



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Université de Lorraine, GeoRessources-CREGU
UMR 7359, Vandœuvre-lès-Nancy, 54506 Nancy, France
Ecole doctorale RP2E (Ressources, Procédés, Produits et Environnement)
Collegium Sciences et Technologies

Thèse
Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine (Nancy)
en **Géosciences**

par
Julien Bonnet

**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**

Soutenance publique le 11 décembre 2014

Membres du jury :

Rapporteurs :	G. Beaudoin	Professeur, Université de Laval, Québec, Canada
	M. Bouabdellah	Professeur, Faculté des sciences, Oudja, Maroc
Examineurs :	D. Leach	Ingénieur de recherche, US Geological Survey, United States
Directeurs de thèse :	A.S. André-Mayer	Professeur, Université de Lorraine, France
	L. Bailly	Ingénieur de recherche, BRGM, France
	J. Cauzid	Maitre de conférences, Université de Lorraine, France
Invitée	R. Mosser-Ruck	Maitre de conférences, Université de Lorraine, France

Résumé

Les gisements de type Mississippi Valley Type (MVT) du centre et de l'est du Tennessee, respectivement CT (Central Tennessee) et ET (East Tennessee), renferment des réserves importantes de zinc sous forme de sphalérite, mais aussi de germanium en substitution du zinc dans la sphalérite. Cependant seuls les gisements du district de CT contiennent des teneurs économiquement exploitables de germanium. Ces deux districts miniers, observés dans les mêmes formations géologiques et de minéralogies comparables, sont comparés afin de comprendre la distribution du germanium et des autres éléments traces dans les MVT.

Les analyses à l'échelle de l'atome par spectroscopie d'absorption X, XANES et EXAFS, ont mis en évidence plusieurs configurations de germanium dans la sphalérite : le germanium peut être en substitution du zinc dans ZnS sous forme 2+ ou 4+, mais il peut aussi être sous forme d'oxyde de germanium en inclusions nanométriques dans la sphalérite. Les analyses à l'échelle du minéral, par microsonde électronique, LA-ICP-MS et spectroscopie Raman, ont mis en évidence deux groupes d'éléments traces : i) le premier composé des éléments Fe et Cd, est préférentiellement incorporé suivant les faces (110) de la sphalérite, ii) le second composé des éléments Cu, Ga et Ge, est préférentiellement incorporé suivant les faces (010) de la sphalérite. Le couplage de la spectroscopie Raman avec l'ablation laser ICP-MS a permis de mettre en évidence un partitionnement des éléments traces entre la forme cubique et hexagonale de ZnS : les éléments Fe et Cd sont plus concentrés dans la forme cubique, alors que les éléments Cu, Ga et Ge sont plus concentrés dans la forme hexagonale de ZnS.

Abstract

Mississippi Valley-type deposits (MVT) in central and eastern Tennessee, respectively MTM (Middle Tennessee Mine) and ETM (East Tennessee Mine), contain large reserves of zinc in the form of sphalerite, but also germanium in substitution of zinc in sphalerite. However, only the deposits District MTM contain economic concentrations of germanium. These two mining districts hosted in the same geological formations and with a comparable mineralogy, are compared in order to understand the distribution of germanium and other trace elements in MVT.

Analyses at atomic scale by atomic absorption spectroscopy X, XANES and EXAFS, revealed several of germanium configurations in sphalerites: germanium can substituted to zinc in ZnS under 2+ and 4+ form, but it can be under the form of nanoscale inclusions of germanium oxide associated with sphalerite. Analyses at mineral scale by electron microprobe, LA-ICP-MS and Raman spectroscopy showed two groups of trace elements: i) the first group composed by Fe and Cd is preferentially incorporated following (110) faces of sphalerite, ii) the second group composed by Cu, Ga and Ge, is preferably incorporated following (010) faces of sphalerite. The coupling of Raman spectroscopy with laser ablation ICP-MS revealed a partitioning of trace elements between the cubic and hexagonal forms of ZnS: the elements Cd and Fe are more concentrated in the cubic form, while Cu, Ga and Ge are more concentrated in the hexagonal ZnS.

Remerciements

Ce travail a été co-financé par les Carnot BRGM et ICEEL, en relation étroite avec le laboratoire GeoRessources et le BRGM.

Je tiens tout d'abord à remercier Laurent Bailly et Thierry Augé du BRGM, pour m'avoir sélectionné pour ce sujet de thèse. Je voudrais aussi remercier Anne-Sylvie André-Mayer, ma directrice de thèse, pour m'avoir encadré pendant ces trois ans, en m'apportant son aide et ses connaissances sur les gisements métalliques. Je remercie aussi Régine Mösser-Ruck pour son aide inestimable dans tous les aspects minéralogiques de cette thèse. Je remercie aussi Jean Cauzid pour son aide sur les techniques de caractérisation, notamment sur la spectroscopie d'absorption X. Je remercie encore Laurent Bailly, pour son aide sur la minéralogie, le traitement des nombreuses données d'analyses et pour toutes les discussions sur les MVT du Tennessee.

Je remercie le jury qui a accepté d'évaluer ce travail de thèse : Messieurs G Beaudoin et M Bouabdellah pour avoir bien voulu juger ce mémoire, et Monsieur D Leach, l'un des plus grands experts au monde sur les gisements MVT, notamment les MVT des Etats Unis, pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie les équipes de Nyrstar Tennessee de nous avoir accueillis sur leurs différents sites miniers.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à faire avancer ce travail : Olivier Rouer, pour son aide lors des analyses à la microsonde électronique, Marie-Camille Caumont, pour son aide sur la spectroscopie Raman, Chantal Pfeifert, pour son aide à l'ablation laser ICP-MS, l'équipe de la ligne FAME (Denis Testemale, Isabelle Kieffer, Olivier Proux et Jean-Louis Hazeman) à Grenoble pour son aide pour la réalisation des mesures et le traitement des résultats XANES/EXAFS, Laurie Reisberg et Christiane Parmentier pour leur aide pour les datations Rb-Sr sur sphalérite. Je remercie aussi Patrick Lagrange pour son aide lors des impressions, ainsi que l'équipe administrative de GeoRessources.

Merci à Max, mon collègue de bureau, pour ces trois années de cohabitation et d'entraide (surtout pour l'EXAFS) et aussi Elodie, même si tu étais souvent au CRPG, tu faisais partie de ce bureau. Je remercie aussi Romain, le « quatrième thésard » du bureau pour ses visites. Je remercie aussi les autres thésards de GeoRessources pour les bons moments passés ensembles: Roland, Toff, Mathieux, et les petits nouveaux Guillaume, Hélène, François. Je remercie aussi la communauté, même si elle est maintenant éparpillée aux quatre coins du monde, pour être toujours présente (avec les passages à l'improviste de ben et yoyo) et m'avoir soutenu tout au long de ma thèse.

Je remercie également toute ma famille, notamment mes parents pour m'avoir soutenu et avoir toujours cru en moi tout au long des années, mais aussi doudou pour m'avoir hébergé lors de différentes missions. Je remercie aussi tous les nancéiens encore présents qui sont toujours disponibles pour aller boire un verre, aller voir des films pourris ou me remonter le moral : campé, beboudou, ladis, zazou, pikuike et tous les autres.

Sommaire

Chapitre 1	Introduction.....	19
A.	Introduction générale.....	21
B.	Les éléments traces Ga, Ge et Cd.....	22
I.	Propriétés physico-chimiques	22
1.	Le gallium	22
2.	Le germanium.....	23
3.	Le cadmium	24
II.	Economie des éléments traces	25
1.	Le gallium	26
2.	Le germanium.....	28
3.	Le cadmium	31
4.	Conclusion	32
III.	Les minéraux de Ga, Ge et Cd	34
1.	Les minéraux de gallium.....	34
2.	Les minéraux de germanium.....	35
3.	Les minéraux de cadmium	37
4.	Conclusion sur les minéraux de Ga, Ge et Cd.	38
C.	Etat de l'art.....	38
I.	Les gisements contenant du Ga, Ge et Cd.....	38
1.	Les gisements de gallium	38
2.	Les gisements de germanium.....	38
3.	Les gisements de Cadmium.....	41
II.	Les gisements de type Pb-Zn contenant du Ga, Ge et Cd.....	41
1.	Choix du type de gisement.....	41
2.	Le choix des gisements MVT du Tennessee	41
III.	La sphalérite.....	42
IV.	Les éléments traces dans la sphalérite	43
D.	Objectifs de la thèse	44
Chapitre 2	Les MVT du Tennessee	47
A.	Contexte géologique	49
I.	Les MVT	49
II.	Les MVT du Tennessee.....	49
III.	ET.....	50
IV.	CT.....	51
V.	Comparaison des deux districts	52
B.	Les échantillons de sphalérite	54
I.	Expression de la minéralisation.....	54
II.	Echantillonnage : observations aux échelles macroscopique et microscopique ..	56
C.	Méthodes analytiques.....	62
I.	Microscope électronique à balayage et microsonde électronique	62
II.	Spectroscopie Raman.....	65
III.	LA-ICP-MS.....	65
IV.	Absorption des rayons X par rayonnement synchrotron	66

Chapitre 3	Characterization of Germanium speciation in sphalerite (ZnS) by X-Ray absorption spectroscopy.....	67
A.	Introduction:.....	69
B.	Materials and Methods.....	70
I.	Standards.....	70
II.	Samples.....	72
III.	Method.....	74
IV.	Beamline configuration.....	79
C.	Results.....	79
D.	Discussion.....	87
I.	Implication on experimental conditions.	87
II.	Implication on sphalerite conditions of formation.	88
E.	Conclusion.....	89
F.	Acknowledgements.....	90
G.	Bibliography.....	90
Chapitre 4	Trace elements distribution (Cu, Ga, Ge, Cd and Fe) in sphalerite from Tennessee's MVT deposits, USA through coupled EMPA, LA-ICP-MS, Raman spectroscopy and crystallographic approaches	95
A.	Introduction:.....	98
B.	Geological Setting:.....	99
1.	The Central Tennessee mining district (CT):.....	100
2.	The East Tennessee mining district (ET):.....	101
3.	Comparison between East and Central Tennessee districts:	102
C.	Samples description and Analytical methods:.....	103
1.	Samples description.....	103
a)	Macroscopic samples.	104
b)	Microscopic samples.	104
2.	Analytical methods:.....	106
a)	Whole rock analyses.....	106
b)	Electron microprobe analyses.....	106
c)	LA-ICP-MS analyses.....	108
d)	Raman spectroscopy	108
D.	Results.....	109
1.	Whole rock analyses.....	109
2.	Chemical analyses of sphalerite crystals.....	113
a)	Determination of trace elements contents by electron microprobe	113
b)	Determination of traces elements contents by LA-ICP-MS.	119
3.	Structural analysis of sphalerite crystals by Raman spectroscopy	121
E.	Discussion.....	126
1.	Trace elements signatures in the two mining districts (ET and CT)	126
2.	Substitution of zinc by trace elements	129
3.	Crystallographic controls of trace elements incorporation.....	136
4.	Genetic model for incorporation of trace elements in sphalerites.....	137
F.	Conclusion.....	138
G.	Acknowledges.....	139
H.	References:.....	140
Chapitre 5	Discussion, Conclusion générale et perspectives.....	147

A.	Discussion	149
I.	Cas des gisements de type MVT ou assimilés à des MVT	149
II.	Cas des autres types de gisements contenant du germanium et du gallium.....	153
III.	Les mécanismes de substitution	154
B.	Conclusion	155
C.	Perspectives.....	157
Chapitre 6	Bibliographie	159
Chapitre 7	Annexes	173

Liste de figures

Fig. 1. Diagramme de criticité des métaux utilisés dans l'industrie High-Tech. La criticité est la détermination et la hiérarchisation du degré d'importance économique et de la disponibilité d'un métal (Anon, 2014).	22
Fig. 2. Diagramme de production de gallium par pays producteur entre 2002 et 2011 (Jaskula, 2012)	26
Fig. 3. Diagramme de répartition des principales utilisations du gallium dans l'industrie (Raw Materials Supply Group, 2013)	27
Fig. 4. Diagramme de prévision de la consommation de gallium pour les 10 prochaines années.	28
Fig. 5. Diagramme de production de germanium par pays producteur entre 2000 et 2012 (Guberman, 2012)	29
Fig. 6. Diagramme de répartition des principales utilisations du germanium dans l'industrie. (Raw Materials Supply Group, 2013)	30
Fig. 7. Diagramme de la proportion d'utilisation du germanium par secteur de l'industrie High-Tech entre 2002 et 2008 (Guberman, 2012).	30
Fig. 8. Diagramme de production de cadmium par pays producteur entre 1999 et 2011 (Tolcin, 2012).....	31
Fig. 9. Diagramme de répartition des principales utilisations du cadmium dans l'industrie High-Tech. (Raw Materials Supply Group, 2013)	32
Fig. 10. Courbes d'évolution du prix de vente du germanium, gallium et indium entre août 2009 et février 2014 (sources : http://bourse.lesechos.fr).	33
Fig. 11. Typologie des gisements de germanium (Dechamps et al., 2002).....	40
Fig. 12. A) colonne stratigraphique du Tennessee centré sur les roches encaissantes des MVT de CT et ET. B) Carte géologique et coupe EW du Tennessee avec la localisation des deux districts miniers (D'après Kyle J. R. 1976)	53
Fig. 13. Exemple de complexe bréchique rempli par de la sphalérite.	54
Fig. 14. Espace vide ou géode dans le district CT, majoritairement composé de cristaux automorphes.	55
Fig. 15. Exemple de complexe bréchique rempli par de la sphalérite jaune, ET.	55
Fig. 16. Filon minéralisé dans la mine Coy (ET) avec la présence de sphalérite brune et de sphalérite jaune.....	56
Fig. 17. Echantillon de sphalérite du district CT. A) échantillon macroscopique de sphalérite. B) Section de cristal automorphe orienté, et coupé perpendiculairement à l'axe [111]. C) lame mince de sphalérite de CT présentant un zoning avec des zones sombres et des zones claires. D) Image en lumière transmise polarisée des zones claires et sombres de la sphalérite de CT. E) Image en lumière transmise polarisée et analysée de la zone en (D) montrant l'anisotropie des sphalérites.	58
Fig. 18. Echantillon de sphalérite jaune d'ET. A) Echantillon macroscopique de sphalérite jaune. B) lame mince de sphalérite jaune d'ET avec des sphalérites translucides et des sphalérites pleines d'inclusions sombres. C) Association de pyrite+marcasite avec la sphalérite dans certains échantillons d'ET. D) Image en lumière transmise polarisée des zones translucides et riches en inclusions de la sphalérite de ET. E) Image en lumière transmise polarisée et analysée de la zone en (D) montrant l'anisotropie des sphalérites....	60

