



---

**Rapport de stage de Master 2**  
**Géologie de l'Exploration et des Réservoirs (GER)**  
**Géosciences Montpellier (2015/2016)**

**par**  
**Alexandre Cugerone**

**Place des métaux stratégiques dans l'histoire  
hercynienne des Pyrénées : l'exemple du dôme de  
Bossost (Haute-Garonne)**

*Soutenance publique le 15 juin 2016*

---

<b>Rapporteurs :</b>	M. Lopez	Géosciences Montpellier
	B. Gibert	Géosciences Montpellier
<b>Maître de stage :</b>	B. Cenko-Tok	Géosciences Montpellier
<b>Encadrants :</b>	A. Chauvet	Géosciences Montpellier
	E. Le Goff	BRGM, Montpellier
	L. Bailly	BRGM, Orléans

## **ABSTRACT**

Les gites Pb-Zn de la zone axiale des Pyrénées présentent des concentrations anormales en germanium, un élément de plus en plus utilisé dans l'industrie de haute technologie. Ces concentrations se localisent uniquement dans des minéraux à germanium (brunogéierite ( $\text{GeFe}_2\text{O}_4$ ), argutite  $\text{GeO}_2$ ,...), un mode d'occurrence du Ge très rare à l'échelle mondiale. Et cette minéralisation se situe dans des terrains fortement déformés et modérément métamorphisés (bas grade) durant l'orogène Hercynienne (Carbonifère).

L'étude de terrain a été réalisée dans trois gites de la Zone Axiale des Pyrénées Pb-Zn, Argut, Pale de Rase et Pale Bidau, combinée à des observations microscopiques et des analyses minéralogiques et géochimiques (EPMA, LA-ICPMS). Ces différentes méthodes ont permis de mieux comprendre la disposition de cette minéralisation à Ge présente uniquement dans le sulfure de zinc (ZnS) et d'émettre des hypothèses concernant les modes de formation de ces inclusions.

Les études minéralogiques, et structurales ont permis de repérer l'arrangement de la minéralisation principale, sa composition, sa texture très déformées et recristallisée, l'absence de minéralisation à Ge dans les échantillons stratiformes prélevés, et la place des minéraux à Ge, préférentiellement en bords de grains de sphalérite (ZnS). Les études géochimiques ont permis de montrer des concentrations en Ge et en éléments traces anormales (autour des inclusions de minéraux à Ge) dans des sphalérites globalement pauvres en éléments traces (excepté en Pb et en Cd). Des concentrations en éléments traces Cu, Ga, Ge, Ag, Sb et Pb plus importantes ont été mesurées dans différentes structures de déformation (stylolites, fractures, ...) pouvant montrer une certaine mobilité de ces éléments dans la maille de la sphalérite.

Le rôle de la déformation et du métamorphisme, apparait important dans la formation de ces fortes concentrations en Ge présentes dans ces minéraux. Ils paraissent être des facteurs clés dans la formation de la minéralisation à Ge de la Zone Axiale Pyrénées par rapport à d'autres gisements Pb-Zn peu déformés (MVT du Tennessee (E-U)) où le Ge se place dans la maille de la sphalérite.

## **REMERCIEMENTS**

Ce stage de fin de Master 2 fait partie de la campagne RGF Pyrénées 2015/2016 du BRGM.

Je tiens à remercier tout d'abord Bénédicte Cenki-Tok pour m'avoir sélectionné, et m'avoir aidé et soutenu durant tout le stage. Merci aussi à Alain Chauvet pour m'avoir apporté ses connaissances en structurales aussi bien sur le terrain qu'en microscopie. Je voudrais aussi remercier mes encadrants BRGM, Elisabeth Le Goff, pour ses conseils, mais aussi Laurent Bailly pour sa précieuse aide sur l'observation des minéralisations métalliques durant les quelques jours passés au BRGM Orléans.

Je remercie aussi les différentes personnes qui m'ont aidé durant certains points clés de mon stage : Bernard Boyer pour son aide pendant la création du « setting » d'analyse à la microsonde (EPMA), Olivier Bruguier pour son aide dans l'utilisation du Laser ICP-MS, à Christophe Nevado et Doriane Delmas pour leurs lames minces toujours parfaites et dans les temps.

Merci aux collègues et amis de ma promo GER pour les moments de joie et d'entraide passés parfois autour d'un (des) verre(s), instants indispensables durant un stage.

Merci enfin à ma famille et à tous les gens qui m'ont épaulé durant ces 6 mois.

# SOMMAIRE

<b>1) INTRODUCTION :</b>	<b>3</b>
<b>2) ETAT DE L'ART :</b>	<b>3</b>
1) METAUX STRATEGIQUES ET PYRENEES :	3
I) UTILITE ET ECONOMIE DU GERMANIUM :	4
a) <i>Découverte, propriétés et utilités du germanium (Ge) :</i>	4
b) <i>Economie du germanium : aujourd'hui, un des 20 éléments les plus critiques au monde :</i>	4
II) METALLOGENIE DU GERMANIUM :	5
1) <i>Affinités géochimiques et abondance dans la croûte :</i>	5
2) <i>Gîtologie du germanium :</i>	6
III) LE SULFURE DE ZINC (ZNS) : CARACTERISTIQUES ET MINERAL PORTEUR DE GE EN TRACES OU EN INCLUSIONS:	8
1) <i>Reconnaissance macroscopique et microscopique du sulfure de zinc:</i>	8
2) <i>Le sulfure de zinc : porteur de Ge en traces :</i>	8
1) Contrôle cristallographique connu de la répartition du germanium dans le sulfure de zinc :	8
2) Exemples de micro-textures de la sphalérite avec du germanium en trace:	9
A) MVT du Tennessee (Est des Etats-Unis)	9
B) Filons de Noailhac – Sainte-Salvy (France) :	10
3) <i>Le sulfure de zinc : porteur de minéraux avec du Ge en majeur:</i>	10
1) Minéraux à germanium :	10
2) Exemples de micro-textures de la sphalérite avec présence de germanium en majeur :	11
Type Kipushi-Tsumeb (Centre-sud de l'Afrique):	11
3) <i>Exemple d'une micro-texture de la sphalérite dans les Pyrénées :</i>	12
Ouest de la zone axiale des Pyrénées (Massif de Cinco Villas, Espagne):	12
<b>3) CONTEXTE GEOLOGIQUE</b>	<b>12</b>
1) LA CHAINE PYRENEENNE :	12
2) MINERALISATIONS METALLIQUES DANS LES PYRENEES :	13
3) CONTEXTE TECTONO-STRUCTURAL :	13
4) DEFORMATIONS ET STRUCTURES :	13
5) PRESENTATION DES GITES ETUDIES :	16
• <i>Etude structurale de terrain:</i>	18
1) Pale Bidau :	18
2) Pale de Rase :	19
3) Argut-dessus :	20
<b>4) METHODES ANALYTIQUES :</b>	<b>21</b>
1) MICROSCOPIE OPTIQUE :	21
2) MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB), MICROSONDE ELECTRONIQUE (EPMA) :	22
3) LASER ICP-MS:	23
<b>5) ETUDE MICROSCOPIQUE (OPTIQUE) :</b>	<b>24</b>
MICROSTRUCTURES DANS LES MINERALISATIONS DES GITES Pb-Zn DES PYRENEES :	24
1) <i>Relations microscopiques encaissant-minéralisation :</i>	24
2) <i>Relations dans les veines entre la gangue (quartz-carbonate) et les sulfures :</i>	26
3) <i>Relation entre sulfures et minéraux à germanium :</i>	30
a) Méthode d'observation :	30
b) Contexte structural et textural inclusions de minéraux à germanium :	31
<b>6) ANALYSES GEOCHIMIQUES :</b>	<b>33</b>
1) <i>Analyse des minéraux à germanium:</i>	33
• Analyse à la microsonde (EPMA):	33

- Analyse des éléments traces au laser ICP-MS: ..... 35
- 1) *Analyse des éléments majeurs, mineurs et traces dans la sphalérite* : ..... 35
- Analyse à la microsonde EPMA : ..... 35
- 1) Concentrations en éléments majeurs: ..... 35
- 2) Comparaison de la concentration d'éléments dans les zones sombres et claires de la sphalérite brune :. 36
- 3) Profils de concentration autour des inclusions de brunogéierite : ..... 37
- Teneurs en éléments traces dans les sphalérites des gîtes étudiés (LA-ICPMS) : ..... 39
- 1) Concentrations en éléments traces dans certaines structures dans la sphalérite : ..... 40

**7) DISCUSSION :** ..... **42**

1) *Spécificité de la zone axiale des Pyrénées au niveau du germanium* : ..... 42

2) *Expression de la minéralisation sulfurée dans les gîtes Pb-Zn étudiés* : ..... 43

3) *Texture particulière de la sphalérite* : ..... 43

4) *Le germanium, sa place dans la minéralisation sulfurée* : ..... 44

5) *Géochimie des minéraux à Ge et de la sphalérite*: ..... 44

6) *Rôle du métamorphisme et de la déformation*: ..... 45

**8) CONCLUSION ET PERSPECTIVES:** ..... **47**

**9) BIBLIOGRAPHIE :** ..... **48**

## Calendrier des travaux réalisés durant ce stage

	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin
Terrain	24-27 septembre	14-15				Terrain prévu
Biblio						
Microscopie		Structurale et minéralogie	BRGM	Repérage bruno et microtexture		
Géochimie				EPMA 3 jours	Traitement	LA-ICPMS 10 mai
Congrès			RGF	RIG		
Rédaction rapport						Préparation Oral 15 juin

# 1) Introduction :

Certains métaux rares sont de nos jours de plus en plus recherchés et demandés avec l'essor des nouvelles technologies High-Tech et du photovoltaïque. On les appelle les métaux stratégiques et l'Union Européenne en a fait une liste de plus de vingt éléments. Parmi eux se trouve les petits métaux comme le germanium (Ge), le gallium (Ga) ou l'indium (In) par exemple. Ils se trouvent le plus souvent en petites quantités associés à d'autres métaux. Leurs processus de concentration et de piégeage sont encore mal connus.

Les gisements plomb-zinc possèdent la particularité de posséder des concentrations anormales en petits métaux. Dans la zone axiale des Pyrénées, les gîtes Pb-Zn sont anormalement riches en métaux stratégiques et particulièrement en germanium. La quasi-totalité de ces gîtes est encaissée dans des dômes cambro-ordoviciens de la zone axiale au sud de la faille Nord-Pyrénéenne. La zone d'étude se situe dans le nord du dôme de Bossost/Garonne et plus particulièrement dans trois gîtes Pb-Zn : Argut-dessus, Pale Bidau, et Pale de Rase. La minéralisation en germanium est reconnue dans de nombreux gîtes des Pyrénées (au moins 43 indices, [Johan et al, 1983](#)) comme étant très particulière à une échelle mondiale ([Laforet, et al, 1981](#)). En effet, des fortes teneurs en germanium se concentrent dans des petites inclusions de minéraux d'une dizaine de microns dans la sphalérite (ZnS). Parfois même dans des minéraux qui n'ont été décrits que dans la zone axiale des Pyrénées (cf : minéraux d'argutite et de carboïrite, [Johan, et al 1983](#))

La déformation et/ou le métamorphisme en lien avec l'expression de la minéralisation dans les gîtes à germanium est à l'heure actuelle peu étudiée. Soit parce que les minéralisations étudiées sont peu déformées et métamorphosées comme pour les gîtes MVT du Tennessee ([Bonnet, 2014](#)). Soit parce que les empreintes du métamorphisme et de la déformation en lien avec la minéralisation n'ont pas été étudiées (cf le gîte de Noailhac-Sainte-Salvy ([Bélissont et al, 2014 ; Bélissont et al, 2016](#)) dans la Montagne Noire (France)).

Néanmoins certaines études portant sur des gîtes particuliers à germanium, de type Kipushi ([Kamona & Friedrich, 2007 ; Chabu, 1990](#)) font état d'une minéralisation sulfurée déformée et particulièrement affectée par le métamorphisme. Cette minéralisation contient des minéraux à germanium mais aucune analyse détaillée sur cette minéralisation n'a été faite. Une autre étude se portant sur des gîtes Pb-Zn encaissés dans des sédiments carbonifères de l'ouest de la zone axiale des Pyrénées décrit une minéralisation sulfurée très déformée et métamorphosée durant l'Hercynien ([Pesquera & Velasco, 1993](#)). Mais aucune minéralisation à germanium n'a été décrite. Dans les deux cas, aucun lien entre la déformation, le métamorphisme et la minéralisation à germanium, n'a été fait.

Cette étude repose sur une analyse combinée de terrain, d'observations microscopiques détaillées et d'analyses minéralogiques et géochimiques sur les échantillons prélevés des trois sites choisis. Ceci afin de dresser le cadre géologique et structural le plus complet possible et d'essayer de déterminer si la déformation et le métamorphisme hercynien a joué un rôle dans la formation de ces indices à Ge particuliers.

## 2) Etat de l'art :

### 1) Métaux stratégiques et Pyrénées :

La chaîne pyrénéenne est constituée de plusieurs dômes cambro-ordoviciens qui concentrent l'essentiel des anciens gisements zinc-plomb des Pyrénées.

Ces teneurs ont permis des avancées notables dans le domaine scientifique. Le gallium a, par exemple, été découvert au XIX<sup>ème</sup> siècle dans les sphalérites du gîte de Pierrefitte. Mais aussi certains minéraux de germanium comme l'argutite (GeO<sub>2</sub>) ou la carboïrite ont été découverts et ne sont connus que dans les

Pyrénées ([Johan et al., 1983](#)). Dans notre étude, on va s'intéresser plus particulièrement aux anciens gisements de Pb-Zn d'un dôme cambro-ordovicien, le dôme de Bossost situé dans les Pyrénées centrales. En effet, plusieurs rapports BRGM ([Michard, 1970](#) ; [BRGM, 1984](#)) font état de la présence de minéraux à germanium dans la sphalérite, dans des gîtes Pb-Zn du nord du dôme. Ainsi dans ce rapport, l'étude sera largement focalisée sur l'analyse de la minéralisation à germanium.

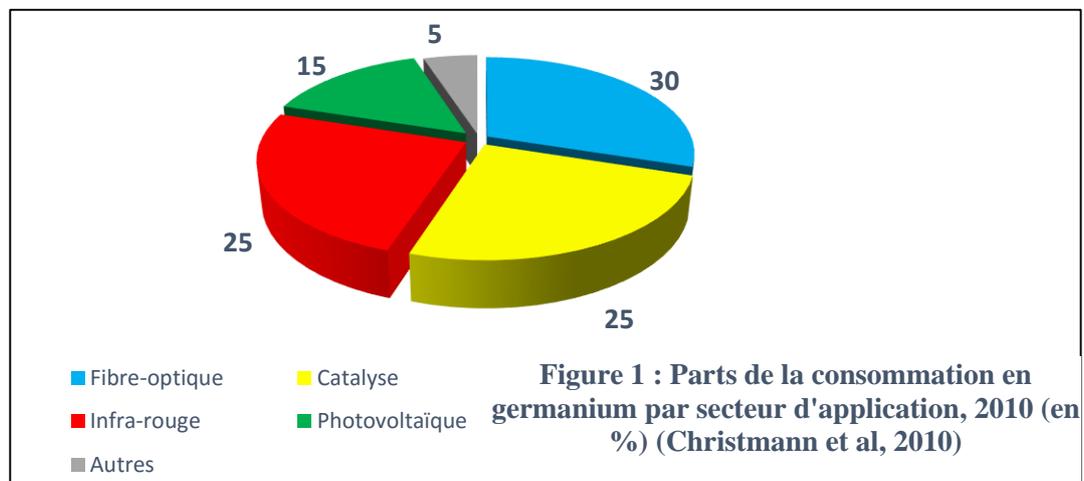
## I) Utilité et économie du germanium :

### a) Découverte, propriétés et utilités du germanium (Ge) :

Le germanium (Ge), le 32<sup>ème</sup> élément du tableau de Mendeleïev, fut décrit pour la première fois par C. Winkler en 1886 en Allemagne dans le district de Freiberg (Saxe) ([Seifert & Sandmann, 2005](#)). Cet élément était associé à une minéralisation polymétallique riche en argent, et plus particulièrement dans un nouveau minéral, l'argyrodite, un sulfure argentifère de germanium ( $Ag_8GeS_6$ )

C'est avec le développement des nouvelles technologies électroniques, photovoltaïques et optiques, débutant après la seconde guerre mondiale, que ce métal semi-conducteur est apparu sur le marché des matières premières.

-Il est utilisé dans l'industrie de l'infra-rouge ([Figure 1](#)) surtout militaire (25% du germanium consommé dans le monde ([Bonnet, 2014](#))), et dans la fibre optique, son principal domaine d'utilisation dans le monde (30% aux Etats-Unis, 2010 ([Figure 1](#))). C'est aussi un excellent catalyseur (utile par exemple pour la fabrication des bouteilles de plastiques (environ 25% du germanium consommé dans le monde, [Christmann et al., 2011](#))).



### b) Economie du germanium : aujourd'hui, un des 20 éléments les plus critiques au monde :

Jusque dans les années 1990, la France a été un producteur important de Ge dans le monde, grâce à la mine de Saint-Salvy. Cet ancien gisement de type filonien Zn-Ge-Ag-Pb-Cd, a été actif de 1973 et 1990 et a permis à la France de produire jusqu'à 20% de la production mondiale en germanium en 1980 ([Höll et al., 2007](#)) avec un teneur moyenne de 750 ppm de Ge contenu dans les sphalérites.

En 2014, la production de germanium était estimée à environ 165 tonnes ([Jewell & Kimball, 2015](#)). Elle est contrôlée par un nombre très limité de pays. Mais la Chine domine considérablement la production du métal : elle contrôle plus de 65% du Ge importé par les Etats Unis ([Jewell & Kimball, 2015](#)). Durant les prochaines années, la consommation de Ge devrait augmenter notamment dans le domaine de la fibre optique et surtout

du photovoltaïque. Par ailleurs, le germanium est à l'heure actuelle très peu recyclé dans les produits en fin de vie (< 1%) du fait notamment des petites teneurs en ce métal dans les produits (recyclage de type EOL-RR, voir [Graedel et al., 2011](#)).

Ainsi le Ge apparaît comme un métal de plus en plus utile dans nos sociétés. On peut voir ci-dessous la criticité du germanium pour l'Europe ([Figure 2](#)) La criticité d'un élément est le rapport entre son risque d'approvisionnement (lié à la localisation de ses sources) et son importance économique.

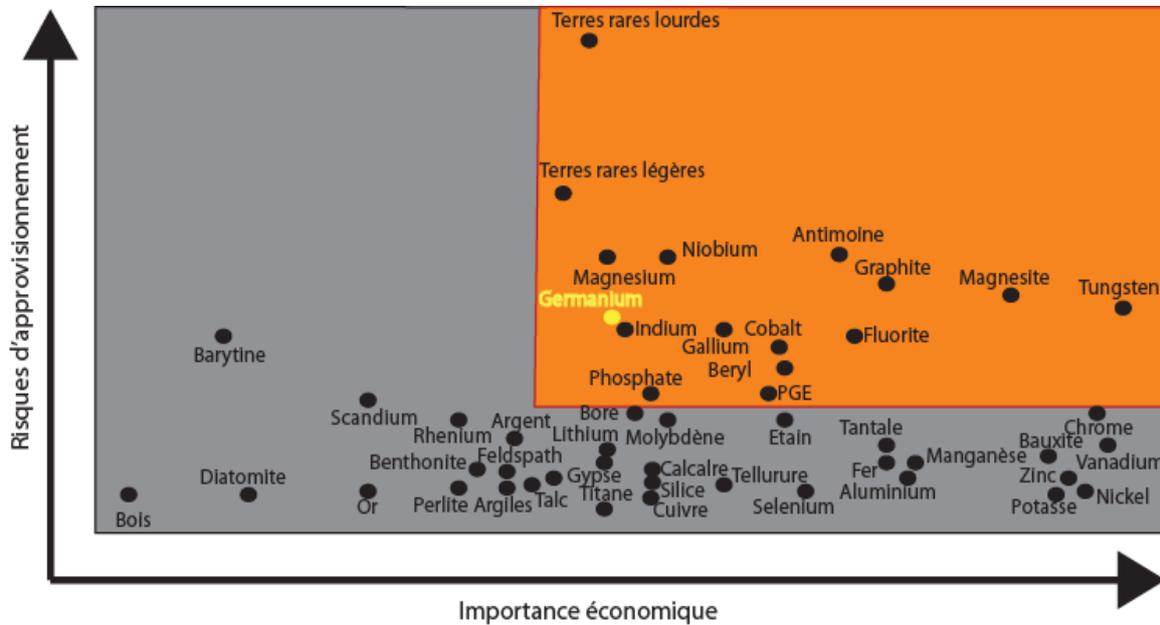


Figure 2 : Criticité des éléments et minéraux en Europe d'ici 2030, avec la présence du germanium (en jaune) dans la zone dite critique en orange (Commission européenne (2014) (modifié))

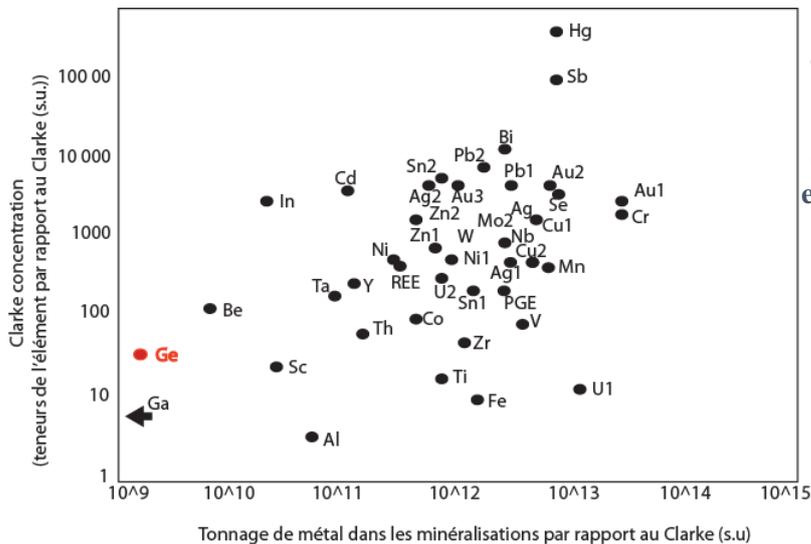
## II) Métallogénie du germanium :

### 1) Affinités géochimiques et abondance dans la croûte :

Le Ge est un élément qui possède plusieurs comportements géochimiques. Il est *sidérophile* du fait de ses fortes concentrations dans les météorites ferreuses (de 0.1 ppm à quelques milliers de ppm ([Bernstein, 1985](#))). Il peut avoir un comportement *lithophile* avec des teneurs dans des granites et certains minéraux comme la muscovite pouvant atteindre parfois les 700 ppm ([Höll et al., 2007](#)). Ce comportement est marqué notamment grâce à la substitution entre le  $Si^{4+}$  et le  $Ge^{4+}$  ([Bélissont et al., 2016](#)). Il présente aussi un comportement *chalcophile* du fait de sa capacité à s'associer au soufre pour former des sulfures de germanium (rénierite, briartite, ...). Enfin, il a une forte affinité avec la matière organique (*organophile*). C'est même l'élément le plus organophile du tableau de Mendéléiev ([Bernstein, 1985](#)).

Par ailleurs, les teneurs en Ge dans la croûte continentale (Clarke) atteignent en moyenne 1.4 ppm ([Laznicka, 2014](#)). Ceci est relativement élevé par rapport à des concentrations comme le molybdène (1 ppm), l'indium (0.05 ppm) ([Höll et al., 2007](#)). Par contre le Clarke d'un autre élément stratégique, le gallium (15 ppm) reste supérieur à celui du germanium. L'abondance moyenne du germanium dans le noyau atteint par ailleurs 37 ppm ([Höll et al., 2007](#)).

Malgré cette relative abondance, du moins pour le germanium et le gallium dans la croûte, aucun grand gisement de germanium et même de gallium ou d'indium n'est aujourd'hui connu (*Figure 3*) (grand gisement = supérieur à 10 000 tonnes de Ge, Ga ou In). Ces éléments ne forment que très rarement des minéraux propres. Ils préfèrent rester disséminer ou se substituer à d'autres éléments dans la structure cristalline de certains minéraux ([Laznicka, 1999](#)). Au niveau du germanium, plusieurs exemples de substitutions, permettent son enrichissement dans le sulfure de zinc. Ces substitutions couplées impliquent souvent des éléments monovalents comme le cuivre ou l'argent ([Bélissont et al., 2016](#)).



**Figure 3 : Comparaison des teneurs exploitées des éléments par rapport au Clarke en fonction du tonnage de métal produit par rapport au Clarke (index de tonnage). Les valeurs correspondent aux plus grandes accumulations exploitées pour chaque métal (source : [Laznicka, 1999](#) (modifié)).**

Ge : Tsumeb (Namibie, type Kipushi) avec une teneur moyenne entre 262 et 376 ppm.

Ga : Brockman (Australie) avec une teneur moyenne de 150 ppm (index de tonnage faible (de l'ordre de  $10^7$ )).

In : Mount Pleasant (Canada) avec un enrichissement de 150 ppm en moyenne.

## 2) Gîtologie du germanium :

Le Ge est tout le temps extraie sous forme de sous-produit, c'est-à-dire qu'il ne représente jamais le principal produit extraie dans une mine. Cet élément est majoritairement extraie des gisements à charbon-lignite et SEDEX (Zn-Pb). Les gisements de type MVT (Pb-Zn) représentent un troisième type actuellement économique (*Figure 4*) pour l'extraction du germanium, avec par exemple le gisement de Gordonsville (E-U). Du fait de la baisse des cours des métaux, et de son caractère de sous-produit, le germanium n'est plus extrait actuellement dans certains gîtes. En effet, dans les gîtes de type Kipushi et notamment à Tsumeb (Namibie) qui présentait pourtant une des plus grandes réserves de germanium du monde (2160 tonnes ([Höll et al., 2007](#))), il n'est plus économique. De même pour les gîtes filoniens Ag-Pb-Zn-Cu, qui sont pourtant les gîtes historiques de germanium avec l'ancien gisement de Freiberg (Allemagne) et de Sainte-Salvy (France).

D'autres concentrations en germanium peuvent apparaître dans les systèmes épithermaux et porphyriques mais restent très peu documentées. La minéralisation apparaît cependant souvent associée à l'argent sous forme d'argyrodite ( $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ) ([Yun et al., 1993](#)). Certains enrichissement en Ge dans les oxydes et hydroxydes de fer peuvent aussi apparaître dans des zones d'oxydation de certains gîtes (Apex Mine, gîte de type Kipushi).

En conclusion, la sphalérite et les charbons-lignites représentent les principaux minéraux porteurs de germanium. Le germanium est alors contenu dans la maille de ces minéraux. Peu de gîtes à travers le monde contiennent des minéraux propres à germanium. Seulement deux parmi tous ces gîtes comportent des concentrations en cet élément uniquement dans ces minéraux à Ge : les gîte de type Kipushi (*Figure 4*) et Pb-Zn des Pyrénées (présents dans cette étude). Les concentrations en Ge dans de nombreux types de gîtes présentent ainsi peu d'intérêt en termes d'extraction surtout actuellement lorsque le prix des matières premières associées (charbon, Zn, Pb) est bas. Même si certains gisements à faible teneur comme celui de Red Dog (Alaska, E-U) permettent une production du fait des énormes tonnages de sulfure de zinc présents (>85 Mt de minerai à 17% de zinc (source : USGS Alaska Data File)).

