

Projet de Fin d'Etudes

Minéralogie et Cristalochimie des silicates nickélifères de Nouvelle Calédonie

Mai - Septembre 2011



Encadrants:

Mme Laurence Galois

M. Emmanuel Fritsch

Mrs Georges Calas et Jean-Louis Robert

Etudiant:

Etienne MARTIN

NOTICE ANALYTIQUE

Etienne MARTIN
Option Génie et Gestion des Matières
Premières Minérales (GGMPM)

Stage du : 15/05/2011
au : 15/09/2011

Encadré par : ↓

Mme Laurence Galois
M. Emmanuel Fritsch (IMPMC, Nouméa)
M. Georges Calas
M. Jean-Louis Robert

Responsable ENSG

M. Lev Phillipov



Laboratoire IMPMC
UMR 7590
4 place Jussieu
75005 Paris



en collaboration avec :

Centre National de Recherche Technologique
de Nouvelle Calédonie (CNRT)
101 Promenade Roger Laroque
BP A5
98848 Nouméa cedex
Tél. (687) 261000



ETUDE DE LA MINÉRALOGIE ET DE LA CRISTALLOCHIMIE DES SILICATES PORTEURS DE NICKEL EN NOUVELLE CALEDONIE.

L'objectif de ce stage a été de participer à une caractérisation de minéraux silicatés nickélifères de Nouvelle Calédonie. Cette étude rentre dans le cadre plus général d'un projet de recherche piloté par le Centre National de Recherche Technologique (CNRT) de Nouvelle Calédonie. Cet organisme finance des activités de recherche en partenariat avec les acteurs du secteur minier calédonien, le Territoire de Nouvelle-Calédonie et le Ministère de la Recherche, en vue d'améliorer la prospection et l'exploitation des ressources en nickel, et l'étude des impacts environnementaux de leur exploitation.

Cette étude s'est articulée en deux phases :

Une première phase de 4 semaines d'échantillonnage en Nouvelle Calédonie, concentrée sur les sites de Poro et de Kaala Gomen (« Etoile du Nord »). Des échantillons de silicates nickélifères et magnésiens ont été sélectionnés, et un inventaire en a été fait, accompagné d'une localisation précise des failles minéralisées (azimut, pendage). Un tri minéralogique a pu être effectué sur place.

Une seconde phase à Paris, vise à préciser la minéralogie des silicates hydratés nickélifères par Diffraction des Rayons X, microscopie électronique à balayage, microsonde, spectroscopie UV-visible proche Infrarouge (gamme 300-2500 nm). En particulier, on cherche à comprendre la dynamique d'incorporation du Ni dans le réseau. On observe des textures de mélange très spectaculaires, et des hétérogénéités à tous les niveaux, dont l'étude permettra de mieux comprendre certains de ces processus.

Mots clés : garniérite – minéralogie- spectroscopie UV visible – DRX – veines – zonation

Caractéristiques 1 volume – 41 pages – 7 Annexes – 16 références bibliographiques

Type de travail et durée : Stage de fin d'études d'Ingénieur, 4 mois

Date de publication : 12 septembre 2011

Résumé français :

L'objet de ce rapport est de présenter les résultats d'une étude portant sur des échantillons de silicates nickélifères prélevés lors d'une mission de terrain en Nouvelle Calédonie. Des hétérogénéités importantes ont été mises en évidence au sein des veines minéralisées. Les échantillons prélevés tiennent compte de ces hétérogénéités, notamment des transitions latérales spectaculaires entre kéroélite-Pimélite (série des talcs mal cristallisés), Sépiolite-Falcondoïde, et Lizardite-Népouite (série des serpentines).

Les échantillons de chaque pôle pur ont été caractérisés par leur minéralogie (Diffraction des rayons X) et leur chimie (analyse ponctuelle au MEB et à la microsonde). Ils ont été analysés en spectroscopie UV-vis-proche Infra Rouge, par la méthode de réflectance diffuse. Les échantillons de transition ont été également analysés, et des comparaisons ont pu être effectuées afin de mieux comprendre la dynamique d'incorporation du Ni, et le mode de piégeage dans le réseau cristallin.

Il apparaît que l'enrichissement en Ni produisant les minéraux hydratés colorés en des teintes vert-bleu provient de circulations de fluides qui empruntent le réseau de fractures déjà formé lors d'épisodes antérieurs de circulations de fluide. Ces circulations secondaires s'accompagnent :

- 1) de la cristallisation de silicates hydratés où le Ni (lizardites, talcs) en position octaédrique se trouve particulièrement stable, ceci dans les veines principales où les minéraux ont eu la place pour se former.
- 2) d'une imprégnation des minéraux déjà présents (kéroélites, lizardites) dans les veines secondaires, via des micro-fractures dans la phase solide peu perméable. Il y a alors cristallisation de minéraux hydratés et transformation à l'état solide des minéraux

Les raisons des hétérogénéités observées au sein des zones de fracture, entre zones minéralisées et zones non affectées par l'épisode secondaire, tient sûrement du fait de paramètres tels que la baisse de perméabilité, la tension superficielle élevée du fluide...Des travaux complémentaires seraient en mesure d'apporter plus de réponses sur cet aspect-là.

English summary

The purpose of this report is to present the results of a study on nickel silicate samples collected during a field mission in New Caledonia. Important heterogeneities have been identified within the mineralized veins. The samples collected include these heterogeneities, in particular transitions between pure opposite phases kerolite-Pimelite (talcs-like series) Sepiolite Falcondoïde and Nepouite-lizardite (serpentine series).

The pure samples of each pole were characterized by their mineralogy (X-ray diffraction) and chemistry (SEM-time analysis and micro-probe). They were analyzed by UV-vis-near infrared using the diffuse reflectance method. Samples of transition were also analyzed, and comparisons have been conducted to better understand the dynamics of incorporation of Ni, and the method of trapping in the crystal lattice. It appears that Ni enrichment producing hydrated minerals colored originate from blue-green fluid flow that transits the network of fractures already formed during previous episodes of fluid flow. These secondary circulations are accompanied by:

- 1) the crystallization of hydrated silicates in which the Ni in octahedral position is very stable. This occurs in the main veins where the mineral had the place to grow.
- 2) the impregnation of minerals already present (kéroélites, lizardite) in the secondary veins, via micro-fractures in the solid phase of low permeability. Then there is crystallization of hydrated minerals and solid-transformation in pre-existing minerals.

The reasons for the heterogeneity observed in the fracture zones between the mineralized zones and areas not affected by the episode secondary is probably due to factors such as the decrease in permeability, high surface tension of the fluid. Some complementary work should bring more answers about this issue.

Table des matières

REMERCIEMENTS	1
Introduction	2
1 Cadre et objectifs.....	3
1.1 Présentation de l'environnement de travail	3
1.2 Contexte géologique de la Nouvelle Calédonie	4
1.3 Les différents processus d'altération des roches ultra-basiques à l'oeuvre en Nouvelle-Calédonie.....	5
1.4 Etat de l'art concernant les données de spectroscopie UV-visible proche IR dans la littérature	6
2 Prélèvement des matériaux d'étude : stratégie d'échantillonnage à partir des observations de terrain.....	7
2.1 Description générale de l'horizon saprolite grossière : mine de Poro	7
2.1.1 Localisation des sites d'étude et de prélèvement	7
2.1.2 Description générale du profil d'altération des roches ultrabasiques	8
2.1.3 Etude de l'horizon « saprolite grossière »: description générale des structures observées	8
2.1.4 Description des affleurements: géométrie des fractures	9
2.1.5 Description multi-échelle des zones de transition : contact entre zone minéralisée et zone non minéralisée au sein des fractures	10
2.2 Echantillonnage des pôles purs.....	12
2.2.1 Une veine complète : la veine Fat12	12
2.2.2 Echantillonnage complémentaire à Stanislas et Kaala Gomen : description des veines minéralisées.....	12
2.2.3 Localisation et description macroscopique de l'échantillon de Kaala Gomen ..	13
2.3 Echantillonnage des zones de transitions majeures.....	13
2.3.1 Le gâteau de la Mariée (mine de Thio):	14
2.3.2 Les transitions sélectionnées à Stanislas	14
3 Présentation des moyens analytiques et de la méthodologie employée.....	15
3.1 Méthodologie de la caractérisation minéralogique.....	15
3.1.1 Séparation minéralogique.....	15
3.1.2 La DRX	15
3.2 La spectroscopie en UV – Visible – Proche IR : principes généraux.....	16
3.3 Caractérisation chimique : MSE, MEB	17
3.4 La loi de Scherrer, interprétation de la largeur à mi-hauteur des pics principaux identifiés en DRX.....	18
3.5 Liste des échantillons analysés en spectroscopie UV-vis proche IR.....	19
4 Caractérisation minéralogique des silicates nickélifères : diversité et originalité des processus de piégeage du Ni	20

4.1	Série des serpentines.....	20
4.1.1	Serpentines bien cristallisées de haute température. L'antigorite : Fat12-a.....	20
4.1.2	Série des lizardites: du pôle Mg au pôle Ni	21
4.1.3	Les lizardites incolores : échantillons Fat12-e, Fat12-f1	21
4.1.4	Les lizardites vertes. Fat12-c, Fat12-f2, STA-16, EdN-Kar1. Exemple complet du « minerai brûlé » : Mine d'Etoile du Nord, Karembé (EdN-Kar1).....	22
4.2	Série des talcs-like (désordonnés).	24
4.2.1	Le pôle magnésien, la Kérolite (BON-Fat11, STA17-KS, STA10-b2)	24
4.2.2	Le pôle nickélicifère : Pimélite	25
4.2.3	Caractérisation minéralogique fine des pimélites : hétérogénéités	25
4.3	Série Sépiolite-Falcondoïde : Echantillon ThioGM	26
4.3.1	Résultats de l'analyse spectroscopique	28
4.4	Autres minéraux ayant incorporé le Ni.....	28
4.4.1	La chrysoprase : FAT12-f5	28
4.5	Etude des transitions à petite échelle dans les minéraux de veines de la mine Stanislas (STA10-a et b, STA-17).....	30
4.5.1	La transition Kérolite-Pimélite, la plus fréquente.	30
4.5.2	La Transition Lizardite beige-népouite : STA17	31
4.5.3	Transition Talc bien cristallisé (STA-10-a1) et serpentine mal cristallisée (STA-10-a2, proche du pôle pécoraïte)	33
4.6	Interprétation des largeurs des pics principaux pour déterminer la cristallinité (taille des cristallites) des différentes espèces : la loi de Scherrer.....	34
4.6.1	Les serpentines, des minéraux bien cristallisés.....	34
4.6.2	Les talcs-like, des minéraux hétérogènes mal cristallisés, désordonnés	34
4.6.3	Les Sépiolites : Des minéraux très tardifs.....	35
4.6.4	Les mélanges	35
4.6.5	Classification selon la taille.....	36
4.7	Discussion.....	37
4.7.1	Minéraux hérités du premier épisode de serpentinisation, incorporant le Ni de façon secondaire.....	38
4.7.2	Minéraux néoformés, mal cristallisés.....	38
	CONCLUSION.....	39
	Bibliographie.....	40
	ANNEXES	A

Table des figures

Figure 1: Carte des Unités lithostratigraphiques de la Nouvelle-Calédonie et localisation des échantillons de garniérine	4
Figure 2: Diagramme récapitulatif des différentes étapes de transferts de matière (d'après Gaëlle Bouichet).....	5
Figure 3: Cartes de localisation des affleurements étudiés	7
Figure 4: Profil d'altération typique et répartition des différents métaux dans ce profil.....	8
Figure 5: Photo de l'affleurement STA-15: contact dunite-harzburgite et typologie de la fracturation. A gauche, contact à grande échelle	8
Figure 6: (A) Affleurement STA15,.....	9
Figure 7: Diagramme stéréographique: représentation des pôles des plans minéralisés, repérage de 3 directions majeures N130-45°E, N120-30°W, N45-80°NW.....	9
Figure 8: Photos d'affleurement. (A) Fracturation minéralisée par de la pimélite. (B) Nid d'abeille : Lizardite Noire + Kérolite. (C) Détail de la fracturation primaire-secondaire. (D) Transition Dunite veines blanches et harzburgite veines minéralisées bleues. (E) et (F) : Transition kérolite-Pimélite à différentes échelles.....	11
Figure 9: Succession transversale des différentes minéralisations depuis la lizardite noire aux épontes vers la silice brune centrale.	12
Figure 10: Photo de détail du réseau de fracturation minéralisé dans l'harzburgite. Notamment le contact entre népouite vert olive et pimélite postérieure est très net ici.....	12
Figure 11: Photo de détail d'une veine complète et dessin d'interprétation (localisation : Stanislas).	13
Figure 12: (A) carte de localisation du prélèvement EdN-Kar1. (B) Photo de l'échantillon. (C) Photo de détail permettant d'apprécier la morphologie mamelonnée du minéral vert.....	13
Figure 13: Photo de l'échantillon Thio GM: hétérogénéités de couleur dues à une imprégnation hétérogène de la matière initiale (sépiolite).....	14
Figure 14: Photos des transitions majeures observées sur les affleurements.	14
Figure 15: Montage Bragg-Brentano utilisé en DRX sur poudre pour cette étude.....	16
Figure 16: Diffractogramme de l'antigorite Fat12-a. A droite tableau avec les 18 premiers pics.	20
Figure 17: Diagramme ternaire de la série des Lizardites. L'échantillon EdN-Kar1 apparaît comme très enrichi en Ni, proche du pôle Népouite purement nickélique.....	21
Figure 18: Diffractogrammes de lizardites Mg et tableau des 7 premiers pics: en particulier le pic à 7Å est bien visible. L'échelle horizontale est logarithmique.	21
Figure 19: Diffractogrammes des Lizardites vertes	22

Figure 20: Microphotographies de la surface des cavités mamelonnées de l'échantillon EdN-Kar1. A droite on les observe en coupe, laissant voir la structuration interne en feuillets concentriques. Mode de cristallisation similaire à celui observé pour STA-17.....	23
Figure 21: Carto MSE pour l'élément Ni mettant en évidence la succession des liserés cristallisés et la zonation de la teneur en Ni au sein de l'échantillon EdN-Kar1	23
Figure 22: Caractérisation des Talcs-like: (A) Diagramme ternaire de la série Kérolite-Pimélite. (B) Diffractogrammes de Kérolites. (C) Pics majeurs.....	24
Figure 23: Echantillon STA-17-Kérolite-Silice (KS). La kérolite apparaît transparente et mal cristallisée (faces irrégulières). La silice forme des replis ondulants en liserés brunâtres. Les étoiles indiquent les points d'analyse à la MSE.....	24
Figure 24: Diffractogrammes de Talcs nickélifères: on remarque d'emblée le pic à 10 Å, très large, indiquant une cristallisation très mal exprimée.....	25
Figure 25: Carto MEB de la pimélite: zone violacée pauvre en Ni contrairement à la "matrice" environnante beaucoup plus riche en Ni. On observe un vrai découpage en tâches "appauvries" de forme semi-circulaire.....	25
Figure 26: Photo BSE à gauche et carto MEB du Mg à droite.	26
Figure 27: Caractérisation de la série Sépiolite-Falcondoïde: (A) Diagramme ternaire. (B) Photo du gâteau de la Mariée. (C) Diffractogramme d'un échantillon intermédiaire en composition.	26
Figure 28: Plot préparé pour le MEB avec la transition complète.....	27
Figure 29: Photos BSE aux zones extrêmes de l'échantillon de transition. En particulier on observe très bien sur la photo (B) la concentration du Ni dans les zones fracturées (B), alors qu'il est "invisible" dans la zone 6 où c'est la sépiolite qui domine (D).....	27
Figure 30: Du bas vers le haut les spectres avec teneur croissante en Ni (pôle Mg vers pôle Ni).....	28
Figure 31: Microtexture de la chrysoprase. Assemblage complexe de paillettes de pimélite dans la structure de la silice qui cristallise en petits prismes automorphes.....	28
Figure 32 (page suivante): Diffractogrammes de deux chrysoprases et d'une pimélite (Fat12-f3). On remarque bien les pics du talc en surimposition sur les pics du quartz.	29
Figure 33: Photo de l'échantillon STA-10-b. Observation de la transition kérolite-pimélite..	30
Figure 34: Détail d'affleurement d'une veine mixte kérolite-pimélite et diffractogrammes des pôles colorés et blanc (STA10-b1 et b2).....	30
Figure 35: Photos de l'échantillon STA17: transition spectaculaire entre lizardite incolore (STA-17-1) et Népouite (STA-17-2) avec un changement de structure très net.....	31
Figure 36: Carto réalisée à la MSE sur une veine de népouite. A droite, le tableau des analyses chimiques	31
Figure 37: Diffractogrammes de la lizardite incolore (STA-17-1) et la népouite (STA-17-2)	32

Figure 38: Spectres des trois variétés de lizardite de l'échantillon STA-17. On observe l'évolution de la taille des pics selon l'intensité de la couleur verte qu'on observait sur les échantillons macroscopiques.....	32
Figure 39: Photo de l'échantillon STA-10-a. On remarque bien la transition de couleur entre le pôle nickélicifère vert (STA-10-a1) et le pôle magnésien blanc (STA-10-a2).....	33
Figure 40: Diffractogrammes des deux pôles de l'antigorite.....	33
Figure 41: Schéma d'interprétation des séries minéralogiques observées et de leur relation chronologique.....	37

Tableaux

Tableau 1: Liste des échantillons analysés en Spectroscopie UV-vis-NIR	19
Tableau 2: Tableau récapitulatif du calcul de la taille des cristallites des serpentines	34
Tableau 3: Tableau récapitulatif du calcul de la taille des cristallites des talcs	34
Tableau 4: Tableau récapitulatif du calcul de la taille des cristallites des sépiolites	35
Tableau 5: Tableau récapitulatif du calcul de la taille des cristallites de l'échantillon STA-10-a	35
Tableau 6: Tableau récapitulatif du calcul de la taille des cristallites des échantillons STA-10-b et Fat-12-f5	35
Tableau 7: Tableau récapitulatif du calcul de la taille des cristallites rangées dans l'ordre décroissant pour tous les échantillons	36

Table des Annexes

Annexe 1: Echantillonnage de l'affleurement Fat12	B
Annexe 2: Echantillonnage de compléments à la mine de Stanislas.....	C
Annexe 3: Echantillons de lizardite.	D
Annexe 4: Echantillons de Talcs: diversité et ressemblances	E
Annexe 5: Autres minéraux. Chrysoprase, Antigorite, Trémolite, Transitions	F
Annexe 6: Résultats d'analyses DRX(1). Série des lizardites et des Talcs-like.....	F
Annexe 7: Résultats d'analyse DRX (2). (A) Falcondoïde. (B) Chrysoprases. (C) Pôles de transition série des Talcs like (kérolite Pimélite). (D) Série des Antigorites.....	H

REMERCIEMENTS

Avant toute chose, je souhaite remercier toutes les personnes qui m'ont permis de vivre cette belle aventure, qui clôture mon cycle universitaire.

Je tiens en premier à remercier l'équipe qui m'a accueilli à Nouméa, à l'autre bout du monde. Je parle d'Emmanuel Fritsch, qui a été plein d'humanité avec moi, et qui m'a transmis autant que possible l'expérience qu'il avait. Jusqu'au bout, il m'aura soutenu dans les moments difficiles. Je tiens à remercier également Farid Julliot, Lionel Fonteneau, Vincent Noël, sans qui l'aventure que j'ai vécu en Nouvelle Calédonie n'aurait pas eu le même attrait. Je remercie les gentils kanaks de la tribu de Mhé qui m'ont accueilli chez eux, et m'ont permis de comprendre un peu mieux leur culture.

Je remercie également les personnes du laboratoire IMPMC, à commencer par Laurence Galois et Georges Calas, qui ont fait de leur mieux pour m'encadrer tant bien que mal, dans une période estivale marquée par le calendrier des vacances, établi de longs mois à l'avance, et l'absence de Jean-Louis Robert, en congés maladie. Ces circonstances m'auront appris à prendre de l'autonomie, à éprouver la ténacité dans le travail, autant d'objectifs de ce stage. A ce titre, je tiens à remercier mes compagnons, qui m'ont beaucoup aidé pendant ce stage, toute l'équipe des thésards, Adrien Dejeant, Florent Michel, Fabien Maillot, Aymeric Dugué. Je tiens à dire tout particulièrement un grand merci à Gabrielle avec qui j'ai pu avoir de très enrichissantes discussions sur mon sujet, et qui a été d'un grand secours dans les moments les plus difficiles, face aux plus grandes incertitudes.

Je tiens à remercier Gerald Lelong et Maxime Guillaumet, de même que Guillaume Morin qui m'ont aidé à réaliser les mesures de spectroscopie UV-vis-proche Infrarouge et de DRX. Je remercie Ida di Carlo à Orléans pour la séance de microsonde, Imene Esteve pour les séances de MEB. Je n'oublie pas Jean Claude Bouillard et Alain Jeanne-Michaud, qui m'ont beaucoup apporté de leurs connaissances des minéraux et de la photographie.

Merci également à tous les stagiaires, Aisha Kanzari, Erika Bonhoure, Tanguy Poquet, avec lesquels on s'est tenu les coudes autant que possible dans les moments difficiles.

Merci à toutes les personnes de l'administration, qui ont facilité certaines démarches pour mon stage. J'espère avoir à peu près fait le tour, et si par mégarde je vous ai oubliés, vous avez également toute ma reconnaissance.

Globalement j'ai beaucoup apprécié ce stage, et j'en retire des éléments de formation qui me seront, j'en suis sûr, très utiles par la suite dans mon travail d'ingénieur.

Introduction

Les veines de silicates nickélifères (garniérites) ont été abondamment décrites dans la littérature. Notamment, un certain nombre d'essais de synthèses ont été réalisés (Maquet et Cervelle, 1982, Maquet et Couty, 1984) afin de mieux comprendre le mode d'incorporation du Ni dans les minéraux, et la dynamique de tels processus dans un contexte d'altération et de lessivage en milieu subtropical.

La mobilité du Ni et en particulier les aspects thermodynamiques liés à la stabilité du Ni dans le réseau cristallin ont montré que le chemin d'altération suit de près les étapes vers une stabilisation de plus en plus pérenne du Ni dans des sites octaédriques, depuis des gels silico-magnésiens (proto-serpentes) vers les silicates hydratés Ni très riches qu'on observe dans les veines de l'horizon saprolitique. Les minéraux les plus riches peuvent titrer jusqu'à 35% poids de NiO, en particulier certains échantillons de népouite provenant de la mine de Kaala Gomen dans la région de Koumac (mine Etoile du Nord), décrit par les miniers comme « minerai brûlé » probablement car il se forme dans une roche mère brunâtre (saprolite brune).

Peu d'articles ont traité du lien entre minéralogie, positionnement chronologique dans les veines, et évolution cristalochimique du Ni. En particulier, les prélèvements se sont essentiellement focalisés dans les zones riches en Ni, où les phases néoformées et riches en Ni sont particulièrement bien exprimées et abondantes. L'échantillonnage de la présente mission a visé l'ensemble des cortèges minéralogiques (série des Talcs, des serpentines, la silice), et les zones de transition entre veines riches et veines pauvres en Ni (autrement dit non minéralisées), afin de mieux comprendre :

- 1) les phénomènes d'enrichissement à l'œuvre : diffusion en masse, et diffusion à travers un réseau préexistant (minéraux primaires enrichis en Ni)
- 2) localiser ces processus : néoformation dans les veines principales et transformation à l'état solide dans le réseau de veines secondaires

Pour se faire, il a fallu coupler des méthodes de caractérisation des phases en présence, DRX, MEB et MSE et la spectroscopie dans les domaines UV-vis et proche Infrarouge, afin de rendre compte de cet enrichissement, et en particulier du lien entre Teneur-Couleur-Réponse spectroscopique du Ni.

1 Cadre et objectifs

1.1 Présentation de l'environnement de travail.

Ce travail a été effectué au sein de l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), dépendant de l'Université Pierre et Marie Curie de Jussieu (Paris VI).

J'ai travaillé sur un projet de recherche qui émane à l'origine d'une structure, le Centre National de Recherche Technologique (CNRT). C'est un Groupement d'Intérêt Public (GIP) qui finance des activités de recherche en partenariat avec les acteurs du secteur minier calédonien, le Territoire de Nouvelle-Calédonie et le Ministère de la Recherche, en vue d'améliorer la prospection et l'exploitation des ressources en nickel, et l'étude des impacts environnementaux de leur exploitation.