Fig. 19. Echantillon de sphalérite brune d'ET. A) Echantillon macroscopique de sphalérite brune associée à de la sphalérite jaune. B) lame mince de sphalérite brune d'ET. C) Contact de la sphalérite brune avec la sphalérite jaune en lumière transmise. D) Image en lumière polarisée de la sphalérite brune de ET. E) Image en lumière transmise polarisée et analysée de la zone en (D) montrant l'anisotropie des sphalérites.....	61
Fig. 20. Position des raie K α et Zn K β du zinc, avec la position de la raie K α du germanium..	64
Fig. 21 Ge K-edge for different germanium compound (Andrew J. Pugsley et al., 2011).	71
Fig. 22 Sphalerite samples from Tennessee mines. A) Reddish-brown sphalerite from Central Tennessee . B) Polished section of sphalerite from CT with dark and light bands (DCT and LCT). C) Yellow sphalerite from East Tennessee (YET). C) Brown sphalerite with yellow sphalerite from East Tennessee (BET).....	73
Fig. 23 Experimental EXAFS spectra and EXAFS calculation comparison for each standards A) Germanium metal B) Renierite C) GeI2 and GeI4 convoluted D) GeO2	76
Fig. 24 Standard experimental spectra compared to XANES calculation to validate the position of each standard.....	78
Fig. 25 Experimental spectra of standards GeO2, Renierite, GeI2 and Ge.....	80
Fig. 26 Three spectra found in sphalerites samples. Sph1 with a peak at 11107.5 eV ; Sph2 with a peak at 11109 eV ; Sph3 with a peak at 11112 eV.....	82
Fig. 27 Experimental spectrum Sph2 (solid line) compare to calculation of sphalerite with one germanium in replacement of one zinc atom (dotted line).....	83
Fig. 28 EXAFS oscillation of spectrum sph1 (solid line) compared to EXAFS oscillation of spectrum sph2 (dotted line).....	84
Fig. 29 Ternary diagram for germanium configuration in samples from central Tennessee. .	86
Fig. 30 Ternary diagram for germanium configuration in samples from east Tennessee.	87
Fig. 31 Diagram Log S2 versus Log O2 for germanium species at 400°K adapted from (Bernstein, 1985).....	89
Fig. 32 A) Stratigraphic column of Tennessee with a focus on the MVT host rocks from Central and East Tennessee districts. B) Geological map and section of Tennessee with the locations of the two mining districts.....	103
Fig. 33. Samples of sphalerite from Tennessee's mines. A) Brown sphalerite from the CT district filling brecciated structure. B) Yellow sphalerite from the ET district in breccia. C) Brown sphalerite from the ET district in contact with yellow sphalerite. Only one occurrence in Coy mine. BS: Brown sphalerite; YS: Yellow sphalerite D) Macroscopic sample of brown sphalerite (CT district). E) Sample of yellow sphalerite (ET district). F) Sample showing a contact between brown and yellow sphalerites (ET district). G) Thin section of a brown sphalerite from the CT district with dark (DB) and light bands (LB). H) Thin section of a yellow sphalerite from the ET district showing a "colloform" texture. I) Thin section of a brown sphalerite from the ET district (only one occurrence). J) Thin section of sphalerite from the CT district observed between crossed polarizers and showing the anisotropy of sphalerite. K) Thin section of sphalerite from the ET district observed between crossed polarizers showing the anisotropy of sphalerite. L) Cristal of sphalerite observed in reflected light showing a zoning after a treatment with bleach.	105
Fig. 34 NaClO etching on a sphalerite of the Central Tennessee district.....	106
Fig. 35 Cd (ppm) vs Fe (ppm) measured in concentrates of sphalerites from the ET and CT districts (whole rock analysis).	112
Fig. 36 Ga (ppm) vs Cu (ppm) measured in concentrates of sphalerites from the ET and CT districts (whole rock analysis).	113

Fig. 37 EMPA profile realized on the polished surface of a sphalerite from the CT district showing dark and light bands in polarized transmitted light	114
Fig. 38 EMPA maps of trace elements distribution obtained on a polished section of a sphalerite from the CT district, Surface observed by optical microscopy in reflected light mode (a). SEM images showing the distribution of Cu (b) Ga (c) Ge (d) Fe (e) and Cd (f). ..	116
Fig. 39 Histograms of the distribution of Fe, Cu, Ga Ge and Cd concentrations in sphalerites from the ET and CT districts, based on electron microprobe analyses.	117
Fig. 40 Electronic Microprobe mapping of trace elements distribution realized on a single euhedral crystal of sphalerite from the CT district, cut perpendicular to [111] (axis 3). A) Euhedral crystal observed by optical microscopy in reflected light : the brown zones result from an attack using bleach. B) Map of the copper distribution. C) Map of the cadmium distribution D) Map of the germanium distribution.	118
Fig. 41 Histograms of the distribution of Fe, Cu, Ga Ge and Cd concentrations in sphalerites from the ET and CT districts based on LA-ICP-MS analyses.	120
Fig. 42 Raman spectra of samples of the CT district. Blue spectrum: Raman spectrum of light bands and typical of cubic sphalerite. Red spectrum: Raman spectrum of dark bands assigned to an unknown ZnS type. Green spectrum: obtained by subtracting the spectrum of a cubic sphalerite from that of the dark bands.	123
Fig. 43 Raman mapping distribution of Sphalerite and “wurtzite type” structures in an oriented euhedral crystal of sphalerite from the CT district. Sphalerite zones are in red. “Wurtzite type” zones are in green.....	124
Fig. 44 Map of the distribution of the two structural forms of ZnS, sphalerite (red) and wurtzite-type (green) obtained by Raman spectroscopy and coupled with a LA-ICP-MS geochemical profile of the traces elements.....	125
Fig. 45 Signatures of trace elements based on data from LA-ICP-MS. a) Diagram Fe+Cd contents vs Cu+Ga+Ge contents in the sphalerites from the CT district. b) Diagram Fe+Cd content vs Cu+Ga+Ge content in sphalerites from the ET district. c) Diagram Ga content vs Ge content in sphalerites from the ET district.	128
Fig. 46 Correlation between iron and cadmium contents in yellow sphalerites from the ET district and in dark bands and light bands of sphalerites from the CT district. Data of LA-ICPMS.	130
Fig. 47 Correlations between Cu content and Ga content (A) and between Cu content and Ge content (B) in yellow and brown sphalerites from the ET district.	133
Fig. 48 Correlation between (Ga+Ge) content and Cu content in dark bands and light bands of the sphalerite from the CT district. Data of LA-ICPMS.	135
Fig. 49 Diagram $-\log(fS_2)$ versus $1000/T$ with the equilibria sphalerite-wurtzite, pyrite-pyrrhotite and troilite-iron. Temperature range for the MVT deposits from Tennessee has been added (adapted from Scott and Barnes (1972)).	138
Fig. 50 A) Sphalérite zonnée de Saint-Salvy, Tarn, France ; B) Sphalérite zonnée de Gorno, Lombardie, Italie.....	152
Fig. 51 Histogramme de distributions des températures d'homogénéisation des inclusions fluides dans les sphalérites du Tennessee	197
Fig. 52. Histogramme de distributions des températures de fusion de glace des inclusions fluides dans les sphalérites du Tennessee	198
Fig. 53. Carte de distribution du fer dans une lame mince du Centre du Tennessee, par fluorescence X	199

Fig. 54. Signature en $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ pour les sphalérites du Centre et de l'Est du Tennessee.....	201
Fig. 55. Signature en $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ pour les sphalérites du Centre et de l'Est du Tennessee.....	201
Fig. 56. A) Image en lumière transmise polarisée d'une sphalérite zonée du Centre du Tennessee ; B) Image en Cathodoluminescence de la même sphalérite zonée.....	202

Liste des Tableaux

Table. 1 Propriétés physicochimiques du gallium.....	23
Table. 2 Propriétés physicochimiques du germanium	24
Table. 3 Propriétés physicochimiques du cadmium	25
Table. 4 Les principaux minéraux propres de gallium (source : http://webmineral.com/)	34
Table. 5 Les principaux minéraux pouvant contenir du gallium dans leurs structures (Shaw, 1957; Dutrizac et al., 1986)	34
Table. 6 Les principaux minéraux propres de germanium (source : http://webmineral.com/)	35
Table. 7 Les principaux minéraux pouvant contenir du germanium dans leurs structures (Höll et al., 2007a).....	36
Table. 8 Les minéraux propres de cadmium (source : http://webmineral.com/)	37
Table. 9 Paramètres d'analyses des éléments traces par microsonde électronique	65
Table. 10 Isotopes mesurés et limites de détection pour la détection des éléments traces dans les sphalérites par LA-ICP-MS.	66
Table. 11 Average trace elements contents in sphalerite from Central and East Tennessee (analysis by LA-ICP-MS) (%Atomic). Analytical procedure is described in Belissont et al. (2014)	74
Table. 12 Fittings parameters for EXAFS analysis obtain in Artemis software. The fit parameters are kept in pertinent ranges: ΔE (eV) must be between -10 and 10 eV, $S02$ must be close to 1 (min 0.75 max 1.25), ΔR must be between -1 and 1 Å and σ^2 must be inferior.	77
Table. 13 Fitting parameters for Experimental spectra sph2 obtain in EXAFS analysis in Artemis software.....	83
Table. 14 Isotopes and detection limits (DL) for trace elements measured by LA-ICPMS. ...	108
Table. 15 Whole rock analyses of concentrates of sphalerites from different mines of Tennessee (in atom % and ppm) performed at ALS laboratory.....	110
Table. 16 Teneurs en germanium dans les MVT du Nord de l'Amérique. Données de la littérature : [1] Hall and Heyl, 1968 ; [2] Heyl and Jolly, 1968; [3] Viets et al., 1992; [4] Hagni, 1983; [5] Leach et al., 2010. Nd : Non déterminé.....	150
Table. 17 Teneur en éléments traces Fe, Cu, Ga, Ge, Cd et Pb pour les sphalérites du gisement de Grono (Analyses par LA-ICP-MS)	152
Table. 18 Tableau d'analyses en roches totales sur des gisements à Pb-Zn de type filonien.	154
Table. 19 Rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mesurés dans les sphalérites et certaines galènes des districts miniers MTM et ETM.	200

Liste des Annexes

Annexe 1. Analyses à la microsonde électronique sur les sphalérites de MTM.....	175
Annexe 2. Analyses à la microsonde électronique des sphalérites d'ETM.	182
Annexe 3. Analyse par LA-ICP-MS sur les sphalérites de MTM.	192
Annexe 4. Analyses par LA-ICP-MS des sphalérites d'ETM	194
Annexe 5. Autres résultats	197

Chapitre 1 INTRODUCTION

A. Introduction générale

Avec l'essor de l'industrie High-Tech et des filières photovoltaïques, la demande en métaux rares (Ga, Ge) a considérablement augmenté au cours de la dernière décennie, à tel point que certains de ces métaux, aussi appelés « petits métaux », sont devenus des ressources stratégiques. La commission Européenne a défini une liste d'éléments parmi lesquels certains « métaux critiques » sont considérés comme vitaux pour l'industrie High-Tech et la filière photovoltaïque en Europe. Cette liste comprend : l'Antimoine (Sb), le Béryllium (Be), le Cobalt (Co) le Fluor (F), le Gallium (Ga), le Germanium (Ge), le Graphite, l'Indium (In), le Magnésium (Mg), le Niobium (Nb), les éléments du groupe du platine (PGM)¹, les Terres Rares², le Tantale (Ta) et le Tungstène (W) (Anon, 2014). Par exemple, la filière solaire photovoltaïque, qui tend à se développer avec le boom des économies vertes, a d'énormes besoins en matériaux semi-conducteurs à base de gallium, germanium et cadmium pour fabriquer des cellules solaires multicouches.

Ces éléments font partie des métaux les plus critiques (Fig. 1), présentant simultanément une grande importance économique et un risque d'approvisionnement, la production de ces métaux étant contrôlée par un nombre restreint de pays.

Il est donc vital pour l'industrie européenne de diversifier les sources d'approvisionnement de ces métaux pour pérenniser l'apport en métaux pour les secteurs High-Tech et les filières photovoltaïques. Pour cela, il est nécessaire de (i) caractériser leurs répartitions dans les environnements naturels, ce qui nécessite de pouvoir les quantifier dans les milieux solides et fluides et (ii) de comprendre les mécanismes qui contrôlent l'accumulation de ces métaux pour former des gisements métalliques.

¹ Les PGM regroupent le Platine (Pt), le Palladium (Pd), l'Iridium (Ir), le Rhodium (Rh), le Ruthénium (Ru) et l'Osmium (Os).

² Les Terres Rares regroupent l'Yttrium (Y), le Scandium (Sc), le Cérium (Ce), le Praséodyme (Pr), le Néodyme (Nd), le Prométhium (Pm), le Samarium (Sm), l'Europium (Eu), le Gadolinium (Gd), le Terbium (Tb), le Dysprosium (Dy), l'Holmium (Ho), l'Erbium (Er), le Thulium (Tm), l'Ytterbium (Yb) et le Lutétium (Lu)

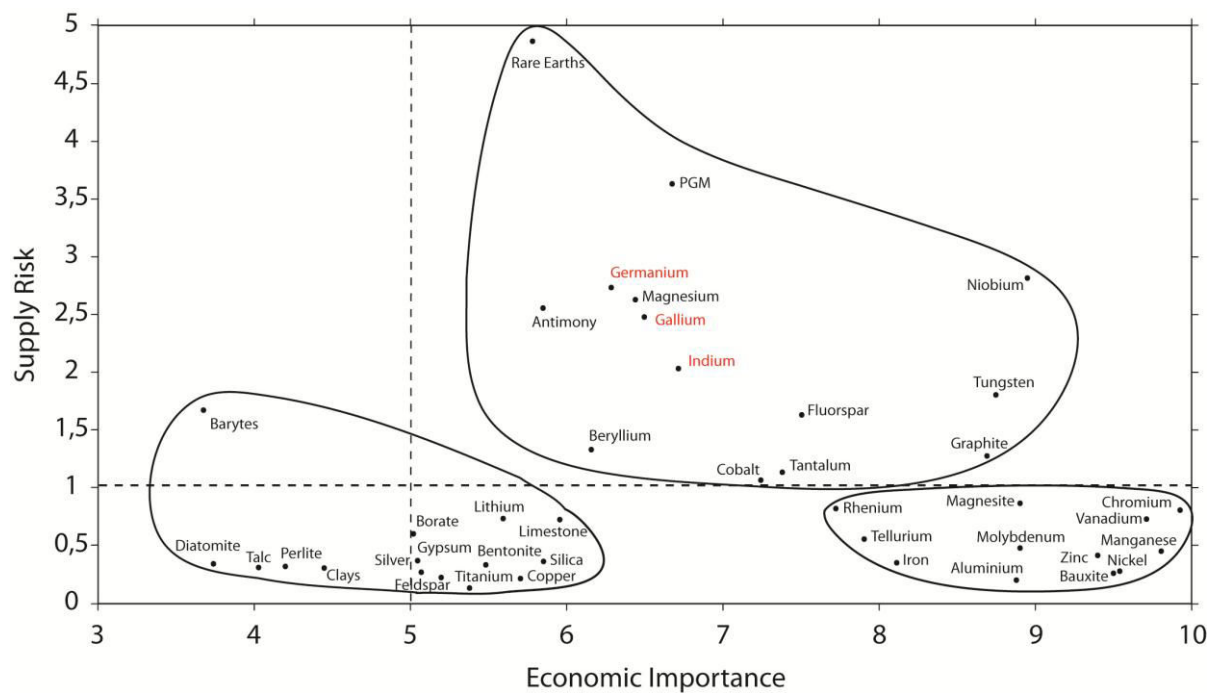


Fig. 1. Diagramme de criticité des métaux utilisés dans l'industrie High-Tech. La criticité est la détermination et la hiérarchisation du degré d'importance économique et de la disponibilité d'un métal (Anon, 2014).