Principaux types de gîtes avec présence de germanium (les gîtes colorés en bleus sont les gîtes où le germanium peut être parfois économique (après 1990))		Concentrations moyennes en Ge (ppm)		Minéral(aux) hôte(s)	Roche(s) hôte(s)	Localité(s) type(s)	Structures et genèse des dépôts	Références
Charbons et lignites (contact entre des fluides magmato-hydrothermaux et les charbons-lignites) formés par enfouissement de la matière organique)		850 (10-2500)	Charbons et lignites	Charbon, interlité avec du chert et des carbonates	Lincang lignite mine (Chine), Novikovskoye (Russie)	Minéralisation surtout située au sommet et à la base du bassin houillier, et au contact entre la lignite et le chert-carbonate	Qi et al., 2011 / Frenzel, et al., 2014 / Höll et al., 2007	
SEDEX (fluides de basses températures minéralisés qui remontent en surface grâce notamment aux grandes failles bordières syn-sédimentaires)		94 à Red Dog (E-U), qq dizaines de ppm à Jinding (Chine)	ZnS	Roches clastiques ou carbonatées: black-shales marins carbonifères (Red Dog), grès terrestres cénozoïques (Jinding)	Red Dog (E-U), Kupferschiefer (Allemagne), Jinding (Chine)	Minéralisation syngénétique tabulaire, lenticulaire associée à des failles syn-sédimentaires. Des traces de volcanisme peuvent être présent. Les gisements exploités sont à fort tonnage	Höll et al., 2007 / Graham et al., 2009	
Filon Ag-Pb-Zn-Cu (épisode à Ge associé globalement à un épisode magmato-hydrothermal tardif de faible température)		100 ppm dans la minéralisation en zinc tardive (0.6-3000)	Argyrodite (Ag <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub> ), ZnS tardifs	Mica-schistes, para et ortho gneiss, méta-black-shales	Freiberg (Allemagne)	Minéralisation épigénétique associée à une shear zone avec des filons jusqu'à 10 m d'épaisseur	Seifert & Sandmann, 2006	
		750 (300-3000)	ZnS	Black-shales et un peu de carbonate (cambrien inférieur)	Noailhac-Saint-Salvy (France)	Minéralisation économique épigénétique avec des stockwerks et des brèches hydrothermales	Munoz, et al., 1994 / Höll et al., 2007	
Minéralisation portée par des carbonates (migration à grande échelle de fluides hydrothermaux dans les bassins sédimentaires)	Type Tsumeb-Kipushi (Polymétalliques dans un encaissant Néoprotérozoïque)	entre 262 et 376 (Tsumeb) 650 (Apex mine) avec 5310 ppm pour certaines goethites	Minéraux de Ge, enargite, tennantite, ZnS (<100ppm), goethite dans les zones d'oxydation (Apex mine)	Metacarbonates (Néoprotérozoïque)	Tsumeb (Namibie), Khusib Springs (Namibie), Kipushi (R.D.C), Kabwe (Zambie), Apex (E-U)	Minéralisation épigénétique "pipe-like" associée à des zones dolomitisées. Elle se situe dans des fractures, dans des stockwerks et des brèches	Höll, et al., 2007 / Bernstein, 1985 / Melcher, et al., 2006	
	Type Mississippi Valley (MVT) (précipitation par maturation thermique de la matière organique et réaction avec des sulfates)	400 (50-1000)	ZnS	Carbonates (et localement des shales)	Elmwood-Gordonville (E-U), East Tennessee	Minéralisation épigénétique généralement stratabound dans des zones de failles, fractures, brèches d'effondrement, ou dans les transitions lithologiques.	Bonnet, 2014 / Höll et al., 2007/	
	Type irlandais (IRT) (précipitation par biodégradation aérobie de la matière organique et réaction avec des sulfates)	400-900 (Zns), 200-1300 (Pbs), 200-1000 (tennantite)	ZnS, Pbs, tennantite, argyrodite rare	Carbonates du carbonifère inférieur	Navan (Irlande)	"Breccia pipes", brèches dans les dolomies, minéralisation stratiforme à stratabound	Wilkinson, et al., 2005 / Höll, et al., 2007	
	Type alpin (APT) (précipitation mixte)	200 (160-550)	ZnS	Carbonates triassiques	Bleiberg (Autriche)	Minéralisation stratabound, discordante ou piégée dans des cavités	Höll, et al., 2007	
VHMS (volcanisme sous-marin)		5-120	ZnS, minéraux à germanium (colusite, germanite, renierite, argyrodite)	Roches volcaniques ou sédimentaires	Kuroko, Galapagos rift	Minéralisation stratiforme syngénétique	Komuro & Yoshimichi, 2004 / Höll et al., 2007	
Epithermal neutre		32 ppm (max de 145ppm)	Argyrodite	Tuffs volcaniques du Crétacé supérieur	Youngdong (Corée du Sud), Mantos (E-U)	Minéralisation dans des veines à Au-Ag-Ge	Yun et al., 1993	
Porphyres et veines-stockwerks (système plutonique de faible profondeur - système épithermal)	Cu-Mo-Au	/	bornite, argyrodite, enargite, tennantite, putzite, et Gestannoidite	rhyolite, ignimbrite, granite (Catamarca)	Catamarca (Argentine),	Minéralisation épigénétique dans des veines épithermales, des brèches hydrothermales	Höll et al., 2007	
	Sn-Ag	/	Argyrodite et minéraux de Sn-Ge	dacite à rhyodacite (Potosi)	Potosi (Bolovie)	Minéralisation fortement associée à la minéralisation en argent, dans des stockwerks et des veines	Höll et al., 2007	

Figure 4 : Tableau synthétique des différents types de gîtes où le germanium présente des concentrations anormales, et avec description rapide des principaux critères pour les différencier (ZnS : sulfure de zinc) (Les gîtes Zn-Pb des Pyrénées seront décrits dans la suite du rapport)

### III) Le sulfure de zinc (ZnS) : caractéristiques et minéral porteur de Ge en traces ou en inclusions:

#### 1) Reconnaissance macroscopique et microscopique du sulfure de zinc:

**Macroscopiquement**, la sphalérite (ZnS) présente une couleur brunâtre à bronze, jusqu'à bruno-grisâtre sur patine d'altération. Il présente une dureté de 3.5-4 sur l'échelle de Mohs avec un éclat adamantin à sub-métallique suivant sa teneur en fer (Bonnet, 2014). Il est souvent associé au sulfure de plomb, la galène (PbS).

Le sulfure de zinc (ZnS) est facilement reconnaissable en **microscopie**. Il peut à la fois être observé en lumière transmise et réfléchi du fait de son opacité intermédiaire (Awadh, 2009). **En lumière transmise** (LPNA et LPA), le sulfure de zinc présente une couleur bruno-orangée-rougeâtre typique. Il peut présenter des zonations de couleurs et parfois des zonations sectorielles (Bélistont et al., 2014). **En lumière réfléchi non analysée**, il présente une couleur grise moyenne avec une teinte bruno (Figure 5a). Sa réflectance (rapport entre la lumière renvoyée et la lumière absorbée par le minéral) est faible (<17%). **En lumière réfléchi analysée**, le sulfure de zinc est isotrope, présente des réflexions internes typiques de jaunes à rouges pourpres (Figure 5b).

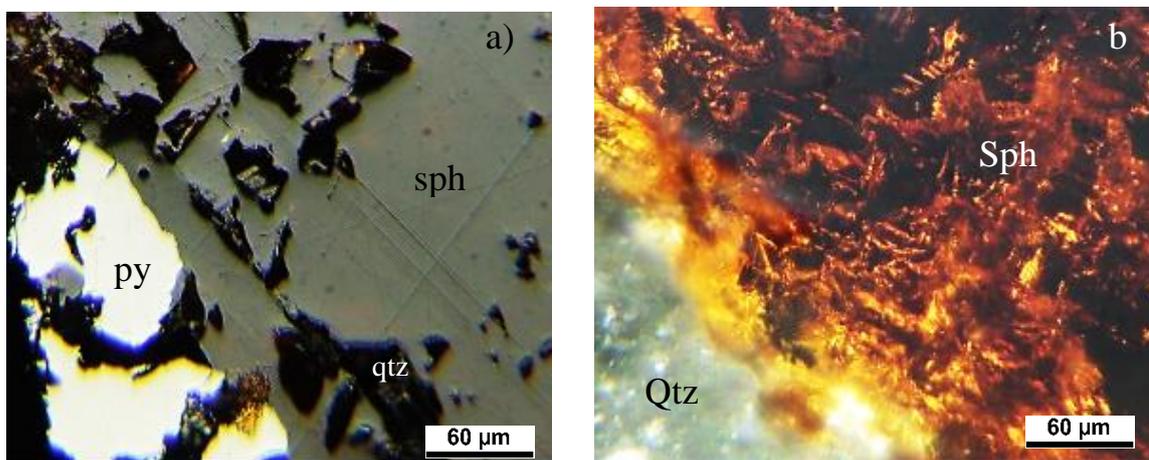


Figure 5 a) Sphalérite grise avec une teinte brunâtre associée à la pyrite (blanche et très réfléchissante) (LRA x500 avec huile) - b) Réflexions internes de jaunâtres à rouges sombres typiques du sulfure de zinc (LRA x500 avec huile)

#### 2) Le sulfure de zinc : porteur de Ge en traces :

##### 1) Contrôle cristallographique connu de la répartition du germanium dans le sulfure de zinc :

La sphalérite et la wurtzite sont les deux polymorphes du sulfure de zinc. La sphalérite est sa forme cubique tandis que la wurtzite possède une structure cristalline arrangée de manière hexagonale. Ces minéraux comportent de multiples différences dans leur composition. Ils peuvent incorporer de nombreux éléments en traces comme le germanium (Ge), l'indium (In), le gallium (Ga), ou le Cd (cadmium), du fait de leur structure cristalline tétraédrique (Di Benedetto, 2005). Ils comportent une maille de cristal de type « blende », une structure analogue à celle du diamant mais en revanche, composée de plusieurs éléments. Ces incorporations d'éléments dans la structure cristalline de la sphalérite sont contrôlées par le coefficient de partage ( $D_c = [C]_{\text{solide}}/[C]_{\text{liquide}}$ ) et les concentrations volumiques dans le fluide minéralisateur (Bélistont, et al., 2016). Ce coefficient varie selon la différence de rayons ioniques entre l'élément et le site cristallin (Blundy, & Wood, 2003). Et aussi à cause d'autres facteurs : ce coefficient augmenterait avec une hausse de pression et/ou une

baisse de température. Par ailleurs, une plus forte teneur en eau ferait diminuer le coefficient de partage. Cependant ces tendances sont loin d'être générales et varient énormément selon les éléments ([Blundy, & Wood, 2003](#)).

Dans la sphalérite, il y a parfois présence de zonations marquées. Certaines peuvent concentrer plus de Ge comme dans les MVT du Tennessee (E-U, [Bonnet, 2014](#)). Des zonations peuvent être parfois tronquées. Ces zones s'appellent les « sector zonings » ou zonations sectorielles dans la sphalérite, [Bélissont et al., 2014](#). Elles seraient à associer avec un enrichissement en germanium, en cuivre, en gallium, en antimoine et en arsenic. Ce qui suggère un contrôle cristallographique permettant de concentrer le germanium dans certaines zones du minéral.

La wurtzite, plus rare, est seulement stable à haute température. Cette stabilité peut être acquise à plus faible température si la wurtzite est enrichie en éléments traces ([Bonnet, 2014](#)). La wurtzite peut difficilement être différenciable de la sphalérite de manière optique même si son anisotropisme est plus élevé et qu'elle arbore souvent une texture plus fibreuse ([Spry et al., 1987](#)). La wurtzite, différenciée de la sphalérite par l'utilisation de la spectrométrie Raman, peut aussi incorporer de nombreux éléments dans sa structure cristalline.

## 2) Exemples de micro-textures de la sphalérite avec du germanium en trace:

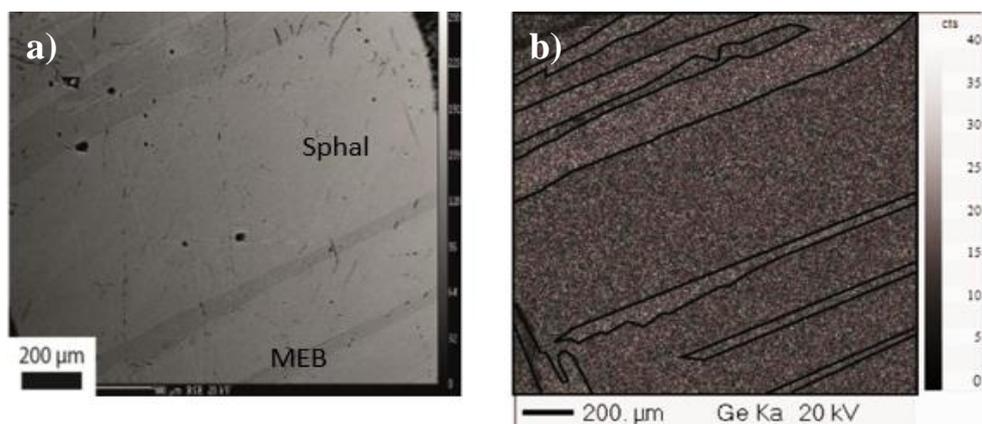
### A) MVT du Tennessee (Est des Etats-Unis)

Du sulfure de zinc contenant du germanium est présent dans les gisements MVT du Centre et de l'Est du Tennessee (Etats-Unis). Cet exemple a été étudié notamment pour ses fortes anomalies en germanium contenues dans la maille du sulfure de zinc, dans la Thèse de [Bonnet, 2014](#). La minéralisation est encaissée dans des formations de l'Ordovicien inférieur, composées de complexes bréchiques

carbonatés et parfois dans des veines. Ces brèches sont liées à l'émersion du milieu carbonaté. La minéralisation présente une texture macroscopique qui montre qu'elle vient remplir les espaces préalablement vides. Aucune réelle déformation n'est présente dans les niveaux minéralisés des gisements du Tennessee. La minéralisation prend parfois la forme de géodes, montrant un remplissage de la minéralisation postérieur de l'ouverture de la cavité.

La texture microscopique de la sphalérite est très grossière, avec des grains de plusieurs millimètres, parfois zonés. Des textures collomorphes avec des bandes de 1 à 2 mm sont aussi présentes. Les grains et les zonations sont ainsi peu déformés (*Figure 6a, b*). Les éléments comme le germanium sont uniquement en traces dans la maille du sulfure de zinc.

La couleur de la sphalérite de l'Est Tennessee varie de jaune à marron foncée. Cette sphalérite n'est pas zonée. Les sphalérites jaunes sont en moyenne plutôt pauvres en fer (~734ppm), en cadmium (0.15%) et en germanium (11ppm) tandis que les sphalérites marron à marron foncées présentent en moyenne de plus fortes concentrations en fer (0.96%), en cadmium (0.28%) et en germanium (131ppm).



**Figure 6 : a) Image au MEB montrant des grains de sphalérites très grossiers et zonés (Centre Tennessee) ; b) image (en coupes) prise à l'EPMA avec un enrichissement en Ge des zonations (Bonnet, 2014)**

L'analyse de sphalérites uniquement marron foncées du Centre du Tennessee montrent des cristaux zonés et plus riches en germanium. Elles présentent un enrichissement en fer (0.19% ppm) et cadmium (0.19% ppm) avec un peu de germanium (182 ppm) pour les zonations claires tandis que les zonations sombres sont plus riches en germanium (381ppm) mais plus pauvres en fer (0.13%) et cadmium (0.13%) ([Bonnet, 2014](#)).

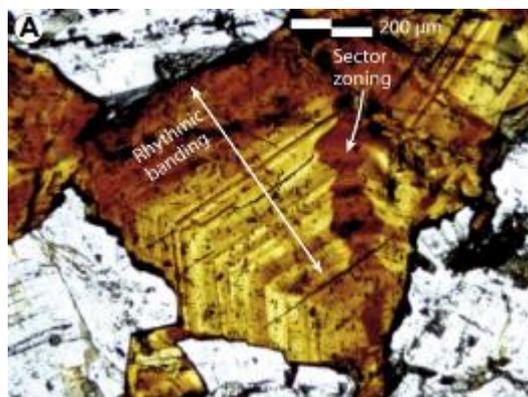
### **B) Filons de Noailhac – Sainte-Salvy (France) :**

Un autre exemple sont les sphalérites riches en germanium de l'ancien gisement de Noailhac – Sainte-Salvy (France, flanc nord de la Montagne Noire) ([Bélistont et al., 2014](#)). Cette minéralisation filonnière se situe dans un système de failles E-W proche du sud du granite non-déformé tardi-varisque de Sidobre. La minéralisation à zinc enrichie en germanium est encaissée dans des schistes-noirs cambriens et s'est mise en place à basse température (80-140°C) ([Bélistont et al., 2014](#)).

La minéralisation exhibe des cristaux bien développés de sphalérites supra-millimétriques ([Bélistont et al., 2014](#)). Leur couleur est très variée, passant de marron clair à marron-rougeâtre sombre. Leur texture montre la présence de bandes rythmiques (des zonations parallèles peu espacées) et de zonations sectorielles (sector zoning) ([Figure 7](#)). Ce sont des zones sombres recoupant les « rhythmic bands ». Les éléments comme le germanium sont uniquement en traces dans la maille du sulfure de zinc.

Les bandes rythmiques et les zonations sectorielles ont été analysées au LA-ICP-MS. Les bandes les plus sombres ont montré un enrichissement en Fe, Cd, In, Sn (moyenne respective de 2.56%, 3535, 876, et 234 ppm) tandis que les sector zoning, présentent un enrichissement en Cu, Ge, Ga, Sb, Ag, et As (moyenne respective de 4003, 1102, 359, 1972, 354, et 26 ppm) ([Bélistont et al., 2014](#))

Ces deux exemples montrent certains enrichissements en éléments traces suivant différentes zones dans le cristal et donc une incorporation de ces éléments liée à des contrôles cristallographiques. Globalement, la déformation des grains est faible surtout dans les sphalérites des MVT du Tennessee. Le germanium n'est présent qu'à l'état de traces dans la maille du sulfure de zinc et peut présenter un enrichissement dans certaines zones. Aucune micro-inclusion de minéraux riches en Ge n'est présente.



**Figure 7 : Sphalérite zonée avec « rhythmic bands » et « sector zoning » (optique, LN ; Bélistont et al, 2014)**

### **3) Le sulfure de zinc : porteur de minéraux avec du Ge en majeur:**

#### **1) Minéraux à germanium :**

Certains minéraux propres à germanium peuvent être présents dans la sphalérite. Ces minéraux pluri-micrométriques ont été identifiés pour certaines que dans les années 1980 ([Johan et al., 1983](#)) comme l'argutite ( $\text{GeO}_2$ ) ou la carboirite ( $\text{FeAl}_2\text{GeO}_5(\text{OH})_2$ ) découvert dans les Pyrénées respectivement dans les gites d'Argut et de Carboire. D'autres minéraux à Ge, comme la brunogéierite ( $\text{GeFe}_2\text{O}_4$ ) découverte en 1972 dans le gite de Tsumeb (Namibie), sont plus fréquentes et apparaissent dans une grande majorité des gites de la Zone Axiale hercynienne des Pyrénées ([Laforet et al., 1981](#)) et dans de nombreux minéraux ([Johan et al., 1983](#)). Ce type d'expression de la minéralisation en germanium exclusivement en dehors du système cristallin de la sphalérite est très peu fréquent à travers le monde. La question de la genèse de ces minéralisations en lien avec les phénomènes de déformation particuliers des Pyrénées et le métamorphisme est à préciser ([Laforet et al., 1981](#)).

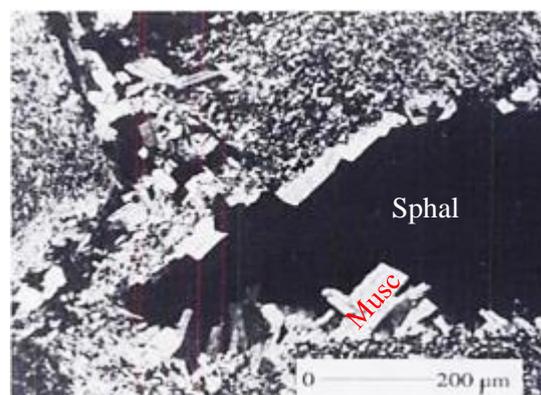
D'autres minéraux à germanium peuvent aussi se présenter en amas de grains et pas seulement en minéraux dans la sphalérite, mais aussi dans d'autres minéraux (comme la tennantite, galène) En témoigne certains minéraux dans les gîtes de type Tsumeb, exceptionnellement diversifiés du point de vue minéralogique avec plus de 200 espèces de minéraux de toute sorte, recensés (Kipushi). Par exemple, le gîte de Khusib (Namibie) qui présente en terme de minéraux à germanium de la colusite germanifère ( $\text{Cu}_{26}\text{V}_2(\text{As}, \text{Ge})_6\text{S}_{32}=1.3\% \text{ Ge}$ ), de la germanite ( $\text{Cu}_{26}\text{Fe}_4\text{Ge}_4\text{S}_{32}=9.1\% \text{ Ge}$ ) ([Melcher et al., 2006](#)), de la réniérite ( $((\text{Cu}, \text{Zn})_{11}\text{Fe}_{44}(\text{Ge}, \text{As})_2\text{S}_{16}=6.58\% \text{ Ge}$ ) ou encore de la briartite ( $\text{Cu}_2(\text{Zn}, \text{Fe})\text{GeS}_4=18.6\% \text{ Ge}$ ) ([Haest, & Muchez, 2011](#)). Le germanium représente donc un élément majeur dans ces éléments.

## 2) Exemples de micro-textures de la sphalérite avec présence de germanium en majeur :

### Type Kipushi-Tsumeb (Centre-sud de l'Afrique):

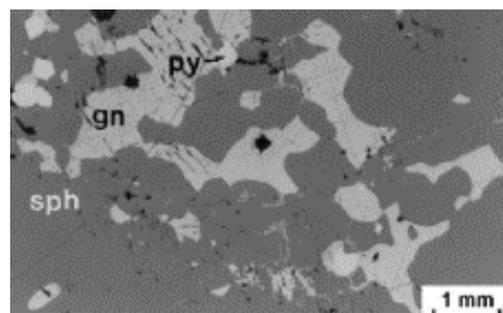
Dans le gîte de Kipushi (Zaïre), la minéralisation apparaît dans un anticlinal appartenant à l'arc Lufilien (580-530 Ma) hérité de l'orogène Pan-Africaine ([Broughton et al., 2015](#)).

La structure de la minéralisation apparaît très complexe. Selon [Chabu, 1990](#), une minéralisation primaire se serait mis en place avant la phase de plissement Lufilienne (du fait du caractère fortement stratiforme de certaines sphalérites) dans les dolomies fortement carbonées (avec présence de shungite). Puis durant la phase Lufilienne, et la formation de la faille de Kipushi, à pendage  $70^\circ\text{W}$ , la minéralisation se serait reconcentrée dans la core zone de la structure et dans des corps bréchiques. Le métamorphisme de faciès schiste vert dans la zone minéralisée, serait fortement en lien avec la minéralisation. La présence de muscovite métamorphique (phengite) à texture grossière autour des grains de sphalérite ([Figure 8](#)) montrerait donc un rôle du métamorphisme non négligeable dans la formation de la minéralisation ([Chabu, 1990](#)) à sulfures et germanium (ici représenté par la réniérite et la germanite)



**Figure 8 : Association muscovite (Musc)-sphalérite (Sphal) avec augmentation des grains de muscovite proche de la minéralisation, LN ([Kipushi, Chabu, 1990](#))**

Pour le gîte de Kabwe (Zambie), la minéralisation se concentre dans quatre corps massifs sulfurés en forme de veines et de corps bréchiques dans des dolomies Néoprotérozoïque ([Kamona & Friedrich, 2007](#)). La minéralisation à sphalérite, galène est porteuse parfois de minéraux à germanium comme la briartite. La minéralisation sulfurée porteuse des inclusions de germanium apparaît assez déformées avec notamment des clivages courbes dans la galène, des grains de sphalérite et pyrite très fracturés. De la galène apparaît tardivement par rapport aux grains sub-arrondis et assez polygonaux de la sphalérite (.) Un métamorphisme de bas grade est aussi présent et reconnaissable dans la minéralisation ([Kamona & Friedrich, 2007](#)).



**Figure 9 : Sphalérite (sph) avec galène (gn) interstitielle et pyrite (py) disséminée, LR ([Kabwe, Kamona & Friedrich, 2007](#))**

La sphalérite dans ces types de gîtes apparaît très pauvre en traces de germanium. Pour les gîtes de Khusib et de Tsumeb (Namibie), du type de gîte Kipushi, les teneurs sont inférieures à 140 ppm dans la maille du sulfure de zinc ([Melcher et al., 2006](#)).

### 3) Exemple d'une micro-texture de la sphalérite dans les Pyrénées : Ouest de la zone axiale des Pyrénées (Massif de Cinco Villas, Espagne):

Les minéralisations Zn-Pb-(Fe-F-Ba) du massif Paléozoïque de Cinco Villas (Espagne, Ouest des Pyrénées) sont encaissées dans des métasédiments alternant entre pélites et grès (Pesquera & Velasco, 1993). Deux types de minéralisations sont présentes : une minéralisation primaire peu importante sulfurée laminée, colloforme et parfois en veines à caractère stratiforme. Et une minéralisation secondaire en veines suivant les directions de plans axiaux de plis, de schistosité, de failles et fractures. Leurs caractères observés peuvent être pré, syn, ou post-tectonique hercynienne (Pesquera & Velasco, 1993). Les observations de la micro-texture de la minéralisation (pyrite, sphalérite (Figure 10), galène, pyrrhotite) font état d'une intense déformation cassante ou ductile, suivant les propriétés rhéologiques du minéral. Il y a la présence de structures de cisaillement, de plis, des alignements de minéraux, et des phénomènes de remobilisation. Le métamorphisme de bas grade a aussi une grosse empreinte sur la minéralisation avec la présence de textures granoblastiques. Les minéralisations primaires stratiformes auraient comme origine probable une source sédimentaire exhalative (Pesquera & Velasco, 1993). Aucune analyse géochimique sur les minéralisations à sphalérite et de description de minéralisations à germanium n'ont été faite dans l'étude de (Pesquera & Velasco, 1993).



**Figure 10 : Micro-texture de la sphalérite recristallisée, désordonnée et maclée dans le massif de Cinco Villas (zone de Vera, Espagne) (LRA attaquée au NaClO, Pesquera & Velasco)**

## 3) Contexte géologique

### 1) La chaîne Pyrénéenne :

La chaîne pyrénéenne résulte de la collision intracontinentale entre la plaque Ibérique et la plaque Eurasiatique entre le Crétacé supérieur et le Miocène (Figure 12). Plusieurs ensembles structuraux composent cette chaîne du Nord au Sud (Vic & Billa, 2016) :

**Le bassin Aquitain** composé de terrains d'âge Mésozoïque à Cénozoïque plissés recouverts par des dépôts post-tectoniques d'âge Oligo-Miocène. **La zone Nord-Pyrénéenne** est constituée de dépôts mésozoïques, de roches cristallines des Massifs Nord-Pyrénéens et de roches ultramafiques lherzolitiques (massifs de Lherz, ...). Elle est bordée au sud par la suture entre les deux plaques Ibérique et Eurasiatique : la faille Nord-Pyrénéenne.