Cette structure, créée le 10 octobre 2007, est une opération inscrite au contrat de développement Etat/Inter-Collectivités Nouvelle Calédonie. En tant que GIP, le CNRT présente l'avantage d'associer dans une structure publique, différents partenaires publics et privés. Sa dotation repose pour 1/3 sur la contribution de l'Etat partagée à «égalité entre le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche et le Secrétariat d'Etat chargé de l'Outre Mer, pour un autre 1/3 sur celles des collectivités publiques territoriales (Gouvernement, Provinces Calédoniennes). A ces fonds d'origine publique s'ajoutent les contributions provenant des industriels (SLN, VALE Inco NC et KNS). Pour les 5 ans, le montant est de 5 millions d'euros.

Au cours de mon stage, j'ai effectué une mission de terrain d'un mois en Nouvelle-Calédonie. J'ai été accueilli au sein de l'Institut de Recherche pour le Développement, l'IRD. Les thématiques y sont les suivantes :



- Écosystèmes et ressources naturelles : biodiversité marine et terrestre
- Changement climatique et aléas naturels
- Enjeux sociétaux
- Santé.

C'est donc dans le service « Géologie et ressources naturelles » que j'ai été accueilli. Emmanuel Fritsch, en tant que directeur du projet « Analyses fines de minéralisations nickélifères de Nouvelle Calédonie », travaille au sein des locaux de l'IRD en lien direct avec le CNRT.

De retour à Paris pour les analyses au laboratoire IMPMC, j'ai travaillé dans une équipe constituée de :

- Laurence Galois
- Georges Calas
- Jean-Louis Robert

1.2 Contexte géologique de la Nouvelle Calédonie

La Nouvelle Calédonie est située sur l'extension N du rift de Norfolk, dans la partie N-E de la plaque australienne. C'est un Horst de 100 km de large. Un socle Gondwana et une couverture volcano-sédimentaire sont recouverts par la nappe ophiolitique mise en place fin Eocène (Paris, 1981). Après l'obduction qui a stoppé il y a 34 Ma (Cluzel et al., 2001), l'altération météorique a formé un épais manteau latéritique riche en Ni.

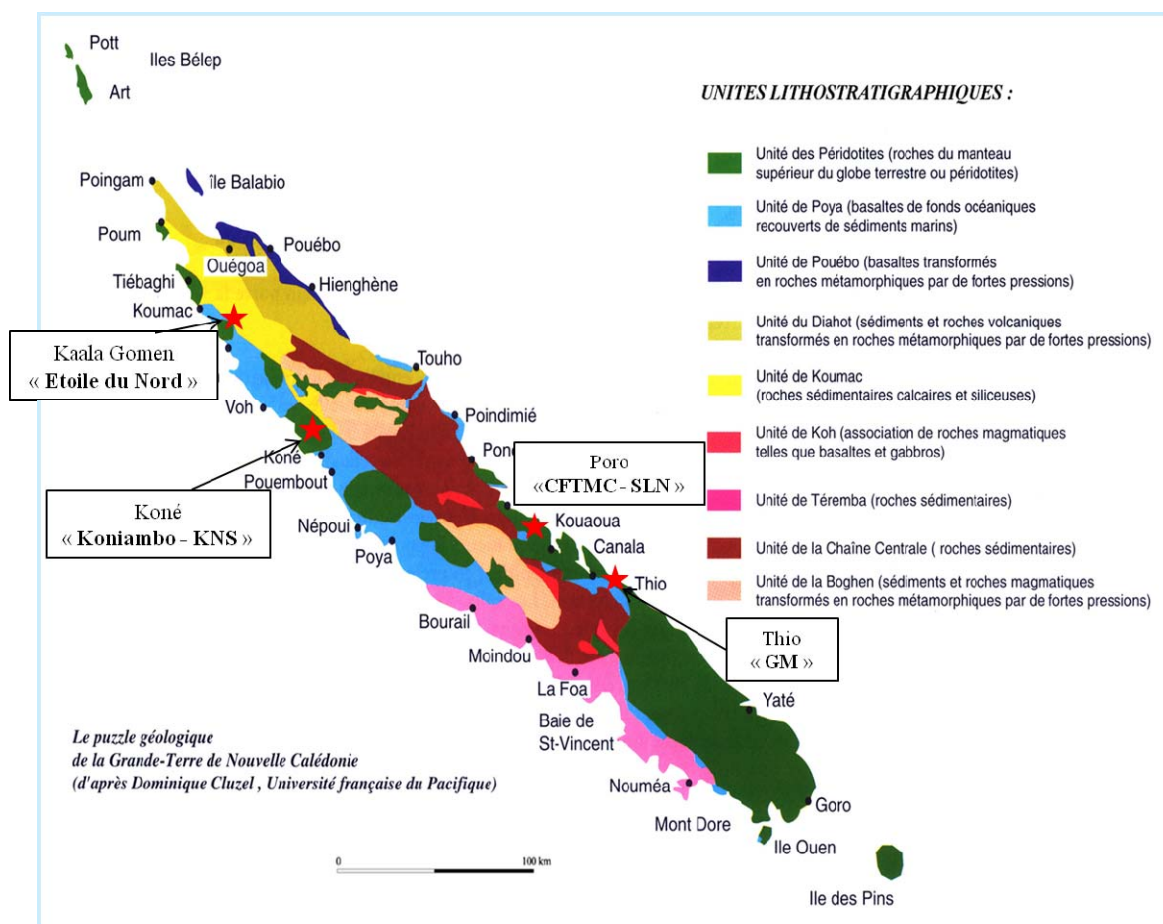


Figure 1: Carte des Unités lithostratigraphiques de la Nouvelle-Calédonie et localisation des échantillons de garniérîte

On observe sur les bords Ouest et Est de la Grande Terre, une morphologie par failles en extension (Leguéré, 1976). D'après l'interprétation stratigraphique et sismique des failles et des sédiments associés, il s'agirait d'une réactivation de failles normales du rift Néocalédonien, dans un contexte de transtension sénestre, après une extension de rifting normale (Chardon et Chevillotte, 2006). Les failles normales liées à l'extension affectent l'ensemble de la couverture sédimentaire : elles sont donc post-Miocène (Chardon et Chevillotte, 2006).

Le massif du Sud (encore appelé « Nappe des Péridotites ») couvre une surface de près de 6000km carrés (Ulrich et al., 2010) : harzburgite avec quelques intercalations locales de dunités riches en Cr et orthopyroxénites.

1.3 Les différents processus d'altération des roches ultra-basiques à l'oeuvre en Nouvelle-Calédonie.

Les différents processus amenant à la concentration des métaux et plus particulièrement du Nickel dans différentes phases minérales au cours de l'altération de ces roches ultrabasiques ont été étudiés par de nombreux auteurs (en particulier Trescases, 1979). En effet, les roches ultrabasiques présentent des concentrations métalliques (Ni, Mn, Zn..) portées par des minéraux tels que les pyroxènes, les olivines ou encore les chromites.

La serpentinisation, processus précoce d'altération **haute température**, constitue une première étape de transfert des métaux des silicates primaires (olivine et pyroxène) vers les serpentines lors de l'altération et entraîne également une modification des caractéristiques des grains de chromites. C'est un phénomène d'auto-hydratation des minéraux ferromagnésiens (tels que les olivines) qui affecte les roches ultrabasiques. Elle est marquée par la cristallisation de phyllosilicates en feuillets à 2 couches, en lamelles (l'antigorite) ou en fibres (le chrysotile). A noter que le minéral le plus abondant formé alors reste la lizardite.

Le deuxième processus d'altération est **supergène** et intervient plus tardivement, lors de l'exhumation des formations ultrabasiques. Cette altération poussée entraîne une destruction partielle ou totale des silicates, accompagnée de transfert de métaux vers des phyllosilicates néoformés dans le cas de milieux peu ouverts, ou vers des oxydes de fer dans le cas de milieux ouverts et oxydants, avec circulations renouvelées de fluide sans atteinte de l'équilibre thermodynamique.

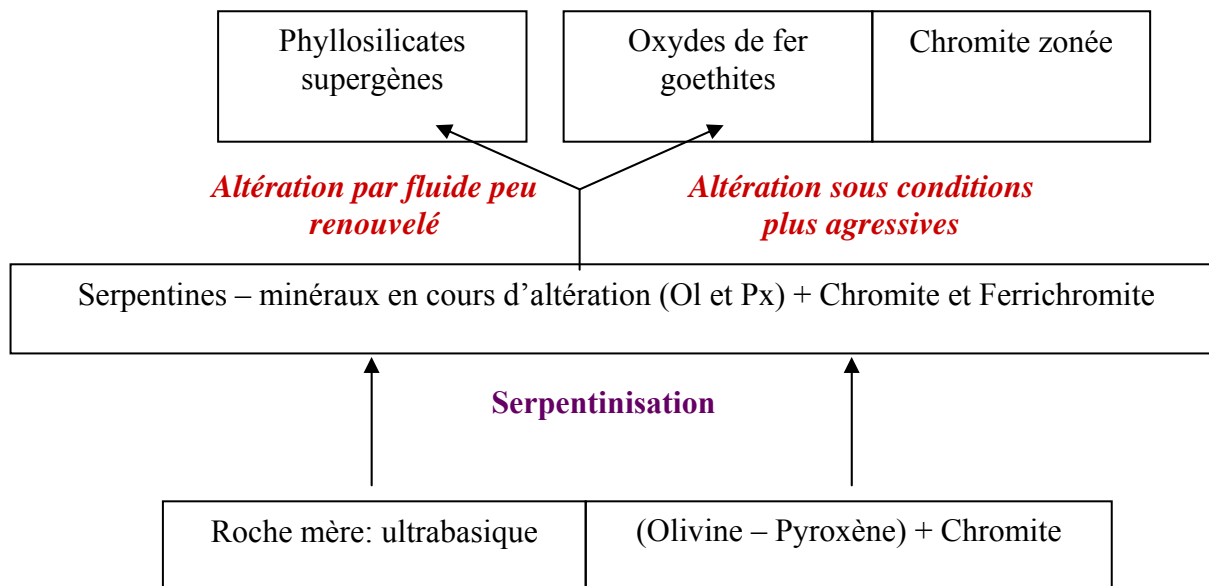


Figure 2: Diagramme récapitulatif des différentes étapes de transferts de matière (d'après Gaëlle Bouichet)

1.4 Etat de l'art concernant les données de spectroscopie UV-visible proche IR dans la littérature.

D'après Cervelle et al. (1982), les rayons ioniques des trois cations Mg^{2+} (0,80 Å),

Fe^{2+} (0,86 Å) et Ni^{2+} (0,77 Å) sont suffisamment proches pour que la substitution se fasse au sein de la couche octaédrique des phyllosilicates. En particulier la substitution $Mg^{2+} \rightarrow Ni^{2+}$ est favorisée car elle réduit les tensions de la couche octaédrique.

L'étude en spectroscopie optique par la technique de réflectance a été menée par Alain Manceau et Georges Calas (1985), sur des échantillons des solutions solides kérolite-pimélite et lizardite-népouite. La présence de Ni divalent hexacoordonné (site octaédrique) dans des complexes d'hexa-hydrates de Ni de synthèse révèle les pics suivants :

bandes v1 : 8700 cm^{-1} (1150 nm), la transition ${}^3A_{2g} - {}^3T_{2g}(F)$
bandes v2 : 14300 cm^{-1} (700 nm), la transition ${}^3A_{2g} - {}^3T_{1g}(F)$
bandes v3 : 25000 cm^{-1} (400 nm), la transition ${}^3A_{2g} - {}^3T_{1g}(P)$

D'après l'auteur, les bandes v1 et v2 peuvent être traitées avec une décomposition de gaussiennes pures. Si on prend l'exemple de Cervelle et al. (1982), une lizardite Nickélique proche du pôle népouite a un signal spectroscopique qui peut être décomposé en 7 gaussiennes : six composantes intenses (transitions autorisées) et 1 faible (transition interdite).

Lorsque les gaussiennes sont déformées, ceci témoigne du splitting du champ cristallin dans les minéraux naturels. Le shift énergétique de la bande v1, qui se traduit par une modification du CFSE (énergie de stabilisation du champ cristallin) qui donne l'ordre suivant :

sépiolite < lizardite < kérolite, pimélite < népouite

Ceci révèle l'énergie croissante de stabilisation (en kCal/Mole) qui augmente singulièrement vers les pôles nickélicifères. Des mesures du coefficient

$$D_{(Ni-Mg)} = \frac{\left(\frac{NL}{Mg}\right)_{solide}}{\left(\frac{NL}{Mg}\right)_{water}}$$

sur des échantillons synthétiques de smectites magnésiennes (stevensites, saponites) en équilibre avec une solution aqueuse nickélique (Mondésir et Decarreau, 1987) ont montré une forte incorporation du Ni dans les sites octaédriques des silicates hydratés. L'ordre de préférence d'incorporation du Ni dans les minéraux des zones ultra mafiques peut donc être indiqué comme le suivant :

orthopyroxène < Ca-pyroxène, olivine < aquo-complexes < silicates hydratés

Il n'est donc pas étonnant que les minéraux qui soient les plus riches en Ni soient les phases hydratées d'origine supergène. Notamment les pimélites (kérolite-Ni) seraient, selon Manceau (1985), des dérivés de stevensites, comme le produit final de l'évolution supergène des phases néoformées. D'après l'article précité, le CFSE est indépendant de la teneur en Ni. A noter que le Ni se concentre préférentiellement dans les phases qui ont un CFSE le plus élevé possible.

2 Prélèvement des matériaux d'étude : stratégie d'échantillonnage à partir des observations de terrain.

2.1 Description générale de l'horizon saprolite grossière : mine de Poro

2.1.1 Localisation des sites d'étude et de prélèvement

Les minéralisations qu'on trouve dans l'horizon saprolitique à Poro sont très spectaculaires. En particulier c'est aux lieux-dits Fatma (mine de la SLN) et Stanislas (mine du Centre de Formation aux Techniques de Mines et Carrières, CFTMC) qu'on retrouve les exemples les plus marquants, dont les affleurements retenus pour l'étude ont été localisés ci-dessous.

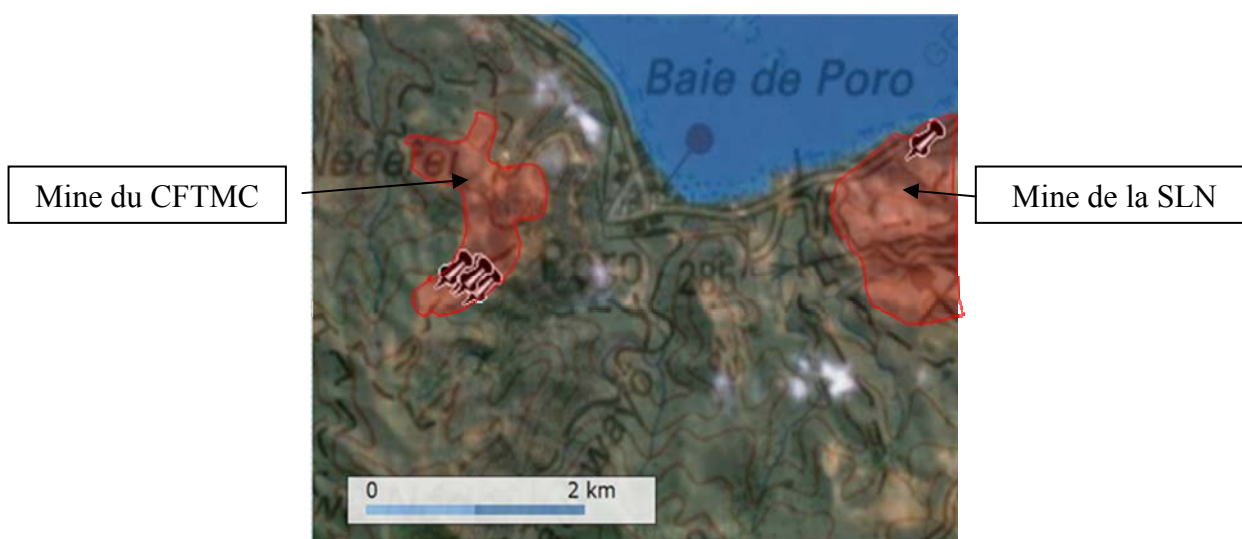


Figure 3: Cartes de localisation des affleurements étudiés

2.1.2 Description générale du profil d'altération des roches ultrabasiques

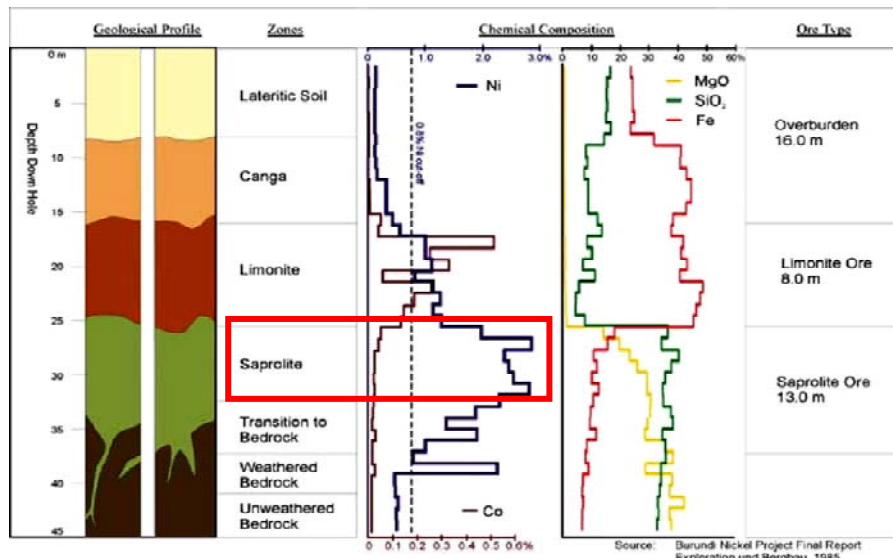


Figure 4: Profil d'altération typique et répartition des différents métaux dans ce profil

Example of Laterite Profile (Drillhole 208, Buhinda Zone) - Musongati Nickel Project

ARGOSY
MINERALS INC.

Depuis la roche mère ultrabasique vers l'horizon latéritique supérieure où l'intensité de l'altération est maximale, on observe une évolution de la teneur en Ni qui atteint un maximum au niveau de l'horizon saprolitique. Ceci est lié à la présence dans cet horizon de minéralisations particulièrement riches en Ni que nous étudierons dans les chapitres suivants.

2.1.3 Etude de l'horizon « saprolite grossière »: description générale des structures observées

Les affleurements du lieu dit « Stanislas » présentent un motif récurrent :

- Une alternance latérale de boules de dunite reconnaissables à leur patine jaune-verdâtre empaquetées dans de l'harzburgite brun-rouge. Les boules de dunite forment des bosses contrairement à l'harzburgite en « creux » dont l'altérabilité est beaucoup plus élevée que la dunite.
- Ces matériaux mantelliques sont lézardés à toutes les échelles par des fractures qui montrent des figures très particulières en « nid d'abeille » (STA15):



Figure 5: Photo de l'affleurement STA-15: contact dunite-harzburgite et typologie de la fracturation. A gauche, contact à grande échelle

Sur les photos de l’affleurement **STA15** (Figure 5: Photo de l’affleurement STA-15: contact dunite-harzburgite et typologie de la fracturation. A gauche, contact à grande échelle, on distingue une limite très nette entre le faciès (lizardite noire et kérolite) et le faciès harzburgitique minéralisé nickélicifère avec la garnièrite (partie gauche de la photo).

Partant de cette observation, le concept de serpentines primaires développé par un certain nombre d’auteurs prend tout son sens, puisque bien préservé au niveau des boules de dunite où les fractures n’ont pu être affectées par les venues secondaires qui ont donné les magnifiques minéralisations mises au jour par Jules Garnier en 1870.

Même si on a identifié quelques directions majeures de fracturation, la présence / absence de minéralisation à l’échelle de l’affleurement peuvent difficilement être corrélées de façon préférentielle à certaines orientations de fractures. Les fluides ont pénétré partout dans le réseau, et leur seule limite semblerait davantage être une limite de perméabilité comme le montrent les photos de détail des zones de transition (voir planche...)

2.1.4 Description des affleurements: géométrie des fractures

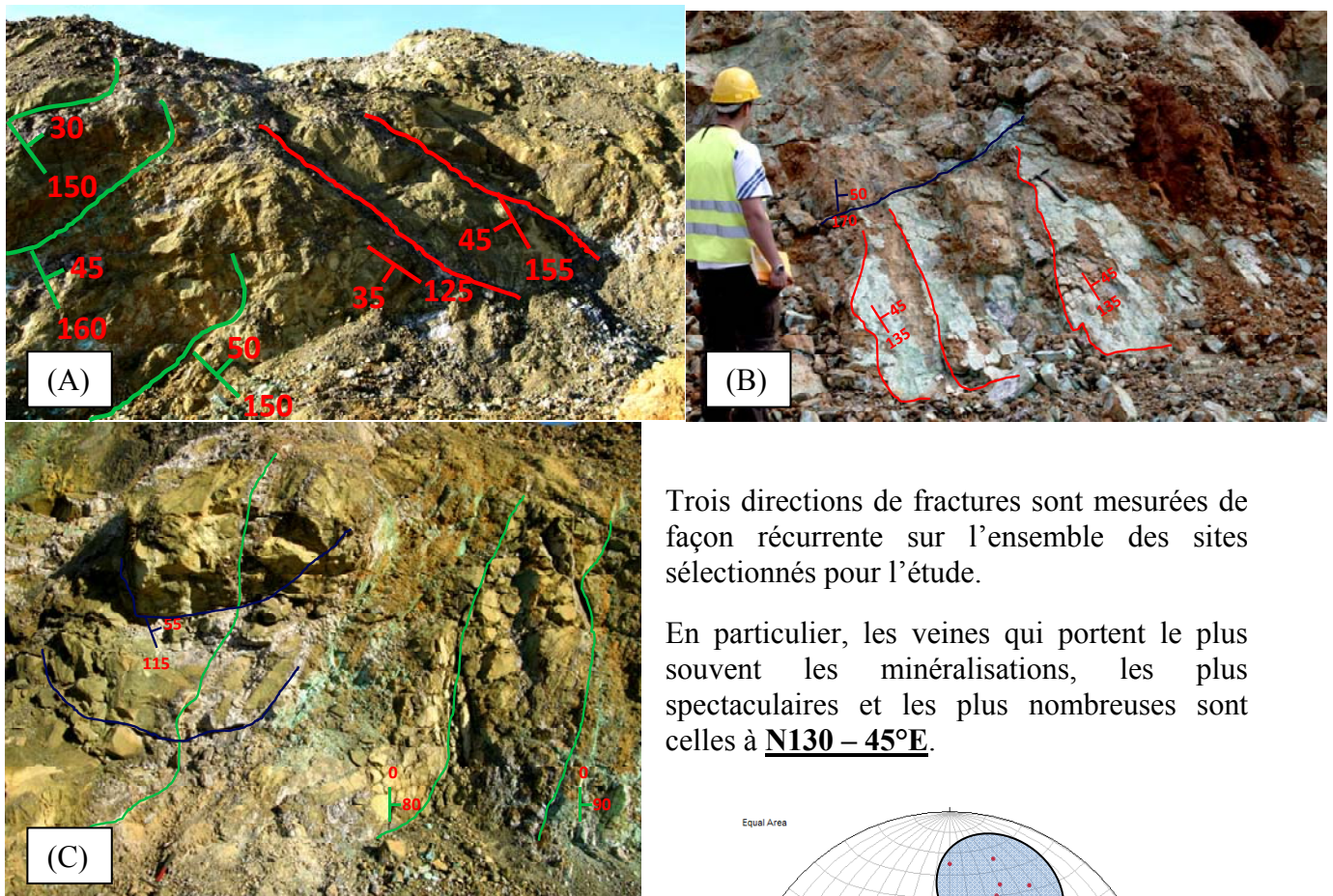
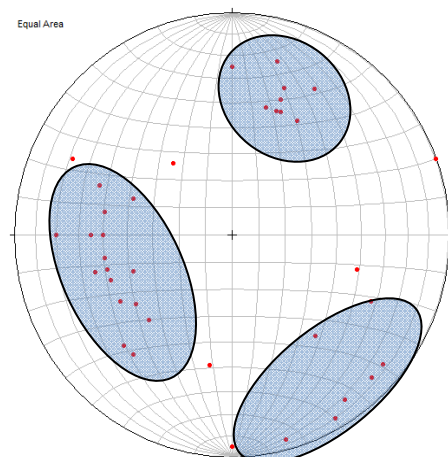


Figure 6: (A) Affleurement STA15, (B) Affleurement STA10, (C) Affleurement STA12

Trois directions de fractures sont mesurées de façon récurrente sur l’ensemble des sites sélectionnés pour l’étude.