B. Les éléments traces Ga, Ge et Cd

Pour comprendre la distribution des éléments Ga, Ge et Cd dans les environnements naturels, il est nécessaire d'avoir un aperçu des caractéristiques de ces éléments.

I. Propriétés physico-chimiques

1. Le gallium

Le gallium est un élément chimique de numéro atomique 31, appartenant au groupe 13 du tableau de classification périodique de Mendeleïev. C'est un métal blanc argenté, il appartient à la famille des métaux et au groupe des métaux de post transition, aussi appelé groupe des métaux pauvres. Les principales propriétés physico-chimiques du gallium sont regroupées ci-dessous (Table. 1):

Table. 1 Propriétés physicochimiques du gallium

	Gallium
Numéro atomique	31
Masse atomique (u.a)	69,72
Rayon ionique Å	1,3
Point de Fusion (°C)	29,76
Point d'ébullition (°C)	2204
Densité Kg.m-3	5,904
Electronégativité	1,81
Isotopes	69Ga (60%) et 71Ga (40%)
Degrés d'oxydation	+III
Dureté (Mohs)	1,5
Système cristallin	Orthorhombique

Le gallium est un élément avec un caractère lithophile. Dans la nature, il se trouve à différentes teneurs dans les enveloppes géologiques : sa concentration dans les chondrites (équivalent à la composition globale de la terre) est de 9,2 ppm, le manteau primitif contenait environ 4 ppm et la croûte terrestre contient 18,6 ppm de Ga (McDonough and Sun, 1995). Lors de la différenciation croûte manteau, le gallium s'est principalement concentré dans la croûte.

2. Le germanium

Le germanium est un élément chimique de numéro atomique 32, appartenant au groupe 14 du tableau de classification périodique de Mendeleïev. C'est un métal gris blanc, il appartient à la famille des métalloïdes. Les principales propriétés physico-chimiques du germanium sont regroupées ci-dessous (Table. 2).

Table. 2 Propriétés physicochimiques du germanium

	germanium
Numéro atomique	32
Masse atomique (u.a)	72,64
Rayon ionique Å	1,25
Point de Fusion (°C)	938.25
Point d'ébullition (°C)	2833
Densité Kg.m-3	5,32
Electronégativité	2.01
Isotopes	70Ge (21%) 72Ge (28%) 73Ge (8%) 74Ge (36%) 75Ge (7%)
Degrés d'oxydation	+II +IV
Dureté (Mohs)	6
Système cristallin	Cubique

Le germanium est un élément sidérophile mais il possède également un comportement organophile expliquant sa présence fréquente dans des séries sédimentaires riches en matière organique (Bernstein, 1985a ; Höll et al., 2007a).

Le germanium se trouve à différentes teneurs dans les enveloppes géologiques : sa concentration dans les chondrites (équivalent à la composition globale de la terre) est de 32 ppm, le manteau primitif contenait environ 1,1 ppm et la croûte terrestre contient 1,3 ppm de Ge (McDonough and Sun, 1995). Lors de la différenciation noyau manteau, le germanium s'est principalement concentré dans le noyau.

3. Le cadmium

Le cadmium est un élément chimique de numéro atomique 48, appartenant au groupe 14 du tableau de classification périodique de Mendeleïev. C'est un métal gris argenté métallique, il appartient à la famille des métaux de transition et au groupe des métaux de transition. Les principales propriétés physico-chimiques du cadmium sont regroupées ci-dessous (Table. 3).

Table. 3 Propriétés physicochimiques du cadmium

	Cadmium
Numéro atomique	48
Masse atomique (u.a)	112,41
Rayon ionique Å	1,55
Point de Fusion (°C)	321.07
Point d'ébullition (°C)	767
Densité Kg.m-3	8.65
Electronégativité	1,69
Isotopes	110Cd (12.5%) 111Cd (12.8%) 112Cd (24.1%) 113Cd (12.3%) 114Cd (28.7%) 116Cd (7.49%)
Degrés d'oxydation	+II
Dureté (Mohs)	2
Système cristallin	Hexagonal

Le cadmium est un élément qui présente un caractère sidérophile.

Les enveloppes géologiques présentent différentes teneurs en cadmium : sa concentration dans les chondrites est de 0,65 ppm, le manteau primitif contenait environ 0,04 ppm et la croûte terrestre contient 0,06 ppm de Cd (McDonough and Sun, 1995).

II. Economie des éléments traces

Pour comprendre l'importance économique de ces éléments, il est nécessaire de faire un état des lieux de la place de ces éléments dans l'économie. Des facteurs économiques comme la production primaire de métal, les différentes utilisations de ces métaux dans les secteurs High-Tech, ainsi que les principaux pays producteurs permettent de mieux cerner le statut critique de ces métaux dans l'industrie High-Tech et dans l'économie mondiale. Le recyclage ne représente qu'une petite part de la production primaire de métaux (ex: pour Ge, 30% de la demande provient du recyclage) (Guberman, 2012)

1. Le gallium

a) La production

La production mondiale de gallium est contrôlée par une dizaine de pays (Fig. 2). En 2002, la production mondiale de gallium était d'environ 200 tonnes réparties équitablement entre les différents pays producteurs. Entre 2009 et 2011, la Chine a multiplié sa production par 6 devenant le premier producteur mondial de gallium (3/4 de la production mondiale soit 400 tonnes).

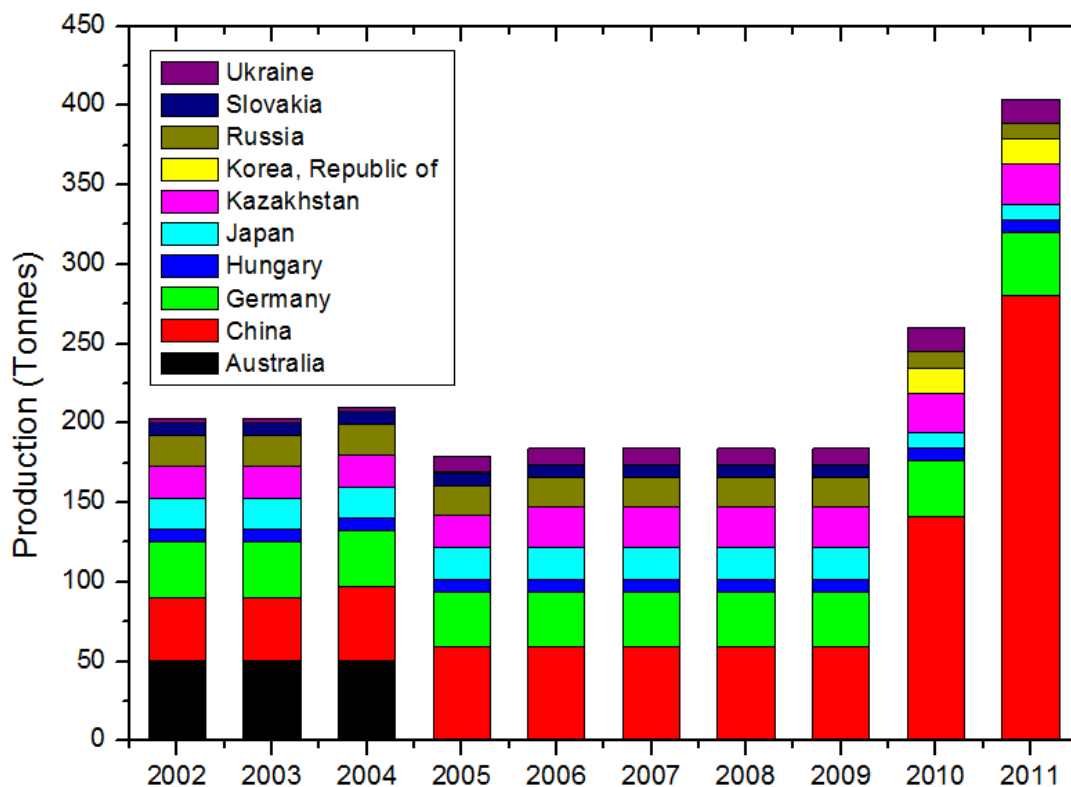


Fig. 2. Diagramme de production de gallium par pays producteur entre 2002 et 2011 (Jaskula, 2012)

b) Applications industrielles du gallium

Le gallium est utilisé dans différents secteurs de l'industrie High-Tech (Fig. 3) :

- Le gallium sous la forme GaAs est principalement utilisé dans la fabrication de semi-conducteurs pour l'industrie High-Tech.
- Il est aussi employé dans la fabrication de diodes laser associé à l'azote pour former du nitrure de gallium GaN.

- Le secteur des cellules solaires photovoltaïques en couche mince l'utilise aussi sous la forme de composés tels que GaInP ou Cu(Ga,In)Se₂.
- Le gallium entre également dans la composition des alliages basses températures.

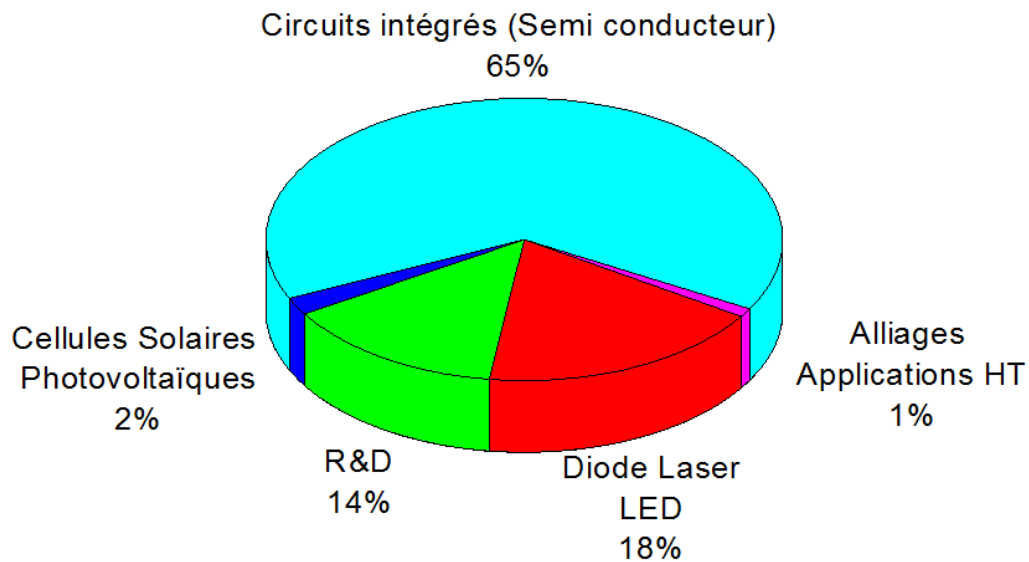


Fig. 3. Diagramme de répartition des principales utilisations du gallium dans l'industrie (Raw Materials Supply Group, 2013)

c) Perspectives de l'évolution du marché du gallium

La majorité du gallium produit sert actuellement à la fabrication des semi-conducteurs de l'industrie High-Tech. Dans les prochaines années, le besoin en gallium va augmenter (Fig. 4), grâce au développement conséquent des secteurs industriels des semi-conducteurs (doublement de la consommation en gallium prévu dans les 10 ans) et des cellules solaires en couches minces (besoin en gallium 8 à 10 fois supérieurs d'ici 10 ans).

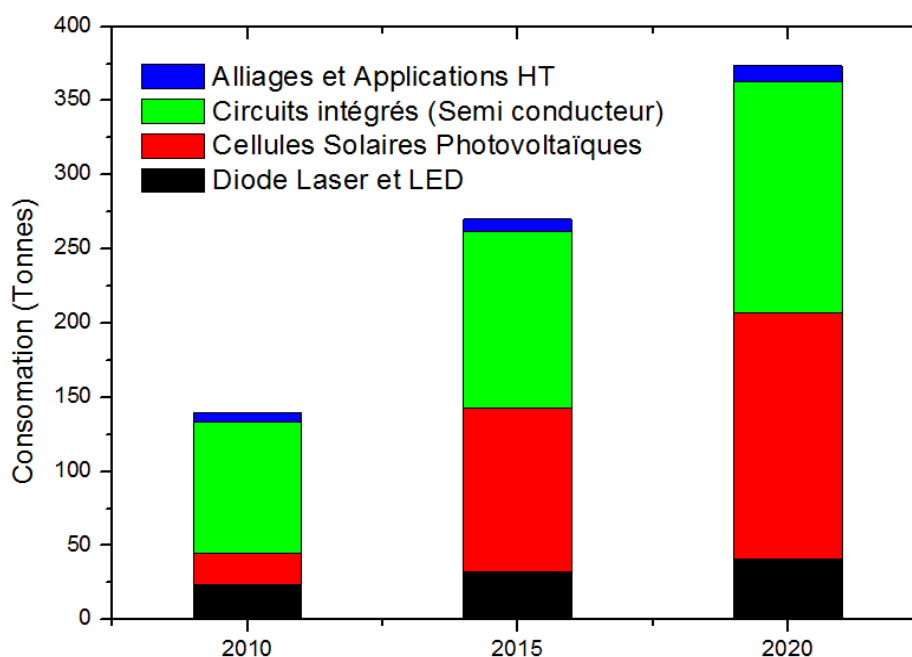


Fig. 4. Diagramme de prévision de la consommation de gallium pour les 10 prochaines années.