**La Zone Axiale** se présente au sud de la faille Nord-Pyrénéenne et est composée de métasédiments Paléozoïques, de plutons hercyniens et de dômes gneissiques (Aston, Hospitalet, Canigou). Elle ne présente quasi-exclusivement que des déformations d'âge Hercynien. **La zone Sud-Pyrénéenne** est constituée de plusieurs chevauchements à base triassique transposés vers le sud sous forme de nappes. Le chevauchement frontal Sud-Pyrénéen marque la transition entre la zone Sud-Pyrénéenne et le bassin de l'Ebre. **Le bassin de l'Ebre** constitue le bassin de pro-foreland et est composé d'un remplissage sédimentaire molassique Oligo-Miocène.

## 2) Minéralisations métalliques dans les Pyrénées :

La quasi-totalité des gîtes métalliques se situent dans les terrains d'âge Hercynien : la zone Axiale et la zone Nord-Pyrénéenne. Deux grands domaines de minéralisation existent dans les Pyrénées ([Vic & Billa, 2016](#)) : (1) Les minéralisations en zinc-plomb, fer, antimoine, cuivre, manganèse se trouvent dans des niveaux d'âge Cambro-Ordovicien, voire parfois jusqu'aux périodes Silurien et Dévonien ; (2) Les gîtes à tungstène sont associées aux granites hercyniens dans des terrains d'âge Carbonifère moyen. De l'or peut aussi être présent dans les Pyrénées mais aucune donnée précise l'âge particulier de ces minéralisations et leurs caractéristiques.

Les minéralisations qui nous intéressent dans ce rapport sont les minéralisations à zinc-plomb car ce sont les plus riches en métaux stratégiques. Plusieurs dômes ou anticlinaux Cambro-Ordovicien concentrent la majorité de ces ressources en zinc. Le dôme de Pierrefitte (le plus à l'ouest sur la [Figure 13](#)) a été le plus productif en zinc-plomb des Pyrénées, avec 280 000 tonnes de zinc produits au total ([BRGM, 1984](#)). Le dôme de Gavarnie, de Lys Caillaouas et de Pallaresa plus au Sud et Sud-est de la carte présentent quelques anciens gisements importants comme Carboire et Hospice de France. Enfin, le dôme qui nous intéresse, le dôme de Bossost, possède plusieurs anciens gîtes dont celui de Bentaillou, qui correspond au deuxième plus grand ancien gisement Pb-Zn des Pyrénées avec environ 200 000 tonnes de Pb-Zn produits ([Carquet & Féraud, 2001](#)).

## 3) Contexte tectono-structural :

La zone d'étude est située dans la zone axiale des Pyrénées centrales. Cette zone axiale est allongée W-E dans notre région d'intérêt ([Figure 12](#)). Durant la phase hercynienne, plusieurs dômes métamorphiques ont été déformés. Parmi eux, le dôme de Bossost (ou de Garonne) se situe entre la faille Nord-Pyrénéenne au nord et le synclinorium de la vallée d'Aran au sud ([Figure 13](#)). Les localisations des différents dômes cambro-ordoviciens sont présentes dans la [Figure 13](#). Le dôme qui nous intéresse est le dôme de Bossost, et plus particulièrement sa bordure nord.

Ce dôme est constitué en son cœur de roches cambro-ordoviciennes et d'un pluton leuco-granitique tardi-varisque de Bossost ([Mezger., 2005](#)) (voir [Figure 13](#)). Les roches cambro-ordoviciennes supérieures sont composées majoritairement de grès, de calcaires (dit de Bentaillou, [García-Sanseguno & Alonso, 1989](#)), et de calcschistes parfois affectés par un fort métamorphisme hercynien au cœur (faciès amphibolites à schistes verts, [Mezger, 2005](#)). A la base de l'Ordovicien supérieur, une discontinuité angulaire a été reconnue ([García-Sanseguno et al., 2004](#)) qui serait liée à un événement extensionnel contemporain à la sédimentation de l'Ordovicien supérieur ([Tableau 1](#)). Au-dessus stratigraphiquement de cette discontinuité, apparaissent des conglomérats, des microconglomérats et des schistes mal-stratifiés de « Mall de Bulard » d'une épaisseur de 5 à 10 mètres ([García-Sanseguno et al., 2004](#)) reconnus au sud-est du dôme mais aussi sur le terrain au nord du dôme. L'Ordovicien supérieur est surmonté par le Silurien composé essentiellement de black-shales carburés, notamment riches en pyrite ([García-Sanseguno et al., 2014](#)) d'une puissance régionalement estimée entre 200 et 600 m.

## 4) Déformations et structures :

Le modèle de déformation de la zone axiale des Pyrénées le plus reconnu à l'heure actuelle, est celui de Denèle, 2015 ([Tableau 1](#)).

La plupart des structures observables dans le dôme de Bossost sont d'âge hercynien. Mais dans le [tableau \(Tableau 1\)](#) une déformation pré-hercynienne transpressive est aussi présente. Cette déformation n'est que très peu observable et n'est présente que dans les roches pré-datant l'Ordovicien supérieur. Elle est associée à la présence de plis hectométriques à plans axiaux NW-SE à N-S et un épisode de fracturation tardif ([Casas, 2010](#)).

La schistosité principale de la zone (S1) est liée à une **déformation d'âge hercynien précoce (D1)**. Des plis couchés ou asymétriques sont de direction Est-Ouest à vergence nord. Ces plis seraient d'âge Westphalien-moyen (310 Ma, Carbonifère) ([Mezger & Passchier, 2003](#)) et auraient pour origine l'épaississement de la croûte. Un métamorphisme de MP-MT serait synchronique de cet événement.

Ages		Déformations	Implications tectonométamorphiques régionales					
Carbonifère	Penn-sylvanien sup	Déformations varisques Déformations tardives	D3 S3	Décrochement dextres inverses N → E, S → W	Transpression	méta HT-LP	Granites calco alcalins types Bossost	
			D2b S2b	Formation du dôme dans la croûte moyenne Plis resserrés dans la croûte supérieure Décollements silurien				N → E, S → W
			D2a S2a	Flux crustal cisaillement vers le sud-est fusion partielle				N → E, S → W
	Penn-sylvanien inférieur-moyen	Déformation précoce	D1 S1 = Sr	S1 : Schistosité régionale Sr Plis à vergence sud et failles	N → E, S → W	Compression N-S	méta MT-MP	
			Mississippien sup - Mississip-moy					
	Dévonien		Failles normales	N → S	Extension	volc alcalin		
	Silurien							
	Ordovicien moy-sup	Discontinuité sarde						
	Ordovicien inf	Déformation Sarde	DE	Plissement (peu visible)	NE → SW	Transp		granites type Aston-Hospitalet Canigou
	Cambrien			Schistosité fine	N → S	Extension	SE	

Tableau 1 : Evènements de déformation dans les terrains hercyniens des Pyrénées (modifiée, à partir de [Denèle, 2015](#) pour la phase Varisque et [Donzeau & Laumonier, 2008](#), pour la phase pré-Varisque). (Synthèse réalisée surtout sur les massifs gneissiques du Canigou et de l'Hospitalet (à l'Est de notre zone))

La déformation D2 débute par la phase D2a qui est associée à un flux crustal horizontal de la croûte moyenne. La phase D2b est la phase de formation des dômes cambro-ordoviciens avec la création de grands plis dans la croûte moyenne et de multitudes de plis resserrés dans la croûte supérieure. Cette phase d'exhumation pourrait permettre le décollement vers le sud des roches Siluriennes incompetentes (black-shales). La partie supérieure au décollement, appelée suprastructure, va de son côté voire la formation de plis resserrés E-O ([Figure 11](#)) ([Mezger & Passchier, 2003](#)).

Enfin la dernière déformation d'âge Varisque, D3, est localisée dans des bandes mylonitiques NW-SE. La zone cisailée de Merens dans le dôme d'Aston-Hospitalet en est un exemple (plus à l'Ouest de la [Figure 13](#)).

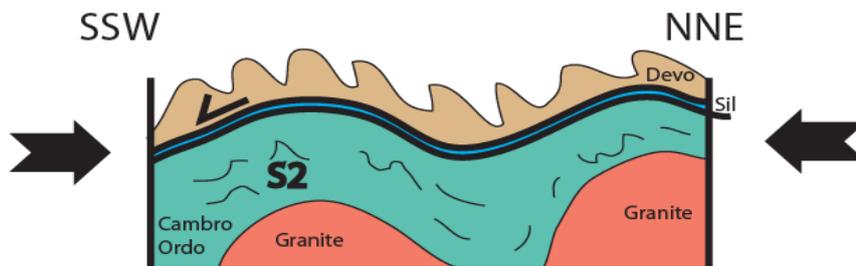


Figure 11 : Phase de doming et décollement sur le Silurien (Sil) (modifiée de Mezger & Passchier, 2003)

Figure 12 : Localisation de la zone d'intérêt avec une carte de la chaîne Varisque et des terres émergées en Europe de l'Ouest actuelle (modifiée de Bromley and Holl, 1986)

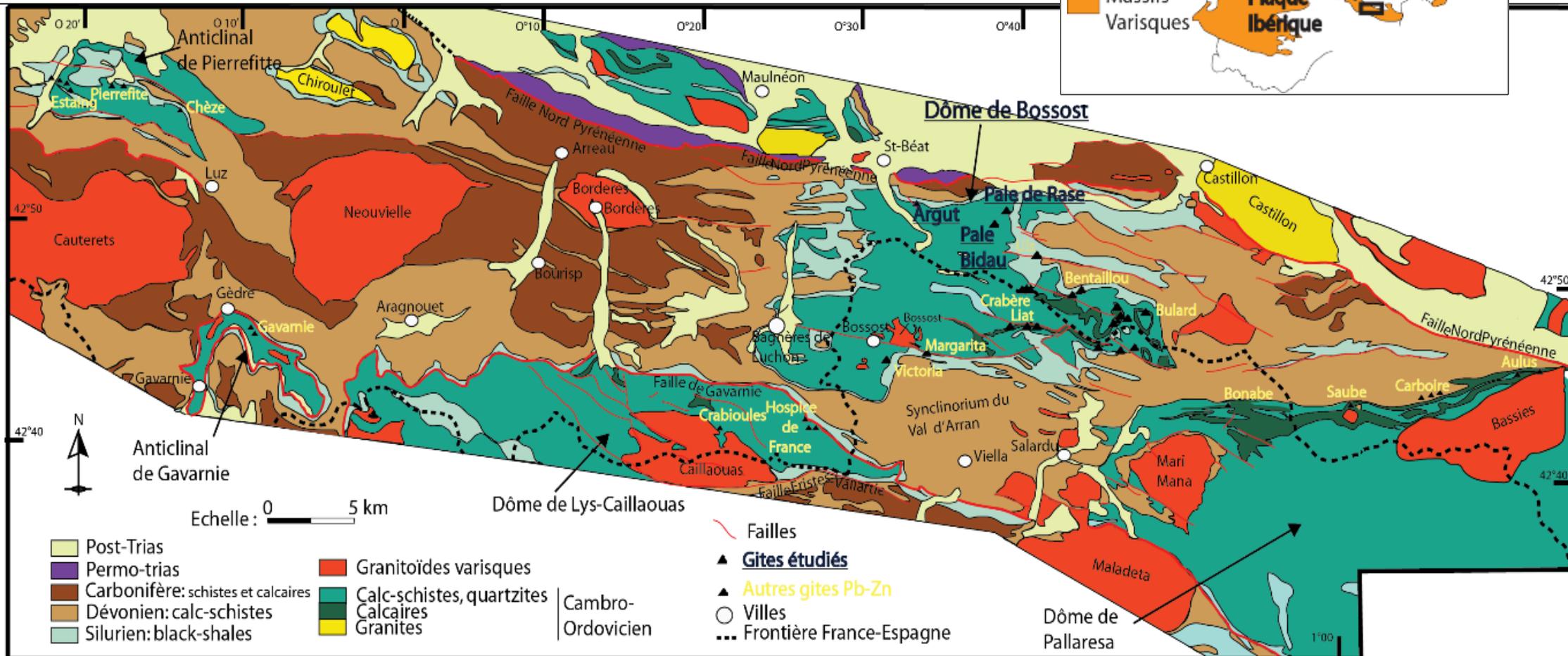
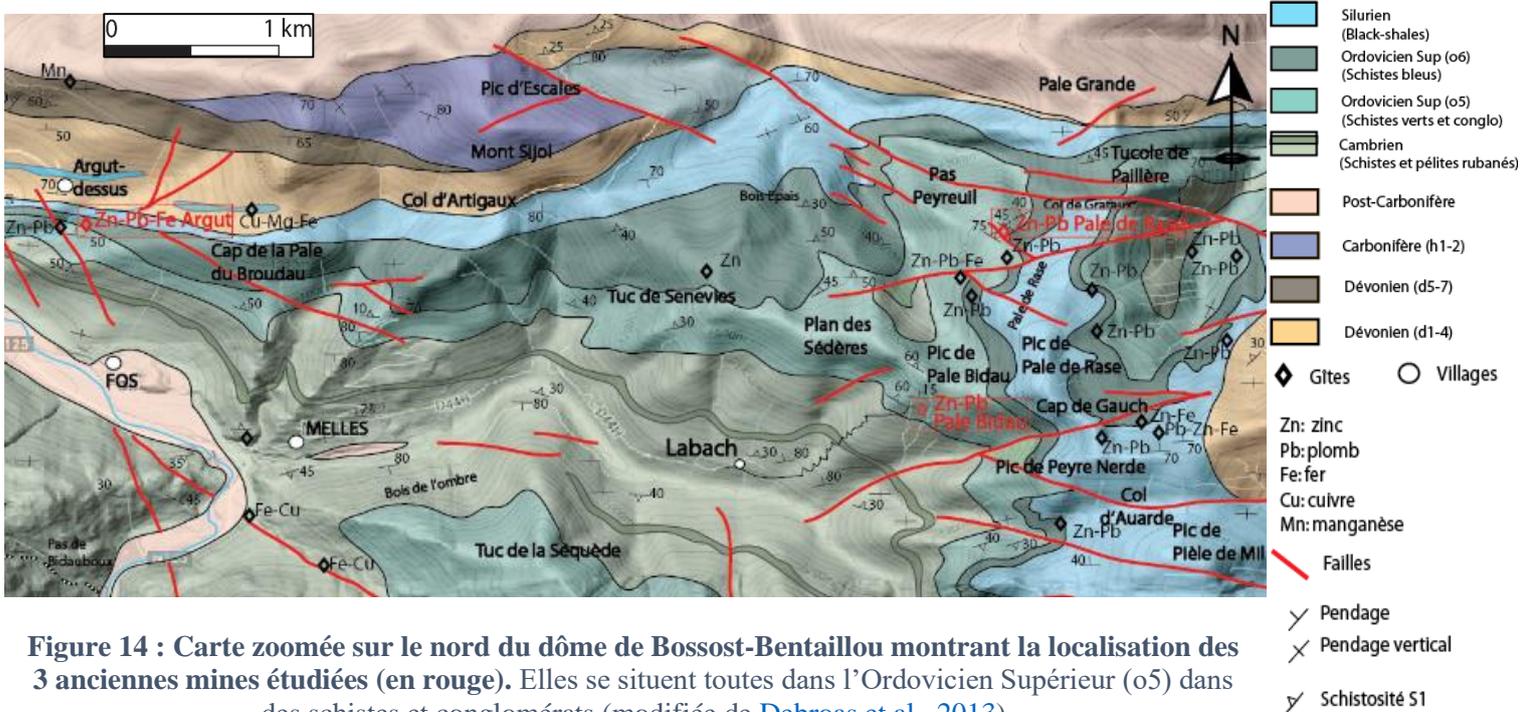


Figure 13 : Carte des minéralisations Pb-Zn de l'Ordovicien dans les Pyrénées centrales (modifiée à partir de Zwart (1979)). (Localisation Figure 12)

## 5) Présentation des gîtes étudiés :

- 6) Le premier ancien gisement étudié est celui de **Pale Bidau** (Figure 14). Ce gîte Pb-Zn à une altitude de 1770 mètres présente encore plusieurs galeries ouvertes. Une tranchée au sommet des anciens travaux est aussi présente (Figure 15a). La production de zinc est évaluée à 3000 tonnes contre 900 tonnes de plomb



Le deuxième ancien gisement étudié est celui de **Pale de Rase** (ou Raz) (Figure 14). Il se situe à une altitude de 1720 mètres. D'anciennes « mini » galeries sont présentes ainsi qu'une grande concentration de puits et de tranchées (Figure 15b) La production de zinc est estimée à 2000 tonnes de zinc et 900 tonnes de plomb. (Pouit, 1985)

Le troisième et dernier gisement visité est celui **d'Argut-dessus** (Figure 14). Il se situe à une altitude moyenne de 800 mètres. Des trois mines, Argut-dessus représente la plus importante en termes de galeries présentes et documentées (Figure 15c) Les galeries Ar1, Ar2, Ar3 ont pu être visitées. Les autres sont soit trop difficiles d'accès (par un puit) soit bouchées. La production de zinc et de plomb à Argut-dessus n'a pas dépassé 4000-5000 tonnes. (Pouit, 1985)



- **Etude structurale de terrain:**

1) **Pale Bidau :**

Le gîte de Pale Bidau (*Figure 15a*) est encaissé dans des roches calc-schisteuses daté de l'Ordovicien supérieur (o5) à pendage sub-horizontale (N110 15N). La schistosité régionale S1 est présente selon une direction N120-140 ; 60-80N.

La minéralisation est encaissée dans des filons à gangue quartz et carbonate (*Figure 17*). Ces filons s'agencent parallèlement à la schistosité et recoupent des veinules peu minéralisées perpendiculaires à la schistosité.

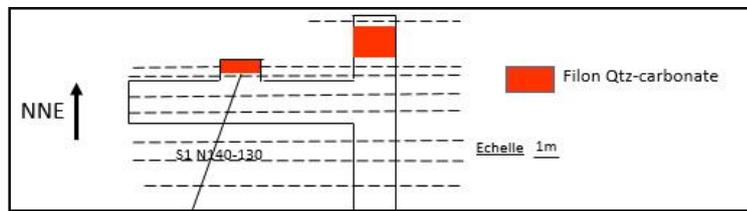
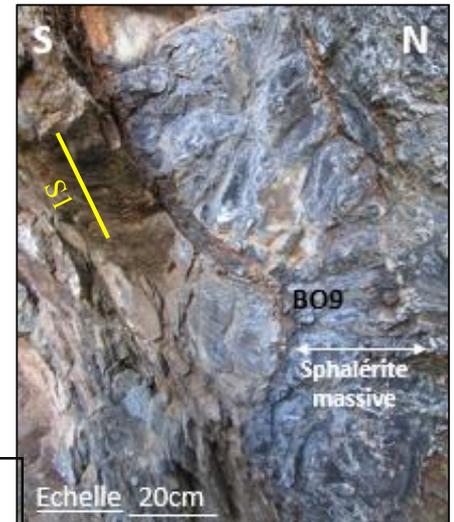


Figure 16 : Tranchée : Filon de sphalérite massive, et position de l'échantillon BO9 prélevé

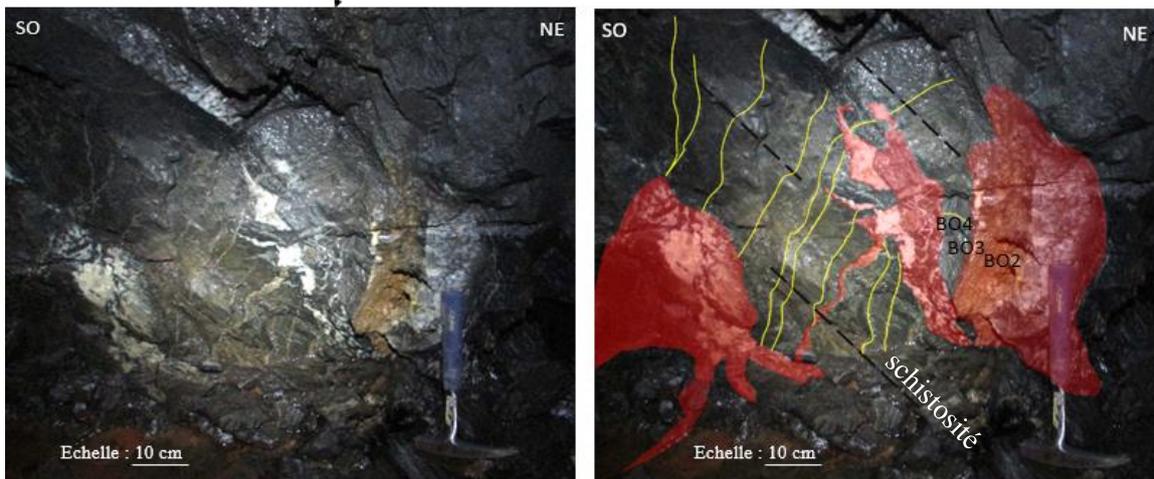
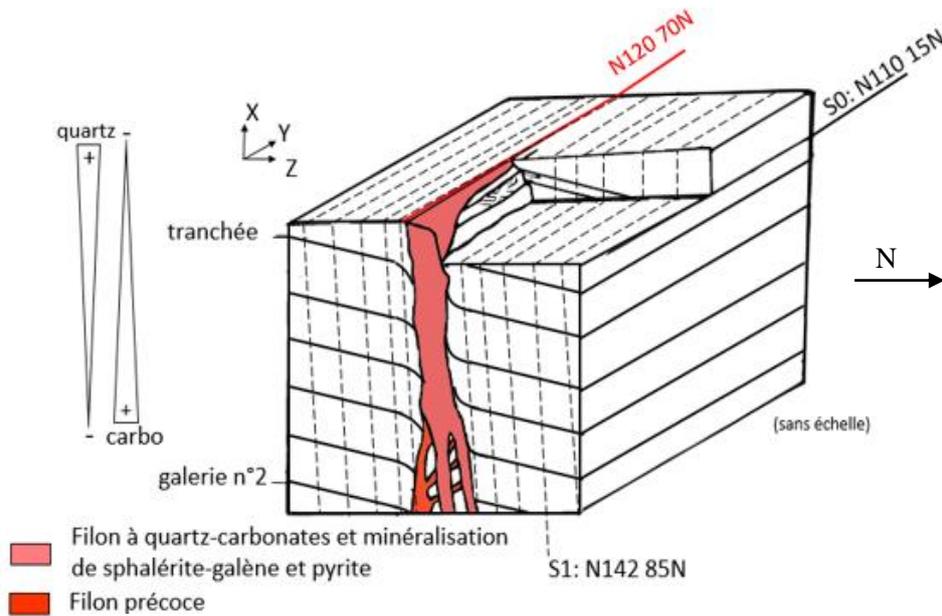


Figure 17 : Galerie n°2 : Photos d'affleurement annotées par rapport au plan de la galerie (BO2, BO3, et BO4 sont trois échantillons prélevés). Les zones rouges sont les filons minéralisés et les traits jaunes sont les veinules perpendiculaires à la schistosité.

Une ancienne tranchee a aussi été étudiée et dans laquelle il a été prélevé des sulfures massifs en place (*Tableau 2*). Ces sulfures massifs à dominante de sphalérite (80%) sont encaissés dans des structures filonnières (*Figure 16*) sub-verticales. Sur la paroi nord de la tranchee, il a été observé des boxworks d'anciens sulfures d'une minéralisation stratiforme. Ce sont des cavités, empreintes d'anciens sulfures dissous où il ne reste que la gangue carbonatée ou quartzreuse, plus résistante aux processus météoriques. Ces boxworks (et donc une ancienne minéralisation sulfurée) se présentent ici préférentiellement dans les bancs plus gréseux des calcschistes.

N°	BO1	BO2	BO3	BO4	BO5	BO6-7
Caractéristique	Filon-encaissant	Filon-encaissant	encaissant	encaissant-veine	contact encaissant-filon	cœur filon
	BO8	BO9	BO10	BO11	BO12	BO13
	encaissant	sulfure massif tranchee	boxworks	stratification-tranchee	relation Qtz-carb-sulf	boxworks



**Figure 18 : Bloc 3D synthétique du gîte de Pale Bidau**

Dans la *Figure 18*, il est à noter que les différentes galeries et la tranchée suivent la même zone filonnière sur différents niveaux. La zone la plus riche en minéralisation a été observée au sommet, au niveau de la tranchée même si cette observation est à relativiser vu parfois la vétusté de certaines galeries.

## 2) Pale de Rase :

Le gîte de Pale de Rase est encaissé dans des niveaux conglomératiques à galets centimétriques de quartz. La direction de la stratification est de N060 40N.

La zone d'exploitation apparaît très déformée et les niveaux minéralisés échantillonnés apparaissent dans des niveaux inclinés de 40° vers le Nord subparallèles à la stratification.

La schistosité très marquée varie de N110 75N au Nord du gîte jusqu'à N130 70N plus au Sud. Des failles de direction N110-130 sub-verticales sont aussi présentes et semblent être la direction de l'exploitation du minerai notamment dans les galeries au sud de la zone (*Figure 15b*). De la sphalérite et des pyrites orientées ont été prélevés proches des niveaux faillés mais dans des niveaux à pendage 40N parallèles à la stratification (*Figure 19*).

Des fractures N050 perpendiculaires aux structures faillées sont remplies de quartz en peignes mais présentent peu de minéralisation sulfurée. Ces structures n'ont donc pas été exploitées par le passé pour leur minerai et sont toujours en place.

La minéralisation apparaît ainsi liée à la fois aux niveaux subverticaux faillés et schistosés mais aussi à la stratification et aux niveaux à pendage de 40° vers le nord. Néanmoins le peu d'accessibilité du terrain et la déformation très conséquente observée rend l'observation macroscopique peu précise.

N°	BO14	BO15	BO17	BO18
Caractéristiques	Sphalérite+Qtz	Pyrite+Qtz	Pyrite+Qtz	Qtz en peignes

**Tableau 3 : Liste des échantillons prélevés à Pale de Rase (Qtz = quartz)**



Figure 19 : Tranchée avec puits (localisation : Figure 15b) affleurement montrant une zone très déformée et donnant la position de l'échantillonnage de la minéralisation

### 3) Argut-dessus :

Le gîte d'Argut-dessus est encaissé dans des niveaux de lutites et de grés-conglomératiques plissés à microplissés à galets arrondis centimétriques de quartz et à morceaux d'encaissants. Ces niveaux présentent une orientation de N120-150 avec un pendage de 40-50N.

La schistosité S1 varie de N090 à N110 (Figure 21) avec un pendage de 80N. Cette orientation correspond aussi globalement à l'orientation des galeries (Figure 15c).

La galerie Ar2 (Figure 20) a été creusée en suivant la direction N100-110, la même que celle d'un filon sub-vertical. De la minéralisation était encore largement en place et de la minéralisation à sphalérite a été échantillonnée.

De la minéralisation litée à pendage 40N et de même direction que la stratification micro-plissée à plans axiaux E-O déversés vers le sud a aussi été observée et il a pu être prélevé de la pyrite, et de la sphalérite dans des boxworks. Ces boxworks observés notamment dans la galerie Ar3 à cavités de sphalérite dissolue ou partiellement dissolue sont aussi déformés et présentent un jeu dextre ?