En particulier, les veines qui portent le plus souvent les minéralisations, les plus spectaculaires et les plus nombreuses sont celles à **N130 – 45°E**.

Figure 7: Diagramme stéréographique: représentation des pôles des plans minéralisés, repérage de 3 directions majeures N130-45°E, N120-30°W, N45-80°NW



2.1.5 Description multi-échelle des zones de transition : contact entre zone minéralisée et zone non minéralisée au sein des fractures

D'après les études minéralogiques, les minéraux riches en Nickel sont colorés dans des teintes allant du vert – jaunâtre au bleu turquoise. Les transitions observées sont en apparence tout du moins progressives (plus fréquente) avec un gradient de couleur croissant depuis le pôle le plus magnésien (incolore) vers le pôle le plus nickélique (coloré en vert-bleu) (photos D, E, F ci-après).

Les transitions continues suivent très souvent la transition harzburgite – dunité, mais on observe également des variations à petite échelle (photo F) qui donnent une bonne idée des processus en jeu pour ce qui touche à l'enrichissement en Ni.

Comprendre ces phénomènes est capital pour l'interprétation des mécanismes qui ont permis un tel enrichissement en Nickel. Les variations latérales à l'échelle décimétrique observées sur tous les affleurements, seront à étudier tout particulièrement aux différentes échelles d'observation, afin de pouvoir construire un raisonnement cohérent sur l'origine de ces variations.

Pour se faire, la stratégie d'échantillonnage s'est portée vers les affleurements où les veines étaient les plus larges possibles, avec des séquences serpentines (ordonnées-désordonnées) – talc-like (désordonnées) – quartz étaient les plus nettes, afin de pouvoir prélever des pôles les plus purs possibles.

Dans un second temps, l'échantillonnage s'est porté vers les zones de transition kéroélite-pimélite, lizardite Mg-népouite, afin d'avoir le matériel nécessaire pour réaliser une caractérisation fine, à la fois des minéraux porteurs du Ni, et plus précisément, du mode d'incorporation du Ni dans le réseau.

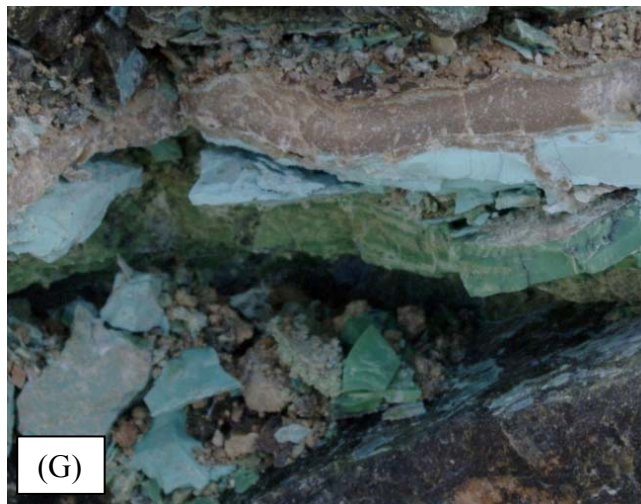
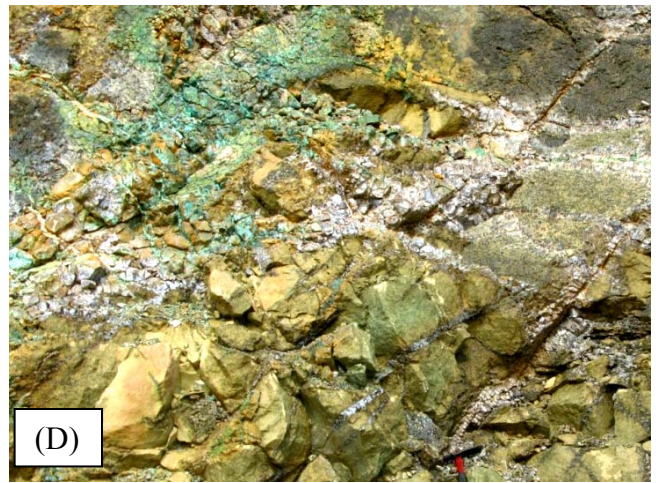
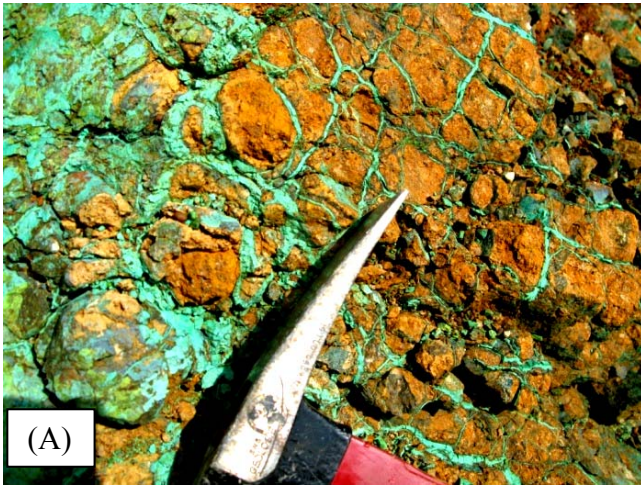
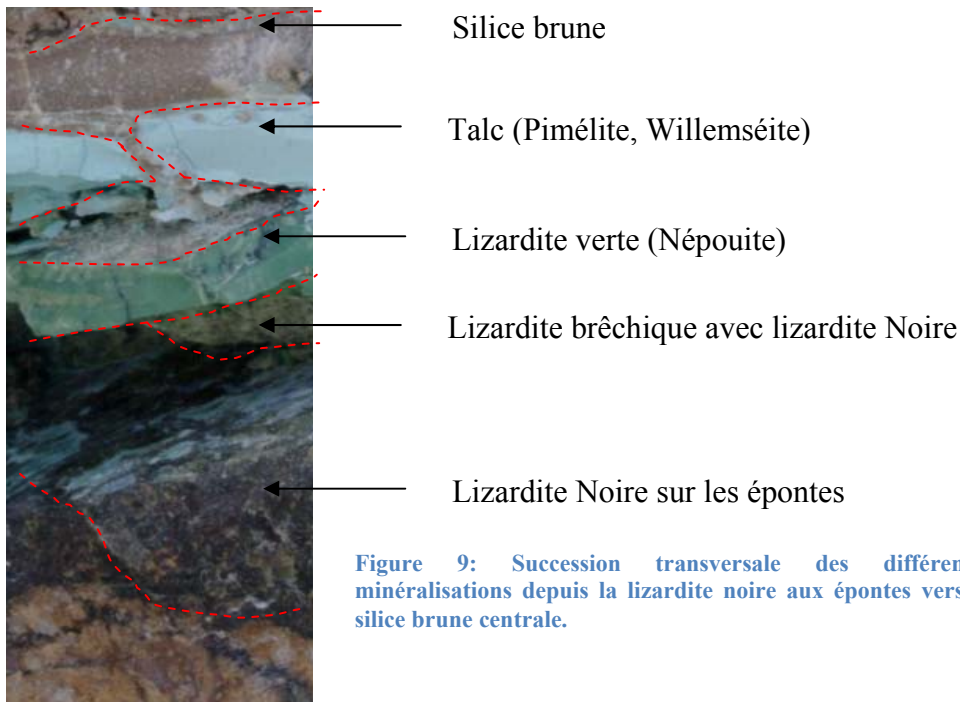


Figure 8: Photos d'affleurement. (A) Fracturation minéralisée par de la pimélite. (B) Nid d'abeille : Lizardite Noire + Kéroélite. (C) Détail de la fracturation primaire-secondaire. (D) Transition Dunite veines blanches et harzburgite veines minéralisées bleues. (E) et (F) : Transition kéroélite-Pimélite à différentes échelles. (G) Veine avec la séquence complète lizardite→silice brune

2.2 Echantillonnage des pôles purs

2.2.1 Une veine complète : la veine Fat12

C'est à Fatma que les minéraux ciblés sont les mieux exprimés. Par conséquent c'est à l'affleurement FAT12 que l'échantillonnage s'est concentré. L'ensemble des minéraux de la veine repérée ont été prélevés.



On remarque bien les relations d'imbrication des minéraux les uns par rapport aux autres. Ces relations sont importantes à noter pour comprendre les modalités d'incorporation du Nickel.

2.2.2 Echantillonnage complémentaire à Stanislas et Kaala Gomen : description des veines minéralisées



Les affleurements au lieu dit Stanislas étaient particulièrement bien préservés, et les minéraux bien reconnaissables. On distingue bien la chronologie :

- 1) Lizardite Noire
- 2) Fracturation : cristallisation de Lizardite verte dans brèche de Lizardite Noire
- 3) Dépôt de Talc Ni : Pimélite
- 4) Silice de blocage de la veine

Figure 10: Photo de détail du réseau de fracturation minéralisé dans l'harzburgite. Notamment le contact entre népouite vert olive et pimélite postérieure est très net ici



Figure 11: Photo de détail d'une veine complète et dessin d'interprétation (localisation : Stanislas).

On observe également la succession (1) lizardite noire-(2) népouite-(3) pimélite-(4) silice

2.2.3 Localisation et description macroscopique de l'échantillon de Kaala Gomen

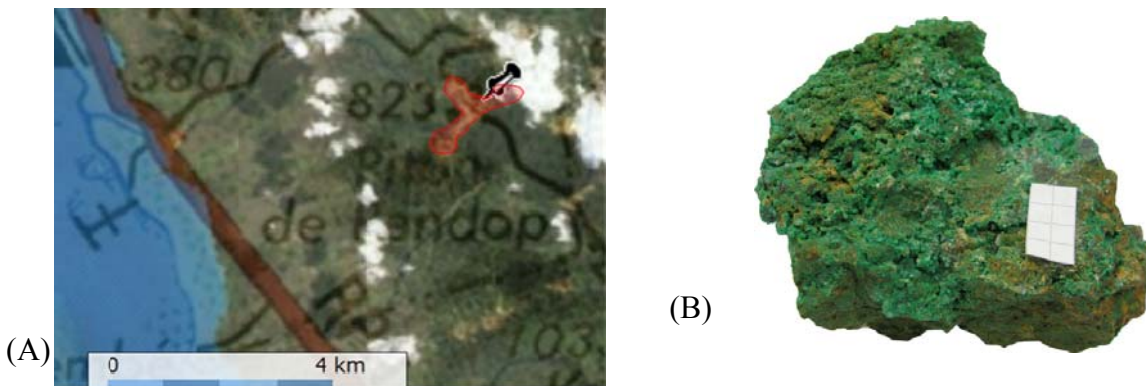
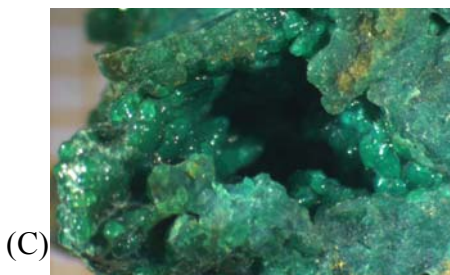


Figure 12: (A) carte de localisation du prélèvement EdN-Kar1. (B) Photo de l'échantillon. (C) Photo de détail permettant d'apprécier la morphologie mamelonnée du minéral vert



Le minerai brûlé, comme il est décrit par les employés de la mine de « Etoile du Nord », est constitué d'une roche altérée, la saprolite brune (d'où l'aspect brûlé) sur laquelle viennent cristalliser des minéraux mamelonnés très riches en Nickel, d'après les miniers près de 30%.

2.3 Echantillonnage des zones de transitions majeures

D'après les observations faites sur le terrain, l'étude de la transition entre zone minéralisée et zone non affectée par l'épisode secondaire apportera des éléments déterminants pour mieux comprendre la dynamique des phénomènes de minéralisation, et notamment les modalités de l'incorporation du Ni dans les minéraux : sous forme de minéraux néoformés ? Quel impact sur les minéraux déjà présents ? Quelle stabilité du Ni dans le réseau ainsi formé ?

2.3.1 Le gâteau de la Mariée (mine de Thio):



Appelé familièrement « gâteau de la mariée », il s'agit d'une roche essentiellement composée de sépiolite avec une imprégnation très spectaculaire de Nickel qui se présente sous forme d'auréoles vertes en plaquages sur la sépiolite massive (voir photo ci-dessous).

Figure 13: Photo de l'échantillon Thio GM: hétérogénéités de couleur dues à une imprégnation hétérogène de la matière initiale (sépiolite)

2.3.2 Les transitions sélectionnées à Stanislas

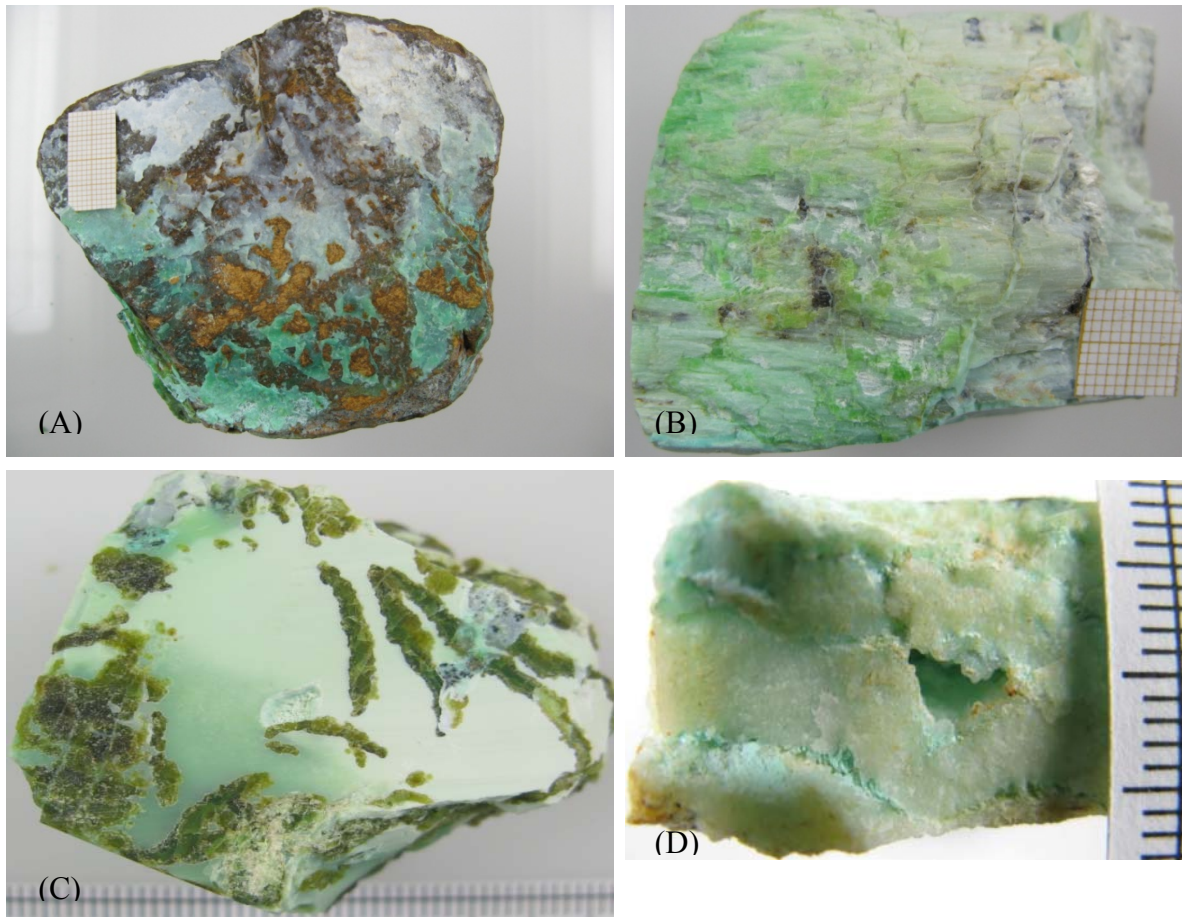


Figure 14: Photos des transitions majeures observées sur les affleurements.

Les transitions sélectionnées à Stanislas sont :

- (A) la transition (à confirmer) entre kérolite et Pimélite
- (B) la transition Talc bien cristallisé-Talc Ni (avec lizardite verte)
- (C) La transition Lizardite-Népouite
- (D) La chrysoprase, qui est une silice avec des inclusions nickélicifères qu'il conviendra de décrire.

3 Présentation des moyens analytiques et de la méthodologie employée

L'objectif de l'échantillonnage est de fournir un set d'échantillons variés et représentatifs de la diversité des minéraux silicatés nickélifères que l'on peut analyser :

- en Diffraction des Rayons X (DRX) après tri minéralogique pour obtenir des phases « pures » ou du moins enrichies
- en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Microsonde Electronique (MSE) : détermination de la composition chimique (semi-quantitative) et observations texturales
- en spectroscopie UV – visible – proche infrarouge par réflectance diffuse : afin d'exploiter qualitativement l'intensité des spectres obtenus en la reliant à la teneur en Ni.

3.1 Méthodologie de la caractérisation minéralogique

3.1.1 Séparation minéralogique

La caractérisation minéralogique et spectroscopique des différents silicates nickélifères nécessite l'individualisation de chaque phase minérale. Lorsque les hétérogénéités étaient infra-millimétriques, c'est-à-dire un mélange intime de plusieurs minéraux imbriqués, l'étude a nécessité l'utilisation de moyens de caractérisation plus poussés, à l'aide de la microsonde électronique et du MEB. Le protocole de purification a été le suivant :

- repérage des silicates: couleur, texture, forme des minéraux sont les critères utilisés.
- séparation mécanique par grattage / broyage ménagé selon la difficulté de séparation
- 1^{er} tri manuel des phases pures sous loupe binoculaire
- deuxième broyage pour atteindre la taille minimale pour une séparation visuelle ($\varnothing \sim 2$ mm)
- vérification de la pureté à la loupe binoculaire et élimination des contaminants éventuels
- séparation de la fraction fine par tamisage en voie humide sous courant d'eau
- Réduction en poudre avec mortier en agate et conditionnement des plots pour la DRX

Lorsque les hétérogénéités étaient infra-millimétriques, c'est-à-dire à base d'un mélange intime de plusieurs minéraux imbriqués, l'étude a nécessité l'utilisation de moyens de caractérisation plus poussés, à l'aide de la MSE et du MEB.

3.1.2 La DRX

Cette méthode d'identification des phases cristallines a été choisie parmi d'autres, car elle présentait plusieurs avantages notoires :

- facile à mettre en œuvre avec un temps de préparation des échantillons minimal
- bonne disponibilité de l'appareil de mesure
- facilité de traitement des données, avec le logiciel d'assistance à l'identification des pics X'Pert Highscore
- possibilité de traiter en routine 15 analyses en même temps, notamment pour des séances nocturnes, ou le weekend

La DRX est une technique commune d'identification des phases cristallines présentes dans une roche donnée. Les diagrammes ont été enregistrés sur un appareil PANalytical X'Pert

Powder avec une géométrie Bragg-Brentano, et une collection de données selon le mode θ - θ . Dans ce dispositif, l'échantillon reste horizontal.

Le diffractomètre est muni d'un tube à anticathode de cuivre ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$), et fonctionne de façon optimale avec une tension de 40 kV et une intensité de faisceau de 40 mA. Le rayonnement émergent est mesuré par un détecteur à scintillation placé derrière une fente de réception de 0,2 mm. Les Diffractogrammes ont été obtenus par enregistrement pas à pas, avec un pas de $0,0167^\circ$ et un temps de comptage de 336 secondes par pas.

Les échantillons ont été préparés par pressage dans un porte-échantillon constitué d'un disque métallique évidé, dont la surface sert de surface de référence pour l'échantillon. Dans une poudre cristalline, on observe un pic de diffraction quand les plans hkl, caractérisés par une distance d_{hkl} ont une orientation par rapport au faisceau incident, qui satisfait la relation de Bragg:

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

où d_{hkl} est la distance réticulaire entre plans hkl, θ , l'angle de Bragg correspondant, c'est-à-dire l'angle entre le faisceau de rayons X incident et les plans hkl, et λ la longueur d'onde du rayonnement X incident.

L'identification des phases a été réalisée au moyen du logiciel X'pert High Score Plus qui compare les positions et intensités des raies du Diffractogramme X à celles des standards enregistrés dans une base de données. Les diffractogrammes présentés dans ce rapport sont tous avec:

- **l'abscisse en Angström (\AA)** : unité commode pour comparer directement les minéraux en fonction de la distance réticulaire du feuillet principal
- **l'ordonnée en Nombre de Coups** : nombre de photons X reçus selon la position du dispositif (voir figure ci-dessous)

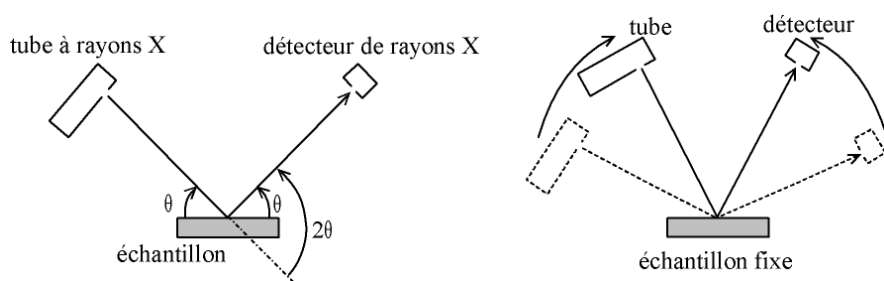


Figure 15: Montage Bragg-Brentano utilisé en DRX sur poudre pour cette étude

3.2 La spectroscopie en UV - Visible - Proche IR : principes généraux

La spectroscopie UV-visible permet d'obtenir des informations quantitatives très précises quand à l'origine de la couleur dans le domaine visible pour la plupart des minéraux. En l'occurrence, le cation Ni^{2+} présent dans la structure cristalline des minéraux que j'avais prélevés.

L'appareil utilisé est un appareil Perkin Elmer Lambda 1050. La source du rayonnement, lumière blanche, diffractée, puis monochromatée pour obtenir l'ensemble du spectre. Le spectre exploité est entre 300 et 2500 nm, domaine des bandes d'absorption du Ni^{2+} (voir partie I).

L'échantillon absorbe une partie du rayonnement incident. Le signal transmis est analysé par deux détecteurs (le premier entre 300 et 860 nm, et le second pour les grandes longueurs d'onde $>860 \text{ nm}$). Le signal obtenu est traité mathématiquement. Le spectre final représente

l'intensité des bandes d'absorption en fonction de leur longueur d'onde (nm). Pour exploiter le spectre, on convertit en nombre d'ondes ($x \text{ nm} = 1/(x \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1})$).

L'intensité du rayonnement incident est I_0 , celle du rayonnement transmis est I . On définit l'absorbance, ou densité optique (DO) par le logarithme, en base 10, du rapport I_0/I , qui est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante dans l'échantillon. En réflectance diffuse, on qualifie la réflectance comme l'inverse de l'absorbance, c'est-à-dire :

$$R = I/I_0 = 10^{-A}$$

Le signal obtenu en absorbance n'est pas équivalent au signal en réflectance diffuse.

Pour obtenir une intensité proportionnelle à l'absorbance que l'on mesurerait en mode transmission, on utilise le formalisme de Kubelka-Munk (Wendlandt & Hecht, 1966) selon lequel

$$F(R) = (1-R) / 2R$$

$F(R)$ est appelé fonction de rémission. Le traitement mathématique du signal est géré par le logiciel Perkin UV winlab. Ce logiciel permet de contrôler les paramètres d'acquisitions d'un spectre. Les spectres ont été enregistrés en absorbance avec un pas de 1 nm, une durée d'acquisition unitaire de 0,52s et une résolution spatiale du spectre de 0,5 mm, ce qui représente 30% du spectre initial diaphragmé.

Les spectres présentés sont en cm^{-1} (abscisse) et $F(R)$ en ordonnée.