En conclusion, le marché devrait se développer dans les prochaines années mais, la Chine produisant près de 75% du gallium mondial, le risque sur l'approvisionnement est très important. Il est donc nécessaire de trouver d'autres sources de gallium pour sécuriser l'apport de ce métal dans l'industrie High-Tech européenne. Les gisements de type bauxite et plomb-zinc semblent être des cibles de choix pour la prospection de nouvelles ressources.

2. Le germanium

a) La production de germanium

La production mondiale de germanium est contrôlée par un nombre restreint de pays : les principaux producteurs sont la Chine, les États-Unis et la Russie. Depuis les années 2000, la production a quasiment été multipliée par deux pour passer d'une production annuelle de 75 tonnes en 2000 à près de 150 tonnes en 2009. Ces dernières années la Chine a produit plus des trois quarts du germanium mondial avec une production d'environ 90 tonnes par an (Fig. 5).

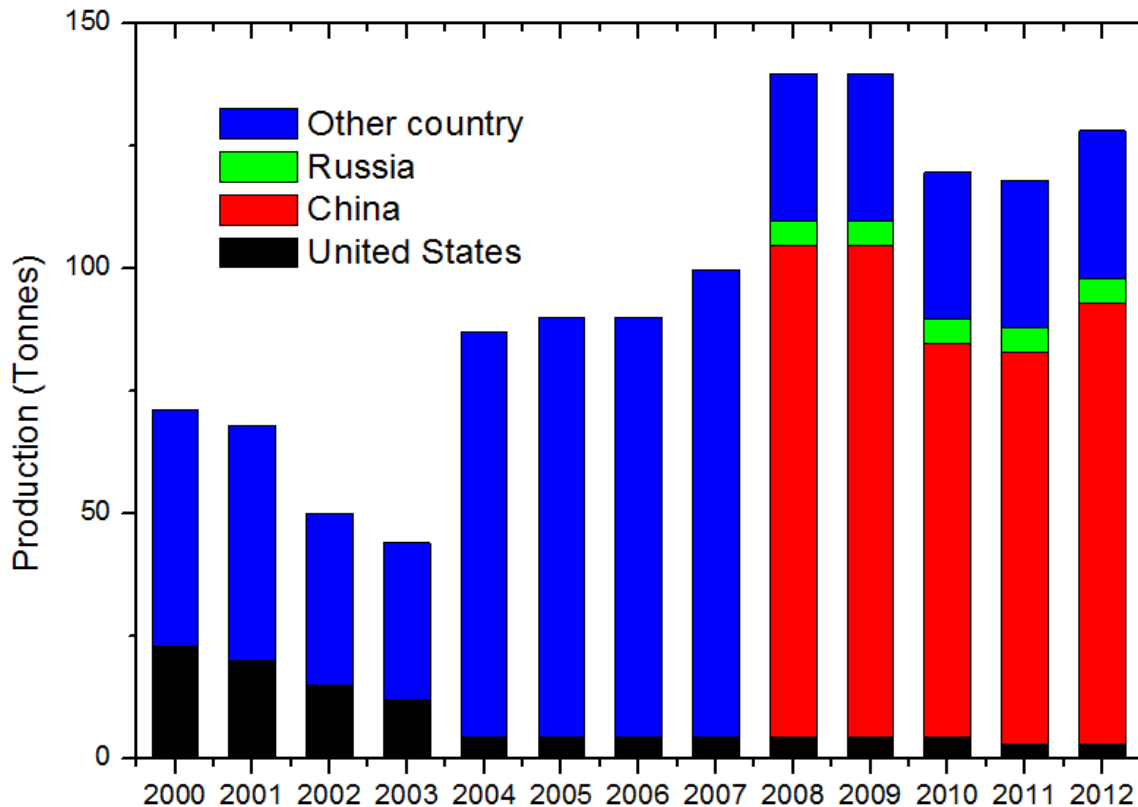


Fig. 5. Diagramme de production de germanium par pays producteur entre 2000 et 2012 (Guberman, 2012)

b) Applications industrielles du germanium

Le germanium est utilisé dans différents secteurs des industries de haute technologie (Fig. 6):

- Le germanium est principalement utilisé dans la fabrication de la fibre optique où il permet d'améliorer le confinement de la lumière dans la fibre.
- Il est aussi utilisé dans la fabrication d'appareils de vision infra rouge à usage militaire car il est transparent aux IR.
- C'est un catalyseur de polymérisation dans la fabrication des plastiques (ex : bouteilles).
- Le germanium est aussi utilisé en électronique haute fréquence, dans la fabrication des semi-conducteurs et comme substrat des couches minces des cellules solaires photovoltaïques.
- Il a aussi d'autres applications mineures dans la métallurgie et la médecine.

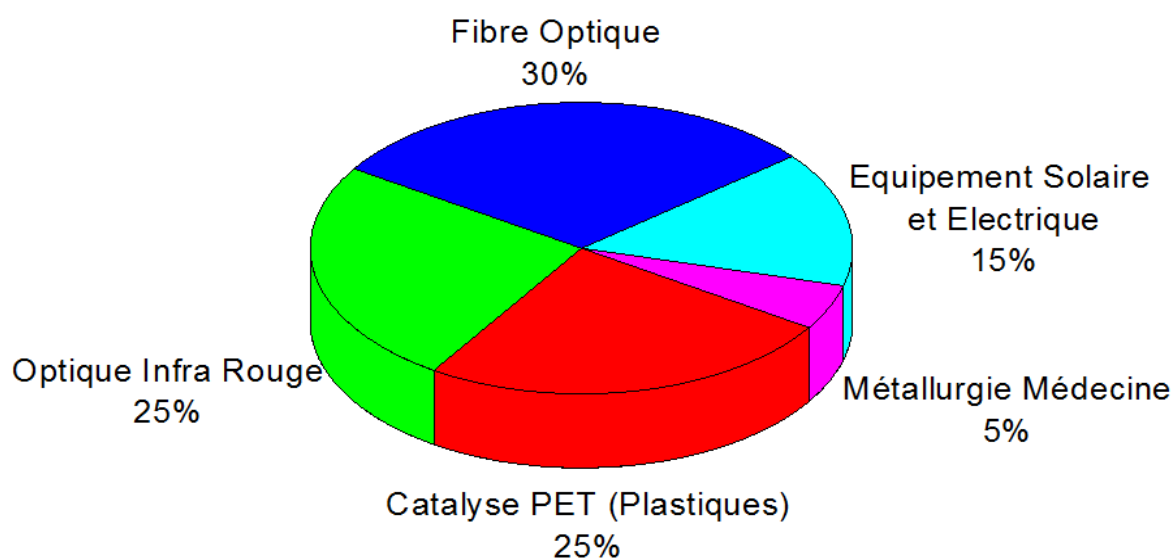


Fig. 6. Diagramme de répartition des principales utilisations du germanium dans l'industrie. (Raw Materials Supply Group, 2013)

c) Perspectives de l'évolution du marché du germanium

La consommation de germanium est actuellement partagée par quatre grands champs d'applications : la fibre optique, l'optique infra rouge, la catalyse de plastiques et les cellules solaires. Les secteurs de l'optique infrarouge, de la fibre optique et des équipements solaires se sont développés entre 2002 et 2008 au détriment de celui des plastiques PET (Fig. 7). Dans les prochaines années, la consommation de germanium devrait augmenter, de 15 % d'ici 2015 et de 80 % d'ici 2023 (Guberman, 2012).

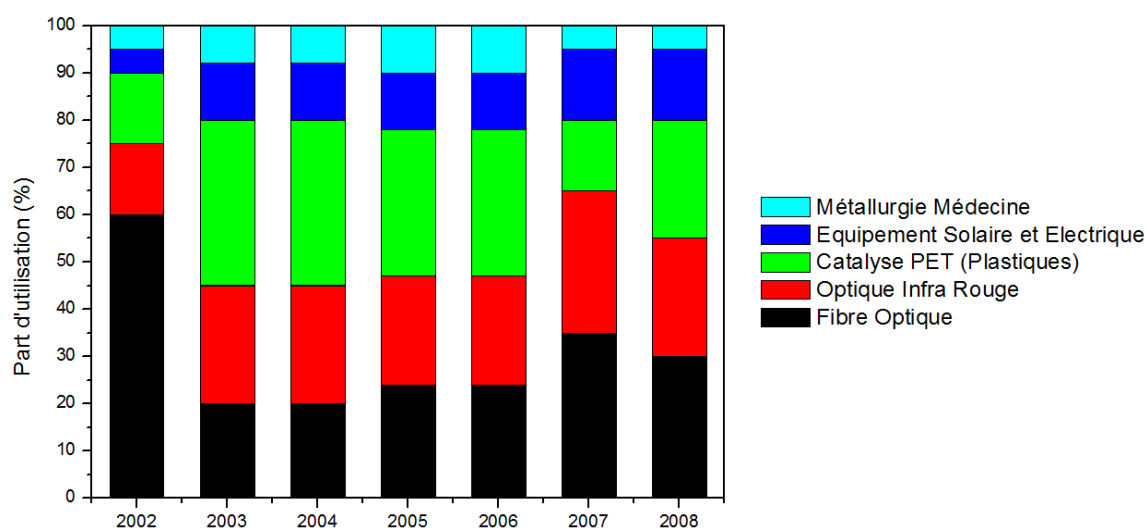


Fig. 7. Diagramme de la proportion d'utilisation du germanium par secteur de l'industrie High-Tech entre 2002 et 2008 (Guberman, 2012).

3. Le cadmium

a) La production de cadmium

La production mondiale de cadmium provient d'une vingtaine de pays. Aucun pays n'a de monopole sur la production mondiale. Mais depuis les années 2000, la production de cadmium a considérablement diminué pour passer de 8000 tonnes en 2000 à 5000 tonnes en 2011 (Fig. 8).

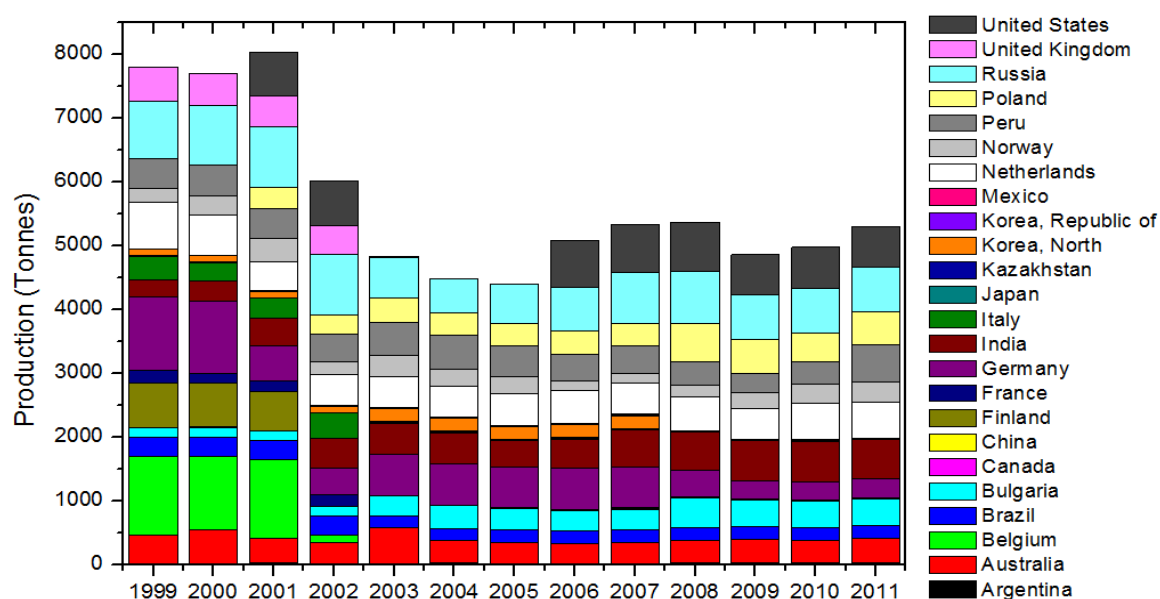


Fig. 8. Diagramme de production de cadmium par pays producteur entre 1999 et 2011 (Tolcin, 2012)

b) Applications industrielles du cadmium

Le cadmium a plusieurs utilisations dans l'industrie (Fig. 9):

- Associé au nickel sous la forme NiCd, il est majoritairement utilisé dans la fabrication des batteries.
- Il est aussi utilisé comme pigment et pour des traitements de surfaces de type cadmiage.
- Le cadmium est également employé dans les centrales nucléaires comme absorbeur de neutrons.

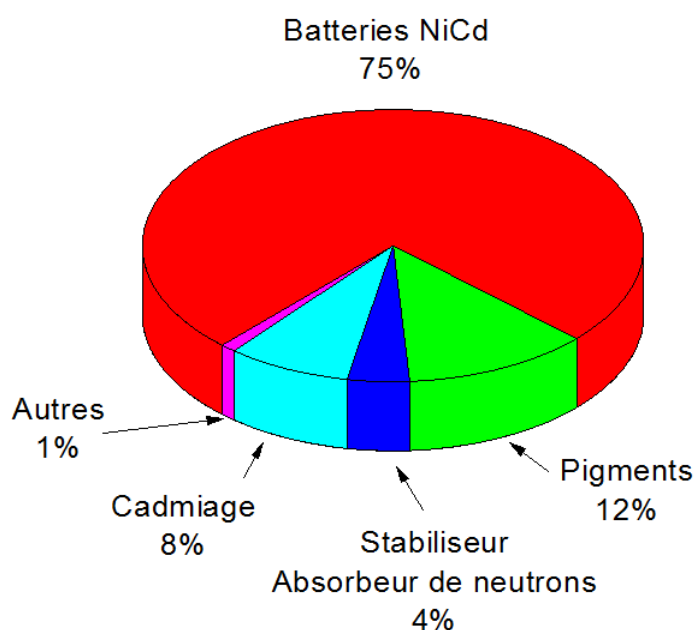


Fig. 9. Diagramme de répartition des principales utilisations du cadmium dans l'industrie High-Tech. (Raw Materials Supply Group, 2013)

Des récents développements ont montré que l'utilisation de tellure de cadmium (CdTe) pourrait remplacer certains composés comme GaAs, notamment dans la fabrication de nouveaux types de panneaux solaires photovoltaïques.

c) Perspectives de l'évolution du marché du cadmium

Les perspectives pour le marché du cadmium sont difficiles à prévoir : la production a baissé depuis les années 2000 à cause du faible cours du cadmium (2\$/kg en 2014) et la large disponibilité des réserves (gisements de zinc). Il ne devrait donc pas y avoir de tensions sur le marché du cadmium dans les prochaines années sauf si une nouvelle utilisation du Cd était découverte.