Entrée de galerie praticable



Figure 20 : Photo de l'entrée de la galerie Ar2 (localisation Figure 15c)

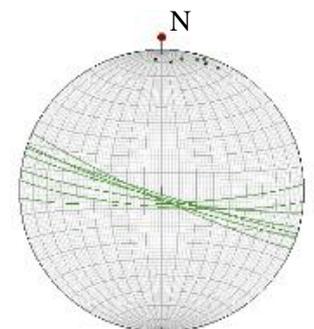


Figure 21 : Orientation de la schistosité à Argut

N°	BO20	BO21	BO22	BO23	BO24	BO25	BO26	BO27a	BO27b	BO28
Caractéristiques	Ar1: fond de galerie	Ar1 :encaissant filon	Ar1: filon	Ar1: filon	Ar2: entrée filon principal	Ar2: entrée filon principal	Ar2 : encaissant	Ar2: Milieu galerie	Ar2: Milieu galerie	Ar3: Boxworks

N°	BO29a	BO29b	BO30	BO31	BO32	BO33a	BO33b	BO34	BO35	BO36
Carac	Déblais (Ar2) sulf	Déblais (Ar2) sulf	Déblais (Ar2) sulf	Déblais (Ar2) quartz	Déblais (Ar2) sulf					

BO37	BO38
Déblais (Ar2) sulf	Déblais (Ar2) sulf

Tableau 4 : Liste des échantillons prélevés à Argut-dessus

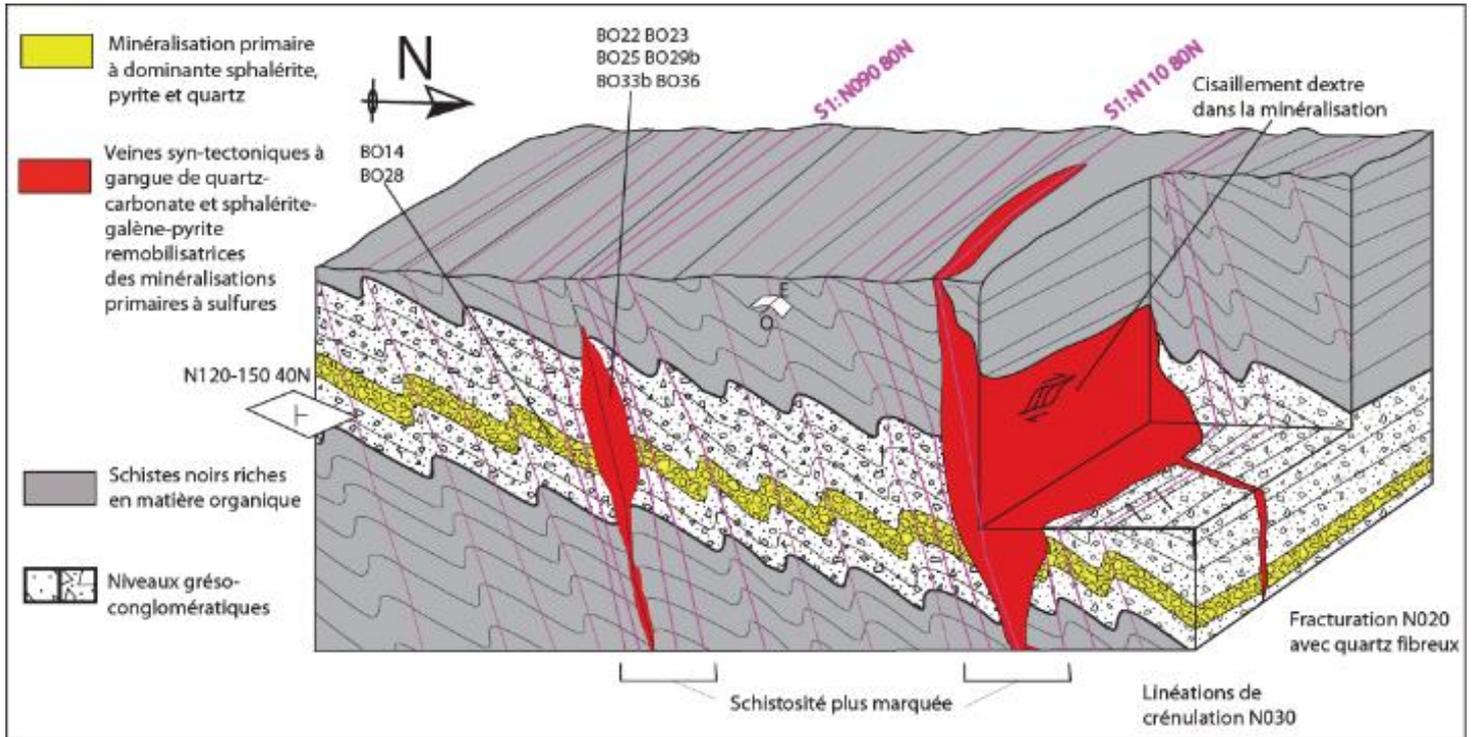


Figure 22 : Bloc 3D synthétique de l'ancienne mine d'Argut-dessus montrant l'agencement des deux types de minéralisation

Il y a donc présence de deux types de minéralisation : une minéralisation parallèle à la stratification ou stratiforme et une minéralisation discordante à la stratification recoupant les minéralisations stratiformes (*Figure 22*).

## 4) Méthodes analytiques :

### 1) Microscopie optique :

L'étude au microscope optique sur des lames d'échantillons prélevés sur le terrain a été réalisée sur plusieurs microscopes avec des grossissements la majorité du temps à x500 voire x1000 (avec huile) Dans l'objectif d'avoir une résolution de l'ordre de la dizaine de micromètres pour mieux repérer les inclusions fines de minéraux à germanium.

Il a aussi été utilisé de l'eau de javel (NaClO) sur certaines lames. Cela permet d'attaquer uniquement la sphalérite et de faire ressortir les limites de grains et leurs macles. La méthode d'observation sur les minéraux à germanium est détaillée dans la partie (*Relation entre sulfures et minéraux à germanium* :).

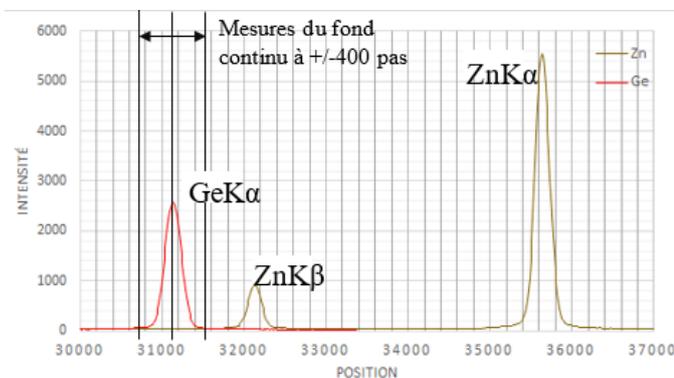
## 2) Microscopie électronique à balayage (MEB), microsonde électronique (EPMA) :

La majorité des analyses et images réalisées au **microscope électronique à balayage (MEB)** ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage FEI Quanta FEG 200 à l'Université de Montpellier. Des mesures ponctuelles et une cartographie chimique (20kV) ont été faites au BRGM d'Orléans sur un MEB de « bureau », un instrument pratique permettant de réaliser des mesures assez précises pour vérifier la nature d'un minéral.

Les analyses à la **microsonde électronique (EPMA)** d'une durée de 3 jours ont été réalisées sur la microsonde de Casting Cameca SX 100 du service inter-régional Microsonde sud de Montpellier, et gérée par Bernard Boyer. Cette microsonde électronique EPMA est équipée de cinq spectromètres à dispersion de longueur d'onde, munis de différents cristaux analyseurs. La configuration (*Tableau 5*) a été choisie suivant des critères d'optimisation des mesures et de vitesse d'acquisition. Les éléments Zn, S, Fe, Cd, Ge, Sb, Cu, Ga, Ag, Mn, Sn, Pb, As, Si ont été analysés avec les standards décrits dans le Tableau 5.

Dans les inclusions de germanium, l'ensemble des éléments a été mesuré à une tension de 10nA et une tension d'accélération de 20kV. Dans la sphalérite, les éléments majeurs Zn, S, ont été mesurés à un courant faisceau d'électrons de 10 nA tandis que les éléments mineurs/traces ont été analysés avec un courant faisceau d'électrons de 10 nA, et 100 nA pour essayer d'améliorer la sensibilité du dosage en éléments traces. Tous les éléments ont été mesurés à une tension d'accélération de 20 kV.

Les temps de comptage sont variables selon les éléments et ont été paramétrés selon le temps de comptage total des éléments présents sur le cristal LLif. En effet, il a été mesuré sur ce cristal des éléments importants comme le germanium, le gallium mais aussi le fer et le cuivre. Un temps de comptage total de 210 secondes sur le LLIF (dont 60 secondes pour le germanium, *Tableau 5*) a été choisi. Ce temps de comptage total de 210 secondes a été harmonisé à tous les spectromètres pour optimiser au mieux les temps de comptage de tous les éléments (*Tableau 5*)



**Figure 23 : Position de la raie GeK $\alpha$ , ZnK $\alpha$  et ZnK $\beta$  sur le cristal LLif (pondérée à 30% de germanium)**

Certaines interférences de mesures entre les éléments ont été corrigées. Les interférences arrivent quand deux pics de comptage d'éléments sont proches voire se chevauchent. Il en résulte que la mesure du fond continu peut être faussée selon l'endroit où elle est prise (proche du pic adjacent d'un autre élément par exemple). La mesure du fond continu (en anglais : background) doit être faite si possible à deux positions, les plus planes et proches de 0. Pour que la différence de comptage entre le sommet et la base du pic soit assez grande. L'importance de l'interférence dépend cependant aussi de l'énergie de la raie observée: deux raies K $\alpha$  d'ordre 1 présentant une interférence seront très gênantes en terme de comptage par rapport à deux raies L $\beta$  d'ordre 2 par exemple. Et bien sûr, l'interférence ne peut aussi être présente que sur des éléments mesurés sur un même cristal.

L'interférence entre le GeK $\alpha$  et le ZnK $\beta$  remarqué dans [Bonnet J., 2014](#), est dans ce cas, moins gênante. En effet, les mesures s'effectuent soit dans des inclusions de minéraux à germanium sans zinc, ou soit dans des sphalérites riches en zinc mais très pauvres en germanium. Ainsi, avec une mesure du fond continu corrigée à +/-400 pas du sommet du pic de GeK $\alpha$  (comme on peut le voir dans la [Figure 23](#)), il n'y a présence d'aucune interférence avec le ZnK $\beta$ .

Eléments	Zn	S	Fe	Cd	Ge	Sb	Cu	Ga	Ag	Mn	Sn	Pb	As	Si
Raie analysée	L $\alpha$	K $\alpha$	K $\alpha$	L $\alpha$	K $\alpha$	L $\alpha$	K $\alpha$	K $\alpha$	L $\alpha$	K $\alpha$	L $\alpha$	M $\alpha$	L $\alpha$	K $\alpha$
Tension (kV)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Intensité (nA)	10	10	10/100	10/100	10/100	10/100	10/100	10/100	10/100	10/100	10/100	10/100	10/100	10/100
Temps de comptage	30	60	30	60	60	30	30	60	60	60	90	60	210	180
Cristal	TAP	PET	LLif	LPET	LLif	LPET	LLif	LLif	LPET	LPET	PET	PET	TAP	TAP
Limite de détection (ppm) (à10nA/à100nA)	430	1960	325/115	380/110	580/185	460/140	485/180	520/190	320/90	460/170	460/150	1145/-	360/110	95/30
Standard	Zn	FeS2	Fe2O3	CdS	Ge	SbGa	CuS	GaAs	Ag	Mn	Sn	PbSe	GaAs	Si
Mesure fond continu (-/+)	600	800	500	500	400	(-) 300 (+) 500	500	350	700	800	500	500	500	800

Tableau 5 : Paramètres d'analyse des éléments à la microsonde électronique (EPMA)

Le GaK $\alpha$  (LLif), le CdL $\alpha$  (LPET), le SbL $\alpha$  (LPET) ont été recalibrés au niveau du fond continu pour éviter de possibles interférences avec respectivement le ZnK $\beta$ , l'AgL $\beta$ , le SnL $\beta$ . Les recalibrations et les valeurs de fond continu sont présentes dans le [Tableau 5](#).

### 3) Laser ICP-MS:

Les analyses au laser ICP-MS d'une durée d'un jour, ont été réalisées avec le système d'ablation laser de modèle Excimer CompEx 102 couplé à un spectromètre de masse à source plasma ThermoFinnigan Element Xr. Les données ont ensuite été traitées sur le logiciel Glitter 4.0. Le standard externe utilisé est le Mass 1 contenant 57.8 +/- 2.6 ppm de Ge. Les standards internes pour les analyses de sphalérite et d'inclusions de minéraux à germanium sont respectivement les concentrations en zinc et en fer basées sur les mesures à la microsonde EPMA. L'ablation des échantillons a été réalisée avec un pulse constant de 5Hz et 90mJ d'énergie. 300 secondes d'analyse ont été monitorées comprenant 60 secondes de mesure. L'ablation a été opérée sur une zone d'un diamètre de 26 um pour les analyses de sphalérite et sur une zone d'un diamètre de 5 um pour les inclusions de minéraux à germanium (leurs tailles ne dépassant pas 10-15 um). Les limites de détection des deux minéraux analysés sont présentes dans le [Tableau 6](#).

Analyses de sphalérite														
Eléments	Mn	Fe	Co	Cu	Ga	Ge	Ag	Cd	In	Sb	Pb			
Isotopes mesurés	55	57	59	65	71	74	107	110	115	123	208			
Limite de détection (ppm)	6,1	535	2,0	6,3	0,7	4,4	0,9	5,2	0,1	0,3	0,1			
Analyse de brunogéierite														
Eléments	Zn	Ni	Sn	As	Mn	Co	Cu	Ga	Ge	Ag	Cd	In	Sb	Pb
Isotopes mesurés	64	61	120	75	55	59	65	71	74	107	110	115	123	208
Limite de détection (ppm)	16,54	197,53	0,92	3,1	19,6	3,7	6,4	0,6	4,9	0,7	5,4	0,1	0,3	0,1

Tableau 6 : Isotopes et limites de détection pour les éléments traces et le fer dans les analyses de sphalérite (ZnS) et de brunogéierite (GeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) mesurées au LA-ICPMS

Les isotopes sélectionnés pour cette étude sont le Zn (64), le S (34), le Mn (55), le Fe (57), le Co (59), le Ni (61), le Sn (120), l'As (75), le Cu (65), le Ga (69), le Ge (74), l'Ag (107), le Cd (110), l'In (115), le Sb (121), et le Pb (208).

L'isotope du Ge présentant le moins d'interférence est le Ge<sup>74</sup> (Bélissont et al, 2014). L'utilisation du Ge<sup>74</sup> a donc été préférentiellement choisie par rapport au Ge<sup>70</sup> et au Ge<sup>72</sup>. Le choix du Ge<sup>74</sup> par rapport au Ge<sup>73</sup> a été fait sur l'abondance relative isotopique plus élevée de l'isotope 74 (36.28% contre 7.73% (Bélissont et al, 2014)). 34 mesures ont été réalisées : 30 mesures sur des sphalérites (les échantillons sont BO9 (Pale Bidau), BO14 (Pale de Rase) et BO29b (Argut)) et 3 mesures sur des brunogéirites de bonne taille dont une inclusion supérieure à 20 um. Celle-ci représente l'analyse la plus pertinente des brunogéirites avec des écart-types 1  $\sigma$  peu importants pour les éléments traces de l'inclusion (*Tableau 7*)

Isotopes	Mn55	Fe57	Co59	Cu65	Ga69	Ge74	Ag107	Cd110	In115	Sb121	Pb208
Ecart type	192,7	14398	6,3	5,2	36,0	68036	0,2	5,4	0,1	0,2	1,7

**Tableau 7 : 1 $\sigma$  des différents isotopes mesurés dans l'inclusion de brunogéirite (les écarts-types du fer et du germanium sont importants car ils sont majeurs dans l'inclusion)**

## 5) Etude microscopique (optique) :

### Microstructures dans les minéralisations des gites Pb-Zn des Pyrénées :

L'étude microstructurale permet de déterminer le caractère anté-, syn- ou post-tectonique des minéralisations et d'associer la minéralisation aux différentes phases de déformation. Cette étude va se concentrer sur l'analyse de lames échantillonnées dans les gites de Pale Bidau, Pale de Rase et Argut-dessus. Au total, 38 lames ont été réalisées. Pour la partie microstructure de la sphalérite, 30 lames additionnelles des 3 gites étudiés provenant des collections du BRGM permettent de compléter les observations.

#### 1) Relations microscopiques encaissant-minéralisation :

L'encaissant observé dans les lames est composé essentiellement de calc-schistes/lutites et parfois uniquement de schistes. Les conglomérats observés à Argut ont aussi été échantillonnés. La granulométrie est assez variable selon les bancs où l'on se situe. La présence de sulfure (pyrite) est systématiquement associée à des bancs plus grossiers (silteux ici) et compétents. Ces sulfures s'arrangent le plus souvent sous forme de lits à la base des bancs calcschisteux (*Figure 24a*). Les sulfures présents dans l'encaissant se présentent donc plutôt d'une manière stratiforme dans des bancs plus silteux. Il y a même présence parfois de niveaux granoclassés (*Figure 24*). La sphalérite est aussi présente dans l'encaissant mais n'a été observée que dans des boxworks ou dans des veines de quartz stratiformes, et dans des quantités limitées.

L'encaissant est souvent micro-plissé (*Figure 24D*) selon des plans axiaux E-O, associés à la schistosité régionale S1, et recoupé par des veines de quartz-carbonates subparallèles à cette schistosité S1. Ces veines de quartz-carbonates présentent une ouverture plus grande dans les bancs plus grossiers et compétents (*Figure 24B*). Le caractère lithologique apparaît aussi ici très important car il est un paramètre indissociable de l'ouverture des veines et donc de la présence de minéralisation.

Les veines contiennent une phase sulfurée plutôt tardive. Elle entoure notamment les grains de carbonates (*Figure 24C*). Cette phase sulfurée tardive apparaît grâce à l'observation de la pyrite en lumière réfléchie, avec une texture brillante et pure. Cette texture est différente de celle de la pyrite présente dans l'encaissant. En effet, dans les calcschistes/lutites, la pyrite apparaît plus terne et avec de nombreuses impuretés (*Figure 24F*). Cette pyrite apparaît même par endroit avec des cœurs framboïdaux en lumière réfléchie.

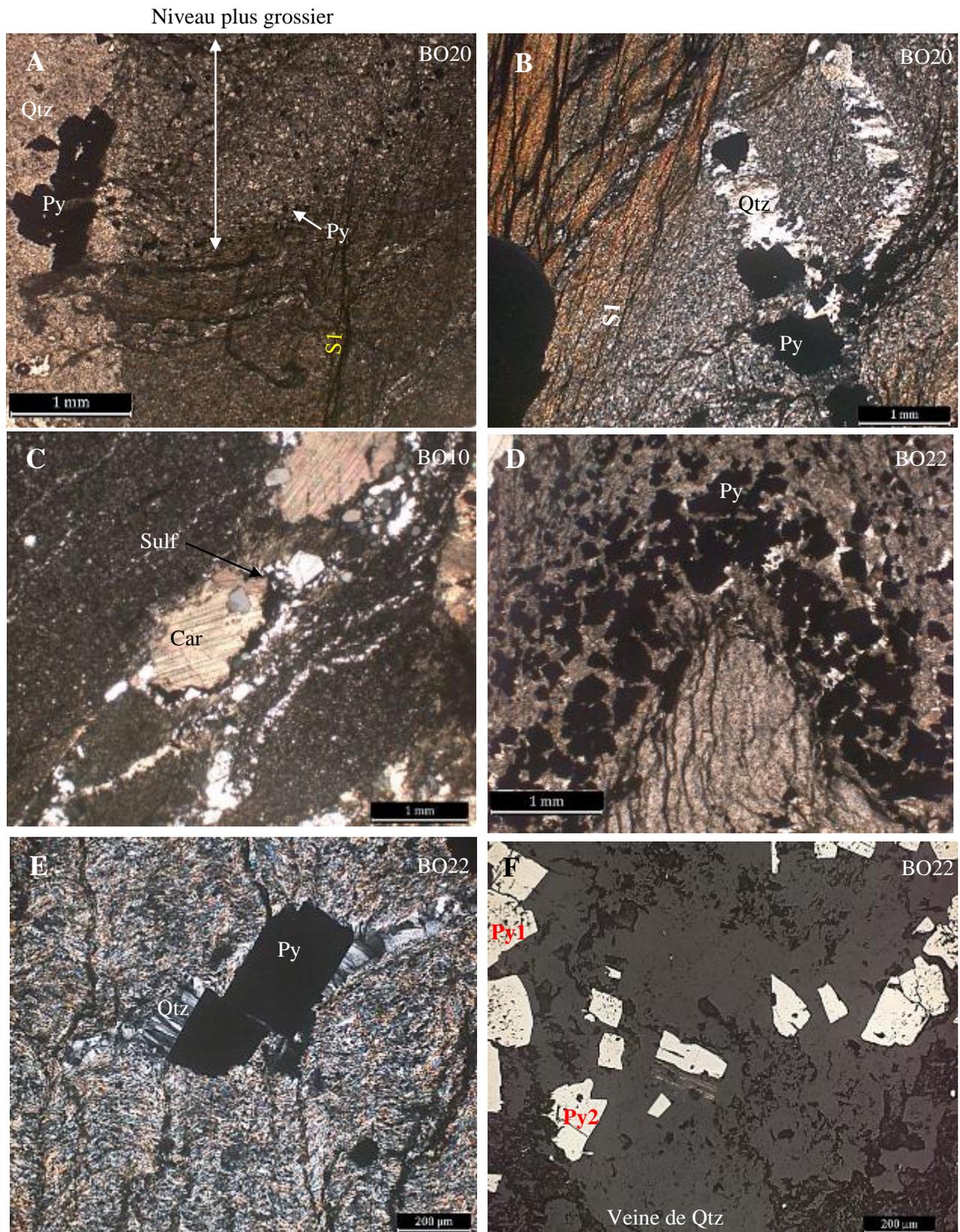


Figure 24 : Observations des relations encaissant-minéralisation

**A** : Minéralisation à pyrite (Py) à la base d'un lit plus grossier et compétent (S1 : schistosité 1) (LTx25). **B** : Ouverture de veines de quartz+sulfures (Py) préférentiellement dans le lit plus grossier (S1 : schistosité 1) (LTx25). **C** : Phase tardive sulfurée (sulf) entourant le grain de carbonate (Car) (LTx25). **D** : Lit pyriteux plissé (Py) (LTx25). **E** : ombre de pression de quartz (Qtz) autour de grains de pyrite (Py) (LTx100). **F** : Deux différentes textures de la pyrite : une texture pâle avec impureté dans l'encaissant (bords de l'image : Py1) et une texture plus brillante et sans impureté dans la veine de quartz (Py2) (LRNax100, nicols //)

Une synthèse structurale de l'observation faite dans les lames au niveau de la relation entre l'encaissant et la minéralisation est présente dans la *Figure 25* ci-dessous.

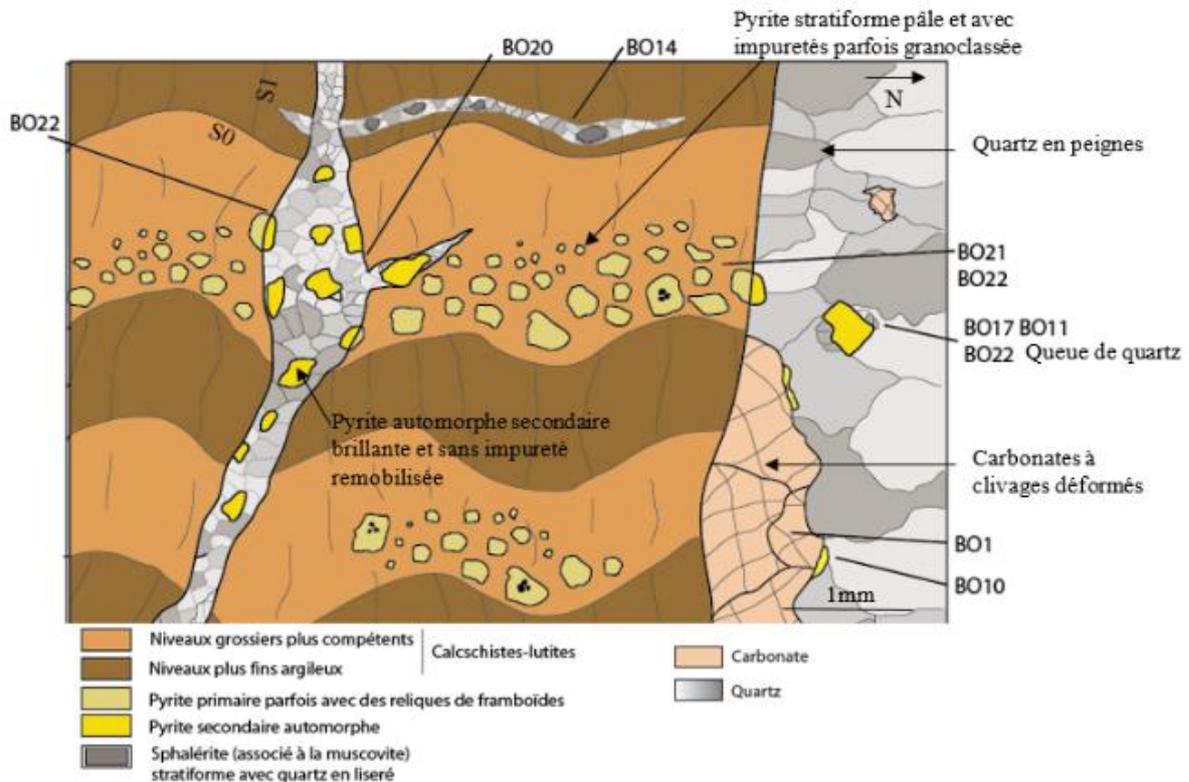


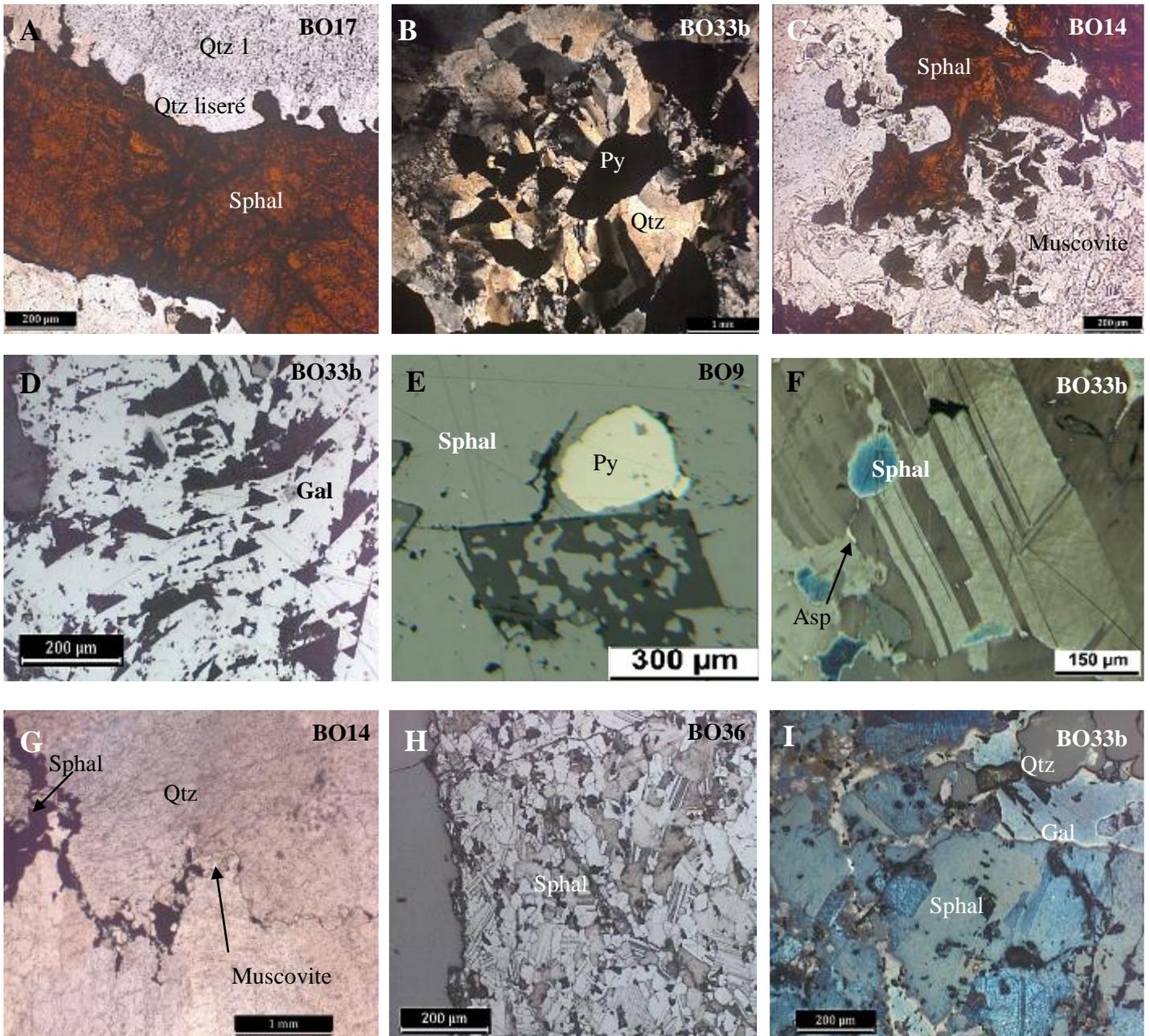
Figure 25 : Synthèse de la relation entre l'encaissant calcschisteux et la minéralisation

## 2) Relations dans les veines entre la gangue (quartz-carbonate) et les sulfures :

Les minéraux de gangue se composent du quartz et de carbonates (sidérites). Deux textures du quartz apparaissent. Une texture composée de grains grossiers millimétriques xénomorphes avec présence d'impuretés. Cette texture constitue la grande majorité des grains de quartz. Aucune minéralisation à sulfures n'est associée à ce type de quartz. Les limites de ces grains sont parfois striées et montrent des phénomènes de pression-dissolution (stylolites) parfois remplis de sphalérite (*Figure 26G*). L'autre texture du quartz observée est plus fine et sans impureté. Elle constitue un liseré adjacent au quartz majoritaire en gros grains. Cette texture montre à la fois des grains de quartz xénomorphes mais aussi des cristallisations en peignes (*Figure 26B*). Elle est souvent associée aux sulfures et permet de remarquer des surcroissances de sphalérite dans ce quartz (*Figure 26A*). Ceci indique une cristallisation contemporaine du quartz en liseré et de la sphalérite.