3.3 Caractérisation chimique : MSE, MEB

Les échantillons ont été caractérisés au microscope électronique à balayage (MEB) à partir de fragments bruts, dans le but de préserver les textures et microstructures de surface, et de pouvoir avoir une micro-imagerie :

- 1) cartographie d'éléments chimiques
- 2) images EDS de contraste chimique

Lorsque des analyses chimiques complémentaires étaient nécessaires, un complément a été fait à la microsonde électronique (MSE) à Orléans, sur une sonde CAMECA SX50. Elle est équipée avec 3 spectromètres WDS avec, pour chacun, une tourelle rotative à plusieurs cristaux interchangeables (2 ou 4). La configuration est la suivante :

- Spectro 1 : PET, TAP, PC1, PC3 ;
- Spectro 2 : TAP, PC2 ;
- Spectro 3 : LIF, PET.

2 2

LIF	Fluorure de lithium	LiF	4.027	de Mn à Ga
PET	Pentaerythritol	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$	8.742	de S à Cr
TAP	Thallium acid phtalate	$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{Tl}$	25.9	de Na à P
PC1	Multicouche	W/Si	60	N,O et F

Sur la base de cette configuration, il est possible d'analyser 3 éléments simultanément, avec une durée d'analyse pour chaque élément de 20 secondes en moyenne. Il faut moins de 2 minutes pour analyser une dizaine d'éléments dans un matériau avec une précision relative de l'ordre du pour-cent. Ces analyses, ponctuelles et non destructives, sont effectuées dans un volume de quelques microns cube, avec des limites de détection (qui dépendent du temps d'analyse) d'environ 100 ppm (0,01 %).

3.4 La loi de Scherrer, interprétation de la largeur à mi-hauteur des pics principaux identifiés en DRX

La loi de Scherrer, ou relation de Laue-Scherrer, est une formule qui relie la largeur des pics de diffraction à la taille des cristallites. Sachant qu'une cristallite est un volume de matière ayant la même structure qu'un monocristal, et que les minéraux sont très souvent polycristallins :

- plus la taille de ces cristallites est grande, plus on dit que le minéral est bien cristallisé
- plus les cristallites sont de petite taille, plus on dit que le minéral est désordonné, mal cristallisé.

La formule est la suivante :

$$\Delta = \lambda / \text{FWHM} * \cos\theta$$
$$t = \Delta / d_{hkl}$$

On a λ la longueur d'onde de la raie $k\alpha$ du Cu (=1,54 nm). d_{hkl} représente la distance réticulaire du minéral. FWHM est la largeur à mi-hauteur de la raie d'abscisse d_{hkl} . θ est la position de réflexion. L'utilisation de cette formule repose sur une hypothèse très difficile à vérifier : on considère que les cristallites ont toutes la même taille. Or en réalité c'est une distribution de tailles qui caractérise un minéral.

Or la formule de Scherrer ne donne qu'une valeur : est-ce l'espérance mathématique ? Une médiane ? Le maximum de la distribution (mode) ? Pour cette raison, les données présentées ci-après ne sont données qu'à titre indicatif, à des fins de comparaison relative, appuyées par d'autres données d'observation.

Ces données seront présentées dans la dernière partie des résultats, afin de synthétiser les analyses des diffractogrammes présentées pour les différentes classes de minéraux (voir ci-après), en donnant cette fois des éléments de comparaison quantitative.

3.5 Liste des échantillons analysés en spectroscopie UV-vis proche IR.

Deux axes ont guidé le choix des échantillons à analyser :

- 1) mettre en évidence les variations du champ cristallin du Ni dans les différents silicates prélevés et présentant une coloration vert-bleu caractéristique: diversité des sites étudiés
- 2) Observer les phénomènes aux transitions, en particulier, le mode d'incorporation dans des phases considérées comme hôte antérieur du Ni, mais également néoformées.

Gisement	Nom	Description succincte	DRX	MEB	MSE	Spectro
Stanislas	STA-G-2	Minéral blanc (Kérolite)				
	STA-G-4	Minéral bleu-vert (Pimélite)				
	STA-10-a1	Mélange Talc-Lizardite verte	x			x
	STA-10-a2	Talc bien cristallisé blanc	x			x
	STA-10-a3	Lizardite jaune moutarde (Népouite)	x			
	STA-10-b1	Talc-like bleu, très friable	x			x
	STA-10-b2	Talc blanc vitreux (Kérolite)	x			x
	STA-13	Silice "coq d'œuf" (Chrysoprase)	x		x	
	STA16	Lizardite verte (Népouite)	x			
	STA17-a	Minéral blanc (Lizardite 1M)	x		x	x
	STA17-b	Minéral vert mamelonné (Népouite)	x		x	x
	STA17-c	Minéral vert Ni (Lizardite 1M)	x		x	x
	STA17-KS	Kérolite-quartz	x		x	
	STA18	Silice vert clair (Chrysoprase)	x			
	Poro-Fatma	FAT12a	Antigorite nickélifère	x		x
FAT12b		Trémolite nickélifère	/			
FAT12c		Lizardite verte (Népouite)	x			
FAT12d1		Pimélite claire	x			
FAT12d2		Pimélite foncée	x			
FAT12e1		Minéral blanc (Lizardite 1M)	x			
FAT12e2		Minéral brun veine	x		x	
FAT12-f1		Lizardite	x			
FAT12-f2		Népouite	x			
FAT12-f3		Pimélite	x	x		
FAT12-f4		Pimélite	x	x		
FAT12-f5		Chrysoprase	x	x		
C2-Nép		Népouite	x			
BON FAT11a		Kérolite	x			
Etoile du Nord	EdN-Kar	Garniérite vert foncé	x	x	x	
Thio	GM1b	Intermédiaires Falcon	x			x
	GM1c	Intermédiaires Falcon	/			x
	GM1d	Falcondoïde	x			x

Tableau 1: Liste des échantillons analysés en Spectroscopie UV-vis-NIR

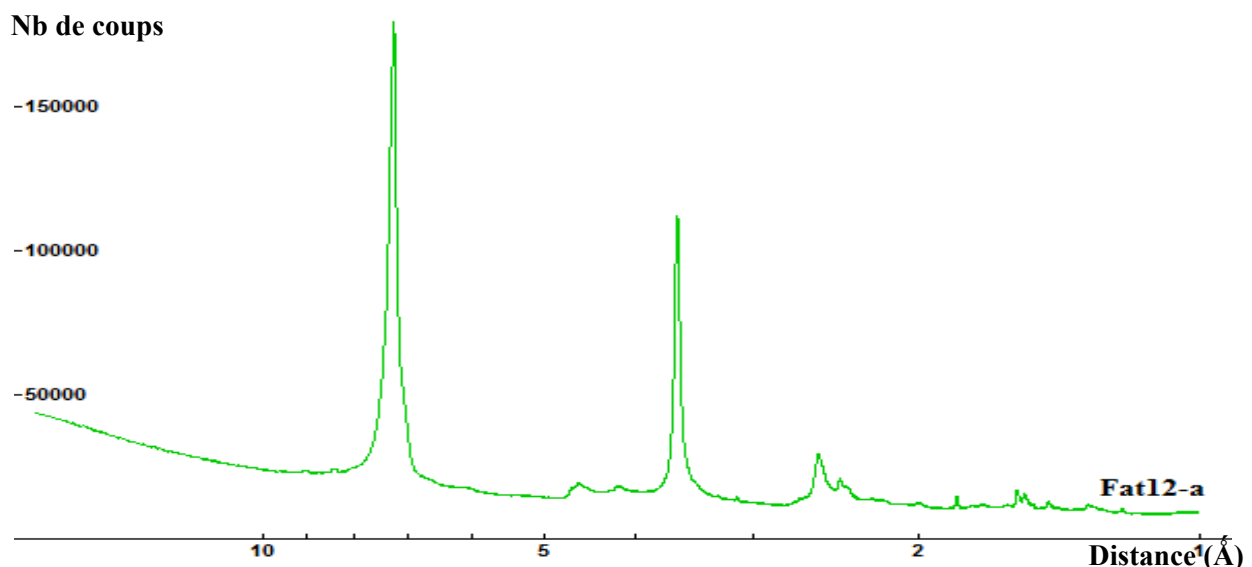
4 Caractérisation minéralogique des silicates nickélfères : diversité et originalité des processus de piégeage du Ni

Les minéralisations étudiées ci-après sont les témoins de processus de circulations de fluides qui ont eu lieu à différents épisodes de l'histoire géologique de la Nouvelle Calédonie, à différents stades de la collision entre plaque australienne et plaque pacifique. C'est pourquoi nous avons choisi de présenter les différentes espèces et séries minérales dans l'ordre chronologique de mise en place (dédduit de l'étude pétrographique).

4.1 Série des serpentines.

4.1.1 Serpentines bien cristallisées de haute température. L'antigorite : Fat12-a

D'après Ulrich, (2010), l'antigorite correspond à la variété haute température de la serpentine. Leur structure est très complexe, avec une ondulation le long de l'axe a.



Les pics bien visibles à 7,28 Å ; 4,58 Å ; 4,15 Å, sont cohérents avec l'identification d'une antigorite. L'analyse du diffractogramme permet également de mettre en évidence des pics très nets et fins, confirmant bien l'origine Haute Température / Bien cristallisée de l'antigorite.

4.1.2 Série des lizardites: du pôle Mg au pôle Ni

Il y a une grande variété de lizardites (voir photos en Annexe 3: Echantillons de lizardite.), qu'on peut distinguer selon des critères de couleur, de texture macroscopique (grenue ou microgrenue), de transparence, et de forme de cristallisation. Lorsqu'elles se rapprochent du pôle Ni, la népouite, elles prennent une teinte verte dont tous les intermédiaires sont observés.

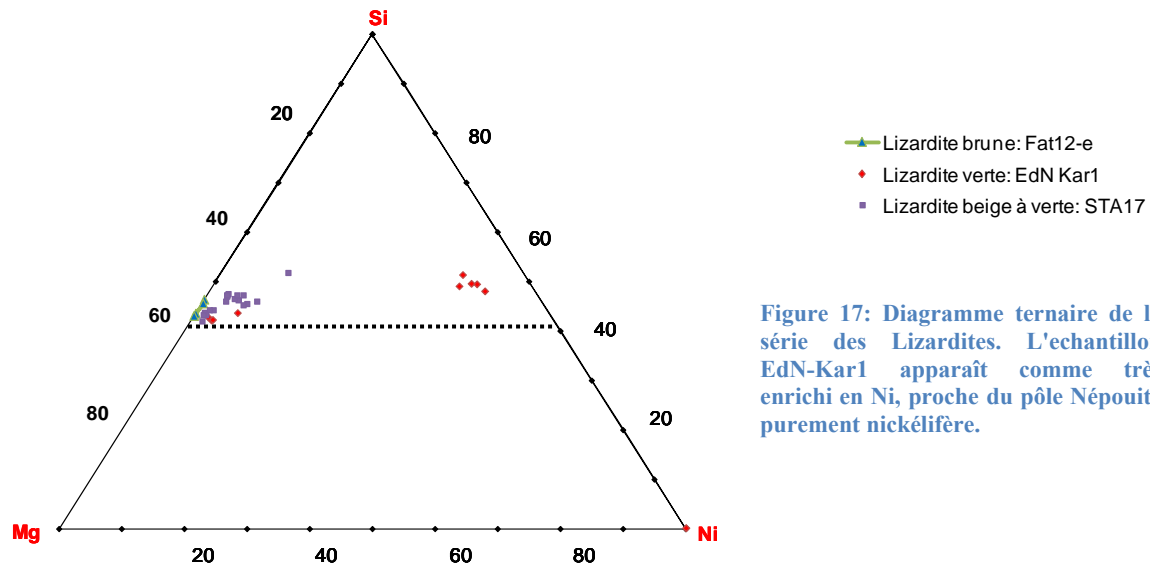
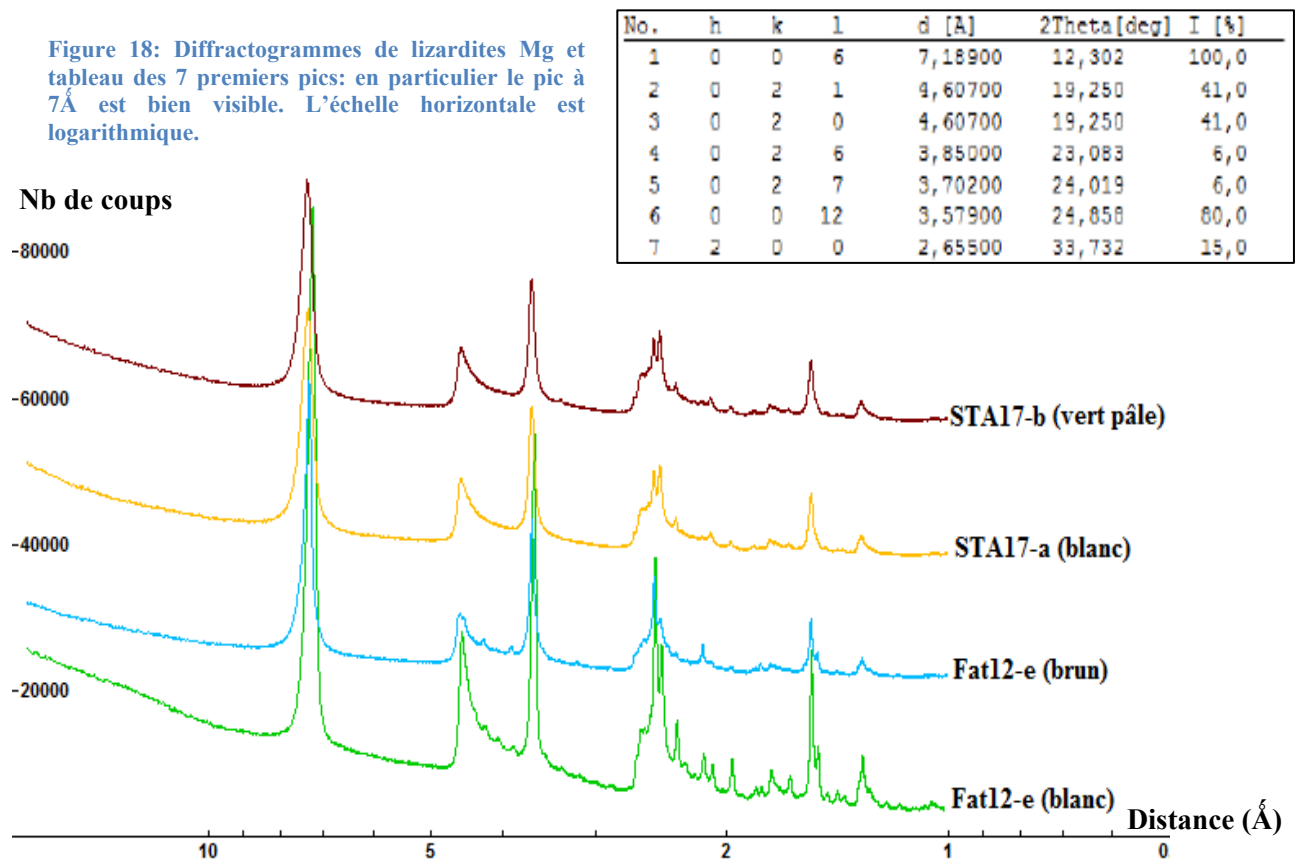


Figure 17: Diagramme ternaire de la série des Lizardites. L'échantillon EdN-Kar1 apparaît comme très enrichi en Ni, proche du pôle Népouite purement nickélicifère.

4.1.3 Les lizardites incolores : échantillons Fat12-e, Fat12-f1

Figure 18: Diffractogrammes de lizardites Mg et tableau des 7 premiers pics: en particulier le pic à 7Å est bien visible. L'échelle horizontale est logarithmique.



Les échantillons de lizardites (Fat12-e et STA-17) provenant des mines de Fatma et de Stanislas, ont en commun une texture microcristalline, de couleur blanc à beige en tirant vers le brun. Lorsqu'elles contiennent du Ni, elles prennent des teintes vertes caractéristiques, d'autant plus intense que la teneur est importante.

L'incorporation du Ni en substitution du Mg est donc largement variable au sein d'un même échantillon (STA-17 par exemple). L'analyse DRX permet, au-delà des variations de couleur liées à la teneur en Ni et à la cristallinité des échantillons, de mettre en évidence l'identité structurale entre ces différents minéraux, en particulier le fait qu'ils sont bien cristallisés.

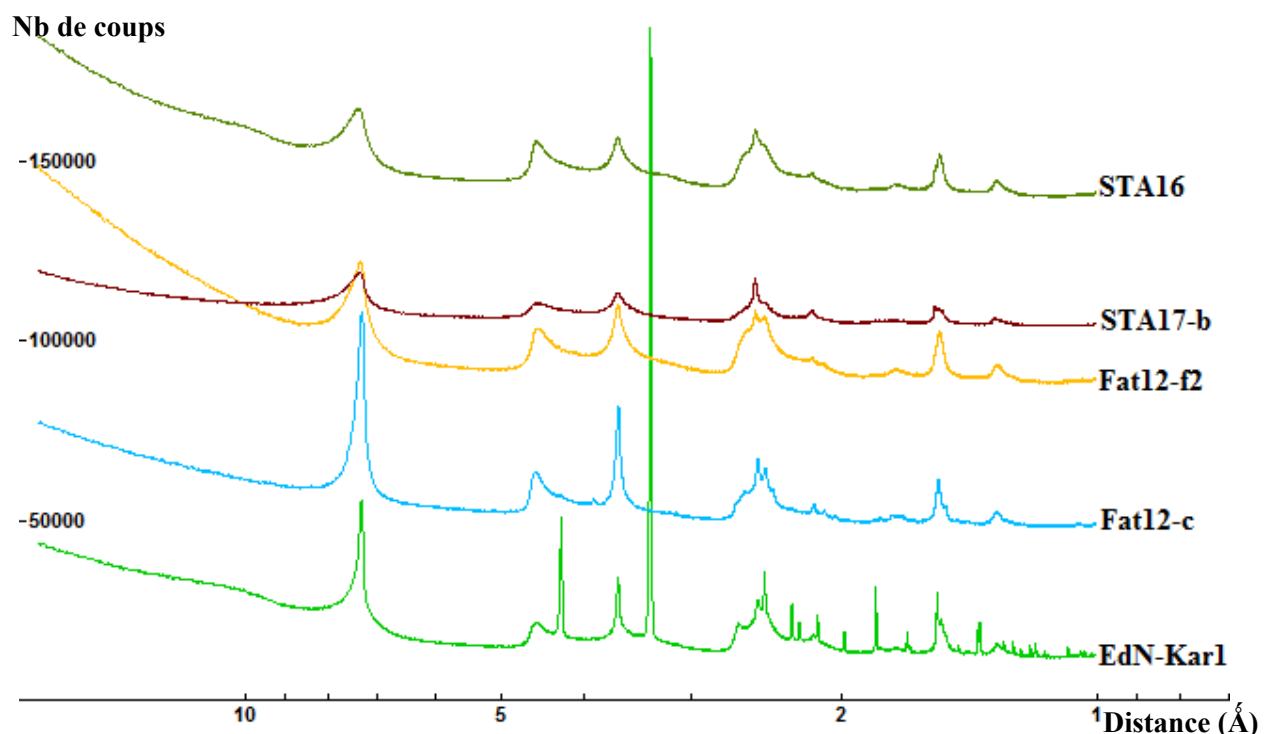
La planche des échantillons analysés figure en Annexe 3.

4.1.4 Les lizardites vertes. Fat12-c, Fat12-f2, STA-16, EdN-Kar1. Exemple complet du « minerai brûlé » : Mine d'Etoile du Nord, Karembe (EdN-Kar1)

Les lizardites vertes ont sensiblement le même spectre que les lizardites dites « blanches » (i.e pauvres en Ni). Les raies des échantillons Fat12-f2 à STA-16 (voir Figure 12) sont cependant plus étalées. On est donc en présence d'un continuum entre un pôle bien cristallisé (lizardite incolore et un autre très désordonné).

Le diffractogramme de l'échantillon EdN-Kar1 met en évidence un mélange très net entre lizardite et quartz bien cristallisé (pics bien résolus). A part cette exception, que nous proposons d'étudier en priorité du fait de cette particularité, la présence de Ni est pour ainsi dire, imperceptible en DRX. D'où l'intérêt de combiner la DRX avec la MSE, le MEB pour une quantification chimique.

Figure 19: Diffractogrammes des Lizardites vertes



4.1.5 Observations au MEB

Les observations au MEB n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de silice, mais elles ont permis de comprendre l'organisation en couches successives (liserés) de népouite. Ces couches successives, associées à la morphologie mamelonnée, et la disposition en recouvrement dans des cavités, permettent de comprendre l'organisation des minéraux les uns par rapport aux autres.

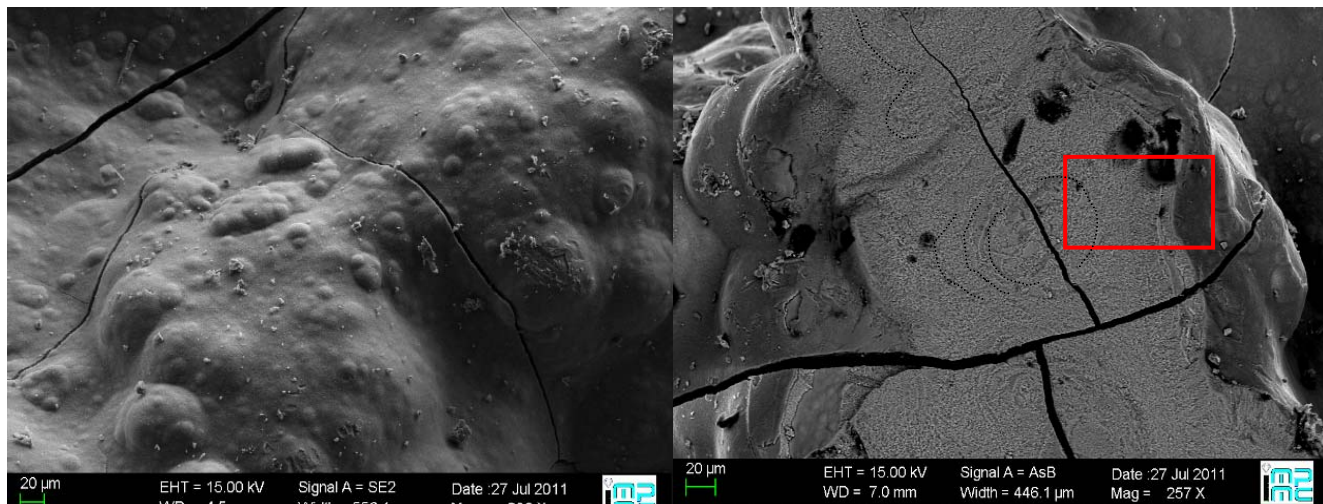
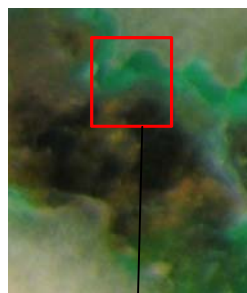


Figure 20: Microphotographies de la surface des cavités mamelonnées de l'échantillon EdN-Kar1. A droite on les observe en coupe, laissant voir la structuration interne en feuillets concentriques. Mode de cristallisation similaire à celui observé pour STA-17

4.1.5.1 Observations et données d'analyse MSE



Les données obtenues par MSE confirment bien les textures mises en évidence au MEB. On remarque en particulier qu'un peigne de fins cristaux automorphes de quartz forme la couche de base du liseré vert de népouite terminale (en jaune en haut de la carto ci-dessous). On note que la matrice brunâtre formant en réalité la saprolite, est un mélange de fragments très riches (>30% NiO) et de matrice très hétérogène à 3% NiO.

	Description	SiO2	NiO	MgO	FeO
32	minéral vert liseré	40,67	42,74	4,71	0,00
33	minéral vert liseré	40,48	45,88	4,51	0,26
34	silice	101,31	0,52	0,02	0,00
35	silice	98,01	0,16	0,13	0,40
36	fragments résiduels	42,77	39,98	5,50	3,44
37	Matrice	38,87	3,69	33,72	6,59
38	fragments résiduels	44,57	29,47	7,75	8,68
39	matrice	39,00	2,67	33,42	7,19

Figure 21: Carto MSE pour l'élément Ni mettant en évidence la succession des liserés cristallisés et la zonation de la teneur en Ni au sein de l'échantillon EdN-Kar1

4.2 Série des talcs-like (désordonnés).

Les talcs-like ont une structure feuilletée en 10\AA . On distingue le pôle Magnésien, la kéroélite, et le pôle nickélicifère, la pimélite.