4. Conclusion

La filière solaire photovoltaïque devrait continuer à se développer dans les prochaines années provoquant une augmentation de la consommation en « petits métaux », notamment Ga et Ge. Pour le gallium, la production actuelle correspond à peu près à la prévision de consommation pour 2020 : si la production se maintient à ce rythme il ne devrait pas y avoir de tension sur l'approvisionnement en gallium. Pour le germanium, la

production annuelle actuelle couvre avec une marge limitée la consommation annuelle. Mais les prévisions de 80 % d'augmentation de la consommation du germanium d'ici à 2020 risquent de venir perturber ce fragile équilibre. Il faudra trouver d'autres sources de germanium pour palier l'augmentation de la consommation. La tendance pour ces deux métaux se retrouve sur leurs cours en bourse : le cours du gallium chute et le cours du germanium augmente malgré la crise (Fig. 10).

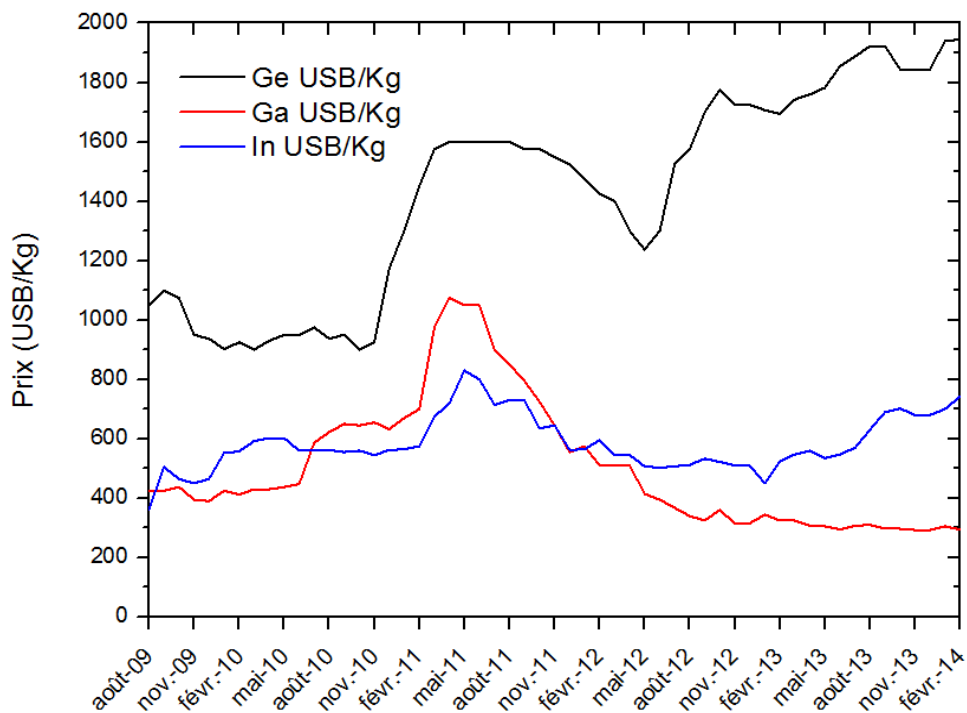


Fig. 10. Courbes d'évolution du prix de vente du germanium, gallium et indium entre août 2009 et février 2014 (sources : <http://bourse.lesechos.fr>).

En parallèle, la Chine a décidé de limiter l'exportation de certains métaux et comme elle produit 75% de la production de Ga et Ge, elle se retrouve en position de monopole. L'industrie High-Tech européenne est trop dépendante du marché chinois : si le gouvernement chinois décidait demain de diminuer ses exportations de Ga et Ge, les prix flamberaient et impacteraient tous les secteurs industriels.

Il est donc stratégique de trouver des sources alternatives d'approvisionnement pour ces métaux. Ces métaux étant toujours présents en quantité importante dans les sulfures de zinc, les gisements de types plomb-zinc sont donc les cibles à prospector pour trouver de nouvelles sources.

III. Les minéraux de Ga, Ge et Cd

Pour trouver des nouvelles sources de gallium, germanium et cadmium, il est nécessaire de savoir sous quelles formes se trouvent ces métaux dans les environnements naturels. Il est donc important de connaître les minéraux de gallium, germanium et cadmium, ou si ces minéraux ne forment pas de gisements propres, les minéraux contenant des teneurs importantes en ces éléments.

1. Les minéraux de gallium

Dans la nature, le gallium peut se présenter i) sous forme minéralogique propre, en tant que cation majoritaire essentiellement sous forme d'hydroxydes ou ii) en incorporation sous formes de traces dans d'autres minéraux. Les minéraux propres de gallium sont peu nombreux et assez rares (Table. 4 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**):

Table. 4 Les principaux minéraux propres de gallium (source : <http://webmineral.com/>)

Tsumgallite	GaO(OH)	59.93% de Ga
Sohngeite	Ga(OH)_3	57.74% de Ga
Gallite	CuGaS_2	35.32% de Ga
Krieselite	$(\text{Al,Ga})_2(\text{Ge,C})\text{O}_4(\text{OH})_2$	15.10% de Ga
Gallobaudanite	$\text{PbGa}_3[(\text{AsO}_4),(\text{SO}_4)]_2(\text{OH})_6$	14.55% de Ga

Ces minéraux sont rares et sont uniquement présents dans des gisements très particuliers de type Tsumeb ou Kipushi. Cependant le gallium peut être présent en substitution dans des minéraux plus communs (Shaw, 1957 ; Dutrizac et al., 1986)(Table. 5).

Table. 5 Les principaux minéraux pouvant contenir du gallium dans leurs structures (Shaw, 1957; Dutrizac et al., 1986)

Magnétite	Fe_3O_4	10-100 ppm de Ga
Alumine	Al_2O_3	50 ppm de Ga
Pyrite	FeS_2	100 ppm de Ga
Chalcopyrite	CuFeS_2	100 ppm de Ga
Galène	PbS	500 ppm de Ga
Sphalérite	ZnS	10-1000 ppm de Ga
Jarosite	$\text{KFe(SO}_4)_2(\text{OH})_6$	2800 ppm de Ga

2. Les minéraux de germanium

Dans la nature, le germanium peut se présenter (i) sous forme minéralogique propre, en tant que cation majoritaire dans des sulfures, oxydes ou hydroxydes ou (ii) en incorporation sous la forme de traces dans d'autres minéraux. Les minéraux propres de germanium sont peu nombreux et ont été pratiquement tous décrits dans les mines de Tsumeb (Namibie) et Kipushi (RDC) (Table. 6).

Table. 6 Les principaux minéraux propres de germanium (source : <http://webmineral.com/>)

Argutite	GeO_2	69.41%Ge
Eyselite	$\text{FeGe}_3\text{O}_7(\text{OH})$	53.91%Ge
Otjismeite	PbGe_4O_9	45.27%Ge
Bartelkeite	$\text{PbFeGe}_3\text{O}_8$	35.78%Ge
Stottite	$\text{FeGe}(\text{OH})_6$	31.50%Ge
Carboirite-III	$\text{FeAl}_2\text{GeO}_5(\text{OH})_2$	24.49%Ge
Kieselite	$(\text{Al},\text{Ga})_2(\text{Ge},\text{C})\text{O}_4(\text{OH})_2$	23.59%Ge
Carboirite-VIII	$\text{Fe}(\text{Al},\text{Ge})_2\text{O}[(\text{Ge},\text{Si})\text{O}_4](\text{OH})_2$	22.36%Ge
Brunogeierite	$(\text{Ge},\text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$	22.31%Ge
Briartite	$\text{Cu}_2(\text{Zn},\text{Fe})\text{GeS}_4$	18.57%Ge
Barquillite	$\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$	16.49%Ge
Schaurteite	$\text{Ca}_3\text{Ge}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	13.42%Ge
Carraraite	$\text{Ca}_3\text{Ge}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	10.83%Ge
Maikainite	$\text{Cu}_{20}(\text{Fe},\text{Cu})_6\text{Mo}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$	10.79%Ge
Germanocolusite	$\text{Cu}_{13}\text{V}(\text{Ge},\text{As})_3\text{S}_{16}$	10.15%Ge
Polkovicite	$(\text{Fe},\text{Pb})_3(\text{Ge},\text{Fe})_{1-x}\text{S}_4$	10.03%Ge
Ovamboite	$\text{Cu}_{20}(\text{Fe},\text{Cu},\text{Zn})_6\text{W}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$	9.86%Ge
Morozeviczite	$(\text{Pb},\text{Fe})_3\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$	9.78%Ge
Germanite	$\text{Cu}_{26}\text{Fe}_4\text{Ge}_4\text{S}_{32}$	9.10%Ge
Catamarcaite	Cu_6GeWS_8	7.89%Ge
Putzite	$(\text{Cu}_{4.7}\text{Ag}_{3.3})\text{GeS}_6$	7.76% de Ge
Itoite	$\text{Pb}_3[\text{GeO}_2(\text{OH})_2](\text{SO}_4)_2$	7.62% de Ge
Fleischerite	$\text{Pb}_3\text{Ge}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	7.21% de Ge
Renierite	$(\text{Cu},\text{Zn})_{11}(\text{Ge},\text{As})_2\text{Fe}_4\text{S}_{16}$	6.58% de Ge
Argyrodite	Ag_8GeS_6	6.44% de Ge
Calvertite	$\text{Cu}_5\text{Ge}_{0.5}\text{S}_4$	5.60% de Ge

Alburnite	$\text{Ag}_8\text{GeTe}_2\text{S}_4$	4.82% de Ge
Tsumgallite	$\text{GaO}(\text{OH})$	2.90% de Ge
Mathewrogersite	$\text{Pb}_7(\text{Fe,Cu})\text{Al}_3\text{GeSi}_12\text{O}_{36} \cdot (\text{OH,H}_2\text{O})_6$	2.71% de Ge
Colusite	$\text{Cu}_{12-13}\text{V}(\text{As,Sb,Sn,Ge})_3\text{S}_{16}$	1.30% de Ge

Le germanium peut aussi être présent en tant que trace dans d'autres minéraux, majoritairement dans des sulfures de cuivre, de fer ou de zinc (Höll et al., 2007a) (Table. 7)

Table. 7 Les principaux minéraux pouvant contenir du germanium dans leurs structures (Höll et al., 2007a).

Magnétite	Fe_3O_4	100 ppm de Ge
Tetraédrite	$(\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	470 ppm de Ge
Franckeite	$(\text{Pb,Sn})_6\text{Fe}_2\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_{14}$	480 ppm de Ge
Teallite	PbSnS_2	690 ppm de Ge
Colusite	$\text{Cu}_{12-13}\text{V}(\text{As,Sb,Sn,Ge})_3\text{S}_{16}$	790 ppm de Ge
Chalcopyrite	CuFeS_2	900 ppm de Ge
Bornite	Cu_5FeS_4	1000 ppm de Ge
Sulvanite	Cu_3VS_4	1000 ppm de Ge
Tennantite	$(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	1500 ppm de Ge
Stannite	$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	2830 ppm de Ge
Cassitérite	SnO_2	3000 ppm de Ge
Sphalérite	ZnS	3000 ppm de Ge
Enargite	Cu_3AsS_4	5000 ppm de Ge
Goethite	$\text{FeO}(\text{OH})$	5310 ppm de Ge
Hématite	Fe_2O_3	7000 ppm de Ge
Hydrocassitérite	$\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	10000 ppm de Ge

Ces minéraux montrent que le germanium possède une grande affinité avec le fer et le cuivre. Plus des ¾ des porteurs de Ge contiennent du Fe ou du Cu.

3. Les minéraux de cadmium

Le cadmium peut former des minéraux propres, majoritairement des sulfures, mais ils sont rares (Table. 8).

Table. 8 Les minéraux propres de cadmium (source : <http://webmineral.com/>)

Monteponite	CdO	87.54% de Cd
Greenockite	CdS	77.81% de Cd
Hawleyite	CdS	77.81% de Cd
Otavite	CdCO ₃	65.20% de Cd
Cadmoselite	CdSe	58.74% de Cd
IMA2002-034	CdSO ₄ •4(H ₂ O)	40.07% de Cd
Birchite	Cd ₂ Cu ₂ (PO ₄) ₂ (SO ₄)•5H ₂ O	31.70% de Cd
IMA2008-047	Cd ₃ Zn ₂ (AsO ₃ OH) ₂ (AsO ₄) ₂₄ ?H ₂ O	25.56% de Cd
Barquillite	Cu ₂ CdGeS ₄	25.53% de Cd
Cernyite	Cu ₂ CdSnS ₄	23.11% de Cd
Goldquarryite	(Cu,[])(Cd,Ca) ₂ Al ₃ (PO ₄) ₄ F ₂ (H ₂ O) ₁₀ {(H ₂ O,F)} ₂	22.98% de Cd
Quadratite	Ag(Cd,Pb)AsS ₃	21.91% de Cd
Cadmoindite	CdIn ₂ S ₄	20.00% de Cd
Niedermayrite	Cu ₄ Cd(SO ₄) ₂ (OH) ₆ •4(H ₂ O)	15.34% de Cd
Keyite	Cu ²⁺ ₃ (Zn,Cu) ₄ Cd ₂ (AsO ₄) ₆ •2(H ₂ O)	12.57% de Cd
Andyrobertsite	KCdCu ₅ (AsO ₄) ₄ [As(OH) ₂ O ₂]•2(H ₂ O)	9.35% de Cd
Burnsite	KCdCu ₇ O ₂ (SeO ₃) ₂ Cl ₉	9.08% de Cd
Kudriavite	(Cd,Pb)Bi ₂ S ₄	8.30% de Cd
Shadlunite	(Pb,Cd)(Fe,Cu) ₈ S ₈	3.11% de Cd
Tazieffite	Pb ₂₀ Cd ₂ (As,Bi) ₂₂ S ₅₀ Cl ₁₀	2.68% de Cd

Le cadmium peut être aussi présent en tant que trace dans certains sulfures comme la sphalérite avec des teneurs jusqu'à 1% (Cook et al., 2009 ; Ye et al., 2011a).

4. Conclusion sur les minéraux de Ga, Ge et Cd.

Les éléments traces Ga, Ge et Cd sont présents dans la nature sous forme de minéraux propres comme la gallite, la reniérite ou la greenockite, mais ces minéraux ne constituent généralement pas de gisements propres (mis à part les gisements de Kipushi et Tsumeb). Cependant tous ces métaux peuvent se retrouver concentrés en quantité importante dans d'autres minéraux, en substitution avec d'autres éléments, qui eux forment des gisements propres.

C. Etat de l'art

Les éléments Ga, Ge et Cd sont actuellement exploités quasiment exclusivement en sous-produits métallurgiques du zinc (Cd, Ge), des bauxites (Ga). Ils sont donc très dépendants de l'activité minière des éléments métalliques Zn et Al.