Les carbonates présents dans les veines minéralisées sont très déformés, en témoignent les clivages déformés des grains carbonatés mais aussi les grains très bréchifiés parfois présents.

Des minéraux mineurs comme le graphite ou la muscovite sont présents. Le graphite, repérable grâce à ses zonations en LRA (en décroisant les nicols), n'est présent qu'en bord des grains de carbonates et représente une phase très rare dans les lames étudiées. La muscovite est plus abondante, possède une texture parfois assez grossière (*Figure 26c*), et est associée systématiquement avec les grains de sphalérite (*Figure 26C*). La muscovite s'arrange à la fois en bord de grains de sphalérite mais aussi parfois en inclusions dans le sulfure de zinc. Les lamelles de micas sont parfois déformées et fracturées.



**Figure 26 : Textures et structures remarquables dans la minéralisation de gangue et sulfures**

**A** : Sphalérite (sphal) en surcroissance dans du quartz en liseré (Qtz liseré) (plus clair que le quartz grossier 1 (qtz1)) (LTx100) ; **B** : Quartz en peignes (Qtz) autour d'un grain de pyrite (Py) (LPx25); **C** : Association de la sphalérite (sphal) et de la muscovite (LTx100) ; **D** : Galène massive (Gal) avec arrachements triangulaires déformés (LRNax100, nicols //) ; **E** : Grain arrondi de pyrite (Py) (recristallisation ?) dans de la sphalérite massive (Sphal) avec vestiges vides d'anciens sulfures (LRNax100, nicols //) ; **F** : Macles déformées et texture granoblastique polygonale des grains de sphalérite (sphal). Présence de sulfures (Asp : arsénopyrite) en bords de grains de sphalérite (LRax200, nicols //, attaqué au NaClO) ; **G** : Stylolite rempli de sphalérite et de muscovite (LNx100) ; **H** : Texture désordonnée et granoblastique polygonale de la sphalérite (sphal) maclée (LRNax100, nicols //, attaqué au NaClO et repolie); **I** : Association de la sphalérite (sphal) et de la galène (gal) (attaqué au NaClO) (LRNax100, nicols //)

La pyrite possède une texture brillante et claire sans zonation visible (même en appliquant du NH<sub>4</sub> sur les grains (acide nitrique, parfois utile pour voir en optique des zonations dans la pyrite)). Les grains sont millimétriques et le plus souvent sub-automorphes même si leur forme peuvent être arrondie témoignant sans doute de phénomènes de recristallisation (*Figure 26E*). Elle se présente en bord de grains des carbonates ou de sphalérite. Les mêmes relations structurales apparaissent pour les grains de pyrrhotite, d'arsénopyrite, et de chalcopryrite (plus rare).

La texture la plus remarquable des lames est celle de la sphalérite. Elle constitue un élément important d'analyse car c'est dans ces minéraux de sulfure de zinc que sont présents les minéraux propres à germanium.

A l'échelle macro-microscopique, elle présente parfois des zonations de couleurs, passant de couleurs brunes sombres à brunes claires (*Figure 31*).

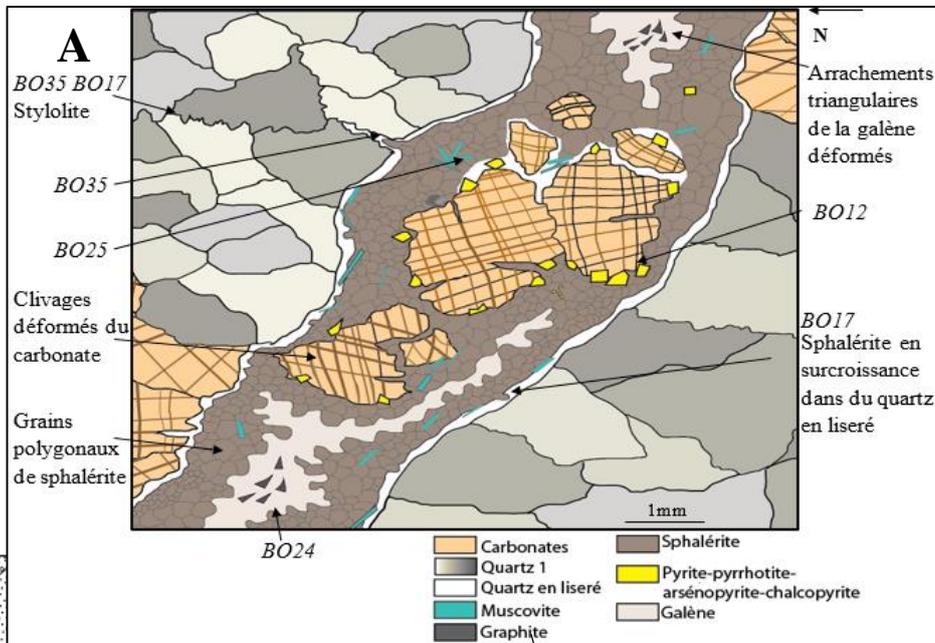
Au niveau purement microscopique, la sphalérite présente une texture d'abord très fine. La majorité des grains présents ont une taille inférieure à 100 µm, en moyenne 50 µm et parfois encore plus fine sur les bordures des minéralisations de sulfures de zinc. Les grains sont souvent maclés. Ces macles présentent parfois des déformations ductiles (*Figure 26F*) voir des macles en kinks. Elles sont très désordonnées et ne présentent aucune orientation préférentielle (*Figure 26H*). Les grains sont quasi équidimensionnels avec des bordures de grains assez droites formant des polygones avec un angle de jonction triple de ~120°. La sphalérite stratiforme et dans les veines parallèles à la schistosité S1, présentent la même texture.

Les grains de sphalérite sont souvent associés à la galène (PbS). Cette galène est associée parfois à la tétraédrite. La galène et la tétraédrite sont surtout présents en bords de grains de sphalérite (*Figure 26I*). Elle comporte des arrachements triangulaires courbes fortement déformés (*Figure 26D*).

	Minéralisation stratiforme	Veines orogéniques
<b>Minéraux de gangue</b>		
Quartz	Qtz 1    Qtz en liseré	Qtz 1    Qtz en liseré
Carbonates		
<b>Minéralisations</b>		
Sphalérite		
Pyrite		
Galène		
Pyrrhotite		
Chalcopryrite		
Arsénopyrite		
Tennantite/Tetraédrite		
Sulfosels de plomb		
Graphite		
Muscovite		
Minéraux à Ge		?

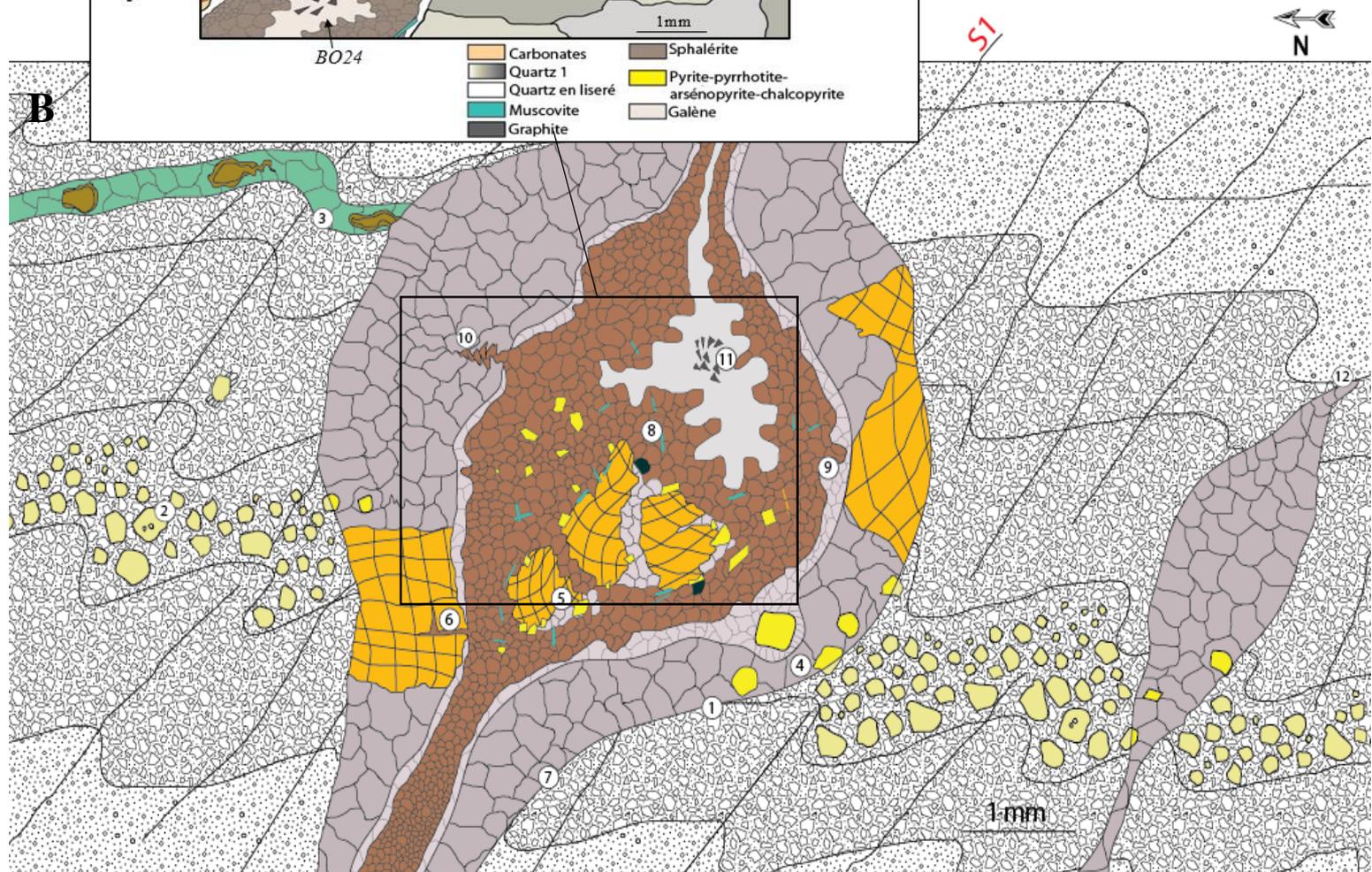
**Tableau 8 : Tableau paragenétique des deux minéralisations échantillonnées, à Argut, Pale Bidau et Pale de Rase**

Une synthèse de la relation entre les minéraux de gangue et les minéralisations à sulfures ainsi qu'une synthèse globale sont présentes dans la *Figure 27*.



**Figure 27 : Synthèses microscopiques**

**A** : Synthèse de la relation entre les minéraux de gangue et la minéralisation à sulfures ; **B** : Synthèse globale des minéralisations et des relations structurales dans les gites Zn-Pb étudiés de la zone axiale des Pyrénées



**Légende**

Encaissant	Minéralisation primaire stratiforme	Minéralisation secondaire en veine	
Lits fins (calc-schistes-lutites)	Sphalérite avec quartz en liseré	Quartz 1 principal	Sphalérite
Lits grossiers (Lutites-grès conglomératiques)	Pyrite (relique de framboïdes)	Quartz 2 en liseré	Galène
	Quartz	Carbonate	Pyrite-Chalcoppyrite-Arsénopyrite
			Graphite
			Muscovite

**Observations:**

- |  |  |
|--|--|
| ① Ouverture plus importante dans le lit plus grossier et compétent   | ⑥ Clivages du carbonate déformés et remplis par de la sphalérite |
| ② Lit de pyrite à reliques de framboïdes stratiforme et plissé   | ⑦ Quartz en peignes  |
| ③ Veine de quartz et sphalérite stratiforme recoupée par la veine secondaire   | ⑧ Grains de sphalérites polygonaux associés à la muscovite       |
| ④ Deux types de pyrite: une pyrite primaire avec impuretés et une pyrite secondaire sans impureté et plus automorphe | ⑨ Surcroissance de sphalérite dans du quartz en liseré           |
| ⑤ Grains bréchiques de carbonate avec présence en périphérie de sulfures et de muscovites                            | ⑩ Stylolites remplis de sphalérite                               |
|  | ⑪ Arrachements triangulaires déformés de la galène               |
|  | ⑫ Veine secondaire bloquée par le niveau lithologique plus fin   |

### 3) Relation entre sulfures et minéraux à germanium :

#### a) Méthode d'observation :

Les inclusions de  $\text{Fe}_2\text{GeO}_4$  (brunogéierite) sont rarement supérieures à 20  $\mu\text{m}$  et en moyenne autour de 8-10  $\mu\text{m}$ . En optique, leur couleur est grise brunâtre légèrement plus foncée que la sphalérite (*Figure 30A*). Mais son gris est aussi très proche de la magnétite et du quartz. Les caractéristiques optiques de la brunogéierite sont présentes dans la *Figure 28*)

L'utilisation du MEB (avec EDX et si possible cartographie chimique) est dès lors indispensable, même si avec cette méthode, des possibles confusions peuvent encore apparaître au premier abord. Notamment une confusion entre le niveau de gris de la pyrite et celui de la brunogéierite.

L'attaque à la javel ( $\text{NaClO}$ ) en plus d'être un bon moyen de faire apparaître la limite des grains et les zonations de la sphalérite, peut être une solution pour faire ressortir les inclusions de minéraux autres que la sphalérite. Sur la *Figure 30C*, on peut ainsi voir que les inclusions ne sont pas attaquées par la javel ( $\text{NaClO}$ ) contrairement aux grains de sulfure de zinc. Néanmoins, des minéraux comme la magnétite restent encore assez proches de la brunogéierite au niveau des caractéristiques optiques. Le croisement des nicols peut aussi être une méthode pour faire ressortir les inclusions de brunogéierite (couleurs souvent orangées vives).

<b>Brunogéierite</b>		$(\text{Fe}^{2+})_2\text{Ge}^{4+}\text{O}_4$
Habitus		En inclusions sub-automorphes dans la sphalérite
Dimension des grains		< 20 $\mu\text{m}$
Couleurs	LN/LPA	orangée-brunâtre
	LRA/LRNA nicol //	brune foncée (plus foncée que la sphalérite)
	LRA/LRNA nicol + (sous huile)	incolore à orangée
Réflexions internes		rare (orangées)
Réflectances		Plus faible que la sphalérite
Anisotropie		Aucune
Critères de différenciation		
Confusions possibles	Magnétite	même niveau de gris en optique, très difficile à différencier en optique
	Quartz	anisotropisme présent et dimension des grains souvent plus grande du quartz

Figure 28 : Caractéristiques observées de la brunogéierite au microscope optique

Un autre minéral à germanium a été repéré (*Figure 29*). Sa taille varie de 5-6  $\mu\text{m}$  de longueur et moins de 2-3  $\mu\text{m}$  de large. Son analyse à l'EDX du MEB a fait apparaître des teneurs en germanium de plus de 50% et un fort appauvrissement en fer (<3% contre 45-50% pour la brunogéierite à l'EDX). De faibles teneurs en zinc peuvent apparaître mais sont dues à des effets de fluorescence de l'encaissant riche en zinc. Il semblerait donc il y avoir la présence d'Argutite ( $\text{GeO}_2$ ). Ce minéral a été découvert par [Johan Z. et al en 1983](#).

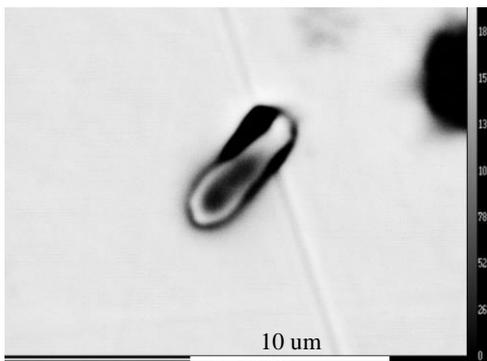
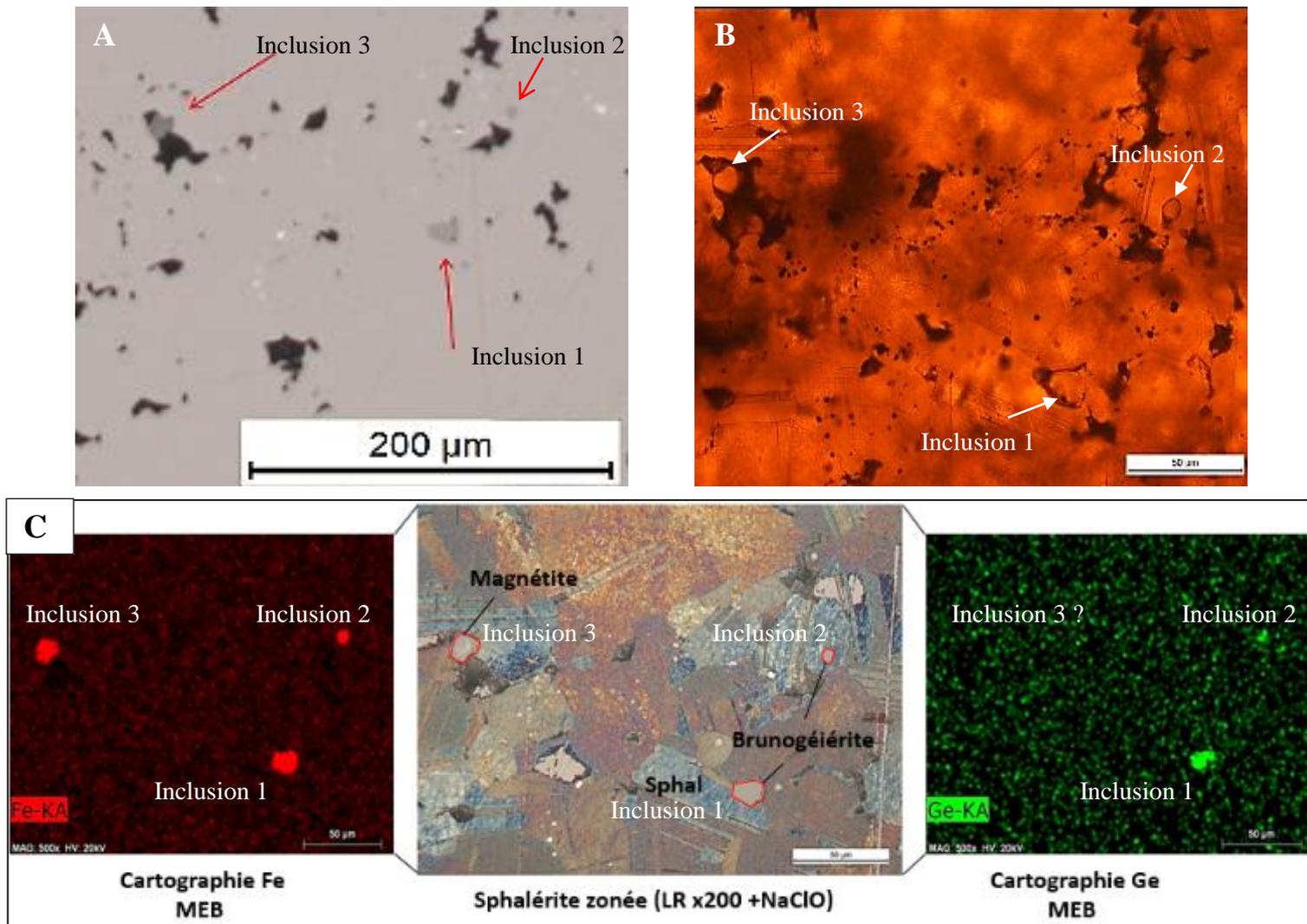


Figure 29 : Minéral d'Argutite ( $\text{GeO}_2$ ) (image MEB ; B029b)



**Figure 30 : Images de brunogéerites au microscope optiques et au MEB (cartographie chimique)**

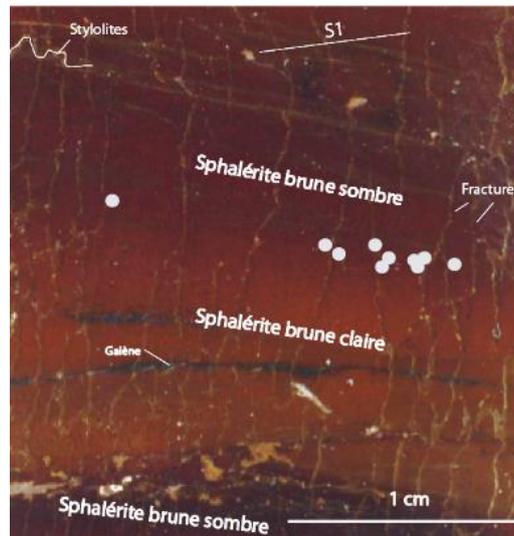
**A** : Minéraux de couleur grise-brunâtre (1, 2, 3) plus foncées dans de la sphalérite massive (LRNax200 ; BO29b (Argut)) ; **B** : Zoom sur les mêmes inclusions dans la sphalérite massive (LTx500 ; BO29b (Argut)) ; **C** : Même zone après attaque par la javel (NaClO) et correspondance avec des cartographies chimiques en fer (gauche) et en germanium (droite) (LRNax500 ; cartographie chimique faite au MEB ; BO29b (Argut))

**b) Contexte structural et textural inclusions de minéraux à germanium :**

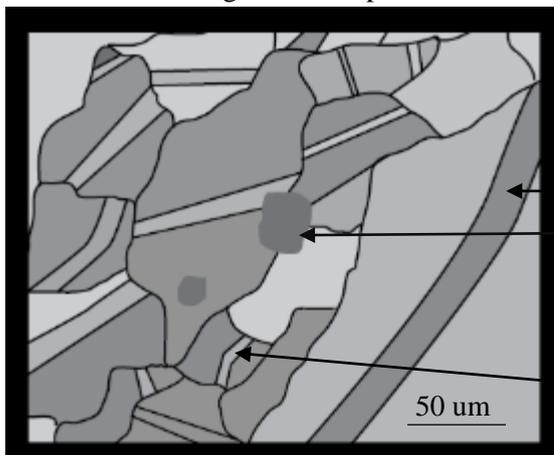
Certains alignements de minéraux à germanium sont visibles notamment dans une lame mince de Pale Bidau (BO9). Leur alignement est parallèle au zonations colorées, au développement des stylolites et perpendiculaire à celui des fractures. De plus, les grains de brunogéérite prennent place à la limite des zones plus sombres du sulfure de zinc (*Figure 31*).

**Figure 31 : Scan d'une lame mince (Pale Bidau, BO9) avec position des différentes structures, des inclusions et des zones de sphalérites**

● Inclusions de brunogéierite



Un repérage textural de plus de 66 inclusions a aussi été fait pour analyser l'arrangement des inclusions par rapport aux grains de sphalérite (voir exemple de textures *Figure 32*). Ces inclusions ont été toutes remplacées par rapport aux limites de grains de sulfure de zinc après application du NaClO. Trois catégories sont présentes : centre, bords de grains et en position intermédiaire.



← Macle déformée ductilement  
 ← Inclusion de brunogéierite en bords de grains ( $\text{GeFe}_2\text{O}_4$ )  
 ← Macle en kink

**Figure 32 : Zoom sur la micro-structure désordonnée de la sphalérite et montrant un exemple de l'arrangement des inclusions à minéraux de germanium (brunogéierite)**

Ainsi leurs positions texturales semblent être préférentiellement en bords de grains (55%) (*Figure 33*). Néanmoins le nombre de positions intermédiaires est relativement important (36%) et certaines inclusions demeurent en centre de grains même si leur nombre est faible (9%).

**Figure 33 : Position des inclusions de brunogéierite par rapport aux limites de grains (étudiée sur 12 lames de sulfures massifs dont 3 du BRGM)**

Position des inclusions de brunogéierite (vérifiées au MEB)	Nombres	%
Centre grains	6	9
Intermédiaire	24	36
Bords grains	36	55
Total	66	100

La totalité des inclusions de brunogéierite repérées appartiennent aux échantillons de Pale Bidau et Pale de Rase. La minéralisation (stratiforme) à sphalérite échantillonnée à Pale de Rase ne présente pas de minéralisation à germanium. Néanmoins, l'étude de surfaces polies du BRGM de précédentes campagnes, a permis de remarquer la présence de minéraux à germanium dans des échantillons de sphalérite de Pale de Rase. Leurs positions structurales ne sont cependant pas précisées.

## 6) Analyses géochimiques :

La microsonde électronique (EPMA) et le laser ICP-MS ont été utilisés pour analyser deux types de minéraux : les **minéraux** où le germanium est en phase majeure ; les éléments majeurs, mineurs et traces dans la **sphalérite (ZnS)**, encaissant des minéraux à Ge.