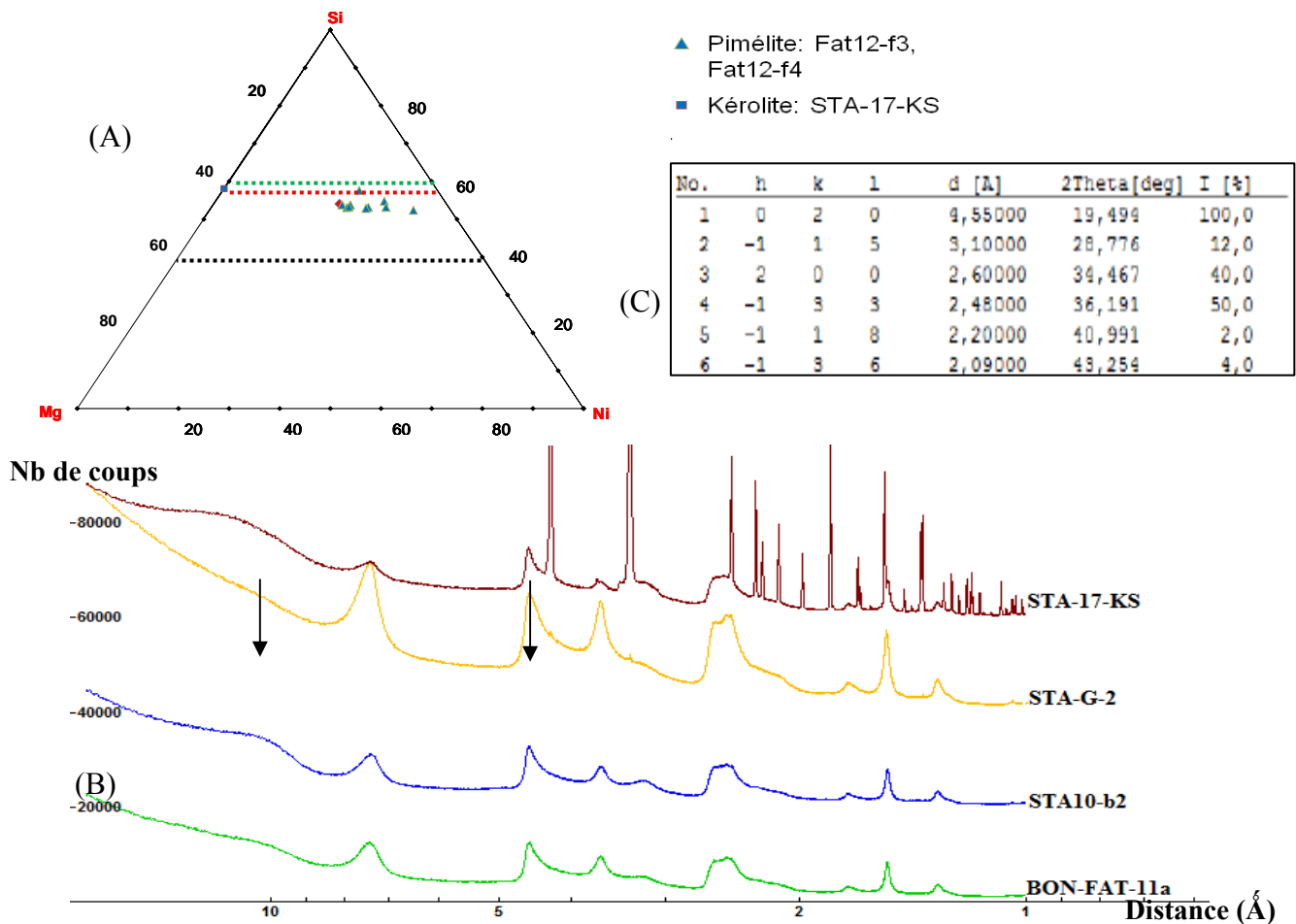
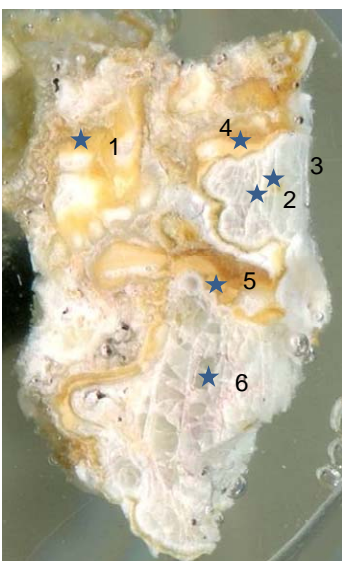


Figure 22: Caractérisation des Talcs-like: (A) Diagramme ternaire de la série Kérolite-Pimélite. (B) Diffractogrammes de Kérolites. (C) Pics majeurs

4.2.1 Le pôle magnésien, la Kérolite (BON-Fat11, STA17-KS, STA10-b2)



Disposant d'un échantillon en poudre de référence, BON-FAT-11, nous avons sélectionné un deuxième échantillon, analysé en MSE, qui révèle une composition moyenne proche du pôle Kérolite. Ce minéral se présente sous la forme de cristaux transparents, très fragiles, rayables à l'ongle, et mal cristallisés (étalement des pics en DRX). Il remplit toutes les veines secondaires, où, associé avec la serpentine noire (lizardite), il forme la minéralisation primitive. Elle se trouve (cf partie I), en contact direct avec son équivalent nickélicifère, la pimélite lorsqu'on approche de la zone de transition affectée cette fois par le deuxième épisode de circulation de fluides.

Figure 23: Echantillon STA-17-Kérolite-Silice (KS). La kéroélite apparaît transparente et mal cristallisée (faces irrégulières). La silice forme des replis ondulants en liserés brunâtres. Les étoiles indiquent les points d'analyse à la MSE

4.2.2 Le pôle nickélicifère : Pimélite

4.2.2.1 Les pôles purs: Fat 12d, Fat12-f3, Fat12-f4, STA-G-4

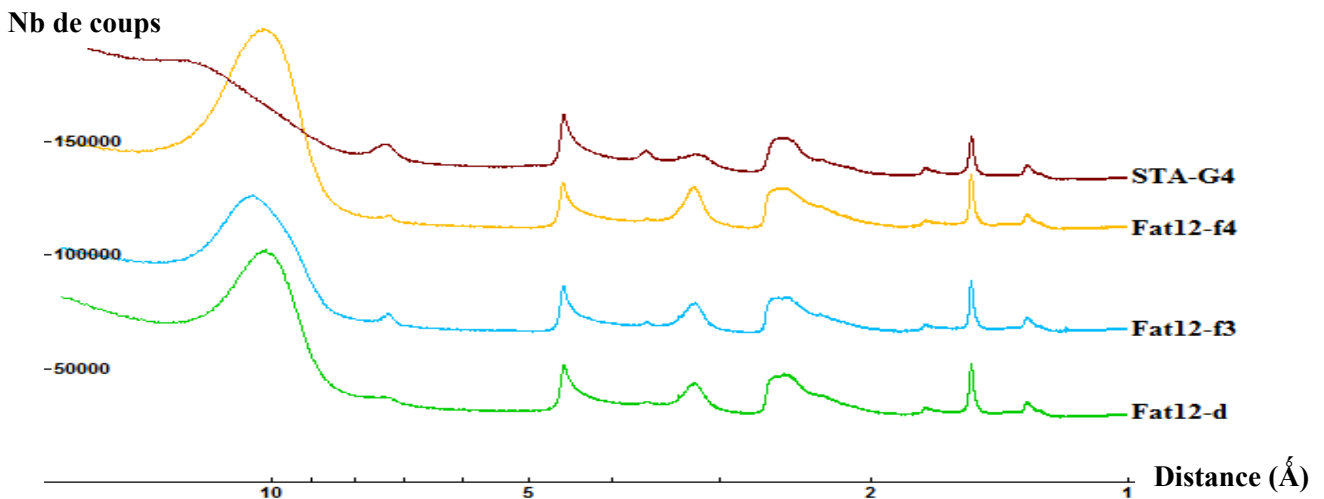


Figure 24: Diffractogrammes de Talcs nickélicifères: on remarque d'emblée le pic à 10 Å, très large, indiquant une cristallisation très mal exprimée

La pimélite est un talc de couleur vert-bleu (Ni en position octaédrique). Sur les diffractogrammes, on note la présence d'un pic à 7Å, ce qui indique la présence minimale de lizardite imbriquée à petite échelle dans le talc. Les données de MEB sont également éloquentes.

4.2.3 Caractérisation minéralogique fine des pimélites : hétérogénéités

4.2.3.1 Un talc Ni hétérogène : FAT12-f3 : une Pimélite.

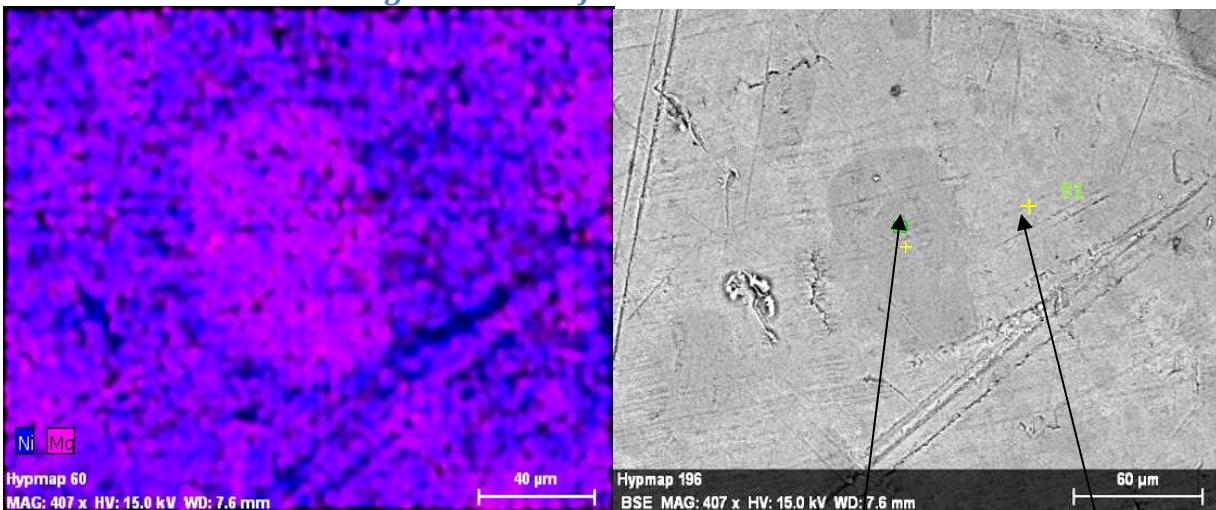


Figure 25: Carto MEB de la pimélite: zone violacée pauvre en Ni contrairement à la "matrice" environnante beaucoup plus riche en Ni. On observe un vrai découpage en tâches "appauvries" de forme semi-circulaire.

On observe une forte hétérogénéité de composition au sein de la pimélite, avec des « tâches » foncées appauvries (21% pds) par rapport au reste de la matrice : 28,4% pds. La composition Si-Mg-Ni reste **talc-like**.

Results	89	Results	91
Date:	26/07/2011	Date:	26/07/2011
Element	[wt.%]	Element	[wt.%]
carbone	1,339134	silicium	23,47759
oxygène	51,87006	oxygène	34,27557
nickel	21,59072	carbone	1,427748
magnésium	7,596738	nickel	28,41552
silicium	22,57055	magnésium	6,065435
	104,9672		93,66186

4.2.3.2 Un talc au sens strict : FAT12-f4 : une autre pimélite

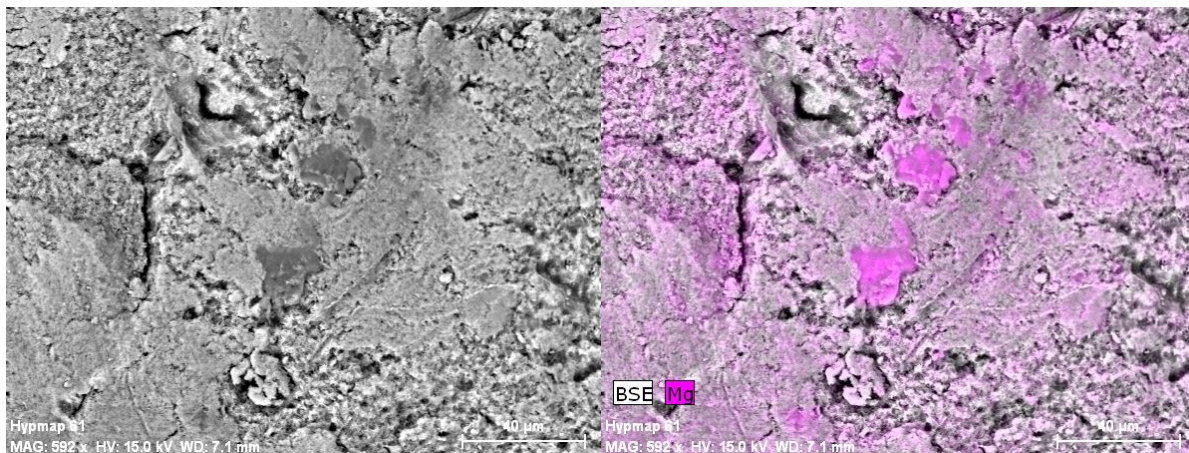


Figure 26: Photo BSE à gauche et carto MEB du Mg à droite.

On observe là encore une texture très désordonnée, en accord avec le diffractogramme. A noter que l'état de surface de cet échantillon est plus représentatif de la texture des talcs-like Ni (pimélite), contrairement à celui de l'échantillon précédent, Fat12-f4, poli et rayé par le grattage lors de la préparation pour l'analyse.

4.3 Série Sépiolite-Falcondoïde : Echantillon ThioGM

La série Sépiolite-Falcondoïde est représentée ici par un échantillon provenant de Thio, appelé le « gâteau de la mariée », et référencé THIO-GM. L'imprégnation verte (Falcondoïde) n'est que superficielle, laissant apparaître des auréoles blanches qui montrent bien la limite de l'imprégnation. Cet échantillon est un cas d'école du type d'enrichissement caractéristique de ces gisements.

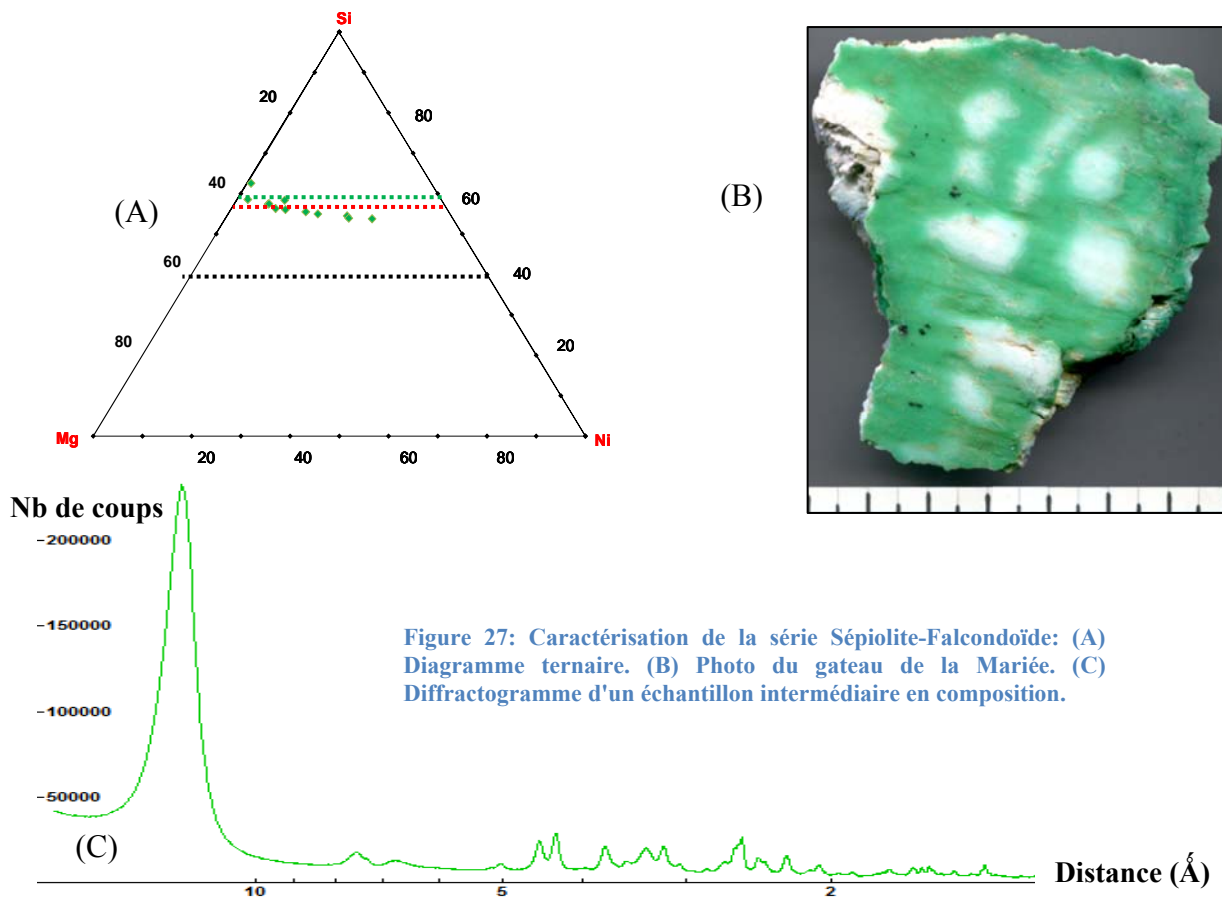
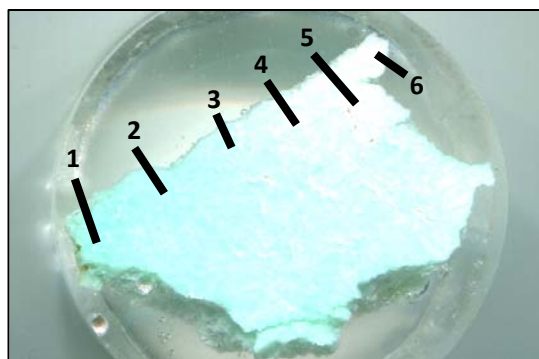


Figure 27: Caractérisation de la série Sépiolite-Falcondoïde: (A) Diagramme ternaire. (B) Photo du gateau de la Mariée. (C) Diffractogramme d'un échantillon intermédiaire en composition.

Comme le montre le diagramme ternaire construit à partir des données obtenues au MEB (voir ci-dessus), on observe une répartition régulière des intermédiaires Ni/Mg, cependant alignées de façon partielle (du fait de l'imprécision des mesures au MEB) le long de la droite de la série de la Falcondoïde. Cependant, la tendance globale suit la logique de la série.



L'enrichissement en Ni de la sépiolite apparaît donc marqué par une forme d'imprégnation régulière avec le pôle vert le plus riche en Ni (zone1), et le pôle blanc sépiolite (zone6).

Figure 28: Plot préparé pour le MEB avec la transition complète

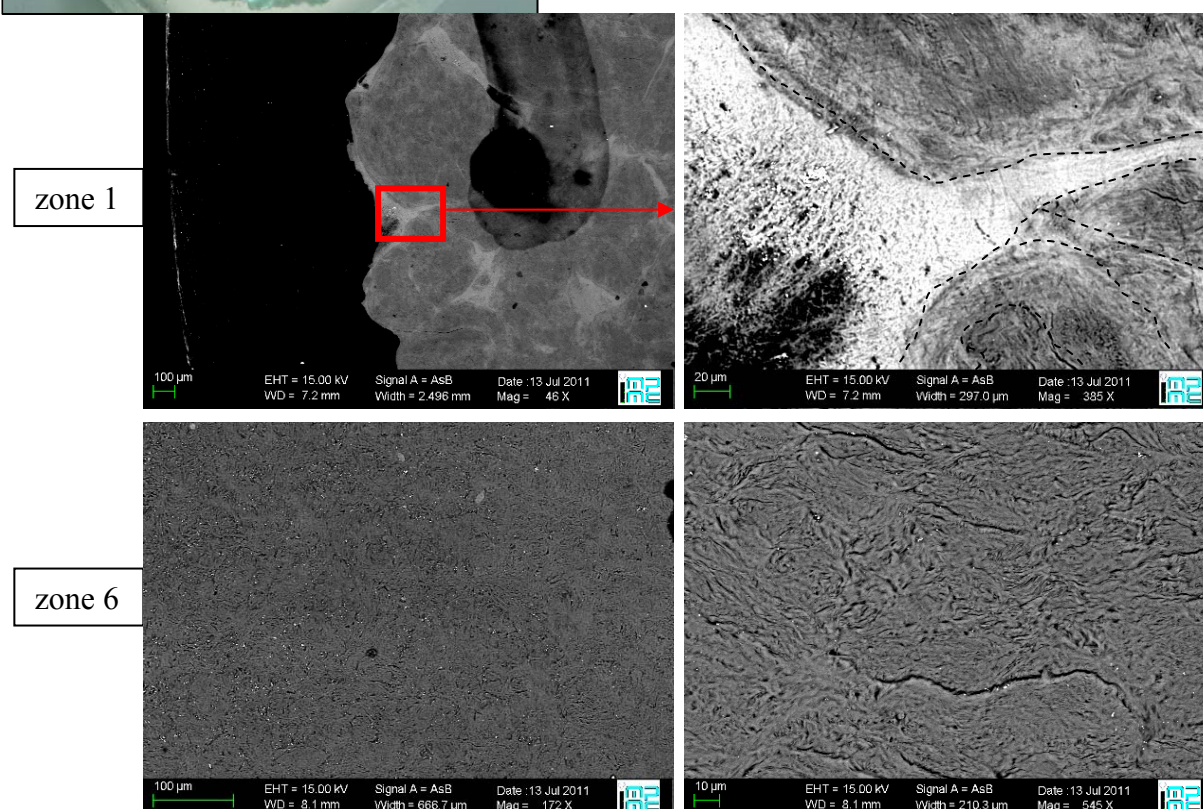


Figure 29: Photos BSE aux zones extrêmes de l'échantillon de transition. En particulier on observe très bien sur la photo (B) la concentration du Ni dans les zones fracturées (B), alors qu'il est "invisible" dans la zone 6 où c'est la sépiolite qui domine (D)

La comparaison des zones 1 et 6 aux échelles macroscopiques et microscopiques permet d'apporter de nombreux éléments sur la dynamique d'incorporation du Nickel. En effet, on observe ici très bien la transition entre le pôle nickélifère (zone 1) et le pôle sépiolite Mg (zone 6).

En l'occurrence, au niveau de la zone 1, on observe un réseau dense de micro-fractures riches en Ni (blanches en BSE) qui découpent de façon régulière la sépiolite en petites sphérules, elles mêmes traversées de fractures. Sur la photo agrandie à droite, on observe qu'en réalité, l'imprégnation de Ni est présente dans toutes les circonvolutions des micro-textures de la sépiolite.

Au niveau de la zone 6, on observe une phase homogène, identique texturalement à la sépiolite de la zone 6 avec des circonvolutions bien marquées. En revanche, pas de fracturation visible, ni de présence de Ni. Il y a donc une transition manifestement liée à la continuité latérale de la fracturation, drainant les fluides enrichis en Ni.

