie de Dispersion d'Energie (MET, EDS) (*Tableau IV-5*), révèlent deux types de produits d'altération :

- l'un ferrifère, avec 55 et 60% de Fe₂O₃ et 30 à 35% de SiO₂,
- l'autre siliceux, avec 65 à 70% de SiO₂ et 25 à 30% de Fe₂O₃.

Tableau IV- 4: Compositions chimiques des produits d'altération de l'olivine (MET, EDS) exprimés en (%) de poids d'oxydes. Valeurs normalisées à 100.

N° Ech	Amorphes ferrifères		Amorphes siliceuses					Plasma goethitique			
	PG32	PG31	PG32	PG32	PG32	PG32	PG31	PG36	PG38	PG38	PG37
N° Ana	3	11	1	2	9	5	21	7	24	25	28
SiO ₂	36.98	28.91	71.07	67.12	65.57	69.45	66.56	14.86	13.99	5.03	10.66
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	12.37	10.56	10.44
Fe ₂ O ₃	56.13	58.15	23.84	25.84	28.88	23.79	27.75	80.01	67.71	79.58	74.92
Cr ₂ O ₃	3.08	0.00	0.00	1.12	0.00	0.00	0.00	1.48	2.86	2.52	1.05
MgO	0.00	4.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.07	0.00
CaO	1.69	6.01	2.35	3.51	2.57	3.82	4.17	1.55	2.24	1.24	2.92
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K ₂ O	0.85	1.03	1.51	1.26	1.75	1.65	1.52	0.00	0.00	0.00	0.00
NiO	1.27	0.83	1.23	1.15	1.22	1.29	0.00	2.10	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.83	0.00	0.00
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	100.00	99.39	100.00	100.00	99.99	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	99.99

Au toit de la saprolite grossière, l'olivine primaire est réduite à des noyaux centraux (*Planche IV-1b*).

Il apparaît à ce stade de l'altération, une porosité de dissolution nettement observable au microscope optique.

Le produit d'altération passe du jaune-brun au brun. Sa caractérisation minéralogique par DRX, révèle un composé essentiellement goethitique. Il devient chimiquement plus homogène, et les analyses EDS (*Tableau IV-5*), révèlent une nette

prédominance du fer qui indique 70 à 80% poids de Fe_2O_3 . La silice titre 5 à 15% poids de SiO_2 et l'aluminium 0 à 10% poids de Al_2O_3 .

Dans la saprolite fine, il ne reste de l'olivine parentale que des reliques dans une matrice goethitique de couleur brun-rouge en lumière naturelle. Les spectres DRX du produit d'altération ne révèlent que de la goethite. Il est chimiquement peu différent de la matrice sous-jacente.

Dans l'allotérite, les filiations minéralogiques deviennent totalement incertaines.

III.1.2.3 Altération supergène de l'antigorite

Dans la saprolite grossière, la serpentine est colorée en brun par les hydroxydes de fer issus de l'altération débutante de l'olivine. Sa composition géochimique à ce stade reste très proche de celle du minéral parental.

L'altération supergène de la serpentine devient significative au sommet de la saprolite grossière. Les observations et les micro-diffractions de la matrice d'altération au MET, montrent que les lamelles d'antigorite se transforment en une phase polyminérale (*Planche IV-3a, b et c*).

La caractérisation minéralogique par DRX sur échantillon orienté, révèle un mélange de smectites et d'antigorite parentale (**Figure IV-5**).

Les analyses semi-quantitatives par EDS (*Tableau IV-6*) montrent que la transformation se traduit chimiquement par une diminution des teneurs de magnésium qui passe de 43% poids de MgO en moyenne dans l'antigorite primaire à 3% poids en moyenne dans le produit d'altération. La silice voit ses teneurs croître de 42% poids à 68% poids de SiO_2 entre l'antigorite et la matrice d'altération. Le fer passe de 14% poids de FeO^* dans l'antigorite à 27% poids dans le produit d'altération (**Figure IV-6**).

Dans la saprolite fine et l'allotérite, la filiation minérale devient incertaine, rendant impossible la caractérisation des phases dérivées.

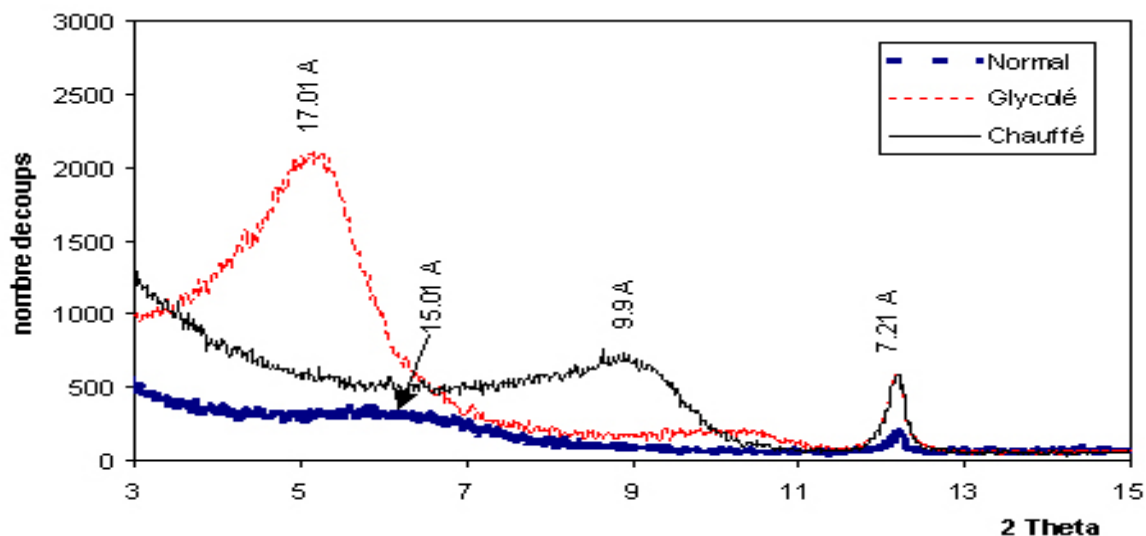


Figure IV- 5 : Diffractogrammes de rayons X de préparations orientées, comportements de la raie basale de la smectite sous différents traitements. 7.21 Å, antigorite parentale.

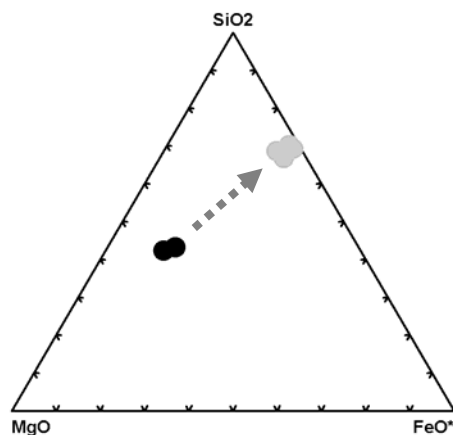
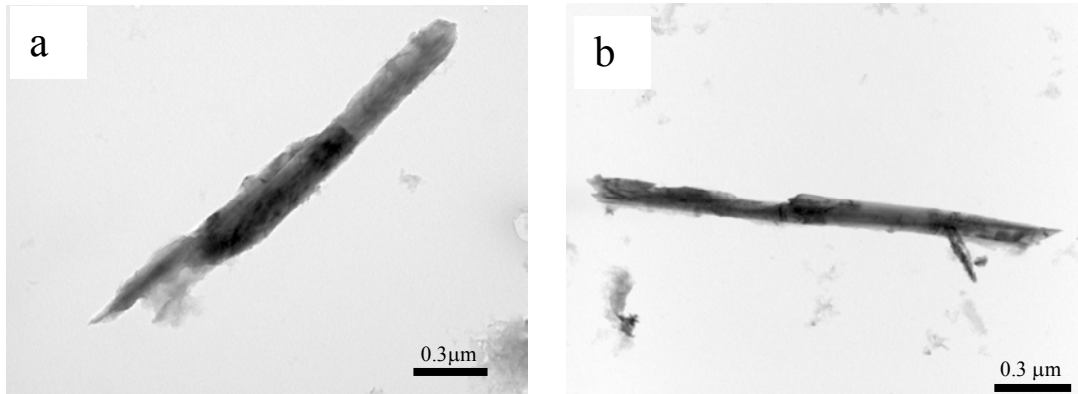


Figure IV- 6 : Evolution géochimique lors de l'altération débutante de l'antigorite. Analyses (MET, EDS) en pourcentage de poids d'oxydes. Antigorite (●), produit d'altération (●)

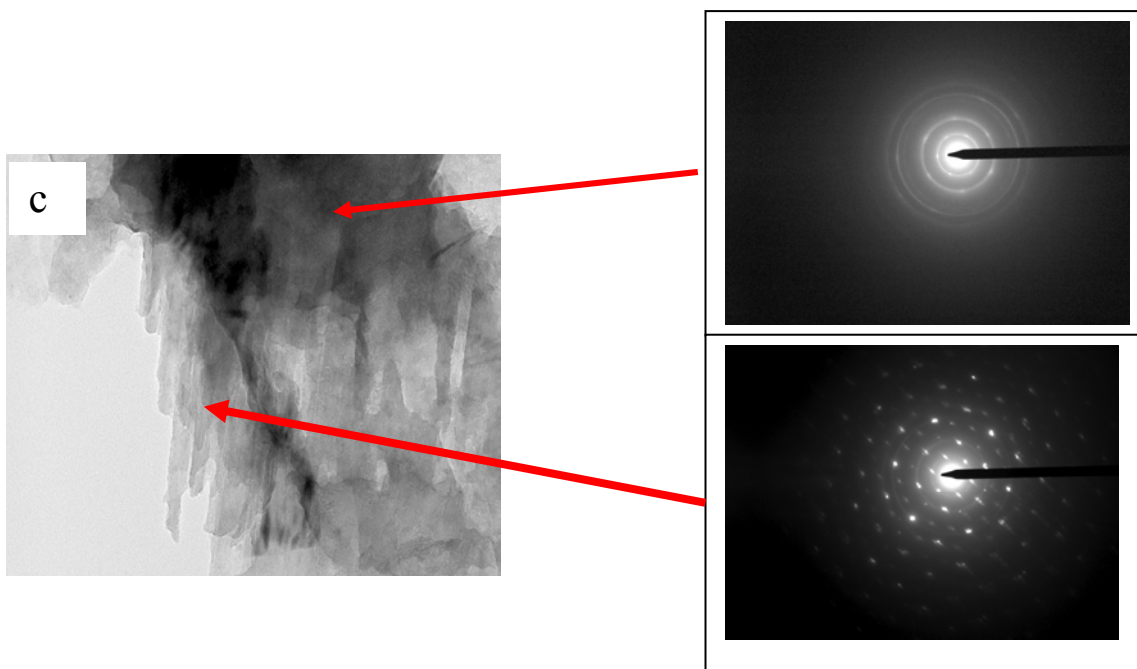
Tableau IV- 5: Composition géochimique de l'antigorite et de l'altéro-plasma formé dans les premiers stades d'altération. Analyses (MET, EDS) en pourcentage de poids d'oxydes.

	Antigorite		Produit d'altération			
	PG31 14	PG32 15	PG37 8	PG37 9	PG37 10	PGPG38 12
SiO ₂	42.07	43.01	69.09	68.57	66.32	68.08
FeO*	13.01	15.26	27.11	28.48	27.72	25.17
MgO	44.11	41.18	2.11	1.75	5.08	5.81
NiO	0.81	0.55	1.69	1.22	0.88	0.94
Total	100.00	100.00	100.00	100.02	100.00	100.00

Planche IV- 3 : Evolution exogène de l'antigorite dans le profil d'altération PG



a) et b) : Microphotographies au MET de lamelles d'antigorite



c) : Microphotographie au MET et microdiffractions, montrant la transformation exogène de l'antigorite en un composé antigorite-smectite

III.1.2.3.1 Discussion

L'altération latéritique de l'olivine conduit dès les premiers stades de la transformation à une élimination rapide du magnésium. Le silicium et le fer sont alors remobilisés en composés siliceux et ferriques structurellement mal orientés (amorphes), identiques aux gels décrits par (Trescases, 1975 ; Besset et al., 1978 ; Delvigne et al., 1979).

L'évolution du processus d'altération conduit à une mise en solution de la silice et à sa lixiviation. Le fer résiduel précipite alors sous forme d'hydroxydes de fer : la goethite (Delvigne et al., 1979). La lixiviation de Mg et Si conduit à l'apparition d'une porosité de dissolution et traduit une dissolution congruente de l'olivine (Delvigne et al., 1979 ; Golightly, 1981 ; Pelletier, 1983). Le processus d'altération conduit aux associations minéralogiques suivantes :

- olivine/amorphes siliceux,
- olivine/amorphes ferrifères/goethite.

La transformation supergène de l'antigorite qui intervient tardivement dans le profil, conduit contrairement à l'olivine à la formation de smectites. Pour Trescases (1975), cette « smectisation » dans un milieu bien drainé est liée à un apport tardif de silicium (issu de la dégradation de l'antigorite) dans un environnement riche en fer. Les smectites formées de type nontronite (Trescases, 1975 ; Besset, 1980 ; Latham, 1986), évoluent rapidement en hydroxydes de fer. L'altération météorique de l'antigorite se résume donc par les associations: antigorite/nontronite/goethite.

III.2 Profil PA

III.2.1 Evolution minéralogique globale

La pyroxénite chromifère saine a été observée dans les blocs de saprolite grossière. C'est une roche massive à pyroxène centimétrique, avec localement et sporadiquement de l'amphibole noire.

Au microscope optique, la chromite est présente aussi bien dans les interstices que en inclusion dans les grains de pyroxène. Deux famille de pyroxènes se distinguent nettement au microscope optique : l'une polarisant dans les teintes gris-clair et l'autre dans les teintes bleu-vert du second ordre. La caractérisation par Diffraction de Rayons X (DRX), confirme la co-existence de deux pyroxènes : l'enstatite et le diopside.

Les pyroxènes non altérés sont affectés par une fracturation inter-minérale, contenant une phase finement grenue de couleur jaune-pâle en lumière naturelle et grise en lumière polarisée, et de granules de minéraux opaques (*Planche IV-4a et b*). L'amphibole noire est une trémolite (8.280 Å ; 4.192 Å ; 3.118Å ; 2.936 Å ; 2.799 Å ; 2.706 Å ; 2.167 Å).

Les proportions des différentes phases minérales ont été estimées à partir des surfaces des pics de DRX. Le bedrock se compose d'environ 40 à 70 % d'enstatite, de 10 à 30% de diopside et de 0 à 20% de trémolite.

A la base de la saprolite grossière, l'altération supergène de la pyroxénite se limite aux fissures inter-minérales. La matrice jaune-pâle présente dans cette fissuration se colore en brun. Au sommet de cet horizon, la dégradation s'étend aux fissures intra-minérales et aux plans de clivages des pyroxènes.

A la base de la saprolite fine, les pyroxènes sont, soit réduits à des noyaux centraux, soit découpés en reliques. Ils disparaissent des spectres de DRX au toit de cet horizon.

La trémolite résiste mieux à la dégradation supergène et subsiste en traces jusqu'au milieu de l'horizon saprolitique.

La quantification de cette évolution à partir des spectres de DRX, montre que la proportion de tous les silicates varie peu entre la roche mère et la saprolite grossière. Des changements significatifs n'interviennent qu'à la base de la saprolite fine. L'enstatite enregistre la baisse la plus importante, passant de 50% de la roche en moyenne à 30%. Le diopside passe de 20% en moyenne à 15%. L'évolution de la trémolite est difficile à apprécier à cause de son hétérogénéité initiale. La goethite apparaît sur les spectres de DRX et représente environ 15% de l'altérite.

Au sommet de la saprolite fine, tous les silicates disparaissent des spectres de DRX. On tend vers des produits d'altération constitués exclusivement de goethite (**Figure IV-7**).

III.2.1.1 L'allotérite et l'horizon à pisolites

Dans ces horizons la goethite reste le minéral très dominant. L'hématite fait son apparition (3.678 Å ; 2.699 Å ; 2.517 Å) mais reste à l'état de traces (**Figure IV-7**).

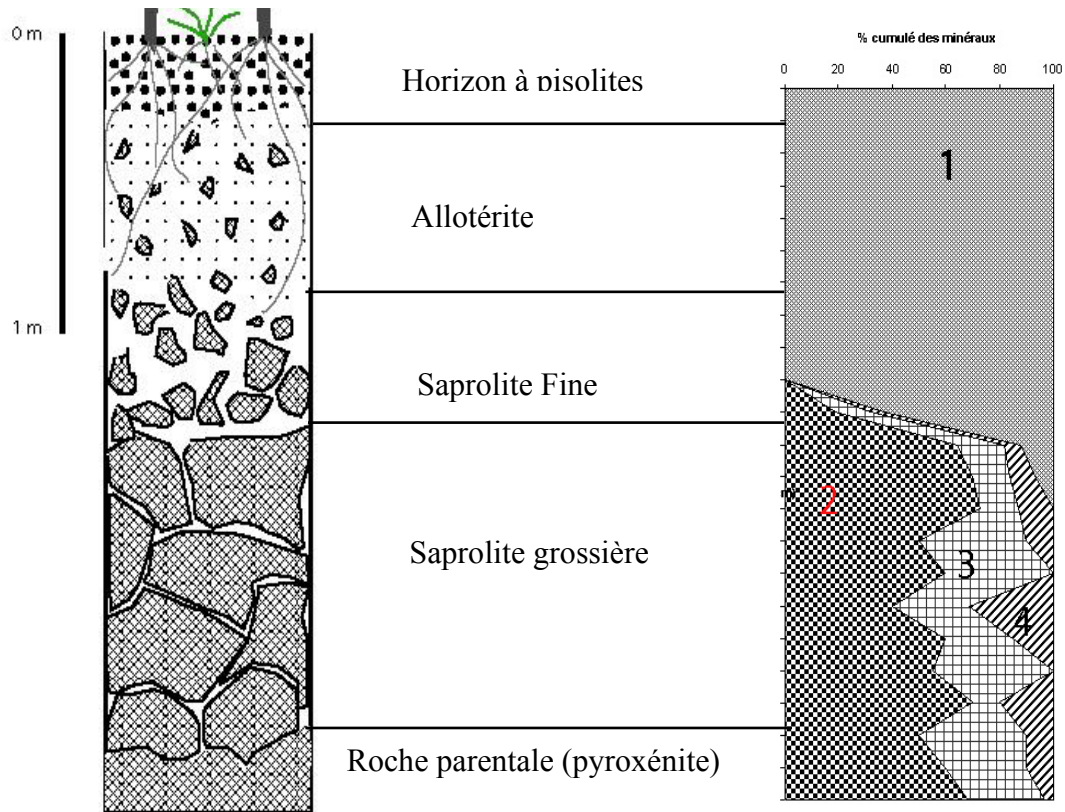


Figure IV- 7: Evolution du pourcentage des minéraux dans le profil d'altération PA. 1) Oxy-hydroxydes de Fer, 2) Enstatite, 3) Diopside, 4) Trémolite.

III.2.2 Evolution minéralogique et chimique des pyroxènes

III.2.2.1 Les pyroxènes primaires

La co-existence de deux pyroxènes a été confirmée par les analyses géochimiques à la microsonde électronique. Les deux pyroxènes diffèrent par leurs teneurs en Mg et Ca (Figure IV-8).

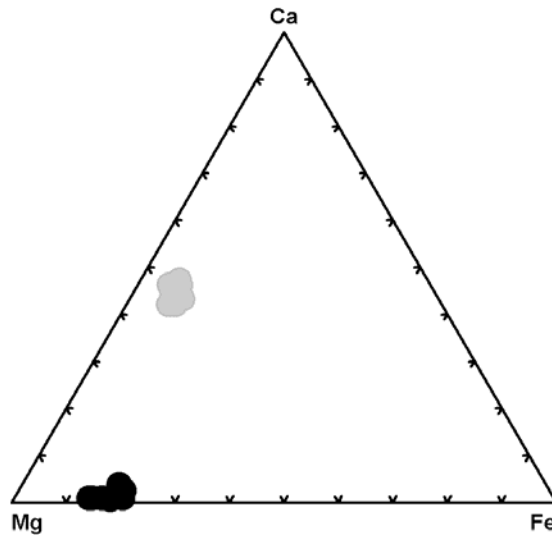


Figure IV- 8: Situation des pyroxènes du filon PA dans un diagramme ternaire Ca-Mg-Fe. (●) : Enstatite, (●) : Diopside

L'enstatite non altérée se présente en cristaux automorphes ou subautomorphes, avec une biréfringence faible (gris clair) et une extinction sub-droite.

Le diopside présente les mêmes caractéristiques morphologiques, avec une biréfringence forte (bleu-vert) et une extinction oblique.

Les analyses géochimiques à la microsonde montrent que les pyroxènes sont assez homogènes au sein de chaque famille.

L'enstatite primaire se compose de 53% poids en moyenne de SiO₂, d'environ 11% poids de FeO et de 30% poids environ de MgO (Tableau IV-7). On dose accessoirement de l'aluminium, Al₂O₃ titrant entre 0.8 et 1.40% poids. Les analyses révèlent des traces de Cr₂O₃ (≈ 2500 ppm en moyenne), MnO (≈ 3000 ppm) et CaO (5000 ppm).

Le nombre de cations, calculé sur la base de 12 charges négatives donnent une formule structurale moyenne proche : $(\text{Fe}^{2+}_{0.33}\text{Mg}^{2+}_{1.66}\text{Ca}^{2+}_{0.02}) (\text{Si}^{4+}_{1.96}\text{Al}^{3+}_{0.04})\text{O}_6$ (Tableau IV-7).

Tableau IV- 6: Composition chimique en pourcentage de poids d'oxydes de l'enstatite parentale (analyses à la microsonde électronique) et le nombre de cations dans la structure cristalline, calculé sur la base de 12 charges négatives

Analyses en pourcentage poids									
	PA23-4	PA23-8	PA23-8	PG35-9	PG35-2	PA18-1	PA23-7	PA23-7	PA23-4
	8 / 1.	16 / 1.	17 / 1.	70 / 1.	59 / 1.	19 / 1.	15 / 1.	14 / 1.	9 / 1.
SiO₂	53.98	53.79	54.61	54.75	54.15	54.16	53.78	52.98	53.05
Al₂O₃	1.01	0.83	0.89	0.84	0.86	0.76	1.08	1.25	1.38
FeO*	11.92	10.92	10.95	9.31	9.75	13.38	11.92	12.04	11.99
Cr₂O₃	0.21	0.21	0.21	0.29	0.28	0.09	0.22	0.23	0.21
MnO	0.30	0.27	0.26	0.27	0.25	0.28	0.29	0.26	0.28
MgO	30.75	31.45	31.58	32.28	32.47	29.76	30.67	30.75	30.68
CaO	0.64	0.54	0.52	0.53	0.54	0.54	0.52	0.42	0.40
TOTAL	98.79	98.01	99.02	98.27	98.30	98.97	98.46	97.93	97.98
Nombre de cations, calculé sur la base de 12 charges négatives									
Si ⁴⁺	1.94	1.93	1.96	1.97	1.95	1.95	1.93	1.90	1.91
Al ³⁺	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.05	0.05	0.06
Fe ³⁺	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.03	0.05	0.08	0.06
Fe ²⁺	0.34	0.32	0.27	0.22	0.23	0.38	0.31	0.31	0.32
Cr ³⁺	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
Mn ²⁺	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg ²⁺	1.66	1.69	1.70	1.74	1.75	1.60	1.65	1.66	1.65
Ca ²⁺	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Total cations	4.03	4.03	4.01	4.01	4.02	4.02	4.02	4.03	4.03
Total charges +	12.0136	11.9913	12.0063	12.003	12	12.0016	12.0141	12.0129	11.9884

Le diopside primaire titre environ 52% poids de SiO₂, 5% poids en moyenne de FeO, 17% poids de MgO et 22% poids de CaO. Ces composants mineurs et traces sont Cr₂O₃, MnO, et K₂O (*Tableau IV-8*).

Le nombre de cations, calculé sur la base de 12 charges négatives donnent une formule structurale approximative (Fe²⁺_{0.11}Mg²⁺_{0.96}Ca²⁺_{0.93})(Si⁴⁺_{1.96}, Al³⁺_{0.04})O₆ pour le diopside (*Tableau IV-8*).

Tableau IV- 7: Composition chimique en pourcentage de poids d'oxydes (analyses à la microsonde électronique) du diopside parental et le nombre de cations dans la structure cristalline, calculé sur la base de 12 charges négatives

	Analyses en pourcentage poids								
	PA23-1	PA23-1	PA23-3	PA23-3	PA23-5	PA23-5	PA18-4	PA18-9	PA18-9
	2 / 1.	3 / 1.	6 / 1.	7 / 1.	10 / 1.	11 / 1.	25 / 1.	35 / 1.	36 / 1.
SiO₂	52.76	53.15	53.16	52.83	52.19	52.47	53.09	51.67	51.94
Al₂O₃	0.85	0.83	1.09	0.91	0.89	0.94	0.98	1.36	1.29
FeO	3.83	3.69	4.63	4.06	5.14	5.03	7.32	4.71	5.18
Cr₂O₃	0.21	0.14	0.41	0.46	0.35	0.42	0.22	0.35	0.38
MnO	0.12	0.12	0.15	0.13	0.17	0.15	0.19	0.16	0.16
MgO	17.22	17.26	17.28	16.70	17.83	17.63	20.16	16.84	17.07
CaO	23.10	23.30	21.98	23.00	21.19	21.08	16.26	22.53	21.52
TOTAL	98.10	98.49	98.71	98.08	97.75	97.72	98.21	97.63	97.54
	Nombre de cations calculé sur la base de 12 charges négatives								
Si ⁴⁺	1.96	1.97	1.97	1.96	1.94	1.95	1.97	1.92	1.93
Al ³⁺	0.04	0.03	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06	0.06
Fe ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.02	0.06	0.06	0.00	0.07	0.07
Fe ²⁺	0.12	0.11	0.14	0.11	0.11	0.10	0.21	0.11	0.11
Cr ³⁺	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Mn ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
Mg ²⁺	0.96	0.96	0.96	0.93	0.99	0.98	1.12	0.94	0.95
Ca ²⁺	0.92	0.93	0.88	0.92	0.84	0.84	0.65	0.90	0.86
Total cations	4.01	4.01	4.02	4.00	4.00	3.99	4.01	4.01	3.99
Total charges +	11.98	12.00	12.03	12.00	12.00	12.00	12.02	12.01	11.99

III.2.2.2 Serpentinisation du pyroxène

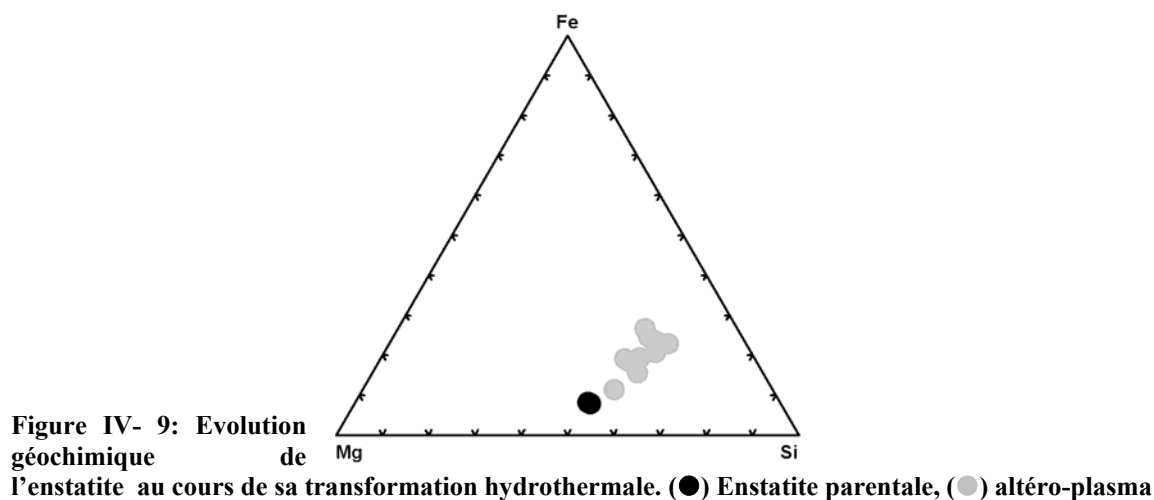
Le long des fissures inter-minérales, les pyroxènes sont transformés en une matrice crypto-cristalline, de couleur jaune-pâle en lumière naturelle. Des granules et chapelets de granules de minéraux opaques s'individualisent dans cette matrice microgrenue (*Planche IV-4b*). Les observations au microscope optique montrent que la transformation affecte préférentiellement l'enstatite.

La caractérisation minéralogique par DRX sur préparations orientées de la matrice crypto-cristalline, à température ambiante et dans les conditions normales d'humidité (RH \approx 40 à 70 %) révèle une phase majeure à 9.37Å et une composante mineure à 15.45Å. Ce dernier pic passe à 17.19Å par glycolage et à 9.3 Å après chauffage. Ces déplacements de pics sont caractéristiques des smectites (Gaudin, 2002). Le pic à 9.37Å ne varie pas au cours des différents traitements et traduit la présence de talc (Hamidi, 1996).

Les analyses à la microsonde électronique (*Tableau IV-9*) indiquent une baisse des teneurs en Mg, et Si du plasma par rapport au pyroxène parental (**Figure IV-9**). Ces baisses sont corrélées à une augmentation des teneurs en Fe, Al et Ni (*Tableau IV-9*).

Tableau IV- 8: Analyses géochimiques (microsonde électronique) en pourcentage de poids d'oxydes de l'enstatite primaire et de la matrice dérivée

	Enstatite		Altéro-plasma (Enstatite)							
	PA23-1m	PA23-2a	PA23-1l	PA23-1j	PA23-1e	PA23-1f	PA23-1a	PA23-1b	PA23-1d	PA23-1e
	14 / 1.	1 / 1.	13 / 1.	11 / 1.	6 / 1.	7 / 1.	2 / 1.	3 / 1.	5 / 1.	6 / 1.
SiO ₂	56.17	55.73	43.30	46.34	43.58	47.39	43.54	40.84	49.04	45.99
Al ₂ O ₃	0.89	0.93	4.86	3.07	3.40	2.41	2.61	8.87	5.76	3.06
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	19.75	23.48	28.98	28.31	23.39	11.45	17.94	21.65
FeO	10.49	10.89	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	30.42	30.80	14.76	8.64	10.89	11.65	9.49	17.25	15.56	10.86
MnO	0.15	0.28	0.08	0.39	0.17	0.31	0.00	0.08	0.00	0.05
CaO	2.22	0.56	0.62	0.85	0.52	0.75	0.85	0.81	0.83	0.91
NiO	0.03	0.08	1.34	0.84	1.02	1.11	0.98	0.70	1.42	1.09
Total	100.38	99.27	84.70	83.61	88.56	91.92	80.85	80.00	90.56	83.61



La faible proportion des phases opaques n'a pas permis leur caractérisation minéralogique. Au microscope métallographique et en lumière naturelle, elles présentent une teinte blanche avec un pouvoir réflecteur moyen, semblable à celui de la magnétite. Les analyses microsonde (*Tableau IV-10*) révèlent une phase riche en manganèse (MnO ≈ 40 %), en nickel (NiO, 10 à 16%) et en fer (Fe₂O₃, 4 à 8%). Accessoirement on dose du cobalt (≈ 0.7%), du magnésium, de l'aluminium et de la silice.

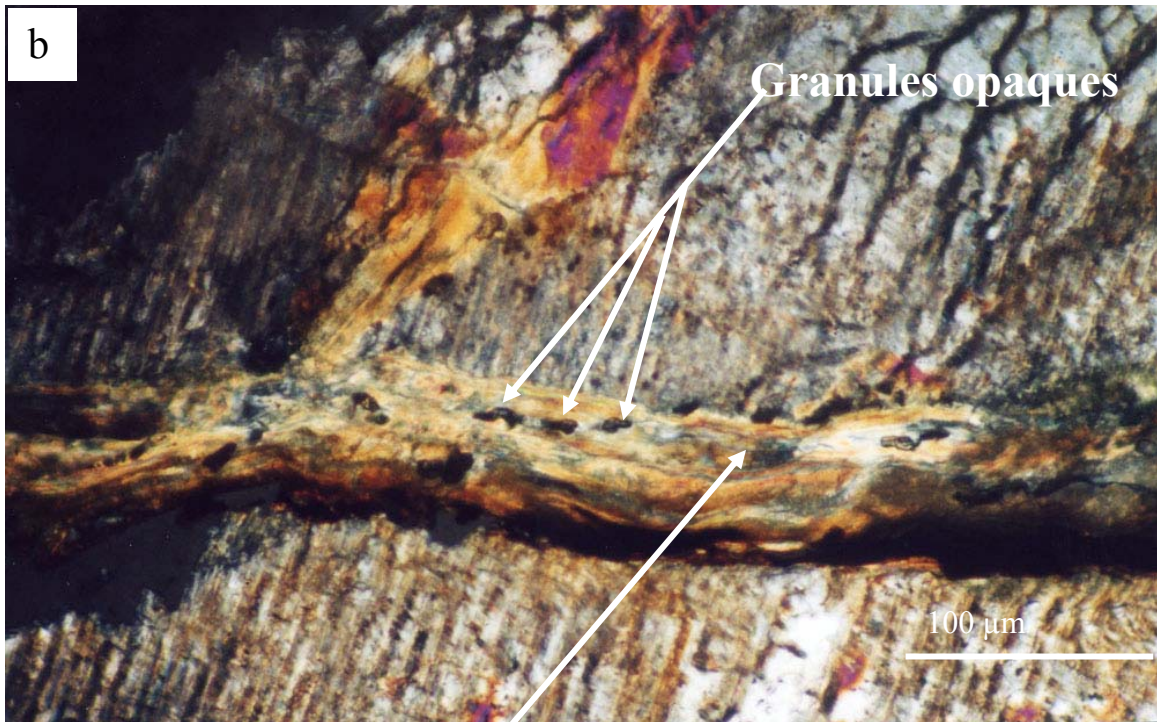
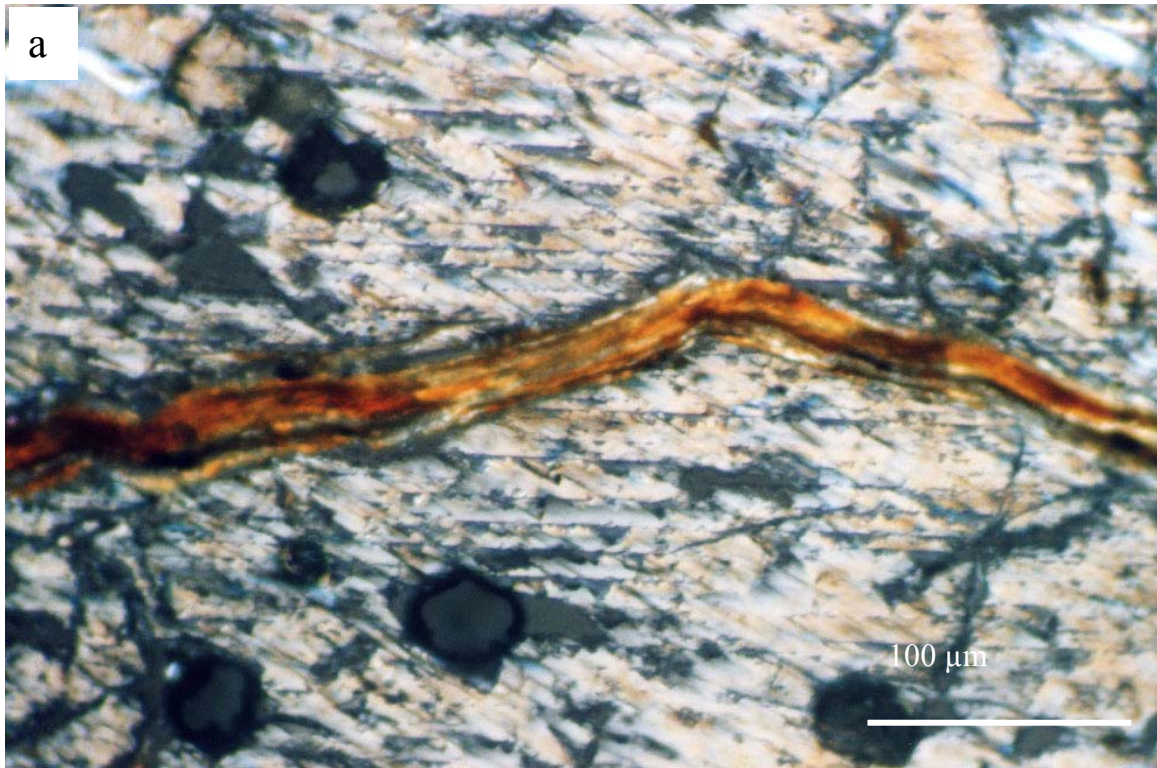
Les caractéristiques optiques de ces minéraux opaques et leurs compositions chimiques (*Tableau IV-10*), les rapprochent des asbolanes (Co, Ni, Mn)Mn₂O₃.H₂O décrits par (Colin, 1984 ; Llorca, 1986 ; Manceau et al., 1987 ; Quantin et al., 2002) dans les profils d'altération sur roches ultrabasiques

Tableau IV- 9: Composition chimique des phases opaques en pourcentage de poids d'oxyde (analyses microsonde)

	Asbolane (Saprolite Grossière)		Asbolane (Saprolite Fine)			
SiO ₂	2.66	6.10	1.06	0.29	0.50	8.62
Al ₂ O ₃	3.87	4.66	6.79	2.78	4.47	3.81
Fe ₂ O ₃	4.52	8.11	11.83	8.28	6.90	39.81
MgO	6.74	3.66	1.44	2.29	1.36	1.31
MnO	44.89	37	36.04	37.99	36.70	18.38
NiO	10.72	16.72	11.49	16.06	12.35	7.16
CaO	0.84	0.65	0.53	0.72	0.54	0.15
CoO	0.29	0.89	7.71	6.44	8.18	1.06
Total	74.53	77.79	76.89	74.85	71.00	80.30

Planche IV- 4 : Fracturation inter-minérale et serpentinisation du pyroxène

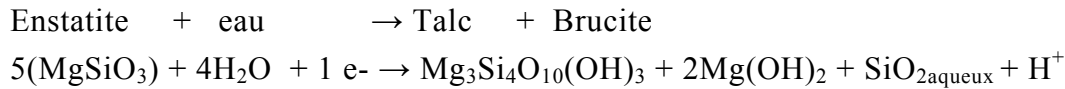
a) et b) : photographies au microscope optique et en lumière polarisée, montrant des fracturations inter-minérales remplies d'un mélange de talc et smectite dans les cristaux d'enstatite.



Matrice crypto-cristalline

III.2.2.2.1 Discussion

La transformation de l'enstatite en talc pendant le processus de serpentinisation a été décrite par plusieurs auteurs (Trescases, 1975 ; Besset, 1980 ; Pelletier, 1983 ; Colin, 1984 ; Delvigne, 1990 ; Hamidi, 1996). Tout comme la transformation de l'olivine en antigorite, elle se fait sous l'action d'eau météorique ou magmatique selon la réaction suivante :



La co-existence de smectites dans les fissures trans-minérales, traduit un début d'altération météorique du faciès étudié (Nahon et al., 1982 ; Nahon et al., 1982 ; Colin et al., 1985 ; Colin et al., 1990).

Les oxydes de manganèse de type asbolane mis en évidence dans les couloirs d'altération, confirment la circulation de fluides d'altération exogène (Llorca, 1986). La précipitation préférentielle d'oxydes de manganèse à la base des profils d'altération est discutée **au chapitre VI**.

III.2.2.3 Altération supergène des pyroxènes

L'altération supergène débutante des pyroxènes est observée à la base de la saprolite grossière. Elle affecte préférentiellement l'enstatite et se localise dans les fissures inter-minérales.

Le produit d'altération à ce stade est une matrice brune en lumière nature. La caractérisation minéralogique par DRX, indique que la matrice, dans l'altération de l'enstatite aussi bien que dans celle du diopside, est essentiellement goethitique (4.154 Å ; 3.373 Å ; 2.445 Å ; 2.688 Å ; 1.729 Å).

Les analyses à la microsonde électronique révèlent que dans les deux cas (altération de l'enstatite et celle du diopside), la matrice se compose de 40 à 50% poids de Fe₂O₃, ses teneurs en silice sont de l'ordre de 20 à 30% poids de SiO₂ et 5 à 7% poids de Al₂O₃. Accessoirement, on dose du magnésium qui titre autour de 2% poids de MgO (*Tableau IV- 11*). Le chrome titre moins de 6000 ppm.

Tableau IV- 10: Composition chimique des produits néoformés à différents stades d'altération (analyses microsonde électronique).

N° Ech	Produits d'altération Sapolite Grossière									Produits d'altération Sapolite Fine						
	Base						Sommet									
	PA19	PA19	PA17	PA19	PA17	PA17	PA14	PA14	PA14	PA12	PA12	PA11	PA11	PA10	PA10	
N° Anal	14 / 1	15 / 1	16 / 1	26/1	27/1	36/1	31/1	28/1	20/1	21/1	36/1	37/1	38/1	39/1	40/1	41/1
SiO ₂	24.46	28.18	25.27	39.22	43.37	28.51	30.20	16.07	10.17	10.56	1.72	2.44	1.90	2.06	1.79	2.15
Al ₂ O ₃	7.22	7.22	5.67	7.10	6.57	6.75	6.50	4.70	3.79	4.27	3.10	3.88	3.62	3.83	2.77	3.99
Fe ₂ O ₃	56.98	55.74	52.46	35.53	32.55	51.27	49.30	63.42	74.68	70.13	73.26	79.21	76.63	78.98	79.89	77.48
MgO	1.82	2.96	2.11	2.70	4.08	2.38	2.60	1.14	0.24	0.10	0.12	0.18	0.22	0.02	0.16	0.22
CaO	0.36	0.35	0.53	0.22	0.43	0.45	0.43	0.08	0.03	0.04	0.07	0.10	0.08	0.05	0.06	0.05
NiO	0.76	0.70	0.90	0.87	0.92	0.94	0.80	0.64	0.68	0.58	0.82	1.03	0.79	0.80	0.68	0.76
Na ₂ O	0.37	0.27	0.07	0.16	0.19	0.70	0.72	0.40	0.33	0.34	0.40	0.64	0.14	0.38	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.27	0.31	0.44	0.57	0.60	0.54	0.58	1.19	0.34	0.57	0.80	1.07	1.07	1.05	0.69	1.10
Total	92.24	95.73	87.46	86.38	88.71	91.54	91.13	87.64	90.25	86.58	80.29	88.55	84.45	87.17	86.03	85.74

Au sommet de la sapolite grossière, l'altération s'accroît suivant les plans de clivages pour l'enstatite et les fissures intra-minérales pour le diopside (*Planche IV-5a et b*). L'enstatite est alors réduite à des noyaux centraux, et les cristaux de diopside sont disloqués en reliques de taille variable. Des vides de dissolution apparaissent dans les franges altérées, et l'altéro-plasma passe du brun au rouge-brun.

Les spectres de DRX révèlent essentiellement de la goethite.

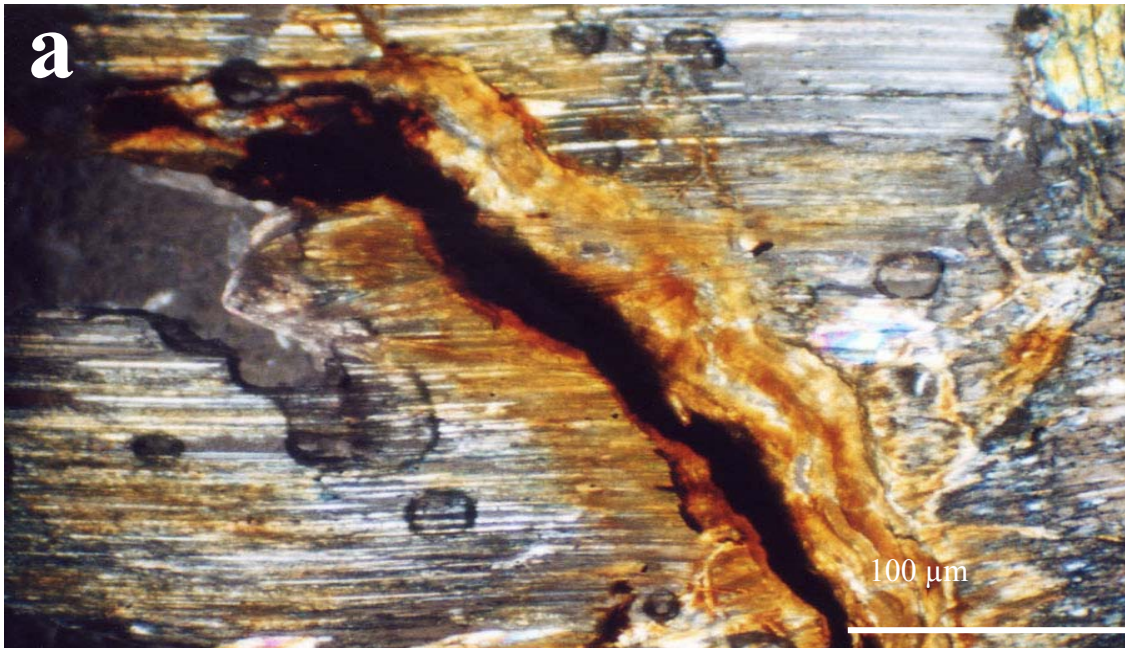
Les analyses géochimiques à la microsonde électronique indiquent des teneurs en Fe₂O₃ de l'ordre de 60 et 70% poids. La silice (SiO₂) ne représente plus que 10% poids maximum de la roche, et l'aluminium (Al₂O₃) à peine 4%. Le magnésium passe en dessous de 1% poids de MgO, alors que Cr₂O₃ atteint ponctuellement le pourcent (*Tableau IV-11*).

Dans la sapolite fine, les pyroxènes sont totalement ferruginisés, mais conservent la texture des minéraux parentaux. La paragenèse est toujours dominée par la goethite, même s'il apparaît des traces d'hématite (3.678 Å ; 2.699 Å ; 2.517 Å) sur les spectres de DRX.

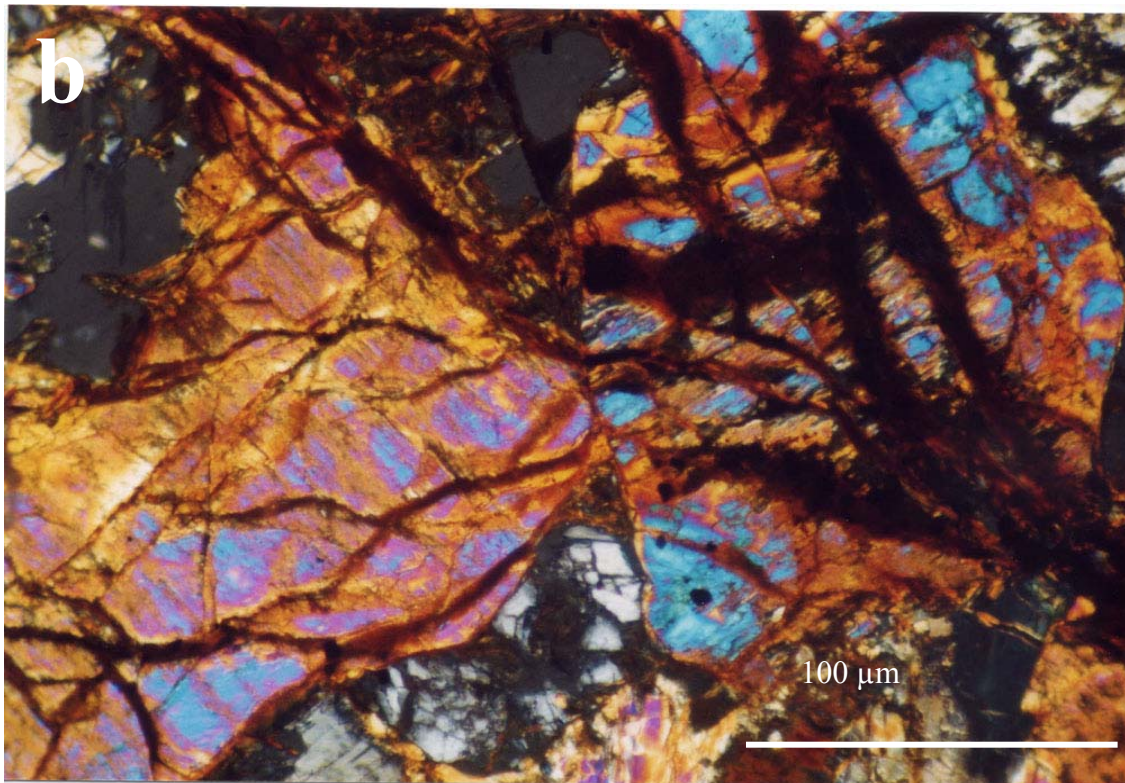
Les analyses géochimiques à la microsonde électronique montrent qu'à ce stade d'altération, le fer titre entre 70 et 80% poids de Fe₂O₃. La silice décroît par rapport à l'horizon sous-jacent et passe de 10% à environ 2% poids de SiO₂. L'aluminium évolue peu par rapport à la sapolite grossière et titre autour de 4% poids de Al₂O₃. Dans ces horizons, les filiations minérales deviennent incertaines.

Planche IV- 5 : Altération débutante des pyroxènes dans la saprolite grossière

- a) photographie au microscope optique et en lumière polarisée d'un cristal d'enstatite, montrant la progression du front d'altération suivant les plans de clivage



- b) photographie au microscope optique et en lumière polarisée d'un grain de diopside. Observer la progression du front d'altération suivant la fracturation intraminérale et les plans de clivage



III.2.2.4 Bilan de l'altération des pyroxènes

Les variations géochimiques mises en évidence au cours de la ferritisation du pyroxène et illustrées à la **Figure IV-10**, ne peuvent être interprétées en terme de mobilité d'éléments que lorsqu'on prend en compte les variations de densités qui accompagnent l'altération.

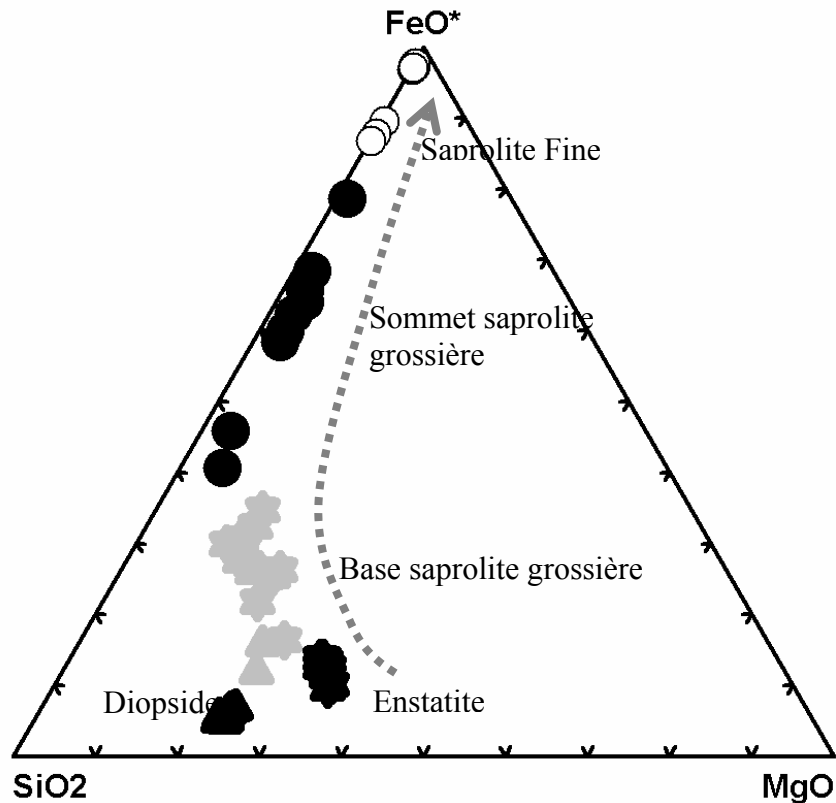


Figure IV- 10: Evolution géochimique des pyroxènes à différents stades d'altération :

(★) Enstatite et (▲) Diopside parentaux,
 Produits d'altération à la base de la saprolite grossière : (★) enstatite ; (▲) diopside,
 Produits d'altération au sommet de la saprolite grossière (●).
 Produits d'altération dans la saprolite fine (○).