### 1) Analyse des minéraux à germanium:

- **Analyse à la microsonde (EPMA):**

28 minéraux de germanium ont été analysés dont 19 présentes des mesures correctes, avec peu ou sans pollution du zinc ou du soufre venant de l'encaissant à sphalérite (ZnS). Les *Tableau 9* et le *Tableau 10* présentent des analyses représentatives. Les éléments comme le plomb (Pb), le cuivre (Cu), le cadmium (Cd), l'étain (Sn) et l'antimoine (Sb) ont été mesurés dans les inclusions mais n'ont pas été détecté par la microsonde électronique.

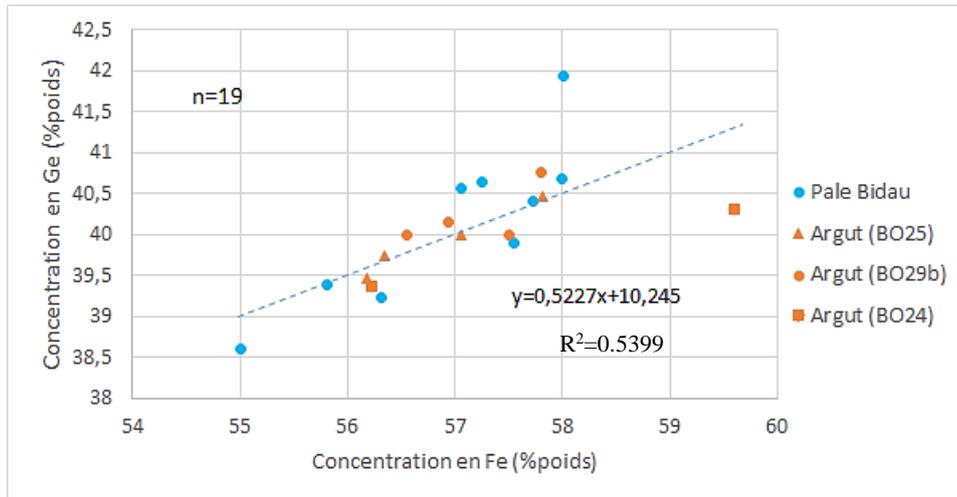
Dans le *Tableau 9*, sont présentées 10 analyses de brunogéierite. Ainsi ces analyses sont proches de la formule structurale de la brunogéierite  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$  avec 40% en poids d'oxydes de germanium.

Lieux	Argut dessus	Argut dessus	Argut dessus	Argut-dessus	Pale Bidau					
<i>n°ech</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Ech</i>	<i>BO29b (1b)</i>	<i>BO25 (1c)</i>	<i>BO25 (3)</i>	<i>BO29b (3d)</i>	<i>BO9 (7)</i>	<i>BO9 (8)</i>	<i>BO9 (9)</i>	<i>BO9 (2)</i>	<i>BO9 (1)</i>	<i>BO9 (10)</i>
SO <sub>2</sub>	0,07	0,62	3,43	1,42	1,22	0,04	0,05	0,21	0,04	0,17
ZnO	0,27	1,04	0,83	3,74	3,72	0,00	0,00	0,29	0,06	0,05
FeO	57,53	56,77	55,35	55,71	55,37	57,73	57,96	57,25	57,95	57,01
GeO <sub>2</sub>	40,76	40,47	39,47	39,99	38,60	40,41	40,67	39,91	41,94	40,57
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,17	0,19	0,17	0,15	0,18	0,22	0,20	0,20	0,15	0,17
SiO <sub>2</sub>	0,11	0,12	0,13	0,10	0,11	0,14	0,11	0,18	0,14	0,13
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,01	0,04	0,00
<b>Total</b>	<b>98,91</b>	<b>99,21</b>	<b>99,38</b>	<b>101,11</b>	<b>99,26</b>	<b>98,54</b>	<b>99,00</b>	<b>98,04</b>	<b>100,32</b>	<b>98,11</b>
<b>Ge</b>	<b>0,98</b>	<b>0,98</b>	<b>0,98</b>	<b>0,96</b>	<b>0,95</b>	<b>0,98</b>	<b>0,98</b>	<b>0,97</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>
<b>Fe</b>	<b>2,02</b>	<b>2,00</b>	<b>2,00</b>	<b>1,95</b>	<b>1,98</b>	<b>2,04</b>	<b>2,03</b>	<b>2,03</b>	<b>2,00</b>	<b>2,02</b>
<b>As</b>	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
<b>Zn</b>	<b>0,01</b>	<b>0,03</b>	<b>0,03</b>	<b>0,12</b>	<b>0,12</b>	/	/	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
<b>S</b>	<b>0,00</b>	<b>0,02</b>	<b>0,14</b>	<b>0,06</b>	<b>0,05</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
<b>Si</b>	/	/	/	/	/	/	/	<b>0,01</b>	/	<b>0,01</b>
<b>Mn</b>	/	/	/	/	<b>0,002</b>	/	/	/	<b>0,002</b>	/

**Tableau 9 : Analyses représentatives à la microsonde électronique (EPMA) des grains de brunogéierite (% poids : normalisé à 4 oxygènes)**

Les teneurs en zinc et en soufre varient de 0 à plus de 3% (effet de pollution de l'encaissant dans la mesure de ces éléments ?).

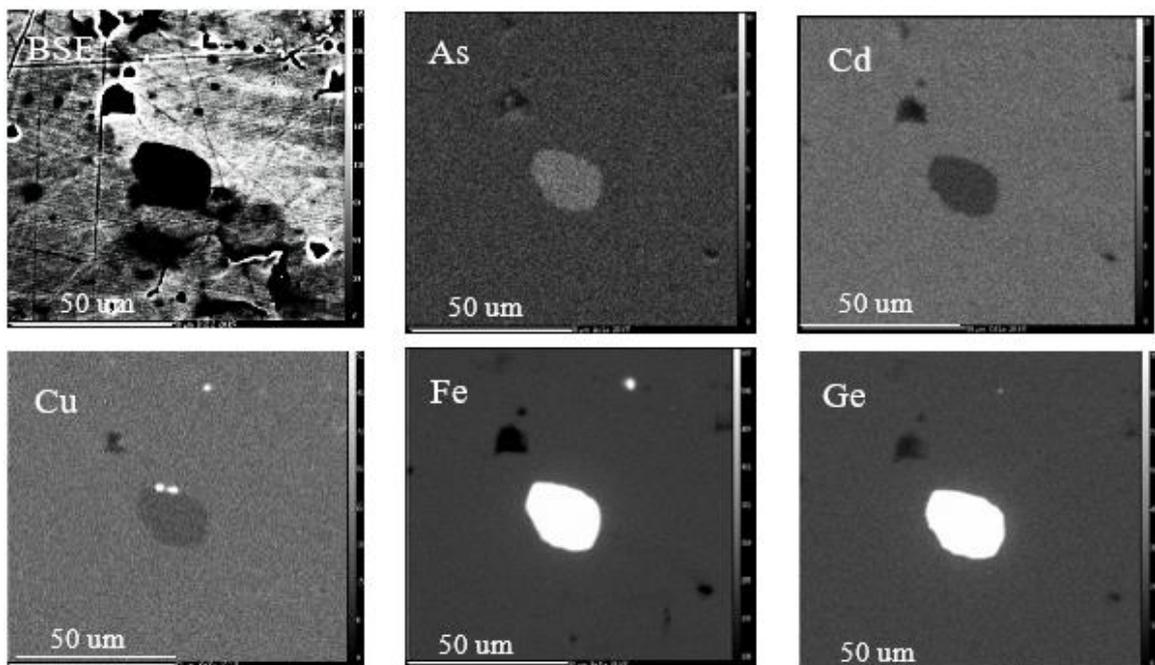
Une corrélation entre le Fe et le Ge (*Figure 34*) est présente dans les inclusions de brunogéierite avec un coefficient de la courbe linéaire de tendance de 0.5 (rapport du Ge/Fe=0.5). Ceci est normal car dans la formule idéale, il y a présence de deux fois moins de Ge que de Fe. Aucune différence de composition significative n'a été remarquée dans les inclusions de brunogéierite entre les gites d'Argut-dessus et de Pale Bidau.



**Figure 34 : Graphique de corrélation à partir de l'analyse de 19 brunogéirites (9 de Pale Bidau (points bleus) et 10 d'Argut (point marrons)) entre les éléments Fe et Ge (% poids). L'incertitude ou écart-type pour les teneurs en germanium est de 3506 ppm et de 4020 ppm pour les teneurs en fer en moyenne.**

Des cartographies chimiques sur les éléments Cd, As, Cu, Ge, et Fe ont été réalisées afin de visualiser les enrichissements ou appauvrissements en éléments dans les inclusions. En comparaison de la sphalérite, l'inclusion présente un léger enrichissement en arsenic, un appauvrissement en cadmium et en cuivre, et un très large enrichissement en fer et en germanium (tous deux majeurs dans l'inclusion).

L'appauvrissement global en cuivre dans l'inclusion est à contraster avec la présence de deux fines inclusions (*Figure 35, Cu*) très riche en cuivre en bordure. Du fait de leur taille infra-micrométrique, elles n'ont pas pu être analysées. Cependant la présence de fines inclusions (< 1µm) d'un minéral de cuivre sur les bords de l'inclusion de brunogéirite est assez fréquente dans toutes les inclusions observées et analysées.



**Figure 35 : Cartographies chimiques des éléments As, Cd, Cu, Fe, Ge et image BSE réalisées sur une inclusion de brunogéirite de Pale Bidau (BO9)**

(Une autre inclusion de brunogéirite associée à du cuivre est présente dans le bord haut droit mais du fait de sa très petite taille, elle ne sera pas considérée)

Un minéral d'Argutite ( $\text{GeO}_2$ ) a été analysé et n'a été observé que deux fois dans les différentes lames étudiées. Cependant d'assez fortes teneurs en zinc et en soufre venant de l'encaissant à sphalérite ( $\text{ZnS}$ ) apparaissent lors des mesures (analyses mixtes). Par conséquent, ces mesures rendent le total % poids bien supérieur à 100%. Néanmoins la très faible teneur en fer ( $\text{FeO} \cong 1\%$  contre  $\text{FeO} \cong 57\%$  massique pour la brunogéierite) et une bien plus forte teneur en germanium ( $\text{GeO}_2 \cong 88\%$  contre  $\text{GeO}_2 \cong 40\%$  massique pour la brunogéierite) atteste qu'il s'agit d'un autre minéral de germanium. Et après calcul de la formule structurale (*Tableau 10*), ce minéral serait de l'argutite, un dioxyde de germanium ( $\text{GeO}_2$ ), très rare et uniquement trouvé et analysé dans les gites Pb-Zn des Pyrénées.

Lieux	Argut dessus
<i>n°ech</i>	1
<i>Ech</i>	BO29b (1b)
<b>SO2</b>	7,44
<b>ZnO</b>	9,16
<b>FeO</b>	1,12
<b>Ga2O3</b>	0,09
<b>GeO2</b>	87,70
<b>As2O3</b>	0,36
<b>SiO2</b>	0,23
<b>Total</b>	106,17
<b>Ge</b>	0,898
<b>Fe</b>	0,017
<b>As</b>	0,003
<b>Zn</b>	0,120
<b>Si</b>	0,001
<b>S</b>	0,124
<b>Ga</b>	0,001

**Tableau 10 : B : Analyse à la microsonde électronique (EPMA) du grain d'Argutite**  
(% poids : normalisé à 2 oxygènes)

- Analyse des éléments traces au laser ICP-MS:**

Éléments	Concentration en ppm	1 $\sigma$ (ppm)	LDD (ppm)
Zn	1054	188	16,5
Ni	490	298	197,5
Sn	1,7	0,6	0,9
As	< LDD	2,1	3,1
Mn	630	193	19,6
Co	24,2	6,3	3,7
Cu	38,7	7,9	6,4
Ga	511	36,2	0,6
Ag	0,8	0,5	0,7
Cd	30	5,4	5,4
In	0,3	0,1	0,1
Sb	0,4	0,2	0,3
Pb	12	1,7	0,1
Ge	794173	68036	4,9

**Tableau 11 : Teneurs en éléments traces (ppm) de l'inclusion 1 (BO9) et en germanium (LDD : limite de détection ; FeO : standard interne : 57.95%)**

Plusieurs inclusions de brunogéierite analysées au laser ICP-MS ont été mesurées (*Tableau 11*). Néanmoins pour des raisons liées à la taille et à l'épaisseur des inclusions dans les lames d'échantillons, seulement une inclusion présente des teneurs en éléments correctes. La teneur en Ge, majeur dans cette inclusion paraît surévaluée par rapport aux données microsonde en  $\text{GeO}_2$  (voir *Tableau 9*, et inclusion 1 (BO9) ; EPMA- $\text{GeO}_2$  : 41.94% → EPMA-Ge : 32.6% ≠ LA-ICPMS Ge : 79.4 %).

Des teneurs en manganèse Mn (630 ppm), en gallium Ga (511 ppm), en nickel Ni (490 ppm), en cuivre Cu (38.7 ppm) en cadmium Cd (30 ppm) en cobalt Co (24.2 ppm) et en plomb Pb (12 ppm) sont non négligeables. Les teneurs en étain Sn, en argent Ag, en indium In et en antimoine Sb sont très faibles (< 2 ppm).

Les concentrations en As sont sous la limite de détection. Ces concentrations sont donc bien plus faibles que celles trouvées à la microsonde ( $\text{As}_2\text{O}_3$  : 1520 ppm).

Les valeurs différentes en arsenic mesurées à la microsonde EPMA et au laser ICP-MS pourraient être dues à des interférences d'autres éléments (Pb ?) qui ont fait augmenter la teneur en arsenic durant les mesures microsonde.

- Analyse des éléments majeurs, mineurs et traces dans la sphalérite :**

- Analyse à la microsonde EPMA :**

- Concentrations en éléments majeurs:**

Les concentrations en zinc et en fer dans la sphalérite sont assez variables, de 56 à 62% et 3 à 8.5 % respectivement. Le fer et le zinc sont corrélés négativement dans tous les échantillons analysés avec une

penne de la courbe de tendance proche de -1. Les teneurs en fer sont plus faibles dans le gite de Pale Bidau (échantillon BO9) que dans le gite d'Argut (et donc inversement plus forte pour le zinc).

## 2) Comparaison de la concentration d'éléments dans les zones sombres et claires de la sphalérite brune :

Il a d'abord été choisi d'analyser les zonations sombres et claires de tailles millimétriques (*Figure 36*) dans la sphalérite de Pale Bidau. Cinq mesures représentatives des quinze mesures réalisées dans ces différentes zones sont présentées dans le tableau d'analyse (*Tableau 12*).

Ainsi on peut voir en comparant les analyses 3 (dans la zone sombre) et 4 (dans la zone claire) que les seules différences en terme de concentrations sont au niveau des teneurs en fer (*Tableau 12*). Les concentrations en fer sont plus élevées dans les zones sombres que dans les zones claires (de 4.4% pour les zones sombres et de 3.3% pour les zones claires en moyenne (*Tableau 12*)). Le cadmium présente aussi des variations de concentrations, de 1600 ppm dans la zone sombre à brunogéierite (échantillons 1,2 et 5) à 1300 et 1100 ppm dans les zones claires et sombres (échantillons 4 et 3 respectifs) sans brunogéierite.

Dans toutes les mesures de sphalérites, le zinc et le soufre s'établissent à des concentrations respectives de 60-61% et 32-34%. Ces teneurs varient globalement assez peu en proportion même si la concentration en zinc apparaît logiquement plus importante lorsque les teneurs en fer sont plus faibles dans la sphalérite (corrélation Zn, Fe).

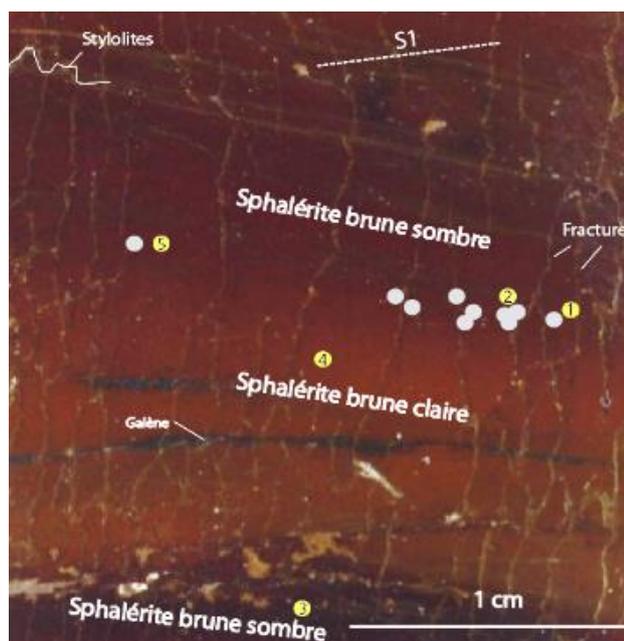
Les teneurs en germanium dans la sphalérite apparaissent proches de la limite de détection qui est de 185 ppm à 100nA. Elle présente néanmoins une concentration plus importante dans la zone sombre porteuse des inclusions de brunogéierites (moyenne de 350 ppm pour 7 mesures) que dans la zone claire et sombre sans inclusion (inférieure à la limite de détection pour 5 mesures) (*Tableau 12*). Mais ceci est à confirmer avec les analyses au laser ICP-MS pour ainsi comparer ces faibles concentrations. Au niveau de la teneur en cuivre, elle apparaît trop faible et donc trop proche de la limite de détection pour être étudiée ( $\cong 150$  ppm).

Lieux	Pale Bidau	Pale Bidau	Pale Bidau	Pale Bidau	Pale Bidau	Intensité
n°ech	1	2	3	4	5	
Zones	Sombres	Sombres	Sombres	Claires	Sombres	
Ech	BO9 (proche 1)	BO9 (proche 3)	BO9 (sphal1)	BO9 (sphal2)	BO9 (proche 10)	
S	32,93	33,22	33,58	33,27	32,68	10nA
Zn	60,84	61,13	60,56	61,83	61,55	10nA
Fe	4,35	4,26	4,84	3,40	4,30	10nA
Cu	0,01	0,03	0,01	0,01	0,02	100nA
Ge	0,03	0,04	0,01	0,01	0,04	100nA
Cd	0,16	0,16	0,13	0,11	0,16	100nA
Si	0,08	0,08	0,06	0,06	0,06	100nA
<b>Total</b>	<b>98,41</b>	<b>98,92</b>	<b>99,19</b>	<b>98,68</b>	<b>98,82</b>	

Tableau 12 : Tableau des différentes mesures réalisées dans la sphalérite de Pale Bidau, à la microsonde (voir position (n°ech) sur la figure 38)

- Inclusions de brunogéierite
- Points de mesure

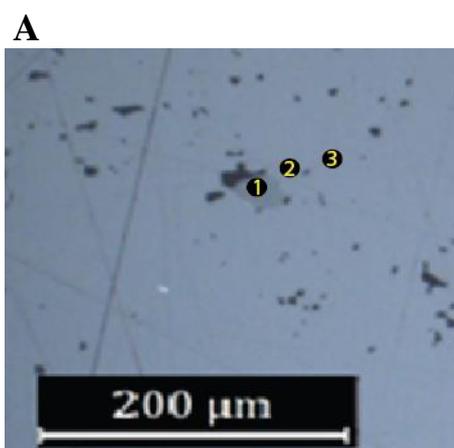
Figure 36 : Position des analyses du Tableau 4 sur un scan de lame mince (les numéros correspondent au n° d'échantillons du tableau d'analyse): les mesures 1, 2, 5 se situent dans la zone brune sombre à brunogéierite ; la mesure 4 se situe dans la zone brune claire ; la mesure 3 se situe dans la zone brune sombre sans brunogéierite.



### 3) Profils de concentration autour des inclusions de brunogéierite :

Des mesures du cœur des inclusions de brunogéierite jusqu'à une position distale dans la sphalérite ont été réalisées. Trois inclusions ont ainsi été analysées de cette manière (Figure 37, Figure 38). Les mesures seront donc données en poids d'oxyde pour les inclusions de brunogéierite (oxyde de fer et de germanium) et en poids (sans oxyde) pour les mesures faites dans la sphalérite (ZnS).

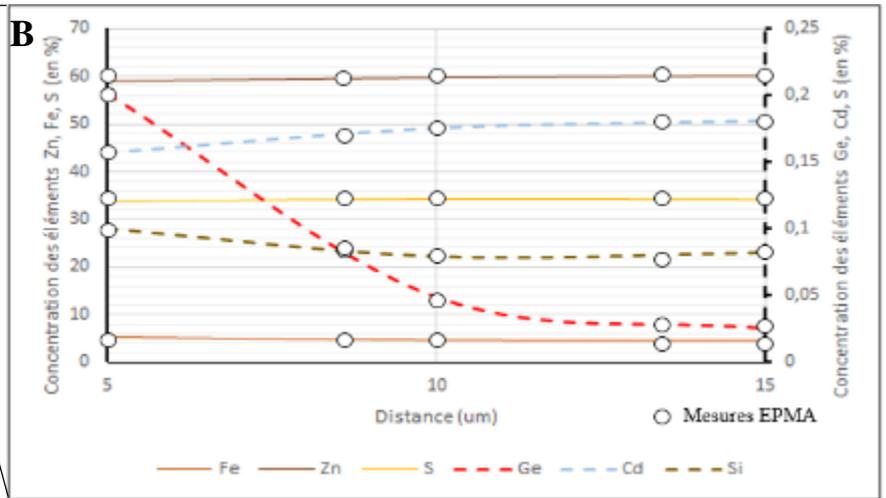
En observant les résultats des mesures réalisées dans la Figure 38B, seul le germanium voit sa concentration variée, avec des variations de 250 ppm à 15um de l'inclusion, à environ 2000ppm à 5um de l'inclusion. Trois cartographies chimiques autour des inclusions analysées, ont été réalisées à la microsonde électronique. Une seule est présentée dans la Figure 39. Elle permet de mettre en évidence un halo de concentration plus élevée en germanium. Il est strictement concentrique avec l'inclusion de brunogéierite. Aucune variation n'a été détectée pour les éléments Zn, S, Fe, Cd, As. et Si quand on s'éloigne de l'inclusion.



B		Lieux	Pale Bidau	Lieux	Pale Bidau	Pale Bidau	Intensité
n°ech	1	n°ech	2	3			
Ech	BO9 (1)	Ech	BO9 (proche 1)	BO9 (proche 1)			
SO <sub>2</sub>	0,04	S	33,15	32,93		10nA	
ZnO	0,06	Zn	61,07	60,84		10nA	
FeO	57,95	Fe	4,47	4,35		10nA	
GeO <sub>2</sub>	41,94	Cu	0,01	0,01		100nA	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	Ge	0,16	0,03		100nA	
SiO <sub>2</sub>	0,14	Cd	0,16	0,16		100nA	
MnO	0,04	Si	0,08	0,08		100nA	
Total	100,319	Total	99,0947	98,4086			

Tableau 13 : Tableau de résultats des mesures faites dans l'inclusion (en % poids d'oxyde) et dans la sphalérite (en % poids) (voir figure 6 pour position des mesures)

Figure 37 : Analyse d'une inclusion de brunogéierite de grande taille (30 um) et position des mesures de sphalérite à la microsonde électronique (EPMA)



**C**

N° points	1	2	3	4	5
Teneur en Germanium	1660 ppm	1470 ppm	1220 ppm	2350 ppm	1760 ppm

Figure 38 : **A** : Position et numéro des différentes mesures et du profil réalisés à la microsonde électronique sur une lame provenant d'Argut-dessus, autour de deux grains de brunogéierite (image BSE) ; **B** : Profil réalisé dans un grain de sphalérite sur une distance totale de 15 µm de l'inclusion (voir localisation sur l'image a)) ; **C** : Tableau avec différentes mesures du germanium autour d'inclusions de brunogéierite (distance de 5-6 µm de l'inclusion)

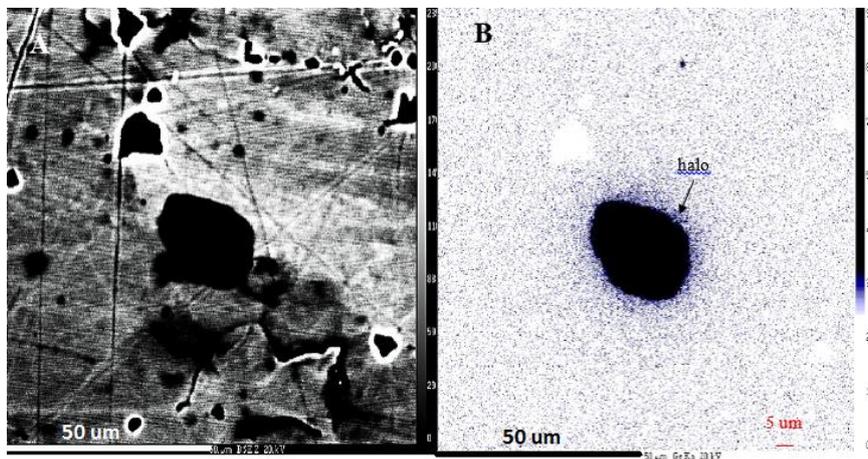


Figure 39 : **A** : Image BSE d'une inclusion de brunogéierite (Pale Bidau, BO9 (9)) ; **B** : Image de cartographie chimique du germanium mettant en évidence le halo riche en germanium réalisées à la microsonde électronique (EPMA)

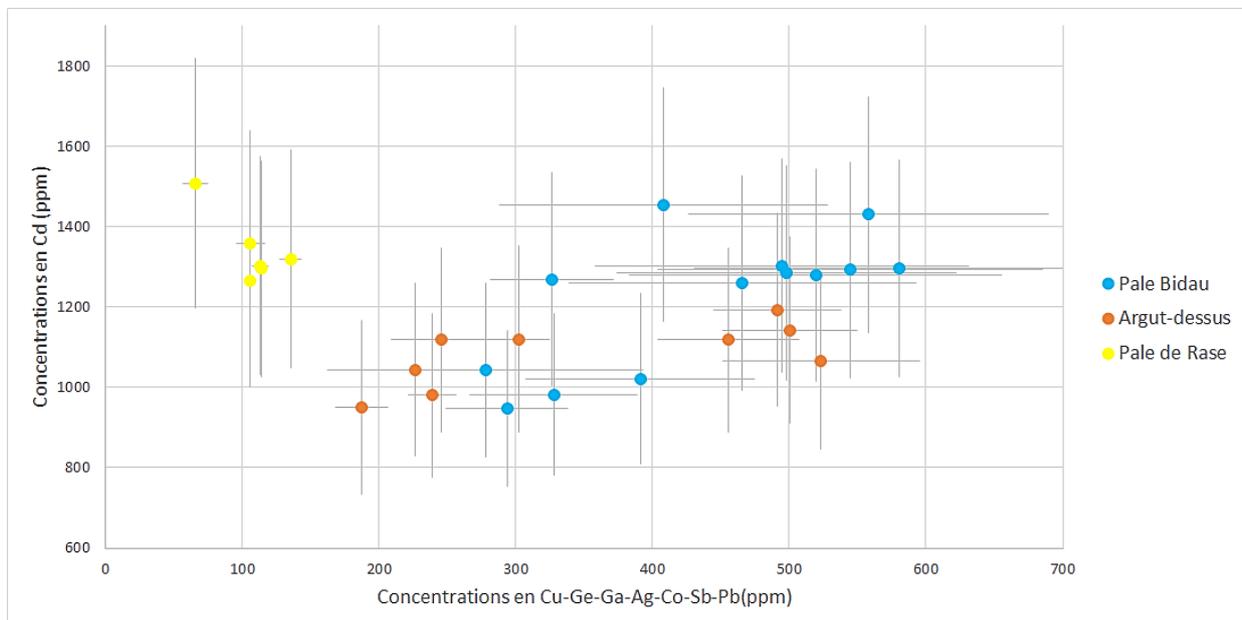
• **Teneurs en éléments traces dans les sphalérites des gites étudiés (LA-ICPMS) :**

	Mn (ppm)	Fe (%)	Co (ppm)	Cu (ppm)	Ga (ppm)	Ge (ppm)	Ag (ppm)	Cd (ppm)	In (ppm)	Sb (ppm)	Pb (ppm)
<b>Moyenne</b>	37	5,2	114	54	62	4,9	19	1279	0,6	7,3	295
<b>Minimum</b>	8,4	1,5	10	4	2,6	0	2,1	995	0,2	0,5	0,6
<b>Maximum</b>	112	10	221	133	162	14	112	1595	1,8	22	7305
<b>1 <math>\sigma</math></b>	6,9	1,0	12	23	28	3	8,4	499	0,3	3,0	133
<b>LDD</b>	4,5	0,04	1,6	2,8	0,5	1,1	0,1	3,8	0,1	0,2	0,1

**Tableau 14 : Analyses des teneurs en éléments traces (ppm) dans les sphalérites mesurées au laser ICP-MS (n = 30) (Zn standard interne)**

Les concentrations en éléments traces mesurées apparaissent globalement faibles dans les sphalérites des trois gites (*Tableau 14*). Les sphalérites présentent en moyenne 37 ppm de Mn (<112 ppm), 114 ppm de Co (<221 ppm), 54 ppm de Cu (<133ppm), 62 ppm de Ga (<162ppm), 4.9 ppm de Ge (<14ppm), 19 ppm d'Ag (<112ppm), 0.6 ppm d'In (<1.8 ppm), 7.3 ppm de Sb (<22ppm). Des concentrations plus importantes en Cd et en Pb apparaissent (1279 et 295 ppm en moyenne). Le Fe présente des concentrations moyenne de 5.2 %.