4.3.1 Résultats de l'analyse spectroscopique

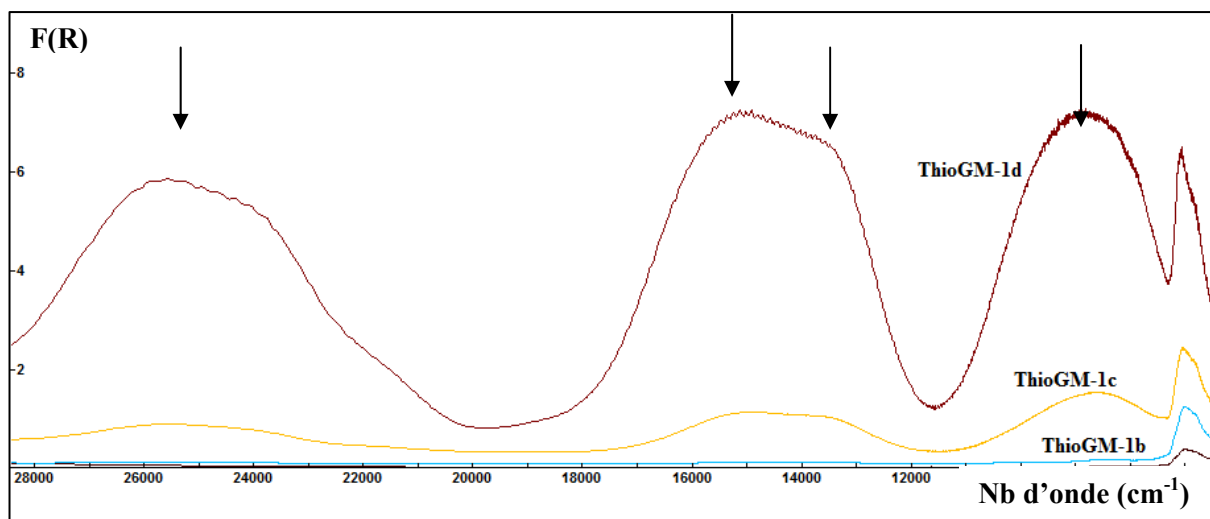


Figure 30: Du bas vers le haut les spectres avec teneur croissante en Ni (pôle Mg vers pôle Ni)

La hauteur des pics du Ni par rapport à une ligne de base fictive passant par les points bas du spectre révèlent bien l'enrichissement en Ni, d'après l'article Maquet (1982), induisant une réponse de plus en plus forte en spectroscopie du pôle Mg (Thio GM-1a) au pôle Nickélicifère (Thio-GM-1d).

4.4 Autres minéraux ayant incorporé le Ni

4.4.1 La chrysoprase : FAT12-f5

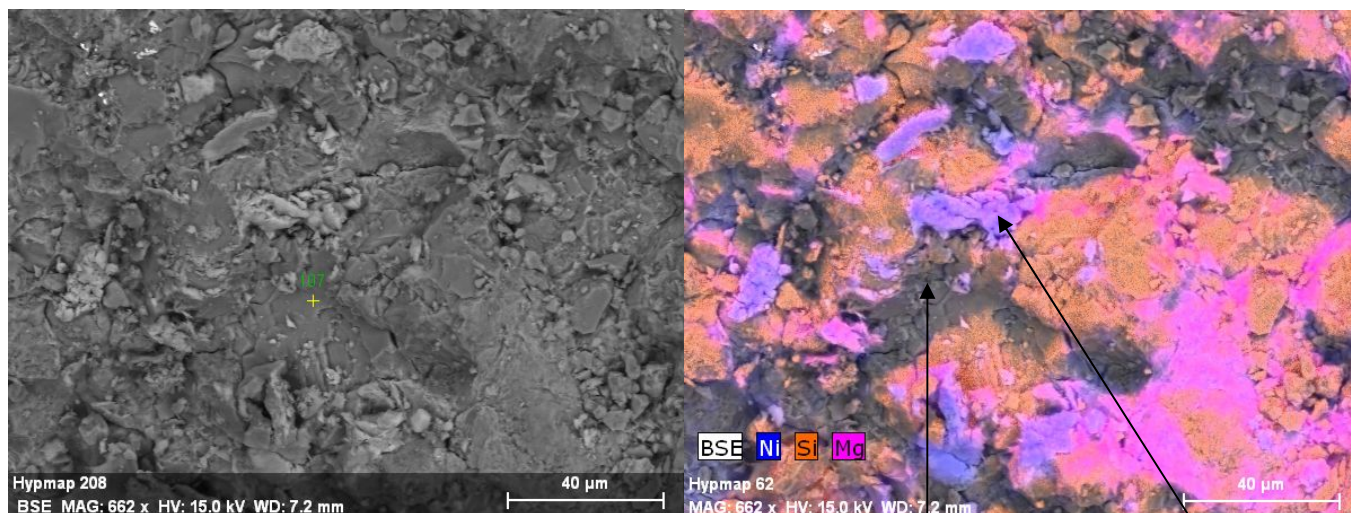


Figure 31: Micro-texture de la chrysoprase. Assemblage complexe de paillettes de pimélite dans la structure de la silice qui cristallise en petits prismes automorphes.

Results	108
Date:	26/07/2011
Element	[wt.%]
silicium	67,74313
oxygène	45,63076
magnésium	0,623993
nickel	0,300476
carbone	2,036739
	116,3351

Results	110
Date:	26/07/2011
Element	[wt.%]
silicium	21,51105
oxygène	33,79551
carbone	1,469419
nickel	22,74762
magnésium	6,843672
fer	0,608408
	86,97568

Les microphotographies (ci-dessus) permettent de mettre en évidence l'imbrication des paillettes de pimélite au sein du réseau siliceux qui est cristallisé en petits prismes automorphes de quartz. Ces observations couplées avec la DRX qui confirme la présence de pimélite, confirme également la localisation du Ni dans les octaèdres de ce minéral hydraté.

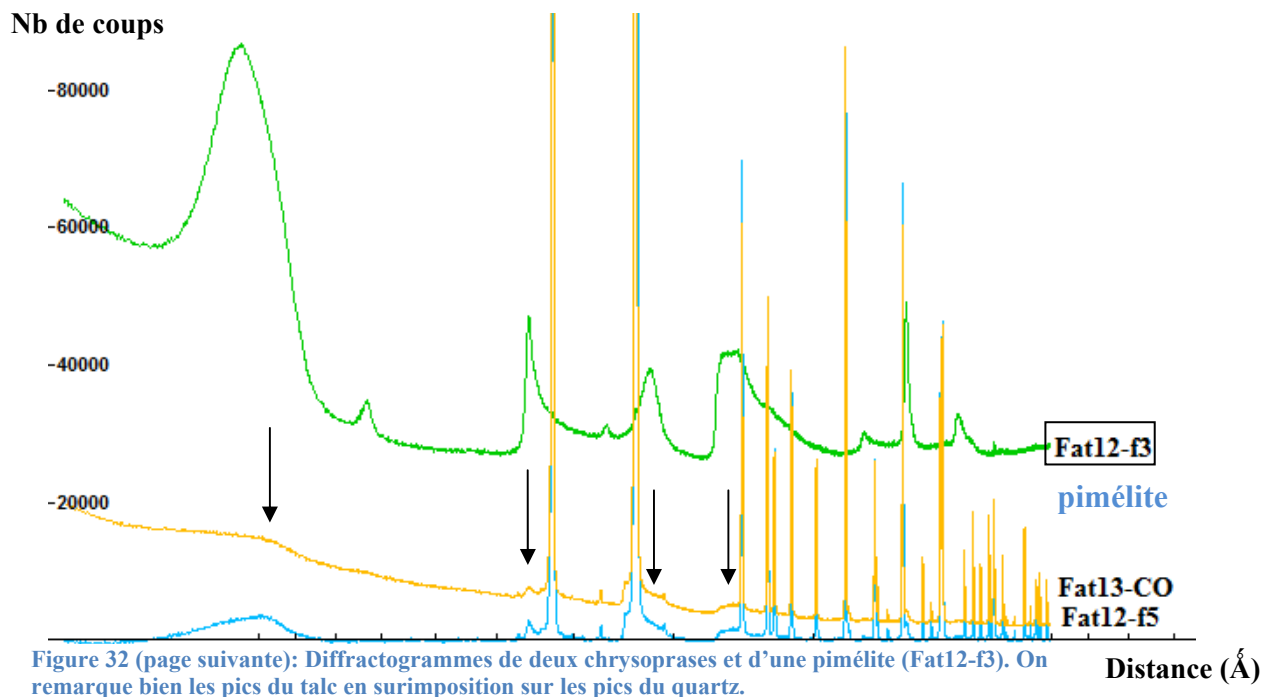


Figure 32 (page suivante): Diffractogrammes de deux chrysoprases et d'une pimélite (Fat12-f3). On remarque bien les pics du talc en surimposition sur les pics du quartz.

Des analyses en réflectance diffuse ont été menées. Les spectres obtenus correspondent bien au Ni en position octaédrique, ce qui confirme la concentration de Ni sous forme de paillettes de silicates riches en Ni (pimélite).

4.5 Etude des transitions à petite échelle dans les minéraux de veines de la mine Stanislas (STA10-a et b, STA-17)

4.5.1 La transition Kérolite-Pimélite, la plus fréquente.

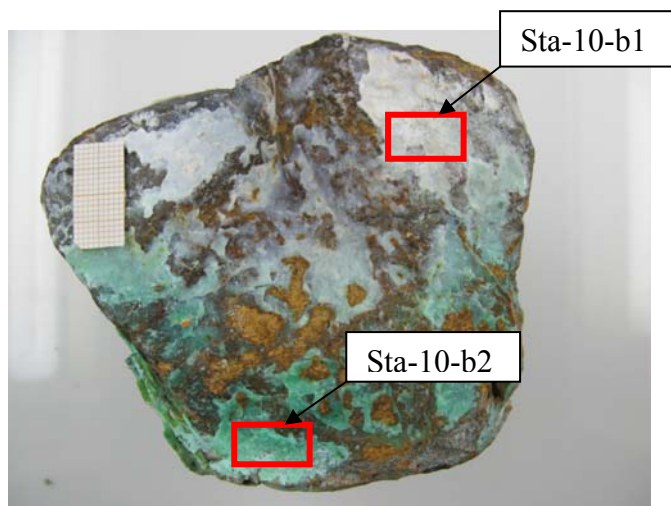


Figure 33: Photo de l'échantillon STA-10-b. Observation de la transition kérolite-pimélite

Les transitions observées sur le terrain (voir partie II) sont le fait de petites veines où le Nickel est piégé dans des minéraux très variés : selon le cas il s'agit d'une antigorite (STA-10-a), d'une kérolite (STA-10-b), ou encore d'une lizardite (STA-17). On observe également ce phénomène continu dans la falcondoïde (Thio-GM). On observe très nettement, sur la photo suivante le réseau secondaire qui découpe la roche en alvéoles cubiques qu'on surnomme « nid d'abeille » à juste titre, du fait de l'apparente régularité de cette fracturation. Cependant, il est étonnant d'observer la transition latérale entre le pôle kérolite et le pôle pimélite. Les échantillons prélevés présentent cette transition dans le plan de fracture, sous la forme de plaquages de talc-like bien identifiés.

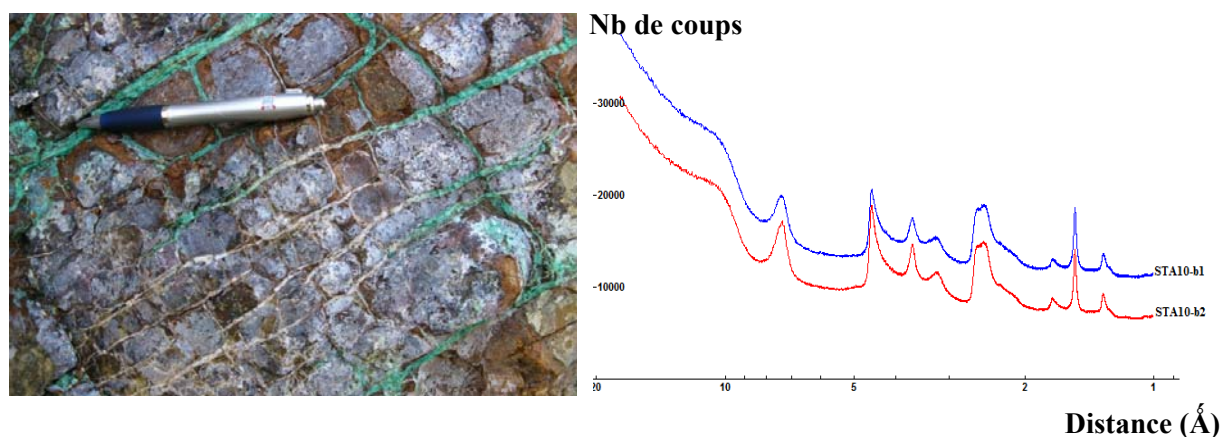


Figure 34: Détail d'affleurement d'une veine mixte kérolite-pimélite et diffractogrammes des pôles colorés et blanc (STA10-b1 et b2)

Les structures observées sont bien identiques comme le prouve le diffractogramme ci-dessus.

4.5.2 La Transition Lizardite beige-népoite : STA17

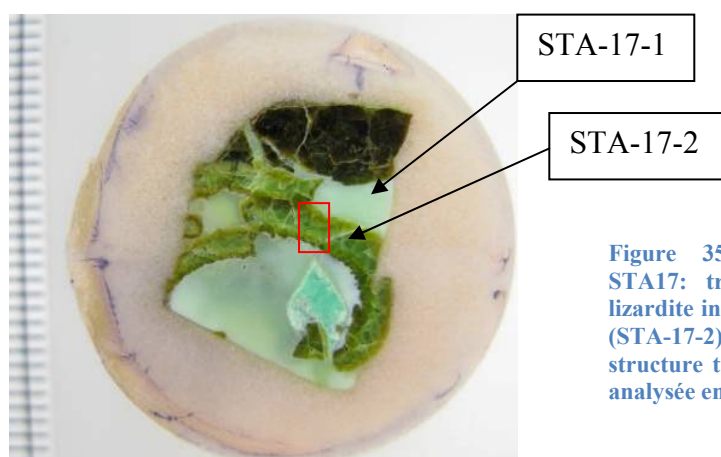
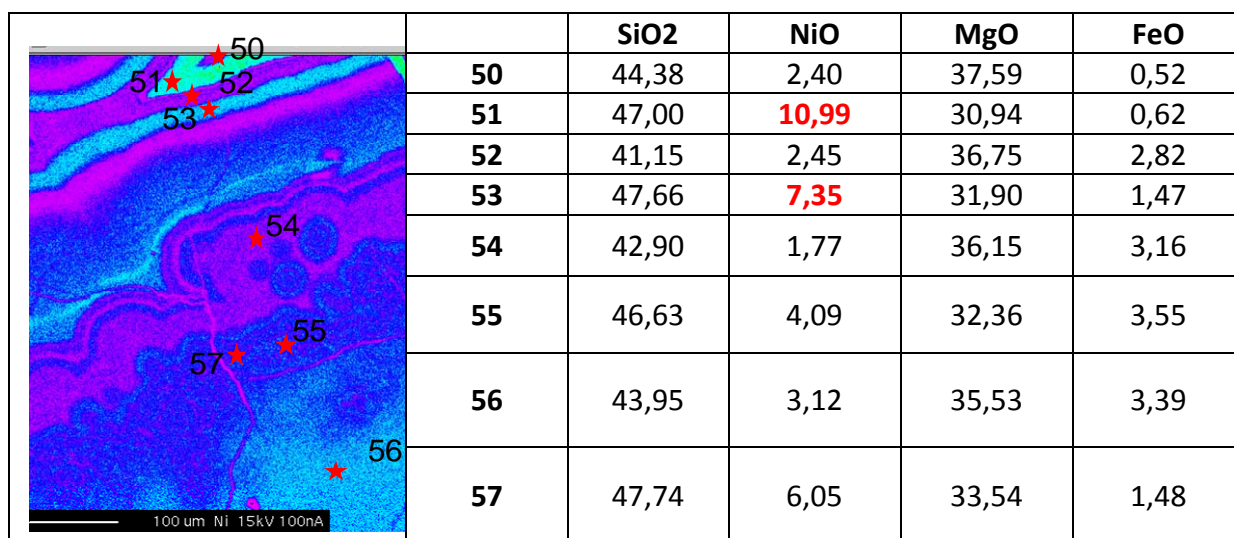


Figure 35: Photos de l'échantillon STA17: transition spectaculaire entre lizardite incolore (STA-17-1) et Népoite (STA-17-2) avec un changement de structure très net. Encadré rouge : zone analysée en MSE, résultats ci-dessous

L'échantillon STA17 permet de bien faire le lien entre lizardites incolores (teneur en Ni < 2%) et les népoites, bien cristallisées : STA-17-a est une lizardite vert pâle à 2% NiO et STA-17-b est une lizardite à 5-10% en moyenne dans les liserés enrichis (voir carto MSE ci-dessous).

Figure 36: Carto réalisée à la MSE sur une veine de népoite. A droite, le tableau des analyses chimiques



Sur cette carto réalisée à la MSE à Orléans, on observe une zonation de composition de la népoite en Ni qui laisse penser à plusieurs épisodes successifs de cristallisation avant le blocage par la lizardite vert clair crypto-cristalline.

Il est étonnant d'observer deux épisodes très nets de cristallisation :

- le premier montre la formation de népoite, dans le cas présent (peu commun) assez bien cristallisée (comme le confirme le pic principal du diffractogramme, plus resserré dans cette zone riche en Ni) en minéraux transparents d'une couleur verte intense, avec une morphologie en mamelons réguliers et une zonation de la teneur en Ni
- le second remplit les vides, avec une phase cryptocristalline mal cristallisée et très homogène en composition, avec une teneur inférieure à 3% NiO contrairement à la phase précédente.

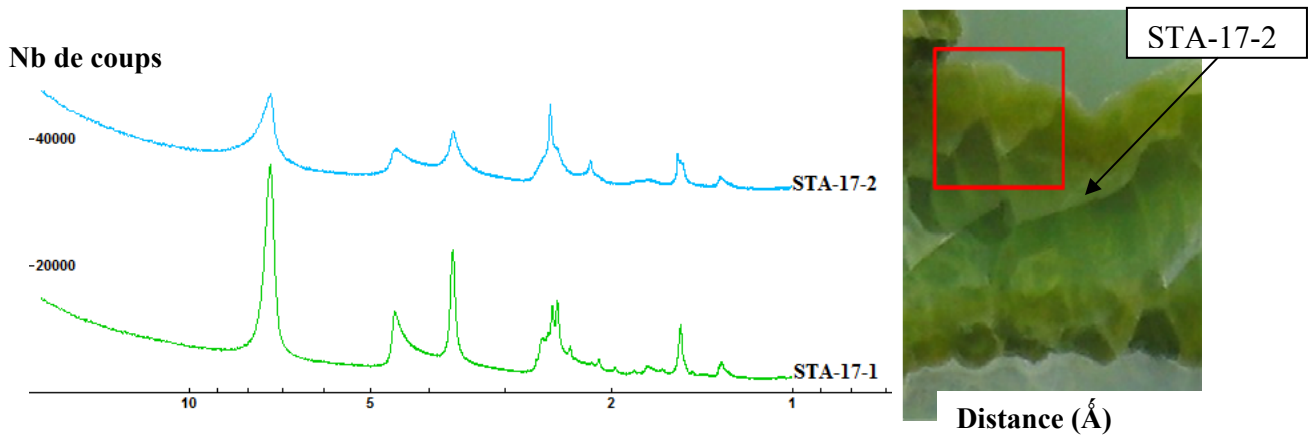
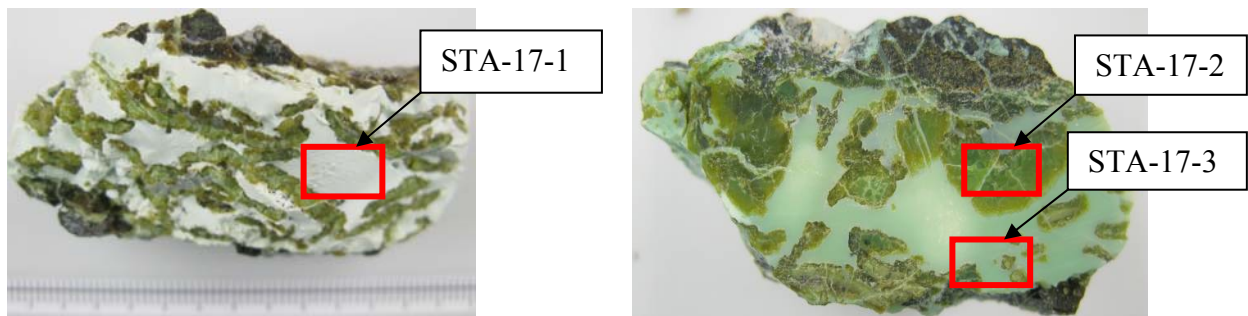


Figure 37: Diffractogrammes de la lizardite incolore (STA-17-1) et la népouite (STA-17-2). Photo associée

La technique de la réflectance diffuse permet en première approche, sur des minéraux de structure identique, en l'occurrence ici des lizardites plus ou moins proches du pôle Népouite, de donner une estimation analytique d'une observation qu'on peut faire à l'œil nu, à savoir l'évolution de la teneur en Ni. En l'occurrence, sur les deux échantillons analysés, on observe trois nuances de vert très frappantes, à savoir une teinte blanche pour STA-17-1, vert pâle pour STA-17-3 et vert foncé (couleur beaucoup plus intense, « concentrée », moins diffuse) pour STA-17-2.



La réponse spectroscopique est très nette, plus la couleur est importante, et on l'a vu avec les analyses, la teneur en Ni importante, plus les pics du Ni ont une intensité importante.

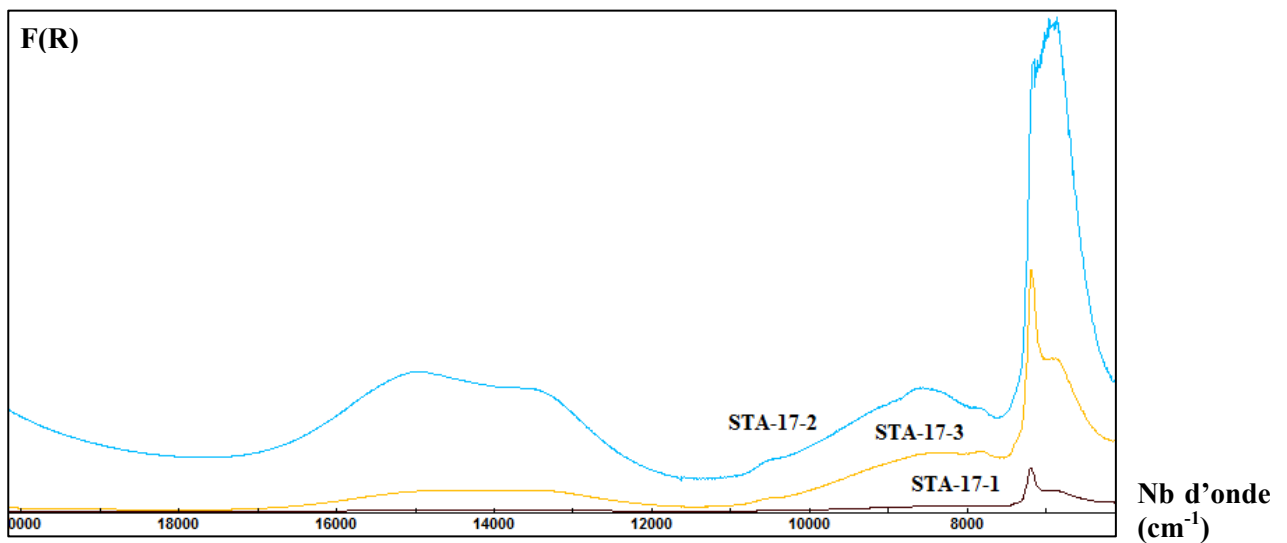


Figure 38: Spectres des trois variétés de lizardite de l'échantillon STA-17. On observe l'évolution de la taille des pics selon l'intensité de la couleur verte qu'on observait sur les échantillons macroscopiques.