La ferritisation des pyroxènes préserve la structure du minéral parental jusqu'au sommet de la saprolite fine. Cette conservation traduit une réduction limitée du volume initial du minéral. Cela nous permet de quantifier l'évolution géochimique des pyroxènes dans les saprolites dans un raisonnement iso-volume suivant le principe et l'équation énoncés dans le **chapitre VI**.

Les résultats obtenus et consignés dans le *tableau IV-12* montrent que le passage de l'enstatite au plasma goethitique à la base de la saprolite grossière se traduit par un enrichissement absolu en métaux : Al (+500%), Fe (+ 300%) et Ni (+2500%). Ces apports s'accompagnent d'un lessivage du magnésium de l'ordre de -90%. Le stock initial de silicium (Si) est également réduit d'environ 40%.

De même, la ferritisation du diopside à la base de la saprolite grossière entraîne l'exportation d'au moins 50% du silicium initial et environ 80% du magnésium parental. La quasi-totalité du calcium est lessivée soit environ 98% du stock de départ. Les enrichissements absolus en métaux dans cette transformation sont de l'ordre de +400% pour Al, +1000% pour Fe et +900% pour Ni (*Tableau IV-13*).

Au sommet de la saprolite grossière, les alcalino-terreux sont totalement éliminés des franges altérées et les pertes de silice sont de l'ordre de -80%. Ces valeurs sont valables aussi bien pour l'ortho- que le clinopyroxène. Le taux d'accumulation du fer passe de +300 à +550%, et de +1000 à +1500 % respectivement pour l'enstatite et le diopside. Dans les deux cas, les facteurs d'accumulation de Al et Ni baissent par rapport à la base de l'horizon.

Dans la saprolite fine, les taux de transferts sont globalement identiques à ceux du sommet de la saprolite grossière.

Tableau IV- 11: Bilans d'altération (en %) à volume constant lors de la transformation de l'enstatite en saprolite.

Composition chimique en pourcentage poids de l'altéro-plasma à différents stades d'altération										
	Saprolite grossière						Saprolite Fine			
	Enstatite	Base			Sommet					
N° Ech	PA22	PA19	PA17	PA17	PA14	PA14	PA12	PA12	PA11	PA10
N° Anal	14/1	27/1	36/1	31/1	20/1	21/1	36/1	37/1	38/1	41/1
SiO ₂	56.17	43.37	28.51	30.20	10.17	10.56	1.72	2.44	1.90	2.15
Al ₂ O ₃	1.08	6.57	6.75	6.50	3.79	4.27	3.10	3.88	3.62	3.99
FeO*	10.49	32.55	51.27	49.30	74.68	70.13	73.26	79.21	76.63	77.48
MgO	30.42	4.08	2.38	2.60	0.24	0.10	0.12	0.18	0.22	0.22
Cr ₂ O ₃	0.21	0.60	0.54	0.58	0.34	0.57	0.80	1.07	1.07	1.10
NiO	0.03	0.92	0.94	0.80	0.68	0.58	0.82	1.03	0.79	0.76
Total	98.40	88.09	90.39	89.98	89.90	86.21	79.82	87.81	84.23	85.70
Taux de transferts en %										
	14/1	27/1	36/1	31/1	20/1	21/1	36/1	37/1	38/1	41/1
Si ⁴⁺	0.00	-28.19	-47.80	-44.72	-81.38	-80.66	-95.53	-96.52	-96.22	-96.06
Al ³⁺	0.00	+577.59	+543.82	+519.97	+261.93	+306.95	+269.75	+244.95	+265.08	+280.24
Fe*	0.00	+213.39	+352.24	+334.86	+558.64	+518.53	+598.67	+575.84	+596.61	+583.38
Mg ²⁺	0.00	-90.88	-91.95	-91.22	-99.19	-99.68	-99.38	-99.25	-99.94	-99.27
Cr ³⁺	0.00	+181.94	+166.68	+187.35	+64.83	+179.97	+425.99	+426.48	+414.18	+439.27
Ni ²⁺	0.00	+2608.	+2819.9	+2393	+2009.7	+1713.7	+3106.6	+2364.9	+2383.6	+2280.8

FeO* = fer total

Fe* = Fe²⁺ + Fe³⁺

Tableau IV- 12: Bilans d'altération (en %) à volume constant lors de la transformation du diopside en saprolite.

Composition chimique en pourcentage poids de l'altéro-plasma à différents stades d'altération									
	Diopside	Saprolite grossière					Saprolite fine		
		Base			Sommet				
N° Ech	PA21	PA19	PA19	PA17	PA14	PA14	PA12	PA12	PA11
N° Anal	8 / 1	14 / 1	15 / 1	16 / 1	20/1	21/1	36/1	37/1	39/1
SiO ₂	53.32	24.46	28.18	25.27	10.17	10.56	1.72	2.44	2.06
Al ₂ O ₃	1.36	7.22	7.22	5.67	3.79	4.27	3.10	3.88	3.83
FeO*	4.18	56.98	55.74	52.46	74.68	70.13	73.26	79.21	78.98
CaO	23.06	0.36	0.35	0.53	0.03	0.04	0.07	0.10	0.05
MgO	16.43	1.82	2.96	2.11	0.24	0.10	0.12	0.18	0.02
Cr ₂ O ₃	0.21	0.27	0.31	0.44	0.34	0.57	0.80	1.07	1.05
NiO	0.07	0.76	0.70	0.90	0.68	0.58	0.82	1.03	0.80
Total	98.63	91.87	95.46	87.38	89.93	86.25	79.89	87.91	86.79
Taux de transferts en %									
N° Anal	8 / 1	14 / 1	15 / 1	16 / 1	20/1	21/1	36/1	37/1	39/1
Si ⁴⁺	0.00	-52.99	-45.84	-51.43	-80.46	-79.70	-96.70	-95.31	-96.03
Al ³⁺	0.00	+446.08	+446.38	+329.07	+186.96	+222.66	+134.69	+193.16	+189.45
Fe*	0.00	+1157.2	+1129.7	+1057.4	+1547.5	+1447.2	+1516.2	+1647.6	+1642.5
Ca ²⁺	0.00	-98.41	-98.44	-97.65	-99.88	-99.84	-99.70	-99.54	-99.78
Mg ²⁺	0.00	-88.64	-81.56	-86.82	-98.50	-99.40	-99.23	-98.86	-99.88
Cr ³⁺	0.00	+28.35	+47.02	+111.67	+60.43	+172.49	+282.16	+411.94	+400.45
Ni ²⁺	0.00	+959.94	+888.34	+1164.91	+850.44	+717.07	+1056.81	+1344.61	+1018.91

III.2.2.4.1 Discussion

Il se dégage dans cette étude une altération préférentielle de l'enstatite en comparaison au diopside en milieu supergène. Ces observations corroborent bien les conclusions de Colin et al. (1984 ; 1990) obtenues à partir d'études menées à Niquelandia au Brésil. Ces auteurs, en considérant le fer et le chrome constants dans les premiers stades d'altération des pyroxènes, estiment à 2 fois plus la vitesse d'altération de l'enstatite par rapport au diopside en milieu exogène. Dans les deux cas, la latéritisation se traduit par une lixiviation simultanée de Ca, Mg et dans une moindre mesure de Si, ce qui traduit un bon drainage du milieu d'altération et donc une ouverture du système. Cette ouverture du système conduit à une ferritisation des pyroxènes, analogue à celle décrite par Trescases (1975) et Latham (1986). Dans la présente étude, elle se traduit par les associations suivantes :

- pyroxènes/goethite,
- pyroxènes/amorphes/goethite.

L'altération supergène des pyroxènes ne génère donc aucun silicate secondaire dans les horizons d'altération, et la « smectisation » décelée dans la roche mère est très

restreinte, et disparaît rapidement avec l'intensification du drainage dans les horizons supérieurs.

Nos méthodes d'étude n'ont pas permis de suivre l'évolution du talc et de la smectite dans les horizons supérieurs, mais ils seraient rapidement transformés en goethite (Besset, 1980 ; Colin, 1984).

III.3 Conclusion

Les études pétrographiques et pétrologiques du protore de la minéralisation platinifère, révèlent que l'unité dunito-gabbroïque de la Rivière des Pirogues a été affectée par une altération hypogène. Cette transformation pré-météorique a transformé l'olivine en antigorite et le pyroxène, particulièrement l'énstatite en talc. Le fer initialement contenu dans les silicates et non incorporé dans les phases néoformées, a été remobilisé sous forme d'oxydes de fer primaire : magnétite et/ou maghémite et d'alliages de métaux de base de type awaruite (Ni_3Fe). Une telle paragenèse hypogène : antigorite + talc + magnétite + alliages de métaux, traduit une faiblesse de la fugacité de soufre ($f(\text{S}_2)$) au cours de la serpentinitisation hydrothermale.

Dans le manteau latéritique, le bon drainage du milieu d'altération induit une ferritisation des silicates primaires, telle que définie par Pedro et al. (1966) et rapportée par plusieurs auteurs (Trescases, 1975 ; Golightly, 1981 ; Colin, 1984 ; Latham, 1986). Dans cette étude, le processus conduit aux associations minéralogiques suivantes :

- olivine/amorphes siliceux,
- olivine/amorphes ferrifères/goethite,
- pyroxènes/amorphes/goethite,
- pyroxènes/goethite.

Les phases hypogènes qui résistent mieux à la dégradation supergène, s'altèrent tardivement en smectite ferrifère de type nontronite, puis en goethite.

L'altération latéritique des péridotites de Nouvelle-Calédonie dont le mode de transformation peut varier de la ferritisation, telle que décrite dans cette étude à la fersimitisation (Latham, 1986) est le moteur de l'édification des épais manteaux latéritiques du paysage néo-calédonien et de l'accumulation, parfois jusqu'à des seuils économiques, de certains métaux (nickel, cobalt).

CHAPITRE V

*PETROLOGIE DES CHROMITES PLATINIFERES DE
LA RIVIERE DES PIROGUES*

I Introduction

Nous désignons sous le terme de chromite les spinelles composés de Cr, Fe, Al et Mg, dans lesquels Cr est généralement l'élément le plus abondant.

La minéralisation primaire en platine de la Rivière des Pirogues est liée comme notée dans le chapitre III, à la présence de minéraux du groupe du platine généralement inclus dans des grains de chromite (Augé et al., 1994, 1995, 1998). Cette phase hôte constitue une interface dont la résistance aux différents processus d'altération, conditionnera le comportement hydrothermal et météorique des platinoïdes.

La sensibilité des chromites à l'altération hydrothermale et météorique est aujourd'hui bien établie (Blanchard, 1942 ; Phan et al., 1964 ; Bliss et al., 1975 ; Boukili et al., 1983 ; Béziat et al., 1991 ; Burkhard, 1993).

Blanchard dès 1942, décrit en milieu latéritique des « boxworks » dérivés de chromites, et Spangenberg en 1943, décrit un produit d'altération pré-météorique de la chromite, dont la composition chimique est intermédiaire entre celle de la chromite ($(Mg_xFe^{2+}_{1-x})(Al_yCr_{1-y})_2O_4$) et celle de la magnétite (Fe_3O_4) : c'est la ferritchromite.

En Nouvelle-Calédonie, si la dissolution des chromites dans le manteau d'altération a été signalée (Phan, 1964), la réaction de celles-ci au processus de serpentinisation est méconnue. Or la compréhension du comportement hydrothermal et météorique des platinoïdes de l'anomalie de la Rivière des Pirogues, nécessite le suivi des chromites hôtes aussi bien pendant la serpentinisation du protore qu'au cours de leur évolution dans le manteau d'altération.

Nous avons à cet effet observé au microscope métallographique, au Microscope Electronique à Balayage (MEB), et caractérisé chimiquement à la microsonde électronique des grains de chromites en lames minces polies ou sous forme particulière, pris dans les différents horizons du manteau d'altération.

Les conditions d'analyses à la microsonde électronique ont été fixées à 15kV de tension et 50 nA d'intensité de courant. Les standards utilisés sont: olivine pour Mg, albite pour Al, hématite pour Fe, Orthose pour Si, Cr_2O_3 pour Cr, $MnTiO_2$ pour Mn et Ti, NiO-466.6 pour Ni, ZnO pour Zn et Co-pur pour Co. Le temps de comptage est de 10 secondes par élément.

II La chromite primaire

L'abondance de la chromite platinifère de la Rivière des Pirogues varie du grain disséminé à la chromitite stratiforme de taille centimétrique et d'extension métrique. Morphologiquement, elle se présente en cristaux automorphes ou sub-automorphes, de taille variant de quelques centaines de microns au millimètre (*Planche V-1 a et b*). Le grain primaire présente un réseau de craquelures sans orientation préférentielle (*Planche V-1 c et e*).

Les spinelles chromifères $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ couvrent en général une large gamme de composition chimique, reflétant le comportement différentiel de ses principaux constituants lors des processus de fusion partielle et de cristallisation. Ainsi, Cr et Mg se concentrent-ils préférentiellement dans le solide alors que Al se concentre dans le liquide résiduel. En outre, le partage de Mg et Fe^{2+} entre le spinelle et les minéraux silicatés montre une forte dépendance à la variation de température, alors que le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ du spinelle est très sensible à la fugacité d'oxygène régnant lors de la cristallisation (Roeder et al., 1979 ; Hill et al., 1974).

Ces caractéristiques font des spinelles chromifères, un excellent indicateur pétrogénétique et de cadre tectonique dans les complexes ophiolitiques et les intrusions litées (Irvine, 1977 ; Dick et al., 1984 ; Stowe, 1994).

Dans ce paragraphe, nous utilisons les données de microsonde électronique, les rapports Cr# ($\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Al})$), Mg# ($\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$), Cr/Fe* ($\text{Fe}^* = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) et les proportions cationiques de Ti, Mn, Ni et Zn pour discuter le cadre tectonique de formation de la chromite platinifère de la Rivière des Pirogues.

II.1 Analyses à la microsonde électronique

Les analyses géochimiques à la microsonde électronique (*Tableau V-1*) révèlent des teneurs en chrome variant entre 40 et 45% de poids d'oxydes. Les teneurs en aluminium oscillent entre 7 à 12% de Al_2O_3 , les concentrations de fer total se situent entre 35 et 40% de poids d'oxydes, alors que le magnésium titre entre 3 à 6% de MgO.

La composition chimique des chromites platinifères est relativement constante dans un diagramme ternaire Cr_2O_3 - Al_2O_3 -FeO, et se distingue nettement des chromites de la mine de Tiébaghi et des chromites disséminées du massif de péridotites du sud (**Figure V-1**).

Les proportions cationiques, calculées sur la base de 64 charges négatives sont consignées dans le *Tableau V-1*. La formule structurale moyenne de la chromite platinifère de la Rivière des Pirogues est proche de $(\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}^{2+}_{0.75})(\text{Cr}_{1.25}\text{Fe}^{3+}_{0.35}\text{Al}_{0.40})\text{O}_4$. Le Fe^{3+} a été déduit du fer total, en supposant que le rapport stoechiométrique $\text{R}^{3+}/\text{R}^{2+}$ de la chromite est de 2/1 ($\text{R}^{3+} = \text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$; $\text{R}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$).

Tableau V- 1: Composition chimique (analyses microsonde électronique) des chromites à minéraux du groupe du platine de la Rivière des Pirogues et les proportions cationiques calculées sur la base de 64 charges négatives

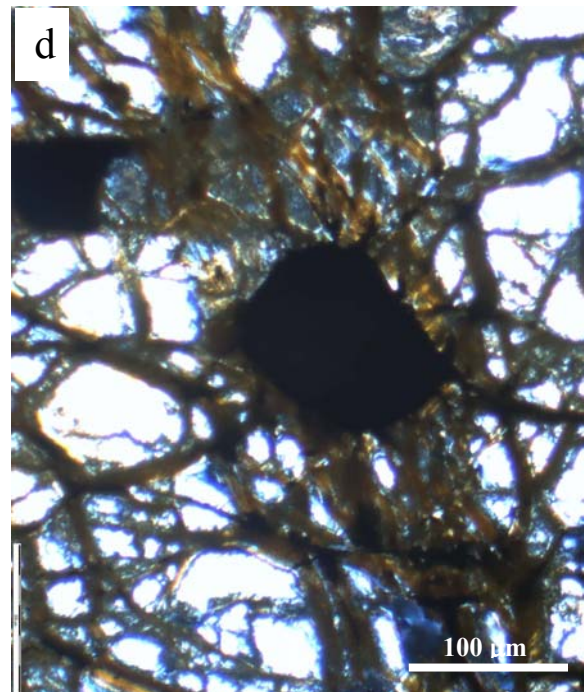
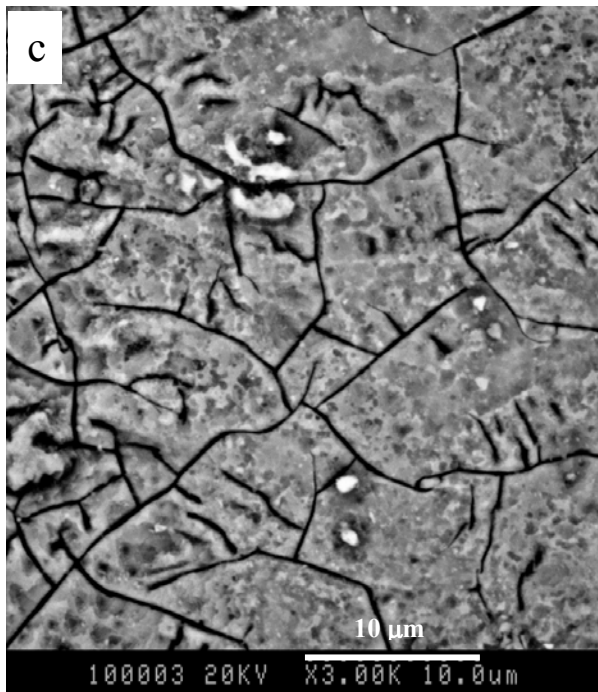
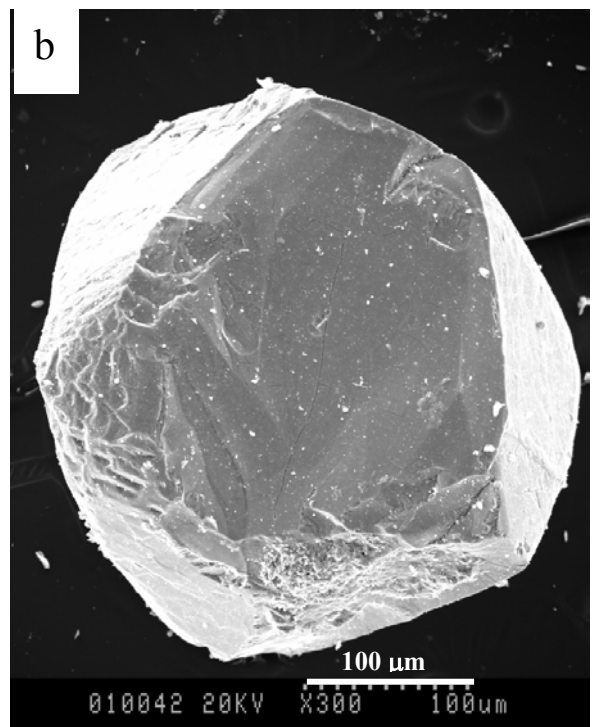
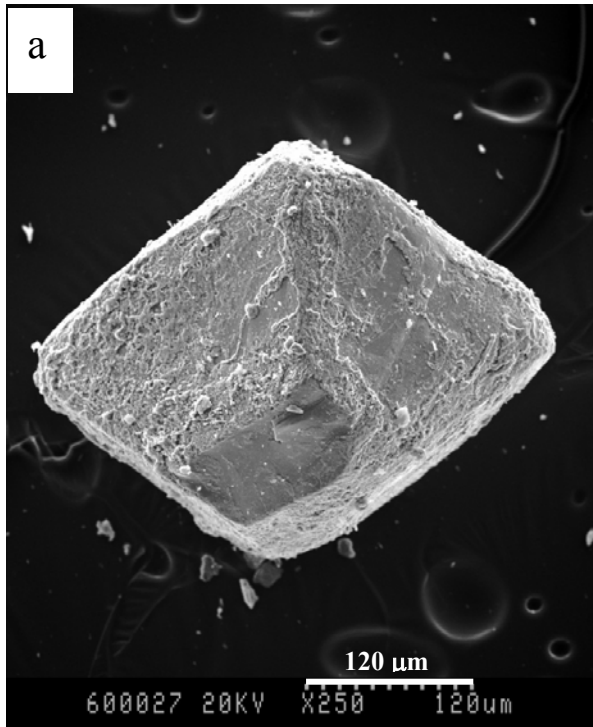
	Composition chimique en pourcentage poids																					
N° Echantillon	PA22	PA22	PA22	PA22	PA22	PA22	PA22	PA22	PA22	PA19	PA19	PA19	PA19	PA19	PA19	PA17	PA17	PA17	PA17	PA17	PA17	PA21
N° Analyse	57/47	57/48	57/49	57/50	57/51	57/52	57/53	57/54	57/55	57/56	57/57	57/58	57/59	57/60	57/61	57/62	57/63	57/64	57/65	57/67	57/68	66/35
Al ₂ O ₃	10.03	9.80	9.01	12.35	10.60	10.25	10.04	10.24	10.20	11.77	10.36	10.12	10.29	10.43	10.55	10.51	10.51	10.71	10.15	9.99	7.59	8.84
FeO*	37.70	37.35	39.56	36.19	37.10	37.25	36.73	36.30	36.22	34.48	36.06	37.34	36.26	35.92	36.80	36.47	36.03	36.05	37.17	36.26	36.89	35.69
MgO	5.34	5.16	4.67	3.61	4.30	4.25	4.21	4.18	4.02	3.06	4.28	4.75	4.53	3.71	4.44	4.49	4.28	4.01	4.62	4.25	4.89	4.59
MnO	0.45	0.44	0.48	0.41	0.38	0.39	0.36	0.41	0.38	0.36	0.38	0.47	0.40	0.37	0.40	0.36	0.43	0.39	0.38	0.37	0.36	0.46
TiO ₂	0.42	0.37	0.33	0.39	0.34	0.34	0.35	0.35	0.33	0.33	0.34	0.35	0.33	0.36	0.35	0.36	0.35	0.35	0.32	0.35	0.29	0.25
CoO	0.00	0.03	0.03	0.00	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.04	0.01	0.03	0.01	0.03	0.05	0.02	0.01	0.03	0.04	0.01
NiO	0.07	0.07	0.07	0.03	0.04	0.04	0.03	0.05	0.02	0.03	0.04	0.01	0.03	0.04	0.03	0.02	0.01	0.03	0.03	0.05	0.04	0.06
ZnO	0.30	0.26	0.27	0.12	0.13	0.11	0.09	0.13	0.08	0.07	0.14	0.13	0.10	0.14	0.14	0.13	0.14	0.16	0.19	0.14	0.15	0.16
Cr ₂ O ₃	41.93	43.21	41.86	44.42	44.82	45.43	45.66	45.87	45.58	41.33	45.86	45.03	45.38	45.32	45.13	45.09	44.87	45.39	44.78	45.24	46.28	46.39
Total	96.25	96.68	96.27	97.53	97.74	98.08	97.50	97.56	96.85	91.46	97.48	98.25	97.33	96.30	97.85	97.47	96.67	97.11	97.66	96.68	96.53	96.44
	Nombre de cations, calculé sur la base de 64 charges négatives																					
Al ³⁺	3.32	3.24	3.01	4.06	3.48	3.36	3.32	3.38	3.39	4.13	3.42	3.31	3.39	3.49	3.46	3.46	3.49	3.55	3.34	3.33	2.55	2.96
Fe _{tot}	8.86	8.76	9.38	8.44	8.65	8.67	8.61	8.50	8.55	8.57	8.44	8.65	8.48	8.54	8.56	8.52	8.49	8.47	8.67	8.57	8.78	8.47
Mg ²⁺	2.24	2.16	1.97	1.50	1.79	1.76	1.76	1.74	1.69	1.36	1.79	1.96	1.89	1.57	1.84	1.87	1.80	1.68	1.92	1.79	2.07	1.94
Mn ²⁺	0.11	0.11	0.11	0.10	0.09	0.09	0.08	0.10	0.09	0.09	0.09	0.11	0.10	0.09	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	0.11
Ti ⁴⁺	0.09	0.08	0.07	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0.08	0.07	0.07	0.07	0.08	0.06	0.05
Co ²⁺	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00
Ni ²⁺	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Zn ²⁺	0.06	0.05	0.06	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03
Cr ³⁺	9.31	9.58	9.38	9.79	9.88	10.00	10.12	10.16	10.17	9.71	10.15	9.86	10.04	10.18	9.93	9.95	10.00	10.08	9.87	10.11	10.41	10.41
Fe ²⁺	5.72	5.79	5.96	6.47	6.18	6.20	6.22	6.22	6.28	6.60	6.18	5.99	6.08	6.40	6.13	6.11	6.16	6.28	6.04	6.18	5.89	5.98
Fe ³⁺	3.14	2.97	3.42	1.97	2.47	2.47	2.39	2.28	2.27	1.97	2.26	2.66	2.41	2.14	2.44	2.41	2.33	2.19	2.63	2.39	2.89	2.49
Total charge +	63.95	63.95	63.95	64	63.97	64	64	63.97	63.97	63.9	63.97	64	64	64	63.97	64	64	64	63.97	64	64	63.95
Cr ³⁺ /(Cr ³⁺ +Al ³⁺)	0.74	0.75	0.76	0.71	0.74	0.75	0.75	0.75	0.75	0.70	0.75	0.75	0.75	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.75	0.75	0.80	0.78
Mg ²⁺ /(Mg ²⁺ +Fe ²⁺)	0.28	0.27	0.25	0.19	0.22	0.22	0.22	0.22	0.21	0.17	0.22	0.25	0.24	0.20	0.23	0.23	0.23	0.21	0.24	0.22	0.26	0.25
Cr ³⁺ /(Fe ²⁺ +Fe ³⁺)	1.05	1.09	1.00	1.16	1.14	1.15	1.17	1.19	1.19	1.13	1.20	1.14	1.18	1.19	1.16	1.17	1.18	1.19	1.14	1.18	1.19	1.23

$$Fe^{3+} = 2/3[Fe_{tot} + Mg^{2+} + Mn^{2+} - (2Ti^{4+} + 1/2Al^{3+} + 1/2Cr^{3+})] \text{ (Scribbins et al., 1984)}$$

$$FeO^* = \text{fer total} \quad \text{et} \quad Fe_{tot} = Fe^{2+} + Fe^{3+}$$

PLANCHE V- 1: La chromite primaire, phase hôte des platinoïdes de la Rivière des Pirogues

- a) et b) Images au MEB en mode électrons secondaires (SE) présentant des grains de chromite automorphe (a) et sub-automorphe (b)
- c) Image au MEB en mode SE, gros plan sur la surface du grain primaire de chromite montrant les craquelures du minéral
- d) Image au microscope optique et en lumière polarisée, montrant un grain de chromite dans une veine de serpentinisation.



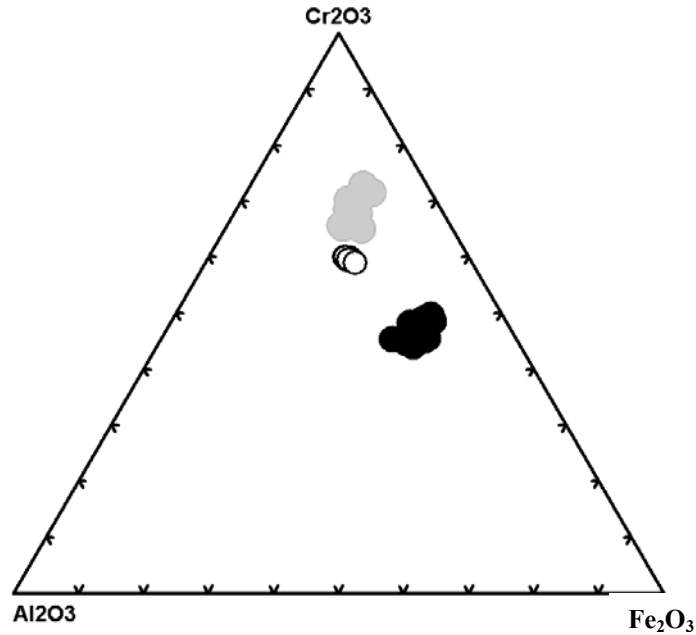


Figure V- 1 : Position des chromites platinifères de la Rivière des Pirogues (●) dans un diagramme ternaire $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (○) Chromite disséminée dans la werhlite, et la (●) chromite de la mine de Tiébaghi (d'après Augé, 1985).

II.2 Le rapport Cr#

Al^{3+} se substitue facilement à Cr^{3+} pendant la cristallisation des spinelles chromifères. Un appauvrissement en Chrome du liquide magmatique résiduel se traduit donc rapidement par une baisse de Cr# dans une séquence litée (Irvine, 1977 ; Stowe, 1994). Les séquences ophiolitiques sont donc marquées par de très importantes variations de Cr# de l'ordre de 0.10 à 0.85. Les valeurs les plus faibles se mesurant dans les formations cumulatives.

Les intrusions litées se distinguent par un Cr# élevé et relativement constant de l'ordre de 0.60 à 0.80.

Le Cr# de la chromite platinifère de la Rivière des Pirogues varie entre 0.7 et 0.8 (Tableau V-1).

II.3 Le rapport Mg#

Le rapport Mg# dans les spinelles chromifères est hautement sensible au degré de cristallisation fractionnée, notamment celle de l'olivine qui peut se trouver sur la cotectique avec la chromite et précipiter simultanément (Irvine, 1977).

Les ophiolites ont un Mg# généralement élevé qui se situe entre 0.36 et 0.80, contre 0.15 – 0.70 dans les intrusions litées.

Le rapport Mg# de la chromite platinifère de la Rivière des Pirogues est assez bas et se situe entre 0.19 et 0.28 (Tableau V-1).

II.4 Le rapport Cr/Fe* (Fe* = Fe²⁺ + Fe³⁺)

Le rapport Cr/Fe* diminue habituellement de bas en haut dans les complexes lités. Cette variation s'explique par un appauvrissement en chrome, corrélé à un enrichissement en fer du liquide résiduel, lors de la cristallisation fractionnée (Hulbert et al., 1985). Il est généralement inférieur à 2.5 dans la plupart des intrusions litées, et varie entre 2.5 et 4.5 dans les chromites ophiolitiques (Stowe, 1994).

Pour la chromite platinifère de la Rivière des Pirogues, le rapport Cr/Fe* varie entre 1.00 et 1.23 (*Tableau V-1*), valeurs proches de celles des intrusions litées.

II.5 Le Titane : Ti

Le titane est souvent considéré comme le meilleur indicateur de la différenciation magmatique. En effet, Stowe (1994), montre que le contenu en Ti⁴⁺ des spinelles chromifères dans une séquence ophiolitique croît des termes les moins différenciés vers les plus différenciés de la séquence. Aussi, estime-t-il entre 0.1 et 0.3 les valeurs cationiques de Ti⁴⁺ dans les chromites des intrusions litées de type Bushveld et à moins de 0.05 dans les dépôts de type podiforme. Les teneurs en Ti⁴⁺ de la chromite platinifère de la Rivière des Pirogues fluctuent entre 0.06 et 0.16, ce qui les place dans un domaine transitionnel entre les ophiolites et les intrusions, avec néanmoins une tendance vers les intrusions litées.

II.6 Manganèse (Mn), Nickel (Ni), Zinc (Zn)

L'incorporation de Mn dans le réseau de la chromite est limitée par son large rayon ionique, il a donc tendance à entrer dans le réseau de l'olivine avec qui la chromite se trouve souvent sur la cotectique lors de la cristallisation (Stowe, 1994). L'auteur estime la proportion cationique de Mn entre 0.15 - 0.25 dans les chromites des intrusions et entre 0.05 et 0.15 dans les complexes ophiolitiques.

Les valeurs cationiques de cet élément dans la chromite de la Rivière des Pirogues varient entre 0.09 et 0.11 (*Tableau V-1*). Ces valeurs sont fort proches des domaines ophiolitiques.

Les contenus en Ni de la plupart des chromites en général varient entre 0.01 et 0.06 en valeurs cationiques, alors que leurs contenus cationiques en Zn oscillent entre 0.01 et 0.15 (Stowe, 1994). La chromite hôte des platinoïdes de la Rivière des Pirogues indique des contenus cationiques de 0.01 à 0.03 pour Ni et 0.02 à 0.07 pour Zn.

II.7 Discussion

Les rapports Cr#, Mg# et Cr/Fe* de la chromite platinifère de la Rivière des Pirogues privilégient l'origine d'une intrusion litée, tout comme ses concentrations en Ti⁴⁺, situées entre 0.06 et 0.16.

La chromite hôte des platinoïdes de la Rivière des Pirogues présente donc des évidences d'une intrusion rubanée, même si ses caractéristiques géochimiques ne sont souvent pas bien tranchées.

Ces caractéristiques géochimiques de la chromite platinifère paraissent énigmatiques dans une séquence ophiolitique. Il se pose alors la question de l'origine de cette chromite porteuse de minéraux du groupe du platine.

Nous suggérons que la chromite platinifère dont le contenu, assez faible en Cr₂O₃ varie entre 35 et 40% poids, se soit formée à partir d'un magma évolué. Sa formation a été stimulée par l'apport d'un nouveau flux de magma riche en chrome. L'interaction entre les deux liquides a entraîné la précipitation de chromite à composition transitionnelle entre les ophiolites et les intrusions litées.

Ces résultats confirment l'hypothèse de Augé (1995) sur la mise en place de la minéralisation platinifère de la Rivière des Pirogues, que nous avons repris dans le chapitre III.

De tels processus d'interaction entre liquides magmatiques sont connus pour être à l'origine des chromites platinifères de complexes ophiolitiques (Bandyayera, 1997).

Dans les complexes de péridotites, les spinelles chromifères montrent souvent une évolution secondaire pré-météorique, dont la figure d'altération la mieux connue est la ferritchromite décrite par Spangenberg en 1943.

III Serpentinisation et évolution des chromites

III.1 Transformation minéralogique et géochimique des chromites dans les veines de serpentinisation

Les observations au microscope optique puis au MEB, ont permis de mettre en évidence des surcroissances autour des grains de chromites situés dans les veines de serpentinisation (*Planche V-1d*).

Les images au microscope métallographique puis au MEB de coupes de grains de chromite, confirment l'adjonction de couronnes à haut pouvoir réflecteur autour des spinelles chromifères (*Planche V-2a, b, c, d*).

La caractérisation géochimique à la microsonde électronique (*Tableau V-2*) des couronnes de surcroissance, révèlent une phase essentiellement ferrifère : 59.41 et 66.54% poids d'oxydes de fer. Le chrome 25.96 et 17.66% poids de Cr₂O₃, le magnésium : 2.65 et 2.87% poids d'oxydes, et l'aluminium : 2.01 et 2.39% poids d'oxydes sont attribuables au nucléus de chromite. On note des traces de NiO (0.37 et 0.84% poids), de MnO (0.45 et 0.32% poids), de titane et de vanadium.

Tableau V- 2 : Composition chimique (analyses microsonde électronique) de la magnétite ou maghémite en adjonction autour des grains de chromite dans les veines de serpentinisation

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MgO	MnO	CoO	NiO	ZnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Total
PL V-2f	1	0.00	2.01	59.41	2.65	0.45	0.04	0.37	0.00	0.72	25.96	0.30	91.96
PL V-2f	2	0.03	2.39	66.54	2.87	0.32	0.05	0.84	0.03	0.23	17.66	0.24	91.19

FeO* = oxydes de fer total

Dans certains cas, la couronne se dédouble formant une zone de transition entre la couronne d'oxydes de fer et la chromite primaire (*Planche V-2e*). La double zonation apparaît clairement au MEB comme une altération de la chromite (*Planche V-2f*).

La chromite parentale de couleur gris-foncé au centre (1), prend une teinte gris-clair en zone (2), et passe au blanc-argenté en zone (3).

Cette zonation optique a été chimiquement caractérisée à la microsonde électronique au pas de 3µm suivant un transect (BA) (*Planche V-2f*) qui recoupe les trois zones optiques. Les résultats consignés dans le *Tableau V-3*, montrent que la zonation optique se traduit par une profonde modification de la chimie de la chromite parentale (**Figure V-2**).

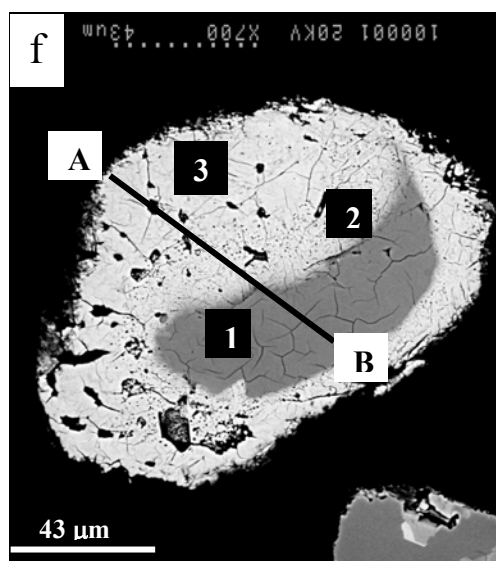
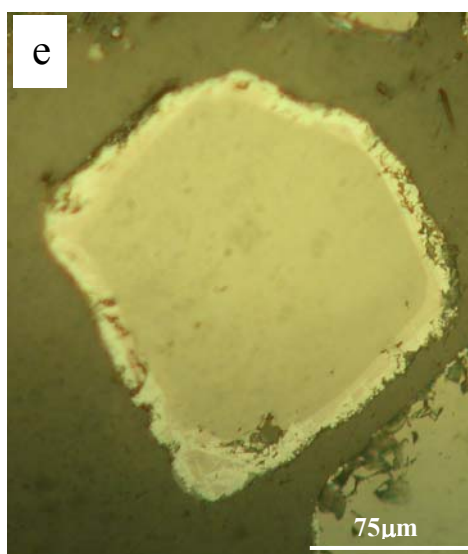
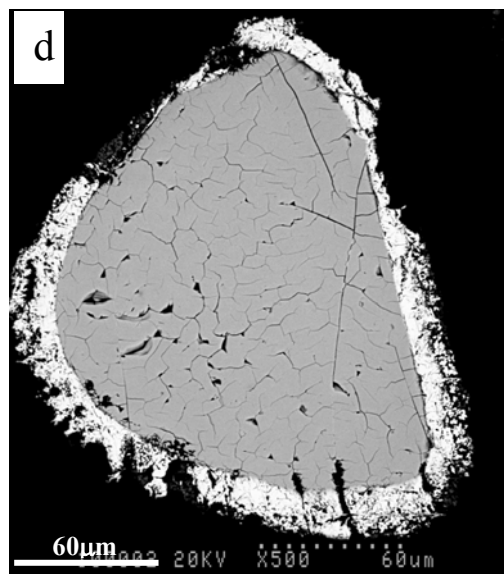
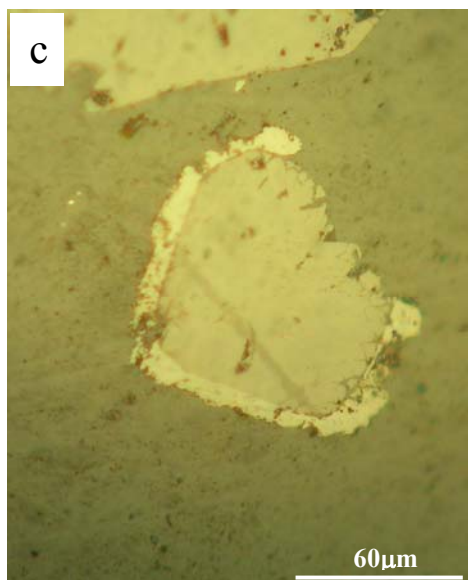
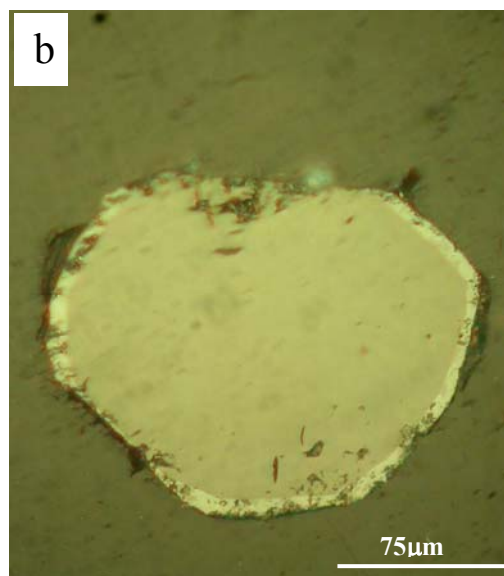
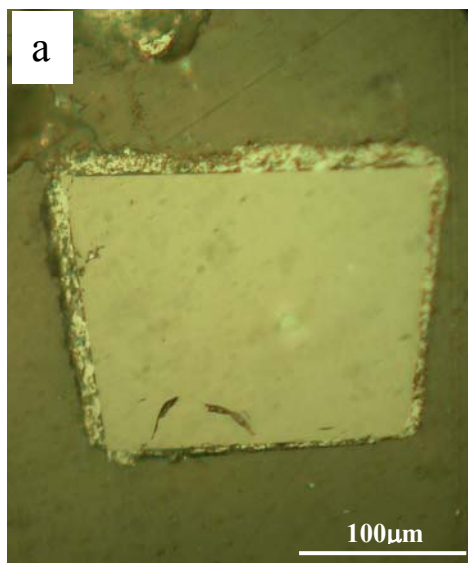
PLANCHE V- 2 : Surcroissances et couronnes d'altération autour des grains de chromite

a, b et c) : images au microscope métallographique de surcroissances d'oxydes de fer primaire autour de grains de chromite

d) : image au MEB en mode BSE de surcroissance d'oxydes de fer autour de la chromite. On notera de différence de pouvoir réflecteur entre les deux phases.

e) image au microscope métallographique indiquant la zone de transition entre le cortex externe d'oxydes de fer et la chromite.

f) ferritchromite dérivant de la transformation pré-météorique de la chromite. On notera le passage progressif du gris de la chromite (1) au blanc-argenté de la ferritchromite (3).



Le chrome (Cr_2O_3) passe de 47% poids dans la relique parentale (zone 1) à 19% poids en moyenne dans la zone 2 et ne titre que 4% poids en moyenne dans la zone 3. Dans le même sens, l'aluminium décroît de 6% de poids d'oxyde en moyenne dans la zone (1) à 2% poids en moyenne dans la zone (2), et disparaît quasiment dans la zone 3 (< 0.02% poids).

Le magnésium, (MgO) autre composant majeur de la chromite, passe de 5 à 1% poids entre les zones (1) et (2). Il ne titre qu'environ 0.2% poids dans la zone (3). Le fer (FeO^*) est le seul composant majeur qui augmente dans les zones 2 et 3 en comparaison à la zone 1. FeO^* passe de 34% poids en moyenne dans la chromite non altérée, à 70% poids en moyenne dans la zone 2 et atteint 88% poids en moyenne dans la zone 3.

La silice, initialement absente dans la chromite (zone 1), fait son apparition et titre 0.5% en poids d'oxydes dans la zone 2. Sa proportion dans la zone 3 varie peu, mais affiche une valeur maximale de 1.23% en poids d'oxydes à l'analyse 10.

Les métaux de transition ont un comportement proche de celui des composants majeurs. Le manganèse (MnO) qui titre 0.4% poids dans la chromite parentale (zone 1), passe à 0.25% poids dans la zone 2 et tombe à 0.2% poids en zone 3. TiO_2 passe de 0.35% poids à 0.10% poids entre la chromite parentale et la zone 2. Il titre moins de 0.05% poids dans la zone 3. ZnO décroît de 0.2% poids à 0.1% poids entre les zones 1 et 2. Ses teneurs sont inférieures à 0.05% en zone 3. Le contenu en NiO des cortex d'altération augmente par rapport au minéral parental, passant de 0.07% poids en moyenne à 0.12 en moyenne entre les zones 1 et 2, pour atteindre 0.15% poids en zone 3.

Des concentrations sporadiques de sodium, atteignant 3% en poids d'oxydes dans les analyses 9 et 10 sont dosées. La présence du sodium est difficile à expliquer.

Tableau V- 3: Composition chimique (analyses microsonde électronique) en % poids suivant le transect AB (PlancheV-2f)

Analyses à la microsonde électronique (% poids) des trois zones optiques du grain Planche V-2f																								
	Zone 3												Zone 2			Zone 1 (chromite parentale)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
SiO ₂	0.60	0.33	0.58	0.39	0.26	0.27	0.26	0.47	0.55	1.23	0.53	0.47	0.44	0.50	0.46	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.03	0.00	0.04	0.02	0.01	0.07	0.04	0.02	0.04	0.14	0.10	0.07	0.87	1.42	3.86	6.49	6.38	6.31	6.33	6.32	6.15	6.18	6.13	6.09
FeO*	87.29	88.21	87.37	87.52	87.81	87.70	87.66	86.82	86.74	85.87	86.76	87.10	78.75	74.10	54.62	35.47	35.53	35.47	35.19	34.77	34.70	34.11	34.20	34.62
MgO	0.23	0.18	0.18	0.20	0.21	0.22	0.21	0.24	0.20	0.26	0.30	0.25	0.45	0.92	2.23	4.20	4.66	4.82	4.98	4.75	5.19	4.62	4.81	4.44
MnO	0.15	0.19	0.19	0.19	0.18	0.19	0.26	0.23	0.16	0.20	0.21	0.11	0.23	0.20	0.29	0.42	0.40	0.39	0.38	0.38	0.39	0.35	0.39	0.38
Na ₂ O	0.00	1.00	0.00	1.12	0.00	0.00	0.10	0.12	3.33	3.42	0.00	0.00	0.08	0.12	0.00	0.08	0.80	0.01	0.00	0.00	0.38	0.12	0.47	0.19
TiO ₂	0.03	0.02	0.02	0.03	0.05	0.02	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.09	0.13	0.26	0.36	0.37	0.37	0.31	0.33	0.34	0.33	0.31	0.34
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.02	0.02	0.02	0.05	0.02	0.04	0.05
NiO	0.10	0.12	0.13	0.13	0.14	0.12	0.11	0.14	0.15	0.19	0.15	0.18	0.15	0.11	0.11	0.07	0.07	0.08	0.09	0.09	0.07	0.09	0.06	0.07
ZnO	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.03	0.05	0.02	0.01	0.03	0.07	0.05	0.12	0.20	0.20	0.23	0.18	0.24	0.20	0.23	0.23	0.23
Cr ₂ O ₃	2.94	3.15	3.37	3.53	3.77	3.85	3.98	4.03	4.29	4.38	4.41	4.62	11.41	15.80	30.90	45.94	46.12	46.70	47.16	47.55	47.28	47.72	48.04	47.52
Total	91.38	93.27	91.88	93.11	92.44	92.45	92.65	92.15	95.56	95.76	92.51	92.86	92.53	93.36	92.87	93.26	94.53	94.39	94.63	94.44	94.74	93.78	94.67	93.92
Nombre de cations, calculé sur la base de 64 charges négatives																								
Si ⁴⁺	0.19	0.10	0.18	0.12	0.08	0.08	0.08	0.15	0.17	0.38	0.16	0.14	0.14	0.15	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ³⁺	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.03	0.01	0.01	0.02	0.05	0.04	0.02	0.32	0.51	1.38	2.27	2.21	2.18	2.17	2.18	2.12	2.15	2.12	2.12
Fe _{tot}	22.89	22.94	22.80	22.82	22.80	22.76	22.73	22.63	22.57	22.26	22.48	22.50	20.41	18.97	13.86	8.82	8.76	8.68	8.58	8.51	8.47	8.43	8.39	8.56
Fe ³⁺	15.1	15.1	15	15	15	14.9	14.9	14.9	14.8	14.6	14.73	14.7	12.7	11.5	6.953	2.727	2.84	2.82	2.78	2.63	2.78	2.5	2.55	2.565
Fe ²⁺	7.79	7.82	7.8	7.81	7.83	7.82	7.81	7.77	7.8	7.69	7.747	7.802	7.69	7.49	6.912	6.091	5.92	5.86	5.79	5.88	5.7	5.93	5.84	5.997
Mg ²⁺	0.11	0.08	0.08	0.09	0.10	0.10	0.10	0.11	0.09	0.12	0.14	0.11	0.21	0.42	1.01	1.86	2.05	2.10	2.16	2.07	2.26	2.03	2.10	1.96
Mn ²⁺	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	0.06	0.04	0.05	0.05	0.03	0.06	0.05	0.07	0.11	0.10	0.10	0.09	0.09	0.10	0.09	0.10	0.09
Na ⁺	0.00	0.60	0.00	0.68	0.00	0.00	0.06	0.07	2.01	2.06	0.00	0.00	0.05	0.07	0.00	0.05	0.45	0.01	0.00	0.00	0.21	0.07	0.27	0.11
Ti ⁴⁺	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.06	0.08	0.08	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
Co ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
Ni ²⁺	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02
Zn ²⁺	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.03	0.04	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05
Cr ³⁺	0.73	0.77	0.83	0.87	0.93	0.95	0.97	0.99	1.05	1.07	1.08	1.13	2.79	3.82	7.41	10.79	10.74	10.80	10.86	11.00	10.91	11.15	11.14	11.11
Total Charges +	64.2	64.7	64.2	64.8	64.1	64.1	64.1	64.2	66.2	66.5	64.19	64.16	64.2	64.3	64.15	64.01	64.4	64	64	63.9	64.2	64	64.2	64.06

FeO* = Fer total Fe_{tot} = Fe³⁺ + Fe²⁺

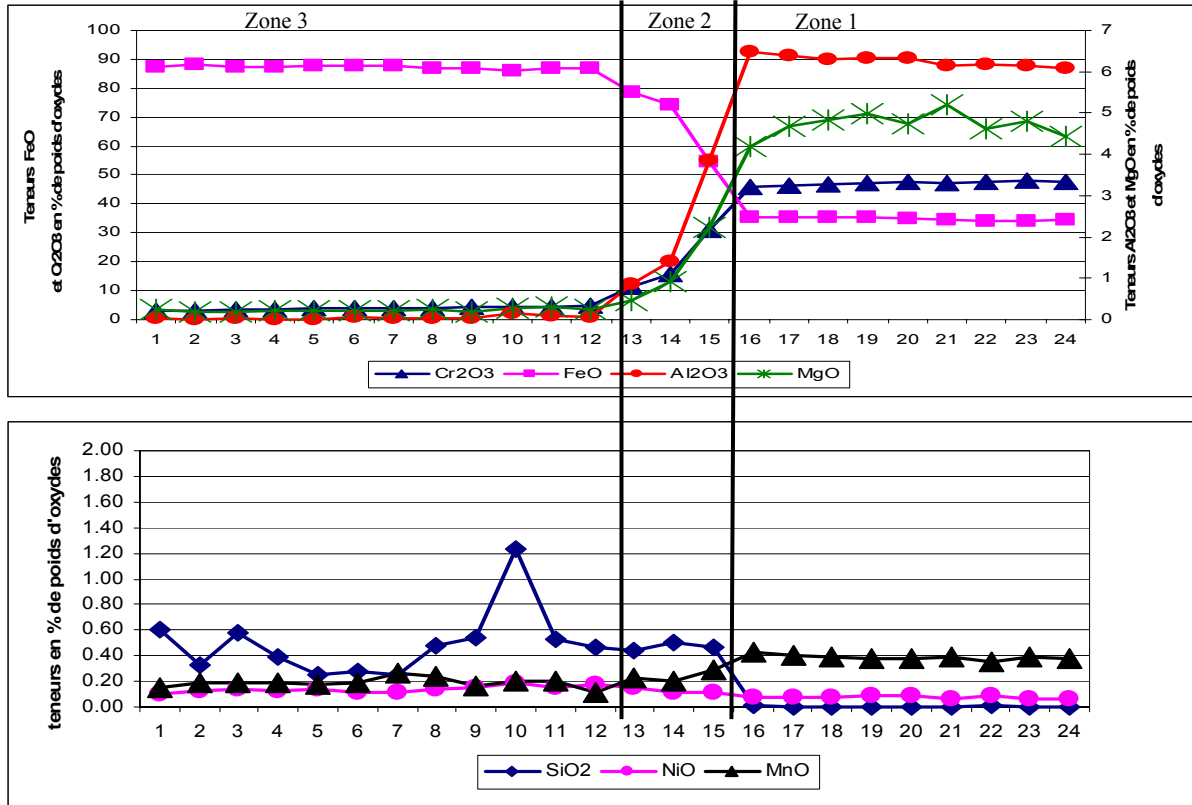


Figure V- 2: Variation de la composition chimique à travers les trois zones optique d'un grain de chromite (Planche V-2f)

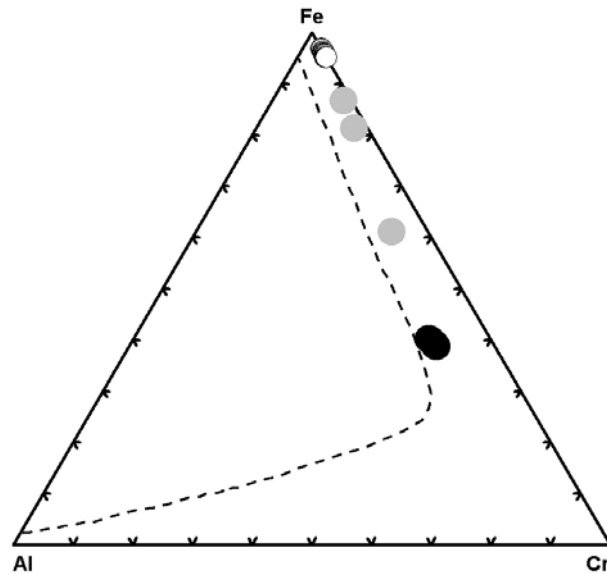


Figure V- 3 : Position dans un diagramme ternaire Fe-Al-Cr des différentes zones optiques et de la chromite: (●) chromite parentale ; (●) zone 2 et (○) zone 3. La ligne en pointillé représente la position approximation du solvus d'après Zakrzewski (1989)

III.2 Discussion

Depuis Spangenberg en 1943, plusieurs travaux ont confirmé la transformation pré-météorique des chromites primaires en ferritchromite (Thayer, 1946 ; Panagos et al., 1966 ; Onyeagocha, 1974 ; Bliss et al., 1975 ; Panayiotou, 1978 ; Boukili et al., 1983 ; Shen et al., 1988 ; Béziat et al., 1991 ; Burkhard, 1993). La ferritchromite ne correspond pas à une phase de composition spécifique, mais à un mélange cryptocristallin d'oxydes : $RO + R_3O_4$ (R = Cations), parfois oxydé en un mélange $RO + R_3O_4 + R_2O_3$ (Onyeagocha, 1974 ; Haggerty, 1976 ; Shen et al., 1988).