Ces concentrations en éléments traces et en fer varient cependant suivant les gites étudiés (*Figure 40*). Les concentrations en Cd varient entre 950 et 1500 ppm mais aucune tendance selon le gite ne peut être trouvée. Par contre les teneurs en éléments comme le Cu, le Ge, le Ga, l'Ag et le Co varient selon la localité (*Figure 40*). A Pale de Rase, les teneurs en ces éléments apparaissent plus faibles qu'à Argut (105 ppm et 252 ppm en moyennes respectives) et qu'à Pale Bidau (395 ppm en moyenne). Les concentrations en éléments traces apparaissent aussi moins variables à Pale de Rase. Les teneurs en Fer et en Mn varient aussi largement en fonction du gite mais de manière inverse à la concentration en éléments traces. Les concentrations en Fe les plus importantes sont présentes à Pale de Rase avec 8.5 % et 51 ppm en moyenne respective (n= 6). Elles sont de 5.2% et 43 ppm à Argut (n=9), et de 4.7% et 28 ppm à Pale Bidau (n=15) respectivement.

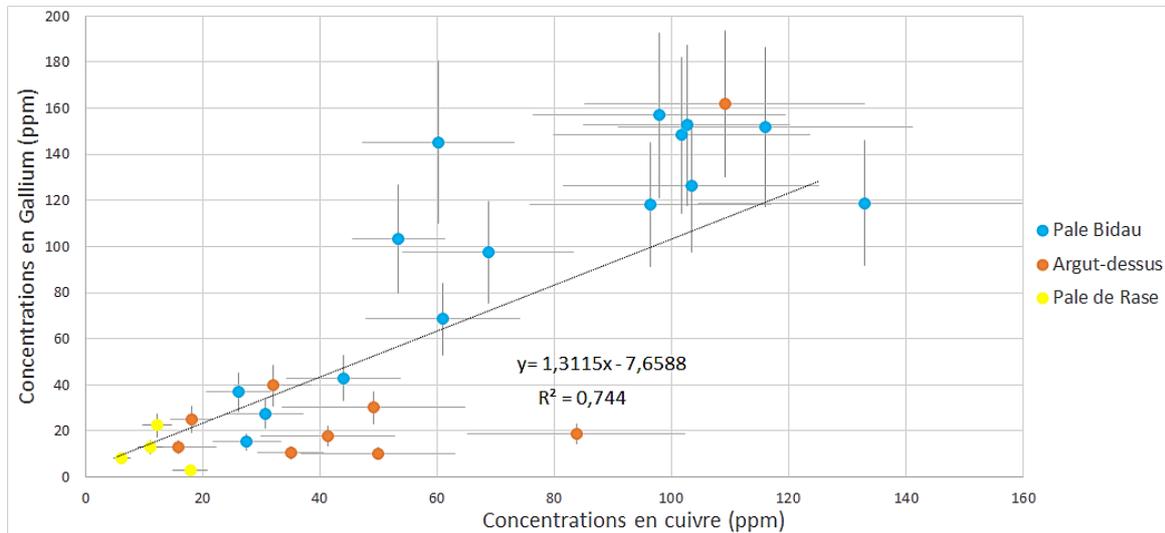


**Figure 40 : Concentrations en Cd en fonction de certains éléments traces (Cu, Ge, Ga, Ag, Co) en ppm mesurées au laser ICP-MS.**

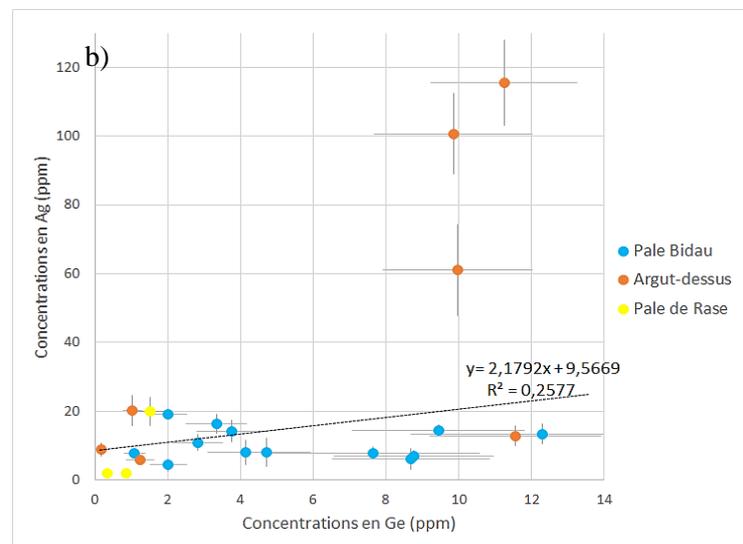
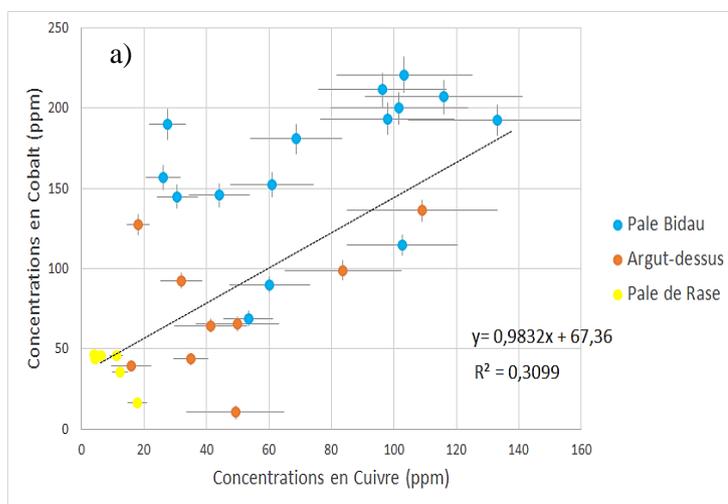
Les points sont en lien avec le gite échantillonné : les points bleus ont été analysés sur BO9 (Pale Bidau), les points marron sur BO29b (Argut-dessus), les points jaunes sur BO14 (Pale de Rase). Les incertitudes sont données par l'écart type  $\sigma$  (n=30)

Des corrélations ont été trouvées entre certains éléments traces. Une corrélation positive apparaît entre le Ga et le Cu des trois gîtes étudiés avec une pente proche de 1 (*Figure 42*). Une autre corrélation entre le Co et le Cu est aussi présente avec une pente de la courbe linéaire de tendance proche de 1 (*Figure 41a*).

Une corrélation entre l'Ag et le Ge est présente avec une pente de la courbe linéaire de tendance proche de 2. Certaines mesures réalisées à Argut (en orange sur la *Figure 41b*) présentent cependant un enrichissement anormal en argent (> 60 ppm) par rapport aux autres mesures. Les trois points ont été réalisés dans le même échantillon, et dans un même grain de sphalérite maclé.



**Figure 42 : Concentrations en gallium et en cuivre (ppm) mesurée au laser ICP-MS (n=30)**



**Figure 41 : a) Concentrations en cobalt et en cuivre (ppm) mesurée au laser ICP-MS (n=30) ; b) Concentrations en argent et en germanium (ppm) mesurée au laser ICP-MS (n=30)**

**1) Concentrations en éléments traces dans certaines structures dans la sphalérite :**

Aucune variation de concentrations significative en éléments traces n'a été trouvée au laser ICP-MS entre les zones de couleurs de l'échantillon BO9 de sphalérite (photo *Figure 36*). Seulement le Fe, en concentration mineure dans la sphalérite, varie entre les zones sombres et la zone claire analysées. Elles apparaissent plus

élevées que les concentrations en fer mesurées à la microsonde avec un teneur moyenne de 5.9% de Fe (n= 9) pour les zones sombres, et de 3.9% de Fe pour la zone claire (n=2).

Aucune variation de concentration significative en éléments traces n'a été observée dans les macles sombres et claires observées au microscope optique et au MEB.

Des analyses ont été réalisées dans les stylolites (*Figure 26*) et fente de tension remplis de sphalérite de l'échantillon BO14 pour comparer les teneurs en éléments traces. La comparaison des teneurs en éléments traces entre les stylolites et les fentes de l'échantillon de sphalérite stratiforme (BO14) montrent des différences de concentrations en éléments (*Figure 43*). Les éléments Mn et Co sont appauvris dans les stylolites par rapport aux fentes (30.3 et 32.32 ppm contre 59.2 et 47.4 ppm respectivement). Cu, Ga, Ge, Ag, Sb et Pb présentent des enrichissements dans les stylolites par rapport aux fentes de tension (12.1 ; 11.1 ; 1.2 ; 8 ; 7.9 ; 17.9 ppm contre 4.2 ; 3.1 ; 0.3 ; 2.7 ; 0.9 ; 1 ppm respectivement). Les teneurs en In dans les stylolites et les fentes de tensions sont comparables (1.1 ppm).

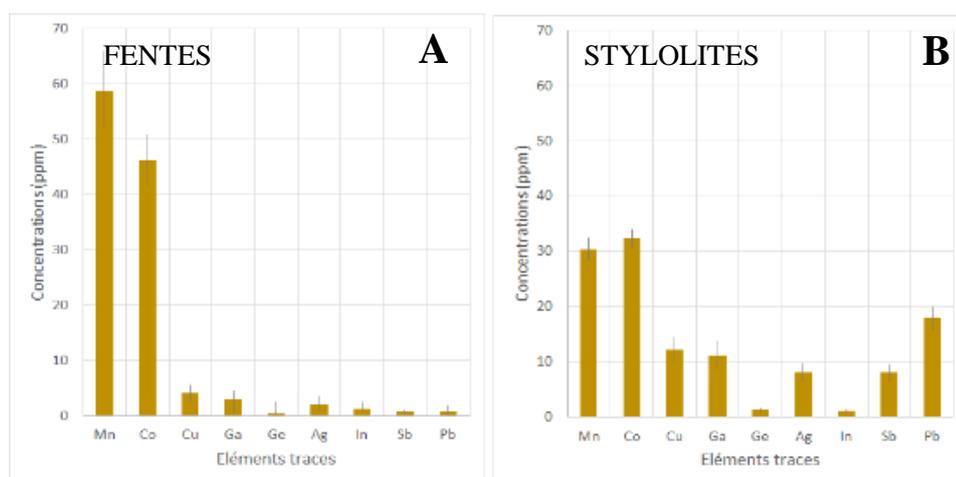


Figure 43 : Teneurs en éléments traces (ppm) présentes dans A : les fentes (n=3) et B : les stylolites (n= 3) (échantillon BO14 Pale de Rase)

Proches d'une fracture de l'échantillon BO9 (Pale Bidau), des mesures ont été faites dans l'échantillon BO9 Pale Bidau (renvoi au scan de BO9). Trois points de mesures ont été réalisés de positions éloignées à proches de la fracture. Des enrichissements en Mn, Cu, Ge, Ag, Sb et Pb sont présents en se rapprochant de la fracture (*Tableau 15*).

Eléments traces	Profil par rapport à la fracture			Ecart type
	Distale		Proche	
	1	2	3	
<b>Mn</b>	28,4	29,3	31,6	1,0
<b>Cu</b>	97,9	101,7	116,0	12,8
<b>Ge</b>	1,1	2,0	4,2	0,9
<b>Ag</b>	5,4	8,8	17,3	4,2
<b>Sb</b>	2,8	5,1	9,9	2,2
<b>Pb</b>	13,1	26,2	45,3	10,3

Tableau 15 : Teneurs en éléments traces (Mn, Cu, Ge, Ag, Sb, Pb) par rapport à une fracture dans l'échantillon BO9 (Pale Bidau) mesurées au LA-ICPMS

## 7) Discussion :

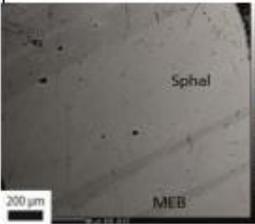
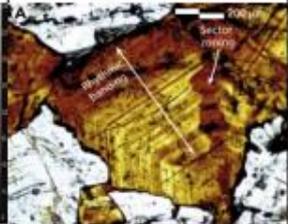
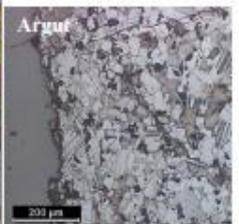
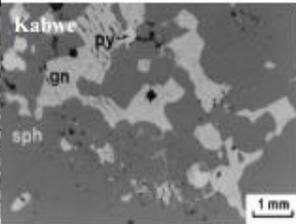
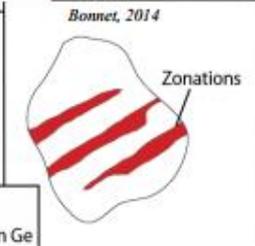
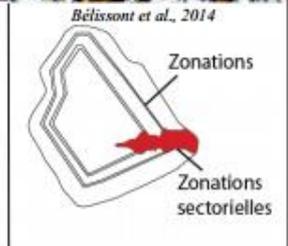
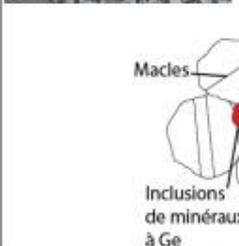
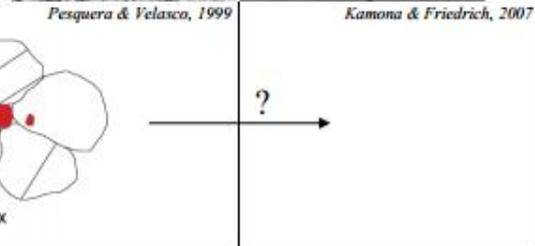
AGE DES MINERALISATIONS		MVT du Tennessee <i>Bonnet, 2014</i>	Filon de Noailhac St-Salvy <i>Bélistont et al., 2014</i>	Gîtes Zn-Pb des Pyrénées <i>Cette étude + Pesquera &amp; Velasco, 1999</i>	Gîtes de type Kipushi (Kabwe) <i>Kamona &amp; Friedrich, 2007</i>
		Acadienne ou Taconienne (Leach, et al, 2005)	Proche de 295 Ma (fin Carbonifère, Cassard et al, 1993)	Stratiforme : probablement de l'Ordovicien Veines syntectoniques : Hercynienne (Carbonifère)	Néoprotérozoïque
MICRO TEXTURES DE LA SPHALERITE		Grains > 1mm Parfois zonée Présence parfois de textures collomorphes	Grains > 1mm bien formés Souvent zonée Présence de sector zoning	Grains < 100 um Souvent maclée, très désordonnée et déformée Texture granoblastique polygonale	Grains inférieurs au mm ?  Texture granoblastique polygonale ?
METAMORPHISME		Peu d'impact du métamorphisme	Peu d'impact du métamorphisme	Métamorphisme de bas-moyen grade (association sphalérite muscovite)	
MINERALISATION A GERMANIUM	En traces dans la maille de la sphalérite	↗ Ge Zonations Wurtzite      Ge ↗ Sector zoning, Zonations		Pas de zonation en Ge et en d'autres éléments dans la sphalérite recristallisée → Remobilisation du Ge ? et d'autres éléments traces	
	Minéraux propres à Ge			Brunogéiërite (GeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ), et autres minéraux à Ge...	
<b>DEFORMATION ET METAMORPHISME +</b>					
IMAGES DES TEXTURES DE SPHALERITE					
SCHEMA DE LA POSITION DU GE PAR RAPPORT AUX GRAINS DE SPHALERITE					

Figure 44 : Synthèse générale comparant certains gisement/gîtes Pb-Zn enrichies suivant la micro-texture de la sphalérite, leur métamorphisme, et la forme d'occurrence du Ge dans les sphalérites. La déformation et le métamorphisme est croissant vers la droite de la figure.

### 1) Spécificité de la zone axiale des Pyrénées au niveau du germanium :

La particularité de la minéralisation à germanium dans les Pyrénées est sa forme d'occurrence (Laforet, 1981). Elle est portée par des inclusions micrométriques à forte teneur en Ge. Cependant cette forme d'apparition du Ge n'est présente quasiment que dans la zone axiale des Pyrénées à l'échelle mondiale et dans aucun autre terrain hercynien (Montagne Noire par exemple). De plus, dans la zone axiale la présence de minéraux à germanium est assez répandue (Laforet, 1981), avec un minimum de 43 indices sur 157 selon Johan et al., 1983.

Une des spécificités, de la zone axiale des Pyrénées, par rapport à certains gîtes Pb-Zn étudiés pour leurs teneurs en Ge, est sa déformation et son métamorphisme. En effet, les terrains de la Zone Axiale des Pyrénées ont subi une importante déformation associée à un métamorphisme régional à l'Hercynien (Carbonifère). C'est la principale déformation qu'a enregistrée la Zone Axiale. Une déformation pré-Varisque (Ordovicien sup),

associée à la phase Sarde, est aussi reconnue et serait contemporaine des minéralisations primaires à zinc et plomb ([Pouit, 1974](#) ; [Pouit, 1985](#)). Une déformation post-hercynienne d'âge alpin (Crétacé Moyen-Miocène) est peu présente dans la Zone Axiale (plus localisée dans des failles comme celle de Gavarnie).

## 2) Expression de la minéralisation sulfurée dans les gîtes Pb-Zn étudiés :

Dans le nord du dôme Cambro-Ordovicien de Bossost, différents types de minéralisations ont été reconnues dans les gîtes Pb-Zn étudiés d'Argut, de Pale de Rase et de Pale Bidau : une minéralisation stratiforme (1) à pyrite-sphalérite et quartz dans des lits microplissés plus grossiers et compétents. Elle a été reconnue dans les trois gîtes. L'encaissant daté de l'Ordovicien supérieur dans les trois gîtes, est composée de calc-schistes mais aussi de ce matériel plus grossier grés-conglomératique, à galet de quartz, comprenant la minéralisation. Une schistosité S1 hercynienne N090-110 sub-verticale est présente dans les trois gîtes étudiés, associés à des plis à plans axiaux E-O. Cette schistosité est plus marquée dans le gîte de Pale de Rase. Le métamorphisme est de bas grade avec la présence de minéraux métamorphiques comme la muscovite ou le graphite. Peu de minéralisations sulfurées de type stratiforme sont présentes dans l'ensemble des gîtes. L'essentiel de la minéralisation est composée de veines parallèles à la schistosité. Ces minéralisations dites « orogéniques » (2) sont composées de veines à quartz-carbonate avec une minéralisation sulfurée comprenant sphalérite, galène, pyrite, arsénopyrite, chalcopyrite-pyrrotite ainsi que d'autres minéraux accessoires métamorphiques comme la muscovite et le graphite. Cet événement est reconnu dans les trois gîtes étudiés. Ces veines sont parallèles à la schistosité et montre donc un caractère syntectonique. Les veines (2) présentent des ouvertures plus grandes dans les niveaux plus compétents et grossiers, et peuvent même ne pas s'ouvrir dans les niveaux plus fins schisteux. La présence de ces niveaux grossiers dans l'Ordovicien Supérieur peut être un bon guide de prospection pour chercher la minéralisation. Ces veines ont probablement permis la remobilisation des premiers niveaux stratiformes notamment du fait d'évidence de changement de texture microscopique de la pyrite.

## 3) Texture particulière de la sphalérite :

Dans les gîtes de Pale de Rase, Pale Bidau et Argut, la minéralisation à sphalérite se présente avec une texture très déformée et métamorphisée. Cette texture peut être généralisée à une grande partie des gîtes Pb-Zn hercynien de la Zone Axiale des Pyrénées après l'analyse de certaines surfaces polies de Pierrefitte et Gavarnie, mais aussi par l'étude faite dans le massif Paléozoïque de Cinco Villas (Ouest de la Zone Axiale, [Pesquera & Velasco, 1993](#)).

La déformation des grains de sphalérites apparait microscopiquement par (a) des grains fins inférieurs à 100 um, (b) une disposition désorientée des grains marquée par les macles (c) déformées parfois ductilement ou de manière cassante avec des structures en kinks. La sphalérite n'est pas le seul minéral déformé : la pyrite, et l'arsénopyrite ont subi une fracturation parfois intense, la galène présente des arrachements triangulaires déformés typiques d'une déformation intense. Les minéraux de gangue sont aussi déformés avec les clivages des carbonates déformés ductilement, et les stylolites dans le quartz.

Le métamorphisme dans les grains de sphalérite est marqué par (a) une texture de recristallisation granoblastique polygonale avec des jointures de grains formant des angles à 120°, et (b) l'association des grains de sphalérite avec des minéraux métamorphiques comme la muscovite grossière et le graphite. Cette association particulière de la sphalérite et de la muscovite à notamment était remarqué dans le gîte de Kipushi (Zaire) Des traces de métamorphisme sont aussi présentes dans la pyrite-arsénopyrite et la galène. Il est marqué par la forme des grains parfois arrondis, témoignant de textures de recristallisation, reconnues ailleurs dans les

Pyrénées centrales, dans le massif Paléozoïque de Cinco Villas (Pyrénées espagnoles ; [Pesquera & Velasco, 1993](#)).

#### 4) Le germanium, sa place dans la minéralisation sulfurée :

Des minéraux propres à germanium ont été repérés dans les veines (2) à Argut, Pale Bidau et Pale de Rase. Cette minéralisation à Ge est donc très répandue à travers les différents gîtes de la Zone Axiale des Pyrénées centrales. Dans les échantillons étudiés, de la brunogéierite ( $\text{GeFe}_2\text{O}_4$ ) et de l'argutite ( $\text{GeO}_2$ ) ont été trouvées mais [Johan et al., 1983](#) donne aussi la présence de carboirite ( $\text{FeAlGeO}_5(\text{OH})_2$ ), de briartite  $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{GeS}_4$  et d'autres minéraux où le Ge se trouve en concentrations majeures comme la chlorite, le chloritoïde, le quartz, le sphène ou encore le zoïsite.

Aucun minéral à germanium n'a été reconnu dans les niveaux stratiformes échantillonnés de Pale de Rase. Cette absence de minéralisation à Ge et globalement en éléments traces est aussi remarquée dans la maille de la sphalérite ([Figure 40](#)). Cela pourrait donc indiquer que la minéralisation stratiforme (1) ne serait pas enrichie en germanium par rapport à la minéralisation en veines parallèles à la schistosité. Cela se base sur deux échantillons donc la généralisation ne peut pas être faite. Néanmoins, une autre hypothèse à confirmer serait la remobilisation des éléments traces présents dans la maille de la sphalérite de la minéralisation (1) pendant les épisodes de déformation et/ou métamorphiques hercyniens. Cela aurait pour conséquence leur possible "expulsion" dans les fluides minéralisateurs (métamorphiques ?) du deuxième événement.

#### 5) Géochimie des minéraux à Ge et de la sphalérite:

La brunogéierite  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$  présente logiquement des concentrations en Ge et en Fe corrélées avec un coefficient de 0.5 de la courbe de tendance. Après cartographie chimique de ces inclusions à la microsonde EPMA, ces inclusions présentent un appauvrissement en Cd et en Cu au niveau des éléments traces présents. Néanmoins il y a la présence de très fines inclusions (<1 um) composée de Cu à fortes teneurs dans les bords de l'inclusion.

La sphalérite peut incorporer de nombreux métaux de fait de sa structure tétraédrique ([Di Benedetto, 2005](#)) comme  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  (Bonnet, 2014). Cependant, la teneur en éléments traces dans les sphalérites analysés est globalement faible ([Figure 40](#)). Dans notre étude, cependant, plusieurs corrélations ont été observées. La corrélation entre le Zn et le Fe, présente une pente de la courbe de tendance proche de -1, indiquant une substitution du type  $\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ , typique de la sphalérite, dont la formule peut souvent s'écrire  $(\text{Zn, Fe})\text{S}$  ([Cook et al., 2015](#))

La corrélation entre le Ga et le Cu présente une pente de la courbe de tendance proche de 1 ( $\text{Ga}/\text{Cu} \approx 1$ ). Proche de cette courbe, on a donc une équation du type  $\text{Cu}^+ + \text{Ga}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$  ([Bonnet, 2014](#)). Néanmoins certaines valeurs sont bien supérieures à  $\text{Ga}/\text{Cu}=1$  indiquant un autre mécanisme de substitution. Un enrichissement de Ga peut avoir lieu avec l'équation  $2\text{Ga}^{3+} \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$ . Cela pourrait aussi être expliqué par une autre corrélation avec le gallium et le cobalt  $\text{Co}^+ + \text{Ga}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ . Et/ou une perte de Cu qui ferait augmenter le rapport.

Une autre corrélation entre l'Ag et le Ge est présente avec un coefficient de la courbe de tendance linéaire proche de 2 ( $\text{Ag}/\text{Ge}=2$ ). Cela suggère l'équation du type  $\text{Ge}^{4+} + 2\text{Ag}^+ \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$  ([Bélissont et al., 2014](#)). Néanmoins trois mesures faites à Pale Bidau dans le même échantillon et dans un même grain maclé de sphalérite présente une forte augmentation du rapport Ag/Ge, montrant ainsi soit des processus impliquant un enrichissement en Ag ou soit une perte de Ge.