4.5.3 Transition Talc bien cristallisé (STA-10-a1) et serpentine mal cristallisée (STA-10-a2, proche du pôle pécoraïte)

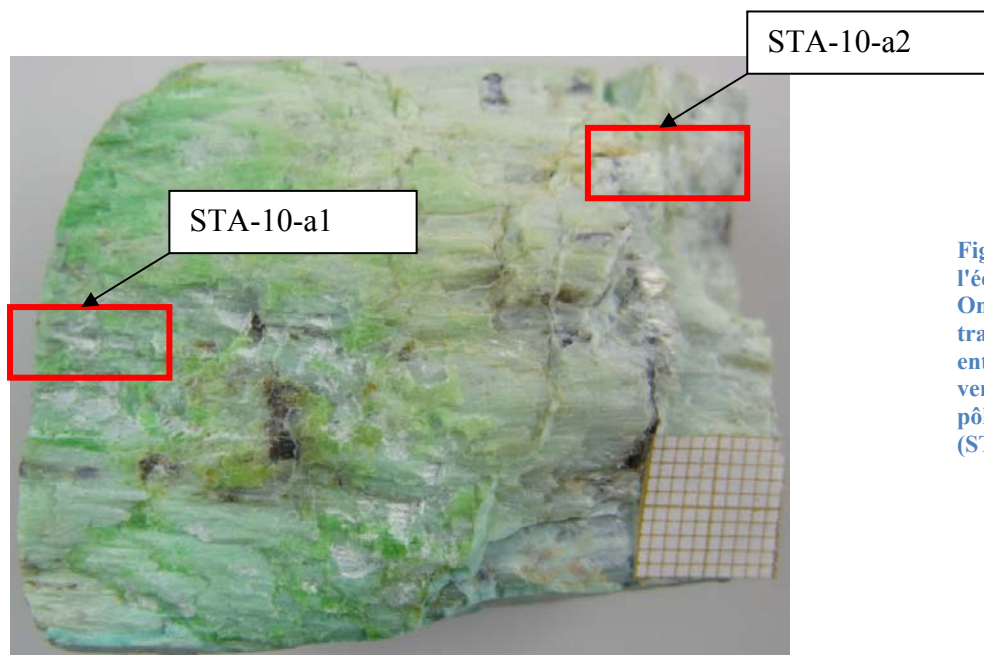


Figure 39: Photo de l'échantillon STA-10-a. On remarque bien la transition de couleur entre le pôle nickélifère vert (STA-10-a1) et le pôle magnésien blanc (STA-10-a2)

Les diffractogrammes des deux pôles Mg et Ni de la transition qu'on observe sur l'échantillon STA-10-a1 sont très nettement identiques. On est en présence ici d'une véritable imprégnation d'un minéral initial, un talc bien cristallisé, par un fluide très riche en Ni, imprégnation qui forme un mélange avec une serpentine verte proche du pôle pécoraïte d'après l'identification en DRX, la couleur verte signant la présence du Ni^{2+} dans le réseau cristallin. Il manque cependant des données d'analyse chimique pour confirmer ces observations.

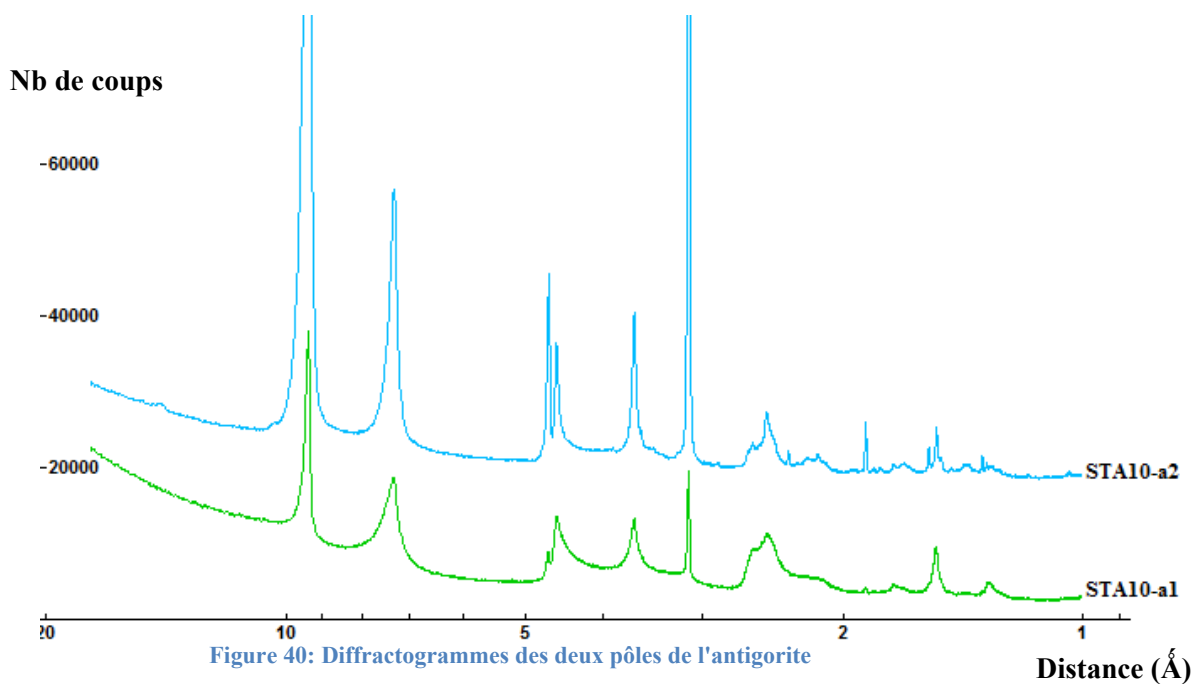


Figure 40: Diffractogrammes des deux pôles de l'antigorite

4.6 Interprétation des largeurs des pics principaux pour déterminer la cristallinité (taille des cristallites) des différentes espèces : la loi de Scherrer

Dans l'échantillonnage, l'étendue des valeurs pour t est comprise entre 5 et 126. Dans les tableaux présentés dans la suite, les minéraux sont classés par grandes familles, et par la taille des cristallites, ce qui permet de mettre en évidence les variations de cristallinité au sein même des familles.

4.6.1 Les serpentines, des minéraux bien cristallisés

Dans l'ensemble, les lizardites sont des minéraux bien cristallisés, le choix de la raie principale s'est porté sur la raie à 7,30 Å (001).

Famille de minéraux	Nom de l'Echantillon	N° d'analyse	λ_{Cu} K α	d(001)	Largeur à mi-hauteur	Position réflexion	Epaisseur du domaine cohérent	Taille du domaine cohérent
			Å	Å	$^{\circ}2\theta$	$^{\circ}2\theta$	Å	N
Serpentines	EdN-Kar1	22	1,54	7,34	0,30	12,04	592	81
	Fat12-a	10	1,54	7,30	0,32	12,15	555	76
	Fat12-e	13	1,54	7,27	0,33	12,19	538	74
	STA-17-1	33	1,54	7,38	0,50	12,00	355	48
	STA-17-3	35	1,54	7,38	0,52	12,00	342	46
	STA-17-2	34	1,54	7,45	0,81	11,90	219	29

Tableau 2: Tableau récapitulatif du calcul de la taille des cristallites des serpentines

4.6.2 Les talcs-like, des minéraux hétérogènes mal cristallisés, désordonnés

Famille de minéraux	Nom de l'Echantillon	N° d'analyse	λ_{Cu} K α	d(001)	Largeur à mi-hauteur	Position réflexion	Epaisseur du domaine cohérent	Taille du domaine cohérent
			Å	Å	$^{\circ}2\theta$	$^{\circ}2\theta$	Å	N
Talc	FAT-12-f3	3	1,54	7,30	0,23	12,10	773	106
	STA-17-KS	19	1,54	11,34	0,28	11,98	634	56
	STA-G2	7	1,54	7,82	0,72	11,30	245	31
	BON-FAT-11-a	29	1,54	7,41	0,86	11,93	207	28
	FAT-12-d	12	1,54	10,29	1,78	8,61	100	10
	STA-10-B2	31	1,54	10,85	1,83	8,16	97	9
	FAT-12-f4	4	1,54	10,20	1,97	8,68	90	9
	FAT-12-f3	3	1,54	10,40	1,98	8,52	89	9
BON-FAT-11-a	29	1,54	11,16	3,14	7,92	56	5	

Tableau 3: Tableau récapitulatif du calcul de la taille des cristallites des talcs

Les résultats présentés dans le tableau ci-dessus mettent en évidence un caractère bien particulier aux talcs-like, à savoir le mélange intime qu'il y a entre:

- d'une part une serpentine héritée bien cristallisée : pic autour de 7,30 Å
- d'autre part un talc très mal cristallisé.

Cette observation vaut autant pour les kérolites (Fat-11-a comme référence) que pour les pimélites (Fat-12-f3 comme référence).

4.6.3 Les Sépiolites : Des minéraux très tardifs

Famille de minéraux	Nom de l'Echantillon	N° d'analyse	λ_{Cu} K α	d(001)	Largeur à mi-hauteur	Position réflexion	Epaisseur du domaine cohérent	Taille du domaine cohérent
			Å	Å	°2 θ	°2 θ	Å	N
Sépiolites	Thio GM 1b	24	1,54	12,29	0,69	7,20	257	21
	Thio GM 1b	23	1,54	12,39	0,69	7,14	257	21

Tableau 4: Tableau récapitulatif du calcul de la taille des cristallites des sépiolites

Les résultats présentés ci-dessus montrent le caractère mal cristallisé des sépiolites (Thio GM). Avec deux valeurs à 21, ce sont parmi les minéraux les moins bien cristallisés de l'échantillonnage.

4.6.4 Les mélanges

Famille de minéraux	Nom de l'Echantillon	N° d'analyse	λ_{Cu} K α	d(001)	Largeur à mi-hauteur	Position réflexion	Epaisseur du domaine cohérent	Taille du domaine cohérent
			Å	Å	°2 θ	°2 θ	Å	N
Talc-serp	STA-10-A2	37	1,54	9,38	0,15	9,42	1182	126
	STA-10-A1	36	1,54	9,41	0,18	9,39	985	105
	STA-10-A2	37	1,54	7,34	0,33	12,04	538	73
	STA-10-A1	36	1,54	7,36	0,54	11,99	329	45

Tableau 5: Tableau récapitulatif du calcul de la taille des cristallites de l'échantillon STA-10-a

L'échantillon STA-10-a, présenté plus haut, met en jeu un mélange intime entre une serpentine relativement bien cristallisée (pic à 7,30 Å) et un talc très bien cristallisé (pic à 9,4 Å) avec des valeurs maximales à 126. Il y a manifestement un lien chronologique de l'un par rapport à l'autre, le talc étant le pôle Mg (incolore) très bien cristallisé.

Famille de minéraux	Nom de l'Echantillon	N° d'analyse	λ_{Cu} K α	d(001)	Largeur à mi-hauteur	Position réflexion	Epaisseur du domaine cohérent	Taille du domaine cohérent
			Å	Å	°2 θ	°2 θ	Å	N
Talc	STA-10-B1	30	1,54	10,85	1,77	8,14	100	9
	STA-10-B2	31	1,54	10,85	1,83	8,16	97	9
Chrysoprase	Fat12-f5	5	1,54	10,18	2,44	8,69	73	7

Tableau 6: Tableau récapitulatif du calcul de la taille des cristallites des échantillons STA-10-b et Fat-12-f5

L'échantillon STA-10-b présente les pôles kérolite et pimélite de la série des Talcs. Manifestement, ces minéraux sont particulièrement désordonnés et tardifs dans la cristallisation

La chrysoprase est un assemblage de quartz terminal et de paillettes de pimélite. Il n'est pas étonnant que la pimélite formée (pic à 10,18Å) soit très désordonnée, comme le confirment les observations au MEB et la position des chrysoprases dans la séquence « croco », tout au bout de la chaîne

4.6.5 Classification selon la taille

Le tableau ci-dessous présente les résultats du calcul de la taille des cristallites, cette fois dans l'ordre décroissant pour tous les échantillons, dans le but de comparer la chronologie reconstituée avec les observations de terrain en termes de chronologie relative des différents minéraux les uns par rapport aux autres.

Nom de l'Echantillon	N° d'analyse	$\lambda_{Cu\ K\alpha}$	d(001)	Largeur à mi-hauteur	Position réflexion	Epaisseur du domaine cohérent	Taille du domaine cohérent
		Å	Å	$^{\circ}2\theta$	$^{\circ}2\theta$	Å	t
STA-10-A2	37	1,54	9,38	0,15	9,42	1182	126
FAT-12-f3	3	1,54	7,30	0,23	12,10	773	106
STA-10-A1	36	1,54	9,41	0,18	9,39	985	105
EdN-Kar1	22	1,54	7,34	0,30	12,04	592	81
Fat12-a	10	1,54	7,30	0,32	12,15	555	76
Fat12-e	13	1,54	7,27	0,33	12,19	538	74
STA-10-A2	37	1,54	7,34	0,33	12,04	538	73
STA-17-KS	19	1,54	11,34	0,28	11,98	634	56
STA-17-a	33	1,54	7,38	0,50	12,00	355	48
STA-17-c	35	1,54	7,38	0,52	12,00	342	46
STA-10-A1	36	1,54	7,36	0,54	11,99	329	45
STA-G2	7	1,54	7,82	0,72	11,30	245	31
STA-17-b	34	1,54	7,45	0,81	11,90	219	29
BON-FAT-11-a	29	1,54	7,41	0,86	11,93	207	28
Thio GM 1b	24	1,54	12,29	0,69	7,20	257	21
Thio GM 1b	23	1,54	12,39	0,69	7,14	257	21
FAT-12-d	12	1,54	10,29	1,78	8,61	100	10
STA-10-B1	30	1,54	10,85	1,77	8,14	100	9
STA-10-B2	31	1,54	10,85	1,83	8,16	97	9
FAT-12-f4	4	1,54	10,20	1,97	8,68	90	9
FAT-12-f3	3	1,54	10,40	1,98	8,52	89	9
Fat12-f5	5	1,54	10,18	2,44	8,69	73	7
BON-FAT-11-a	29	1,54	11,16	3,14	7,92	56	5

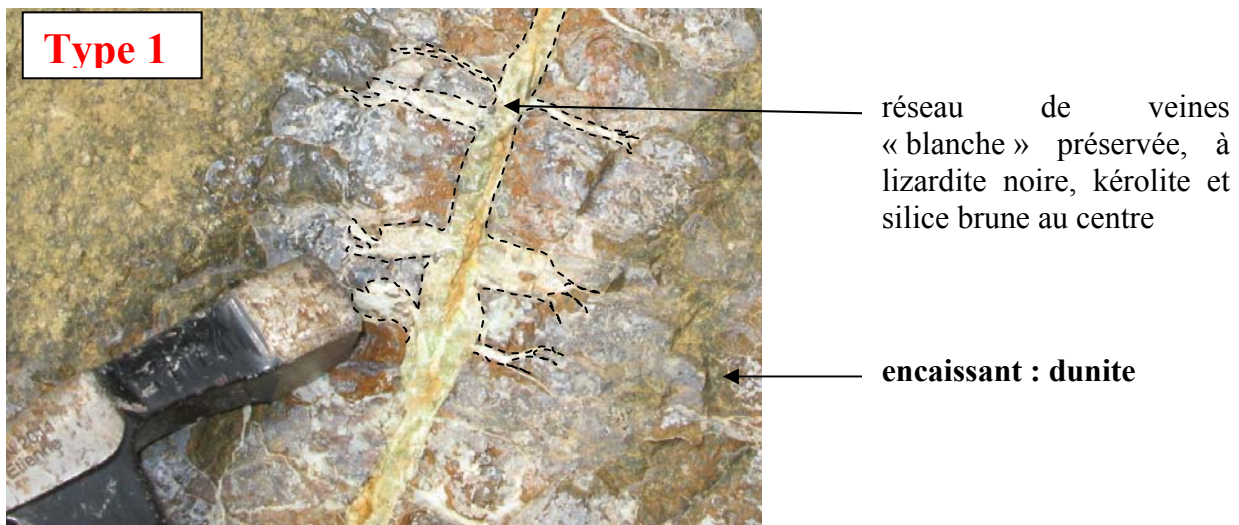
Tableau 7: Tableau récapitulatif du calcul de la taille des cristallites rangées dans l'ordre décroissant pour tous les échantillons

Si on considère le critère de la taille des cristallites comme un indicateur du caractère précoce/tardif des minéralisations, à savoir que les minéraux précoces sont bien cristallisés, et les minéraux tardifs de basse température sont mal cristallisés, désordonnés, l'ordre reconstitué est le suivant :

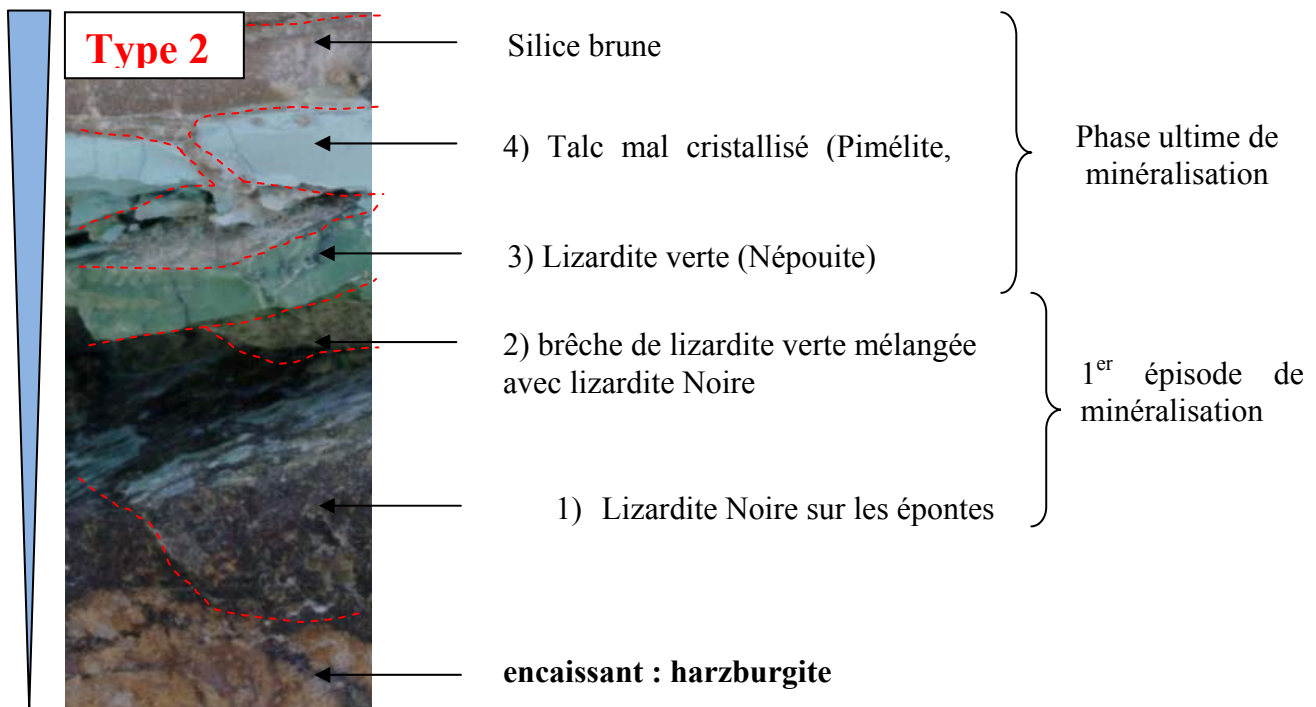
- 1) Talc bien cristallisé STA-10-a2
- 2) Serpentes, lizardites primaires
- 3) Talc-like désordonnés
- 4) chrysoprase : pimélite en inclusion la plus désordonnée

4.7 Discussion

Lors des missions d'échantillonnage sur le terrain en Nouvelle Calédonie, nous avons pu observer à maintes reprises la présence de facies brêchiques très nets dans certains factures principales a forte contrainte tectonique, où la complexité des assemblages brouillait totalement la perception de la chronologie des épisodes de transferts de fluides et de minéralisation des veines. En revanche, à Fatma et Poro, des remplissages secondaires moins affectés par la tectonique, ont permis de mieux percevoir la chronologie des événements. D'après les observations à l'affleurement, et les données de minéralogie acquises au cours de ce stage, on peut donc reconstituer la chronologie suivante:



TRANSITION



Teneur en Ni

Figure 41: Schéma d'interprétation des séries minéralogiques observées et de leur relation chronologique

Tout l'enjeu est de comprendre quels paramètres contrôlent le positionnement de la transition pimélite (bleu vert)-kérolite (blanche), si on prend cet exemple, qui rappelons le, est le plus fréquemment observé. Est-ce la porosité dans la veine qui limite à un moment donnée l'infiltration des fluides riches en Ni ? L'étude aux différentes échelles permet, sinon d'apporter des réponses, tout du moins de fournir un certain nombre de pistes de réflexion.

4.7.1 Minéraux hérités du premier épisode de serpentinitisation, incorporant le Ni de façon secondaire

L'étude des transitions minéralogiques kérolite-pimélite à l'affleurement (partie II), et des échantillons prélevés, a permis d'établir les observations suivantes :

- 1) les transitions sont observées dans des veines secondaires, de petite taille (toujours infra-centimétrique) où il n'y a pas d'évidence de circulation de fluide en masse. Pas d'indices cinématiques, pas de remobilisation de la kérolite.
- 2) l'enrichissement en Ni semble venir du réseau de veine principale (type 2), auquel se connecte la veine secondaire radiale (type 1).
- 3) la transition se fait progressivement, c'est-à-dire sans qu'on puisse localiser précisément le contact entre le pôle Mg et le pôle Ni de la série considérée. Si on prend l'exemple de l'échantillon Thio GM, il apparaît très nettement que ce sont de petites fractures qui découpent la sépiolite, fractures dans lesquelles s'infiltrèrent les fluides, et où se réalise un double phénomène :
 - a. échange cationique $Mg \rightarrow Ni$ avec imprégnation des sépiolites Mg environnantes
 - b. Cristallisation de sépiolite nickélicifère dans les espaces lacunaires

On peut noter que la tectonique a probablement affecté différemment les veines principales et les veines secondaires, ce qui permettrait d'expliquer les cas où on observe des brèches, des minéralisations riches, et des minéralisations primitives pauvres en Ni. Les minéraux hérités sont généralement bien cristallisés, comme le montrent à la fois les observations minéralogiques aux différentes échelles et l'application de la loi de Scherrer.

4.7.2 Minéraux néoformés, mal cristallisés

Les phases néoformées, qu'on trouve en abondance dans les veines principales localisées essentiellement au niveau de l'harzburgite, peuvent être regroupées selon leur structure cristalline : il s'agit de lizardites nickélicifères (Népouite), de Talcs Ni (Pimélites) et de Silices nickélicifères (Chrysoprase). On note de façon plus anecdotique la présence de Sépiolite nickélicifère, relativement peu répandue sur les gisements, sauf à Thio, où on l'a surnommée le « Gâteau de la Mariée ».

Ces phases sont mal cristallisées, la taille des cristallites est en effet minimale au sein de la série analysée en DRX, et les minéraux sont des phases hydratées, qui sont classiquement considérées comme des produits de cristallisation à basse température, dans des conditions de sub-surface.

CONCLUSION

Ce stage a été une merveilleuse occasion de combiner à la fois des travaux d'observation et d'échantillonnage sur le terrain, et une analyse minéralogique fine des échantillons au laboratoire. Ces deux approches complémentaires ont permis d'améliorer certains points concernant la compréhension des mécanismes de piégeage du Ni dans les silicates hydratés lors des différents épisodes successifs de transferts de fluides, transferts qui empruntent un réseau de fractures largement contrôlé par l'activité tectonique propre au contexte géodynamique régional.

Il apparaît donc que les minéraux mis en place successivement ont une forme de cristallisation de plus en plus désordonnée, avec un enrichissement relatif des minéraux au cours du temps. Ceci est dû au fait que les phases hydratées, en particulier les dernières à avoir cristallisé, népouite et pimélite en particulier, ont des énergies de stabilisation du Nickel dans leur réseau particulièrement élevées. Ces données fournies par la littérature sont bien entendu confirmées par les observations que nous avons menées.

Les épisodes de transferts de fluides enrichis en Ni affecte de façon inégale le réseau de fractures. En effet on observe à l'échelle de l'affleurement des hétérogénéités entre un encaissant harzburgitique et des boules de dunité très dures et peu altérées (et donc peu altérables). A ces hétérogénéités se superposent une hétérogénéité entre des zones minéralisées au niveau des grands systèmes de fracture, et des zones lézardées par des petites veines secondaires à lizardites-kérolite, manifestement non affectées par les enrichissements observés en continuité latérale.

La disposition des zones de transition suit de près la transition dunité-harzburgite (sans qu'on puisse toutefois l'établir comme une loi, étant donné le peu d'informations à ce sujet dans la littérature) mais également peut se retrouver plusieurs fois au niveau d'une même veine connectée à deux veines principales. Ce phénomène, étudié aux différentes échelles, révèle que l'enrichissement de ces veines secondaires se fait à petite échelle, dans des micro-fractures qui augmentent localement la porosité du système et permettent la circulation des fluides, et la cristallisation de silicates hydratés très riches en Ni. Lorsque ces veines ne se forment plus (sous l'effet de mécanismes mal compris), l'enrichissement n'est pas prolongé, ce qui donne lieu à des zones entières bien souvent dans l'horizon dunitique, absolument dépourvues de minéralisations hydratées.