I. Les gisements contenant du Ga, Ge et Cd.

1. Les gisements de gallium

Le gallium est majoritairement extrait à partir des gisements de bauxite, mais aussi à partir de certains types de gisements à Pb-Zn et dans certains dépôts de charbon (Katrak and Agarwal, 1981). Les gisements de bauxites peuvent contenir entre 30 et 80 ppm de Ga (Chowdhury et al., 1965 ; Katrak and Agarwal, 1981). Le gallium peut être aussi présent dans les gisements à Pb-Zn de type Mississippi Valley Type (MVT), comme les gisements de Kipushi et Tsumeb, ou les gisements de type oxydé comme Apex (Utah, USA). Ces gisements sont encaissés dans des plateformes carbonatées et sont composés de sphalérite et de sulfures de cuivre dont certains portent du gallium (cas de Kipushi et Tsumeb, Intiomale and Oosterbosch, 1974), ou d'oxydes/hydroxydes de fer- gallium (cas d'Apex, Bernstein, 1986).

2. Les gisements de germanium

Le germanium est principalement extrait à partir de deux sources majeures : les gisements de type plomb-zinc et certains dépôts de charbon, de par le caractère organophile du germanium (Bernstein, 1985a; Höll et al., 2007a). Les gisements de germanium sont divisés en cinq grands types (Dechamps et al., 2002) (Fig. 11) : les VMS, les Sedex, les MVT, les épithermaux neutres et les gisements filoniens mésothermaux.

Volcanogenic Massive Sulfide (VMS) : Le gisement de Yanahara (Japon) est un bon exemple de VMS à germanium. Les substances exploitées sont le zinc et le cuivre, mais le germanium est un sous-produit également présent sous la forme de colusite ($\text{Cu}_{26}\text{V}_2(\text{As},\text{Sn},\text{Sb})_6\text{S}_{32}$) germanifère (Kase et al., 1994).

Sedimentary Exhalative (Sedex): Les gisements de Red Dog (USA) et du Kupferschiefer (Pologne) sont deux exemples représentatifs. Ces gisements, contenant de la sphalérite, sont généralement encaissés dans des séries sédimentaires riches en matières organiques (Slack et al., 2004; Kelley et al., 2009). Les gisements de type bassin à charbon sont également regroupés dans le groupe Sedex. Certains charbons peuvent en effet contenir des teneurs importantes en germanium. Par exemple, aux Etats Unis, les charbons du Pennsylvanien contiennent en moyenne 2 à 4 ppm de germanium (Stadnichenko et al., 1953), d'autres comme les charbons de Plzeň en République Tchèque peuvent contenir jusqu'à 40 ppm de germanium (Bouška, 1981; Laznicka, 1985).

MVT : Les gisements de Kipushi et Tsumeb sont classés dans le type MVT, avec les gisements MVT plus classiques comme les gisements de la Vallée du Mississippi (MVT = Mississippi Valley Type) ou les gisements oxydés comme Apex (Utah, USA). Ces gisements sont encaissés dans des plateformes carbonatées et sont composés de sphalérite, avec des sulfures de cuivre, contenant du germanium, et des phases propres à germanium pour Kipushi/Tsumeb (Intiomale and Oosterbosch, 1974), ou des oxydes/hydroxydes de fer et de gallium pour Apex (Bernstein, 1986).

Epithermal neutre : Les gisements de Manto (Colorado, USA) et Youngdong (Corée) en sont deux exemples caractéristiques. Le gisement de Youngdong est composé de sphalérite, pyrite, galène, argentite et de sulfosels d'argent, avec du germanium sous forme d'argyrodite (Yun et al., 1993).

Les gisements filoniens mésothermaux : Saint-Salvy, Peyrebrune ou Fournial, qui appartiennent à la catégorie des gisements mésothermaux, sont composés de veines à sphalérite, galène, pyrite et chalcopryrite, avec du germanium concentré dans les sphalérites ou des inclusions d'argyrodite dans la galène pour le gisement du Fournial (Cassard et al., 1996; Belissant et al., 2014).

TYPOLOGIE DES GISEMENTS DE GERMANIUM

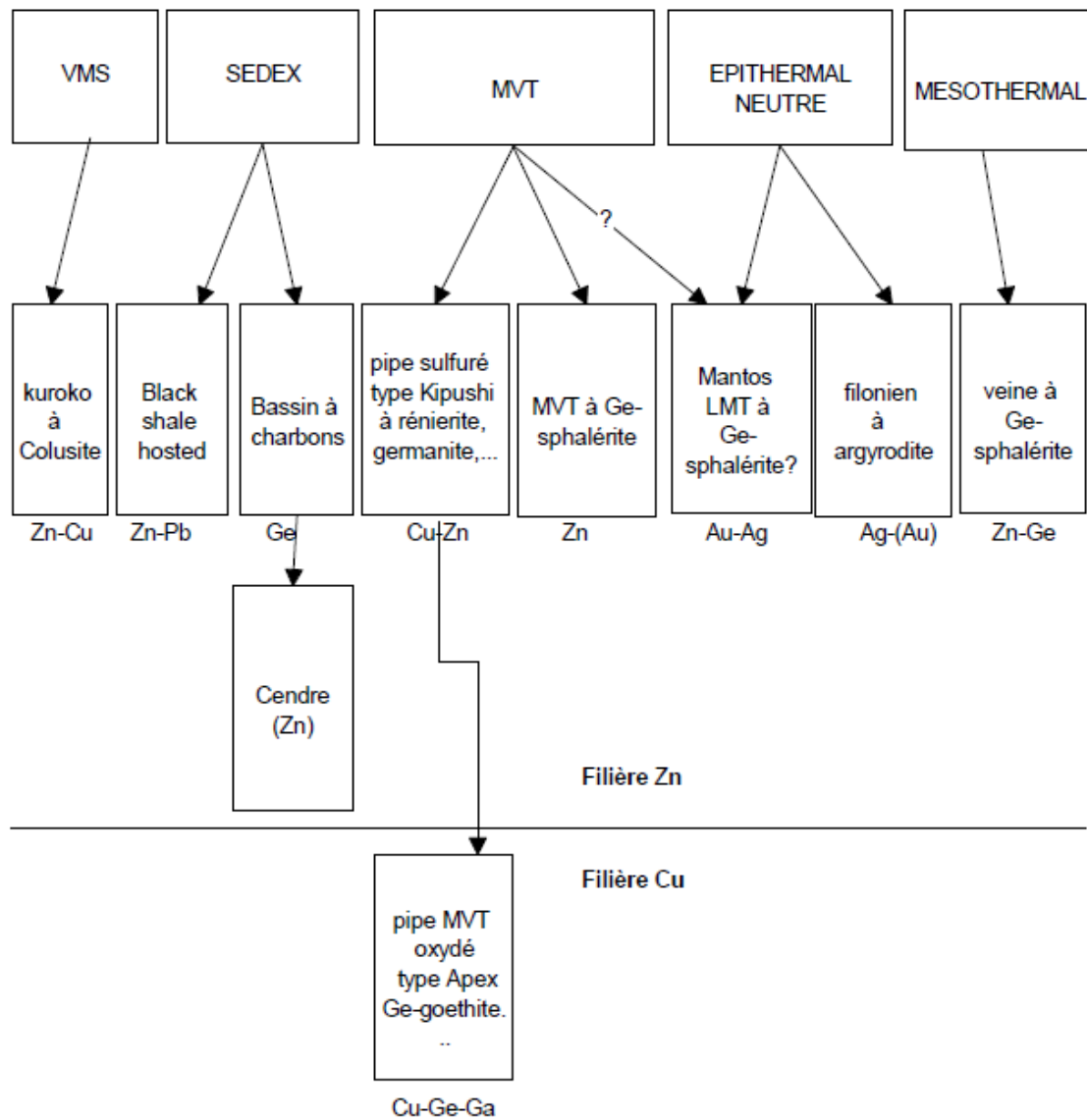


Fig. 11. Typologie des gisements de germanium (Dechamps et al., 2002)

3. Les gisements de Cadmium

Le cadmium est principalement produit à partir des gisements plomb-zinc. La sphalérite contient en général 2000 à 3000 ppm de cadmium, mais elle peut contenir jusqu'à plusieurs % de cadmium (Wedow, 1973).

II. Les gisements de type Pb-Zn contenant du Ga, Ge et Cd

1. Choix du type de gisement

Gallium, germanium et cadmium étant tous présents dans les gisements à Pb-Zn, il est nécessaire de déterminer quel type de gisement plomb zinc est le plus intéressant à étudier pour comprendre la distribution de ces éléments.

Les travaux de Höll et al. (2007) ont montré que le germanium pouvait être concentré à différentes teneurs dans les gisements Pb-Zn : les VMS contiennent en moyenne 100 à 200 ppm de Ge, les veines Ag-Zn-Pb peuvent contenir 1000 à 3000 ppm de Ge, dans les SedEx, le germanium est présent à des teneurs de l'ordre de 50-100 ppm, et dans les MVT les teneurs en germanium peuvent varier de 50 à 1000 ppm.

Pour le cadmium, ils ont montré que les sphalérites de tous les types de gisements à Pb-Zn avaient des fortes concentrations en Cd. Ils ont aussi montré que les sphalérites des MVT étaient les plus riches en germanium et que le gallium était très présent dans les gisements de type VMS et MVT.

Les MVT ont été sélectionnés pour cette étude car ils ont des teneurs plus importantes en germanium, gallium et cadmium comparés aux gisements de type VMS.

2. Le choix des gisements MVT du Tennessee

Cette thèse est donc centrée sur l'étude des éléments **germanium, gallium et cadmium** en éléments traces dans la **sphalérite** dans **les gisements de type MVT**.

Parmi tous les districts à MVT du monde, des mines encore en activité ont été sélectionnées afin d'échantillonner plus facilement la minéralisation. Le choix s'est porté sur les gisements MVT du centre du Tennessee, exploités par la société Nyrstar, , car la sphalérite extraite de ces mines contient des quantités importantes de germanium.

L'autre intérêt des MVT du Tennessee est que les gisements sont répartis sur deux districts, le district du centre et le district de l'est Tennessee, et que seul le district du centre, produit

un concentré riche en germanium. La comparaison des deux districts sur les plans géologiques et minéralogiques est donc intéressante pour comprendre l'origine de la présence du germanium dans la partie centrale du Tennessee, elle constitue une part majeure des travaux présentés dans cette thèse.

III. La sphalérite

Dans les gisements Pb-Zn, les éléments traces sont presque toujours présents dans les sulfures de zinc. Il existe deux formes de sulfures de zinc : la sphalérite et la wurtzite. La sphalérite est la forme la plus courante de ZnS et est présente dans de nombreux gisements métalliques. C'est un minéral de couleur variée, incolore quand elle est pure à noire quand elle est riche en fer. Suivant les éléments traces présents dans son réseau cristallin elle peut être verte (avec du cobalt), rouge ou jaune. Elle possède un éclat semi-métallique ou adamantin suivant sa teneur en fer. Elle cristallise dans le système cubique $F\bar{4}3m$, ses paramètres de maille sont $a=b=c=5,4093 \text{ \AA}$ et $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$ (Skinner, 1961a).

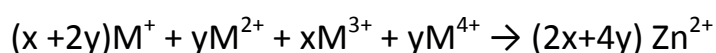
La sphalérite est présente dans de nombreux types de gisements comme les Mississippi Valley Type (MVT) (Butler, 1935; Jewell et al., 1947; Misra and Fulweiler, 1995), les SedEx (Sedimentary exhalative deposits) (Lange et al., 1985; Moore et al., 1986; Kelley et al., 2009), les VMS (Volcanogenic Massive Sulfides) (Jamieson et al., 2006; Dubé et al., 2007; Mercier-Langevin et al., 2007), les skarns (Shimizu and Shimazaki, 1981; Shimizu and Iiyama, 1982) ou encore les épithermaux (Urabe, 1977; Shikazono, 1985; González-Partida and Camprubí, 2006).

De nombreuses études ont été réalisées sur ce minéral, notamment pour l'utiliser en tant que géothermomètre ou géobaromètre (Scott, 1973; Hutchison and Scott, 1981; Shimizu and Shimazaki, 1981; Sundblad et al., 1984; Bortnikov et al., 1995). La sphalérite est parfois suffisamment transparente, ce qui permet d'étudier les inclusions fluides piégées en son sein pour déterminer la composition des fluides minéralisateurs (Roedder, 1979; Gratz and Misra, 1987; Jones and Kesler, 1992; Simmons and Browne, 1997; Appold and Wenz, 2011).

La sphalérite est un minéral aussi utilisé dans la datation des minéralisations par l'utilisation des isotopes Rb-Sr (Nakai et al., 1990; Brannon et al., 1992; Nakai et al., 1993; Christensen and Halliday, 1995).

IV. Les éléments traces dans la sphalérite

La sphalérite est un minéral qui peut contenir de nombreux éléments traces comme Ag, Cu, Fe, Cd, Hg, In, Ga, Tl, Ge, Sn, Mo, Sb, Pb et W. De nombreuses études se sont intéressées aux éléments traces dans la sphalérite (Stoiber, 1940 ; Fryklund and Fletcher, 1956 ; Heyl and Jolly, 1968 ; Johan, 1988 ; Viets et al., 1992a ; Cook et al., 2009 ; Pfaff et al., 2011 ; Murakami and Ishihara, 2013). Johan (1988) a notamment proposé une équation pour expliquer les substitutions dans la sphalérite:



Avec M^+ : Ag, Cu ; M^{2+} : Cu, Fe, Cd, Hg, Zn ; M^{3+} : In, Ga, Fe, Tl ; M^{4+} : Ge, Sn, Mo, W
 x : la proportion atomique de M^{3+} et y : la proportion atomique de M^{4+} .

D'autres travaux ont étudié les mécanismes de substitutions qui permettent l'incorporation de ces éléments traces. Beaudoin (2000) a étudié la sphalérite du gisement de Kokanee Range en Colombie Britannique qui contient des teneurs en Sb, Ag et Cu. Benedetto et al. (2005) ont travaillé sur la distribution de Mn, Fe et Cd dans les sphalérites. Pfaff et al. (2011) ont étudié la distribution des éléments Ag, As, Cd, Fe, Tl, Sb, Cu et Mn dans les sphalérites en lien avec la structure du minéral. Ils ont montré un partage des éléments traces entre la sphalérite cristalline, qui est riche en Ag, Cu, Cd et Sb, et la sphalérite collomorphe qui est riche en As, Pb et Tl. Belissant et al. (2014) ont travaillé sur les sphalérites germanifères de Saint-Salvy. Ils ont étudié la distribution de Cu, Sb, In et Sn dans la sphalérite et ils ont proposé des équations pour expliquer ces substitutions $Cu^+ + Sb^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$, $2Ag^+ + Ge^{4+} \leftrightarrow 3Zn^{2+}$, and $In^{3+} + Sn^{3+} + \square \leftrightarrow 3Zn^{2+}$. Des études comme celle de Cook et al. (2009) et Ye et al. (2011) ont étudié un grand nombre de sphalérites provenant de différents types de gisements plomb-zinc. Ces auteurs ont réalisé une étude systématique des concentrations en éléments traces Ag, As, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn et Tl dans tous leurs échantillons. Grâce à ces analyses systématiques, ils ont pu mettre en évidence certaines corrélations entre les éléments traces correspondant à des mécanismes de substitution $Cd^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+}$, $Cu^+ + In^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$, $Ag^+ + Sn^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$ and $Ag^+ + Cu^+ + Sn^{4+} \leftrightarrow 3Zn^{2+}$.