## 6) Rôle du métamorphisme et de la déformation:

Peu d'études ont été faites sur le rôle du métamorphisme dans la reconcentration en éléments traces et en Ge dans la maille de la sphalérite. Cependant, [Lockington et al., 2014](#), fait état de remobilisations d'éléments traces liées à la recristallisation de sphalérites de six gîtes (deux VHMS (volcanic-hosted massive sulfide) et quatre SEDEX (Sedimentary exhalative deposits) sous des conditions de métamorphisme élevées (schistes vert à granulite). Selon cette étude, les éléments Pb, Bi, Ag, Sn, et Sb sont libérés de la maille de la sphalérite et présentent donc un appauvrissement durant la recristallisation de la sphalérite. Tandis que le Fe, Cd, Mn et In sont ré-incorporés et comportent un enrichissement pendant la recristallisation de la sphalérite. Le sulfure de zinc ne présente pas de zonations d'éléments. Aucune donnée sur le Ge n'est présente dans [Lockington et al., 2014](#).

Comparativement à cette étude, les teneurs en éléments traces des minéralisations primaires stratiformes (1) du gîte de Pale de Rase présente un appauvrissement en Cu, Ge, Ga, Ag, Co, Sb, et Pb et un enrichissement en Fe et Mn par rapport aux concentrations en ces éléments traces dans les minéralisations secondaires (2) d'Argut et Pale Bidau (voir figure pour l'appauvrissement). Cela pourrait attester d'un appauvrissement primaire en éléments traces. Ou d'une perte d'éléments traces plus importantes associée à une recristallisation de la sphalérite et un impact du métamorphisme éventuellement plus grand à Pale de Rase plutôt qu'à Pale Bidau et Argut. Cependant l'analyse microscopique sur les minéralisations stratiformes (1) et parallèles à la schistosité S1 (2) montrent une texture de la sphalérite assez semblable. De plus, l'analyse de surfaces polies de Pale de Rase du BRGM montre la présence de minéraux à Ge dans ce gîte, mais leur position dans une minéralisation stratiforme ou en veines parallèles à S1 n'est pas précisée. L'hypothèse la plus probable est donc un apport de Ge pendant l'évènement minéralisateur (2) sachant que les minéralisations stratiformes (1) et orogéniques (2) sont respectivement pauvres et riches en minéraux et en traces de Ge.

Des minéraux à Ge sont aussi présents dans les gîtes de type Kipushi et notamment dans le gîte du même nom au Zaïre ([Chapu, 1990](#)) et de Kabwe (Zambie, [Kamona & Friedrich, 2007](#)). Le milieu carbonaté, leur mode de formation et l'âge des minéralisations sont bien différents du cadre des gîtes Pb-Zn des Pyrénées. Cependant, (a) l'association de la sphalérite avec la muscovite de bas grade métamorphique, (b) l'absence de Ge dans la maille de la sphalérite, (c) la déformation intense des minéraux sulfurés (fracturation, ...) et (d) la présence de minéraux propres à Ge montrent cependant des caractéristiques particulières au niveau de leur minéralisation. Ces observations ont aussi été repérées dans les sphalérites des gîtes Pb-Zn des Pyrénées.

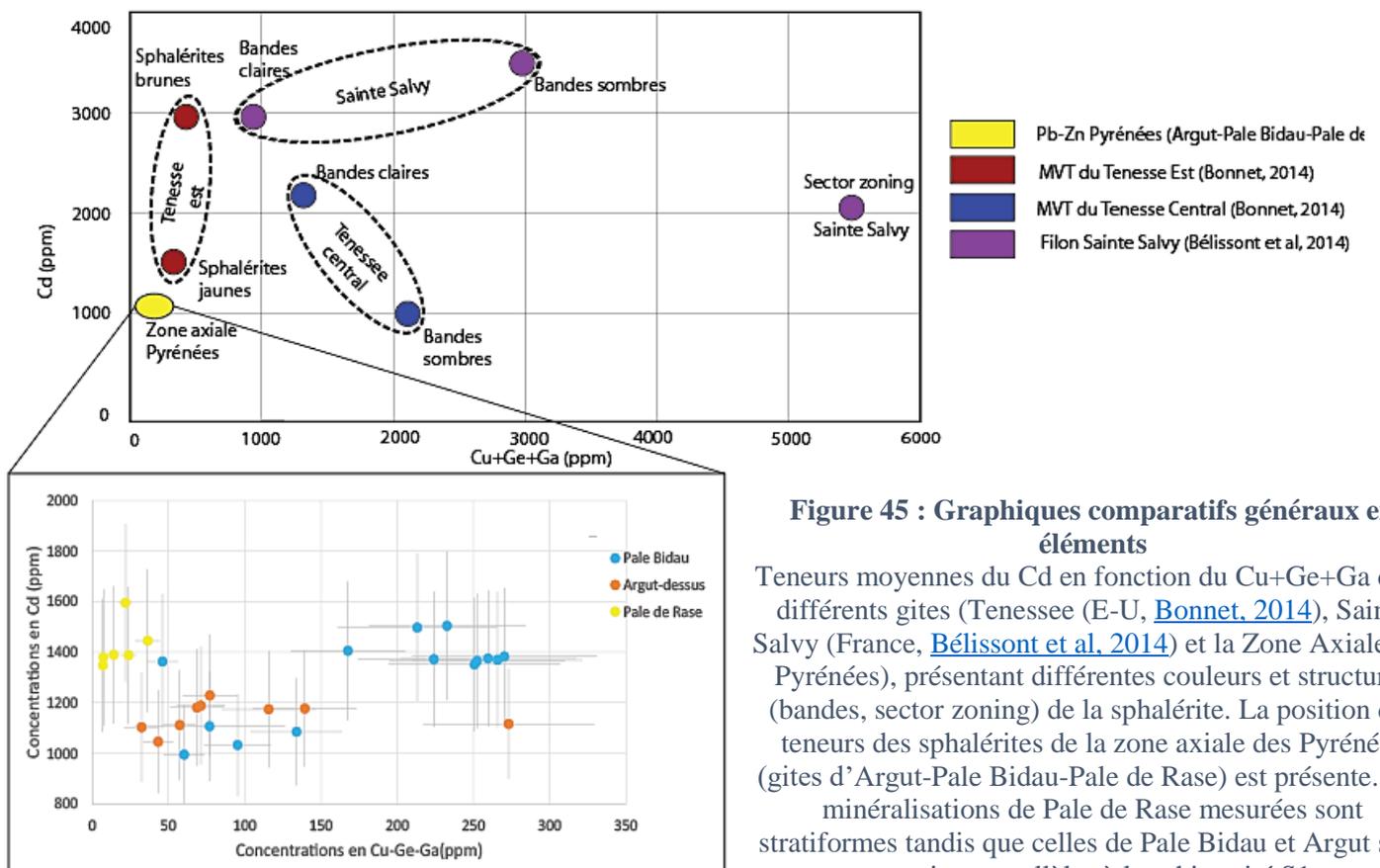
Une autre étude réalisée par [Brugger & Gieré, 2000](#), dans des gîtes Fe-Mn, s'est intéressé à la distribution des éléments traces dans les gîtes métamorphisés Fe-Mn des Alpes de l'Est de la Suisse. Un parallèle avec les gîtes Fe-Mn du centre des Pyrénées (Zone Axiale) est présent. Ils montrent que certains éléments comme l'As et le V présents dans la minéralisation primaire riche en Mn, sont remobilisés dans des minéraux accessoires par le métamorphisme régional de grade schiste vert. Ceci serait dû à la recristallisation et à la déstabilisation des minéraux primaires ([Brugger & Gieré, 2000](#)). Ils vont former des minéraux propres à As, V (cf : minéral de médaité) se formant dans la schistosité principale. Les minéralisations du centre des Pyrénées donnée dans l'étude de [Brugger & Gieré, 2000](#), présentent les mêmes concentrations en minéraux d'As, V mais aussi en Be et W sous des conditions similaires de métamorphisme (schiste vert). La remobilisation d'éléments traces dans des conditions de métamorphisme suffisantes (schistes vert ?) peut être présente et enrichir en éléments des minéraux accessoires.

L'étude de l'arrangement des grains de brunogéierite dans la sphalérite a montré qu'ils se trouvaient parfois alignés par rapport aux zonations de couleurs et aux stylolites. Les minéraux à Ge se trouvent dans des zones plus sombres (plus riche en Fe) du sulfure de zinc. De plus, elles s'agencent préférentiellement en bords de grains de sphalérite. Sur une totalité de 66 inclusions repérées dans les échantillons 55% se trouvaient en

bords de grains et 36% en positions intermédiaires. Une très faible proportion des grains de brunogéierite se trouvent en centre de grains (9%). Des cartographies microsonde (EPMA) ont été réalisées autour des inclusions de brunogéierite et montrent un halo uniquement de Ge de 2000 ppm à 5um de l'inclusion et 250 ppm à 15 um. Ce halo pourrait être liés à deux phénomènes : (a) de la diffusion du Ge de l'inclusion vers l'encaissant sulfuré ; (b) une trace de la remobilisation du Ge de la maille de la sphalérite vers l'inclusion.

Des mesures au LA-ICP-MS ont été réalisées dans des stylolites, et fentes de tension associées de l'échantillon de sphalérite stratiforme (BO14, Pale de Rase), ainsi qu'autour de fractures (Pale Bidau, BO9). Les stylolites montrent un enrichissement en éléments traces Cu, Ga, Ge, Ag, Sb et Pb et un appauvrissement en Mn et Co par rapport aux fentes de tension. En se rapprochant de fractures, les concentrations en Cu, Ge, Ag, Sb et Pb et en Mn augmentent aussi. Ceci pourrait montrer certains enrichissements et mobilités de ces éléments dans la sphalérite (aussi bien stratiforme ou en veines parallèles à la schistosité) en lien avec des structures de déformations, les stylolites et les fractures.

L'étude de la déformation dans les sphalérites en lien avec les concentrations en éléments traces est encore peu étudiée. Les études d'éléments traces dans les sphalérites se sont faites surtout dans des milieux peu déformés dans les MVT du Tennessee (Bonnet, 2014). Mais aussi dans la Montagne Noire (Sainte Salvy, Bélistont et al., 2014 ; Bélistont et al., 2016) où la déformation hercynienne est présente mais où les grains de sphalérite ne présentent apparemment que peu de déformation (*grains bien formés supra-millimétriques*, Bélistont et al., 2014). D'après ces études, le Ge peut se concentrer préférentiellement (a) dans certaines zones de la sphalérite (zonations sombres du gisement du Centre du Tennessee, Bonnet, 2014) ; (b) qui pourraient correspondre à des structures cristallines différentes correspondant au polymorphe de haute température de la sphalérite, la wurtzite (Bonnet, 2014) ; (c) dans des zonations sectorielles, à associer avec un enrichissement en germanium, en cuivre, en gallium, en antimoine et en arsenic. Ces zonations sectorielles n'apparaissent pas dans les MVT peu déformés.



**Figure 45 : Graphiques comparatifs généraux en éléments**

Teneurs moyennes du Cd en fonction du Cu+Ge+Ga dans différents gites (Tennessee (E-U, Bonnet, 2014), Sainte Salvy (France, Bélistont et al., 2014) et la Zone Axiale des Pyrénées), présentant différentes couleurs et structures (bandes, sector zoning) de la sphalérite. La position des teneurs des sphalérites de la zone axiale des Pyrénées (gites d'Argut-Pale Bidau-Pale de Rase) est présente. Les minéralisations de Pale de Rase mesurées sont stratiformes tandis que celles de Pale Bidau et Argut sont en veines parallèles à la schistosité S1.

Dans le cas des gîtes Pb-Zn, aucune zonation, ou sector zoning, n'est présent. La présence de wurtzite n'a pas été testée (utilisation de la spectrométrie Raman nécessaire). Néanmoins l'occurrence du germanium est particulière. Cet élément est concentré uniquement dans des minéraux propres à germanium et pas dans la maille de la sphalérite. Ceci permet d'émettre une hypothèse sur la formation de ces minéraux à germanium. (a) La pauvreté en éléments traces de la sphalérite (*Figure 45*) ; (b) la variété des minéraux contenant du Ge (brunogéierite, argutite, carboirite, chlorite, chloritoïde, sphène...) (b) l'absence de zonations ou sector zoning dans la sphalérite ; (c) la texture recristallisée de la sphalérite ; (d) la présence de ces minéraux à Ge (brunogéierite) plutôt en bords de grains de sphalérite, pourraient indiquer une remobilisation des éléments traces et particulièrement du Ge dans la sphalérite. Ceci pour former des minéraux propres à Ge et/ou enrichir certains minéraux accessoires (par exemple de la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) pour néoformer de la brunogéierite ( $\text{GeFe}_2\text{O}_4$ )). Cette néoformation de minéraux serait assistée par le métamorphisme (recristallisation des grains) et la déformation hercynienne (texture désordonnée, fracturée des minéralisations) (*Figure 44*)

## 8) Conclusion et perspectives:

Cette étude a permis de montrer le rôle de la déformation et du métamorphisme hercynien dans la spécificité du mode d'occurrence du Ge dans les gîtes Pb-Zn de la zone axiale des Pyrénées. Les études minéralogiques, structurales, et microstructurales ont permis de repérer l'arrangement de la minéralisation principale par rapport à l'encaissant, sa composition, sa texture particulière et la place de la minéralisation à Ge. Ces études ont révélés une disposition particulière des minéraux à Ge préférentiellement en bords de grains d'une minéralisation en veine sulfurée, très déformée et métamorphisée. Les études géochimiques à la microsonde électronique (EPMA) et au laser ICP-MS, ont permis de montrer des concentrations en Ge (autour des inclusions de minéraux à Ge) et en éléments traces anormales, localisées dans différentes structures (stylolites, fentes de tension, fractures), montrant ainsi une certaine mobilité du Ge dans la maille de la sphalérite.

Ce rapport a donc apporté de nouvelles pistes concernant la formation de ces inclusions de minéraux à Ge. La déformation et le métamorphisme, omniprésents dans la description de ces minéralisations, paraissent être des facteurs clés dans la formation des minéraux à Ge.

Ce rôle de la déformation et du métamorphisme dans la formation de ces inclusions de minéraux propres à Ge serait à analyser en détail et à plus grande échelle dans la zone axiale hercynienne des Pyrénées. L'analyse de quelques sections polies BRGM des gîtes Pb-Zn de Gavarnie et Pierrefitte de la zone axiale des Pyrénées a révélé une même micro-texture des sphalérites (grains polygonaux, déformés au niveau des grains et des macles) très proche de celle observée dans les trois gîtes de cette étude. Cette étude pourrait donc s'établir dans ces deux gîtes Pb-Zn, mais aussi dans de plus nombreux indices Pb-Zn de différents dômes cambro-ordovicien de la zone axiale des Pyrénées suivant différents critères : la présence de zones minéralisées plus déformées (présence de failles), le grade métamorphique, l'importance du site (dans ce cas les gîtes de Pierrefitte et Bentailou sont à privilégier), etc.... La minéralisation en Ge pourrait être ainsi comparée dans différents contextes. Et cela permettrait de comprendre quels processus sont dominants dans la formation et la concentration de ces minéraux à Ge dans le matériel sulfuré.

La comparaison de la texture des minéralisations avec d'autres gîtes Pb-Zn dans d'autres terrains hercyniens serait aussi intéressante, et par exemple certains gîtes Pb-Zn de la Montagne Noire ou du Massif Central (Cévennes). Cela permettrait de comprendre la spécificité de la zone axiale des Pyrénées, dans les terrains hercyniens, au niveau de l'expression de la minéralisation de minéraux à Ge.

Enfin les minéralisations particulièrement diversifiées de type Kipushi (Kipushi, Kabwe, Tsumeb, ...) seraient intéressantes à analyser surtout du point de vue micro textural. Le rôle du métamorphisme et de la déformation

dans la formation de ces minéralisations d'âge Néoprotérozoïque pourrait donc être analysée. Cette étude aurait pour objectif de détecter de potentielles preuves de reconcentration et de remobilisation d'éléments dans la formation des nombreux minéraux propres à Ge et autres petits métaux dits « stratégiques », et ainsi de former une étude parallèle à celle des gîtes Pb-Zn pyrénéens.

## 9) Bibliographie :

**Awadh S. M., 2009**, *Iron content variations in sphalerite and their effects on reflectance and internal reflections under reflected light*, Arab J Geosciences, 2, 139-142p

**Belissant R., Boiron M.C., Luais B., Cathelineau M., 2014**, *LA-ICP-MS analyses of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphalerites from the Noailhac – Saint-Salvy deposit (France): Insights into incorporation mechanisms and ore deposition processes*, Geochimica et Cosmochimica Acta 126 (2014) 518-540 p

**Belissant R., Munoz M., Boiron M.C., Luais B., Mathon O., 2016**, *Distribution and oxidation state of Ge, Cu and Fe in sphalerite by u-XRF and K-edge u-XANES - insights into Ge incorporation, partitioning and isotopic fractionation*, Geochimica et Cosmochimica Acta xxx (2016), xxx-xxx 18p

**Bernstein, L.R., 1985**, *Germanium geochemistry and mineralogy*, Geochimica Cosmochimica Acta, vol 49, 2409-2422 p (Pergamon Press Ltd)

**Blundy J., and Wood B., 2003**, *Partitioning of trace elements between crystals and melts*, Earth and Planetary Science Letters, vol 210 383-397p

**Bonnet J., 2014**, *Distribution et contrôle cristallographique des éléments Ge, Ga et Cd dans les sphalérites des gisements de type Mississippi Valley dans les districts de Central et East Tennessee, USA*, Thèse en géosciences de l'Université de Lorraine (Nancy) dirigé par André-Mayer A.S., Bailly L., Cauzid J., 205p

**Bromley A.V. & Holl J., 1986**. *Tin mineralization in southwest England*, Mineral Processing at a crossroads., vol 117 of the Series Nato ASI Series, 195-262p

**Broughton D., Brooks T., Gilchrist G., and Torr S., 2015**, *The Kipushi Cu-Zn-Pb-Ag-Ge deposit, Katanga, Democratic Republic of the Congo*, Convention-Program-Technical-Sessions

**Brugger J., Gieré R., 2000**, *Origin and distribution of some trace elements in metamorphosed Fe-Mn deposits, Val Ferrera, Eastern Swiss Alps*, The Canadian Mineralogist, Vol. 38, pp. 1075-1101

**Butterman W.C., and Jorgenson J-D., 2004**, *Germanium*, USGS, Open File Report 2004-1218, 22p

**Carquet A., Féraud J., Mai 2001**, *Etude bibliographique des mines de zinc et plomb de Sentein et Bulard (Ariège) en appui aux études archéologiques des concessions minières orphelines : reconnaissance, potentiel minier et géologique*, BRGM/RP-50917-FR (document public), 115p

**Casas J.M., 2010**, *Ordovician deformations in the Pyrenees: new insights into the significance of pre-Variscan ('sardic') tectonics*, Geol. Mag. 147 (5), 674–689p Cambridge University Press 2010

**Chabu M., 1990**, *Metamorphism of the Kipushi carbonate hosted Zn-Pb-Cu deposit (Shaba, Zaire), in Regional metamorphism of Ore deposits and genetic implications*, P.G. Spry and L.T. Bryndzia, Editors, Proceedings of the 28th International Geology Congress, VSP, 27-47p

**Christamnn P., Angel J.M., Bailly L., Barthélémy F., Benhamou G., Billa M., Gentilhomme P., Hocquard C., Maldan F., Martel-Jantin B, Monthel J., et la compagnie Européenne d'Intelligence Stratégique (CEIS), 2011**, *Panorama du marché 2010 du germanium, rapport final*, BRGM/RP-60584-FR, 54p

- Cook N. J., Ciobanu C. L., Pring A., Skinner W., Masaaki S., Danyushevsky L., Saini-Eidukat B., Melcher F.,** 2009, *Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study*, 2009, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (2009) 4761-4791p
- Debroas E. J., Castaing C., Gutierrez T., Debat P., Azambre B.,** 2013, *Carte géologique de la France à 1/50 000, feuille 1073, Aspect*, Service géologique national, carte
- Denèle Y., Laumonier B., Paquette J-L., Olivier P., Gleizes G., Barbey P.,** 2014, *Timing of granite emplacement, crustal flow and gneiss dome formation in the Variscan segment of the Pyrenees*, From: Schulmann K., Martinez Catalan J. R., Lardeaux J. M., Janousek V. & Oggiano G. (eds) 2014, *The Variscan Orogeny: Extent, Timescale and the Formation of the European Crust*. Geological Society, London, Special Publications, vol405, 265–287p. First published online February 26, 2014,
- Di Benedetto F., Bernardini G.P., Costagliola P., Plant D., Vaughan D.J.,** 2005, *Compositional zoning in sphalerite crystals*, *American Mineralogist*, Vol 90, 1384-1392p
- Donzeau & Laumonier,** 2008, *Sur l'importance des événements sardes (mélio-ordoviciens) dans les Pyrénées*, Présentation RST-Nancy-2008, 16p
- Frenzel M., Ketris M. P., Gutzmer J.,** 2014, *On the geological availability of germanium*, *Miner Deposita* 49 (2014) 471-486p
- García-Sansegundo J. and Alonso J. L.,** 1989, *Stratigraphy and Structure of the southeastern Garona Dome*, *Geodinamica acta*, 3, 2, 127-134p
- García-Sansegundo J., Gavaldá J., Alonso J-L.,** 2004, *Preuves de la discordance de l'Ordovicien supérieur dans la zone axiale des Pyrénées : exemple du dôme de la Garonne (Espagne, France)*, *C. R. Geoscience* 336, (2004) 1035–1040p
- García-Sansegundo J., Martin-Izard A., Gavaldá J.,** 2014, *Structural control and geological significance of the Zn–Pb ores formed in the Benasque Pass area (Central Pyrenees) during the post-late Ordovician extensional event of the Gondwana margin*, *Ore Geology Reviews* 56 (2014) 516–527p
- Graedel T.E.** (lead author), 2011, *Recycling rates of metals : a status report*, 2nd report of International Ressource Panel (Working group on the Global Metal Flows), 48p
- Graham G. E., Kelley K. D., Slack J. F., and Koenig A. E.,** 2009, *Trace elements in Zn–Pb–Ag deposits and related stream sediments, Brooks Range Alaska, with implications for Tl as a pathfinder element*, *Geochemistry: Exploration, Environment Analysis*, Vol. 9 (2009) 19–37p
- Haest M., and Muchez P.,** 2011, *Stratiform and vein-type deposits in the Pan-African orogen in central and southern Africa : Evidence for multiphase mineralisation*, 14/1-2: 23-44p
- Höll R., Kling M., Schroll E.,** 2007, *Metallogenesis of germanium—A review*, *Ore geology review* 30 (2007) 145-180p
- Jewell S. & Kimball S.M.,** 2015, *Mineral Commodity Summaries*, United States Geological Survey and Departement of Interior, Reston, Virginia – USA, 199p
- Johan Z., Oudin E. and Picot P.,** 1983, *Analogues germanifères et gallifères des silicates et oxydes dans les gisements de zinc des Pyrenees centrales, France; argutite et carboirite, deux nouvelles espèces minérales*, *TMPM. Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, Vol 31, 97-119p
- Kamona A.F., Friedrich G.H.,** 2007, *Geology, mineralogy and stable isotope geochemistry of the Kabwe carbonate-hosted Pb–Zn deposit, Central Zambia*, *Ore Geology Reviews* 30 (2007) 217–243p
- Komuro K. & Kajwara Y.,** 2004, *Germanium-bearing Colusite in Siliceous Black Ore from the Ezuri Kuroko Deposit, Hokuroku District, Japan*, *Resource geology* vol 54, no 4, 447-452p

- Laforet C., Oudin E., Picot P., Pierrot R., Pillard F.**, 1981, *Métallogénie régionale : Utilisation des paragénèses minéralogiques et des minéraux traceurs*, Compte-rendu BRGM 80-SGN-175-MGA, 33p
- Laznicka P.**, 1999, *Quantitative Relationships among Giant Deposits of Metals*, Society of Economic Geologists Inc, Economic Geology v.94, 455-473p
- Laznicka P.**, 2014, *Giant metallic deposits—A century of progress*, Ore Geology Review 62 (2014), 259-314p
- Lockington J. A, Nigel J. Cook N. J., Ciobanu C. L.**, 2014, *Trace and minor elements in sphalerite from metamorphosed sulphide deposits*, Miner Petrol, (2014), 108, 873–890p
- Melcher F., Oberthu T., Rammlmair D.**, 2006, *Geochemical and mineralogical distribution of germanium in the Khusib Springs Cu–Zn–Pb–Ag sulfide deposit, Otavi Mountain Land, Namibia*, Ore Geology Reviews 28 (2006) 32-56p
- Mezger J. E., Passchier C. W.**, 2003, *Polymetamorphism and ductile deformation of staurolite–cordierite schist of the Bossost dome: indication for Variscan extension in the Axial Zone of the central Pyrenees*, Geol. Mag. 140 (5), 2003, pp. 595–612
- Mezger J. E.**, 2005, *Comparison of the western Aston-Hospitalet and the Bossost domes: Evidence for polymetamorphism and its implications for the Variscan tectonic evolution of the Axial Zone of the Pyrenees*, Journal of the Virtual Explorer, Electronic Edition, ISSN 1 441-81 42, Volume 19, Paper 6, 19p
- Michard A.**, 1966, *Les minéralisations Pb-Zn du PER de Tuq de Roquefort (Hte-Garonne, Ariège)*, Rapport BRGM 66 A1, 32p
- Munoz M., Boyce A.J., Courjault-Rade P., Fallick A.E., Tollon F.**, 1994, *Multi-stage fluid incursion in the Palaeozoic basement-hosted SaintSalvy ore deposit (NW Montagne Noire, southern France)*, Applied Geochemistry, Vol. 9, 609-626p
- Pesquera A., and Velasco F.**, 1993, *Ore Metamorphism in Sulfide Mineralizations from the Cinco Villas Massif (Western Pyrenees), Spain*, Economic Geology, Vol88 (1993) 266-282p
- Pouit G.**, 1974, *Les minéralisations Zn-Pb dans l'Ordovicien des Pyrénées centrales*, Rapport BRGM 74 SGN 122 MET, 50p
- Pouit G.**, 1985, *Les minéralisations Zn (Pb) Ba du Paléozoïque des Pyrénées centrales*, compte rendu des missions 1984, Rapport BRGM 85 DAM037GMX, 72p
- Qi, H. W., Rouxel O. Hu R.Z., Bi X.W, Wen H.J.**, 2011, *Germanium isotopic systematics in Ge-rich coal from the Lincang Ge deposit, Yunnan, Southwestern China*, Chemical Geology 286 (2011) 252-265p
- Seifert Thomas, Dirk Sandmann**, 2006, *Mineralogy and geochemistry of indium-bearing polymetallic vein-type deposits - Implications for host minerals from the Freiberg district, Eastern Erzgebirge, Germany*, Ore Geology Review 28 (2006), 1-31p
- Spry P. G., and Gedlinske B. L.**, 1987, *Table for the determination of common opaque minerals*, the economic geology publishing company, New Haven CT, 52p
- Vic G., Billa M.**, 2016. *Potentiel minier des Pyrénées. Rapport final*. BRGM/RP-65725-FR, 56 p., 13 fig.
- Wilkinson J. J., Leyre S. L., Boyce A.J.**, 2005, *Ore-Forming Processes in Irish-Type Carbonate-Hosted Zn-Pb Deposits: Evidence from Mineralogy, Chemistry, and Isotopic Composition of Sulfides at the Lisheen Mine*, Society of Economic Geologists, Inc, Economic Geology, v. 100, 63–86p
- Yun S. T., et al.**, 1993, *Genetic environment of germanium-bearing gold-silver vein ores from the Wolyu mine, Republic of Korea*, Mineral Deposita 28 (1993) 107-121p
- Zwart H. J.**, 1979, *The Geology of the Central Pyrenees*, Leidse Geologische Mededelingen, Deel 50, Aflevering 1, 1-74p, 1-11 (1979)