Les origines de la ferritchromite sont nombreuses :

- produit de la serpentinisation hydrothermale des complexes ultrabasiques pour certains (Spangenberg, 1943 ; Panayiotou, 1978 ; Boukili et al., 1983 ; Shen et al., 1988 ; Burkhard, 1993),
- résultat d'un métamorphisme régional pour d'autres (Mitra, 1972 ; Bliss et al., 1975 ; Evans et al., 1975),
- ou encore le résultat d'une transformation magmatique tardive des chromites déjà cristallisées (Panagos et al., 1966 ; Mitra et al., 1992).

Dans la zone anormale de la Rivière des Pirogues, la localisation des grains de chromite altérés dans les veines de serpentinisation (*Planche V-1d*), et le développement d'oxydes de fer primaire (*Tableau V-3*) autour de ces grains (*Planche V-2a, b, c, d*), privilégient une origine hypogène de la ferritchromite, liée à la serpentinisation hydrothermale.

La multiplicité des origines a imposé plusieurs hypothèses sur le mode de formation :

- (i) pour Ulmer (1974), la ferritchromite est un produit d'accroissement secondaire de la chromite. Mais si cette hypothèse explique bien les surcroissances d'oxydes de fer primaire observées autour des grains de spinelles chromifères dans cette étude (*Planche V-2a, b, c, d*), elle justifie mal la continuité spatiale et géochimique mise en évidence entre les cortex d'altération (zones 2 et 3) et la chromite primaire (zone 1) (*Planche V-2e et Figure V-2*),
- (ii) la transformation de la chromite en ferritchromite comme le résultat d'une oxydation secondaire de la chromite (augmentation du rapport Fe^{3+}/Fe^{2+}). L'oxydation Fe^{2+} en Fe^{3+} entraîne une distorsion du réseau cristallin, ce qui permet l'expulsion de Al, Mg et Cr (Mitra et al., 1992).

L'environnement réducteur qui régit le processus de serpentinisation (Eckstrand, 1975) exclut un tel processus,

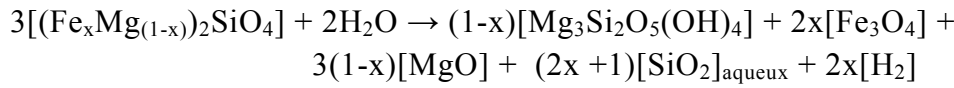
- (iii) pendant le processus de « ferritchromitisation », Fe devenu plus mobile que Cr et Al est expulsé du réseau cristallin de la chromite primaire et forme la couronne de ferritchromite à la périphérie du grain (Hoffman et al., 1978). Hypothèse proche de celle émise par Ulmer (1974) (i),
- (iv) la ferritchromite comme le résultat d'une exsolution à partir d'une solution solide initiale chromite-magnétite (Zakrzewski, 1989 ; Burkhard, 1993). Dans cette étude, l'évolution progressive de la composition chimique dans les cortex d'altération (**Figure V-2**) et leur positionnement du même côté du solvus que la chromite (**Figure V-3**) excluent cette hypothèse,
- (v) la ferritchromite comme le produit d'une transformation métasomatique induit par un métamorphisme régional (Mitra et al., 1972 ; Bliss et al., 1975). Dans la zone d'étude de la Rivière des Pirogues, aucune texture et structure de métamorphisme général n'a été signalée.

Dans cette étude, l'adjonction d'oxydes de fer primaire autour des grains de chromite, la mise en évidence de zones transitionnelles entre le liséré de surcroissance ferrifère et la chromite (*Planche V-2 e, f*) et le passage géochimique progressif entre les différents cortex (*Figure V-3*) privilégient l'hypothèse d'un rééquilibrage périphérique lors de la serpentinisation. Cette hypothèse s'appuie sur les travaux de Beeson et al. (1969), mettant en évidence la diffusion de cations dans le réseau cristallin des spinelles pendant la serpentinisation. En effet, d'après les auteurs Mg et Al peuvent être expulsés du réseau cristallin des spinelles chromifères, tandis que Fe y est incorporé pendant la phase de serpentinisation du protore. Des travaux similaires ont montré le lessivage de Al et Cr pendant le même processus (Haggerty, 1976).

L'hypothèse de formation que nous suggérons est que la magnétite ou maghémite (Bandyayera, 1997 ; Gaudin, 2002) issue de la serpentinisation hydrothermale de l'olivine (1) et (**voir chapitre IV**) forme des lisérés de surcroissance autour des grains de chromite (*Planche V-2a, b, c, d*). Ce contact entraîne dans certains cas une transformation de la chromite. La transformation se traduit chimiquement par les substitutions : (2) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$; (3) $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$; et (4) MgO-FeO (Bliss et al., 1975 ; Béziat et al., 1991).

(1) Réaction matrice silicatée ↔ solution hydrothermale

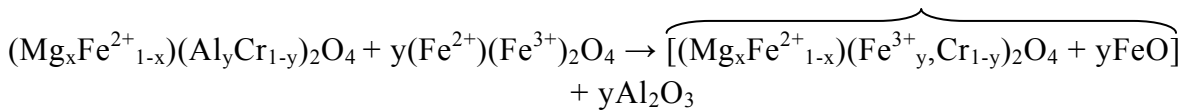
Olivine + eau → serpentine + magnétite + brucite



La magnétite produite lors de la serpentinisation de l'olivine forme un liséré de surcroissance autour des grains de chromite et induit une transformation caractérisée par les substitutions suivantes:

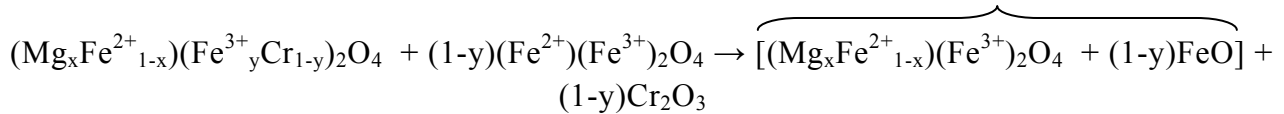
(2) Substitution Al_2O_3 par Fe_2O_3

Chromite + magnétite → Ferritchromite



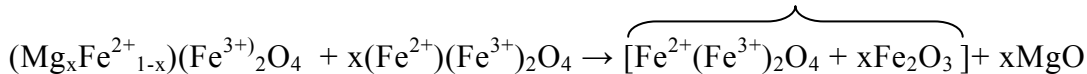
(3) Substitution Cr_2O_3 par Fe_2O_3

Ferritchromite



(4) Remplacement de MgO par FeO

Ferritchromite



Une partie de la silice libérée par la serpentinisation de l'olivine et véhiculée dans les fluides d'altération, se recombine au magnésium expulsé du réseau cristallin des chromite pour former des silicates hydratés de type serpentine $\text{Mg}_6[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ et/ou chlorite $(\text{Mg,Fe,Al})_3\text{Mg}_3[(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2](\text{OH})_6$, en intercalation dans la ferritchromite (Burkhard, 1993). La présence de telles phases est indirectement mise en évidence dans cette étude par l'ubiquité de la silice dans les analyses microsonde des franges d'altération (*Tableau V-3*) (Burkhard, 1993). De tels apports hydrothermaux expliquent l'enrichissement croissant en Ni de la chromite vers les cortex d'altération. Les valeurs sporadiques et parfois élevées de sodium restent difficiles à expliquer. Ces valeurs pourraient être induites par les silicates hydratés.

IV Altération latéritique et évolution des chromites

IV.1 Evolution morphologique et géochimique des grains de chromite dans le manteau latéritique

L'observation au MEB de grains de chromite platinifère, isolés par bêtée dans les horizons d'altérites friables (saproлите fine, allotérite et horizon à pisolites), a permis le suivi dans le manteau latéritique de leur évolution morphologique.

Dès la base de la saprolite fine, les grains de chromites montrent des figures de corrosion qui apparaissent préférentiellement le long des craquelures primaires du minéral (*Planche V-3a et b*). Au sommet de l'horizon saprolitique, la corrosion dessine un réseau de microdrains parcourant toute la surface du grain (*Planche V-3c*).

A la base de l'horizon d'allotérite, la dissolution creuse dans le spinelle chromifère d'importantes cavités, formant un véritable réseau « caverneux » (*Planche V-3d*). L'observation de coupes transversales de grains de chromite provenant de cet horizon, montre que la dissolution progresse dans le grain de manière centripète par élargissement des craquelures et ramification (*Planche V-3 e et f*). Dans cet horizon, l'apparition des premiers nodules et pisolites, s'accompagne de la cortification ferrugineuse des grains résiduels de chromite (*Planche V-3e*).

La caractérisation minéralogique par Diffraction de Rayons X, des dits cortex, indique qu'ils sont essentiellement composés de goéthite (4.185Å, 3.377Å, 2.700Å, 2.576Å, 2.444Å, 2.259Å, 2.202Å, 1.841Å, 1.796Å, 1.702Å, 1.598Å, 1.559Å, 1.481Å) et de traces d'hématite (3.690Å, 2.700Å, 1.841Å, 1.696Å).

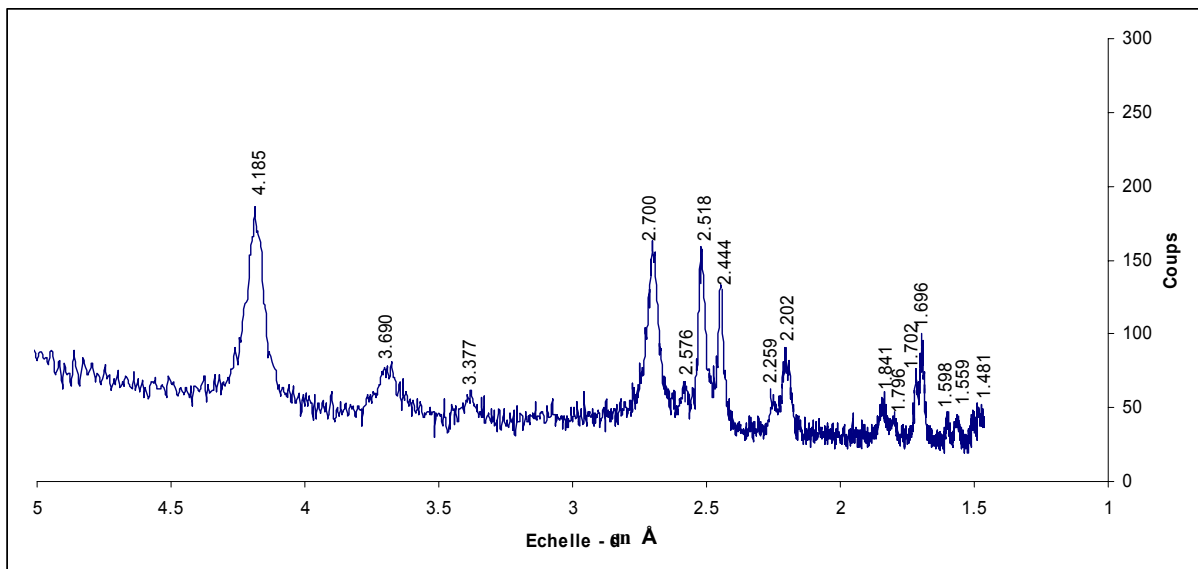


Figure V- 4 : Spectre DRX d'enveloppes corticales de grains résiduels de chromite

PLANCHE V- 3 : Evolution morphologique de grains de chromite dans le manteau d'altération

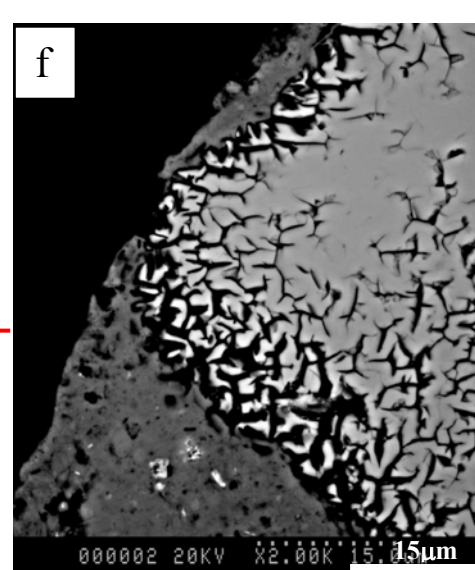
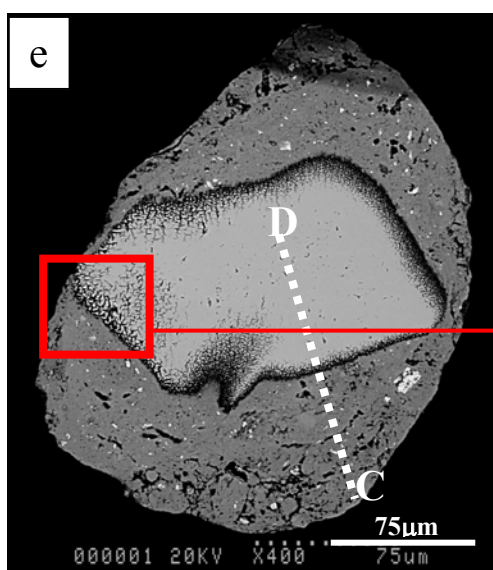
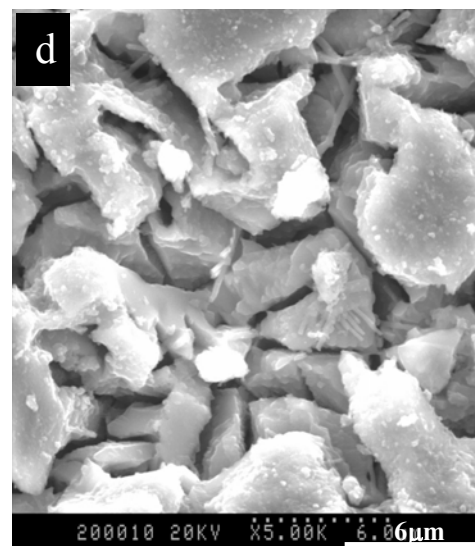
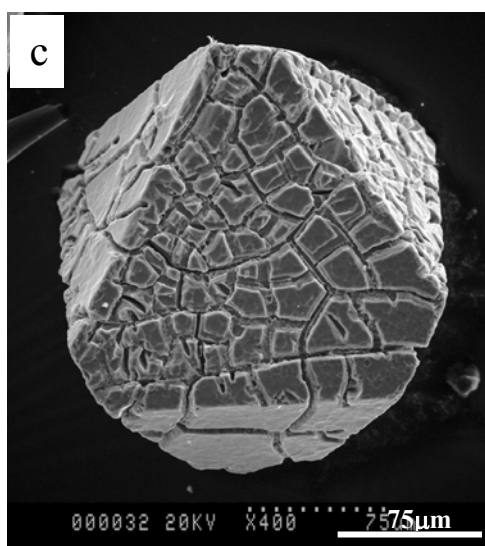
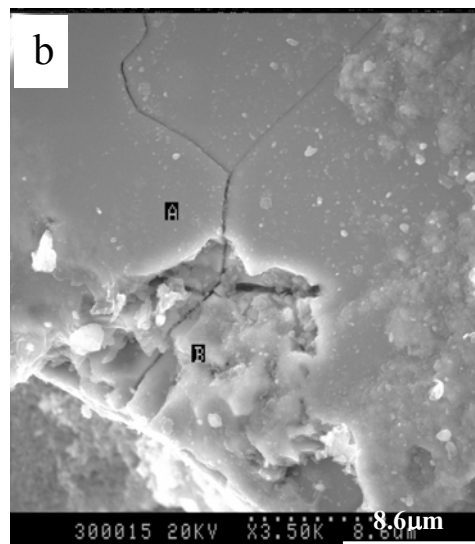
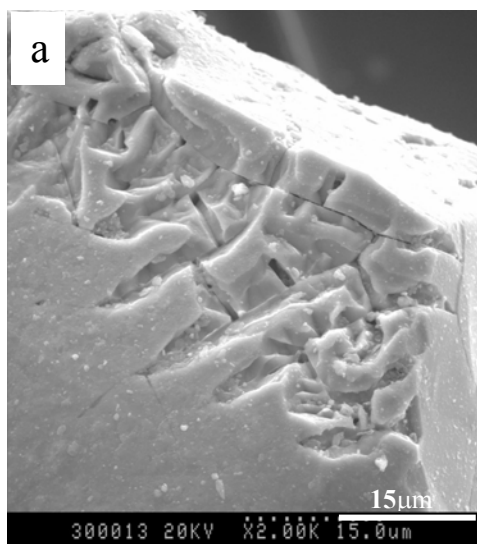
a) et b) : Images au MEB en mode SE. Corrosion débutante des chromites à la base de la saprolite fine. La dissolution affecte préférentiellement les couloirs de circulation des solutions d'altération que constituent les craquelures initiales du minéral

c) Image au MEB en mode SE. Grain automorphe de chromite quadrillé par un réseau de microdrains dans l'horizon d'allotérite.

d) Image au MEB en mode SE. Cavités et couloirs de dissolution dans un grain de chromite. Noter l'aspect caverneux de ce grain dans l'allotérite.

e) Image au MEB en mode SE. Nucléation d'un grain résiduel de chromite dans un cortex ferrugineux. CD : profil analytique à la microsonde électronique.

f) Image au MEB en mode SE. Zoom sur le front d'altération, montrant la progression de ce dernier par élargissement et ramification des couloirs de dissolution.



Le cortex goethitique et le grain de chromite ont été chimiquement caractérisés à la microsonde électronique suivant le transect CD (*Planche V-3e*). Les résultats consignés dans le *Tableau V-4*, corroborent bien la minéralogie du cortex avec 70 à 80% poids de Fe₂O₃. Accessoirement, on dose 3 à 4 % poids de SiO₂, 3 à 3.5% poids de Al₂O₃ et 3 à 4 % poids de Cr₂O₃. Les composants en traces sont : NiO (6000 à 8000 ppm), MnO (5000 à 10000 ppm) et TiO₂ avec des teneurs variant entre 4000 et 4500 ppm.

Tableau V- 4: composition chimique (analyses microsonde électronique) en pourcentage de poids d'oxydes du cortex goethitique et du noyau de chromite (profil CD)

	Cortex goethitique							Noyau de chromite							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO ₂	3.75	2.62	3.01	3.29	2.91	3.22	3.18	0.00	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	3.49	2.86	3.20	3.29	3.47	3.41	3.29	6.76	7.00	7.03	6.86	6.93	6.76	6.68	6.63
FeO*	73.81	79.01	76.81	74.64	73.67	73.08	75.88	43.00	41.32	40.72	41.78	41.83	41.65	41.12	41.26
MgO	0.37	0.19	0.22	0.38	0.19	0.36	0.17	5.27	4.61	4.48	4.97	5.02	5.01	5.07	4.92
MnO	0.58	0.52	0.54	0.51	0.65	0.75	1.03	0.43	0.35	0.36	0.42	0.45	0.38	0.44	0.48
NiO	0.68	0.57	0.63	0.68	0.71	0.70	0.78	0.09	0.08	0.10	0.10	0.09	0.08	0.11	0.10
TiO ₂	0.44	0.36	0.37	0.40	0.39	0.42	0.37	0.66	0.62	0.62	0.61	0.59	0.58	0.53	0.54
Cr ₂ O ₃	3.43	2.74	2.73	3.78	3.88	4.12	3.90	42.87	43.12	44.04	44.26	44.29	44.98	45.29	46.52
Total	86.55	88.87	87.51	86.97	85.87	86.06	88.61	99.08	97.12	97.38	99.00	99.19	99.44	99.23	100.43

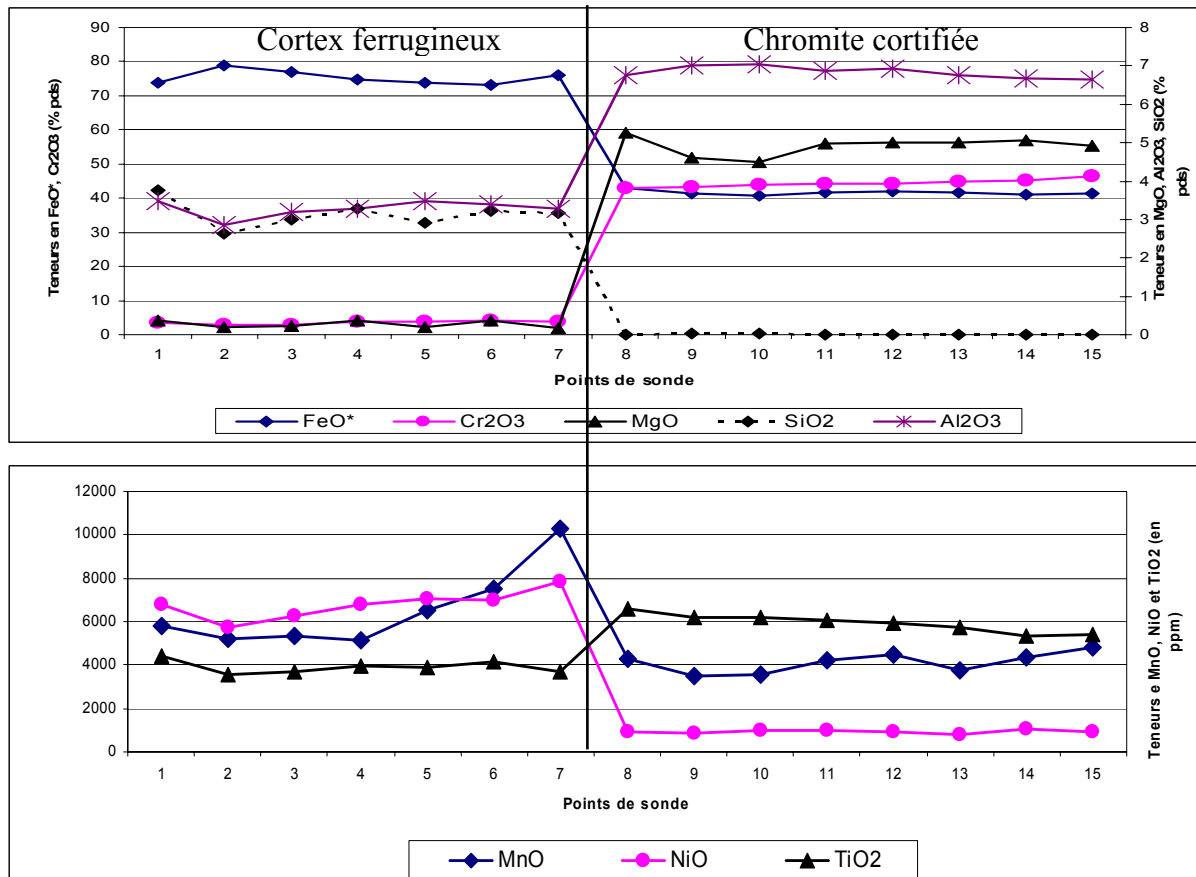


Figure V- 5: Variation géochimique entre le cortex ferrugineux et le noyau à chromite (on notera le passage franc entre les deux phases)

Le contact entre le cortex et le noyau à chromite est chimiquement très tranché (**Figure V-5**). FeO* passe de 75% poids en moyenne dans le cortex ferrugineux à 41% poids dans la chromite.

Le chrome qui titre 42.87% poids de Cr₂O₃ dans la chromite passe à 3.90% poids dans le cortex, tandis que MnO passe de 0.43 à 0.7% en moyenne dans le même sens, avec des pics à 1%.

Les teneurs en aluminium baisse de moitié entre la chromite et le cortex, passant de 6.76% à 3.41% poids de Al₂O₃.

Le magnésium (MgO) qui compte pour environ 5% poids de la chromite disparaît quasiment dans le cortex (moins de 0.5% poids).

Le nickel, NiO passe de 900 ppm environ dans le noyau à 7000 ppm dans la couronne ferrugineuse pendant que TiO₂ diminue de 6000 à 4000 ppm dans le même sens.

Ces coupures géochimiques très franches entre les deux phases (**Figure V-5**) indiquent l'inexistence de liens génétiques entre elles.

A ce stade d'altération, la chimie de la chromite (*Tableau V-4 analyses 8 à 15*) résiduelle est quasi identique à celle de la chromite parentale (*Tableau V-1*).

Une observation plus fine des cortex au Microscope Electronique à Transmission (MET), révèle que les fortes teneurs en chrome (4% poids de Cr₂O₃) et en manganèse (jusqu'à 1% poids de MnO), sont liées à des reliques microscopiques de chromite (**Figure V-6a et Tableau V-5**) et à une phase formée d'enchevêtrements fibreux, et de composition essentiellement manganésifère (**Figure V-6b et Tableau V-5**). La forme aciculaire de ces minéraux, leur aspect en papier froissé et leur composition chimique les rapprochent du composé mixte de lithiophorite-asbolane connu dans les latérites de Nouvelle-Calédonie (Manceau et al., 1987 ; Quantin et al., 2002).

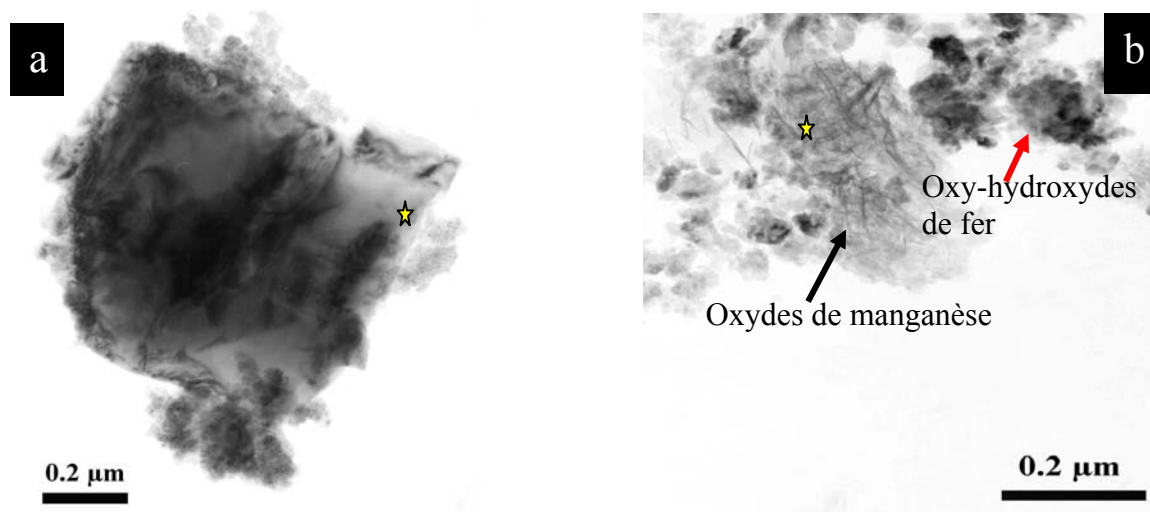


Figure V- 6: Photographies MET d'une relique de Chromite et de fibres d'oxydes de manganèse dans les cortex ferrugineux de grains de chromite

☆) Localisation des analyses consignées dans le tableau V-5

Tableau V- 5 : Analyses semi quantitatives à l’EDS d’une relique de chromite et des fibres d’oxydes de manganèse dans un cortex ferrugineux

	O	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Ni	Cr	Total
Chromite	47.7	2.6	4.1	0	0	22.2	0	23.2	99.8
lithiophorite-asbolane ?	64.8	1.1	1.7	4.2	22.2	4.2	1.8	0	100

Dans l’horizon sommital à pisolites, la quasi-totalité des grains résiduels de chromite sont entourés de cortex ferrugineux. Les cortex, optiquement homogène dans l’horizon sous-jacent, présentent souvent à ce niveau une zonation (**Planche V-4a, b, c et d**), avec une enveloppe interne gris-clair recouverte du cortex gris-foncé décrite plus haut (**Planche V-4d**).

La caractérisation minéralogique du cortex gris-clair (enveloppe gris-clair) par spectrométrie RAMAN révèle qu’elle est essentiellement hématitique (1315.55, 654.12, 604.17, 401.43, 291.11, 221.01 cm⁻¹) (**Figure V-7**).

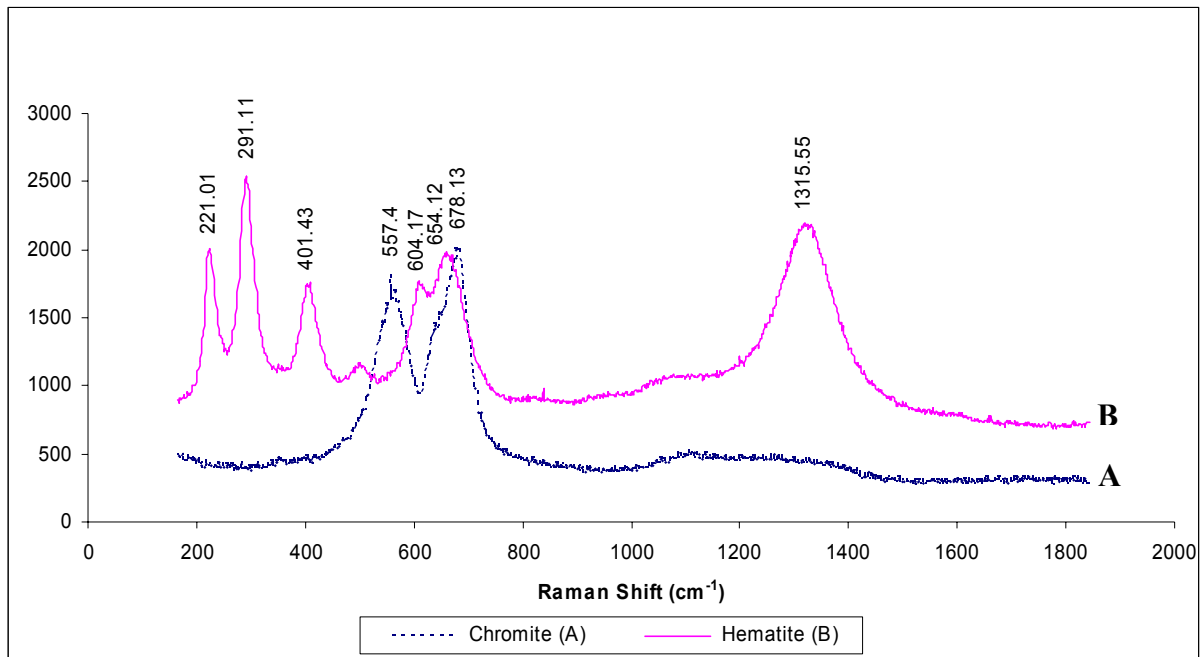


Figure V- 7: Spectres RAMAN des cortex du pisolite (Planche V-4e) : (A) : chromite et (B) hématite.

Sa caractérisation géochimique à la microsonde électronique suivant le transect EF (Planche V-4d et *Tableau V-6*), indique des teneurs en Fe₂O₃ proche de 80% poids. Accessoirement on mesure de l’aluminium (2 à 3% poids de Al₂O₃), du chrome (1 à 3% poids de Cr₂O₃) et de la silice (2 à 3% poids de SiO₂).

Le passage du cortex à dominante goéthitique au cortex hématitique s’accompagne en valeurs cationiques d’une augmentation de Fe³⁺, qui passe 3.35 à 3.55. Cette augmentation des cations ferrifères se fait essentiellement au détriment de Al³⁺, dont la proportion passe de 3.55 cations à 3.35, et dans une moindre mesure de Ni²⁺ (**Figure V-8**).

Tableau V- 6 : composition chimique (analyses microsonde en % poids) des cortex ferrugineux suivant le profil EF (Planche V-4d).

	Cortex goéthitique					Cortex hématitique								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	2.57	2.49	2.69	2.60	2.91	2.94	2.84	2.88	2.79	2.79	2.61	2.78	2.78	2.68
Al ₂ O ₃	3.90	4.15	4.33	3.10	1.74	1.91	1.92	1.86	2.19	2.00	4.38	2.04	3.61	2.01
FeO*	74.32	75.98	75.68	76.56	78.66	81.84	81.65	81.60	81.67	81.27	81.40	81.04	81.11	80.65
MgO	0.18	0.15	0.22	0.10	0.07	0.11	0.11	0.10	0.08	0.08	0.09	0.08	0.08	0.10
MnO	0.57	0.62	0.64	1.09	0.39	0.47	0.34	0.35	0.43	0.34	0.50	0.37	0.20	0.19
NiO	0.53	0.42	0.39	0.26	0.15	0.15	0.16	0.19	0.19	0.20	0.26	0.25	0.29	0.26
TiO ₂	0.09	0.09	0.06	0.12	0.12	0.13	0.13	0.12	0.14	0.15	0.16	0.15	0.19	0.19
Cr ₂ O ₃	2.56	1.69	1.47	1.22	1.37	1.63	1.67	1.80	1.94	2.15	2.38	2.41	3.21	3.24
Total	84.72	85.60	85.49	85.05	85.40	89.18	88.82	88.91	89.42	88.99	91.76	89.12	91.46	89.33
	Nombre de cations, calculé sur la base de 12 charges négatives					Nombre de cations, calculé sur la base de 12 charges négatives								
Si ⁴⁺	0.15	0.15	0.16	0.16	0.17	0.17	0.16	0.17	0.16	0.16	0.14	0.16	0.15	0.15
Al ³⁺	0.28	0.29	0.30	0.22	0.12	0.13	0.13	0.13	0.15	0.14	0.29	0.14	0.24	0.14
Fe ³⁺	3.35	3.39	3.37	3.46	3.55	3.54	3.54	3.54	3.52	3.52	3.38	3.51	3.39	3.48
Mg ²⁺	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Mn ²⁺	0.03	0.03	0.03	0.06	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
Ni ²⁺	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Ti ⁴⁺	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cr ³⁺	0.12	0.08	0.07	0.06	0.07	0.07	0.08	0.08	0.09	0.10	0.10	0.11	0.14	0.15
Total charges +	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00

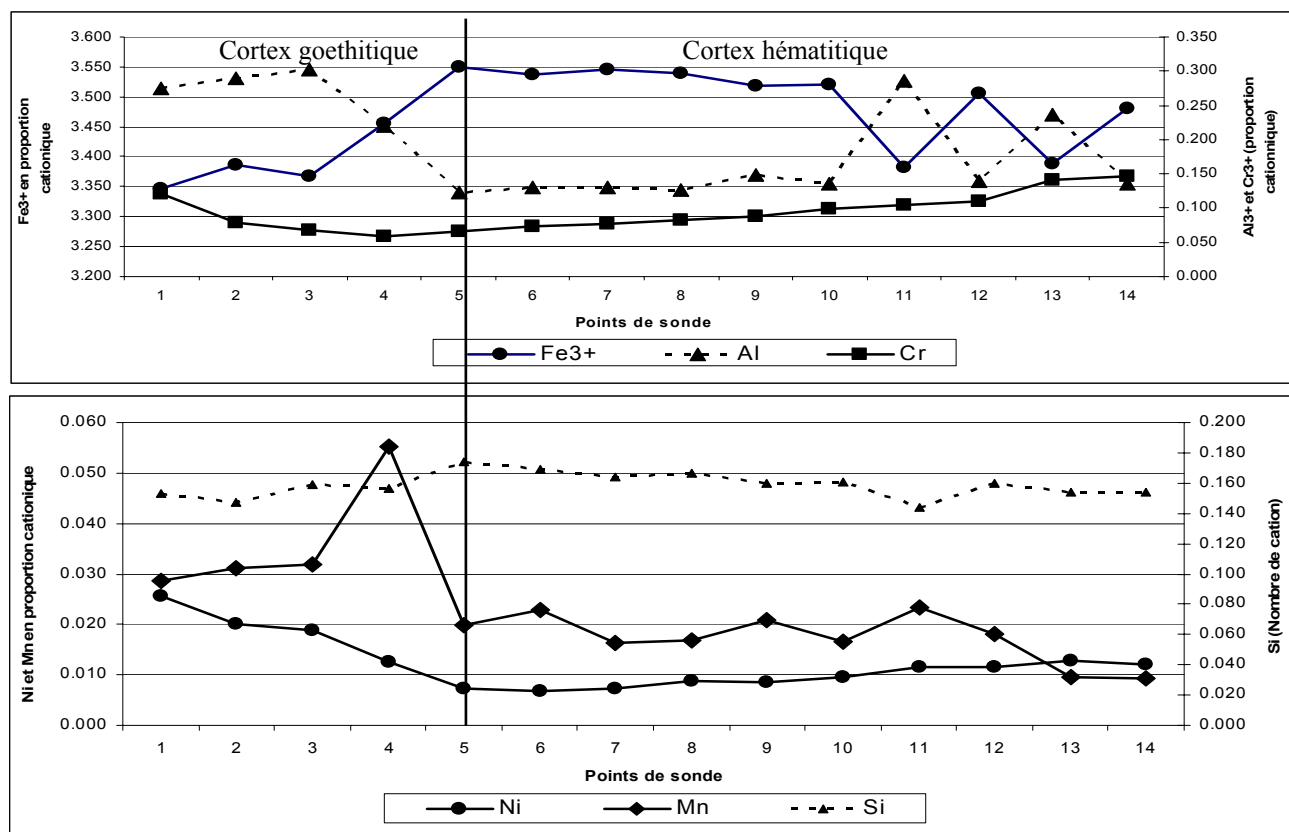


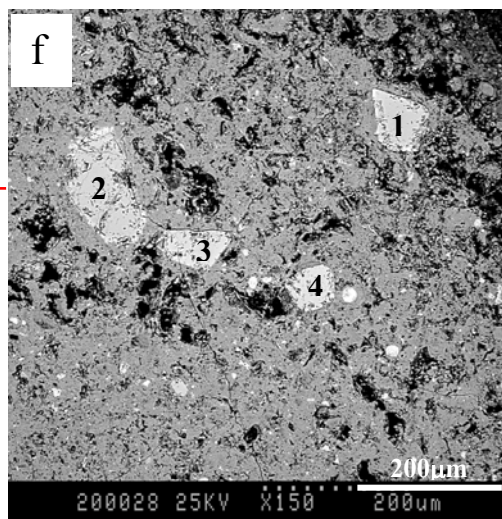
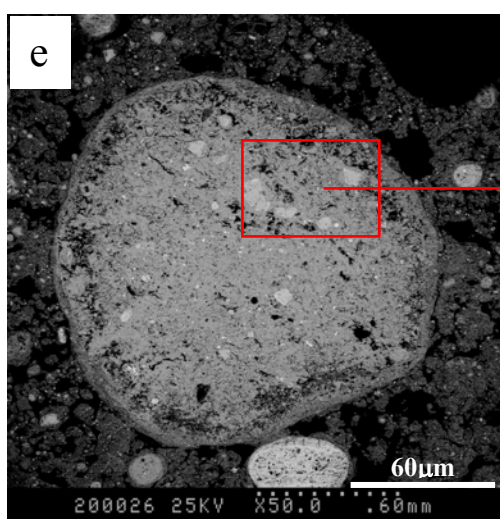
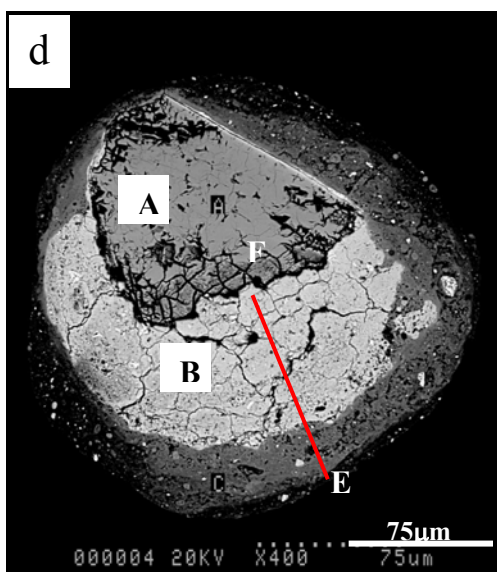
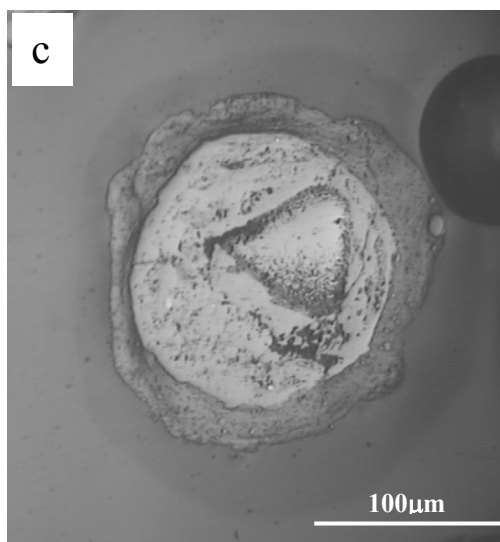
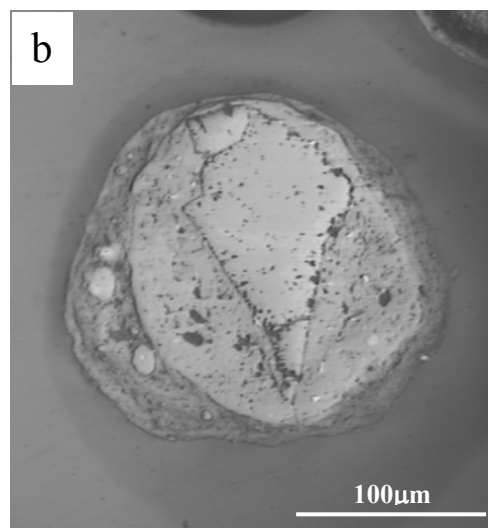
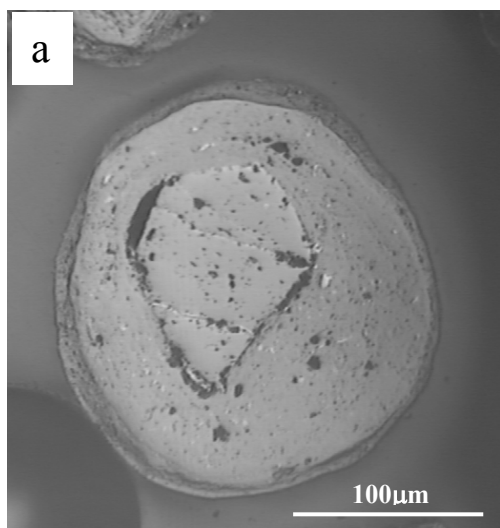
Figure V- 8: Variations géochimiques accompagnant le passage du cortex externe essentiellement goéthitique au cortex interne hématitique

PLANCHE V- 4: Vues en coupes transversales de pisolites ferrugineux à noyaux à chromite dans l'horizons à pisolites.

a, b, c) Images au spectromètre RAMAN de coupes transversales de pisolites ferrugineux provenant de l'horizon sommital. On notera la zonation du cortex autour du grain de chromite

d) Image au MEB en BSE d'un pisolite zoné. Noter la différence de pouvoir réflecteur entre l'enveloppe interne hématitique et l'enveloppe externe goethitique. A et B : points d'analyse spectrométrie RAMAN. EF : profil analytique à la microsonde électronique.

e et f) très petits grains de chromite dispersés dans un pisolite sans noyau. 1, 2, 3 et 4 : points d'analyses chimiques à la microsonde électronique et dont les résultats sont consignés dans le *tableau V-7*.



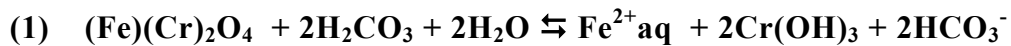
Dans les stades ultimes de l'altération, la chromite parentale est réduite en de très petits grains (*Planche V-4 e, f*). Lorsque ces reliques sont suffisamment grandes pour être analysées à la microsonde électronique (*Tableau V-7*), leur composition chimique est identique à celle de la chromite parentale (*Tableau V-1*).

Tableau V- 7: Composition chimique en pourcentage de poids d'oxydes (analyses microsonde électronique) de reliques de chromites (Planche V-4f)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MgO	MnO	NiO	ZnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Total
1	0.00	12.35	36.19	3.61	0.41	0.03	0.12	0.39	44.42	97.53
2	0.00	10.60	37.10	4.30	0.38	0.04	0.13	0.34	44.82	97.72
3	0.00	10.25	37.25	4.25	0.39	0.04	0.11	0.34	45.43	98.05
4	0.00	10.24	36.30	4.18	0.41	0.05	0.13	0.35	45.87	97.53

IV.2 Discussion

La dissolution congruente de la chromite en milieu supergène est un processus d'hydrolyse qui requiert un environnement fortement réducteur, capable de maintenir en solution le fer sous forme Fe²⁺. Lorsque les conditions d'hydratation et d'oxydoréduction du milieu sont favorables, le Cr(III) contenu dans la chromite est hydroxylé selon la réaction (1) (Cooper, 2002).



De telles conditions d'hydratation et d'oxydo-réduction sont particulièrement réunies à la base des profils d'altération (engorgement permanent ou périodique et battements de la nappe phréatique). Cela justifie la corrosion des chromites dans la saprolite fine et même à la base des horizons d'allotérite.

L'hydroxyde de chrome Cr(OH)₃ issu de la dissolution des chromites est adsorbé sur les hydroxydes et oxydes de fer et de manganèse, présents dans le milieu d'altération (McKenzie, 1977 ; Manceau et al., 1992 ; Fendorf et al., 1992, 1995).

Dans les horizons de sub-surface et de surface (sommet allotérite et horizons à pisolites), bien aérés et oxydants, la dissolution des chromites est « catalysée » par le processus de nucléation systématique des grains résiduels. En effet, Cooper (2002) montre que les nodules et concrétions dans les sub-sols et top-sols des sols latéritiques sur roches ultrabasiques du Zimbabwe, créent des micro-environnements soumis à des cycles d'oxydo-réduction. Dans cette étude, les micro-environnements intra-nodulaires et intra-pisolites sont susceptibles d'être soumis à de tels cycles d'oxydo-réduction et donc de permettre la corrosion des chromites résiduelles.

La distribution de Fe^{3+} et Al^{3+} entre l'hématite et la goethite est liée à l'incorporation préférentielle de Al^{3+} dans la goethite (33% mole maximum) par rapport à l'hématite (17% mole maximum) (Schwertmann et al., 1986). Cette incorporation se fait en remplacement de Fe^{3+} (Schwertmann et al., 1986 ; Singh et al., 1992 ; Manceau et al., 2000).

La possibilité de substituer Ni^{2+} au Fe^{3+} dans la goethite et l'hématite est bien connue (Manceau et al., 2000 ; Singh et al., 2000, 2002). Mais nos moyens d'investigation dans cette étude, ne nous permettent pas de dire si les variations de teneurs en Ni^{2+} entre goethite et hématite sont liées à un processus d'incorporation préférentielle de l'élément dans l'un ou l'autre minéral ou à une simple adsorption ou même à la présence de microphases porteuses (Singh et al., 1992).

Dans les sub-sols et top-sols des profils latéritiques, le pH peut atteindre des valeurs particulièrement basses (≈ 3) sous l'influence du CO_2 atmosphérique (Friedrich et al., 1984 ; Marker et al., 1991). De telles gammes de pH, sont susceptibles d'entraîner une de-hydroxylation de l'hydroxyde de chrome ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) (Breeze, 1973) (2)



V Conclusion

Les observations microscopiques et les analyses géochimiques montrent que :

- 1) la chromite à minéraux du groupe du platine de la Rivière des Pirogues s'est formée dans un magma différencié, grâce à l'apport d'un nouveau flux magmatique riche en chrome. Cette cristallisation à partir d'un liquide magmatique évolue explique le caractère géochimique transitionnel entre ophiolites et intrusions litées de ces chromites avec d'ailleurs une légère tendance vers les intrusions de type Bushveld,
- 2) la chromite formée a été localement (dans les veines de serpentinisation) transformée en ferritchromite au contact des oxydes de fer issus de la serpentinisation de l'olivine. La transformation induite par le contact entre la chromite et la magnétite ou la maghémite a conduit à une élimination quasi-totale de Cr, Al et Mg,
- 3) l'altération supergène qui affecte le massif ultrabasique depuis sa mise au contact de l'atmosphère, de l'hydrosphère et de la biosphère, entraîne une dissolution congruente des chromites et leur dislocation dans la manteau d'altération, libérant ainsi les minéraux du groupe du platine en inclusion.

CHAPITRE VI

*BILANS GEOCHIMIQUES ET TRANSFERTS DE
MATIERES*

I Introduction

La mobilisation et la redistribution des éléments chimiques pendant l'altération supergène est un processus complexe, contrôlé à la fois par la dissolution des minéraux primaires, la formation de phases secondaires, les phénomènes d'oxydoréduction, les transferts de matière, les co-précipitations et les échanges ioniques entre divers minéraux (Harris et al., 1966 ; Nesbitt, 1979 ; Cramer et al., 1983 ; Nesbitt et al., 1992 ; Islam et al., 2002).