Un certain nombre de mécanismes ont été proposés pour expliquer les substitutions de certains éléments traces dans la sphalérite, mais il n'y a ce jour aucune équation de substitution pour le gallium et le germanium dans les sphalérites des MVT.

D. Objectifs de la thèse

Les objectifs de cette thèse sont multiples. Ils sont énoncés et remplis dans différentes parties de ce manuscrit :

Le premier objectif de cette thèse était de trouver des méthodes ou techniques analytiques efficaces et fiables pour doser les éléments en traces dans la sphalérite (en particulier Cu, Ga, Ge, Cd et Fe). La première méthode utilisée pour doser les éléments traces consiste en des analyses « roche totale » sur des concentrés de sphalérite provenant des différentes mines étudiées. Cette méthode a permis un dosage assez précis des éléments en traces avec des limites de détection de l'ordre du ppm, mais elle a pour inconvénient de moyenner les enrichissements en éléments traces sans tenir compte des zonations chimiques couramment observées dans la sphalérite. Pour pallier à cet inconvénient, le recours à des sondes d'analyses ponctuelles a été nécessaire. Dans un premier temps, la microsonde électronique a été utilisée pour doser les éléments traces dans la sphalérite avec un spot d'analyse très petit, de l'ordre du μm . Lors des premières mesures, il est apparu que les conditions standards d'analyses n'étaient pas satisfaisantes pour doser les éléments en traces. Des modifications du programme de base de la microsonde ont été apportées pour l'adapter à la mesure des teneurs des éléments en traces et améliorer ainsi la limite de détection de ces éléments. Après plusieurs essais, un programme d'analyse avec des conditions particulières a permis d'abaisser la limite de détection à environ 200 ppm pour chaque élément (limite analytique de cette méthode). Pour obtenir des teneurs en éléments traces inférieures à 200 ppm, il a fallu utiliser un système d'ablation laser couplée à un spectromètre de masse à plasma induit (LA-ICP-MS). La limite de détection est de l'ordre du ppm mais cette technique possède quand même un inconvénient par rapport à la microsonde électronique : la taille du spot d'analyse. En effet, pour avoir une grande précision sur l'analyse par LA-ICPMS, il faut augmenter le diamètre d'ablation (généralement $90\mu\text{m}$), ce qui réduit la résolution spatiale et par conséquent la précision d'investigation de la zonation de composition. Un point sur les différentes méthodes analytiques et la comparaison de leurs points forts et de leurs points faibles sont exposés dans le chapitre 2 de cette thèse.

Le deuxième objectif de cette thèse était de proposer des équations de substitution qui expliquent comment les éléments en traces remplacent le zinc dans le réseau de la sphalérite, en particulier le gallium et le germanium pour lesquels aucune équation n'est décrite dans la littérature. Pour atteindre cet objectif, la spectroscopie d'absorption X par rayonnement synchrotron XANES et EXAFS a été utilisée afin de déterminer l'état d'oxydation du germanium et sa position dans le réseau cristallin de la sphalérite. Ces nouvelles données sont présentées dans le chapitre 3 de cette thèse.

Enfin le dernier objectif majeur de cette thèse était de savoir s'il existe un lien entre les différents enrichissements en éléments traces et la structure du minéral. Pour cela deux approches ont été menées : la première a consisté à faire des cartographies de distribution des éléments en traces dans la sphalérite en utilisant la microsonde électronique sur des cristaux automorphes et orientés de sphalérite, coupés suivant des directions cristallographiques particulières. La seconde approche a utilisé le mapping par spectroscopie Raman pour détecter une relation possible entre les différentes formes cristallographiques ou l'anisotropie des sulfures de Zn et la présence d'éléments traces. Ces résultats sont exposés dans le chapitre 4.

Certains des objectifs de cette thèse ont été traités à travers deux articles (chapitres 3 et 4). Le premier intitulé « **Characterization of Germanium speciation in sphalerite (ZnS) by X-Ray absorption spectroscopy** » est centré sur l'étude de la spéciation du germanium dans les sphalérites par spectroscopie d'absorption X par rayonnement synchrotron (chapitre 3). Le second intitulé « **Trace elements distribution (Cu, Ga, Ge, Cd and Fe) in sphalerite from Tennessee's MVT deposits, USA through coupled EMPA, LA-ICP-MS, Raman spectroscopy and crystallographic approaches** » porte sur le dosage des éléments traces dans les sphalérites du Tennessee et leurs corrélations, ainsi que sur le lien entre la structure cristallographique du minéral et les différents enrichissements en éléments traces. Cet article discute aussi de nouvelles équations de substitution impliquant les éléments traces Cu, Ga, Ge, Fe et Cd en remplacement du zinc dans ZnS (chapitre 4).

Enfin, le chapitre 5 correspond à une discussion sur la présence de ces éléments dans d'autres gisements de type Plomb-Zinc et aux implications de ce travail de recherche aux niveaux académique et industriel.

Chapitre 2 LES MVT DU TENNESSEE

A. Contexte géologique

I. Les MVT

Les gisements de types MVT sont des gisements à plomb zinc encaissés dans des séries sédimentaires (majoritairement dolomitiques). Les travaux de Leach and Sangster (1993) et Leach et al. (2005) ont listé les principales caractéristiques des MVT. Les MVT sont : i) des gisements épigénétiques ; ii) ils ne sont pas associés à des phénomènes magmatiques ; iii) ils sont principalement encaissés dans des dolomies ou des calcaires, et plus rarement dans des grès ; iv) la minéralisation est composée de sphalérite, galène, pyrite, marcasite, dolomite et calcite, la barytine est mineure ou absente, et la fluorite est rare ; v) ces gisements sont encaissés dans des séquences carbonatées généralement sur les flancs de bassins ou dans les bassins d'avant pays ; vi) les MVT sont généralement stratabound mais il peuvent être localement stratiformes ; vii) les MVT forment généralement de larges districts ; viii) les fluides minéralisateurs sont des saumures de bassins riches en sels (10-30% eq NaCl) ; ix) les métaux et le soufre proviennent tous de la croûte ; x) les températures de mise en place sont généralement comprises entre 70 et 200°C ; xi) la minéralisation se met en place dans des zones de failles, dans des fractures, dans des brèches d'effondrement ou au niveau de transitions lithologiques (généralement entre un niveau calcaire et un niveau dolomitique) ; xii) la minéralisation est composée de cristaux fins ou grossiers, sous forme disséminée ou massive ; xiii) les sulfures se mettent en place en remplacement des roches carbonatées ou en remplissage d'espaces vides (dans les complexes bréchiques) ; xiv) enfin l'altération consiste principalement par de la dolomitisation, avec parfois de la dissolution des carbonates, ou de la bréchification.

II. Les MVT du Tennessee

Les gisements sélectionnés pour cette étude sont les gisements de type MVT du Tennessee. Ces MVT sont des gisements à plomb-zinc encaissés dans des formations carbonatées (dolomie ou calcaire) et localisés sur les flancs de bassin, dans les bassins d'avant pays et dans les ceintures orogéniques faillées. La minéralisation est majoritairement composée de sphalérite et galène avec parfois quelques sulfures de fer. Ces gisements apparaissent par

circulation de fluides salés formée par évaporation de l'eau de mer. Ces fluides sont généralement mis en circulation grâce à des événements tectoniques majeurs.

Les MVT du Tennessee sont localisés à l'Est de la vallée du Mississippi où ils ont été décrits pour la première fois. Ils sont divisés en deux districts : le district de Central Tennessee (CT) situé au centre de l'état près de la ville de Nashville et le district d'East Tennessee (ET) situé à l'est de l'état près de la ville de Knoxville (Fig. 12).

III.ET

La première mine a été découverte en 1913, par la compagnie American Zinc Lead and Smelter Company (Laurence, 1971). Les mines de Immel, Coy and Young ont été découvertes après la seconde guerre mondiale (Crawford et al., 1969; Hathaway, 1969; McCormick et al., 1969). Ces gisements ont été étudiés par de nombreux auteurs (Brokaw and Jones, 1946; Crawford et al., 1969; McCormick et al., 1969). La minéralisation est encaissée dans la partie supérieure de Kingsport Formation et dans la partie inférieure de Mascot Formation (Brokaw and Jones, 1946) (Fig. 12). Dans l'Est du Tennessee, Kingsport formation est composée majoritairement de bancs de dolomite avec des interlits calcaires dans la partie supérieure et de bancs massifs de calcaire avec des interlits de dolomite dans la partie inférieure. Les gisements sont encaissés dans un anticlinal recoupé par des chevauchement NE-SW (Brokaw and Jones, 1946) formé durant l'orogène Alléghénien (325-260 Ma) (Hatcher and Odom, 1980). La minéralisation est encaissée dans un système bréchique décrit par de nombreux auteurs (Crawford and Hoagland, 1968; Hill et al., 1971; McCormick et al., 1971). La bréchification résulte de l'effondrement des formations sus-jacentes à un système karstique. L'épisode de karstification est lié à la discordance appelée post Knox Unconformity : la discordance s'est formée lors de l'émersion de la plateforme carbonatée. Cette émersion a permis la mise en place d'un karst entre Mascot formation (dolomie) et Kingsport formation (calcaire) par dissolution des bancs calcaires (Bridge, 1956; Harris L.D, 1969; Maher, 1971). La minéralisation est principalement composée de sphalérite avec un peu de dolomite, galène, pyrite, marcasite et des traces de fluorite, de calcite et de bitume (Misra and Fulweiler, 1995). Dans les mines de l'Est du Tennessee, il y a deux types de sphalérite: une sphalérite jaune pauvre en fer (<1%), qui constitue la majeure partie de la minéralisation, et une sphalérite brune plus riche en fer (>5%) qui est beaucoup plus anecdotique (Misra and Fulweiler, 1995). Certains auteurs ont émis l'hypothèse que cette

sphalérite brune est en fait une phase tardive de la minéralisation (Hill, 1969). La minéralisation est accompagnée de dolomite qui est le principal minéral de la gangue (Misra and Fulweiler, 1995). Les seuls éléments traces mesurés dans la sphalérite sont Fe et Cd. Craig et al.(1983) ont mis en évidence des variations des teneurs en Fe et Cd mais ils n'ont pas trouvé de corrélations entre les zones sombres et claires de la sphalérite et les concentrations en Fe et Cd. La minéralisation dans les mines de Coy et Immel a été datée par Rb-Sr sur sphalérite à 377 ± 29 Ma et 347 ± 20 Ma respectivement (Nakai et al., 1990; Nakai et al., 1993), ce qui correspond à l'orogène Acadien, (380-350 Ma). La composition des fluides minéralisateurs a été étudiée par de nombreux auteurs (Roedder, 1971; Zimmerman and Kesler, 1981; Taylor et al., 1983). Les inclusions fluides ont des salinités d'environ 17-22% eq NaCl et des températures d'homogénéisation de 100-180°C. Des études isotopiques sur le strontium ont proposé les roches sous-jacentes de l'Ordovicien inférieur et du Cambrien inférieur comme roche source des fluides minéralisateurs (Kesler et al., 1988; Furman et al., 1990).

IV. CT

Les premières découvertes de minéralisations dans le centre du Tennessee datent de 1963 par la compagnie New Jersey Zinc Company (Callahan, 1977). Les gisements ont été étudiés par de nombreux auteurs (Jolly and Heyl, 1968; Kyle, 1976; Callahan, 1977; Fischer, 1977; Gaylord and Briskey, 1983; Gratz and Misra, 1987; Gaylord, 1995). La minéralisation est encaissée entre la partie inférieure et le milieu de Mascot formation (Gaylord and Briskey, 1983) (Fig. 12), qui est composée de dolomite finement cristallisée de couleur gris vert à vert pâle avec 10% de calcaires plus ou moins altérés (Fischer, 1977). La formation sous-jacente de Kingsport est composée de calcaire massif brunâtre avec quelques interlits de dolomite finement cristallisée de couleur vert-brun (Fischer, 1977). La minéralisation est encaissée dans un système bréchique résultant de la dissolution des bancs de calcaires dans les formations Mascot et Kingsport (Gaylord and Briskey, 1983). Ce système bréchique est similaire à celui observé dans les mines d'ET qui a été très étudié (Crawford and Hoagland, 1968; Hill et al., 1971; McCormick et al., 1971). Plusieurs épisodes de bréchification se sont succédés dans l'histoire des gisements: les brèches tardives arrivent après la discordance appelée Post Knox Unconformity, avec des blocs provenant de formations postérieures à la discordance (Kyle, 1976; Gaylord and Briskey, 1983). La minéralisation est composée de

sphalérite brun-rouge et brun-jaune avec calcite, fluorite et barite et des traces de galène, pyrite et marcasite (Gaylord and Briskey, 1983). La calcite est le minéral de gangue majoritaire (Gaylord and Briskey, 1983). Dans les sphalérites de CT, les éléments traces ont été caractérisés très tôt après la découverte des gisements par les travaux de Jolly and Heyl (1968) qui ont mesuré les teneurs en Fe, Mg, Ti, Mn, Ag, Cd, Cu, Ge, Hg, Pb, and Ga. La minéralisation est accompagnée par du matériel bitumineux et des hydrocarbures liquides (Gaylord and Briskey, 1983). La minéralisation est uniquement localisée dans la partie supérieure des structures bréchiques (Kyle, 1976; Gaylord and Briskey, 1983), et dans des veines à Pb-Zn décrites par Jewell et al. (1947) qui croisent la discordance Post Knox Unconformity et traversent les roches du Mississippien jusqu'à la surface (DeGroot, 1973). La composition des fluides minéralisateurs a été étudiée par Gratz and Misra (1987), la salinité des inclusions fluides est comprise entre 21 et 23 % eq.NaCl avec des températures d'homogénéisation comprises entre 100 et 130°C. Le fluide minéralisateur n'est pas responsable de la dissolution des carbonates car il est en équilibre avec la calcite (Kyle, 1976).