Par ailleurs, des mesures en spectroscopie UV-vis-proche Infra rouge ont été menées sur tous les échantillons. L'exploitation future des résultats permettra d'apporter des éléments complémentaires pour mieux comprendre les modalités de piégeage du Ni dans le réseau, et en particulier la stabilité du Ni dans les minéraux hydratés.

Bibliographie


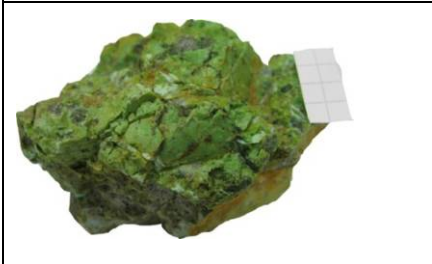
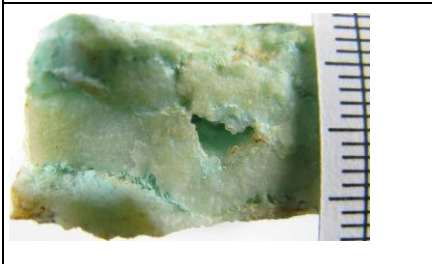

- Bouichet G., « *Transfert et concentration des métaux dans différentes phases minérales au cours de l'altération des roches ultrabasiques ; exemple de la distribution des métaux dans les sédiments des rivières du sud de la Nouvelle-Calédonie* ».
- B.D Cervelle et al., 1982, “*Cristallochimie des lizardites substituées Mg-Fe-Ni par spectrométrie visible et infrarouge proche*”, Clay Minerals.
- Cluzel D. et al., 2001, « *Tectonic accretion and underplating of mafic terranes in the Late Eocene intraoceanic fore-arc of New Caledonia (S-W Pacific): geodynamic implications* », Tectonophysics.
- Chardon D., Chevillotte V., 5/06/2006 « *Morphotectonic evolution of the New Caledonia ridge (Pacific Southwest) from post-obduction tectonosedimentary record* », online
- Leguéré, J., 1976. « *Des corrélations entre la tectonique cassante et l'altération supergène des péridotites de Nouvelle-Calédonie* », Thèse, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 80 pp.
- Manceau et al, 1985, “*Nickel bearing clay minerals: I. Optical spectroscopic study of nickel crystal chemistry*”, Clay minerals Journal.
- Manceau et Calas, 1985, “*Heterogeneous distribution of Nickel in hydrous silicates from New Caledonia ore deposits*”, American Mineralogist, volume 70, pages 549-558.
- Manceau et Calas, 1986, “*Nickel-Bearing clay Minerals: II. Intracrystalline distribution of Nickel: an X-Ray absorption study*”, Clay Minerals.
- Mondésir et Decarreau, 1987, “*Synthèse entre 25 et 200°C de lizardites Ni-Mg. Mesure des coefficients de partage solide-solution aqueuse pour le couple Ni-Mg dans les lizardites* », Bulletin Minéralogique, n°110, pages 409-426.
- Paris, J.P., 1981. « *Géologie de la Nouvelle-Calédonie. Un essai de synthèse* ». Mém. BRGM 133, 1–278.
- Petit S., Robert J-L, 1995, “*Contribution of spectroscopic methods to 2:1 clay characterization* », *elf Aquitaine production*.
- Trescases J.J., 1975. « *L'évolution géochimique supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale. Formation des gisements nickélifères de Nouvelle-Caledonie* ». Mémoires ORSTOM, Série Géologie, 78.
- Ulrich M. et al., 2010, « *Multiple melting stages and refertilization as indicators for ridge to subduction formation : The New Caledonia ophiolite* », Elsevier.
- Ulrich et al., 16/08/2010, « *Péridotites et serpentinites du complexe ophiolitique de la Nouvelle Calédonie* », Thèse de doctorat.

- Wendlandt, W.M . and Hecht, Harry (1966), “*Reflectance spectroscopy*”, Interscience Publishers.
- White W., Mc Carthy G., 1971, “*Optical spectra of chromium, nickel, and cobalt – containing pyroxenes*”, The American Mineralogist.

- ANNEXES-

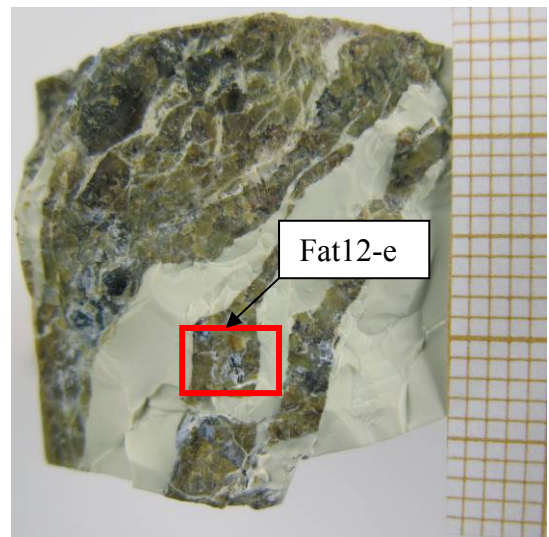
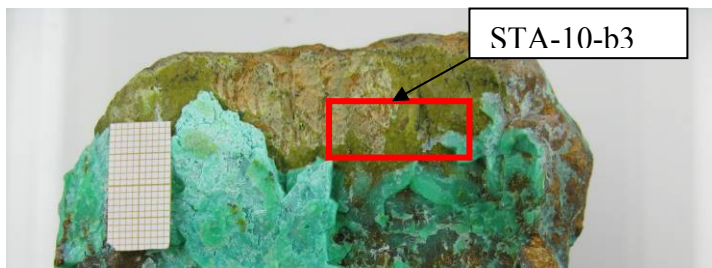
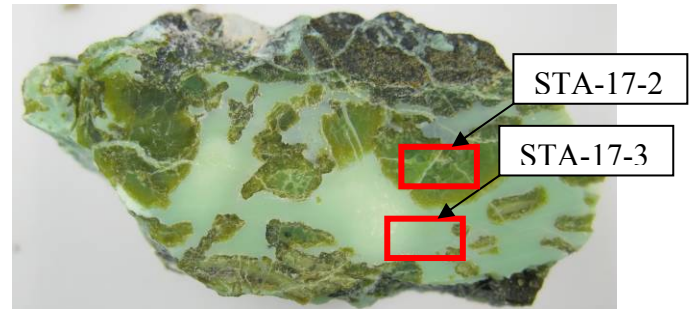
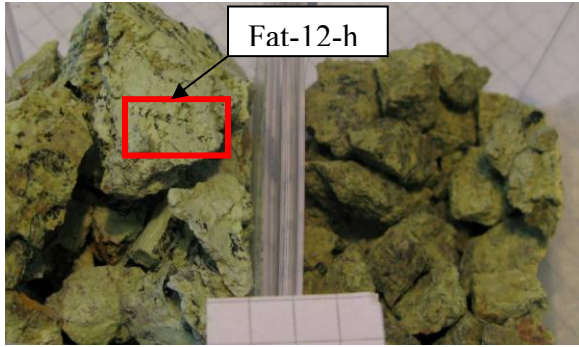
Annexe 1: Echantillonnage de l'affleurement Fat12

	<p>FAT12-a Antigorite avec dendrites d'oxydes de Mn</p>		<p>FAT12-f1 Lizardite noire</p>
	<p>FAT12-b Trémolite verte</p>		<p>FAT12-f2 Népoite</p>
	<p>FAT12-c Népoite</p>		<p>FAT12-f3 Pimélite</p>
	<p>FAT12-d Pimélite et silice</p>		<p>FAT12-f4 Willemséite</p>
	<p>FAT12-e Lizardite bi- phasée (blanc-brun)</p>		<p>FAT12-f5 Chrysoprase</p>
	<p>FAT12-h Népoite très altérée</p>		<p>FAT12-f6 Silice terminale avec Pimélite</p>

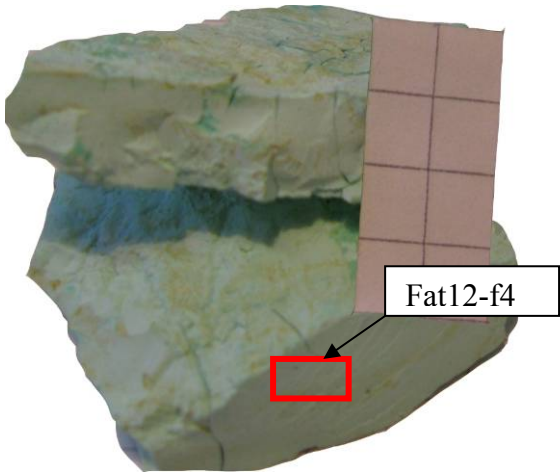
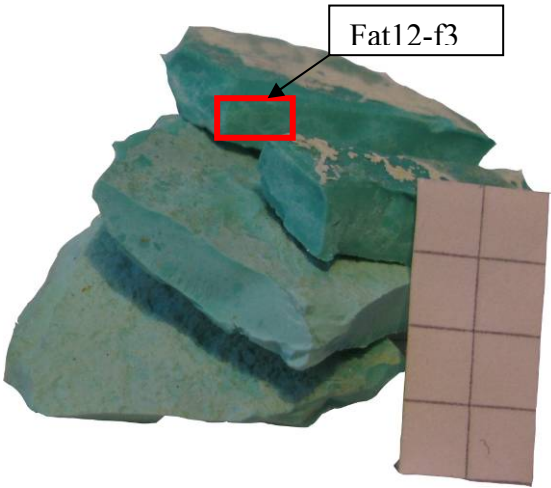
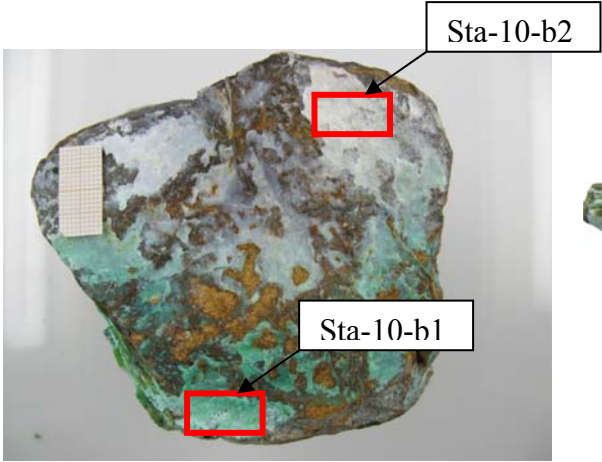
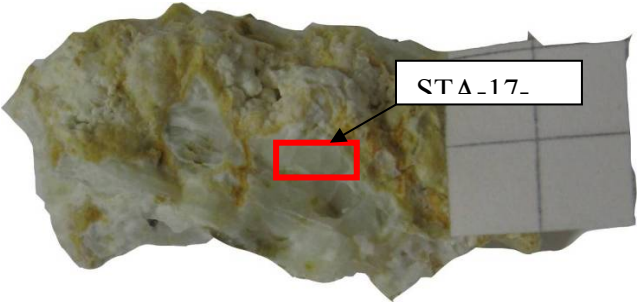
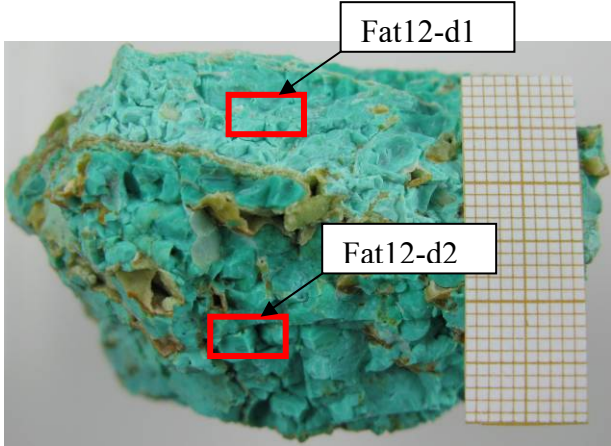
	<p>STA-G Echantillon complet d'une veine</p>
	<p>STA-16</p>
	<p>STA-18</p>
	<p>STA-17-KC</p>

Annexe 3: Echantillons de lizardite.

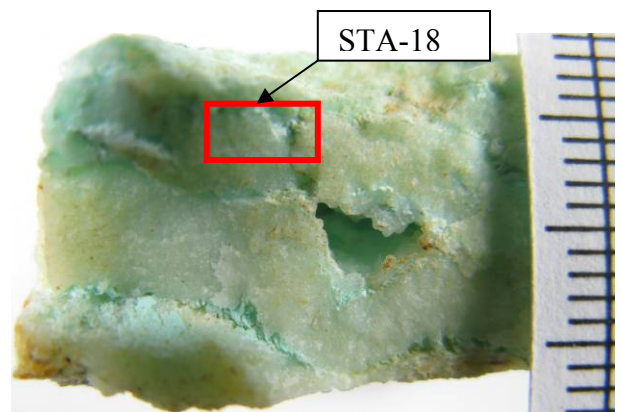
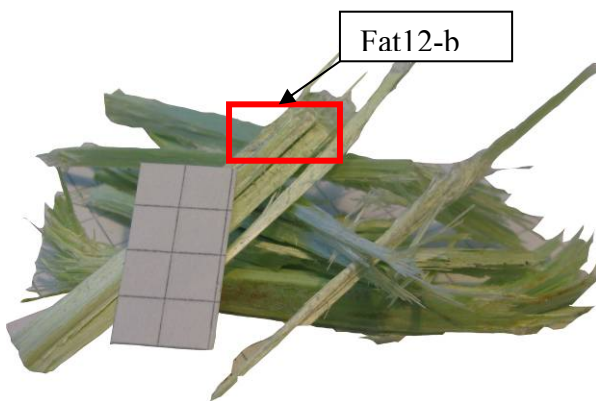
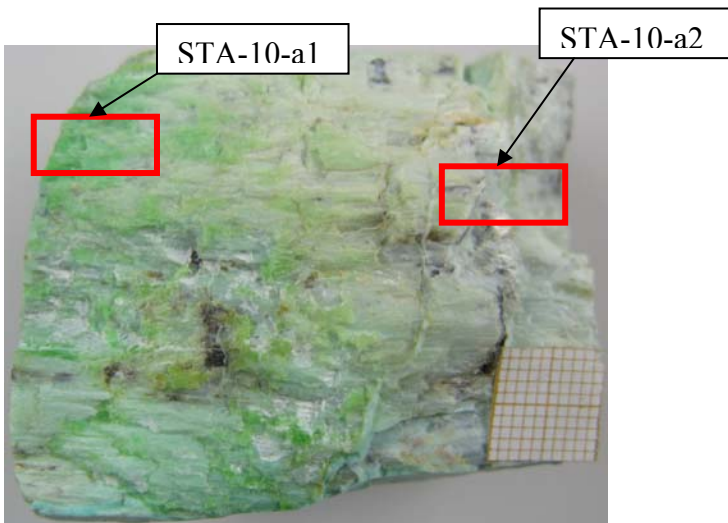
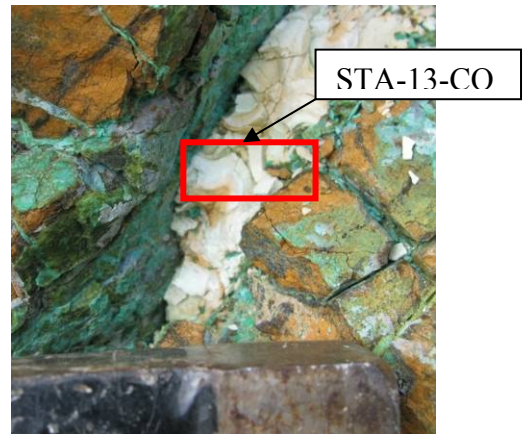
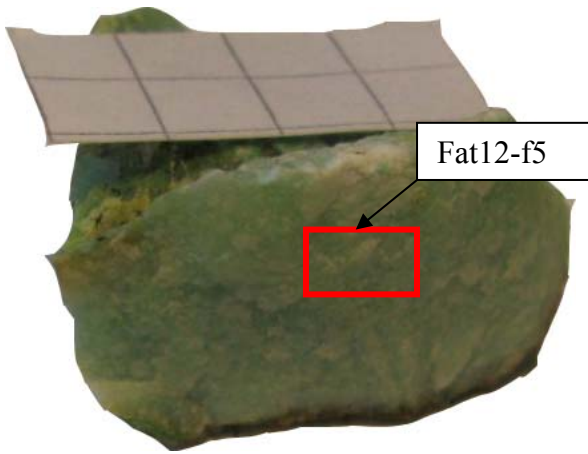
Diversité et ressemblances



Annexe 4: Echantillons de Talcs: diversité et ressemblances



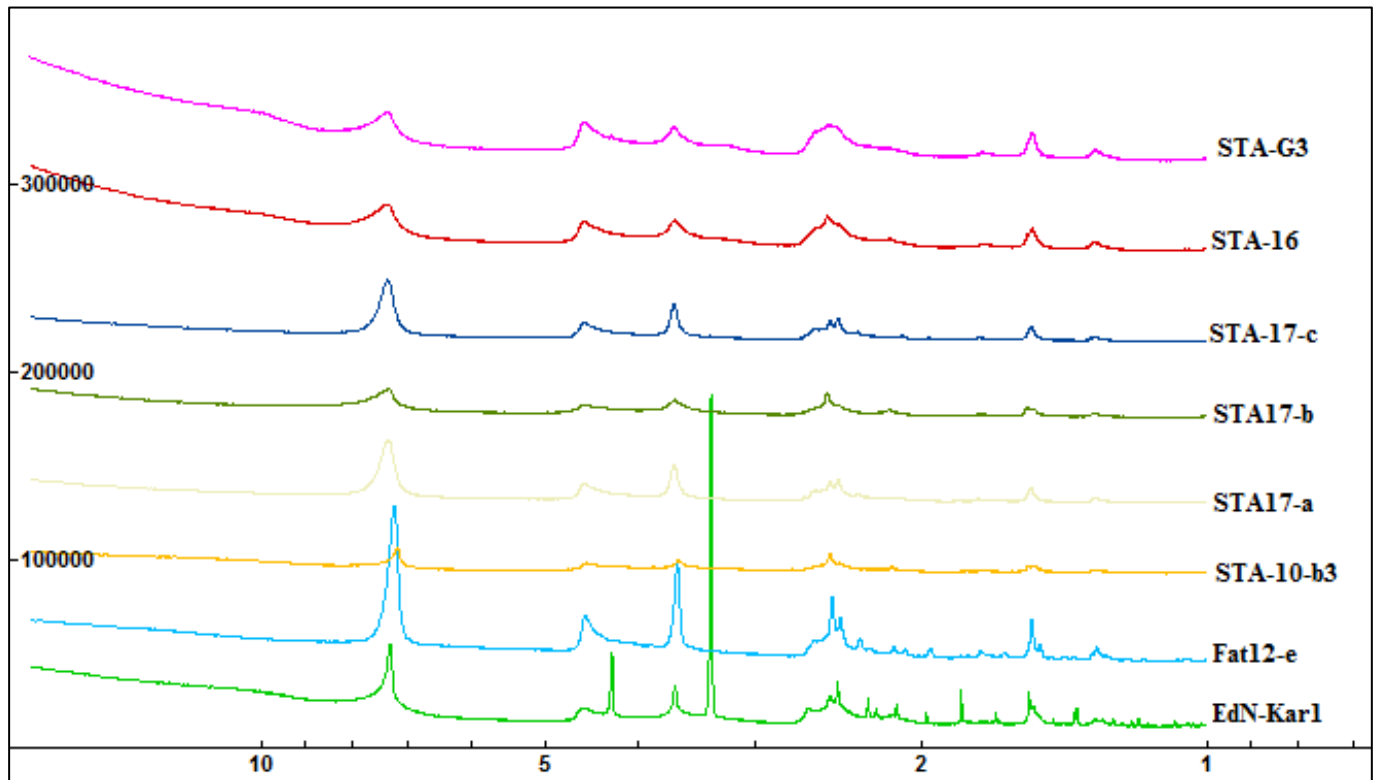
Annexe 5: Autres minéraux. Chrysoprase, Antigorite, Trémolite, Transitions



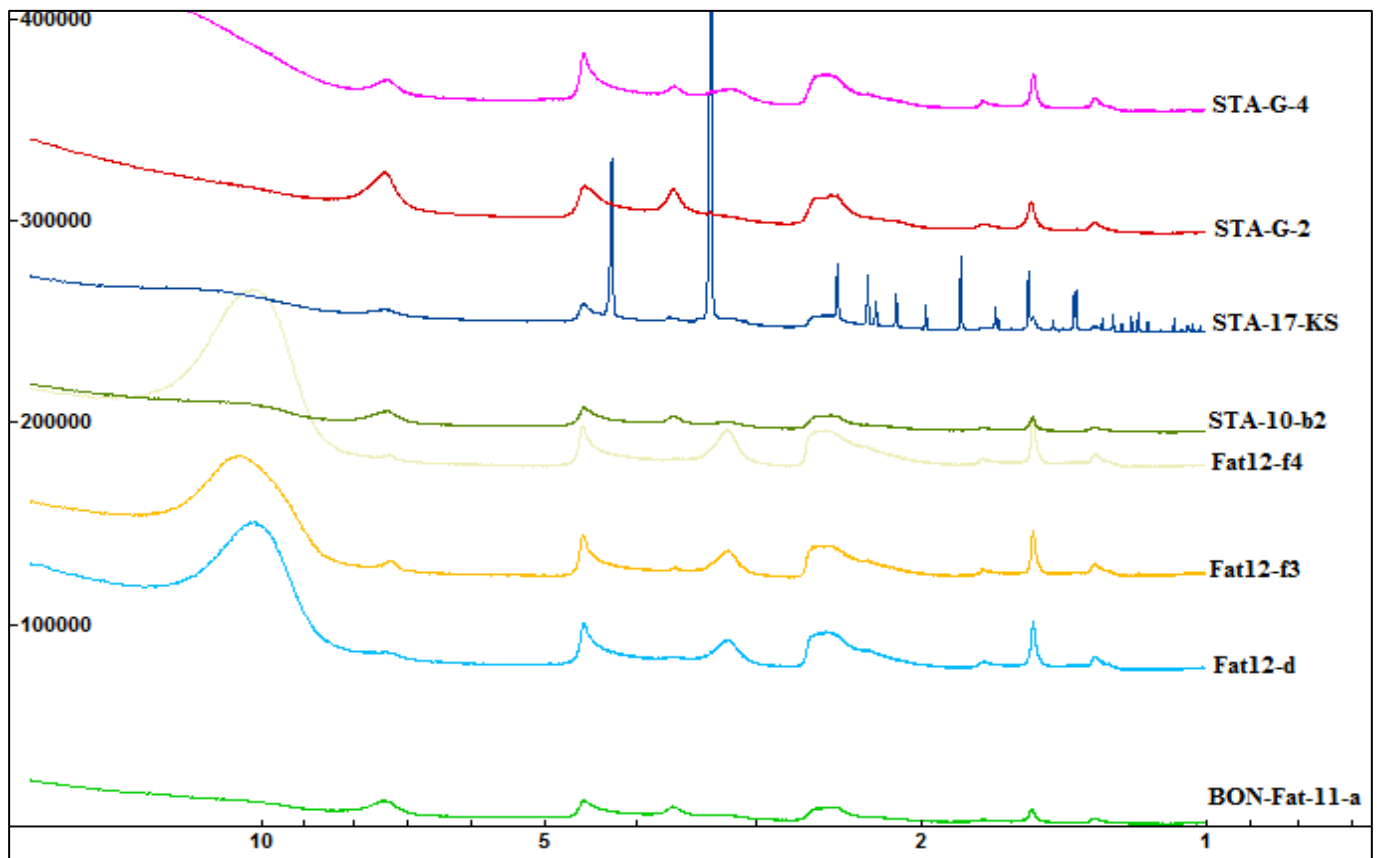
Annexe 6: Résultats d'analyses DRX(1). Série des lizardites et des Talcs-like

Les Lizardites :

Rq : diffractogrammes en Å (abscisse) et Nb de coups (ordonnée)



Les Talcs : Kérolite – Pimélite



Rq : diffractogrammes en Å (abscisse) et Nb de coups (ordonnée)