En dépit de cette complexité, des concepts généraux ont été formulés sur le comportement en milieu d'altération supergène des éléments majeurs, des éléments mineurs et des traces (Middelburg et al., 1988 ; Marker et al., 1991 ; Dequincey et al., 2002 ; Chabaux et al., 2003 ; Compton et al., 2003).

Dans cette étude, la caractérisation géochimique du manteau d'altération a été faite à partir des éléments chimiques majeurs et des métaux de transition (Cr, Ni, Mn, Co, V, Ti).

Les premiers ont été analysés par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy), et les seconds à l'ICP-MS (Inductively coupled plasma - mass spectrometry) au Laboratoire du Centre de Géochimie de la Surface (CGS) à Strasbourg. Les terres rares, particulièrement appauvries dans les formations ultrabasiques, n'ont pas été prises en compte, leurs teneurs étant souvent proches de la limite de détection.

Tous les échantillons de roches, d'altérites et de sols, ont été préparés par fusion alcaline.

II Distribution des éléments dans les profils d'altération

II.1 Le manteau d'altération sur werhlite : Profil PG

II.1.1 Les éléments majeurs : SiO₂, MgO, Fe₂O₃

Dans la werhlite saine, la silice (SiO₂), le magnésium (MgO), et le fer (FeO) représentent respectivement 39%, 35%, et 19% (*Tableau VI-1*).

Dans la saprolite grossière, les teneurs en silice diminuent légèrement, passant de 39% à 34% à la base de l'horizon et à 21% au sommet. Le magnésium passe de 35% à 23% dans les premiers stades d'altération supergène, et à 7% au toit de la saprolite grossière. Les teneurs en fer augmentent de 19 à 33% puis à 56% respectivement à la base et au sommet de la saprolite grossière.

Dans la roche altérée friable (saprolite fine), la silice ne titre plus que 6 à 4% de poids d'oxydes à la base et de 2 à 1% au sommet. Le magnésium subit une diminution plus importante, et ne représente plus que 1% en poids d'oxydes de la saprolite fine à sa base

et 0.5% au sommet. Les concentrations de Fe₂O₃ atteignent 75-80% dans cet horizon. Dans l'allotérite sommitale, les teneurs en silice, magnésium, fer et chrome n'évoluent pas par rapport à l'horizon sous-jacent (**Figure VI-1**).

II.1.2 Les éléments mineurs : Al₂O₃ et Cr₂O₃

Al₂O₃ et Cr₂O₃ représentent respectivement 0.5 et 1.5% du poids de la werhlite parentale. Ces teneurs se conservent à la base de la saprolite grossière. Elles augmentent au sommet de cet horizon et atteignent 1% pour Al₂O₃ et 3% pour Cr₂O₃. La tendance se confirme dans la saprolite fine, et les teneurs restent voisines des valeurs sus-jacentes. Dans l'allotérite Cr₂O₃ titre 4%, et Al₂O₃ reste autour de 1%.

II.1.3 Les métaux de transition et métaux traces : Mn, Co, Ni, et Ti

Les teneurs en Mn, augmentent régulièrement, passant de 2000 ppm dans la werhlite non altérée à plus de 9000 ppm dans l'allotérite. Les teneurs en Co et Ni marquent deux phases d'évolution. Une phase d'accroissement entre le bedrock et la base de la saprolite fine. Les concentrations de Co et Ni passent alors respectivement de 200 ppm à 3000 ppm, et de 4000 ppm à plus de 9000 ppm. Et une seconde étape (sommet de la saprolite fine et allotérite), caractérisée par une décroissance des teneurs par rapport à leurs niveaux de la base de la saprolite fine. Le cobalt ne titre dans ces horizons qu'autour de 2000 ppm et le nickel 6000 ppm. Le titane peu abondant dans ces formations, marque une évolution en dents de scie.

Tableau VI- 1: Analyses chimiques totales des horizons du Profil PG

Echant.	Roche mère		Saprolite grossière		Saprolite fine					Allotérite	
	PG34	PG35	PG32	PG31	PG36	PG37	PG38	PG39	PG41	PG43	PG44
Prof.(cm)	-400	-350	-310	-230	-200	-170	-140	-110	-70	-25	0
SiO ₂ (%)	39.48	39.81	34.65	21.27	6	4.08	3.32	2.99	2.2	2.09	1.88
Al ₂ O ₃ (%)	0.68	0.58	0.56	0.97	0.67	1.09	1.02	0.75	1.17	2.43	0.95
Fe ₂ O ₃ (%)	19.89	18.86	33.78	56.79	75.11	76.14	77.46	77.33	78.36	75.82	78.01
CaO (%)	0.34	0.36	0.14	0.14	0.07	0.02	0.05	0.05	0.03	0.02	0.03
MgO (%)	34.36	35.19	22.97	7.17	1.47	1.26	0.67	0.6	0.65	0.42	0.38
Cr ₂ O ₃ (%)	1.54	1.45	1.82	2.88	2.14	3.56	2.84	3.62	4.06	4.85	4.42
LOI (%)	3.02	2.91	4.97	8.99	11.41	10.86	11.48	11.66	10.95	11.84	11.86
Total	99.31	99.16	98.89	98.21	96.87	97.01	96.75	97.00	97.42	97.47	97.53
Ti (ppm)	59.9	59.9	59.9	179.7	119.8	179.7	239.6	119.8	239.6	658.9	239.6
Mn (ppm)	2012.4	1935	3483	5340.6	8127	8359	8359.2	7817.4	8281.8	8514	9365.4
Co (ppm)	215	253	399	577	3140	2730	3080	3010	2670	1950	1140
Ni (ppm)	2910	4040	4230	6430	1.11%	9190	8250	8820	6140	6760	5530
V (ppm)	84	44	56	110	83	159	106	110	160	180	108
Zn (ppm)	135	132	165	295	463	441	496	457	449	538	462

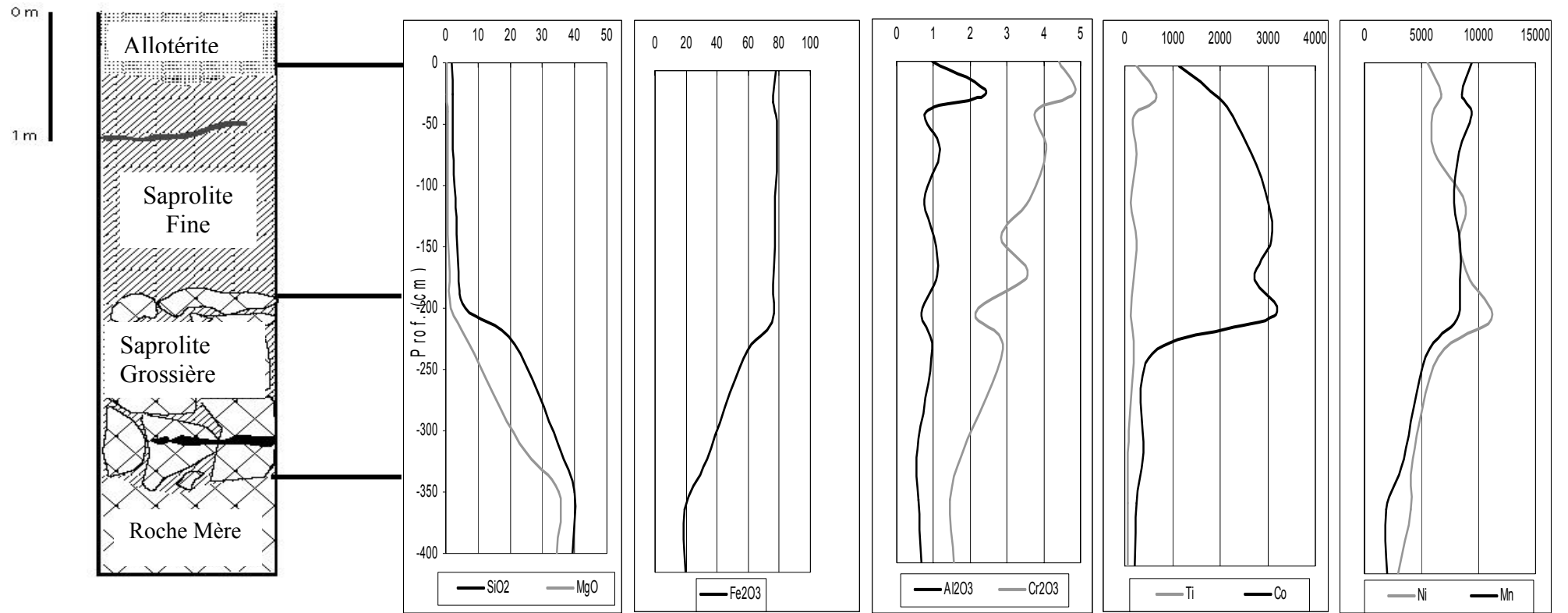


Figure VI- 1 : Variations de SiO₂, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃ et Cr₂O₃ (teneurs en pourcentages) et Ti, Co, Ni et Mn (teneurs en ppm) dans le Profil PG

II.2 Manteau d'altération sur pyroxénite : Profil PA

II.2.1 Les éléments majeurs : SiO₂, MgO, CaO, Fe₂O₃

Ces éléments varient très peu entre le bedrock et la saprolite grossière, conservant des teneurs entre 51 et 53 % pour SiO₂, 10 – 13% d'oxydes de fer, 5 à 10% de CaO et 20 à 26% de MgO.

A l'exception du fer, tous les éléments enregistrent une décroissance à la base de la saprolite fine, avec des teneurs moyennes en SiO₂, CaO et MgO, respectivement de 40%, 5% et 20% (*Tableau VI-2*). Au sommet de cet horizon, les diminutions sont plus significatives et les teneurs moyennes mesurées ne sont plus que de 17, 4 et 5% pour SiO₂, CaO et MgO respectivement. Les teneurs en oxydes de fer croissent rapidement dans cet horizon, passant de 12% au sommet de la saprolite grossière à 25% à la base de la saprolite fine et à 55% au sommet.

La silice dans les horizons de surface (allotérite et horizon à pisolites) ne titre que 2 à 3% en poids d'oxydes, alors que le calcium et le magnésium y sont quasi absents (teneurs inférieures à 1%) (**Figure VI-2**). Ces horizons constituent les domaines des oxydes de fer par excellence avec 75-80% de Fe₂O₃.

II.2.2 Les éléments mineurs : Cr₂O₃ et Al₂O₃

En dehors de toute anomalie chromifère, le chrome et l'aluminium sont présents en composants mineurs dans la pyroxénite, avec des concentrations moyennes de 1.5% de Al₂O₃ et 3000 ppm de Cr₂O₃ (*Tableau VI-2*). Ces teneurs changent peu dans la saprolite grossière, en dépit de quelques pics sporadiques à 3% pour Al₂O₃. Une augmentation se dessine clairement à partir de la saprolite fine, et les teneurs en Al₂O₃ et Cr₂O₃ atteignent respectivement 3.5% et 2.5%. Cette tendance se maintient dans les horizons sus-jacents avec des concentrations proches des valeurs ci-dessus citées.

II.2.3 Les métaux de transition et métaux traces : Mn, Ni, Co et Ti

Ces éléments montrent globalement peu de variations dans la saprolite grossière par comparaison à la pyroxénite parentale. Les teneurs en Mn, Ni, Co et Ti dans ces formations sont respectivement de 1600, 1100, 70 et de 500 ppm. Ces teneurs augmentent dans la saprolite fine et atteignent respectivement 2500, 2000, 250 et 1000 ppm. Cette augmentation se confirme pour Mn, Ni, et Co, dans l'allotérite où on dose respectivement pour ces éléments 5000, 5500 et 600 ppm. Le titane marque une décroissance et titre 750 ppm.

Dans l'horizon à pisolites les différentes tendances se conservent par rapport à l'horizon sous-jacent.

Tableau VI- 2: Analyses chimiques totales des horizons d'altération en pourcentage poids

Faciès	Roche Mère		Saprolite Grossière					Saprolite Fine					Allotérite					Horizon à Pisolites		
Echant.	PA22	PA21	PA20	PA19	PA17	PA16	PA14	PA15	PA12	PA11	PA10	PA9	PA8	PA7	PA6	PA5	PA4	PA3	PA2	PA1
Prof.(cm)	-245	-210	-200	-190	-170	-160	-140	-130	-120	-110	-100	-85	-80	-70	-60	-50	-40	-30	-20	0
SiO ₂ (%)	52.10	53.30	52.30	52.30	51.10	51.60	48.70	44.60	38.40	30.00	5.40	3.20	2.30	2.70	2.20	2.10	2.40	2.20	2.90	2.70
Al ₂ O ₃ (%)	1.60	1.40	1.50	1.90	3.20	1.70	3.10	1.20	3.52	3.70	3.60	3.40	2.80	3.40	3.10	3.50	3.70	3.50	3.50	3.50
Fe ₂ O ₃ (%)	9.60	10.40	10.10	10.60	10.80	13.80	12.50	20.40	29.58	41.20	73.16	77.70	78.45	78.31	79.10	79.30	78.30	77.74	78.60	78.20
CaO (%)	8.33	7.66	9.48	10.00	11.10	8.62	5.80	2.81	7.60	7.82	0.67	0.08	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.05	0.04
MgO (%)	26.20	25.20	23.30	21.70	20.50	23.20	25.07	26.10	13.35	9.31	1.35	0.64	0.39	0.42	0.36	0.29	0.33	0.41	0.04	0.36
Cr ₂ O ₃ (%)	0.28	0.32	0.31	0.55	0.26	0.59	0.78	0.35	0.89	1.20	2.77	2.79	2.95	3.12	2.58	2.75	2.58	2.71	2.76	2.69
TiO ₂ (%)	0.08	0.08	0.09	0.11	0.17	0.09	0.17	0.06	0.15	0.21	0.17	0.17	0.13	0.16	0.14	0.16	0.18	0.15	0.16	0.16
MnO (%)	0.21	0.21	0.21	0.23	0.22	0.26	0.32	0.33	0.45	0.58	0.69	0.65	0.62	0.69	0.57	0.66	0.66	0.73	0.69	0.84
NiO (%)	0.15	0.16	0.14	0.13	0.13	0.15	0.22	0.47	0.24	0.50	0.64	0.72	0.47	0.85	0.59	0.71	0.67	0.61	0.63	0.62
CoO (%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.04	0.12	0.13	0.12	0.07	0.08	0.06	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
LOI (%)	1.62	1.20	1.60	1.50	2.48	0.68	3.34	4.41	4.89	6.10	10.55	10.00	10.55	10.60	9.70	10.50	10.00	9.90	10.20	10.50
Total	100.18	99.95	99.05	99.04	99.98	100.71	100.04	100.75	99.13	100.76	99.15	99.48	98.76	100.37	98.43	100.08	98.94	98.06	99.62	99.70

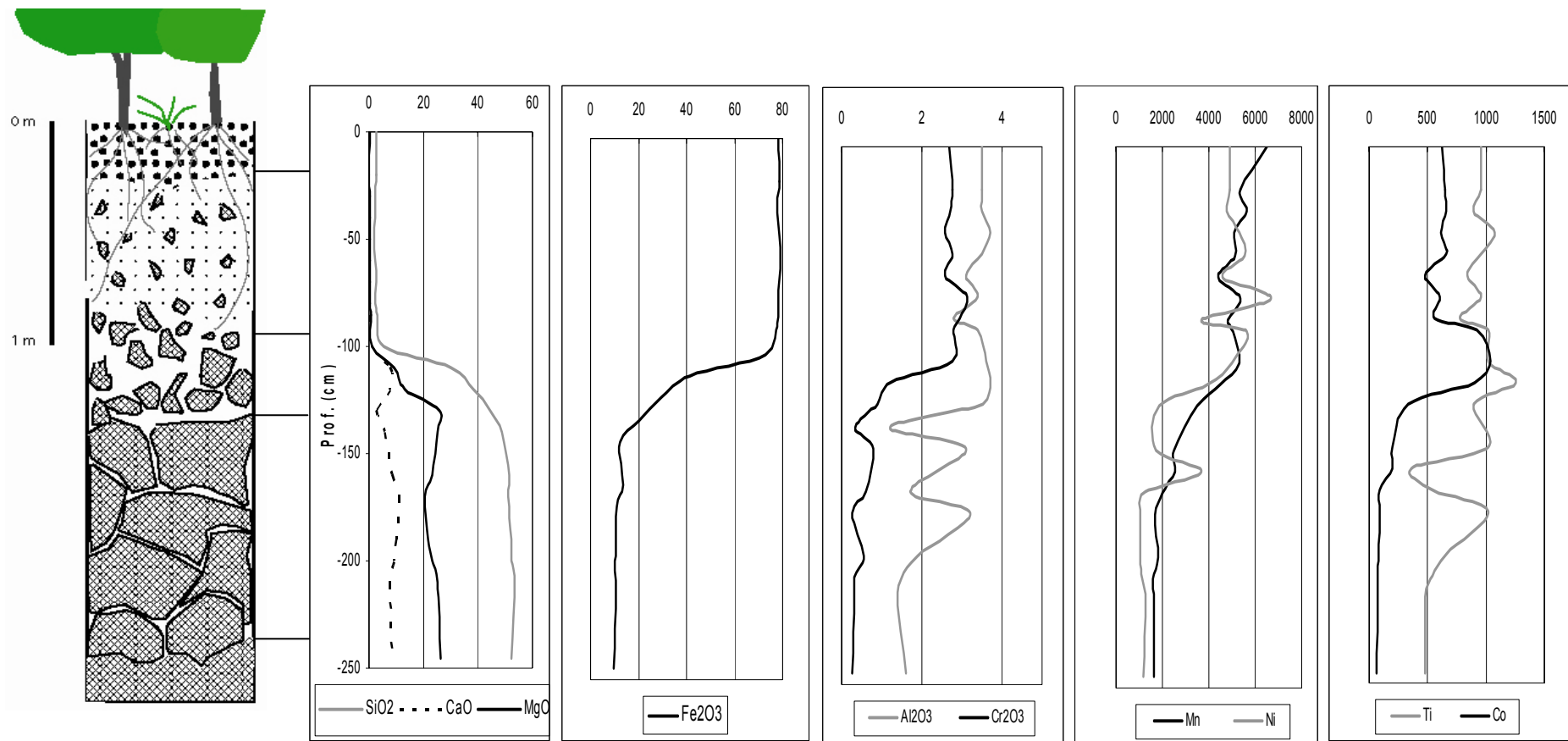


Figure VI- 2 : Variations de SiO₂, CaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃ et Cr₂O₃ (en pourcentages poids) et Mn, Ni, Ti et Co (en ppm) dans le profil PA

II.2.4 Discussion

La distribution des éléments chimiques dans les manteaux d'altération sur werhlite et pyroxénite, montre une nette ségrégation entre métaux (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn, Co, Ni, et Ti) et éléments non métallifères (SiO_2 , CaO, et MgO). Les premiers sont préférentiellement retenus et redistribués dans le manteau résiduel alors que les seconds sont expulsés des manteaux néoformés.

Cependant, ces variations sont difficiles à interpréter si l'on ne prend pas en compte les variations de densité apparente qui accompagnent la formation du manteau d'altération. Deux méthodes sont classiquement utilisées pour quantifier les bilans d'altération : la méthode iso-volume et la méthode iso-élément. Le principe consistant dans tous les cas à prendre en compte un invariant durant le processus de transformation.

III Bilans de l'altération

Le manteau d'altération sur werhlite et pyroxénite de la Rivière des Pirogues, consiste souvent en de profils composites, avec une partie sous-jacente à structure conservée et autochtone et une partie sus-jacente remaniée et partiellement transportée.

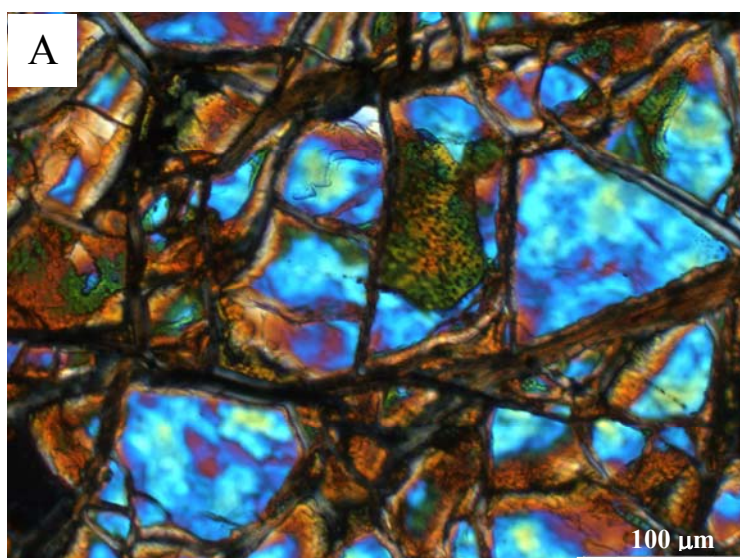
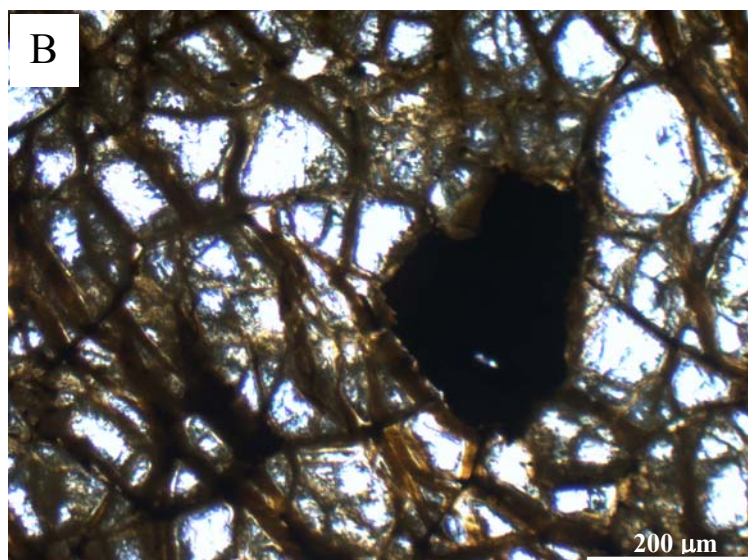
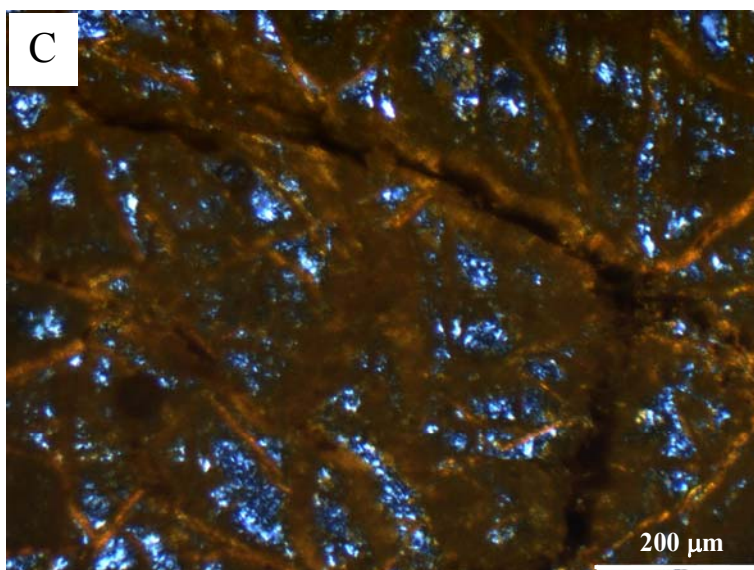
III.1 Choix d'un invariant

Nous avons cherché un éventuel invariant parmi les éléments chimiques analysés. Dans la littérature, les bilans d'altération sont souvent établis à thorium constant (Cramer et al., 1983 ; Dequincey et al., 2002), à zirconium constant (Brimhall et al., 1986 ; Colin et al., 1993 ; Beauvais et al., 1993 ; Sanfo, 1994 ; Bamba, 1996), à titanium constant (Nesbitt, 1979 ; Boulangé, 1983 ; Edou-Minko, 1988 ; Brimhall et al., 1991) ou à chrome constant (Colin, 1984 ; Marker et al., 1991).

Dans les formations ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie, le thorium et le zirconium sont particulièrement appauvris, et les teneurs y sont proches de la limite de détection. Cela compromet leur utilisation comme élément de référence. Le titanium et le chrome sont essentiellement portés par les chromites. Or comme nous avons montré dans le chapitre V, les chromites subissent une dissolution congruente dès la base de la saprolite fine. Cela rend incertain l'immobilité de ces deux éléments.

Les descriptions macroscopiques et microscopiques des profils d'altération sur werhlite (Profil PG), et sur dykes de pyroxénite (Profil PA), montrent que l'altération supergène des différentes formations lithologiques s'effectue avec conservation de la structure parentale jusqu'au sommet de la saprolite fine. En effet, le réseau de serpentine, qui forme un quadrillage dans la roche saine, se révèle au microscope optique, bien conservé jusqu'au sommet de la saprolite fine (*Planche VI-1*). On peut donc considérer que la transformation est iso-volumétrique au sens de Millot et al. (1955) jusqu'à ce niveau. Et par conséquent, appliquer la méthode iso-volumétrique aux horizons de saprolite grossière et de saprolite fine des deux profils d'altération (Trescases, 1975 ; Hamidi, 1996).

PLANCHE VI- 1 : Evolution de la charpente du réseau de serpentine dans le manteau d'altération : a) werhlite saine, b) saprolite grossière, c) saprolite fine



III.2 Méthode de Calcul

Le principe de la méthode iso-volume a été formulé par Millot et al. (1955) et repris et complété par Gresens (1967) #504}, puis par Brimhall et al. (1986). Il consiste à considérer que le facteur d'enrichissement ou d'appauvrissement d'un élément j dans un faciès, est fonction de la densité apparente du faciès, c'est à dire de la répartition spatiale de l'élément j par rapport à une constante qui est le volume. On applique alors la formule :

$$K_j = [((C_{jw} * \rho_{jw}) / (C_{jp} * \rho_{jp})) - 1] * 100$$

- K_j : facteur d'enrichissement ou de perte,
- C_{jw} : concentration de l'élément j dans l'horizon altéré w,
- C_{jp} : concentration de l'élément j dans la roche parentale p,
- ρ_{jw} : densité apparente de l'horizon altéré w,
- ρ_{jp} : densité apparente de la roche parentale p.

III.3 Densités Réelle, Apparente et Porosité

La densité réelle (ρ_r) d'un faciès va refléter la nature des minéraux de ce dernier (les phases primaires sont généralement plus denses que les phases supergènes). Sa mesure faite ici par la méthode du pycnomètre à eau (*Annexe I*), consiste à déterminer le poids et le volume d'un échantillon de roche ou de sol dont les vides ont été préalablement supprimés. Ainsi, la densité réelle est-elle définie par le rapport poids sur volume d'un échantillon broyé.

La densité apparente (ρ_a) quant à elle, va donner une image de l'état de porosité de l'échantillon, (plus la densité apparente est faible, plus la porosité de l'échantillon est grande). Sa détermination consiste à mesurer le volume et le poids d'un échantillon, dont la structure initiale est conservée, à l'inverse de la densité réelle (*Annexe I*).

La porosité (θ) d'un faciès est définie par le rapport du volume des vides sur le volume total. Son estimation quantitative est déduite de la densité réelle et de la densité apparente à partir la formule ci-dessous :

$$\theta (\%) = [1 - (\rho_a / \rho_r)] * 100$$

III.4 Résultats

Dans le profil PG, la densité réelle montre une tendance globale à l'accroissement de la base vers le sommet du profil (**Figure VI-3**). La densité apparente montre en revanche une évolution en dents de scie (**Figure VI-3**). Elle décroît de la werhlite saine, vers la saprolite grossière (2.3 à 1.5 g/cm³), et passe en dessous de 1g/cm³ dans la saprolite fine (0.9 g/cm³). Dans l'allotérite, elle remonte légèrement par rapport au niveau sous-jacent et atteint 1.3 g/cm³ au sommet du profil.

La variation de la porosité est symétrique à celle de la densité apparente (**Figure VI-3**). Elle est d'environ 20% dans la werhlite non altérée, atteint 50% au sommet de la saprolite grossière, et croît jusqu'à 75% dans la saprolite fine, véritable pain d'épice. Elle décroît dans l'allotérite, et indique 65% au sommet du profil.

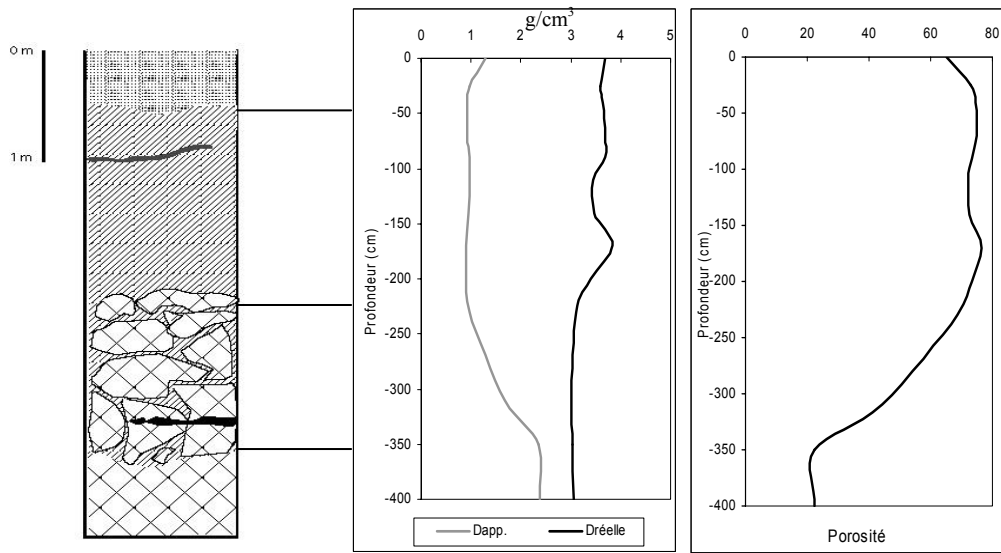


Figure VI- 3 : Evolution des densités réelle, apparente et de la porosité dans le profil PG

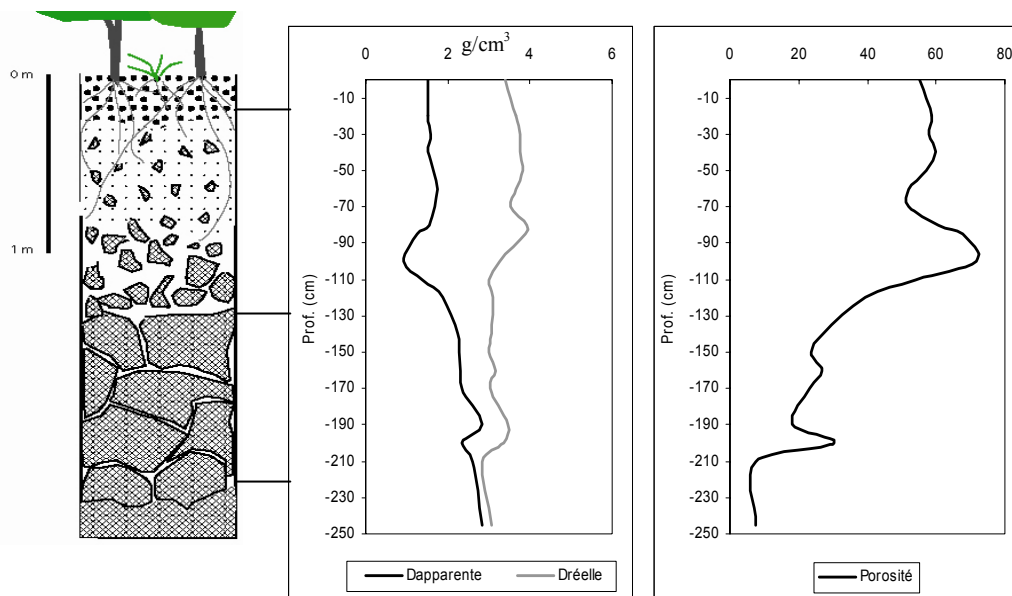


Figure VI- 4 : Evolution des densités réelle, apparente et de la porosité dans le profil PA

Dans le profil sur pyroxénite, l'évolution des différents paramètres (Densités réelle et apparente, et porosité) est quasi identique à celle observée dans le profil PG. La densité réelle indique une tendance à l'accroissement avec une évolution de 3 g/cm^3 dans la pyroxénite non altérée à 3.80 dans l'allotérite et un léger replis à 3.4 g/cm^3 au sommet (**Figure VI-4**). La densité apparente passe de 2.7 g/cm^3 dans la pyroxénite à 1.10 en moyenne dans la saprolite fine et remonte à 1.50 dans les horizons de surface.

III.5 Discussion

L'évolution croissante et continue de la densité réelle dans les deux profils, traduit la ferritisation directe des silicates observée dans l'étude pétrologique. Celle-ci escamote l'étape de formation d'argiles, phases moins denses. Les faibles valeurs de densité apparente qui caractérisent les horizons de saprolite fine et particulièrement dans le profil PG ($< 1 \text{ g/cm}^3$), et les fortes porosités qui leur sont corrélées, traduisent bien la dissolution congruente des péridotites signalée par plusieurs auteurs (Trescases, 1975 ; Marker et al., 1991). Il conduit à l'élimination de près de 80% des constituants primaires de la roche (Trescases, 1975).

III.6 Bilans Géochimiques de l'Altération Supergène

Les éléments présentant de très faibles valeurs ou étant à la limite du seuil de détection : Al, Ti et Cr pour le profil PA, ont été exclus du calcul de bilan, car non significatifs.

III.6.1 Manteau d'altération sur werhlite : Profil PG

III.6.1.1 Les éléments très mobiles : Si et Mg

Si et Mg sont les premiers éléments lessivés du profil d'altération. À la base de la saprolite grossière, l'exportation de ces éléments atteint respectivement -40 et -50% (Tableau VI-3). La tendance se poursuit au sommet de l'horizon, avec des taux de lixiviation respectifs de -80 et -90%. Si et Mg sont totalement lessivés dès la saprolite fine (Figure VI-5).

Tableau VI- 3 : Bilan géochimique par la méthode iso-volume dans le profil PG

Faciès	Roche mère	Saprolite grossière			Saprolite fine			
Echant.	PG34	PG32	PG31	PG36	PG37	PG38	PG39	PG41
Prof.(cm)	-400	-310	-230	-200	-170	-140	-110	-70
SiO ₂ (%)	39.48	34.65	21.27	6	4.08	3.32	2.99	2.2
Fe ₂ O ₃ (%)	19.89	33.78	56.79	75.11	76.14	77.46	77.33	78.36
CaO (%)	0.34	0.14	0.14	0.07	0.02	0.05	0.05	0.03
MgO (%)	34.36	22.97	7.17	1.47	1.26	0.67	0.6	0.65
Cr ₂ O ₃ (%)	1.54	1.82	2.88	2.14	3.56	2.84	3.62	4.06
LOI (%)	3.02	5.97	8.99	11.41	10.86	11.48	11.66	10.95
Total	98.63	99.33	97.24	96.2	95.92	95.82	96.25	96.24
Mn (ppm)	2012.4	3483	5340.6	8127	8359.2	8359.2	7817.4	8281.8
Co (ppm)	215	399	577	3140	2730	3080	3010	2670
Ni (ppm)	2910	4230	6430	1.11%	9190	8250	8820	6140
	Différences en % des composants des horizons d'altération par rapport à la roche mère							
	PG34	PG32	PG31	PG36	PG37	PG38	PG39	PG41
Si	0	-38.05	-78.04	-94.19	-96.05	-96.64	-96.95	-97.82
Al	0	-41.87	-41.86	-62.33	-38.71	-40.13	-55.51	-32.77
Fe	0	+7.85	+4.69	+29.89	+31.67	+39.84	+41.08	+38.49
Ca	0	-70.93	-83.22	-92.13	-97.75	-94.13	-94.07	-96.55
Mg	0	-52.81	-91.50	-98.36	-98.60	-99.22	-99.30	-99.26
Mn	0	+22.17	+8.16	+54.41	+58.82	+65.80	+56.69	+60.81
Zn	0	-13.73	-10.94	31.13	24.90	46.65	36.55	29.96
V	0	-52.94	-46.63	-62.22	-27.63	-49.63	-47.18	-25.57
Cr	0	-16.58	-23.78	-46.87	-11.61	-26.39	-5.18	3.02
Ni	0	+2.61	-9.94	+45.85	+20.75	+13.16	+22.26	-17.55
Co	0	+31.00	+9.38	+458.41	+385.50	+471.82	+464.71	+385.26

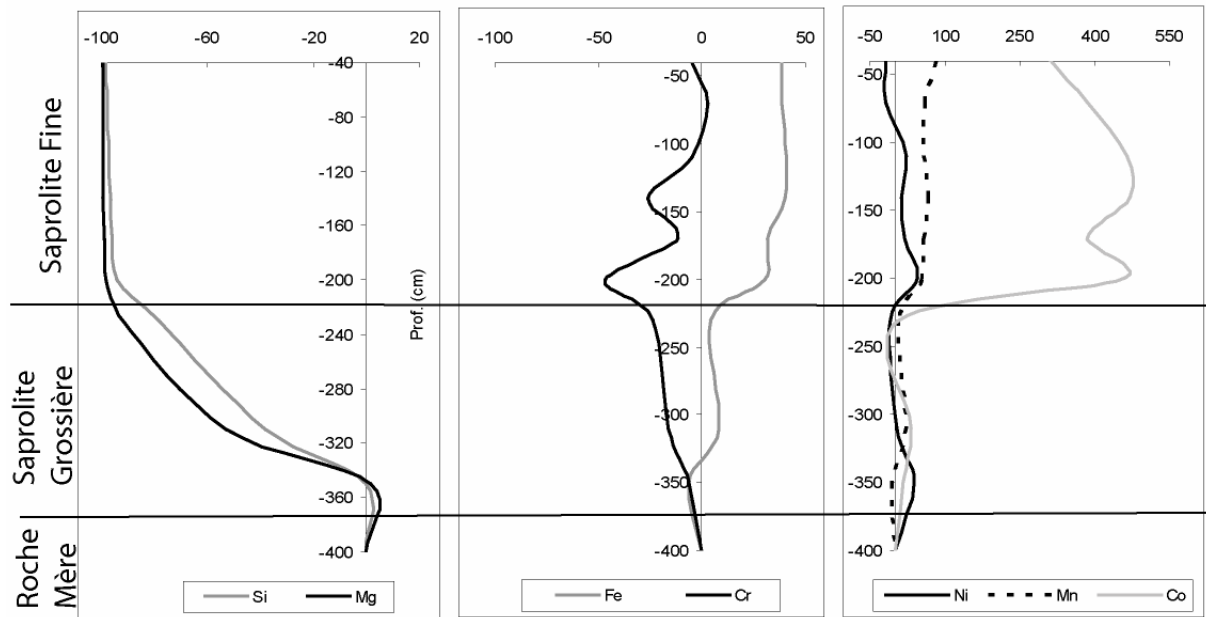


Figure VI- 5 : Variation Géochimique à volume constant dans le profil PG (en pourcentage).

III.6.1.2 Les éléments mobiles : le chrome

Le chrome, classiquement considéré comme immobile en milieu d'altération (Colin, 1984 ; Marker et al., 1991) est lessivé dans le Profil PG. Le taux d'exportation calculé à volume constant est de -20% au sommet de la saprolite grossière. Il atteint -40% à la base de la saprolite fine. Le léger enrichissement au sommet de l'horizon en comparaison au niveau sous-jacent, est attribuable au filonnet de chromite qui recoupe ce niveau.

II.5.1.3 Les éléments enrichis : Fe, Mn, Ni et Co

Les apports de Fe et de métaux de transition sont modérés dans la saprolite grossière (inférieurs à $+10\%$ en général). Le cobalt s'accumule préférentiellement dans la saprolite fine ($+400$ à 450%). Fe dans le même horizon indique des gains de $+30$ à $+40\%$, contre $+50$ à $+60\%$ pour Mn. Le nickel se concentre à la base de la saprolite fine : $+20$ à $+40\%$. Cet enrichissement est lié à une migration de Ni du sommet (-20%) vers la base du profil.

III.6.2 Manteau d'altération sur pyroxénite : Profil PA

III.6.2.1 Les éléments mobiles : Si, Ca, Mg

Le lessivage de ces éléments commence dans la saprolite grossière (*Tableau VI-4*). A ce niveau d'altération, la roche perd -20% de son magnésium initial, -10 % de son silicium alors que Ca ne montre aucun signe de transfert. Au sommet de la roche altérée cohérente, Mg affiche -30% de lixiviation, contre -20% pour Si, et -15% en moyenne pour Ca. L'exportation de Ca et Si s'intensifie à la base de la saprolite fine et atteint respectivement des taux de -30% et -40%, le magnésium perd 40% de son stock initial. Et tout comme dans le profil PG, les alcalino-terreux et la silice sont totalement éliminés du profil au sommet de la saprolite friable (**Figure VI-6**).

III.6.2.2 Les éléments enrichis : Ni, Mn, Co et Fe

Les apports de Fe dans le profil deviennent significatifs à la base de la saprolite fine (+70%), et atteignent +250% au sommet. Le manganèse tend à s'accumuler au sommet de la saprolite grossière et à la base de la saprolite Fine (+30 à +40%) (**Figure VI-6**). Le nickel montre un comportement similaire, avec un apport moyen de +50%. Le cobalt présente les taux d'enrichissement les plus importants : +150% à la base de la saprolite fine et jusqu'à +550% au sommet (*Tableau VI-4*).

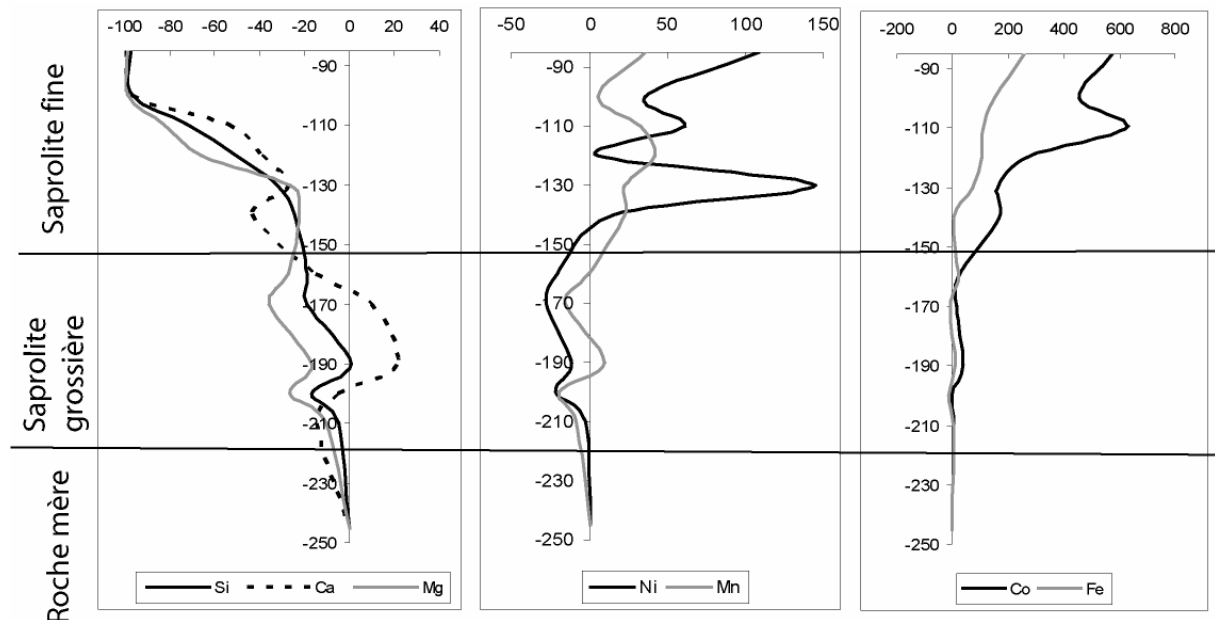


Figure VI- 6 : Variation géochimique à volume constant dans le profil PA

Tableau VI- 4 : Bilan géochimique par la méthode iso-volume dans le profil PA

		Composition géochimique en pourcentage poids										
		Saprolite Grossière					Saprolite Fine					
Echant.	Roche mère	PA21	PA20	PA19	PA17	PA16	PA14	PA15	PA12	PA11	PA10	PA9
Prof.(cm)		-210	-200	-190	-170	-160	-140	-130	-120	-110	-100	-85
SiO ₂		53.30	52.30	52.30	51.10	51.60	48.70	44.60	38.40	30.00	5.40	3.20
Al ₂ O ₃		1.40	1.50	1.90	3.20	1.70	3.10	1.20	3.52	3.70	3.60	3.40
Fe ₂ O ₃		10.40	10.10	10.60	10.80	13.80	12.50	20.40	29.58	41.20	73.16	77.70
CaO		7.66	9.48	10.00	11.10	8.62	5.80	2.81	7.60	7.82	0.67	0.08
MgO		25.20	23.30	21.70	20.50	23.20	25.07	26.10	13.35	9.31	1.35	0.64
MnO		0.21	0.21	0.23	0.22	0.26	0.32	0.33	0.45	0.58	0.69	0.65
NiO		0.16	0.14	0.13	0.13	0.15	0.22	0.47	0.24	0.50	0.64	0.72
CoO		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.04	0.12	0.13	0.12
LOI (%)		1.20	1.60	1.50	2.48	0.68	3.34	4.41	4.89	6.10	10.55	10.00
Total		99.54	98.64	98.37	99.54	100.02	99.08	100.35	98.07	99.33	96.19	96.51
Différences en % des composants des horizons d'altération par rapport à la roche mère												
Si		0.00	-16.7	1.1	-19	-18.87	-24.09	-32.00	-50.60	-71.82	-96.62	-97.28
Al		0.00	-22.2	19.59	65.25	-12.97	57.34	-40.43	47.45	13.16	-26.60	-5.81
Fe		0.00	-12.7	11.20	-7.05	17.75	5.74	68.79	106.51	110.02	148.64	258.77
Ca		0.00	-5.57	20.90	10.10	-15.23	-43.46	-27.05	-38.85	-54.06	-97.38	-99.57
Mg		0.00	-26.2	-16.6	-35.4	-27.46	-22.30	-26.33	-65.85	-82.61	-98.32	-98.92
Mn		0.00	-19.4	9.7	-15.8	-0.39	22.38	22.32	41.59	33.25	5.22	35.48
Ni		0.00	-22.2	-11.9	-28.2	-20.67	15.94	144.74	5.07	60.87	36.10	108.82
Co		0.00	-2.06	35.38	16.49	19.52	168.91	160.43	269.17	626.02	457.82	572.89

IV Bilans de masse dans les profils d'altération

La masse totale (m_{jw}) de chaque élément mobile (j) transféré dans chaque horizon altéré (w) peut être calculée selon la formule :

$$m_{jw} = C_{jp} * \rho_{jp} * V_p * K_{jw} \quad (\text{Colin et al., 1993}) \text{ (a)}$$

m_{jw} en gramme (g)

C_{jp} : concentration de l'élément j dans la roche parentale en g/t

ρ_{jp} : densité apparente de la roche parentale en t/m^3

V_p : volume de la roche parentale en m^3 ($V_p = 1m^3$)

Cette équation donne la masse (m) de l'élément (j), transférée par unité de volume de roche parentale durant le processus d'altération.

Les résultats obtenus pour le profil PG (*Tableau VI-5*), indiquent que la transformation d'un mètre cube de werhlite en saprolite grossière entraîne en moyenne l'élimination de 250Kg de silicium (Si), 350Kg de magnésium (Mg), 4Kg de chrome (Cr). Ces départs sont compensés par les apports moyens de 23Kg de fer (Fe), 700g de manganèse et 100g de cobalt, et l'apparition de vides de dissolution. Au stade de saprolite fine, un mètre cube de werhlite primaire aura perdu en moyenne 425Kg de Si, 490Kg de Mg, 5Kg de Cr. Il aura gagné en moyenne 130Kg de Fe, 3Kg de Mn, 2Kg de Co, 1800g de Ni à la base de l'horizon.

Tableau VI- 5 : Bilan de masse par la méthode iso-volume dans le profil PG (R.M. : Roche Mère)

Echant.	PG34	PG32	PG31	PG36	PG37	PG38	PG39	PG41	PG42
Faciès	R. M.	Saprolite grossière		Saprolite Fine					
$m_{Si}(Kg/m^3)$	0.00	-166.95	-342.45	-413.31	-421.47	-424.08	-425.40	-429.25	-429.81
$m_{Fe}(Kg/m^3)$	0.00	+28.87	+17.24	+109.95	+116.50	+146.56	+151.10	+141.58	+142.42
$m_{Mg}(Kg/m^3)$	0.00	-260.42	-451.18	-485.05	-486.20	-489.28	-489.64	-489.47	-490.37
$m_{Mn}(Kg/m^3)$	0.00	+1.06	+0.39	+2.61	+2.82	+3.15	+2.72	+2.91	+3.92
$m_{Cr}(Kg/m^3)$	0.00	-4.16	-5.96	-11.75	-2.91	-6.62	-1.30	0.76	-1.15
$m_{Ni}(Kg/m^3)$	0.00	+0.18	-0.69	+3.18	+1.44	+0.91	+1.54	-1.22	-1.38
$m_{Co}(Kg/m^3)$	0.00	+0.16	+0.05	+2.35	+1.97	+2.41	+2.38	+1.97	+1.60

Au cours de l'altération supergène de la pyroxénite (*Tableau VI-6*), un mètre cube de roche parentale se transforme en saprolite grossière en éliminant en moyenne 100Kg de Si, 11Kg de Ca, 110Kg de Mg et en conservant en moyenne, 6Kg de Fe et environ 300g de Co. Au stade de saprolite fine, la pyroxénite aura perdu 430Kg de Si,

90Kg de Ca, 300Kg de Mg. Il aura gagné 205Kg de Fe, 1Kg de Mn, 2Kg de Ni, 600g de Co.

Ces éléments soutirés du manteau d'altération vont se retrouver en grande partie dans les eaux de drainage et notamment dans la Rivière des Pirogues.

Tableau VI- 6 : Bilan de masse par la méthode iso-volume dans le profil PA

Echant	PA22	PA20	PA19	PA17	PA16	PA15	PA14	PA12	PA11	PA10
Prof.	R. M.	Saprolite Grossière					Saprolite Fine			
m _{Si} (Kg/m ³)	0.00	-114.60	7.52	-130.10	-129.48	-165.31	-219.57	-347.20	-492.79	-662.93
m _{Fe} (Kg/m ³)	0.00	-24.03	21.19	-13.34	33.59	10.86	130.18	201.56	208.19	281.27
m _{Ca} (Kg/m ³)	0.00	-9.33	+35.05	+16.94	-25.55	-72.89	-45.37	-65.16	-90.67	-163.32
m _{Mg} (Kg/m ³)	0.00	-116.75	-73.90	-157.50	-122.36	-99.34	-117.30	-293.37	-368.05	-438.03
m _{Mn} (Kg/m ³)	0.00	-0.90	+0.45	-0.74	-0.02	+1.04	+1.04	+1.93	+1.55	+0.24
m _{Ni} (Kg/m ³)	0.00	-0.74	-0.40	-0.94	-0.69	+0.53	+4.84	+0.17	+2.03	+1.21
m _{Co} (Kg/m ³)	0.00	+0.00	+0.06	+0.03	+0.03	+0.29	+0.28	+0.46	+1.08	+0.79

En janvier 2003, une équipe du Centre de Géochimie de la Surface (CGS) de Strasbourg, dirigée par le professeur F. Chabaux, a effectué un échantillonnage de plusieurs cours d'eau du massif minier du Sud. Ainsi huit échantillons ont-ils été prélevés le long de la Rivière des Pirogues. Ce cours d'eau draine un bassin-versant de 147 km² à l'amont de l'embouchure (BECHTEL, 1971). La carte géologique du bassin, dressé par Bourdon et al. (1988), présente une prédominance de harzburgite, un important affleurement de granodiorites et diorites, et des gabbros.

Le débit de la rivière a été calculé à partir des relevées de l'Observatoire de la Ressource en Eau (ORE), effectuées à la côte 5 (position GPS : X = 675470 et Y = 7537990) entre 1971 et 2003. Il est d'environ 4.012 m³/S (estimation annuelle). Cette valeur corrobore bien celle donnée par Bechtel en 1971, qui est de 4 m³/S.

Les échantillons, filtrés à 0.45 µm ont été analysés par ICP-MS au CGS.

Les résultats sont présentés dans le *Tableau VI-7*. Les taux d'érosion chimique calculés à partir des données chimiques, des caractéristiques physiques et hydrologiques du bassin versant sont présentés dans le *Tableau VI-8*.

La rivière des pirogues exporte annuellement en solution environ 4000 tonnes de silice, 1400 tonnes de magnésium, 110 tonnes de calcium, soit des taux d'érosion chimique respectifs de 25, 9 et 0.75t/km²/an.

Tableau VI- 7 : Analyses chimiques ICP-MS. Concentrations en mmol/l pour les majeurs, ppb pour les traces et Ba en ppm dans les eaux

Echantillon	pH labo	Conductivité	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cations	alcalinité	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	anions	H ₄ SiO ₄	Al	Fe	Mn	Sr	Ba (ppm)	Ni	Cr	Rb
NC 51	7.95	104	0.233	0.01	0.49	0.051	1.32	1.01	0.24	<0,001	0.02	1.29	0.36	10	129	12	5.78	0.3	5	9.08	0.1
NC 46	8.02	114	0.324	0.01	0.5	0.043	1.42	0.997	0.359	<0,001	0.03	1.41	0.33	4	68	23	6	0.2	7	10	0.1
NC 50	8.18	104	0.239	0.01	0.52	0.017	1.32	0.989	0.267	<0,001	0.02	1.3	0.38	6	47	6	5.37	1.0	6	23.8	0.2
NC 52	8.08	91.6	0.205	0.01	0.45	0.019	1.15	0.871	0.222	<0,001	0.02	1.13	0.27	9	104	8	3.97	0.2	11	8.92	0.1
NC 53	7.74	84.7	0.253	0.01	0.33	0.034	0.99	0.676	0.27	<0,001	0.02	0.984	0.3	8	173	24	4.5	0.1	11	8.9	0.1
NC 54	8.09	88.1	0.199	0	0.43	0.01	1.07	0.795	0.227	<0,001	0.02	1.06	0.23	6	136	5	3.02	0.1	16	11	0.6
NC 55	8.06	90.2	0.192	0.01	0.46	0.014	1.14	0.881	0.204	<0,001	0.02	1.12	0.27	10	152	12	4.25	0.2	15	7.79	0.1
NC 18	8.03	110	0.207	0.01	0.57	0.022	1.39	1.12	0.209	<0,001	0.02	1.37	0.32	5	123	8	5.8	0.3	15	6.55	0.1

Tableau VI- 8 : Bilan d'altération chimique du bassin versant de la Rivière des Pirogues (* : valeurs corrigées par rapport aux apports atmosphériques)

	Na*mg/l	K*mg/l	Ca* (mg/l)	Mg* (mg/l)	Alcalinité* (mg/l)	H ₄ SiO ₄ (mg/l)	TDS* _{H₄SiO₄} (t/yr)	TDS* _{H₄SiO₄} (t/km ² /yr)	TDS* _{Mg} (t/yr)	TDS* _{Mg} (t/km ² /yr)	TDS* _{Ca} (t/yr)	TDS* _{Ca} (t/km ² /yr)	TDS* _{Totale} (mg/l)	TDS* _{Totale} (t/yr)	TDS* _{Totale} (t/km ² /yr)
NC 51	0.56	0.07	1.88	11.38	61.56	34.30	4340.24	29.53	1439.59	9.79	237.46	1.62	109.75	13885.62	94.46
NC 46	0.27	0.07	1.47	11.32	60.74	32.09	4060.62	27.62	1432.26	9.74	186.39	1.27	105.97	13407.44	91.21
NC 50	0.16	0.01	0.50	12.04	60.27	36.42	4607.71	31.34	1523.92	10.37	62.66	0.43	109.40	13841.71	94.16
NC 52	0.27	0.04	0.61	10.42	53.08	26.14	3306.85	22.50	1318.78	8.97	76.77	0.52	90.57	11459.12	77.95
NC 53	0.42	0.05	1.17	7.39	41.18	29.12	3683.73	25.06	935.57	6.36	148.60	1.01	79.33	10037.38	68.28
NC 54	0.04	0.00	0.24	9.80	48.45	22.29	2820.55	19.19	1240.41	8.44	30.69	0.21	80.83	10226.20	69.57
NC 55	0.34	0.06	0.42	10.59	53.70	26.04	3294.69	22.41	1339.45	9.11	53.00	0.36	91.14	11530.79	78.44
NC 18	0.58	0.13	0.74	13.30	68.28	30.56	3866.10	26.30	1682.47	11.45	93.13	0.63	113.58	14370.22	97.76

V Discussion & Conclusion

Dans le manteau d'altération sur werhlite et pyroxénite, la lixiviation des alcalino-terreux et de la silice, traduit selon (Trescases, 1975 ; Latham, 1986 ; Marker et al., 1991) un bon drainage du milieu d'altération. La lixiviation intense hors des profils d'altération de Si, Mg et Ca (tous constituants majeurs de roches ultrabasiques), est responsable de la forte porosité mesurée dans les profils, traduisant une dissolution congruente des roches à l'échelle des profils, et un fonctionnement pseudokarstique des roches ultrabasiques (Trescases, 1975 ; Marker et al., 1991). La très grande porosité induite par la dissolution, sert de réceptacle aux produits d'altération mobilisés plus haut dans les profils comme l'atteste les bilans d'altération et l'étude pétrologique. Ces produits d'altération peuvent être évacués hors des profils par des phénomènes de soutirage si la porosité est connectée.

La lixiviation de Mg et Ca, éléments réputés très mobiles au cours des processus d'altération supergène (Eggleton et al., 1987 ; Nesbitt et al., 1992 ; Noack et al., 1993 ; Hamidi, 1996 ; Islam et al., 2002), dès la base des profils d'altération traduit l'hydrolyse des silicates primaires. Le magnésium est parfois remobilisé sous forme de carbonate de magnésium ou giobertite ($MgCO_3$) (Latham, 1986)

L'exportation massive du silicium des profils d'altération sur péridotites, est liée à la pauvreté des roches ultrabasiques en aluminium. En effet dans un processus d'altération classique sur roches acides ou basiques, la silice mise en solution se combine avec l'aluminium résiduel pour former des minéraux argileux secondaires (Trescases, 1975). L'absence d'aluminium entraîne donc une lixiviation totale de la silice qui peut cependant précipiter à la base des profils d'altération, formant des silcrètes (Trescases, 1975 ; Colin, 1984 ; Latham, 1986).

La silice, le magnésium et le calcium non retenus dans le manteau latéritique se retrouvent dans les eaux de drainage, comme l'attestent les 4000 tonnes de silice, 1400 tonnes de magnésium et 110 tonnes de calcium cheminées chaque année par la Rivière des Pirogues.

La migration du fer du haut vers la base des profils d'altération latéritique a été signalée pour la première fois par Millot et al. (1955). Ces conclusions ont été corroborées par la suite par plusieurs études (Millot, 1964 ; Tardy et al., 1992 ; Bitom et al., 1993 ; Beauvais et al., 1993 ; Beauvais, 1999). Cette migration qui se fait en général sur de courtes distances, par descente d'un véritable front de ferruginisation (Beauvais, 1999). Elle explique ici les enrichissements en Fe mesurés dans la saprolite fine.

Schellmann en 1981 explique l'accumulation du nickel à la base des profils d'altération par un transfert inter-minéral à travers les solutions d'infiltration. Selon l'auteur, le nickel accumulé dans la saprolite provient du lessivage des horizons

superficiels. En effet dans les profils d'altération bien drainés, le nickel est piégé dans les hydroxydes de fer ou de manganèse mal cristallisés (Golightly, 1981 ; Elias et al., 1981 ; Schellmann, 1981 ; Trescases, 1986 ; Pelletier, 1983).

La transformation de ces hydroxydes amorphes en goethite et/ou hématite dans les horizons de sub-surface et de surface, expulse le nickel de leur structure cristalline (Golightly, 1981 ; Pelletier, 1983). Il est alors transporté par les eaux de percolation et d'infiltration et s'accumule à la base des profils d'altération.

Le chrome est présent aussi bien en élément trace dans les silicates des roches ultrabasiqes qu'en phase minérale sous forme de spinelle chromifère. Si le premier est facilement mobilisé lors de l'hydrolyse des silicates et exporté sous forme d'hydroxyde de chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Marker et al., 1991), le second a souvent été considéré comme insoluble en milieu d'altération supergène (Becquer et al., 2003).

Nous avons montré dans le chapitre V que la chromite dans le manteau d'altération de la Rivière des Pirogues est soumise à une dissolution congruente dès la saprolite fine. Cette mobilisation des différentes formes de chrome explique l'appauvrissement en Cr mis en évidence dans le profil PG.

Golightly en 1979 signalait déjà l'accumulation préférentielle de Mn dans les horizons inférieurs des profils latéritiques. En effet, l'environnement alcalin de ces horizons, favorise la précipitation d'oxydes de manganèse de type asbolane ou lithiophorite (Jenne, 1968). De tels enrichissements sont bien connus dans les profils d'altération de Nouvelle-Calédonie (Llorca et al., 1991; Llorca, 1993; Pelletier, 1989). Les oxydes de manganèse de type asbolane, mise en évidence dans l'étude pétrologique (**voir chapitre IV**) et les fortes accumulations de manganèse, observées à la base des profils PG et PA corroborent bien ce modèle.

Ces enrichissements sont dus à un transfert vertical et/ou latéral de Mn dans le profil. En effet le pH dans les profils d'altération peut varier de 8 dans la saprolite (zone de cimentation) à 3 dans les horizons de sub-surface (zone de lessivage) (Friedrich et al., 1984). Cette baisse de pH dans les horizons de sub-surface et surface, est liée à l'activité de CO_2 atmosphérique (Marker et al., 1991). Elle entraîne une réduction de Mn^{4+} en Mn^{2+} (Golightly, 1979 ; Beauvais et al., 1987). Mn^{2+} plus soluble, est transporté par les solutions d'altération et va réprécipiter dans la zone de cimentation.

Le cobalt qui s'accumule dans les mêmes horizons que Mn, est contrôlé par les mêmes paramètres physico-chimiques (Marker et al., 1991). Il est adsorbé sur et/ou incorporé dans les oxydes de Mn (Manceau et al., 1987 ; Llorca et al., 1991 ; Llorca, 1993). Marker (1991), explique les forts taux d'enrichissement en Co, par la plus grande solubilité de cet élément par rapport à Mn, ce qui accélère son transfert vers le toit de la saprolite grossière.

CHAPITRE VII

*COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE ET MINERALOGIQUE
DES PLATINOIDES EN ENVIRONNEMENT LATERITIQUE*

I Introduction

Les Minéraux du Groupe du Platine (MGP) ont souvent été considérés comme inertes en milieu supergène. Or, l'utilisation quasi systématique ces trente dernières années du Microscope Electronique à Balayage (MEB) et de la microsonde électronique dans l'étude du comportement supergène de divers minéraux, tend à montrer que parmi les minéraux souvent qualifiés de « stables » en environnement latéritique, aucun ne l'est sans doute totalement.

Pour mieux comprendre l'évolution supergène des phases porteuses d'Éléments du Groupe du Platine (EGP) en milieu oxydant, il est nécessaire d'étudier des minéralisations ayant évoluées dans des conditions d'altération extrêmes comme celles régnant sous les tropiques. Dans cette optique, la minéralisation platinifère en latérite (Augé et al., 1994) de l'embouchure de la Rivière des Pirogues constitue un site idéal.

Nous avons à travers trois profils d'altération PA, PG et PW, étudié:

1. la redistribution géochimique des EGP à l'échelle de la séquence topographique et du profil d'altération,
2. les transformations morphologiques, géochimiques et minéralogiques qui affectent les phases porteuses d'EGP dans le manteau d'altération.

La distribution globale des EGP dans le manteau d'altération a été caractérisée à partir de l'analyse chimique du platine et du palladium, EGP majeurs dans la minéralisation de la Rivière des Pirogues (Augé et al., 1994, 1995, 1998).

Ainsi une cinquantaine d'échantillons de roches, d'altérites et de sols ont-ils été analysés à l'ICP-MS (Inductively coupled plasma - mass spectrometry) à l'Australian Laboratory Services, Chemex (ALS, Chemex).

Tous les échantillons ont été préparés par fusion alcaline. Les limites de détection sont de 1 et 0.5 ppb pour respectivement Pd et Pt.

Les particules de MGP ont été concentrées par batée à partir d'échantillons d'altérites et de sols. Au total une dizaine d'échantillons (environ 50 Kg de matière par échantillon) ont été débourbés, et passés à la bâtée.

Les particules libres de MGP collectées ont été observées au microscope métallographique, puis au MEB (un appareil de type Jeol JSM 6100) au laboratoire de Minéralogie du BRGM à Orléans.

Les MGP et les modifications induites par l'altération latéritique, ont été chimiquement caractérisés à la microsonde électronique du laboratoire de Minéralogie du BRGM à Orléans.

II Distribution chimique de Pt et Pd dans les profils d'altération

La mobilité chimique des EGP en environnement supergène a été largement envisagée aussi bien par des approches thermodynamiques (Mountain et al., 1988 ; Wood, 1990, 1991 ; Azaroual et al., 2001) que dans le cas d'étude de terrain (Bowles, 1986 ; Wood et al., 1990 ; Bowles et al., 1994 ; Salpeteur et al., 1995 ; Gray et al., 1996).

Mais s'il existe une quasi unanimité autour de la mobilité chimique de Pd en milieu supergène, (Wagner, 1929 ; Fuchs et al., 1974 ; Wood et al., 1990 ; Evans et al., 1994 ; Varajao et al., 2000 ; Prichard et al., 1994), celle du Pt reste controversée (Wood et al., 1990 ; Evans et al., 1994 ; Oberthür et al., 2003).

Nous présentons dans ce paragraphe les évolutions globales des teneurs de Pt et Pd dans les différents profils d'altération étudiés, en ne prenant en compte que les échantillons exempts d'anomalies chromifères.

II.1 Profil d'altération sur pyroxénite chromifère : Profil PA

En l'absence de chromitite, les teneurs en Pd et Pt de la pyroxénite parentale oscillent respectivement entre 5 - 10 ppb et 20 - 40 ppb (*Tableau VII-1*). Ces teneurs augmentent rapidement dans la saprolite grossière et atteignent 300 ppb pour Pt au sommet de cet horizon. Le palladium suit la même tendance et atteint 60 ppb au sommet de la saprolite grossière. Les teneurs en Pt et Pd baissent dans la saprolite fine en comparaison à l'horizon sous-jacent (saprolite grossière) et titrent respectivement 200 et 30 ppb en moyenne. Ces concentrations varient peu dans l'allotérite pour Pt mais diminuent de moitié pour Pd (environ 15 ppm). Dans l'horizon à pisolite les teneurs sont autour de 150 ppb pour Pt et 10 ppb pour Pd (*Tableau VII-1*).

Le chrome, quoique atteignant 3% poids de Cr₂O₃ dans les horizons de surface, est lié à l'accumulation résiduelle.

Le rapport Pt/Pd montre une évolution croissante de la roche mère vers le sommet du profil. D'environ 5 dans la roche mère et la saprolite grossière, il oscille entre 5 et 10 dans la saprolite fine et l'allotérite. Il est toujours supérieur à 10 dans les horizons de surface (**Figure VII – 1**).

Tableau VII- 1: Analyse chimique totale en platinoïdes et chrome du Profil PA

Faciès	Roche mère		Saprolite grossière					Saprolite fine				Allotérite					Horizon à pisolites			
Echant.	PA22	PA21	PA20	PA19	PA17	PA16	PA14	PA15	PA12	PA11	PA10	PA9	PA8	PA7	PA6	PA5	PA4	PA3	PA2	PA1
Prof. (cm)	-245	-210	-200	-190	-170	-160	-140	-130	-120	-110	-100	-85	-80	-70	-60	-50	-40	-30	-20	0
Cr ₂ O ₃ (%)	0.28	0.32	0.31	0.55	0.26	0.59	0.78	0.35	0.89	1.20	2.77	2.79	2.95	3.12	2.58	2.75	2.58	2.71	2.76	2.69
Pt (ppb)	15.20	23.50	39.60	258.30	156.60	136.30	300.60	37.20	53.70	153.20	220.00	206.70	193.10	213.10	209.50	179.80	167.10	159.30	151.30	122.70
Pd (ppb)	3.00	4.00	7.00	56.00	74.00	29.00	60.00	5.00	9.00	17.00	29.00	27.00	18.00	16.00	14.00	13.00	12.00	12.00	10.00	7.00
Pt/Pd	5.07	5.88	5.66	4.61	2.12	4.70	5.01	7.44	5.97	9.01	7.59	7.66	10.73	13.32	14.96	13.83	13.93	13.28	15.13	17.53

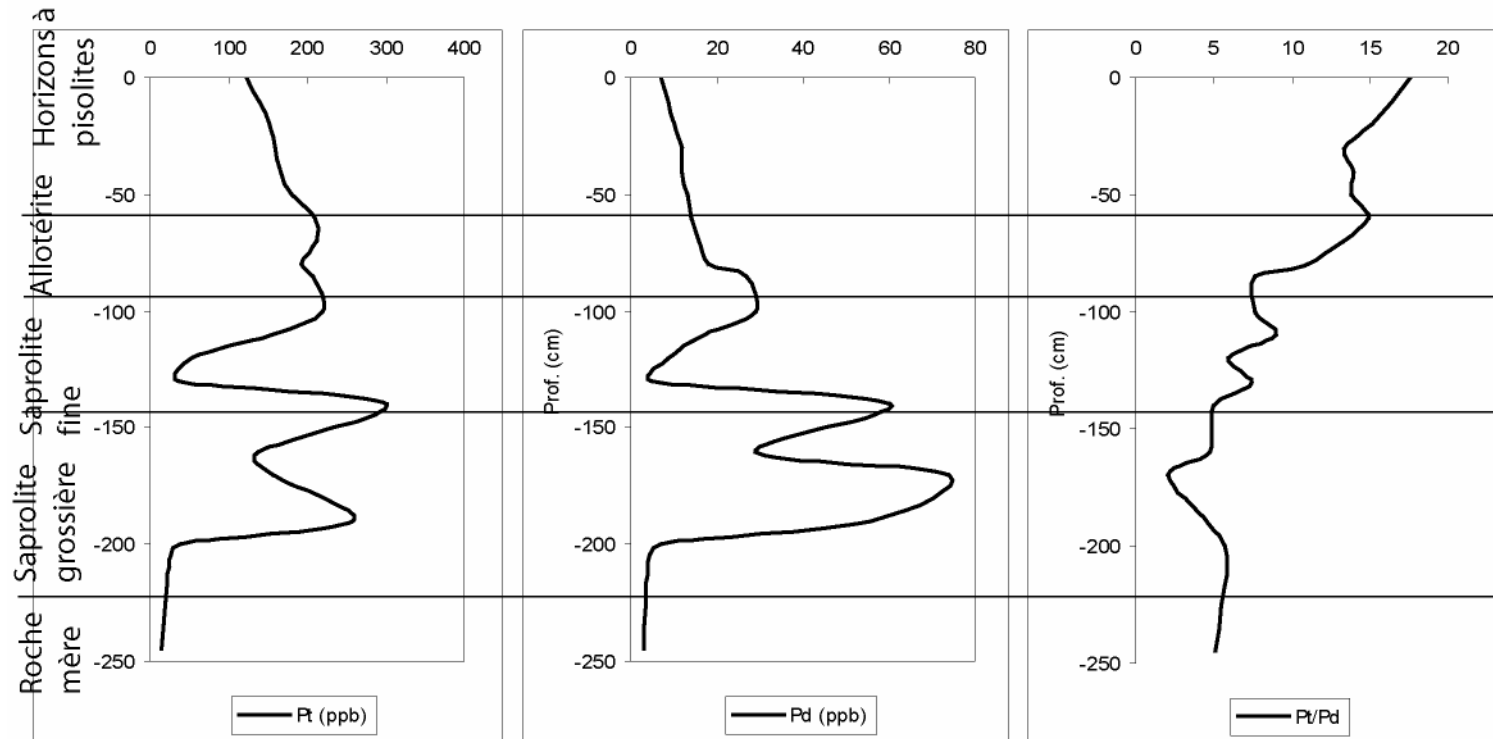


Figure VII- 1 : Evolution de Pd, Pt et Pt/Pd dans le Profil PA

II.2 Manteau d'altération sur werhlite : Profil PG

En l'absence de chromitites, les teneurs de fond dans la zone anormale sont de l'ordre de 200 ppb pour Pt et 15 ppb pour Pd dans la werhlite peu altérée. Ces valeurs atteignent respectivement 400 ppb et 20 ppb en moyenne dans la saprolite grossière. Elles évoluent peu dans la saprolite fine et l'allotérite (*Tableau VII - 2*).

L'accroissement des teneurs en chrome (Cr_2O_3) de la base (1.5% en moyenne) vers le sommet du profil (4.5% en moyenne) est dû à un enrichissement relatif (*Tableau VII-2*).

Le rapport Pt/Pd passe d'environ 14 dans la roche peu altérée à 25 en moyenne au sommet de la saprolite grossière et à la base de la saprolite fine. Il est en moyenne de 17 au sommet de la saprolite fine et de 12 en moyenne dans l'allotérite (**Figure VII-2**).

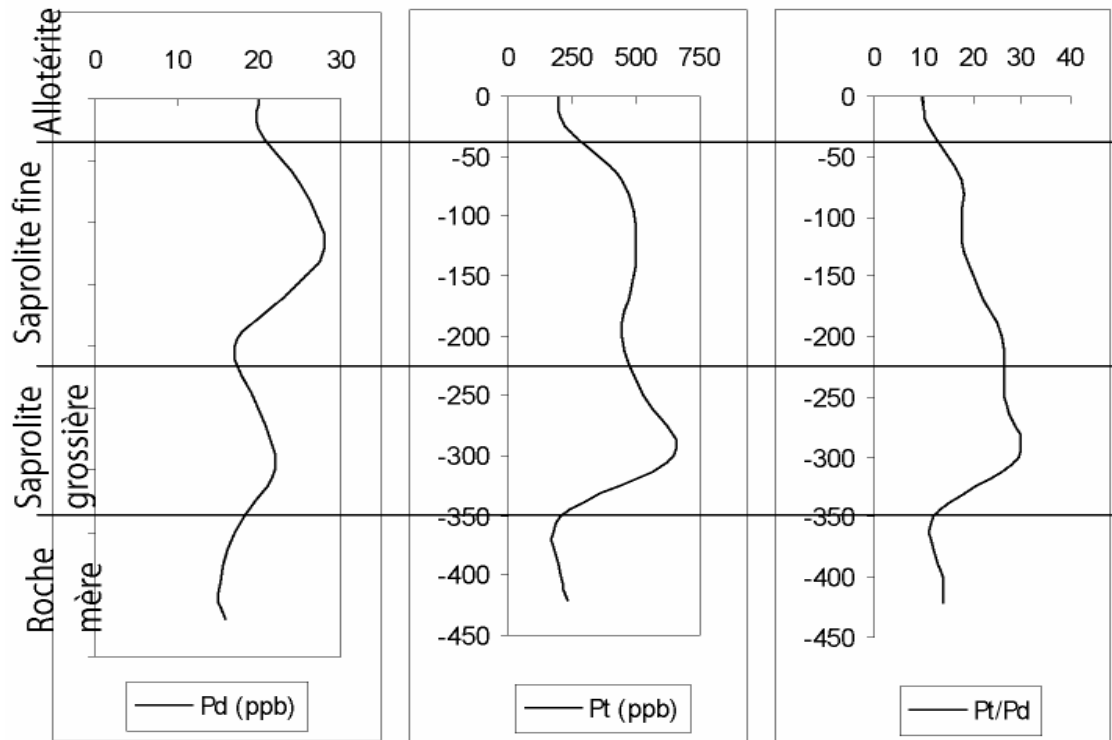


Figure VII- 2 : Evolution des concentrations de Pd (ppb), Pt (ppb) et Pt/Pd dans le Profil PG

Tableau VII- 2 : Analyse chimique totale du Profil PG

Echant.	Roche Mère		Saprolite grossière		Saprolite fine					Allotérite	
	PG34	PG35	PG32	PG31	PG36	PG37	PG38	PG39	PG41	PG43	PG44
Prof.(cm)	-400	-350	-310	-230	-200	-170	-140	-110	-70	-25	0
Cr ₂ O ₃ (%)	1.54	1.45	1.82	2.88	2.14	3.56	2.84	3.62	4.06	4.85	4.42
Pd (ppb)	16	15	17	22	20	17	23	28	25	48	25
Pt (ppb)	226.9	206.2	203.9	647.4	527.5	440.3	483.7	496.8	441.9	496.8	241.9
Pt/Pd	14.18	13.75	11.99	29.43	26.38	25.90	21.03	17.74	17.68	14.23	9.68

II.3 Le profil PW

Les teneurs de fond de la werhlite en dehors de la zone anormale, sont de l'ordre de 50 ppb pour Pt et 5 ppb pour Pd. Ces valeurs varient peu dans la saprolite grossière, mais doubles dans la saprolite fine et affichent 140 et 10 ppb pour Pt et Pd respectivement.

Dans l'allotérite, la tendance se poursuit et les concentrations moyennes sont de l'ordre de 180 ppb pour Pt et 20 pour Pd.

Dans l'horizon à pisolites les teneurs en Pt atteignent 200 ppb alors les teneurs en Pd ne varient pas par rapport à l'horizon sous-jacent (*Tableau VII-3*).

Les teneurs maximales de chrome (Cr₂O₃) sont d'environ 3% poids dans les horizons de surfaces (*Tableau VII-3*).

Le rapport Pt/Pd, contrairement aux profils PA et PG, baisse dans les horizons de surface et passe d'environ 13 dans la roche mère et la saprolite grossière, à moins de 10 dans les horizons de surfaces (**Figure VII-3**).

Tableau VII- 3: Analyse chimique totale du profil PW

Echant.	R.M	Saprolite grossière		S.F	Allotérite		Horizon à pisolites	
	PW0	PW1	PW3	PW6	PW8	PW10	PW12	PW13
Prof. (cm)	-300	-290	-280	-160	-110	-60	-10	0
Cr ₂ O ₃ (%)	0.41	0.41	0.61	1.09	2.99	1.99	2.05	2.01
Pt (ppb)	52.2	56	84.4	141	109	262	225	196
Pd (ppb)	4	5	6	11	13	30	20	20
Pt/Pd	13.05	11.20	14.07	12.82	8.38	8.73	11.25	9.8

Légende : R.M : Roche Mère ; SF : Saprolite Fine

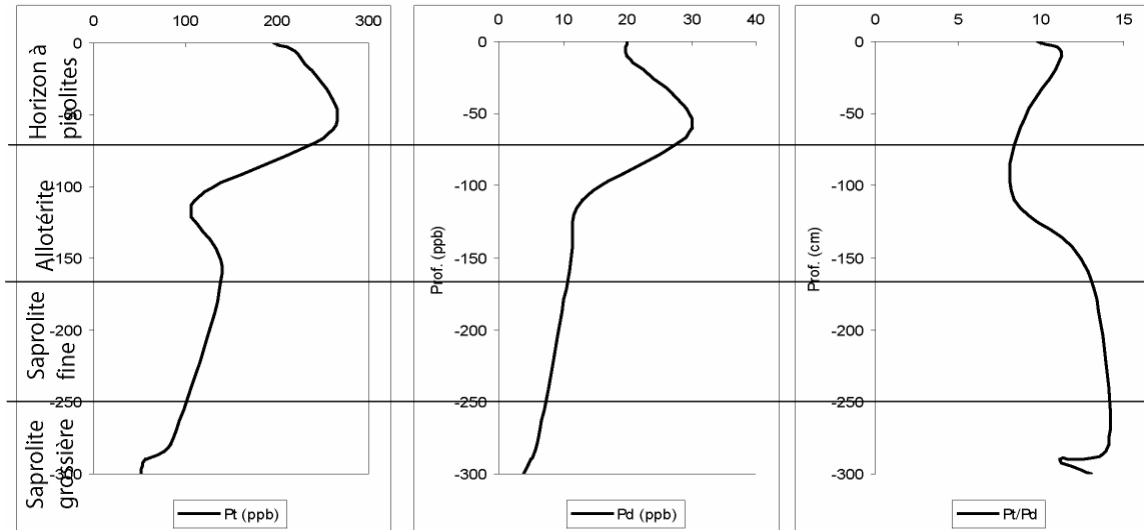


Figure VII- 3 : Evolution chimique de Pt, Pd et du rapport Pt/Pd dans le profil d'altération

II.4 Discussion

Les concentrations absolues d'EGP mesurées et les évolutions mises en évidence dans ce paragraphe sont difficiles à interpréter en l'absence de bilans d'altération. Or, le caractère discontinu des métallotectes primaires rend inapproprié de tels bilans classiques, basés sur l'homogénéité du substrat et la lithodépendance des horizons d'altération.

On peut néanmoins qualifier le comportement supergène de Pd et Pt, grâce au rapport Pt/Pd (Prichard et al., 1994 ; Evans et al., 1994 ; Oberthür et al., 2003), et tirer quelques conclusions :

- l'enrichissement continu en EGP des latérites, suggère une redistribution des platinoïdes au cours de la latéritisation,
- l'accroissement du rapport Pt/Pd de la base vers le sommet des profils PA et PG, traduit une remobilisation préférentielle du palladium par rapport au platine dans le manteau d'altération (Fuchs et al., 1974 ; Bowles, 1986 ; Mountain et al., 1988 ; Wood et al., 1990, 1991 ; Cook et al., 1994 ; Gray et al., 1996 ; Azaroual et al., 2001 ; Oberthür et al., 2003),
- Le palladium mobilisé dans la zone anormale est déposé en aval, dans la zone non anormale, et explique l'inversion de la tendance du rapport Pt/Pd dans le profil PW (Gray et al., 1996).

III Les minéraux du groupe du platine dans le manteau d'altération

III.1 Séparation des minéraux du groupe du platine

Des échantillons de taille d'environ 50 kg ont été prélevés dans la saprolite fine, l'allotérite et l'horizon à pisolites des Profils PA, PG et PW. Chaque échantillon est tamisé sous eau à 1mm et la fraction supérieure au millimètre est éliminée.

Tableau VII- 4: distribution des minéraux lourds dans les faciès d'altérites

Profil	Echant.	Faciès	Poids Ech. Brut	Prof. (cm) Prélèvement	Fraction Lourde (FL)	Composition granulométrique de la fraction lourde	
						FL > 200 µm	FL < 200 µm
Profil PA	PA101	Horizon Pisolites	50 kg	0 à -40 cm	540 g	399 g	141 g
	PA102	Allotérite	50 kg	-40 à -80 cm	590 g	371 g	219 g
	PA103	Saprolite Fine	50 kg	-80 à -100 cm	545 g	264 g	281 g
Profil PG	PGD	Allotérite	50 kg	0 à -20 cm	276 g	178 g	98 g
	PGB	Saprolite Fine	50 kg	-20 à -60 cm	176 g	71 g	105 g
Profil PW	PWA	Horizon Pisolites	50 kg	0 à -30 cm	398 g	272 g	126 g
	PWB	Allotérite	50 kg	-30 à -60 cm	339 g	166 g	173 g
	PWC	Saprolite Fine	50 kg	-60 à -80 cm	183 g	107 g	76 g

La fraction inférieure à 1 mm est passée à la batée et les minéraux lourds concentrés. Compte tenu de la taille moyenne des MGP de l'anomalie (40 µm environ) (Maurizot, 1992 ; Augé, 1998), seule la composante inférieure à 200 µm des concentrés de batée a été retenue (*Tableau VII-4*). Elle est composée à 80 –90 % de magnétite, de chromite et de pisolites ferrugineux.

Les échantillons ont été coupés au tamis de 65 µm, la fraction en dessous a directement été observée au microscope métallographique et au microscope électronique à balayage, soit en inclusion dans de la résine, soit collée sous forme particulière sur du scotch à double face ou sur les plots en aluminium. La fraction au dessus de 65 µm, plus riche en magnétite et sensé contenir moins de platinoïde a été passée manuellement à l'aimant. La fraction non magnétique a ensuite été observée au microscope métallographique et au microscope électronique à balayage.

Les MGP mis en évidence ont été chimiquement caractérisés à la microsonde électronique.

III.2 Distribution des minéraux du groupe du platine dans le manteau d'altération

Environ 500 particules ont été collectées dans les différents horizons des trois profils d'altération.

457, soit près de 92%, proviennent du profil sur werhlite (PG), 40 (soit environ 8%) ont été récupérées dans le profil sur pyroxénite (PA), et seules 3 particules ont été trouvées dans l'horizon à pisolites du profil PW (*Figure VII - 4*).

La répartition des particules de MGP par faciès montre une nette concentration de celles-ci dans les horizons de saprolite fine (environ 95% des particules proviennent de ces horizons). Seulement 4% et 1% des particules ont été récupérés respectivement dans les horizons d'allotérite et à pisolites (*Figure VII - 5*).

Une centaine de particules a été observée au microscope électronique à balayage couplé à un analyseur EDS (Spectromètre de Dispersion d'Énergie).

La quasi-totalité des particules a été montée en sections polies, et observée au microscope métallographique. Une centaine de particules nous paraissant représentatives de la minéralisation a été sélectionnée et observée au MEB.

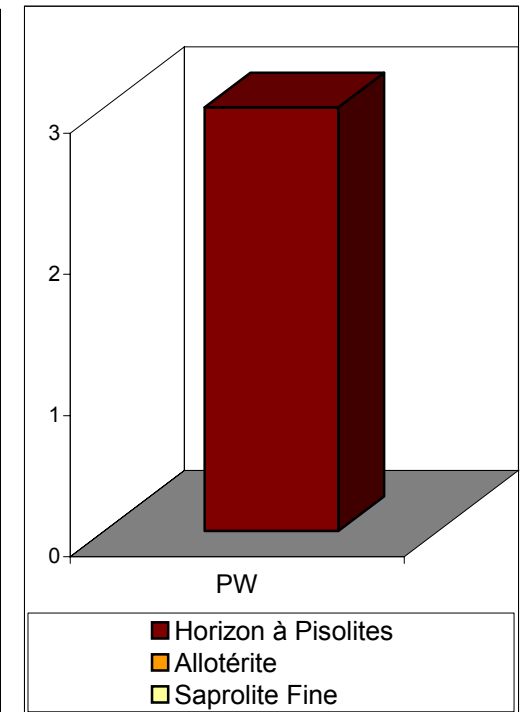
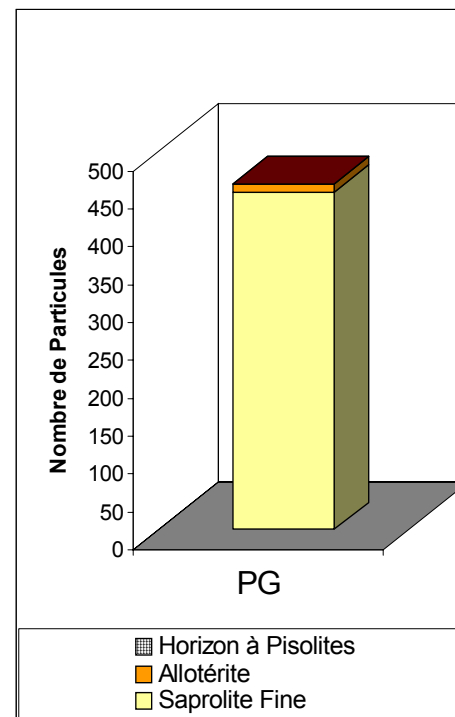
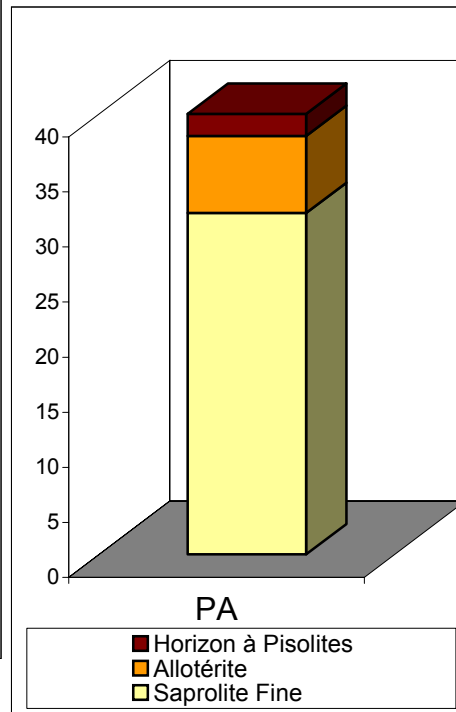
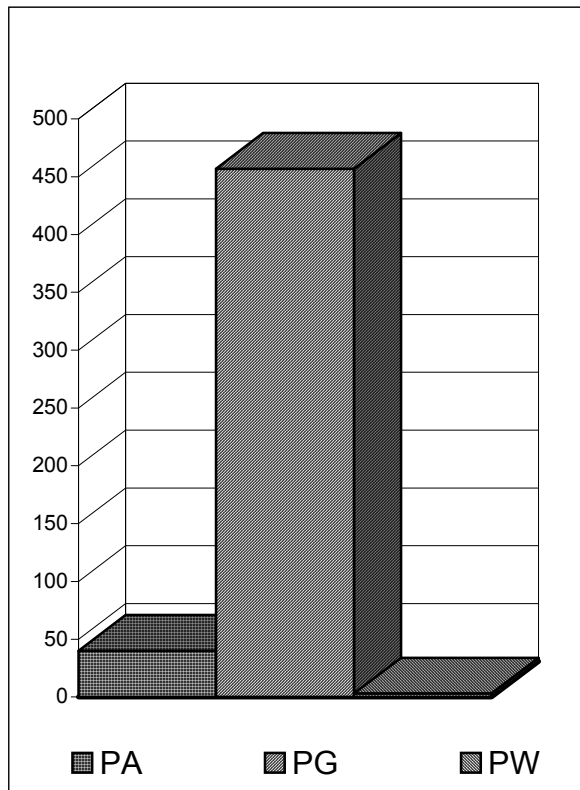


Figure VII- 4: Distribution des particules de MGP par Profils

Figure VII- 5: Répartition des particules de MGP par faciès dans les trois profils d'altération

III.3 Morphologie des grains de MGP dans le manteau latéritique

La distribution très hétérogène des particules dans les différents horizons d'altération, et la difficulté à distinguer au microscope métallographique les grains de MGP non polis, n'ont pas permis une étude granulométrique rigoureuse de ceux-ci.

Nous nous contentons dans ce paragraphe de donner quelques caractéristiques morphologiques, telles que la forme générale et l'état de surface, observées à partir des microphotographies au MEB. L'appartenance d'un type morphologique à un faciès donné, n'est pas exclusive, et le gradient que nous proposons ici, n'indique qu'une tendance globale (*Planche VII-1*).

En dépit de la diversité des formes et des états de surface, trois principaux groupes se dégagent (*Planche VII-1*):

- les particules polygonales à faces automorphes. Ce type de particules sans traces d'altération, est rare. Une dizaine ont été récupérées dans les horizons de saprolite fine, et deux ont été observées dans les concentrés d'allotérite. Elles présentent des faces lisses ou légèrement piquetées de petits trous. Les spectres et les analyses semi quantitatives à l'EDS (*Planche VII-2a*) indiquent qu'il s'agit essentiellement d'alliages de fer et de platine, de composition proche de l'isoferroplatine,
- les particules sub-sphériques (ovales) : elles présentent des pseudo-arêtes émoussées, avec des faces craquelées et/ou parsemées d'indices de dissolution. Elles sont observées aussi bien dans la saprolite fine que dans l'allotérite. Ce sont des particules de nature variée, allant des composés Pt-Fe de type tétraferroplatine, aux composés Pt-Fe- Cu/Pd de type tulameenite (*Planche VII-2b*),
- les particules de forme irrégulière et à surfaces rugueuses. Toutes les particules récoltées dans les horizons à pisolites appartiennent à ce groupe. Elles ont également été trouvées dans les horizons sous-jacents (allotérite et saprolite fine). Elles présentent d'importantes cavités de dissolution. Les spectres et les analyses semi quantitatives à l'EDS, indiquent qu'elles sont chimiquement identiques aux particules sub-sphériques (*Planche VII-2c*).

PLANCHE VII - 1 : Evolution morphologique des MGP dans le manteau d'altération :

- a) et b) : grains spongieux des horizons à pisolites,
- c) et d) : grains sub-sphériques des horizons d'allotérite : particules à arêtes émoussées et surfaces craquelées,
- e) et f) : grains polygonaux à faces automorphes et lisses des saprolites.

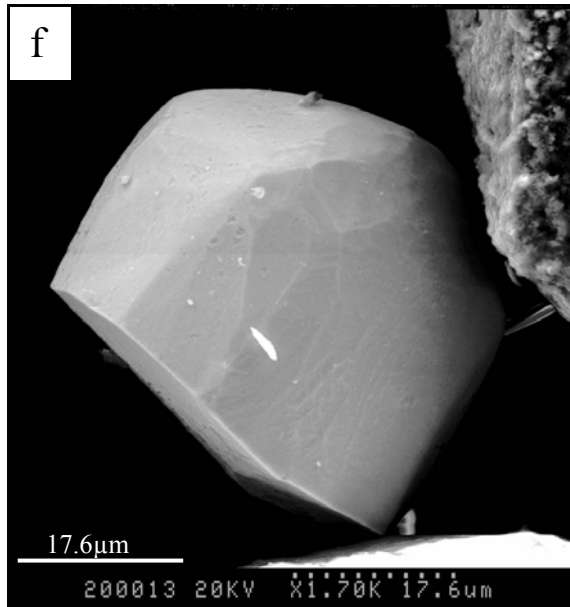
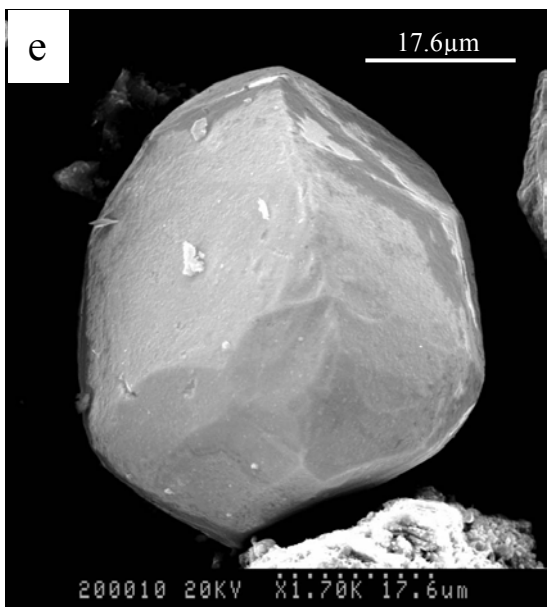
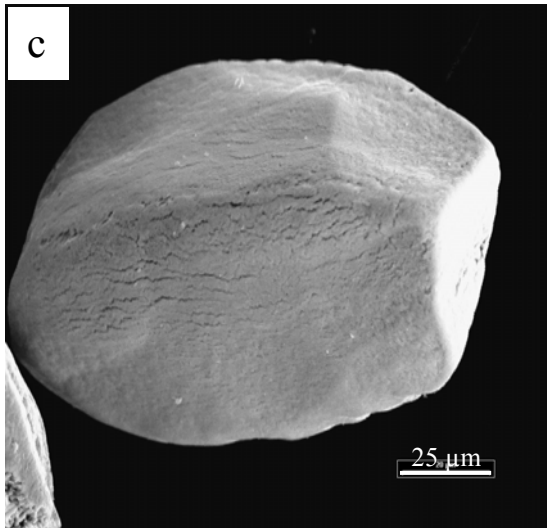
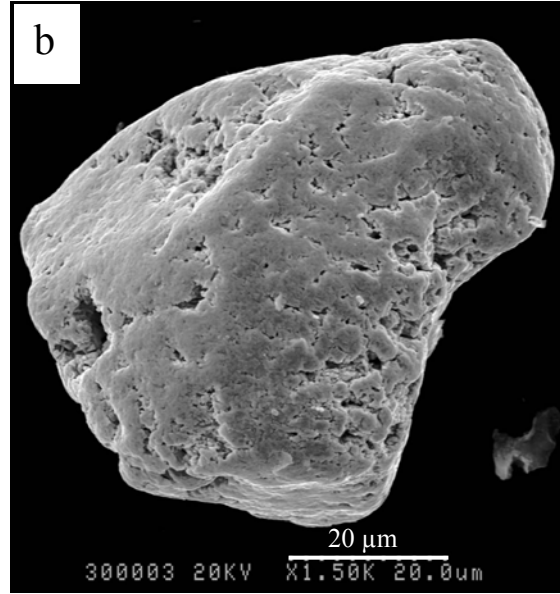
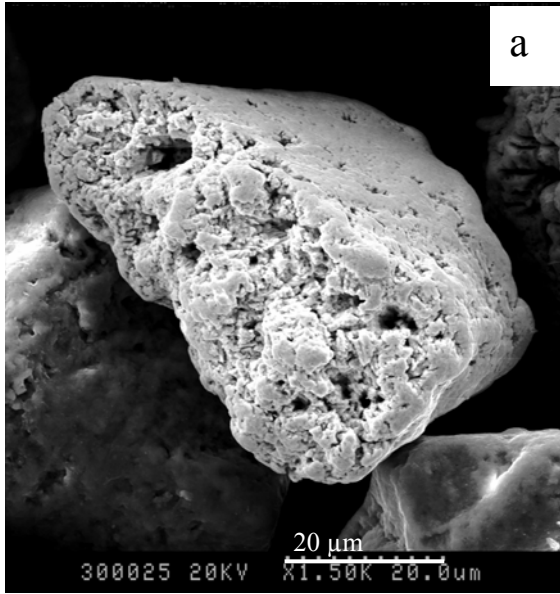
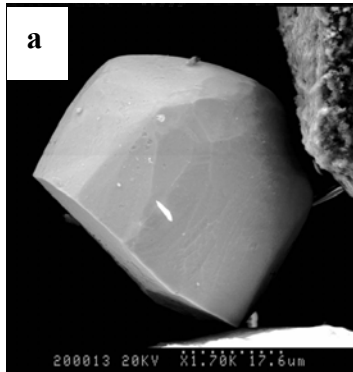


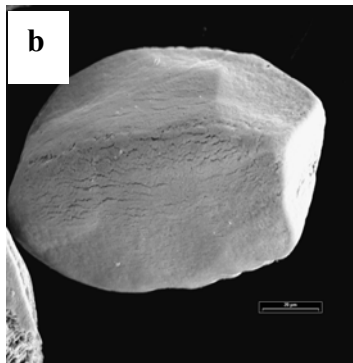
PLANCHE VII - 2 : Analyses géochimiques semi quantitatives à l'EDS de grains de minéraux du groupe du platine, préalablement nettoyés à l'ultrason



Quantitative Analysis

PROZA Correction Acc.Volt.= 20 kV Take-off Angle=26.42 deg
Number of Iterations = 4

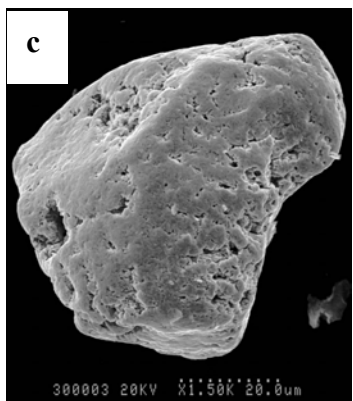
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
Fe-K	0.1130	0.894	28.18	10.10	+/- 0.54
Pt-L	0.8659	1.038	71.82	89.90	+/- 3.87
Total			100.00	100.00	



Quantitative Analysis

PROZA Correction Acc.Volt.= 20 kV Take-off Angle=25.06 deg
Number of Iterations = 4

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
Fe-K	0.1370	0.909	28.49	12.46	+/- 0.35
Cu-K	0.1236	0.847	21.04	10.47	+/- 0.50
Pt-L	0.7079	1.089	50.47	77.08	+/- 2.31
Total			100.00	100.00	



Quantitative Analysis

PROZA Correction Acc.Volt.= 20 kV Take-off Angle=25.06 deg
Number of Iterations = 4

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
Fe-K	0.1622	0.912	33.25	14.79	+/- 0.54
Cu-K	0.1046	0.852	17.63	8.92	+/- 0.72
Pt-L	0.6984	1.092	49.12	76.29	+/- 3.48
Total			100.00	100.00	

III.4 Discussion

La récupération des minéraux du groupe du platine par batée, est une technique semi quantitative (seule la fraction inférieure à 1 mm, plus importante dans la saprolite fine a été passée à la batée). Ceci, combiné à l'hétérogénéité initiale dans la distribution des MGP (présence de chromitite), rend délicats l'interprétation de la distribution des MGP dans les différents horizons d'altération. Nous émettons néanmoins trois hypothèses susceptibles d'expliquer l'accumulation préférentielle des MGP dans la saprolite fine :

- la migration par gravité des particules (taille moyenne 40 μm) au sein des profils d'altération très poreux (**cf chapitre VI**). Cette migration se fait sous leur propre poids, et grâce à la dynamique des eaux de percolation et d'infiltration. Ce mécanisme est connu pour assurer la redistribution des particules d'or de petite taille dans les séquences d'altération (Michel, 1987 ; Butt, 1987, Colin et al., 1993 ; Hanlie, 2000), élément dont la densité est très proche de celle des éléments du groupe du platine. Ce processus pourrait expliquer en partie la présence de particules corrodées dans les horizons inférieurs (saprolite fine),
- la « nucléation » dans les horizons de sub-surfaces et de surface, des particules de MGP dans des gangues d'oxydes et d'hydroxydes de fer, par un processus analogue à celui qui affecte les reliques de chromites et décrit au **chapitre V**,
- la dislocation et dispersion mécanique des grains de MGP devenus trop poreux dans les horizons de sub-surface et de surface (allotérite et horizon à pisolites) (Evans et al., 1994 ; Oberthür et al., 2003). Cette dislocation, réduit encore plus la taille des particules, les rendant irrécupérables par nos méthodes de collecte.

A ce stade de l'étude, il est très tentant de dégager le gradient d'altération suivant : particules automorphes à faces cristallines parfaites (*Planche VII-1 e et f*) dans la saprolite fine, particules sub-sphériques à arêtes émoussées (*Planche VII-1 c et d*) dans l'allotérite et les particules spongieuses sans une forme géométrique propre (*Planche VII-1 a et b*) dans l'horizon à pisolites. Mais les analyses semi quantitatives à l'EDS indiquent clairement une dépendance entre la composition chimique des grains de MGP et leur évolution dans le manteau d'altération (*Planche VII-2 a, b, c*).

Notre hypothèse est donc que parallèlement au temps de séjour dans le manteau d'altération, la nature des MGP influence leur évolution supergène. Nous avons de ce fait mis en section polie toutes les particules de MGP, pour une observation au microscope métallographique et au MEB et pour des analyses chimiques précises à la microsonde électronique.

IV Les principaux Minéraux du Groupe du Platine

Une étude minéralogique détaillée de la minéralisation platinifère de la Rivière des Pirogues a été faite par Augé et al. (1994, 1995, 1998). Nous nous contentons ici de présenter les principales phases reconnues et de suivre leur évolution dans le manteau d'altération.

La nomenclature que nous proposons est basée uniquement sur la composition chimique des différentes phases, analysée à la microsonde électronique et les travaux antérieurs (Augé et al, 1994, 1995, 1998). Les tableaux d'analyses données dans ce paragraphe sont des témoins, l'ensemble des analyses classées par phase minérale est donné en *Annexe III*

Quatre domaines de composition chimique se distinguent dans un diagramme Pt-Cu-Fe-(Rh,Ir) (**Figure VII-6**) :

- (1) isoferroplatine (Pt_3Fe),
- (2) tétraferroplatine ($PtFe$),
- (3) tulameenite (Pt_2FeCu),
- (4) oxydes de (Pt, Rh, Ir)-Fe.

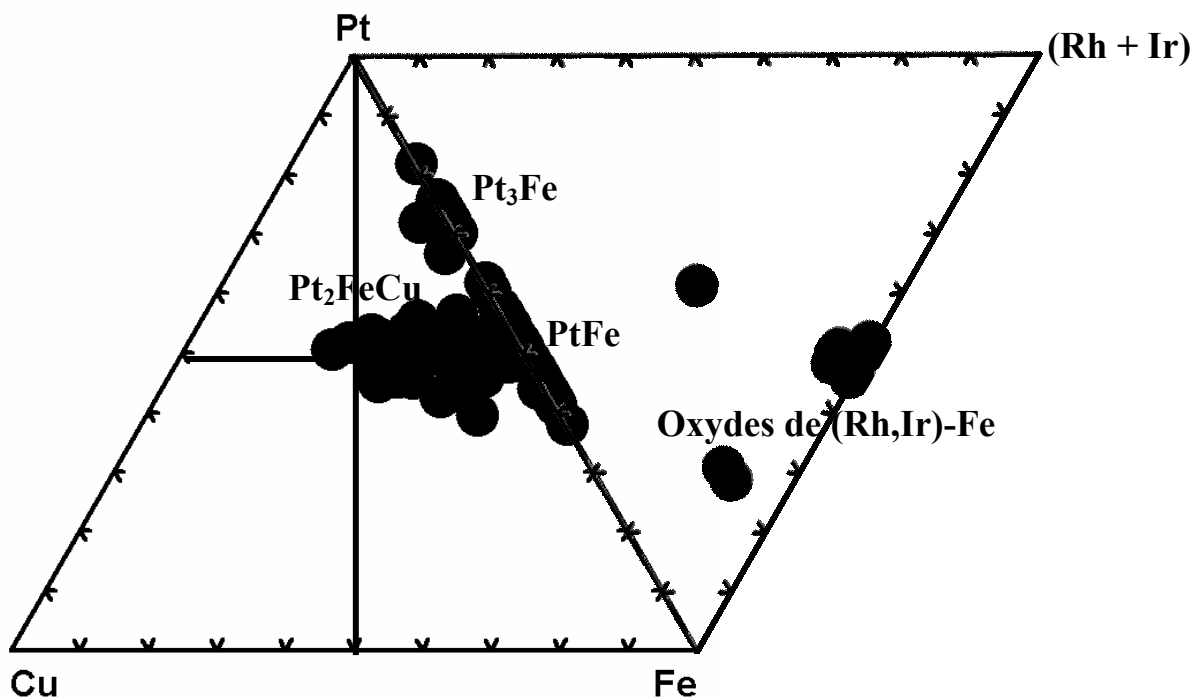


Figure VII- 6 : Position des MGP en latérites dans un diagramme Pt-Cu-Fe-(Rh,Ir).

IV.1 L'Isoferroplatine (Pt₃Fe)

Les particules d'isoferroplatine ne présentent pas de zonation chimique significative et leur composition varie peu d'un grain à l'autre. Les teneurs en platine oscillent entre 85 et 90% poids, contre 8 à 10% poids de fer. Le palladium (Pd) titre en moyenne 2%, avec un maximum à 8%. Les autres EGP ne jouent pas de rôle majeur dans cette phase (*Tableau VII-5*).

Tableau VII- 5: Analyses (microsonde) représentatives de la chimie des particules d'isoferroplatine (Pour l'ensemble des analyses, voir annexe)

Point	Composition en pourcentage de poids												
	23	35	36	46	47	54	66	68	70	6 / 1 .	17 / 1 .	22 / 1 .	31
Pt	87.86	84.73	87.75	87.64	87.09	86.98	89.37	84.19	88.42	89.88	90.44	89.86	89.33
S	0.04	0.08	0.06	0.05	0.04	0.03	0.00	0.03	0.03	0.04	0.07	0.10	0.10
Fe	8.25	9.33	9.63	9.58	9.06	8.21	8.45	10.95	8.21	9.37	9.65	9.10	7.90
Pd	1.74	5.55	2.01	1.71	1.47	2.57	0.14	2.13	1.74	0.52	0.48	0.35	0.75
As	0.06	0.12	0.00	0.04	0.05	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.07
Ni	0.05	0.00	0.00	0.10	0.12	0.03	0.00	0.34	0.06	0.06	0.05	0.09	0.00
Cu	0.18	0.07	0.10	0.08	0.00	0.22	0.30	1.74	0.33	0.14	0.17	0.20	0.21
Os	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ru	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00
Ir	0.39	0.17	0.14	0.00	0.30	0.69	0.47	0.13	0.28	0.22	0.15	0.07	0.43
Cr	0.04	0.04	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.05	0.06	0.03	0.00	0.00	0.01
Rh	0.64	0.28	0.28	0.31	0.29	0.57	0.81	0.25	0.53	0.52	0.37	0.72	1.38
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02
Total	99.36	100.42	100.59	100.20	99.03	99.56	100.13	100.68	100.64	101.39	101.72	100.99	100.33
Pt	Composition en pourcentage atomique												
	70.88	65.30	65.45	65.26	67.91	68.75	69.43	58.26	65.97	67.45	69.31	68.47	71.89
S	0.20	0.36	0.26	0.23	0.19	0.13	0.00	0.13	0.12	0.18	0.32	0.45	0.48
Fe	23.25	25.12	25.08	24.91	24.67	22.66	22.92	26.47	21.39	24.55	25.83	24.22	22.20
Pd	2.58	7.84	2.74	2.33	2.11	3.72	0.20	2.70	2.38	0.72	0.67	0.49	1.11
As	0.12	0.25	0.00	0.08	0.09	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00	0.15
Ni	0.12	0.00	0.00	0.24	0.32	0.07	0.00	0.79	0.14	0.14	0.12	0.22	0.00
Cu	0.45	0.17	0.22	0.18	0.00	0.52	0.72	3.69	0.75	0.32	0.39	0.46	0.52
Os	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ru	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00
Ir	0.32	0.13	0.11	0.00	0.24	0.55	0.37	0.09	0.22	0.17	0.12	0.06	0.35
Cr	0.12	0.13	0.00	0.00	0.47	0.00	0.00	0.12	0.16	0.09	0.00	0.00	0.03
Rh	0.98	0.41	0.39	0.43	0.43	0.86	1.19	0.32	0.75	0.74	0.53	1.04	2.11
Si	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.12	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.05	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.14
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

IV.2 Les alliages Pt-Fe-Cu

La distinction tétraferroplatine et tulameenite est arbitraire et basée uniquement sur la présence de cuivre.

IV.2.1 Le Tétraferroplatine (PtFe)

Nous regroupons sous ce terme, les composés Pt-Fe dépourvus de Cu. Dans ces phases le rapport Pt/Fe varie entre 0.70 et 1.60.

Les teneurs en platine sont comprises entre 60 et 80% poids, contre 14 et 27% pour le fer.

Les autres EGP, notamment Pd, ne joue qu'un rôle mineur. Ses teneurs sont généralement inférieures à 5% poids. Les particules de tétraferroplatine montrent fréquemment des traces de soufre, de silicium et du magnésium (*Tableau VII-6*).

Tableau VII- 6: Analyses (microsonde électronique) représentatives de la chimie des grains de tétraferroplatine

	Composition en pourcentage de poids												
Point	18	48	58	17	36	39	41	46	48	49	29	31	66
Pt	75.47	76.56	79.21	75.05	68.61	72.38	75.77	77.04	77.10	71.27	71.28	71.08	67.91
S	0.09	0.01	0.06	0.20	0.92	0.59	0.47	0.02	0.08	0.74	0.72	0.83	0.89
Fe	20.31	18.75	17.94	21.10	25.90	21.97	19.78	14.50	16.17	23.99	24.99	25.14	26.58
Pd	1.26	1.32	0.82	1.65	1.46	0.99	1.22	5.47	4.91	1.05	0.55	0.75	2.48
As	0.00	0.14	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.28	0.71	0.14	0.10	0.25	0.28	0.25	0.02	0.04	0.16	0.12	0.06	0.27
Cu	0.36	0.87	0.08	0.01	0.01	0.16	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.08	0.16
Co	0.04	0.11	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ru	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00
Ir	0.68	0.17	0.01	0.17	0.08	0.13	0.03	0.00	0.00	0.02	0.39	0.03	0.29
Cr	0.02	0.02	0.13	0.12	0.02	0.34	0.14	0.06	0.08	0.02	0.03	0.00	0.04
Rh	0.25	0.26	0.28	0.21	0.33	0.28	0.24	0.07	0.26	0.16	0.30	0.19	0.29
O	1.37	0.95	0.94	1.46	1.63	1.89	1.61	1.99	0.80	2.10	1.28	1.31	1.18
Si	0.06	0.03	0.11	0.05	0.00	0.28	0.10	0.01	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00
Mg	0.07	0.01	0.03	0.11	0.03	0.43	0.21	0.02	0.03	0.07	0.05	0.08	0.18
Total	100.25	99.90	100.46	100.23	99.23	99.71	99.90	99.29	99.57	99.85	99.71	99.53	100.32
	Composition en pourcentage atomique												
Pt	44.31	47.02	49.38	43.28	36.28	38.85	43.53	47.23	49.99	37.61	39.27	38.88	35.91
S	0.31	0.02	0.24	0.70	2.94	1.91	1.65	0.07	0.30	2.38	2.41	2.76	2.85
Fe	41.66	40.21	39.06	42.51	47.85	41.19	39.70	31.06	36.63	44.23	48.09	48.03	49.10
Pd	1.35	1.49	0.94	1.74	1.42	0.97	1.28	6.15	5.84	1.02	0.55	0.75	2.41
As	0.00	0.23	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.55	1.45	0.29	0.20	0.43	0.51	0.48	0.04	0.08	0.28	0.22	0.10	0.48
Cu	0.64	1.63	0.16	0.02	0.02	0.26	0.00	0.00	0.00	0.29	0.00	0.13	0.27
Co	0.08	0.23	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ru	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00
Ir	0.40	0.11	0.00	0.10	0.04	0.07	0.01	0.00	0.00	0.01	0.22	0.01	0.16
Cr	0.05	0.04	0.31	0.26	0.03	0.68	0.31	0.13	0.19	0.04	0.06	0.00	0.08
Rh	0.28	0.30	0.32	0.23	0.33	0.29	0.26	0.08	0.31	0.16	0.31	0.20	0.29
O	9.82	7.13	7.18	10.23	10.53	12.34	11.28	14.88	6.29	13.53	8.59	8.77	7.61
Si	0.22	0.13	0.48	0.21	0.00	1.05	0.41	0.04	0.00	0.07	0.06	0.02	0.01
Mg	0.32	0.02	0.15	0.51	0.12	1.89	0.99	0.11	0.16	0.31	0.23	0.35	0.76
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Pt/Fe	1.06	1.17	1.26	1.02	0.76	0.94	1.10	1.52	1.36	0.85	0.82	0.81	0.73

IV.2.2 La Tulameenite (Pt₂FeCu)

La proportion de Cu dans ces phases varie entre 3 et 12% en poids. Les teneurs en Pt oscillent entre 65 à 80 % en poids, alors que le fer affiche des teneurs variant entre 10 et 20% poids (*Tableau VII-7*). Le palladium titre entre 0 et 10% poids.

Tableau VII- 7: Analyses chimiques (microsonde électronique) des grains de tulameenite en latérite

Point	Composition en pourcentage de poids											
	21	45	7	9	12	33	34	73	6	32	33	34
Pt	70.88	66.08	70.93	74.62	75.39	70.60	69.94	76.71	76.09	65.63	66.05	75.05
S	0.08	0.05	0.27	0.12	0.08	0.05	0.07	0.11	0.06	0.05	0.02	0.04
Fe	13.59	13.05	20.53	16.78	14.52	14.14	14.65	16.63	15.31	12.10	11.71	14.43
Pd	6.40	9.99	1.20	1.91	0.70	7.26	6.99	0.87	1.48	10.19	10.04	1.57
Ni	0.11	0.46	0.51	0.62	0.33	0.80	1.01	0.36	0.55	0.29	0.26	0.29
Cu	6.98	9.47	4.43	4.14	6.85	5.73	5.05	3.25	5.22	10.38	10.52	7.54
Ru	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00
Ir	0.20	0.00	0.31	0.40	0.10	0.14	0.05	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00
Cr	0.05	0.06	0.01	0.40	0.09	0.16	0.09	0.08	0.02	0.01	0.01	0.06
Rh	0.68	0.02	0.33	0.19	0.42	0.30	0.35	0.12	0.34	0.42	0.27	0.47
O	1.25	0.17	1.53	0.33	0.82	0.73	1.32	1.32	0.97	1.29	1.12	0.65
Si	0.01	0.01	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.03	0.00	0.00
Mg	0.03	0.01	0.02	0.05	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00
Total	100.40	99.53	100.07	99.67	99.49	99.94	99.67	99.79	100.13	100.60	100.05	100.20
Point	Composition en pourcentage atomique											
	21	45	7	9	12	33	34	73	6	32	33	34
Pt	41.71	40.33	39.05	46.77	46.57	42.97	40.95	46.20	46.55	37.14	38.19	46.33
S	0.29	0.19	0.89	0.45	0.29	0.17	0.26	0.42	0.23	0.16	0.07	0.15
Fe	27.94	27.82	39.49	36.74	31.33	30.06	29.96	34.98	32.71	23.91	23.64	31.13
Pd	6.90	11.18	1.21	2.20	0.79	8.10	7.50	0.96	1.66	10.57	10.64	1.77
Ni	0.22	0.92	0.92	1.28	0.68	1.62	1.97	0.71	1.11	0.54	0.49	0.59
Cu	12.60	17.74	7.49	7.96	13.00	10.71	9.07	6.00	9.80	18.03	18.67	14.30
Ru	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.02	0.05	0.00	0.00	0.00
Ir	0.12	0.00	0.17	0.25	0.06	0.09	0.03	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00
Cr	0.11	0.14	0.01	0.94	0.21	0.35	0.20	0.18	0.04	0.02	0.02	0.13
Rh	0.76	0.02	0.34	0.22	0.50	0.35	0.38	0.14	0.40	0.45	0.30	0.55
O	8.95	1.29	10.29	2.48	6.21	5.45	9.43	9.72	7.24	8.87	7.86	4.88
Si	0.02	0.03	0.00	0.32	0.00	0.01	0.02	0.01	0.20	0.13	0.00	0.00
Mg	0.13	0.03	0.10	0.27	0.00	0.11	0.00	0.04	0.00	0.03	0.05	0.00
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

IV.3 Les oxydes d'EGP

L'existence dans la nature de composés oxydés d'éléments du groupe du platine a largement été étayée ces dernières années (Legendre et al., 1993 ; Augé et al., 1994, 1995 ; Prichard et al., 1994 ; Jedwad, 1995 ; Salpeteur et al., 1995 ; Garuti et al, 1997, 1997 ; Moreno et al., 1999 ; Hey, 1999; Oberthür et al., 2003).

Ces composés, sont particulièrement abondants dans la minéralisation en latérite de la Rivière des Pirogues, et une description détaillée a été proposée par Augé (1994).

Nos analyses montrent qu'ils couvrent une large gamme de compositions chimiques, allant des oxydes de Pt-Fe classiquement décrits, à une famille particulièrement enrichie en rhodium et iridium, en passant par des oxydes de Pt-Fe-Cu. Certains grains d'oxydes d'EGP contiennent localement du soufre, tandis que la quasi-totalité présente des traces de soufre, de silicium et de magnésium.

La position des oxydes dans le diagramme ternaire O-EGP-(Fe-Cu-Ni) montre que la croissance de leur contenu en oxygène, ne modifie pas fondamentalement le rapport atomique EGP/(Fe-Cu-Ni) qui reste proche de 1 (*Figure VII-7*).

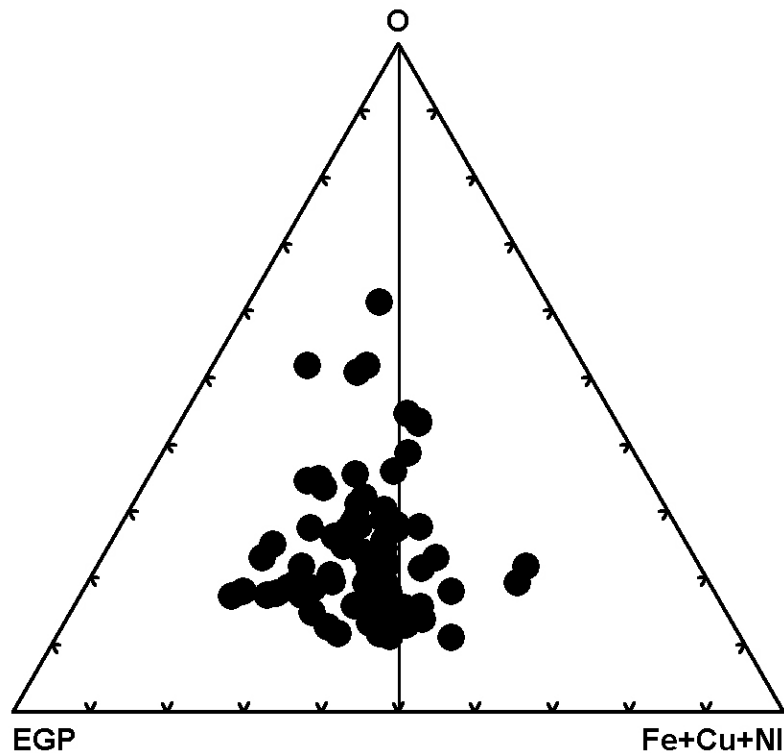


Figure VII- 7 : position des oxydes d'EGP (composition en % atomique) dans le diagramme triangulaire O-EGP-(Fe+Cu+Ni)

IV.3.1 Les oxydes Pt-Fe

C'est la phase la plus abondante. Le platine représente 60 à 90 % poids du minéral et le fer 8 à 25 % (*Tableau VII-8*). Le rapport atomique Pt/Fe varie de 0.8 à 2.85, couvrant ainsi toute la gamme des alliages Pt-Fe. Pd est faiblement représenté avec des maxima à 10% et une moyenne autour de 2% poids.

Tableau VII- 8: composition chimique des oxydes de Pt-Fe en latérites

	Composition en pourcentage de poids													
Point	44	57	59	19	53	59	8	70	72	12 / 1	20 / 1	36 / 1.	23	49
Pt	76.92	68.58	75.85	71.03	80.69	83.54	81.77	75.69	75.29	77.15	74.25	75.19	86.78	71.27
S	0.08	0.07	0.02	0.94	0.04	0.09	0.07	0.05	0.12	0.09	0.10	0.06	0.09	0.74
Fe	16.68	17.13	17.29	19.95	12.07	12.46	13.80	15.16	20.77	16.31	18.66	20.19	8.74	23.99
Pd	1.52	7.18	1.27	2.32	0.60	1.37	1.34	1.35	1.34	1.37	2.69	1.27	2.12	1.05
Ni	0.14	0.15	0.07	0.10	0.11	0.15	0.09	0.51	0.10	0.17	0.17	0.26	0.15	0.16
Cu	0.00	0.03	0.00	0.16	0.06	0.00	0.00	4.49	0.01	0.08	0.05	0.00	0.02	0.18
Ru	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.06
Ir	0.00	0.05	0.00	0.28	0.00	0.21	0.09	0.00	0.15	0.12	0.00	0.00	0.00	0.02
Cr	0.02	0.04	0.12	0.04	0.16	0.05	0.00	0.01	0.04	0.07	0.09	0.00	0.02	0.02
Rh	0.19	0.28	0.16	0.16	0.55	0.32	0.21	0.23	0.30	0.37	0.34	0.30	0.39	0.16
O	4.68	5.29	5.13	3.40	5.52	2.57	2.48	2.08	1.96	4.51	3.28	2.40	2.22	2.10
Si	0.18	0.13	0.16	0.49	0.12	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Mg	0.00	0.00	0.00	0.75	0.03	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07
Total	100.63	99.14	100.20	99.61	100.36	100.85	100.15	99.57	100.32	100.25	99.63	99.67	100.52	99.85
	Composition en pourcentage atomique													
Pt	38.78	32.78	20.94	34.96	41.11	51.18	49.55	43.81	42.49	39.75	39.79	41.99	57.79	37.61
S	0.25	0.20	0.03	2.80	0.11	0.34	0.27	0.17	0.41	0.27	0.34	0.20	0.35	2.38
Fe	29.38	28.60	16.67	34.30	21.48	26.66	29.20	30.66	40.94	29.36	34.93	39.38	20.34	44.23
Pd	1.41	6.29	0.64	2.10	0.56	1.53	1.48	1.44	1.39	1.29	2.64	1.30	2.58	1.02
Ni	0.24	0.24	0.06	0.16	0.19	0.31	0.18	0.99	0.19	0.29	0.30	0.49	0.33	0.28
Cu	0.00	0.04	0.00	0.24	0.09	0.00	0.00	7.98	0.02	0.13	0.09	0.00	0.03	0.29
Ru	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.06
Ir	0.00	0.02	0.00	0.14	0.00	0.13	0.05	0.00	0.09	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01
Cr	0.03	0.08	0.13	0.07	0.30	0.12	0.00	0.02	0.08	0.13	0.19	0.00	0.05	0.04
Rh	0.18	0.25	0.08	0.15	0.53	0.37	0.25	0.25	0.32	0.36	0.34	0.32	0.50	0.16
O	28.80	30.80	61.03	20.42	34.31	19.18	18.34	14.68	13.48	28.34	21.40	16.32	18.02	13.53
Si	0.63	0.43	0.31	1.67	0.41	0.00	0.07	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07
Mg	0.00	0.01	0.00	2.98	0.14	0.00	0.00	0.00	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Pt/Fe	1.32	1.15	1.26	1.02	1.91	1.92	1.70	1.43	1.04	1.35	1.14	1.07	2.84	0.85

IV.3.2 Les oxydes de Pt-Fe-Cu

Ils forment une part importante des grains symplectiques. Leur contenu métallifère les rapproche des alliages de Pt-Fe-Cu (*Tableau VII-9*). Les teneurs en Cu varient entre 2 et 10% poids. Le palladium (Pd) titre 0 à 10% poids et le fer compte pour 8 à 20% poids du minéral. Le platine représente 60 à 80% en poids de cette phase.

Tableau VII- 9: Compositions chimiques (microsonde électronique) des oxydes de Pt-Fe-Cu

	Composition en pourcentage de poids													
Point	33	2	51	52	61	1	4	34 / 1 .	56	37	38	27	61	62
Pt	75.22	81.83	71.59	71.54	77.95	72.15	74.98	65.19	62.73	75.48	75.68	69.45	77.95	74.14
S	0.06	0.00	0.56	0.63	0.07	0.06	0.10	0.00	0.01	0.03	0.05	0.05	0.07	0.06
Fe	13.41	8.87	18.28	18.51	8.39	16.13	14.61	17.08	22.14	10.28	13.82	12.92	8.39	7.74
Pd	1.64	0.42	2.36	2.28	7.80	0.96	1.23	0.82	1.23	0.47	0.63	6.11	7.80	10.59
Ni	0.69	0.06	0.09	0.15	0.53	1.22	0.27	0.21	0.36	0.04	0.09	0.17	0.53	0.12
Cu	5.57	4.00	1.35	1.39	1.83	4.22	5.83	4.93	6.75	12.23	7.55	8.82	1.83	2.44
Ru	0.07	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00
Ir	0.00	0.16	0.19	0.00	0.21	0.00	0.12	2.20	1.07	0.21	0.21	0.32	0.21	0.09
Cr	0.07	0.03	0.23	0.06	0.17	0.04	0.01	0.13	0.15	0.05	0.02	0.03	0.17	0.12
Rh	0.35	0.51	0.12	0.39	0.25	0.21	0.25	0.47	3.61	0.37	0.41	0.27	0.25	0.17
O	1.82	3.96	4.80	3.90	3.56	4.58	2.35	7.55	1.77	1.58	1.60	2.21	3.56	3.17
Si	0.00	0.04	0.20	0.18	0.08	0.08	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	0.05	0.08	0.05
Mg	0.01	0.02	0.39	0.41	0.03	0.00	0.04	0.00	0.03	0.00	0.00	0.02	0.03	0.05
Total	98.92	99.93	100.15	99.45	100.87	99.63	100.30	99.24	100.09	100.99	100.09	100.48	100.87	98.87
	Composition en pourcentage atomique													
Pt	44.71	46.47	33.78	35.40	44.58	35.29	41.86	27.22	32.10	44.11	44.62	38.10	44.58	43.72
S	0.21	0.01	1.59	1.89	0.25	0.17	0.32	0.00	0.04	0.10	0.17	0.15	0.25	0.23
Fe	27.83	17.59	30.13	32.00	16.76	27.55	28.49	24.90	39.57	20.98	28.46	24.76	16.76	15.94
Pd	1.79	0.44	2.04	2.07	8.18	0.86	1.26	0.62	1.15	0.50	0.68	6.15	8.18	11.45
Ni	1.35	0.11	0.13	0.25	1.01	1.98	0.49	0.29	0.62	0.07	0.18	0.31	1.01	0.24
Cu	10.16	6.97	1.95	2.10	3.21	6.34	9.99	6.31	10.61	21.94	13.67	14.86	3.21	4.41
Ru	0.08	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.06	0.03	0.00	0.00	0.00
Ir	0.00	0.09	0.09	0.00	0.12	0.00	0.07	0.93	0.56	0.12	0.13	0.18	0.12	0.05
Cr	0.14	0.06	0.41	0.12	0.36	0.07	0.01	0.21	0.29	0.11	0.04	0.06	0.36	0.27
Rh	0.40	0.54	0.11	0.37	0.28	0.19	0.26	0.37	3.50	0.41	0.45	0.28	0.26	0.17
O	13.22	27.43	27.62	23.51	24.80	27.29	16.00	38.41	11.03	11.27	11.53	14.76	24.80	22.80
Si	0.00	0.16	0.65	0.62	0.33	0.26	0.15	0.00	0.03	0.00	0.00	0.19	0.33	0.19
Mg	0.06	0.08	1.48	1.66	0.12	0.00	0.16	0.00	0.14	0.00	0.00	0.10	0.12	0.24
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

IV.3.3 Les oxydes de Rh-Ir-Pt-Fe

Ces oxydes forment de petits grains associés aux alliages de Pt-Fe ou à d'autres oxydes (**PLANCHE VII-3 d et f**). Ils sont constitués essentiellement de Rh (18 à 55% en poids), de Fe (10 à 45%), de Pt (0 à 50%) et Ir (0 à 7%). Pd et Cu à l'exception de deux analyses (*Tableau VII-10, n° 51 et 52*) sont quasi absents de ces phases. Le soufre, le silicium et le magnésium sont présents en traces.

On distingue deux familles selon le contenu platinifère : oxydes de Ir-Fe-Rh et de Pt-Ir-Fe-Rh.

Tableau VII- 10 : Compositions chimiques (microsonde électronique) des oxydes de Rh-Ir-Pt-Fe

Composition en pourcentage de poids										
Point	Oxydes de Pt-Ir-Fe-Rh				Oxydes de Ir-Fe-Rh					
	57	26	27	73	51	52	67	68	30	31
Pt	50.13	21.17	24.78	45.52	0.72	1.19	1.07	1.41	0.47	0.43
S	0.22	1.20	0.97	0.44	0.18	0.19	0.48	0.03	0.64	0.71
Fe	9.06	45.52	42.04	16.44	28.51	25.72	35.04	34.28	30.38	30.22
Pd	0.00	0.14	0.00	0.06	8.88	14.59	0.37	1.45	0.31	0.05
As	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.17	0.00	0.04	0.09	0.04	0.00	0.00	0.02	0.00	0.03
Cu	0.14	0.10	0.06	0.37	4.48	4.93	0.24	0.40	0.01	0.05
Ru	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ir	6.94	7.73	7.33	1.51	0.84	1.01	5.92	5.33	3.86	3.67
Cr	0.29	0.00	0.00	0.38	0.00	0.00	0.11	0.13	0.00	0.08
Rh	20.44	18.60	17.78	23.29	53.98	49.99	52.94	49.96	55.45	54.40
O	11.39	5.10	4.17	12.72	3.99	4.00	3.51	5.05	10.00	6.79
Si	0.09	0.19	0.24	0.07	0.01	0.02	0.82	0.80	1.05	1.12
Mg	0.08	0.22	0.23	0.09	0.01	0.04	1.06	1.00	1.67	1.67
Total	99.11	100.04	97.68	101.06	101.65	101.69	101.54	99.85	103.90	99.28
Composition en pourcentage atomique										
Pt	18.45	7.14	9.06	14.65	0.25	0.43	0.37	0.47	0.13	0.13
S	0.50	2.46	2.15	0.87	0.39	0.42	1.00	0.06	1.08	1.35
Fe	11.65	53.61	53.68	18.47	35.12	32.19	41.97	39.76	29.23	32.77
Pd	0.00	0.09	0.00	0.03	5.74	9.58	0.23	0.88	0.15	0.03
As	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.20	0.00	0.04	0.10	0.04	0.00	0.00	0.02	0.00	0.03
Cu	0.16	0.10	0.06	0.37	4.85	5.42	0.25	0.41	0.01	0.05
Ru	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ir	2.59	2.64	2.72	0.49	0.30	0.37	2.06	1.80	1.08	1.16
Cr	0.40	0.00	0.00	0.46	0.00	0.00	0.14	0.16	0.00	0.10
Rh	14.26	11.89	12.32	14.20	36.08	33.96	34.41	31.45	28.95	32.02
O	51.11	20.95	18.60	49.88	17.16	17.46	14.67	20.46	33.58	25.71
Si	0.23	0.44	0.60	0.15	0.02	0.04	1.96	1.84	2.01	2.41
Mg	0.22	0.61	0.69	0.23	0.03	0.11	2.95	2.70	3.72	4.20
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

IV.4 Principaux faciès de MGP dans le manteau d'altération

Les observations au microscope métallographique et au MEB des particules de MGP en sections polies montrent 5 faciès principaux :

- 1) les grains homogènes, d'aspect automorphe, sub-automorphe ou arrondis : ils sont particulièrement abondants dans la saprolite fine (**Planche VII-3a et b**). On les rencontre accessoirement dans les horizons sus-jacents (allotérite et horizon à pisolites). Quel que soit l'horizon dont ils sont extraite, ils paraissent peu ou pas altérés. Leur composition chimique est généralement dominée par le platine, ce qui les rapproche des MGP de type isoferroplatine (Pt_3Fe). On trouve cependant dans ce groupe, des grains de type tétraferroplatine ($PtFe$) et même des oxydes de Pt-Fe,
- 2) les grains composites : ils comportent deux ou trois phases juxtaposées ou incluses l'une dans l'autre (**Planche VII-3 c, d, e et f**). Ce sont en général des composés associant une particule d'isoferroplatine automorphe et non altérée et une particule d'oxyde de Pt-Fe ou de tétraferroplatine présentant de nombreuses craquelures. Ces deux phases sont parfois accompagnées d'un oxyde de Pt-Rh-Fe. Ils proviennent essentiellement de la saprolite fine,
- 3) les grains zonés, d'aspect automorphe, sub-automorphe ou arrondi : Ce sont généralement des particules de type tétraferroplatine ou d'oxydes de Pt-Fe (**Planche VII-4a et b**). La zonation optique est due à une variation de la proportion de platine et de fer dans les différents cortex. Dans certains cas, les cortex se développent autour d'un nucléus poreux de platinoïdes (**Planche VII-4b**). Ces particules présentent souvent des craquelures. Elles ont été observées dans la saprolite fine et l'allotérite essentiellement,
- 4) les grains symplectiques : ils présentent souvent une hétérogénéité texturale, et une importante porosité liée au départ d'une phase inconnue (**Planche VII-4c et d**). Ce sont souvent des alliages de type tétraferroplatine/tulameenite. Ils ont été collectés dans la saprolite fine et dans l'allotérite pour l'essentiel,
- 5) les grains à cortex d'altération : ils se distinguent des grains symplectiques par une porosité de dissolution, accompagnant un front d'altération (**Planche VII-4 e et f**). C'est aussi bien des oxydes de Pt-Fe, que des alliages de tétraferroplatine/tulameenite.

PLANCHE VII - 3 : Principaux faciès de MGP dans le manteau d'altération de la Rivière des Pirogues :

a) et b) : grains de platinoïdes homogènes. On notera la diversité des formes :

- a) automorphe,
- b) sub-automorphe,

c) et d) : grains composites : on notera l'altérabilité différentielle entre des différentes phases minérales

- c) association isoferroplatine oxyde de Pt-Fe,
- d) association isoferroplatine – tulameenite – oxyde de Rh-Fe,

e) et f) : grains composites:

- e) grain de tulameenite dans un grain de tétraferroplatine,
- f) grain d'oxyde de Rh-Pt-Ir-Fe en inclusion dans une particule de tulameenite,

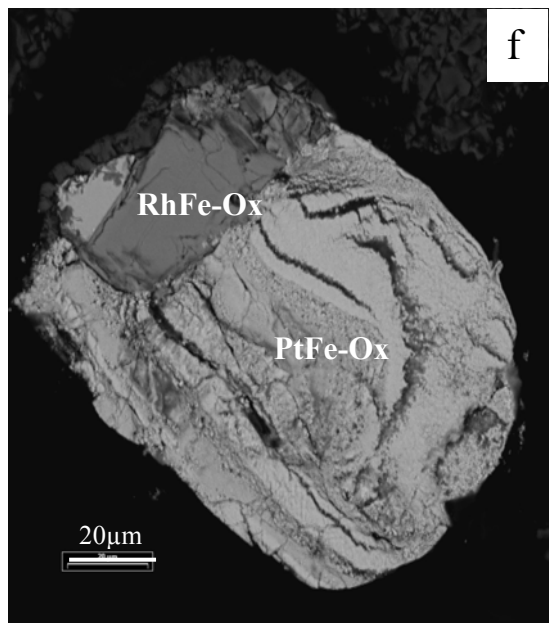
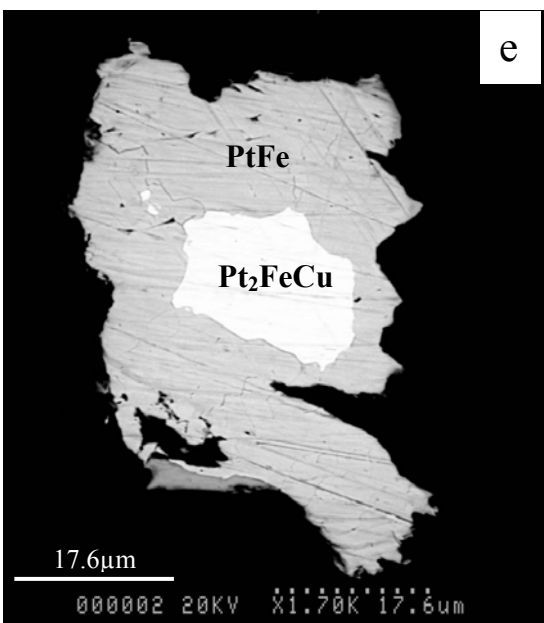
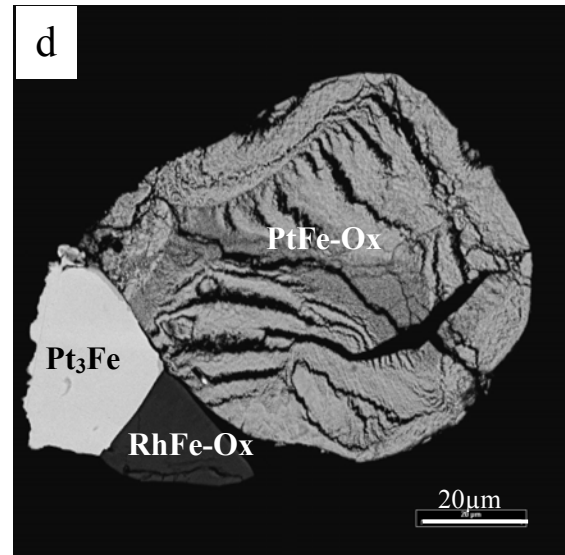
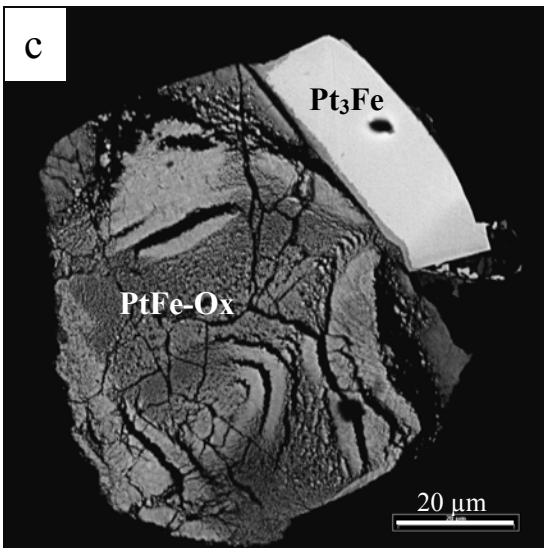
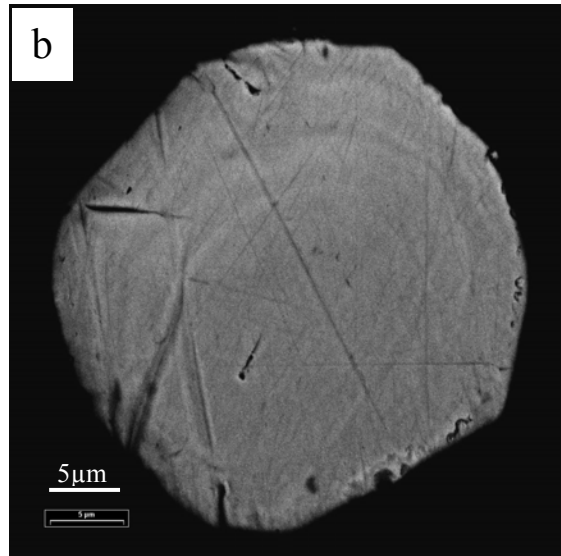
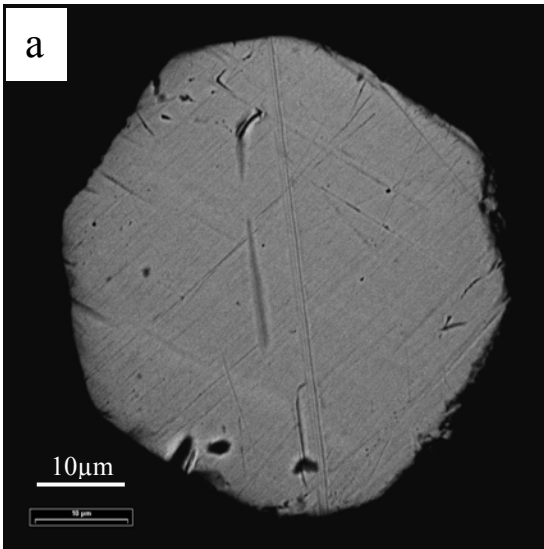


PLANCHE VII - 4 : Principaux faciès de MGP dans le manteau d'altération :

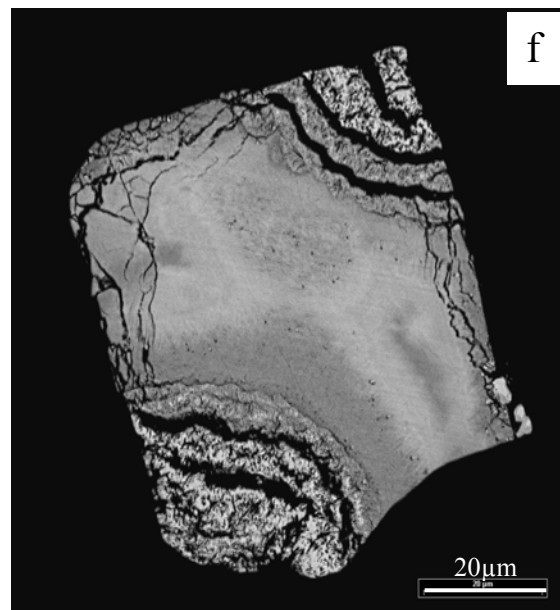
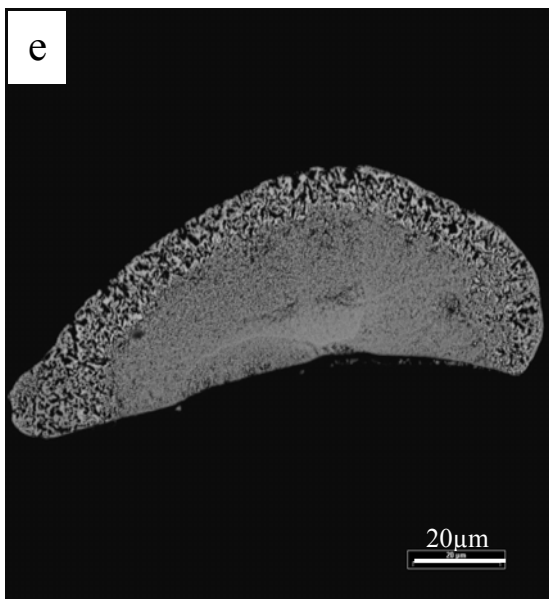
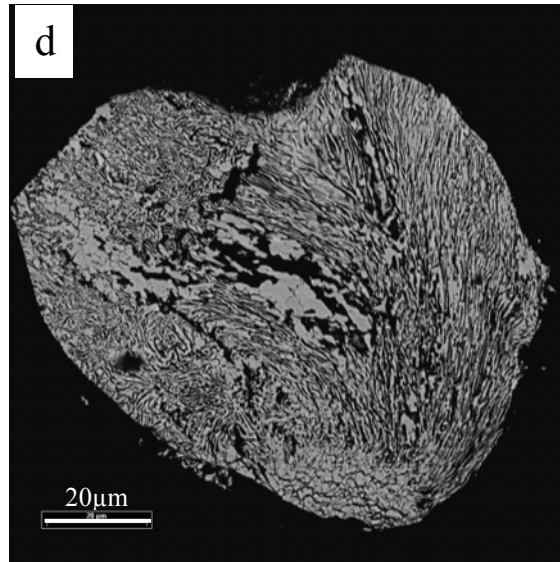
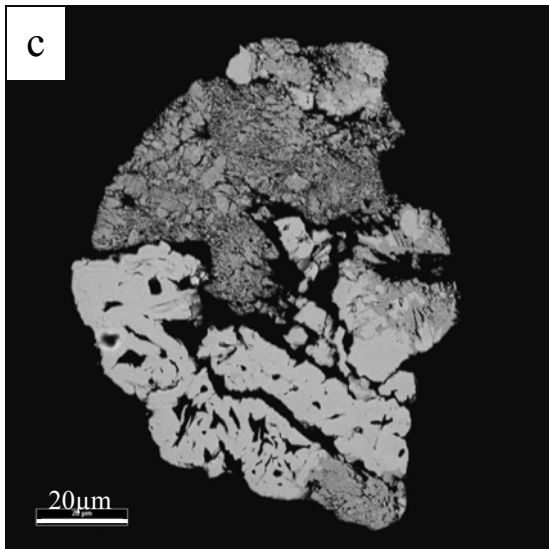
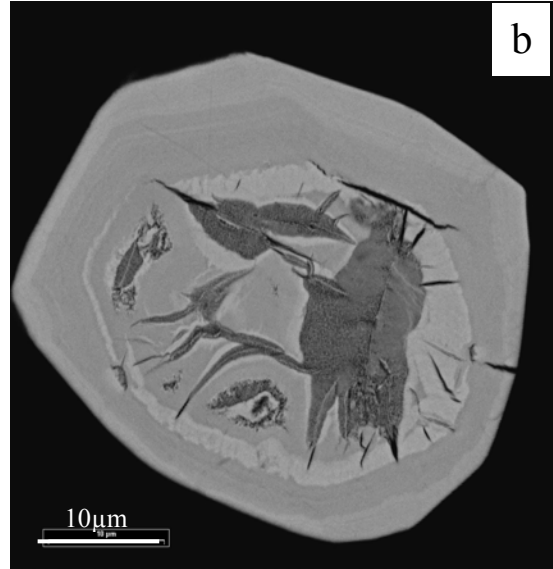
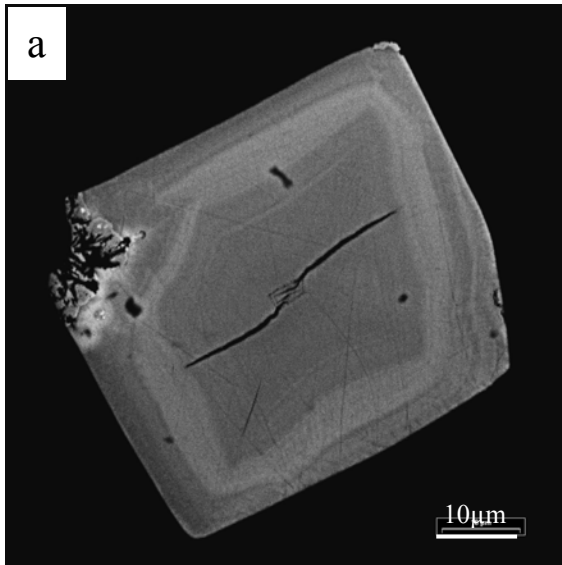
a) et b) : grains de platinoïdes zonés :

a) grain automorphe,

b) grain sub-automorphe à nucléus

c) et d) : grains de platinoïdes symplectiques. On notera la zonation texturale dans les trois grains,

e) et f) : grains à cortex d'altération. On notera la porosité des franges altérées, particulièrement f).



IV.5 Caractérisation géochimique de quelques faciès

Deux faciès ont particulièrement retenu notre attention :

- les particules zonées à cortex discontinus,
- les particules composites.

IV.5.1 Les particules zonées à cortex discontinus

Elles s'observent essentiellement dans les faciès d'oxydes de MGP. Accessoirement on les trouve sous forme d'alliages de Pt-Fe-Cu. L'observation de ces particules au MEB montre plusieurs cortex enveloppant un nucléus poreux (Figures VII-8 et VII-9).

La caractérisation géochimique suivant des transects traversant toute la particule (Figures VII-8 et VII-9), montre que la zonation optique est due à une variation des teneurs en Pt et Fe dans les différents cortex.

Les noyaux poreux, présentent localement de fortes teneurs en soufre (Tableau VII-11 analyse 24 de PGB7_4h, et analyse 42 de PGB7_4a). Des traces de soufre, de silicium et de magnésium sont présentes dans tous les cortex (Tableau VII-11).

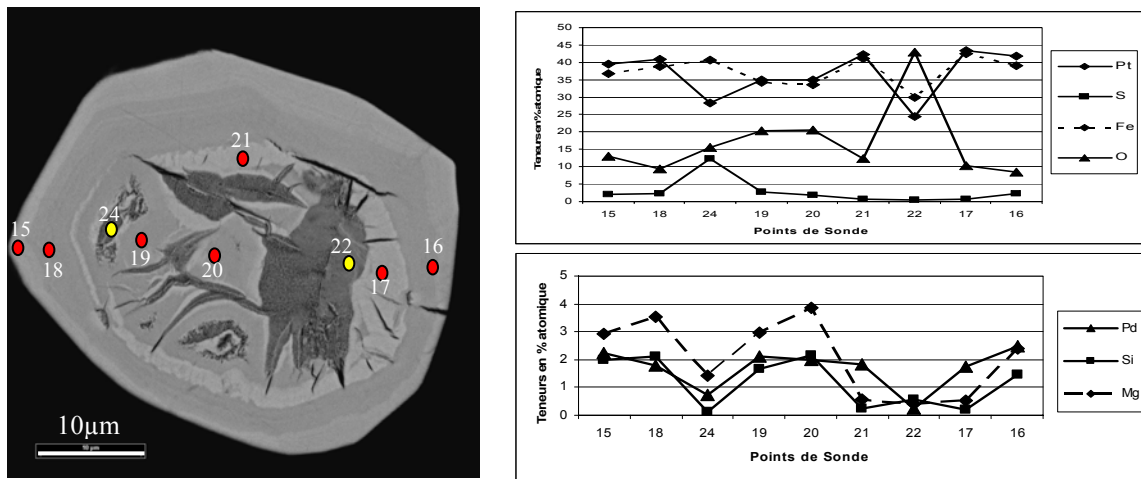


Figure VII- 8: Profil analytique à travers une particule zonée à nucléus poreux (PGB7_4h)

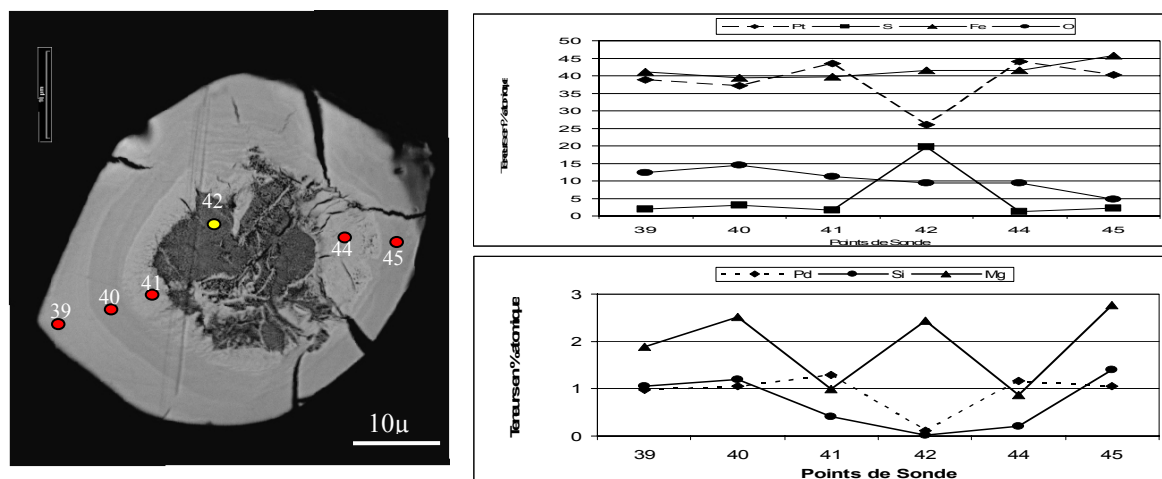


Figure VII- 9 : Second profil analytique le long d'une particule zonée de MGP (PGB7_4a)

Tableau VII- 11: Analyses chimiques (microsonde électronique) de deux particules primaires de platinoïdes zonées

Composition en pourcentage de poids															
	PGB7_4h									PGB7_4a					
	15	16	24	17	18	19	20	21	22	39	40	41	42	44	45
Pt	72.54	72.33	62.89	75.05	72.46	71.03	71.10	75.63	65.10	72.38	70.77	75.77	60.20	76.53	74.57
S	0.63	0.68	4.47	0.20	0.67	0.94	0.63	0.23	0.23	0.59	0.97	0.47	7.50	0.38	0.70
Fe	19.40	19.35	25.84	21.10	19.69	19.95	19.56	21.06	22.81	21.97	21.46	19.78	27.52	20.63	24.22
Pd	2.24	2.35	0.87	1.65	1.75	2.32	2.21	1.80	0.38	0.99	1.10	1.22	0.14	1.10	1.07
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.10	0.13	0.04	0.10	0.08	0.10	0.12	0.10	0.05	0.28	0.24	0.25	0.13	0.18	0.24
Cu	0.30	0.43	0.19	0.01	0.27	0.16	0.15	0.03	0.25	0.16	0.10	0.00	0.11	0.05	0.23
Ru	0.00	0.05	0.00	0.00	0.03	0.00	0.02	0.00	0.09	0.00	0.00	0.09	0.03	0.00	0.01
Ir	0.00	0.28	0.00	0.17	0.10	0.28	0.20	0.15	0.37	0.13	0.13	0.03	0.08	0.09	0.00
Cr	0.27	0.15	0.11	0.12	0.21	0.04	0.04	0.02	0.02	0.34	0.13	0.14	0.09	0.20	0.28
Rh	0.32	0.39	0.26	0.21	0.15	0.16	0.42	0.32	0.36	0.28	0.17	0.24	0.30	0.38	0.32
O	1.95	1.19	2.82	1.46	1.37	3.40	3.42	1.82	9.34	1.89	2.27	1.61	1.78	1.34	0.72
Si	0.53	0.37	0.04	0.05	0.54	0.49	0.63	0.06	0.23	0.28	0.33	0.10	0.00	0.05	0.37
Mg	0.66	0.51	0.38	0.11	0.77	0.75	0.97	0.13	0.14	0.43	0.59	0.21	0.69	0.19	0.63
Total	98.94	98.21	97.98	100.23	98.07	99.61	99.46	101.33	99.39	99.71	98.26	99.90	98.61	101.12	103.37
Composition en % atomique															
Pt	39.43	41.80	28.38	43.28	40.83	34.96	34.98	42.30	24.50	38.85	37.16	43.53	26.00	44.12	40.29
S	2.09	2.38	12.27	0.70	2.29	2.80	1.90	0.78	0.54	1.91	3.09	1.65	19.71	1.32	2.30
Fe	36.84	39.07	40.73	42.51	38.77	34.30	33.61	41.14	29.98	41.19	39.37	39.70	41.52	41.54	45.71
Pd	2.23	2.49	0.72	1.74	1.81	2.10	2.00	1.85	0.26	0.97	1.06	1.28	0.11	1.16	1.06
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.17	0.25	0.06	0.20	0.14	0.16	0.19	0.18	0.06	0.51	0.42	0.48	0.18	0.35	0.44
Cu	0.49	0.77	0.26	0.02	0.46	0.24	0.23	0.06	0.29	0.26	0.16	0.00	0.15	0.08	0.38
Ru	0.00	0.05	0.00	0.00	0.04	0.00	0.02	0.00	0.07	0.00	0.00	0.10	0.03	0.00	0.01
Ir	0.00	0.16	0.00	0.10	0.05	0.14	0.10	0.08	0.14	0.07	0.07	0.01	0.03	0.05	0.00
Cr	0.55	0.33	0.18	0.26	0.45	0.07	0.06	0.04	0.03	0.68	0.26	0.31	0.15	0.44	0.58
Rh	0.33	0.42	0.23	0.23	0.16	0.15	0.39	0.33	0.26	0.29	0.17	0.26	0.25	0.41	0.33
O	12.94	8.38	15.51	10.23	9.38	20.42	20.50	12.43	42.84	12.34	14.53	11.28	9.39	9.44	4.76
Si	1.98	1.48	0.13	0.21	2.09	1.67	2.16	0.23	0.59	1.05	1.20	0.41	0.01	0.21	1.40
Mg	2.93	2.40	1.40	0.51	3.53	2.98	3.86	0.59	0.42	1.89	2.51	0.99	2.43	0.87	2.76
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

IV.5.2 Les particules composites

Deux particules (**PGB1_16e** et **PGB1_8c**), nous paraissent représentatives de cette famille de MGP, ont été analysées en détails (**Figure VII-10**).

La première particule (**PGB1_16e**) est composée de trois phases : un grain d'isoferroplatine (*Tableau VII-12, analyses 53 et 54*), un grain d'une phase inconnue d'oxyde de Rhodium et d'Iridium (*Tableau VII-12, analyses 50, 51, 52*) et un grain d'oxyde de Pt-Fe (*Tableau VII-12, analyses 55, 56, 57*).

La seconde particule (**PGB1-8c**), ne comporte que deux phases : un petit grain d'isoferroplatine (*Tableau VII-12, analyses 22 et 23*) et un grain d'oxyde de Pt-Fe.

Contrairement aux oxydes de Rh-Ir et Pt-Fe, les grains d'isoferroplatine sont peu ou pas altérés.

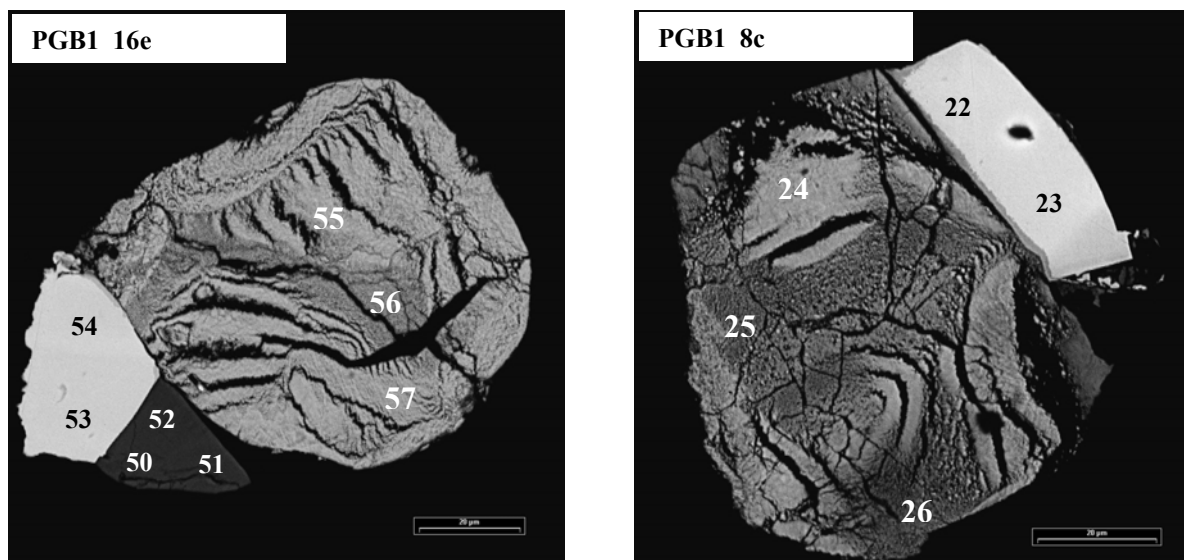


Figure VII- 10: Altérabilité différentielle entre minéraux du groupe du platine dans le manteau d'altération.

Tableau VII- 12 : Composition chimique analysée à la microsonde électronique des différentes phases de deux particules composites de MGP

Composition en pourcentage poids													
	PGB1_16e									PGB1_8c			
	Phase inconnue (Pt,Rh,Ir)-Fe-O ?			Isoferroplatine (Pt ₃ Fe)		Oxyde de Pt-Fe			Isoferroplatine (Pt ₃ Fe)		Oxyde Pt-Fe		
Point	50	51	52	53	54	55	56	57	22	23	24	25	26
Pt	8.72	9.38	9.00	85.36	86.98	72.36	73.71	68.58	89.16	87.86	77.75	72.36	73.66
S	0.64	0.73	0.63	0.07	0.03	0.06	0.03	0.07	0.06	0.04	0.06	0.05	0.02
Fe	30.09	28.78	27.85	8.23	8.21	15.39	16.86	17.13	8.58	8.25	16.58	15.63	15.83
Pd	1.06	0.75	0.78	2.62	2.57	7.01	6.13	7.18	2.16	1.74	2.94	4.90	5.61
Ni	0.03	0.02	0.00	0.02	0.03	0.06	0.03	0.15	0.01	0.05	0.06	0.06	0.13
Cu	0.34	0.40	0.30	0.11	0.22	0.00	0.01	0.03	0.25	0.18	0.08	0.00	0.03
Co	0.09	0.09	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.04	0.00	0.01
Ir	8.60	8.74	8.72	0.35	0.69	0.30	0.00	0.05	0.00	0.39	0.00	0.12	0.00
Rh	42.71	43.43	43.44	0.48	0.57	0.09	0.14	0.28	0.87	0.64	0.20	0.32	0.19
O	4.74	5.51	4.78	0.11	0.28	4.09	4.44	5.29	0.49	0.09	1.55	2.71	4.06
Si	0.66	0.69	0.70	0.00	0.00	0.09	0.07	0.13	0.00	0.00	0.00	0.12	0.13
Mg	1.07	1.11	1.09	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
Total	98.70	99.64	97.34	97.37	99.56	99.56	101.61	98.97	101.59	99.26	99.48	96.35	99.69
Composition en pourcentage atomique													
Pt	3.09	3.24	3.26	69.57	68.75	37.90	36.90	32.78	67.43	70.88	47.85	42.13	38.57
S	1.37	1.53	1.40	0.33	0.13	0.18	0.09	0.20	0.27	0.20	0.24	0.19	0.07
Fe	37.29	34.70	35.26	23.42	22.66	28.16	29.48	28.60	22.68	23.25	35.64	31.80	28.95
Pd	0.69	0.47	0.52	3.91	3.72	6.73	5.63	6.29	2.99	2.58	3.32	5.23	5.39
Ni	0.03	0.02	0.00	0.05	0.07	0.11	0.06	0.24	0.02	0.12	0.12	0.12	0.23
Cu	0.36	0.43	0.33	0.28	0.52	0.00	0.02	0.04	0.58	0.45	0.15	0.00	0.04
Co	0.10	0.10	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.08	0.00	0.01
Ir	3.10	3.06	3.21	0.29	0.55	0.16	0.00	0.02	0.00	0.32	0.00	0.07	0.00
Rh	28.72	28.42	29.85	0.74	0.86	0.09	0.13	0.25	1.25	0.98	0.24	0.35	0.19
O	20.48	23.20	21.14	1.06	2.74	26.14	27.13	30.80	4.51	0.90	11.66	19.23	25.95
Si	1.62	1.66	1.75	0.00	0.00	0.32	0.23	0.43	0.00	0.00	0.00	0.48	0.48
Mg	3.07	3.11	3.22	0.07	0.00	0.00	0.04	0.01	0.09	0.05	0.08	0.06	0.06
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

IV.6 Discussion

Si l'existence d'oxydes naturels d'EGP est aujourd'hui bien établie, leur origine et leur nature sont encore du domaine de la spéculation.

En 1994, Augé a envisagé deux possibilités pour la formation des oxydes de platinoïdes :

- 1) la précipitation en milieu supergène de minéraux du groupe du platine,
- 2) l'oxydation de minéraux précurseurs.

Les résultats obtenus dans cette étude, privilégient la seconde hypothèse comme mode de formation de la plupart des composés analysés dans cette étude.

La présence erratique de soufre dans certains grains (**Figures VII-8 et 9**, *Tableau VII-11 analyse 24 de PGB7_4h, et analyse 42 de PGB7_4a*), l'ubiquité de cet élément dans la plupart des composés oxygénés constituent des arguments en faveur d'une néoformation de MGP par désulfuration partielle ou totale de sulfures précurseurs, suivant un processus analogue à ceux décrits par (Stockman et al., 1984 ; Kieser, 1994 ; Garuti et al., 1997, 1997 ; Moreno et al., 1999 ; Prichard et al., 2001). En effet, la serpentinitisation du protore de la minéralisation de la Rivière des Pirogues s'est faite sous une faible fugacité de soufre ($f(S_2)$) (**cf chapitre IV**). Pour Stockman (1984), de telles conditions sont propices à un lessivage sélectif du soufre dans les sulfures primaires.

La nature des sulfures de MGP précurseurs est difficile à préciser. Cependant la composition chimique des oxydes de Rh-Ir-Pt-Fe et leur association avec des alliages de type isoferroplatine, tétraferroplatine et/ou d'autres oxydes (**PLANCHE VII-3d, et f**), les rapprochent des thiospinels de formule général $(Fe, Ni, Cu)(Ir, Rh, Pt)_2S_4$, trouvés en inclusions dans des grains de chromite par Augé, (1995). Et d'après le même auteur (1994), les oxydes de Pt-Fe, analogues à ceux décrits dans cette étude, peuvent se développés au détriment de la coopérite (PtS) par lessivage du soufre et incorporation de fer.

Notre hypothèse de formation pour la plupart des oxydes d'EGP, est que pendant la serpentinitisation de l'unité dunito-gabbroïque de la Rivière des Pirogues, la faible fugacité de soufre qui y régnait à entraîner la désulfuration des sulfures de MGP, se trouvant dans les veines de serpentinitisation. Cette désulfuration s'est accompagnée dans certains cas d'une incorporation de fer dans le minéral néoformé

L'origine de l'oxygène dans les composés oxydés d'éléments du groupe du platine est assez mal connue : « vrais » oxydes d'EGP ou association polymérale ?

En 1997, Garuti et al., par imagerie en mode BSE au MEB ont mis en évidence une hétérogénéité chimique dans des oxydes d'EGP qu'ils expliquent par la coexistence de phases minérales distinctes : alliages d'EGP et microphases d'hydroxydes de fer. Et pour ces auteurs, l'oxygène analysé dans ces phases est lié aux microphases d'hydroxydes de fer en intercalation dans les MGP.

L'ubiquité de la silice et du magnésium dans les oxydes d'EGP de la Rivière des Pirogues, s'explique difficilement en l'absence d'une phase porteuse autre que le MGP. Des intercalations de microphases de serpentine et/ou de chlorite sont bien connues dans la ferritchromite (Burkhard, 1993), et l'existence de telles phases dans la ferritchromite issue de la serpentinisation hydrothermale des chromites de la Rivière des Pirogues a été indirectement mise en évidence dans cette étude (**cf chapitre V**).

Nous suggérons que les fluides hydrothermaux qui ont engendré la « ferritchromitisation » des spinelles chromifères et la désulfuration des MGP primaires, avaient une forte activité en Si et Mg. Cette hypothèse est soutenue par le passage en solution d'une partie de la silice et du magnésium, initialement contenue dans l'olivine et non incorporée dans la serpentine néoformée lors de la serpentinisation.

Le silicium et le magnésium véhiculés par la solution d'altération hydrothermale ont été piégés aussi bien dans la ferritchromite que dans les MGP résiduels, probablement sous forme de microphases de silicates.

De telles phases expliquent la coexistence de soufre, hérité de la désulfuration partielle des sulfures primaires et d'oxygène dans la plupart des composés oxygénés.

La faible précision avec laquelle l'oxygène est dosé à la microsonde électronique et la méconnaissance de la nature des silicates en présence, rend difficile l'estimation de la proportion d'oxygène lié à ces phases.

La présence possible d'hydroxydes de fer distincts, analogues à ceux signalés par Garuti et al., est infirmée par la constance du rapport EGP/(Fe + Cu + Ni) lorsque les teneurs en oxygène des composés augmentent (**Figure VII-7**). Il est néanmoins difficile d'écarter la possibilité d'incorporation d'une partie de l'oxygène dans la structure des MGP, telle que suggéré par (Augé et al., 1994 ; Garuti et al., 1997).

Les observations en section polie des grains de MGP, révèlent d'importantes craquelures sur la plupart des particules. Ces craquelures sont la conséquence d'une réduction de volume des grains en milieu oxydant, liée à la lixiviation préférentielle de certains éléments (Augé et al., 1994 ; Oberthür et al., 2003).

Dans les grains *Planche VII-4 b et c*, les craquelures se limitent au contact des cortex, traduisant une discontinuité spatiale entre les cortex. Cela indique une croissance de la particule par dépôt épisodique, le nourrissage se faisant autour du noyau spongieux.

Ces dépôts épisodiques ne peuvent s'expliquer que par un processus de précipitation de MGP. La présence de soufre dans le nucléus spongieux (**Figures VII-8 et 9**, *Tableau VII-11 analyse 24 de PGB7_4h, et analyse 42 de PGB7_4a*), l'ubiquité de traces de soufre, de magnésium et de silicium dans les cortex, associent ces particules de MGP à la serpentinsation hydrothermale. Des processus de remobilisation et de précipitation hydrothermales de minéraux du groupe du platine sont bien connus (Corrivaux et al., 1990 ; Cassadanne et al., 1992) et plus récemment (Fleet et al., 2002) et (Weiser, 2004). La source des EGP remobilisés, est probablement le nucléus spongieux. Cela traduit un transport limité.

La découverte de grains composites (**Planche VII-3 c, d, e et f**) dans le manteau d'altération a permis d'illustrer parfaitement l'altération différentielle entre les MGP dans cet environnement. En effet dans ces particules, les phases de configuration chimique PtFe, plus riche en fer et palladium (*Tableau VII-12*), sont nettement plus craquelées, donc plus altérées que les phases de type isoferroplatine (Pt₃Fe) (**Figure VII-10**).

Ces résultats confirment notre hypothèse ci-dessus, sur le rôle majeur de la composition chimique initiale des minéraux du groupe du platine dans leur évolution exogène. Les minéraux riches en éléments mobiles tel que le palladium, s'altérant plus rapidement dans le manteau que les phases qui en sont dépourvues.

Les MGP subissent donc dans le manteau d'altération une transformation dont la vitesse est fonction de la nature du minéral.

V Evolution géochimique et minéralogique des MGP dans le manteau d'altération

Mieux que les fissures, la transformation supergène des MGP est parfaitement illustrée par les particules à cortex d'altération (*Planche VII-4 g, h, i*). Dans ces grains, la lixiviation d'une partie des composants du minéral se traduit par l'apparition d'une porosité de dissolution.

La lixiviation différentielle des composants des minéraux du groupe du platine, et l'évolution minéralogique qu'elle entraîne ont été chimiquement caractérisées à la microsonde électronique suivant des transects allant du centre du minéral aux cortex d'altération.

Deux familles de MGP ont été étudiées dans ce paragraphe: les oxydes d'EGP et les alliages Pt-Fe-Cu (tétraferroplatine et tulameenite).

V.1 Oxydes de Pt-Fe

L'imagerie au MEB et en mode BSE, montre une zonation optique (**Figure VII-11**), caractérisée par une frange d'altération gris clair, se développant au détriment du minéral parental gris. La frange altérée présente une forte porosité de dissolution, offrant aux bordures de la particule un aspect très fragile.

La caractérisation géochimique suivant le transect AB (**Figure VII-11**), révèle un lessivage différentiel des composants chimiques de la particule (*Tableau VII-13*). Le fer (Fe) passe de 20% poids en moyenne dans le grain résiduel à 13% poids en moyenne dans le cortex d'altération. Le platine (Pt) marque une évolution contraire, passant de 75% poids en moyenne dans le grain parental à 85% poids dans la phase néoformée.

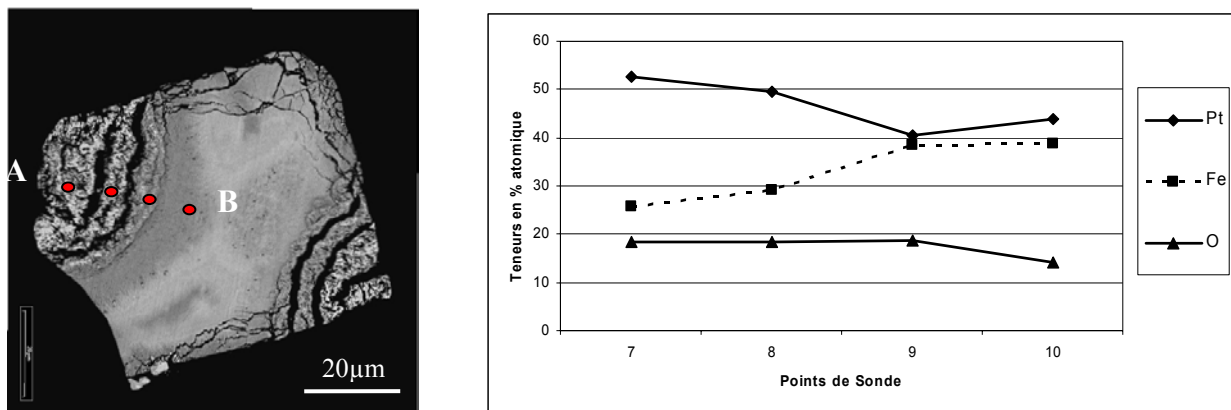


Figure VII- 11: Caractérisation chimique d'une zonation d'altération dans un grain d'oxyde de Pt-Fe (Particule PGB4_3)

V.2 Alliages Pt-Fe-Cu

La particule étudiée montre en image BSE, une frange d'altération qui se distingue du minéral parental par un pouvoir réflecteur plus élevé et l'apparition d'une porosité d'altération (**Figure VII-12**). Le profil analytique à la microsonde (**Figure VII-12**) montre un lessivage sélectif du Cuivre, qui passe de 9.61% poids au centre de la particule (*Tableau VII-13, n°90*), à 6.27% poids au niveau du front d'altération (*Tableau VII-13, n°63*), et à 2.95% poids dans la frange altérée (*Tableau VII-13, n°64*). Le lessivage du fer est plus tardif et n'est significatif que dans la frange altérée. Ses teneurs passent alors d'environ 13% poids dans le minéral parental (*Tableau VII-13, n°90, 89 et 63*) à 7.42% (*Tableau VII-13, n°64*). Cette lixiviation enrichie relativement le grain résiduel en Pt, dont les teneurs passent de 76% poids (*Tableau VII-13, n°90 et 89*) dans le minéral primaire à 80% au niveau du front d'altération, puis à 88.50% poids dans la phase néoformée (*Tableau VII-13, n°64*).

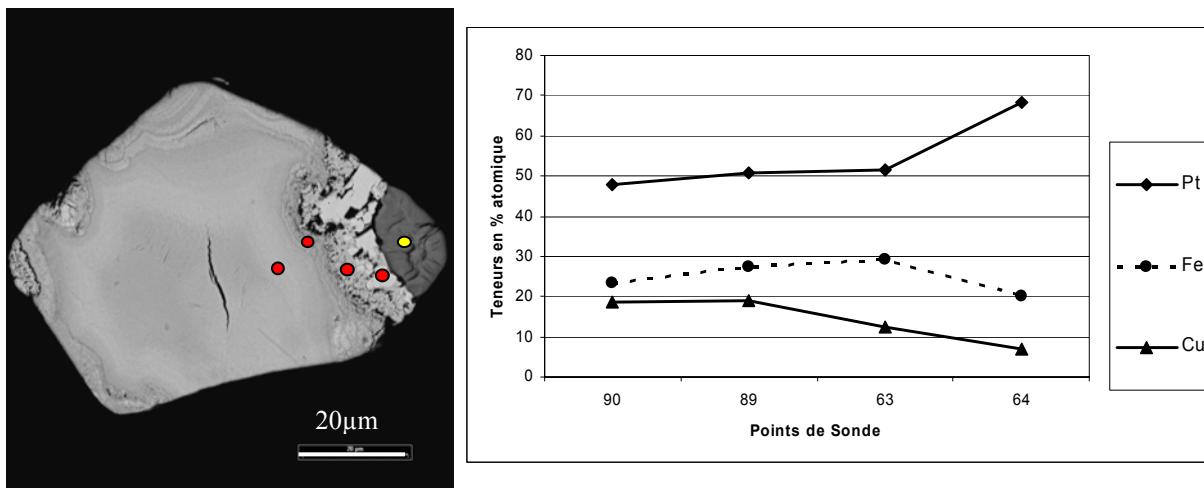


Figure VII- 12 : Caractérisation chimique d'une zonation d'altération dans un grain d'alliage Pt-Fe-Cu (Particule PGB7_7b). On notera la présence d'une particule d'oxyde de Pt-Rh-Ir-Fe associée à l'alliage (Tableau VII -11, analyse 57)

Tableau VII- 13 : Analyses chimiques (microsonde électronique) des particules d'oxyde de Pt-Fe (PGB4_3) et d'alliage Pt-Fe-Cu (PGB7_7b)

Particule	PGB4_3				PGB7_7b				
	7	8	9	10	90	89	63	64	57
Pt	85.22	81.77	75.28	74.55	76.00	76.41	79.92	88.51	50.13
S	0.03	0.07	0.04	0.10	0.04	0.05	0.07	0.05	0.22
Fe	12.00	13.80	20.48	18.84	10.64	11.79	12.99	7.42	9.06
Pd	1.06	1.34	0.98	1.43	0.76	0.90	0.56	0.22	0.00
As	0.06	0.01	0.00	0.10	0.06	0.00	0.15	0.07	0.05
Ni	0.05	0.09	0.08	0.13	0.33	0.39	0.33	0.03	0.17
Cu	0.00	0.00	0.02	0.00	9.61	9.38	6.27	2.95	0.14
Ru	0.02	0.00	0.00	0.02	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00
Ir	0.00	0.09	0.11	0.00	0.08	0.15	0.00	0.20	6.94
Cr	0.00	0.00	0.07	0.00	0.05	0.00	0.02	0.03	0.29
Rh	0.40	0.21	0.26	0.30	0.20	0.38	0.30	0.75	20.44
O	2.44	2.48	2.84	1.99	1.08	0.02	0.51	0.29	11.39
Si	0.02	0.02	0.04	0.10	0.00	0.02	0.00	0.00	0.09
Mg	0.02	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.07	0.01	0.08
Mn	0.40	0.27	0.17	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.14
Total	101.73	100.15	100.34	97.57	98.85	99.53	101.19	100.52	99.11
Pt	52.64	49.55	40.59	43.87	47.70	50.60	51.60	68.18	18.45
S	0.12	0.27	0.12	0.34	0.15	0.21	0.27	0.23	0.50
Fe	25.90	29.20	38.57	38.72	23.32	27.27	29.29	19.96	11.65
Pd	1.20	1.48	0.97	1.54	0.88	1.09	0.66	0.30	0.00
As	0.09	0.02	0.00	0.16	0.09	0.00	0.25	0.14	0.04
Ni	0.11	0.18	0.14	0.25	0.69	0.86	0.71	0.07	0.20
Cu	0.00	0.00	0.03	0.00	18.51	19.06	12.43	6.98	0.16
Ru	0.03	0.00	0.00	0.02	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00
Ir	0.00	0.05	0.06	0.00	0.05	0.10	0.00	0.15	2.59
Cr	0.00	0.00	0.14	0.00	0.12	0.00	0.06	0.08	0.40
Rh	0.47	0.25	0.26	0.34	0.24	0.48	0.37	1.10	14.26
O	18.36	18.34	18.65	14.26	8.25	0.18	3.98	2.73	51.11
Si	0.10	0.07	0.14	0.39	0.00	0.10	0.00	0.00	0.23
Mg	0.10	0.00	0.01	0.12	0.00	0.00	0.38	0.07	0.22
Mn	0.89	0.58	0.32	0.00	0.00	0.03	0.00	0.02	0.18
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

V.3 Discussion

Les profils analytiques réalisés sur les grains de MGP altérés montrent clairement le départ progressif et sélectif des éléments accompagnateurs de Pt dans les MGP. Ce lessivage sélectif se fait suivant un gradient $S > Cu > Pd > Fe > Pt$.

Il conduit à un enrichissement relatif en Pt des grains de MGP résiduels, et à l'apparition d'une porosité de dissolution.

Cette solubilité différentielle des composants chimiques des MGP, explique l'altérabilité différentielle entre les différents MGP, observée au sein des particules composites. Les phases type isoferroplatine, plus riches en platine (85 à 90% poids du minéral), moins riches en fer et palladium et dépourvues de cuivre et soufre, sont beaucoup plus stables en milieu latéritique par rapport aux oxydes d'EGP et aux alliages de Pt-Fe-Cu, plus pourvus en éléments solubles.

L'évolution supergène des MGP, consiste donc à une élimination du soufre, du cuivre, du palladium et du fer des oxydes d'EGP et des alliages de Pt-Fe-Cu. Les phases résiduelles tendent alors d'acquérir la configuration chimique de l'isoferroplatine (Pt_3Fe), phase la plus stable dans ce type d'environnement.

Les MGP néoformés, riches en Pt, poreux et fragiles, sont mécaniquement détruits et dispersés dans le manteau latéritique aux stades ultimes de l'altération. Ces résultats corroborent les conclusions de plusieurs auteurs (Wood et al., 1990 ; Cook et al., 1993, 1994 ; Evans et al., 1994 ; Oberthür et al., 2003), et privilégient une dispersion mécanique de Pt, par opposition à Pd qui est solubilisé en milieu éluvial.

Ainsi, bien que significativement altérés en conditions tropicales, les éléments du groupe du platine, particulièrement le platine paraît très peu soluble en milieux supergènes. Cette aptitude à demeurer dans le manteau d'altération et à former des halos de dispersion mécanique, confère au platine un double intérêt à la fois économique et scientifique.

En effet, le platine et les minéraux du groupe du platine sont transportés après altération du protore, et concentrés par gravité sous forme de dépôts éluviaux ou alluviaux, atteignant parfois la taille de minéralisations économiquement exploitables : c'est les gisements en placer. Ce type de gisements, a été jusqu'au début du 20^{ème} siècle, la principale, sinon la seule source d'éléments du groupe du platine, et durant au moins deux mille ans (Cabri et al., 1996, Weiser, 2002). Aujourd'hui, les gisements de MGP en placers ont perdu leur importance comme source d'éléments du groupe du platine, et ne contribuent que pour moins de 1% à la production mondiale (Cabri et al., 1996).

Tableau VII- 14 : Quelques dépôts de MGP en placers et leur origine (d'après Weiser, 2002)

Gisements en placers provenant d'intrusions Alaskéennes		Gisements en placers provenant de complexes ophiolitiques		Gisements en placers provenant de complexes stratiformes	
Localisation	Composition minéralogique	Localisation	Composition minéralogique	Localisation	Composition minéralogique
<i>Choco en Colombie</i>	tulameenite, osmium, iridium, braggite-cooperite, laurite, erlichmanite, bowieite, kashinite, irarsite-hollingworthite, sperrylite, cuproiridsite-cuprorhodsite, keithconnite, kotulskite, stibiopalladinite, PGE oxide	<i>Chindwin Basin, Birmanie</i>	iridium, tulameenite, braggite-cooperite, laurite, erlichmanite, bowieite, kashinite, irarsite-hollingworthite, cuproiridsite-cuprorhodsite, keithconnite, geversite, stibiopalladinite, isomertieite, PGE oxides	<i>Bushveld complex, South Africa</i>	alliages Pt-Pd, braggite-cooperite, laurite, sperrylite, stibiopalladinite
<i>Goodnews Bay en Alaska aux USA</i>	Osmium, Iridium, cooperite, laurite, bowieite, kashinite, hollingworthite, cuproiridsite, sperrylite, mertieite	<i>Aikora River, Papouasie Nouvelle-Guinée</i>	iridium, alliages Pt-Fe, tulameenite, laurite, irarsite-hollingworthite, sperrylite, moncheite, Ru-Os-Ir oxides	<i>Freetown complex, Sierra Leone</i>	tulameenite, osmium, vysotskite, prassoite, laurite, erlichmanite, cuprorhodsite, keithconnite
<i>Tulameen River au Canada</i>	tetraferroplatinum, tulameenite, alliages de Cu-Pt et de Pt-Fe-Cu-Ni, osmium, iridium, rutheniridosmine, cooperite, laurite, erlichmanite, irarsite-hollingworthite, sperrylite, tolovkite, genkinite, geversite	<i>Complexe ophiolitique, Nouvelle-Calédonie</i>	alliages Os-Ir-Ru, tulameenite, cooperite, laurite, erlichmanite, bowieite, irarsite-hollingworthite, sperrylite, PGE oxides	<i>Great Dyke, Zimbabwe</i>	alliages de Pt-Pd-Fe et de Ir-Ru, athenaite, isomertieite
<i>Urals Central, Russie</i>	tulameenite, alliages Os-Ir-Ru, cooperite, laurite, erlichmanite, bowieite, kashinite, irarsite, malanite, rhodplumsite				
<i>Massif de Konder, Russie</i>	tetraferroplatinum, tulameenite, hongshiite, zvyangitsevite, braggite-cooperite, laurite, erlichmanite, konderite, inaglyite, irarsite-hollingworthite, cuproiridsite-cuprorhodsite, mertieite, geversite				
<i>Fifield, N.S.W., Australie</i>	osmium, Iridium, laurite, bowieite, kashinite, cuprorhodsite				
<i>Yubdo, Ethiopie</i>	tetraferroplatinum, tulameenite, osmium, laurite, erlichmanite, bowieite, irarsite-hollingworthite, genkinite, stibiopalladinite				

VI Conclusion

La pétrologie exogène des minéraux du groupe du platine de la minéralisation de la Rivière des Pirogues met en évidence :

- Une évolution précoce de la minéralisation liée à l'action de fluides hydrothermaux lors de la serpentinisation hydrothermale. Elle a entraîné la formation de nouvelles phases à partir d'éléments du groupe du platine remobilisés par les fluides d'altération, et la néoformation de minéraux du groupe du platine par désulfuration partielle ou totale de sulfures précurseurs. Les fluides d'altération, ont précipité dans les MGP formés ou néoformés de la silice et du magnésium, probablement sous forme de microphases silicatées.
- Au contact de l'atmosphère et de l'hydrosphère, les minéraux du groupe du platine subissent une dissolution incongruente qui conduit à la néoformation de phases relativement enrichies en platine. La porosité de dissolution qui accompagne cette transformation fragilise les grains résiduels, et entraîne leur dislocation et dispersion dans les horizons les plus altérés.

CHAPITRE VIII

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

I Conclusion générale

Cette étude sur les transformations hydrothermale et exogène de la minéralisation platinifère de la Rivière des Pirogues, a porté sur trois profils : PA, PG, PW. Le choix des profils a été guidé par la nature de leur substrat lithologique, leur position topographique et leur localisation dans la zone anomalie en platine. PA, est un profil sur pyroxénite, faciès majeur dans le réseau de dykes qui contrôlent en partie la minéralisation primaire de platine. PG, est un profil d'altération sur werhlite, substrat lithologique de la zone anormale. PA et PG se situent dans la zone anormale, et comportent tous les deux, des filonnets ou amas de chromitites, autres métallotectes de la minéralisation platinifère en roche. PW, situé en aval des deux premiers profils, se trouve en dehors de la zone anormale. C'est également un profil d'altération développé sur le substrat werhlitique.

Dans les profils PA et PW, la succession des faciès d'altération est la même de la base vers la surface : roche peu ou pas altérée, roche altérée cohérente ou saprolite grossière, roche altérée friable à structure primaire conservée ou saprolite fine, roche altérée friable à structure primaire effacée ou allotérite et l'horizon sommital à pisolites. Le profil PG, situé entre les deux premiers, est raviné par l'érosion mécanique qui édifie dans le secteur d'importants cirques d'érosion (lavakas). La succession des faciès se réduit à la roche mère à la base, à la saprolite et l'allotérite.

I.1 La serpentinitisation hydrothermale

La serpentinitisation hydrothermale a affecté avec une importance variable toutes les phases minéralogiques primaires de l'ensemble dunito-gabbroïque de la Rivière des Pirogues.

I.1.1 Serpentinitisation de l'olivine

C'est la phase primaire la plus affectée par cette évolution pré-météorique qui forme dans les cristaux d'olivine un réseau de serpentine. La phase formée est nettement dominée par l'antigorite de formule structurale proche de $(\text{Si}_{1.87}\text{Fe}^{3+}_{0.17})\text{O}_5(\text{Fe}^{2+}_{0.18}\text{Mg}_{2.81}\text{Ni}_{0.01})(\text{OH})_4$. Le fer et le nickel, initialement contenus dans l'olivine et non incorporés dans l'antigorite sont remobilisés sous forme de magnétite (et/ou maghémite) et d'alliage Ni-Fe de type awaruite (Ni_3Fe). La formation de magnétite et d'alliages Ni-Fe, traduit la faiblesse de la fugacité de soufre ($f(\text{S}_2)$) qui régnait pendant le processus de serpentinitisation (Stockman et al., 1984 ; Kieser, 1994 ; Garuti et al., 1997).

I.1.2 Serpentinisation du pyroxène

Le réseau de dykes pyroxénitiques qui recoupe selon une direction générale Est-Ouest la minéralisation platinifère de la Rivière des Pirogues a également été affecté par la serpentinisation. Cette évolution hypogène de la pyroxénite a transformé l'enstatite en talc et le diopside en trémolite.

I.1.3 Evolution hydrothermale de la chromite

La serpentinisation a transformé en ferritchromite, les grains de chromite, situés dans les veines de serpentinisation. C'est une transformation qui a substitué dans la chromite Fe_2O_3 à Al_2O_3 , Cr_2O_3 et FeO à MgO . La ferritchromite formée par la transformation est un mélange cryptocristallin d'oxydes : $\text{RO} + \text{R}_3\text{O}_4$, parfois oxydé en un mélange $\text{RO} + \text{R}_3\text{O}_4 + \text{R}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{cations}$). Les fluides d'altération, riches en silicium et magnésium, ont précipité dans la ferritchromite des silicates hydratés de type serpentine et/ou chlorite.

I.1.4 Modification hydrothermale de la minéralisation platinifère

La faible fugacité de soufre qui a caractérisé la serpentinisation hydrothermale de l'ensemble dunito-gabbroïque de la Rivière des Pirogues, a induit la formation de minéraux du groupe du platine par désulfuration de sulfures préexistants. Concomitamment, des minéraux du groupe du platine ont été néoformés par mobilisation d'éléments du groupe du platine, transport sur de courtes distances et précipitation.

I.2 L'altération latéritique

Au contact de l'atmosphère, de l'hydrosphère et de la biosphère, les minéraux primaires silicatés (olivine et pyroxène) et non silicatés (chromite et minéraux du groupe du platine), et les minéraux hypogènes (antigorite, talc, ferritchromite et minéraux du groupe du platine) ont subi des transformations chimiques et minéralogiques afin de s'adapter aux nouvelles conditions physico-chimiques de leur environnement. La caractérisation chimique et minéralogique des produits d'altération montre une évolution classique des différentes phases.

Dans la saprolite grossière, l'olivine est d'abord transformée en gels siliceux et ferriques, puis en goethite, alors que le clino- et l'orthopyroxène sont soit directement ferritisés en goethite, soit le sont en passant par un hydroxyde de fer structurellement mal organisé. A ce stade, les phases non silicatées (chromite et minéraux du groupe du platine) ne présentent aucun indice d'altération exogène.

Dans la saprolite fine, tous les silicates primaires sont transformés en goethite. L'antigorite jusqu'ici inerte dans le manteau d'altération, se transforme en smectite ferrifère (nontronite), alors que la chromite présente les premiers indices de corrosion chimique. L'évolution morphologique, chimique et minéralogique des minéraux du groupe du platine à partir de ce stade est beaucoup influencée par leur composition chimique initiale. Deux groupes se distinguent : les phases inertes ou peu altérables, c'est essentiellement l'isoferroplatine (Pt_3Fe), et les phases instables en milieu latéritique, ce sont les composés de type tétraferroplatine ($PtFe$), tulameenite (Pt_2FeCu) et les oxydes de Pt-Fe. L'isoferroplatine à cet horizon se présente en grains automorphes ou subautomorphes, avec des faces cristallines parfaites. Les minéraux du second groupe présentent des craquelures, résultant d'une réduction de volume des grains. Cette perte de volume est liée à une lixiviation sélective des composants chimiques de ces minéraux.

Dans l'allotérite, la dissolution de la chromite se poursuit réduisant les minéraux parentaux à des noyaux centraux ou les disloquant en de nombreux petits grains. Les chromites résiduelles sont chimiquement identiques aux minéraux parentaux. A ce stade un processus de cortification enrobe les reliques de chromite dans des gangues ferrugineuses. Cette cortification, loin de fossiliser la chromite, crée dans les horizons oxydants de subsurface et de surface, de micro-environnements réducteurs, propices à la dissolution du minéral. Les minéraux du groupe du platine de types tétraferroplatine, tulameenite et oxydes de Pt-Fe, présentent des cortex d'altération. Leur caractérisation chimique à la microsonde électronique confirme la mobilité différentielle des composants chimiques de ces phases. Le gradient de mobilité chimique qui se dégage est le suivant : $S > Cu > Pd > Fe > Pt$. Quel que soit le minéral parental, le cortex d'altération est relativement enrichi en Pt, et tend à acquérir la configuration chimique de l'isoferroplatine (Pt_3Fe). Tous les minéraux étudiés présentent à la fois un noyau central parental et cortex d'altération évoluant vers une configuration chimique de type isoferroplatine (Pt_3Fe). Cette configuration bipartite montre le caractère résiduel de la minéralisation platinifère en latérite de la Rivière des Pirogues.

Dans les horizons sommitaux à pisolites, les minéraux du groupe du platine résiduels, très poreux et relativement enrichis en platine sont disloqués et dispersés mécaniquement dans le manteau d'altération.

Le calcul des bilans de transfert de matière dans la saprolite en prenant le volume comme invariant montre que l'altération de l'ensemble dunito-gabbroïque de la Rivière des Pirogues se traduit par des pertes importantes de magnésium, de calcium et de silicium. Certains métaux (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) sont retenus, voire enrichis à des degrés variables dans le manteau d'altération. Ils sont concentrés à différents niveaux d'altération selon la stabilité des porteurs primaires et la mobilité de chaque élément en

milieu latéritique. Ainsi, le fer et le chrome sont-ils préférentiellement concentrés dans l'horizon à pisolites et l'allotérite, alors que le manganèse, le cobalt et le nickel s'accumulent sur le toit de la saprolite grossière et la base de la saprolite fine.

II Perspectives

Les perspectives de ce travail sont fondamentales et appliquées :

II.1 Applications à la prospection minière

Nous avons apporté dans cette étude les évidences d'une concentration résiduelle des éléments et minéraux du groupe du platine dans les manteaux d'altération latéritique en milieu tropical. Les dispersions essentiellement chimique pour le palladium et mécanique pour le platine, assurent une redistribution des MGP et EGP dans le manteau d'altération. Ces mécanismes chimique et physique sont à l'origine de la formation de halos supergènes qui, en dépit de la dilution des teneurs qui accompagne leur formation, peuvent être intéressants en exploration géochimique. En effet, les résultats obtenus dans cette étude montrent que lorsqu'on s'affranchit des formations de recouvrement qui caractérisent ce type d'environnement, les faibles anomalies de surface, de l'ordre de quelques centaines de ppb de Pt et Pd, peuvent indiquer la présence de minéralisations en profondeur. Les évidences d'une mobilité chimique de Pd, permettent de suggérer dans ces environnements, l'analyse des eaux de drainage comme outils d'exploration et de reconnaissance.

II.2 Les perspectives fondamentales

D'un point de vue purement chimique, les conditions physico-chimiques qui contrôlent la solubilité du palladium et la nature des complexes sous lesquels cet élément est solubilisé mériteraient d'être étudiées. La pauvreté de la zone d'étude en matière organique et la proximité de la mer permettent d'émettre l'hypothèse de complexes hydroxylés ou chlorurés.

Dans cette étude, le platine se révèle comme un élément difficilement soluble dans les manteaux d'altération. Il peut de ce fait, tout comme l'or (Colin et al, 1992, 1997), être utilisé comme un traceur de l'histoire des couvertures latéritiques. Sa dispersion mécanique témoigne dans ce cas de l'importance des déplacements latéraux et verticaux des manteaux d'altération par tassement ou activités biologiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Amossé J. et Allibert M. (1993) Partitioning of iridium and platinum between metals and silicate melts: Evidence for passivation of the metals depending on fO_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, pp. 2395-2398.
- Amossé J., Allibert M., Fischer W., et Piboule M. (1990) Experimental study of the solubility of platinum and iridium in basic silicate melts-implications for the differentiation of platinum-group elements during magmatic processes. *Chemical Geology* **81**, pp. 45-53.
- Augé T. (1985) Chromites et Minéraux du Groupe du Platine dans les Complexes Ophiolitiques, Caractérisation des Séries Hôtes. *Thèse de l'Université d'Orléans*, 270p.
- Augé T. (1998) Processus de concentration des éléments du groupe du platine dans les latérites de Nouvelle-Calédonie, 67p., 20fig., 8 tabl., 48ph. BRGM R40012.
- Augé T. et Legendre O. (1994) Platinum-Group Element Oxides from the Pirogues Ophiolitic Mineralization, New Caledonia: Origin and Significance. *Economic Geology* **89**, 1454-1468.
- Augé T. et Maurizot P. (1995) Stratiform and alluvial Platinum Mineralization in the New Caledonia Ophiolite Complex. *Canadian Mineralogist* **33**, 1023- 1045.
- Augé T., Maurizot P., Breton J., Eberlé J.-M., Gilles C., Jézéquel P., Mézière J., et Robert M. (1995) Magmatic and Supergene Platinum-Group Minerals in the New Caledonia Ophiolite. *Chronique de la recherche minière* 520, 3-26.
- Augustithis S. S. (1965) Mineralogical and geochemical studies of the platiniferous dunite-birbirite-pyroxénite complex of Yubdo, Birnir, W. Ethiopia. *Chemie der Erde/Geochemistry* **24**, pp. 159-165.
- Azaroual M., Romand B., Freyssinet P., et Disnar J. (2001) Solubility of platinum in aqueous solutions at 25°C and pHs 4 to 10 under oxidizing conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(24), pp. 4453-4466.
- Baltzer F. et Trescases J. J. (1971) Première estimation du bilan de l'altération, de l'érosion, et de la sédimentation, sur péridotites, sous le climat tropical de la Nouvelle-Calédonie. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris* **t. 273**(Série D), pp. 2034-2037.
- Bamba O. (1996) L'Or Disséminé dans les Albitites de Larafella (Burkina Faso), Evolution dans les Altérites et les Cuirasses Ferrugineuses. Métallogénie - Pétrologie - Géomorphologie. *Thèse de l'Université Aix-Marseille III*, 226p.
- Bandyayera D. (1997) Formation des Latérites Nickélifères et Mode de Distribution des Eléments du Groupe du Platine dans les Profils Latéritiques du Complexe de Musongati, Burundi. *Thèse de l'Université du Québec*, 440p.

- Bard J. P. et Gonord H. (1971) Découverte d'associations anté-sénoniennes à lawsonite, pumpellyite et glaucophane dans les "masses cristallophyliennes" paléozoïques du centre de la Nouvelle-Calédonie. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, France* **273**(Série D, n°3), pp. 280-283.
- Beauvais A. (1999) Geochemical balance of lateritization processes and climatic signatures in weathering profiles overlain by ferricretes in Central Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(23/24), pp. 3939-3957.
- Beauvais A. et Colin F. (1993) Formation and transformation processes of iron duricrust systems in tropical humid environment. *Chemical Geology* **106**, pp. 77-101.
- Beauvais A., Melfi A., Nahon D., et Trescases J. J. (1987) Pétrologie du gisement latéritique manganésifère d'Azul (Brésil). *Mineralium Deposita* **22**, pp. 124 - 134.
- BECHTEL C. (1971) Premières estimations des caractéristiques hydrologiques du bassin de la Rivière des Pirogues au site du barrage. *Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer (ORSTOM, actuellement IRD)*.
- Becquer T., Quantin C., Sicot M., et Boudot J. P. (2003) Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. *The Science of the Total Environment* **301**, pp. 251-261.
- Beeson M. H. et Jackson E. D. (1969) Chemical composition of altered chromites from the Stillwater Complex, Montana. *American Mineralogist* **54**, pp. 1084-1100.
- Besset F. (1980) Localisations et répartitions successives du nickel au cours de l'altération latéritique des péridotites de Nouvelle-Calédonie. In *Mémoire du Centre d'Etudes et de Recherches Géologiques et Hydrologiques*, Vol. Tome XV.
- Besset F. et Coudray J. (1978) Le comportement du nickel dans les processus d'altération des péridotites de Nouvelle-Calédonie. *Bulletin du BRGM, France* **section II** (3), pp. 207-223.
- Béziat D. et Monchoux P. (1991) Les spinelles chromozincifères du district aurifère de Salsigne (Montagne Noire, France). *European Journal of Mineralogy* **3**, pp. 957-967.
- Bitom D. et Volkoff B. (1993) Altération déferruginisante des cuirasses massives et formation des horizons gravillonnaires ferrugineux dans les sols de l'Afrique Centrale humide. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris* **t.316**(Série II), pp. 1447-1454.
- Blanchard R. (1942) Leached derivatives of arsepyrite and chromite. *Economic Geology* **37**, pp. 596-626.
- Bliss N. W. et MacLean W. H. (1975) The paragenesis of zoned chromite from central Manitoba. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **39**, pp. 973-990.

- Bouchet P., Jaffré T., et Veillon J. M. (1995) Plant extinction in New-Caledonia: Protection of sclerophyll forests urgently needed. *Biodiversity and Conservation* **4**, pp. 415-428.
- Boukili H., Novikoff A., Besnus Y., Soubies F., et Queiroz C. (1983) Pétrologie des produits de l'altération des roches ultrabasiques à chromites de Campo Formoso, Etat de Bahia - Brésil. *Mémoires Sciences Géologiques* **72**, pp. 19-28.
- Boulangé B. (1983) Les formations bauxitiques latéritiques de Côte D'Ivoire: les faciès, leur transformation, leur distribution et l'évolution du modelé. Sciences, *Thèse de l'Université Paris VII*, 365p.
- Bourdon E. et Podwojewski P. (1988) Morphologie des formations superficielles dans le sud de la Nouvelle-Calédonie (Rivière des Pirogues, Plaine des Lacs). In *Rapports scientifiques et techniques, Sciences de la Terre* (ed. Pédologie), pp. 43 Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer (ORSTOM, actuellement IRD).
- Bowles J. F. W. (1986) The development of platinum-group minerals in laterites. *Economic Geology* **81**, 1278-1285.
- Bowles J. F. W., Gize A. P., et Cowden A. (1994) The mobility of the platinum-group elements in the soils of the Freetown Peninsula, Sierra Leone. *Canadian Mineralogist* **32**, 957-967.
- Bowles J. F. W., Gize A. P., Vaughan D. J., et Norris S. J. (1995) Organic controls on platinum-group element (PGE) solubility in soils: Initial data. *Chronique de la Recherche Minière* n°520, pp. 65-73.
- Breeze V. G. (1973) Land reclamation and river pollution problems in the Croal Valley caused by waste from chromate manufacture. *Journal of Applied Ecology* **10**, pp. 513-525.
- Brimhall G. H. et Dietrich W. E. (1986) Constitutive mass-balance relations between chemical composition, volume, density, porosity and strain in metasomatic hydrochemical systems: results on weathering and pedogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 567-587.
- Brimhall G. H., Lewis C. J., Ford C., Bratt J., Taylor. G., et Warin O. (1991) Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization. *Geoderma* **51**, pp. 51-91.
- Burkhard D. J. M. (1993) Accessory chromium spinels: Their coexistence and alteration in serpentinites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, pp. 1297-1306.
- Butt C. R. M. (1987) A basis for geochemical exploration models for tropical terrains. *Chemical Geology* **60**, pp. 5-16.
- Cabri L. J. et Harris D. C. (1975) Zoning in Os-Ir alloys and the relation of the geological and tectonic environment of the source rocks to the bulk Pt: Pt+Ir+Os ratio for placers. *Canadian Mineralogist* **13**, pp. 266-274.

- Cabri L. J., Harris D. C., et Weiser T. W. (1996) Mineralogy and distribution of Platinum-group Mineral (PGM) placer deposits of the world. *Exploration Mining Geology* **5**(2), pp. 73-167.
- Cassadanne J. P. et Alves J. N. (1992) Palladium and Platinum from Corrego Bom Sucesso, Minas Gerais, Brazil. *Mineralogical Record* **23**, pp. 471-474.
- Chabaux F., Dequincey O., Lévêque J.-J., Leprun J.-C., Clauer N., Riotte J., et Paquet H. (2003) Tracing and dating recent chemical transfers in weathering profiles by trace-element geochemistry and ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th disequilibria: the example of the Kaya lateritic toposequence (Burkina Faso). *Comptes Rendus Géosciences* **335**, 1219-1231.
- Cluzel D., Aitchinson J., Clarke G., Meffre S., et Picard C. (1994) Point de vue sur l'évolution tectonique et géodynamique de la Nouvelle-Calédonie. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris Sér. II* **319**, 683-690.
- Cluzel D., Aitchinson J., et Picard C. (2001) Tectonic accretion and underplating of mafic terranes in the Late Eocene intraoceanic fore-arc of New Caledonia (Southwest Pacific): geodynamic implications. *Tectonophysics* **340**, pp. 23-59.
- Colin F. (1984) Etude Pétrologique des Altérations de Pyroxénite du Gisement Nickélique de Niquelandia (Brésil). *Thèse de l'Université Paris VII*, 130p.
- Colin F. (1992) L'or traceur de l'histoire chimique de l'altérosphère latéritique sous forêt équatoriale. *Habilitation à Diriger les Recherches. Université Aix-Marseille III*, 171p.
- Colin F., Nahon D., Trescases J. J., et Melfi A. (1990) Lateritic Weathering of Pyroxenites at Niquelandia, Goias, Brazil: The supergène Behavior of Nickel. *Economic Geology* **85**, pp. 1010-1023.
- Colin F., Noack Y., Trescases J. J., et Nahon D. (1985) L'altération latéritique débutante des pyroxénites de Jacuba, Niquelandia, Brésil. *Clay Minerals* **20**, pp. 93-113.
- Colin F., Sanfo Z., Brown E., Bourlès D., et Minko A. E. (1997) Gold: A tracer of the dynamics of tropical laterites. *Geology* **25** (1), pp. 81-84.
- Colin F., Veillard P., et Ambrosi J. P. (1993) Quantitative approach to physical and chemical gold mobility in equatorial rainforest lateritic environment. *Earth and Planetary Science Letters* **114**, 269-285.
- Compton J. S., White R. A., et Smith M. (2003) Rare earth element behaviour in soils and salt pan sediments of a semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. *Chemical Geology* **201**, pp. 239 - 255.
- Constantinides C. C., Kingston G. A., et Fisher P. C. (1980) The occurrence of platinum group minerals in the chromitites of the Kokkinorotsos chrome mine, Cyprus. *Intertional ophiolite symposium, Cyprus 1979*, pp. 93-101.

- Cook S. J. et Fletcher W. K. (1993) Distribution and behaviour of platinum in soils, sediments and waters of the Tulameen ultramafic complex, southern British Columbia, Canada. *Canadian Journal of Geochemistry* **46**, 279-308.
- Cook S. J. et Fletcher W. K. (1994) Platinum distribution in soils profiles of the Tulameen ultramafic complex, southern British. *Journal of Geochemical Exploration* **51**, pp. 161-191.
- Cooper G. R. C. (2002) Oxidation and toxicity of chromium in ultramafic soils in Zimbabwe. *Applied Geochemistry* **17**, 981-986.
- Corrivaux L. et Laflamme J. H. G. (1990) Minéralisation des Eléments du Groupe du Platine dans les Chromites de l'Ophiolite de Thetford Mines, Québec. *Canadian Mineralogist* **28**, pp. 579-595.
- Cramer J. J. et Nesbitt H. W. (1983) Mass-balance relations and trace element mobility during continental weathering of various igneous rocks. *Symposium on Petrology of Weathering and Soils*, 63-73.
- Deer W. A., Howie R. A., et Zussman J. (1971) *Rock Forming Minerals, London, Vol. 3.*
- Deer W. A., Howie R. A., et Zussman J. (1972) *Rock-Forming Minerals, Vol. 2.*
- Delvigne J. (1990) Hypogene et supergene alterations of orthopyroxene in the Koua Bocca ultramafic intrusion, Ivory Coast. *2nd International symposium.*
- Delvigne J., Bisdom E. B. A., Sleeman J., et Stoops G. (1979) Olivines, their pseudomorphs and secondary products. *Pédologie* **XXIX**(3), pp. 247-309.
- Deneufbourg G. (1969) Observations sur la géologie du massif des péridotites du sud de la Nouvelle-Calédonie. *Bulletin du BRGM, France Sect. 4, n°1*, 27-45.
- Dequincey O., Chabaux F., Clauer N., Sigmarsson O., Liewig N., et Leprun J.-C. (2002) Chemical mobilizations in laterites: Evidence from trace elements and ²³⁸U-²³⁴U-²³⁰Th disequilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**(7), 1197-1210.
- Dick H. J. B. et Bullen T. (1984) Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas. *Contribution Mineralogy and Petrology* **86**, pp. 54-76.
- Eckstrand O. R. (1975) The Dumont serpentinite: a model for control of nickeliferous opaque mineral assemblages by alteration reactions in ultramafic rocks. *Economic Geology* **71**, pp. 183-201.
- Edou-Minko A. (1988) Pétrologie et géochimie des latérites à "stone-line" du gîte d'or d'Ovala. Application à la prospection en zone équatoriale humide (Gabon). *Thèse de l'Université de Poitiers, 147 p.*
- Eggleton R. A., Foudoulis C., et Varkevisser. (1987) Weathering of Basalt: Changes in Rock Chemistry and Mineralogy. *Clays and Clay Minerals* **35**(3), pp. 161-169.

- Eissen J.-P., Crawford A. J., Cotten J., Meffre S., Bellon H., et Delaune M. (1998) Geochemistry and tectonic significance of basalts in the Poya Terrane, New Caledonia. *Tectonophysics* **284**, pp. 203-219.
- Elias M., Donaldson M. J., et Giorgetta N. (1981) Geology, Mineralogy, and Chemistry of Lateritic Nickel-Cobalt Deposits near Kalgoorlie, Western Australia. *Economic Geology* **76**, pp. 1775-1783.
- Evans B. W. et Frost B. R. (1975) Chrome-spinel in progressive metamorphism: a preliminary analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **39**, pp. 959-972.
- Evans D. M., Buchanan D. L., et Hall G. E. M. (1994) Dispersion of platinum, palladium and gold from the Main Sulphide Zone, Great Dyke, Zimbabwe. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy* **103**(Section B: Applied earth science), pp. B57-B67.
- Fendorf S. E. (1995) Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma* **67**, 55-71.
- Fendorf S. E., Fendorf M., Sparks D. L., et Gronsky R. (1992) Inhibition mechanisms of Cr(III) oxidation by manganese oxides. *Journal of Colloidal Interface Science* **148**, pp. 37-54.
- Fleet M. E., De Almeida C. M., et Angeli N. (2002) Botryoidal platinum, palladium and potarite from the Bom Sucesso Stream, Minas Gerais, Brazil: Compositional Zoning and Origin. *Canadian Mineralogist* **40**, pp. 341-355.
- Friedrich G., Wilcke J., Marker A., Hock M., et Oh S. (1984) Untersuchungen natürlicher chromitanreicherungen in lateritischen Böden und ultramafischen Ausgangsgesteinen (schwerpunkt Philippinen), pp. 683. Institut of Mineralogie.
- Fuchs W. A. et Rose A. W. (1974) The geochemical behaviour of platinum and palladium in the weathering cycle in the Stillwater complex, Montana. *Economic Geology* **69**, pp. 332-346.
- Garnier J. (1867) Note sur la Géologie de la Nouvelle-Calédonie. *Bulletin de la Société Géologique, France Série 2*, **24**, 438-451.
- Garuti G. et Zaccarini F. (1997) In situ alteration of Platinum-Group-Minerals at low temperature: evidence from serpentinized and weathered chromitite of the Vourinos complex, Greece. *Canadian Mineralogist* **35**, pp. 611-626.
- Garuti G., zaccarini F., Cabella R., et Fershtater G. (1997) Occurrence of unknown Ru-Os-Ir-Fe oxides in the chromitites of the Nurali Ultramafic Complex, Southern Urals, Russia. *Canadian Mineralogist* **35**, pp. 1431-1439.
- Garuti G., Zaccarini F., Moloshag G., et Alimov V. (1999) Platinum-Group-Minerals as indicators of sulfur fugacity in ophiolitic upper mantle: an example from chromitites of the Ray-Iz ultramafic complex, Polar Urals, Russia. *Canadian Mineralogist* **37**, pp. 1099-1115.

- Gaudin A. (2002) Cristallochimie des Smectites du Gisement Latéritique Nickélique de Murrin Murrin (Ouest Australie). *Thèse de l'Université, de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille III*, 236 p.
- Gauthier M., Corrivaux L., Trottier L. J., Cabri L. J., Laflamme J. H. G., et Bergeron M. (1990) Chromitites platinifères des complexes ophiolitiques de l'Estrie-Beauce, Appalaches du Sud du Québec. *Mineralium Deposita* **25**, pp. 169-178.
- Golightly J. P. (1979) Geology of Soroako nickeliferous laterite deposits. *AIME International Laterite Symposium*, pp. 38 - 55.
- Golightly J. P. (1981) Nickeliferous Laterite Deposits. *Economic Geology 75th Anniversary*.
- Grandin G. (1973) Aplanissements cuirassés et enrichissement des gisements de manganèse dans quelques régions d'Afrique de l'Ouest. *Thèse de l'Université Louis PASTEUR, Strasbourg*, 275 p.
- Gray D. J., Schorin K. H., and Butt C. R. M. (1996) Mineral associations of platinum and palladium in lateritic regolith, Ora Banda Sill, Western Australia. *Journal of Geochemical Exploration* **57**, 245-255.
- Gresens R. L. (1967) Composition-volume relations of metasomatism. *Chemical Geology* **2**, pp. 47-65.
- Guillon J. H. (1973) The opaque Minerals of the Ultramafic Rocks of New Caledonia. *Mineralium Deposita* **8**, pp. 115-126.
- Guillon J. H. (1975) Les Massif Péridotites de Nouvelle-Calédonie: Type d'Appareil Ultrabasique Stratiforme de Chaîne Récente. *Ed. M. l'ORSTOM*, pp. 113.
- Haggerty S. E. (1976) Opaque mineral oxides in terrestrial igneous rocks. In *Oxide minerals*, Vol. 3 (ed. D. Rumble), pp. HG1-HG100. Mineralogical Society of America.
- Hamidi E.-M. (1996) Altération et Formation des Encroûtements Carbonatés sur Basaltes: Exemple des Basaltes Triasiques du Moyen Atlas (Maroc). *Thèse de l'Université Aix-Marseille III*, 232 p.
- Hanlie H. (2000) Behaviour of gold in the weathered mantle at Shewushan, Hubei, China. *Journal of Geochemical Exploration* **68**, pp. 57-68.
- Harris D. C. et Cabri L. J. (1973) The nomenclature of the natural alloys of Osmium, Iridium, and Ruthenium based on new compositional data of alloys from world wide occurrences. *Canadian Mineralogist* **12**, pp. 104-112.
- Harris R. C. et Adams J. A. S. (1966) Geochemical and mineralogical studies on the weathering of granitic rocks. *Amsterdam Journal of Science* **264**, 146-173.

- Hey P. V. (1999) The effects of weathering on the UG2 Chromitite reef of the Bushveld Complex, with special reference to the platinum-group minerals. *South African Journal of Geology* **102**(3), 251-260.
- Hill R. et Roeder P. (1974) The crystallization of spinel from basaltic liquid as a function of oxygen fugacity. *Journal of geology* **82**, pp. 709-729.
- Hoffman M. A. et Walker D. (1978) Textural and chemical variations of olivine and chrome spinel in the East Dover Ultramafic bodies, south central Vermont. *Geological Society of America Bulletin* **89**, pp. 699-710.
- Hulbert L. J. et Von Gruenewaldt G. (1985) Textural and compositional features of chromite in the lower and critical zones of the Bushveld complex South of Potgietersrus. *Economic Geology* **80**, PP. 317-340.
- Irvine T. N. (1977) Origin of the chromitite layers in the Muskox intrusion and other stratiform intrusions. *Geology* **5**, pp. 273-277.
- Islam M. R., Peuraniemi V., Aario R., et Rojstaczer S. (2002) Geochemistry and mineralogy of saprolite in Finnish Lapland. *Applied Geochemistry* **17**, pp. 885-902.
- Jaffe L. A., Peucker-Ehrenbrink B., et Petsh S. T. (2002) Mobility of rhenium, platinum group elements and organic carbon during black shale weathering. *Earth and Planetary Science Letters* **198**, pp. 339-353.
- Jaffré T. (1980) Végétation des roches ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie. In *Travaux et Documents*, Vol. 124 (ed. ORSTOM), pp. 275.
- Jedwad J. (1995) Oxygenated platinum-group-element and transition-metal (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) compounds in the supergene domain. *Chronique de la recherche minière* **520**, pp. 47-53.
- Jenne E. A. (1968) Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. *Adv. Chem. Ser.* **73**, pp. 337 - 387.
- Johan Z. et Legendre O. (1980) Minéralogie des platinoïdes dans les chromites massives du feuillet ophiolitique de la Nouvelle-Calédonie. In *Résumés Scientifiques du SGN*, Vol. 80. BRGM.
- Kieser N. B. J. (1994) In-situ modification of platinum-group minerals in Tonsina Ultramafic Complex, South-central Alaska: implications for surficial dispersion and geochemical exploration. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy* **103**(Section B: applied earth science), pp. B45-B52.
- Lacroix A. (1942) Les péridotites de la Nouvelle-Calédonie, leurs serpentinites et leurs gîtes de nickel et de cobalt, les gabbros qui les accompagnent. *Mémoire de l'Académie des Sciences, France* **66, série II**, 143.

- Latham M. (1978) Nouvel essai sur la classification, la caractérisation, la pédogenèse et les aptitudes des sols de Nouvelle-Calédonie. In *Etude des sols de la Nouvelle-Calédonie*. ORSTOM, Paris, notice explicative. n°78
- Latham M. (1986) Altération et Pédogenèse sur Roches Ultrabasiques en nouvelle Calédonie: Genèse et Evolution des Accumulations de Fer et de Silice en Relation avec la Formation du Modelé. *Thèse de l'Université de Dijon*, 329 p.
- Launay J. et Recy J. (1970) Nouvelles données sur une variation récente du niveau de la mer dans toute la région de Nouvelle-Calédonie, Iles Loyauté. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris t. 270*(Série D), pp. 2159-2161.
- Launay J. et Recy J. (1972) Variations relatives du niveau de la mer et néotectonique en Nouvelle-Calédonie au Pléistocène supérieur et à l'Holocène. *Revue Géographie Physique et Géologie dynamique, Paris 14*(1), pp. 47-65.
- Leake R. C., Bland D. J., Styles M. T., et Cameron D. G. (1991) Internal structure of Au-Pd-Pt grains from South Devon, England, in relation to low-temperature transport and deposition. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section B*, **100**, pp. B 159- B 178.
- Legendre O. et Augé T. (1993) Présence d'un oxyde d'iridium naturel dans les concentrations platinifères de la région d'Antambao-Manampotsy, Madagascar. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris Série II*, **316**, 921-927.
- Llorca S. (1986) Les concentrations cobaltifères supergènes en Nouvelle-calédonie: Géologie, Minéralogie. *Thèse de l'Université Paul SABATIER, Toulouse*, 90 p.
- Llorca S. (1993) Metallogeny of supergene cobalt mineralization, New Caledonia. *Australian Journal of Earth Sciences* **40**, pp. 377-385.
- Llorca S. et Monchoux P. (1991) Supergene cobalt minerals from New Caledonia. *Canadian Mineralogist* **29**, 149-161.
- Manceau A. et Charlet L. (1992) X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface: I. Molecular mechanism of Cr(III) oxidation on Mn oxides. *Journal of Colloidal Interface Science* **148**, pp. 425-442.
- Manceau A., Llorca S., et Calas G. (1987) Crystal chemistry of cobalt and nickel in lithiophorite and asbolane from New Caledonia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, pp. 105-113.
- Manceau A., Schlegel M. L., Musso M., Sole V. A., Gauthier C., Petit P. E., et Trolard F. (2000) Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**(21), pp. 3643-3661.
- Mann A. W. (1984) Mobility of Gold and Silver in Lateritic Weathering Profiles: Some Observations from Western Australia. *Economic Geology* **79**, pp. 38-49.

- Marker A., Friedrich G., Carvalho. A., et Melfi A. (1991) Control of the distribution of Mn, Co, Zn, Zr, Ti, and REEs during the evolution of lateritic covers above ultramafic complexes. *Journal of Geochemical Exploration* **40**(1-3), 361-383.
- Maurizot P. (1991) Inventaire minier du territoire de Nouvelle Calédonie. Programme platinoïdes 1990. 69 p. BRGM/R32122.
- Maurizot P. (1992) Inventaire des ressources minières de la métropole et des territoires d'outre-mer. Nouvelle Calédonie. Programme platinoïdes 1992. Etude de l'anomalie platine P1, Rivière des Pirogues, 77 p. BRGM/R35402.
- Maurizot P. (1993) Inventaire des Ressources minières de la métropole et des départements et territoires d'outre-mer. Prospection des éléments du groupe du platine dans le Massif du Sud (Nouvelle-Calédonie). Campagne 1993. Rap. BRGM R37788, 107p.
- Maurizot P., Paris J. P., et Feignier D. (1985) Paléogéographie de part et d'autre de l'accident ouest calédonien durant la période Crétacé supérieur-paléocène: autochtonie de la formation des basaltes de la côte-ouest. *Géologie de France* **1**, pp. 53-60.
- McKenzie R. M. (1977) Manganese oxides and hydroxides. In *Minerals in Soil Environments* (ed. J. B. Dixon and S. B. Weed), pp. 181-193. Soil Science Society Of America.
- Michel D. (1987) Concentration of gold in in situ latérites from Mato Grosso. *Mineralium Deposita* **22**, pp. 185-189.
- Middelburg J. J., Cornelis H., Weijden V. D., et Woittiez J. R. W. (1988) Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks. *Chemical Geology* **68**, pp. 253-273.
- Middleworth J. M. V. et A. W. S. (1999). The stability of palladium (II) hydroxide and hydroxy-chloride complexes: An experimental solubility study at 25-85°C and 1 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(11/12), pp. 1751-1765.
- Millot G. (1964) *Géologie des argiles*. Ed. Masson, Paris, 499p.
- Millot G. et Bonifas M. (1955) Transformations iso-volumiques dans les phénomènes de latéritisation et de bauxitisation. *Bulletin du Service de la Carte Géologique d'Alsace Lorraine, Strasbourg* **8**, pp. 8-10.
- Mitra S. (1972) Metamorphic rims in chromites from Sukina, Orissa, India. *N. Jb. Mineral. Monatsh.* **8**, pp. 360-375.
- Mitra S., Pal T., Maity P. K., et Moon H. (1992) Ferritchromit and its opto-chemical behaviour. *Mineralogical Journal* **16**(4), pp. 173-186.
- Molly E. W. (1959) Platinum deposits in Ethiopia. *Economic Geology* **54**, pp. 467-477.
- Moniod F. et Mlatac N. (1968) *Régimes hydrologiques de la Nouvelle-Calédonie*. Centre ORSTOM, Services hydrologiques.

- Moreno T., Prichard M. H., Lunar R., Monterrubio S., et Fisher P. (1999) Formation of a secondary platinum-group mineral assemblage in chromitites from the Herbeira ultramafic massif in Cabo Ortegal, NW Spain. *European Journal of Mineralogy* **11**, pp. 363-378.
- Mountain B. W. et Wood S. A. (1988) Chemical Controls on the Solubility, Transport, and Deposition of Platinum and Palladium in Hydrothermal Solutions: A thermodynamic Approach. *Economic Geology* **83**, pp: 492-510.
- Moutte J. (1982) Chromite deposits of the Tiébaghi ultramafic massif, New Caledonia. *Economic Geology* **77**, pp. 576-591.
- Nahon D. B. (1986) *Evolution of iron crusts in tropical landscapes*. In Rates of Chemical Weathering of Rocks and Minerals. Academic Press, London, pp. 169-187
- Nahon D. B. et Colin F. (1982) Chemical weathering of orthopyroxenes under lateritic conditions. *American Journal of Science* **282**, pp. 1232-1243.
- Nalovic L. et Quantin P. (1972) Evolution géochimique de quelques éléments majeurs et traces dans un sol ferrallitique ferritique de Nouvelle-Calédonie issu de péridotites. Interprétation d'observations à l'aide de la microsonde de Castaing. *Cahiers ORSTOM, série Pédologie* **X(4)**, pp. 389-410.
- Nesbitt H. W. (1979) Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of granodiorite. *Nature* **279**, 206-210.
- Nesbitt H. W. et Wilson R. E. (1992) Recent chemical weathering of basalts. *Amsterdam Journal of Science* **292**, 740-777.
- Nilsson L. P. (1990) Platinum-Group Mineral inclusions in Chromitite from the Osthhammeren Ultramafic Tectonite Body, South Central Norway. *Mineralogy and Petrology* **42**, pp. 249-263.
- Nixon G. T., CABRI L. J., et Laflamme J. H. G. (1990) Platinum-Group-Element mineralization in lode and placer deposits associated with the Tulameen Alaskan-Type complex, British Columbia. *Canadian Mineralogist* **28**, pp. 503-535.
- Noack Y., Colin F., Nahon D., Delvigne J., et Michaux L. (1993) Secondary-Mineral Formation during natural weathering of pyroxene: Review and Thermodynamic Approach. *American Journal of Science* **293**, pp. 111-134.
- Oberthür T., Weiser T. W., et Gast L. (2003) Geochemistry and mineralogy of platinum-group elements at Hartley Platinum Mine, Zimbabwe. *Mineralium Deposita* **38**, pp. 344-355.
- Ohnenstetter M., Karaj N., Neziraj A., Zdenek J., et Cina A. (1991) Le potentiel platinifère des ophiolites: minéralisations en éléments du groupe du platine (PGE) dans les massifs de Tropoja et Bulqiza, Albanie. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris t. 313*(Série II), pp. 201-208.

- Onyeagocha A. (1974) Alteration of chromite from the Twin Sisters Dunite, Washington. *American Mineralogist* **59**, pp. 608-612.
- Orloff, O. (1968). Etude Géologique et Géomorphologique des Massifs d'Ultrabasites. *Thèse de l'Université de Montpellier: 189p.*
- Ottemann J. et Augustithis S. S. (1967) Geochemistry and origin of "platinum-nuggets" in lateritic covers from ultrabasic rocks and birbirites of W. Ethiopia. *Mineralium Deposita* **1**, pp. 269-277.
- Page N. J., Cassard D., et Haffty J. (1982) Palladium, platinum, Rhodium, Ruthenium, and Iridium in Chromitites from the Massif du Sud and Tiébaghi Massif, New Caledonia. *Economic Geology* **77**, 1571-1577.
- Panagos A. et Ottemann J. (1966) Chemical Differentiation of Chromite Grains in the Nodular-Chromite from Rodiani (Greece). *Mineralium Deposita* **1**, 72-75.
- Panayiotou A. (1978) The Mineralogy and Chemistry of the Podiform Chromite Deposits in the Serpentinities of the Limassol Forest, Cyprus. *Mineralium Deposita* **13**, 259-274.
- Paris J. P. (1981) Géologie de la Nouvelle-Calédonie: un essai de synthèse. *Thèse de l'Université Paul SABATIER, Toulouse, 278 p.*
- Paris J. P., Andreieff P., et Coudray J. (1979) Sur l'âge Eocène Supérieur de la mise en place de la nappe ophiolitique de Nouvelle-Calédonie déduit d'observations nouvelles sur la série de Népoui. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, France Série D*, **288**, 1659-1661.
- Paris J. P. et Lille R. (1977) La Nouvelle-Calédonie du Permien au Miocène. Données cartographiques, hypothèses géotectoniques. *Symp. International Géodyn.*, 79-95.
- Parisot J. C., Delvigne J., et Groke M. C. T. (1983) Petrographical aspects of the supergène weathering of garnet in the "Serra Dos Carajas" (PARA, BRASIL). *Sciences Géologiques, Mémoire* **2(72)**, pp. 141-148.
- Pedro G. (1968) Distribution des principaux type d'altération chimique à la surface du globe. Présentation d'une esquisse géographique. *Revue Géographie Physique et Géologie Dynamique* **10(5)**, pp. 457-470.
- Pedro G. et Bitar K. E. (1966) Minéralogie. Sur l'influence du type chimique de la roche mère dans le développement des phénomènes d'altération superficielle. Recherches expérimentales sur l'évolution des roches ultrabasiques (serpentinities). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris t. 263(Série D)*, pp. 313-314.
- Pelletier B. (1983) Localisation du nickel dans les minerais "Garniérites" de Nouvelle-Calédonie. *Mémoires Sciences Géologiques* **73**, pp.173-183.
- Pelletier B. (1989) Les Minerais de Nickel de Nouvelle-calédonie, pp. 10 p. SLN.

- Phan K.-D. et Routhier P. (1964) Altération météorique de chromites de Nouvelle-Calédonie: Etude à la microsonde électronique. Contribution à la géochimie supergène du chrome en milieu latéritique. Conséquences pratiques pour la concentration des chromites détritiques. *Bulletin du BRGM, France* **4**, pp. 111-133.
- Picard M. (1999) *L'archipel néo-calédonien: 300 millions d'années pour assembler les pièces d'un puzzle géologique*. Ed. Centre de Documentation Pédagogique de Nouvelle-Calédonie, Nouméa, 102 p.
- Prichard M. H., Haroldo J. S. S., et Fisher P. C. (2001) Platinum-Group Mineral assemblages and chromite composition in the altered and deformed Bacuri Complex, Amapa, northeastern Brazil. *Canadian Mineralogist* **39**, pp. 377-396.
- Prichard M. H. et Lord R. A. (1994) Evidence for differential mobility of platinum-group elements in the secondary environment in Shetland ophiolite complex. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy* **103**(Section B; Applied earth science), pp. B79-B86.
- Prichard M. H. et Neary C. R. (1981) Chromite in the Shetland Islands ophiolite complex. *Unesco international symposium on metallogeny of mafic and ultramafic complexes*, pp. 343-360.
- Prinzhofer A., Nicolas A., Cassard D., Moutte J., Leblanc M., Paris J. P., et Rabinovitch M. (1980) Structure in the New Caledonia peridotite gabbros: implications for oceanic mantle and crust. *Tectonophysics* **69**, pp. 85-112.
- Quantin C., Becquer T., et Berthelin J. (2002) Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in New Caledonia Ferralsols. *Comptes Rendus Geosciences* **334**, 273-278.
- Rice H. M. A. (1947) Geology et mineral deposits of the Princeton map-area, British Columbia. *geology Survey Can., Mem* **243**.
- Roeder P. L., Campbell I. H., et Jamieson E. (1979) A re-evaluation of the olivine-spinel geothermometer. *Contribution Mineralogy and Petrology* **68**, pp. 325-334.
- Salpêtre I., Martel-Jantin B., et Rakotomanana D. (1995) Pt and Pd mobility in ferralitic soils of the west Andramana area (Madagascar). Evidence of a supergene origin of some Pt and Pd minerals. *Chronique de la Recherche Minière* **520**, 27-46.
- Sanfo Z. (1994) Histoire des Champs Latéritiques Aurifères de la Région d'Aribinda (Nord Burkina Faso): Application à la prospection en Zone Sub-Sahélienne. Science de la Terre. *Thèse de l'Université Aix-Marseille III*, 187p.
- Sassini D. C. et Shock E. L. (1998) Solubility and transport of platinum-group elements in supercritical fluids: Summary and estimates thermodynamic properties for ruthenium, rhodium, palladium, and platinum solids, aqueous ions, and complexes to 1000°C and 5 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**(15), pp. 2643-2671.

- Schellmann W. (1981) Formation of Nickel Silicate ores by Weathering of Ultramafic Rocks, *International Clay Conference*, pp. 623-634.
- Schwertmann U. et Latham M. (1986) Properties of iron oxides in some New Caledonian oxsols. *Geoderma* **39**, pp. 105-123.
- Scribbins B. T., Rae D. R., et Naldrett A. J. (1984) Mafic and ultramafic inclusions in the sublayer of the Sudbury Igneous Complex. *Canadian Journal of Earth science* **22**, pp. 67-75.
- Shen P., Hwang S.-L., Chu H.-T., et Jeng R.-C. (1988) STEM study of "ferritchromit" from the Heng-Chun chromitite. *American Mineralogist* **73**, pp. 383-388.
- Singh B. et Gilkes R. J. (1992) Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia. *Journal of Soil Science* **43**, 347-354.
- Singh B., Sherman D. M., Gilkes R. J., Wells M. A., et Mosselmans J. F. W. (2000) Structural Chemistry of Fe, Mn and Ni in Synthetic Hematites as Determined by Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. *Clays and Clay Mineral* **48**(5), pp. 521-527.
- Singh B., Sherman D. M., Gilkes R. J., Wells M. A., et Mosselmans J. F. W. (2002) Incorporation of Cr, Mn and Ni into goethite (α -FeOOH): mechanism from extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Clay Minerals* **37**, pp. 639-649.
- Spangenberg K. (1943) Die Chromitlagerstätte von Tampadel am Zobten. *Zeitschrift für praktische Geologie* **5**, pp. 13-35.
- Stockman H. W. et Hlava P. F. (1984) Platinum-Group Minerals in Alpine Chromitites from Southwestern Oregon. *Economic Geology* **79**, pp. 491-508.
- Stowe C. W. (1994) Compositions and tectonic settings in chromite deposits through time. *Economic Geology* **89**, pp. 528-546.
- Tardy Y. (1993) *Péetrologie des latérites et des sols tropicaux*. Ed. Masson, Paris, 535 p.
- Tardy Y. et Roquin C. (1992) Geochemistry and evolution of lateritic landscapes. In *Weathering, Soils & Paleosols* (ed. I. P. Martini and W. Chesworth).
- Thayer T. P. (1946) Preliminary chemical correlation of chromite with the containing rocks. *Economic Geology* **41**, pp. 202-217.
- Thayer T. P. (1966) Serpentinization considered as a constant volume metasomatic process. *American Mineralogist* **51**, pp. 685-710.
- Trescases J. J. (1975) *L'Evolution Géochimique Supergène des Roches Ultrabasiques en zone Tropicale: formation des gisements nickélifères de Nouvelle-Calédonie*. Editions ORSTOM, Paris, 255 p.

- Trescases J. J. (1986) Nickeliferous Laterites: A Review on the Contributions of the Last Ten Years. *Geological Survey of India, Memoirs* **120**, 51-62.
- Ulmer G. C. (1974) Alteration of chromite during serpentinisation in the Pennsylvania-Maryland district. *American Mineralogist* **59**, pp. 1236-1241.
- Varajao C. A. C., Colin F., Vieillard P., Melfi A. J., et Nahon D. (2000) Early Weathering of palladium gold under lateritic conditions, Maquine Mine, Minas Gerais: Brazil. *Applied Geochemistry* **15**(2), 245-263.
- Wagner P. A. (1929) *The platinum deposits and mines of South Africa*. In Oliver and Boyd, Edinburg, 326 p.
- Weiser T. W. (2002) Platinum-Group Minerals (PGM) in Placer Deposits. In *The Geology, geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements*, Vol. 54 (ed. L. J. Cabri), pp. pp. 721-756. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum.
- Weiser T. W. (2004) Platinum-Group Minerals (PGM) from placer deposits in the mineral collection of the Museum of Natural History, Vienna, Austria. *Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien* **105A**, pp. 1-28.
- Wood S. A. (1990) The interaction of dissolved platinum with fulvic acid and simple organic acid analogues in aqueous solutions. *Canadian Mineralogist* **28**, pp. 665-673.
- Wood S. A. (1991) Experimental determination of the hydrolysis constants of Pt²⁺ and Pd²⁺ at 25°C from the solubility of Pt and Pd in aqueous hydroxide solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, p. 1759-1767.
- Wood S. A. (1996) The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). *Ore Geology Reviews* **11**, p. 1-31.
- Wood S. A. et Vlassopoulos D. (1990) The Dispersion of Pt, Pd, and Au in Superficial Media about two PGE-Cu-Ni Prospects in Quebec. *Canadian Mineralogist* **28**, pp. 649-663.
- Zakrzewski M. A. (1989) Chromian spinels from Kusa, Bergslagen, Sweden. *American Mineralogist* **74**, pp. 448-455.
- Zeissink H. E. (1969) The Mineralogy and Geochemistry of a Nickeliferous Laterite Profile (Greenvale, Queensland, Australia). *Mineralium Deposita* **4**, pp.132-152.

*LISTE DES FIGURES, DES TABLEAUX ET DES
PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES*

Liste des figures

Figure I- 1 : Domaine de développement et/ou de conservation des couvertures latéritiques d'après Pedro (1968).....	9
Figure II - 1 : Carte de localisation de la Nouvelle-Calédonie dans le Pacifique Sud-Ouest.....	17
Figure II - 2 : Carte des précipitations moyennes (source : Météo France).....	19
Figure II - 3 : Évolution du modelé des péridotites (Trescases, 1975).....	21
Figure II - 4: Carte géologique de la Nouvelle-Calédonie.....	24
Figure II - 5: Profil d'altération théorique dans le manteau latéritique de Nouvelle-Calédonie.....	27
Figure III - 1: Carte géologique simplifiée du secteur de la Rivière des Pirogues : (d'après Augé et al., 1995).....	31
Figure III - 2: Composition des chromites à MGP de la Rivière des Pirogues (★), du massif du Sud (○), et du minerai de Tiébaghi (▲) (Augé, 1985).....	32
Figure III - 3: Réseau de dykes dans le secteur anomal en platinoïdes de la Rivière des Pirogues (d'après Maurizot, 1993).....	33
Figure III - 4: Carte des formations latéritiques.....	36
Figure IV- 1: La localisation des trois profils d'altération définis dans la toposéquence de la zone anormale de la Rivière des Pirogues.....	40
Figure IV- 2: Evolution lithologique et minéralogique des différents profils d'altération.....	41
Figure IV- 3: Evolution du pourcentage des minéraux dans le profil d'altération PG ...	47
Figure IV- 4: Variations des composants chimiques majeurs lors de la transformation de l'olivine en antigorite. (●) Olivine parentale, (●) antigorite formée.....	50
Figure IV- 5 : Diffractogrammes de rayons X de préparations orientées, comportements de la raie basale de la smectite sous différents traitements. 7.21 Å, antigorite parentale.....	57
Figure IV- 6 : Evolution géochimique lors de l'altération débutante de l'antigorite. Analyses (MET, EDS) en pourcentage de poids d'oxydes. Antigorite (●), produit d'altération (●).....	57
Figure IV- 7: Evolution du pourcentage des minéraux dans le profil d'altération PA. 1) Oxy-hydroxydes de Fer, 2) Enstatite, 3) Diopside, 4) Trémolite.....	61
Figure IV- 8: Situation des pyroxènes du filon PA dans un diagramme ternaire Ca-Mg-Fe. (●) : Enstatite, (●) : Diopside.....	62

Figure IV- 9: Evolution géochimique de l'enstatite au cours de sa transformation hydrothermale. (●) Enstatite parentale, (●) altéro-plasma	65
Figure IV- 10: Evolution géochimique des pyroxènes à différents stades d'altération :	72
Figure V- 1 : Position des chromites platinifères de la Rivière des Pirogues (●) dans un diagramme ternaire $Cr_2O_3-Al_2O_3-Fe_2O_3$. (○) Chromite disséminée dans la werhlite, et la (●) chromite de la mine de Tiébaghi (d'après Augé, 1985).....	81
Figure V- 2: Variation de la composition chimique à travers les trois zones optique d'un grain de chromite (Planche V-2f)	89
Figure V- 3 : Position dans un diagramme ternaire Fe-Al-Cr des différentes zones optiques et de la chromite: (●) chromite parentale ; (●) zone 2 et (○) zone 3. La ligne en pointillé représente la position approximation du solvus d'après Zakrzewski (1989).....	89
Figure V- 4 : Spectre DRX d'enveloppes corticales de grains résiduels de chromite	93
Figure V- 5: Variation géochimique entre le cortex ferrugineux et le noyau à chromite (on notera le passage franc entre les deux phases)	96
Figure V- 6: Photographies MET d'une relique de Chromite et de fibres d'oxydes de manganèse dans les cortex ferrugineux de grains de chromite	97
Figure V- 7: Spectres RAMAN des cortex du pisolite (Planche V-4e) : (A) : chromite et (B) hématite.	98
Figure V- 8: Variations géochimiques accompagnant le passage du cortex externe essentiellement goethitique au cortex interne hématitique	99
Figure VI- 1 : Variations de SiO_2 , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 et Cr_2O_3 (teneurs en pourcentages) et Ti, Co, Ni et Mn (teneurs en ppm) dans le Profil PG	106
Figure VI- 2 : Variations de SiO_2 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 et Cr_2O_3 (en pourcentages poids) et Mn, Ni, Ti et Co (en ppm) dans le profil PA.....	109
Figure VI- 3 : Evolution des densités réelle, apparente et de la porosité dans le profil PG	114
Figure VI- 4 : Evolution des densités réelle, apparente et de la porosité dans le profil PA	114
Figure VI- 5 : Variation Géochimique à volume constant dans le profil PG (en pourcentage).....	117
Figure VI- 6 : Variation géochimique à volume constant dans le profil PA	118
Figure VII- 1 : Evolution de Pd, Pt et Pt/Pd dans le Profil PA.....	127
Figure VII- 2 : Evolution des concentrations de Pd (ppb), Pt (ppb) et Pt/Pd dans le Profil PG	128
Figure VII- 3 : Evolution chimique de Pt, Pd et du rapport Pt/Pd dans le profil d'altération	130

Figure VII- 4: Distribution des particules de MGP par Profils	133
Figure VII- 5: Répartition des particules de MGP par faciès dans les trois profils d'altération	133
Figure VII- 6 : Position des MGP en latérites dans un diagramme Pt-Cu-Fe-(Rh,Ir). ..	139
Figure VII- 7 : position des oxydes d'EGP (composition en % atomique) dans le diagramme triangulaire O-EGP-(Fe+Cu+Ni).....	143
Figure VII- 8 : Carte montrant la distribution mondiale des dépôts de MGP en placers (d'après Weiser, 2002). La zone délimitée correspond au domaine de développement et/ou de conservation des couvertures latéritiques.....	163

Liste des tableaux

Tableau IV- 1: Composition chimique en pourcentage de poids d'oxydes de l'olivine et le nombre de cation dans la structure cristalline, calculée sur la base de 8 charges négatives.	48
Tableau IV- 2: Composition géochimique (Analyses Microsonde) de la serpentine, et le nombre de cations, calculé sur la base de 14 charges négatives.....	50
Tableau IV- 4: Composition chimique à la microsonde des oxydes de fer primaires en pourcentage de poids d'oxydes.	51
Tableau IV- 5: Compositions chimiques des produits d'altération de l'olivine (MET, EDS) exprimés en (%) de poids d'oxydes. Valeurs normalisées à 100.	55
Tableau IV- 6: Composition géochimique de l'antigorite et de l'altéro-plasma formé dans les premiers stades d'altération. Analyses (MET, EDS) en pourcentage de poids d'oxydes.....	57
Tableau IV- 7: Composition chimique en pourcentage de poids d'oxydes de l'enstatite parentale (analyses à la microsonde électronique) et le nombre de cations dans la structure cristalline, calculé sur la base de 12 charges négatives	63
Tableau IV- 8: Composition chimique en pourcentage de poids d'oxydes (analyses à la microsonde électronique) du diopside parental et le nombre de cations dans la structure cristalline, calculé sur la base de 12 charges négatives.....	64
Tableau IV- 9: Analyses géochimiques (microsonde électronique) en pourcentage de poids d'oxydes de l'enstatite primaire et de la matrice dérivée	65
Tableau IV- 10: Composition chimique des phases opaques en pourcentage de poids d'oxyde (analyses microsonde).....	66

Tableau IV- 11: Composition chimique des produits néoformés à différents stades d'altération.	69
Tableau IV- 12: Bilans d'altération (en %) à volume constant lors de la transformation de l'enstatite en saprolite.	73
Tableau IV- 13: Bilans d'altération (en %) à volume constant lors de la transformation du diopside en saprolite.	74
Tableau V- 1: Composition chimique (analyses microsonde électronique) des chromites à minéraux du groupe du platine de la Rivière des Pirogues et les proportions cationiques calculées sur la base de 64 charges négatives	78
Tableau V- 2: Composition chimique (analyses microsonde électronique) de la magnétite ou maghémite en adjonction autour des grains de chromite dans les veines de serpentinisation	84
Tableau V- 3: Composition chimique (analyses microsonde électronique) en % poids suivant le transect AB (PlancheV-2f)	88
Tableau V- 4: composition chimique (analyses microsonde électronique) en pourcentage de poids d'oxydes du cortex goethitique et du noyau de chromite (profil CD).....	96
Tableau V- 5 : Analyses semi quantitatives à l'EDS d'une relique de chromite et des fibres d'oxydes de manganèse dans un cortex ferrugineux.....	98
Tableau V- 6 : composition chimique (analyses microsonde en % poids) des cortex ferrugineux suivant le profil EF (Planche V-4d).....	99
Tableau V- 7: Composition chimique en pourcentage de poids d'oxydes (analyses microsonde électronique) de reliques de chromites (Planche V-4f).....	102
Tableau VI- 1: Analyses chimiques totales des horizons du Profil PG.....	105
Tableau VI- 2: Analyses chimiques totales des horizons d'altération en pourcentage poids.....	108
Tableau VI- 3 : Bilan géochimique par la méthode iso-volume dans le profil PG.....	116
Tableau VI- 4 : Bilan géochimique par la méthode iso-volume dans le profil PA.....	119
Tableau VI- 5 : Bilan de masse par la méthode iso-volume dans le profil PG.....	120
Tableau VI- 6 : Bilan de masse par la méthode iso-volume dans le profil PA.....	121
Tableau VI- 7 : Analyses chimiques ICP-MS. Concentrations en mmol/l pour les majeurs, ppb pour les traces et Ba en ppm dans les eaux.....	122
Tableau VI- 8 : Bilan d'altération chimique du bassin versant de la Rivière des Pirogues (* : valeurs corrigées par rapport aux apports atmosphériques)	122
Tableau VII- 1: Analyse chimique totale en platinoïdes et chrome du Profil PA	127
Tableau VII- 2 : Analyse chimique totale du Profil PG	129

Tableau VII- 3: Analyse chimique totale du profil PW.....	129
Tableau VII- 4: distribution des minéraux lourds dans les faciès d'altérites	131
Tableau VII- 5: Analyses (microsonde) représentatives de la chimie des particules d'isoferroplatine (Pour l'ensemble des analyses, voir annexe)	140
Tableau VII- 6: Analyses (microsonde électronique) représentatives de la chimie des grains de tétraferroplatine	141
Tableau VII- 7: Analyses chimiques (microsonde électronique) des grains de tulameenite en latérite.....	142
Tableau VII- 8: composition chimique des oxydes de Pt-Fe en latérites	144
Tableau VII- 9: Compositions chimiques (microsonde électronique) des oxydes de Pt-Fe-Cu	145
Tableau VII- 10 : Compositions chimiques (microsonde électronique) des oxydes de Rh-Ir-Pt-Fe.....	146
Tableau VII- 11: Analyses chimiques (microsonde électronique) de deux particules primaires de platinoïdes zonées	153
Tableau VII- 12 : Composition chimique analysée à la microsonde électronique des différentes phases de deux particules composites de MGP	155
Tableau VII- 13 : Analyses chimiques (microsonde électronique) des particules d'oxyde de Pt-Fe (PGB4_3) et d'alliage Pt-Fe-Cu (PGB7_7b)	161
Tableau VII- 14 : Quelques dépôts de MGP en placers et leur origine (d'après Weiser, 2002).....	164

Liste des planches photographiques

Planche IV- 1 : évolution exogène de l'olivine dans le profil d'altération PG	49
Planche IV- 2: Oxydes et alliages de métaux de base dans le réseau de serpentine :.....	52
Planche IV- 3 : Evolution exogène de l'antigorite dans le profil d'altération PG.....	58
Planche IV- 4 : Fracturation inter-minérale et serpentinisation du pyroxène	67
Planche IV- 5 : Altération débutante des pyroxènes dans la saprolite grossière	71
PLANCHE V- 1: La chromite primaire, phase hôte des platinoïdes de la Rivière des Pirogues	79
PLANCHE V- 2 : Surcroissances et couronnes d'altération autour des grains de chromite ...	85
PLANCHE V- 3 : Evolution morphologique de grains de chromite dans le manteau d'altération	94
PLANCHE V- 4: Vues en coupes transversales de pisolites ferrugineux à noyaux à chromite dans l'horizons à pisolites.	100
PLANCHE VI- 1 : Evolution de la charpente du réseau de serpentine dans le manteau d'altération : a) werhlite saine, b) saprolite grossière, c) saprolite fine	112
PLANCHE VII - 1 : Evolution morphologique des MGP dans le manteau d'altération	135
PLANCHE VII - 2 : Analyses géochimiques semi quantitatives à l'EDS de grains de minéraux du groupe du platine, préalablement nettoyés à l'ultrason.....	137
PLANCHE VII - 3 : Principaux faciès de MGP dans le manteau d'altération de la Rivière des Pirogues :	148
PLANCHE VII - 4 : Principaux faciès de MGP dans le manteau d'altération :	150

ANNEXES

Annexe I

I Mesure de la Porosité par la Méthode des Densités

La porosité d'une roche est définie par le rapport du volume des vides sur le volume total. Qu'elle soit primaire ou secondaire, la porosité est un paramètre important dans le processus d'altération. Elle influence la circulation des solutions d'altération, le transfert et l'accumulation de matières qui vont modifier quantitativement et qualitativement les profils d'altération. L'estimation quantitative de la porosité est déduite à partir de deux paramètres : la densité réelle et la densité apparente des faciès.

I.1 Mesure de la densité réelle par la méthode du pycnomètre à eau

La densité réelle d'une roche reflète la nature des minéraux de cette dernière (les phases primaires étant généralement plus denses que les phases supergènes).

I.1.1 Principe de mesure

La mesure de la densité réelle par la méthode du pycnomètre à eau, consiste à déterminer le poids et le volume d'un échantillon de roches ou de sols. Ainsi, la densité réelle est-elle définie par le rapport poids sur volume.

I.1.2 Mode opératoire

La densité réelle se détermine par cette technique à l'aide de quatre pesées notées respectivement P_1 , P_2 , P_3 et P_4 .

Les échantillons de roches ou de sols sont finement broyés (granulométrie inférieure au millimètre) pour éliminer tous les pores. Les poudres sont ensuite séchées à l'étuve entre 70 et 85°C pendant 48 heures pour les déshydrater. Elles sont alors ramenées à température ambiante, et la mesure est effectuée en plusieurs étapes :

- Le pycnomètre (pycnomètre + aimant) est nettoyé à l'eau distillée puis à l'alcool et séché à l'étuve à 105°C. Il est ensuite ramené à température ambiante et pesé (P_1).
- Dans le pycnomètre, de l'eau distillée est versée, dégazée par agitation aimantée et ajustée jusqu'au niveau repère à l'aide d'une seringue (seringue + aiguille), puis pesé (P_2).
- Le pycnomètre est ensuite vidé, séché à l'étuve (105°C) et on y verse à température ambiante entre 5 et 10g (pour une meilleure agitation) d'échantillon en poudre et l'ensemble est pesé (P_3).

- La poudre est imbibée d'eau distillée puis désaérée par agitation aimantée. Le pycnomètre est alors rempli d'eau distillée, ajusté jusqu'au repère à l'aide d'une seringue, puis pesé (P_4)

I.1.3 Calcul de la densité réelle.

La densité réelle de l'échantillon est calculée en faisant le rapport de son poids sur son volume.

Le poids de l'échantillon en poudre est donné par la différence : ($P_3 - P_1$)

Le volume de l'échantillon correspond au volume d'eau déplacé par l'échantillon en poudre,

$$\boxed{(P_2 - P_1) - (P_4 - P_3) \Rightarrow (P_2 + P_3) - (P_1 + P_4)}$$

Avec : $P_2 - P_1$ = volume d'eau sans échantillon et

$P_4 - P_3$ = volume d'eau avec échantillon

La densité réelle de l'échantillon (ρ_r) est donnée par la formule :

$$\boxed{\rho_r = (P_3 - P_1) / ((P_2 + P_3) - (P_1 + P_4))}$$

I.2 Mesure de la densité apparente

La densité apparente reflète l'image de l'état de poreux de l'échantillon. Plus la densité apparente est faible plus la porosité de l'échantillon est grande.

I.2.1 Principe de mesure

La détermination de la densité apparente consiste à mesurer le volume et le poids d'un échantillon dont la structure initiale est conservée à l'inverse de la méthode par broyage.

I.2.2 Mode opératoire

Les échantillons sont séchés à l'étuve entre 70 et 85°C durant 48 heures. Ils sont ensuite débarrassés des grains de poussières adhérentes et pesés (P_1).

Les échantillons sont trempés dans de la paraffine chauffée juste au point de fusion et dont la densité a été préalablement déterminée (0.90g/cm^3) pour les consolider et former autour d'eux une couche étanche (l'immersion dans la paraffine doit être rapide pour éviter que la paraffine ne pénètre dans les pores). Ils sont ensuite pesés (P_2). Les

échantillons enveloppés de paraffine sont immergés dans une éprouvette bien graduée contenant de l'eau distillée et le volume d'eau déplacé est mesuré (V). Ce volume V correspond alors au volume de l'échantillon et à celui de la couche de paraffine. Le volume réel de l'échantillon (Ve) est obtenu en corrigeant la surestimation induite par la couche de paraffine.

I.2.3 Calcul de la densité apparente

La densité apparente de l'échantillon correspond au rapport poids (P₁) sur volume (Ve) de l'échantillon.

Volume de la couche de paraffine (V_p): $V_p = (P_2 - P_1) * 0.90 \text{g/cm}^3$

Volume de l'échantillon (Ve) : $V_e = V - V_p$

La densité apparente (ρ_a) est alors obtenue par la formule :

$$\rho_a = P_1 / V_e = P_1 / V + (P_1 - P_2) * 0.90 \text{g/cm}^3$$

I.3 Calcul de la porosité (\emptyset)

Les densités mesurées précédemment permettent de calculer la porosité de chaque échantillon à partir la formule ci-dessous :

$$\emptyset = 1 - (\rho_a / \rho_r)$$

Annexe II

Le Procédé Mehra Jackson

I Lavage de l'échantillon

3 à 4g d'échantillon finement broyé sont dilués dans 40 ml de citrate de sodium à 0.3M (119g/litre) et 5 ml de bicarbonate de sodium à 1M (84g/litre). Le mélange, chauffé à 80°C environ est agité en continue (agitateur aimanté) et on y ajoute 1g de dithionite de sodium (solide).

Au bout de 15 minutes, la solution est centrifugée à 3000 tr/mn pendant 5 minutes. Le surnageant est éliminé et on ré-dilue le précipité avec de l'eau distillée. Le mélange est alors centrifugé dans les mêmes conditions. Cette opération est répétée jusqu'à l'obtention d'un surnageant limpide. Il est possible qu'à l'issue du second lavage, l'échantillon ne sédimente plus, il faut alors y ajouter du chlorure de calcium (10 ml de CaCl_2 à 0.1N, soit 110.9g/l) pour faciliter la floculation et poursuivre le lavage.

II Echange cationique

A l'issue du lavage, le précipité est recueilli, dilué dans 100 ml de CaCl_2 à 0.1N et agité (agitateur aimanté) à froid pendant une heure. Le mélange est ensuite centrifugé à 1600 tours/minute pendant 5 minutes. Le surnageant est éliminé et l'opération répétée 3 fois.

Le précipité est alors lavé à l'eau distillée par centrifugation à 1600 tours/minute pendant 5 minutes. Le lavage est répété jusqu'à l'obtention d'un surnageant trouble (4 à 5 centrifugations environs). Les échantillons sont alors sédimentés pendant 2 heures 30 minutes. Les 3 premiers centimètres du surnageant sont recueillis. Ils sont dilués à l'eau distillée et centrifugés pendant 1 heure. Le culot recueilli est placé sur des lames minces (échantillons orientés) lorsque la quantité le permet, sinon il est simplement dilué et des gouttes sont placées sur les lames minces, qui sont analysées au Diffractomètre de Rayons X