V. Comparaison des deux districts

Les mines des deux districts d'ET et de CT sont des gisements de type MVT qui présentent de nombreuses similitudes. Dans les deux cas, la minéralisation est encaissée dans les mêmes formations du début de l'Ordovicien (Fig. 12): Kingsport formation, composée de bancs de calcaires, et Mascot formation, majoritairement composée de dolomie. La minéralisation vient remplir les espaces vides d'un système bréchique. Dans les deux cas, la mise en place du système bréchique est liée à l'émersion associée à la discordance Post Knox Unconformity. La minéralisation est composée dans les deux districts de sphalérite pauvre en fer, exception faite de la sphalérite brune d'ET qui est anecdotique. La sphalérite est associée à la calcite, la dolomite, la pyrite avec des traces de galène, marcasite, fluorite, barite et des bitumes. Les fluides minéralisateurs ont des signatures semblables avec des salinités d'environ 20% eq.NaCl et des températures d'homogénéisation entre 100 et 150°C. Mais il y a quelques différences entre les deux districts. Les gisements d'ET ont été recoupés par les chevauchements NE-SW de l'orogène Acadien alors que dans le district CT, les gisements n'ont subi aucune déformation. Dans les mines d'ET, la dolomite est le minéral de

gangue majeur alors que dans les mines de CT c'est la calcite. Dans les gisements d'ET, la galène, la fluorite et la barite sont moins présentes que dans les gisements de CT (Gaylord and Briskey, 1983). La sphalérite du centre du Tennessee est brun-rouge alors qu'elle est jaune dans l'Est. Dans les mines de CT, il reste des espaces vides qui forment des géodes permettant la lente croissance de cristaux alors qu'il n'y en a pas dans les mines d'ET. Dans le district CT, la sphalérite est présente dans les roches de l'Ordovicien mais aussi dans les roches du Mississippien. Dans l'Est, il n'y a pas de sphalérite au-delà de la discordance Post Knox Unconformity. Les sphalérites de CT ont des teneurs beaucoup plus importantes en germanium et gallium.

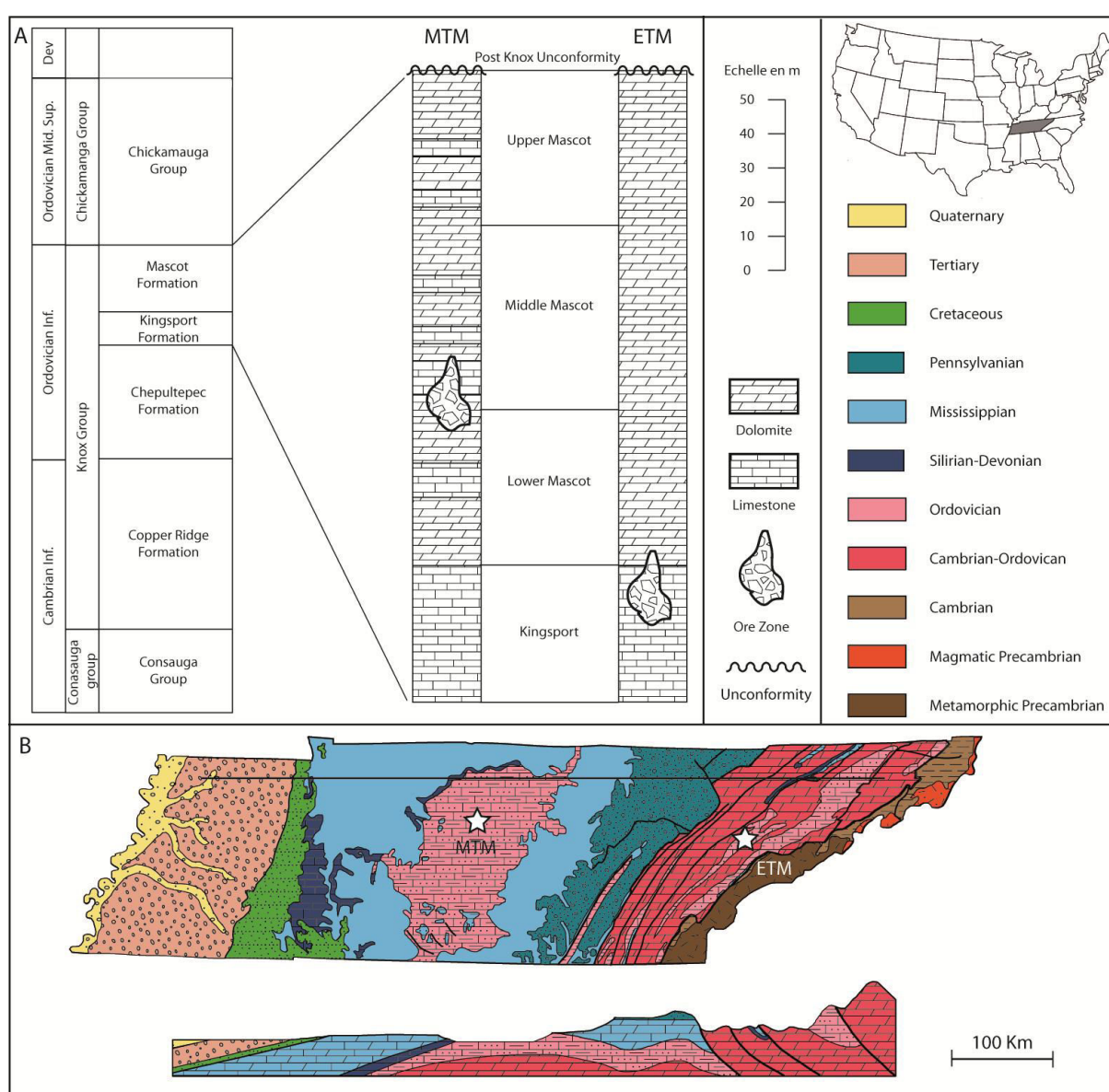


Fig. 12. A) colonne stratigraphique du Tennessee centré sur les roches encaissantes des MVT de CT et ET. B) Carte géologique et coupe EW du Tennessee avec la localisation des deux districts miniers (D'après Kyle J. R. 1976)

B. Les échantillons de sphalérite

I. Expression de la minéralisation

Les échantillons de sphalérite utilisés pour cette étude proviennent des deux districts à gisements MVT du Tennessee : Le district de Central Tennessee (CT) et le district East Tennessee (ET). Le district CT est composé de trois mines : Elmwood, Gordonsville, et Cumberland. Le district ET est également composé de trois mines : Coy, Young et Immel.

Dans les trois mines de CT, la minéralisation est composée majoritairement de sphalérite brune et de calcite avec des traces de pyrite, dolomite, galène, fluorite et barite. La minéralisation est associée à des complexes bréchiques formés par l'effondrement de niveaux calcaires (Fig. 13), susjacents à un karst formé au contact entre la dolomie et le calcaire. La minéralisation vient remplir les espaces vides entre les éléments carbonatés de la brèche.



Fig. 13. Exemple de complexe bréchique rempli par de la sphalérite.

A certains endroits, des cristaux automorphes de sphalérite, calcite et barite témoignent d'une cristallisation lente dans des géodes (Fig. 14).



Fig. 14. Espace vide ou géode dans le district CT, majoritairement composé de cristaux automorphes.

Dans le district ET, la minéralisation est composée de sphalérite jaune et dolomite en constituants majeurs, avec des traces de pyrite, calcite et galène. La minéralisation est encaissée dans des complexes bréchiques comme celle du district CT (Fig. 15).



Fig. 15. Exemple de complexe bréchique rempli par de la sphalérite jaune, ET.

Dans la mine Coy, une association de sphalérite jaune et brune a été observée en un seul endroit (Fig. 16).



Fig. 16. Filon minéralisé dans la mine Coy (ET) avec la présence de sphalérite brune et de sphalérite jaune.

II. Echantillonnage : observations aux échelles macroscopique et microscopique

Macroscopiquement les échantillons des différentes mines sont composés de sphalérites massives, brunes ou jaunes suivant le district d'origine. Les échantillons sont parfois constitués de brèche de carbonate avec plus ou moins de ciment calcique ou dolomitique. Des échantillons de cristaux automorphes provenant des géodes ont été récupérés, notamment des cristaux de sphalérite, calcite et fluorite. Trois types de sphalérite ont été sélectionnés: sphalérite brune de CT, sphalérite jaune d'ET et sphalérite brune d'ET (Coy).

Dans le district CT, la sphalérite est de couleur brun-rouge (Fig. 17A). Dans ces échantillons, il y a deux types de cristaux : les premiers sont relativement grands avec peu d'inclusions et les seconds sont beaucoup plus petits et assemblés en amas avec de nombreuses inclusions noires non identifiées. A l'échelle macroscopique et en tranche amincie, la sphalérite apparaît orangée avec des nuances de couleur (Fig. 17C). Au microscope optique, en lumière réfléchiée polarisée non analysée, la sphalérite est homogène, son pouvoir réflecteur est bas,

autour de 17 et les zonations n'apparaissent pas. En section polie, les zonations de couleur sont révélées par une attaque à l'eau de javel (NaClO). Sur certains cristaux automorphes coupés suivant des directions cristallographiques particulières, le traitement à l'eau de javel révèle des zonations complexes liées à certaines faces cristallographiques (Fig. 17B). Au microscope optique, en lumière transmise polarisée, la sphalérite présente aussi les zonations de couleur avec des bandes oranges dites bandes sombres et des bandes jaune clair dites bandes claires (Fig. 17D). En lumière polarisée analysée, la sphalérite montre des zones anisotropes avec des extinctions roulantes et des figures d'extinction qui ressemblent à celles des macles polysynthétiques des plagioclases (Fig. 17E).

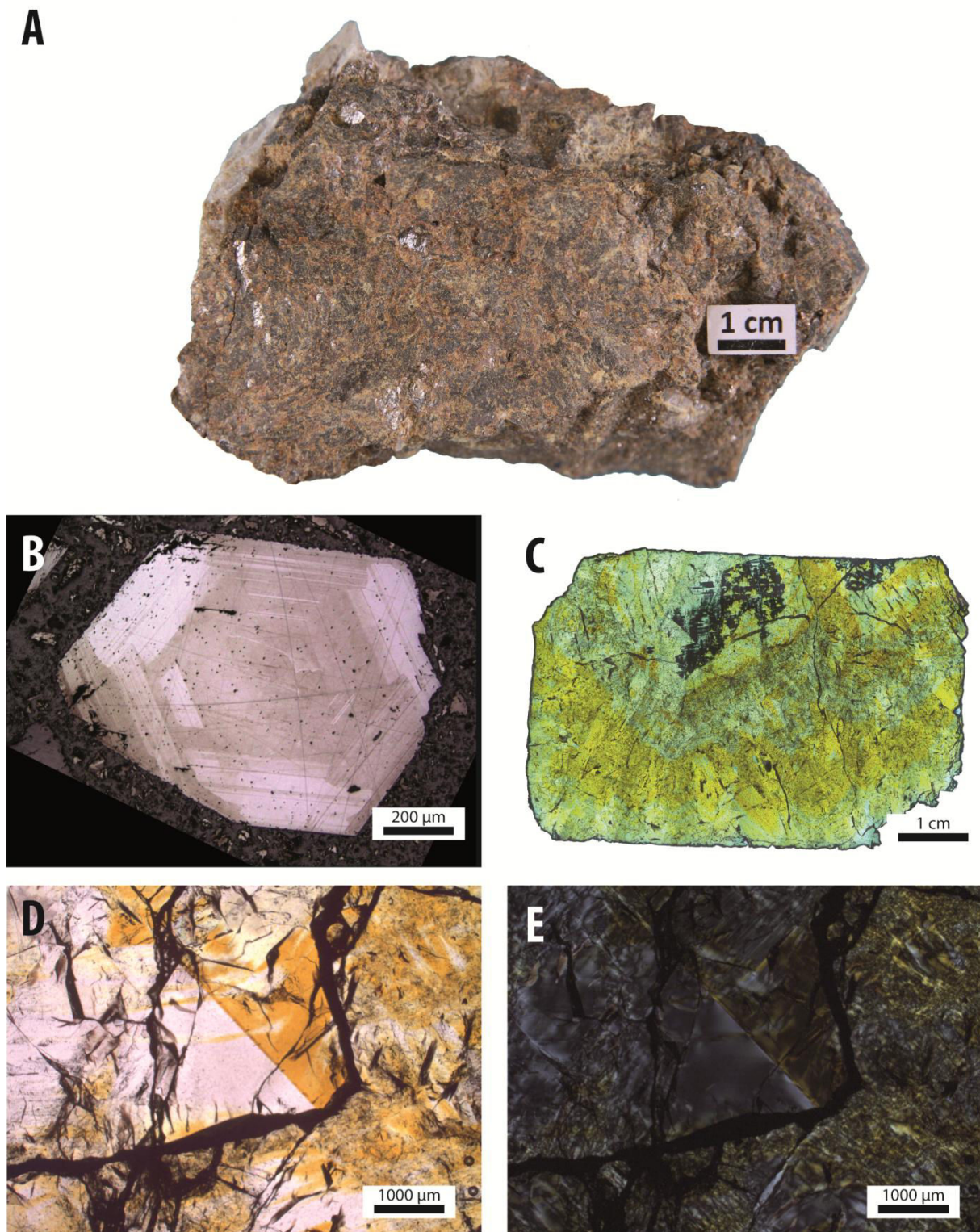


Fig. 17. Echantillon de sphalérite du district CT. A) échantillon macroscopique de sphalérite. B) Section de cristal automorphe orienté, et coupé perpendiculairement à l'axe [111]. C) Lamme mince de sphalérite de CT présentant un zoning avec des zones sombres et des zones claires. D) Image en lumière transmise polarisée des zones claires et sombres de la sphalérite de CT. E) Image en lumière transmiqe polarisée et analysée de la zone en (D) montrant l'anisotropie des sphalérites.

Dans le district d'ET, la sphalérite est majoritairement jaune (Fig. 18A). Comme dans CT, il y a deux types de cristaux : des cristaux translucides sans inclusions et des cristaux plus sombres avec de nombreuses inclusions noires non identifiées (Fig. 18B). La sphalérite est parfois accompagnée d'un assemblage de pyrite-marcasite (Fig. 18C). Au microscope optique, en lumière transmise ou en lumière réfléchie et sur surface attaquée à l'eau de Javel, la sphalérite ne présente pas de zoning. En lumière transmise polarisée, elle est transparente sans zonations de couleur. En lumière polarisée et analysée, la sphalérite est anisotrope avec les mêmes textures que celles observées dans les sphalérites de CT (Fig. 18D&E).

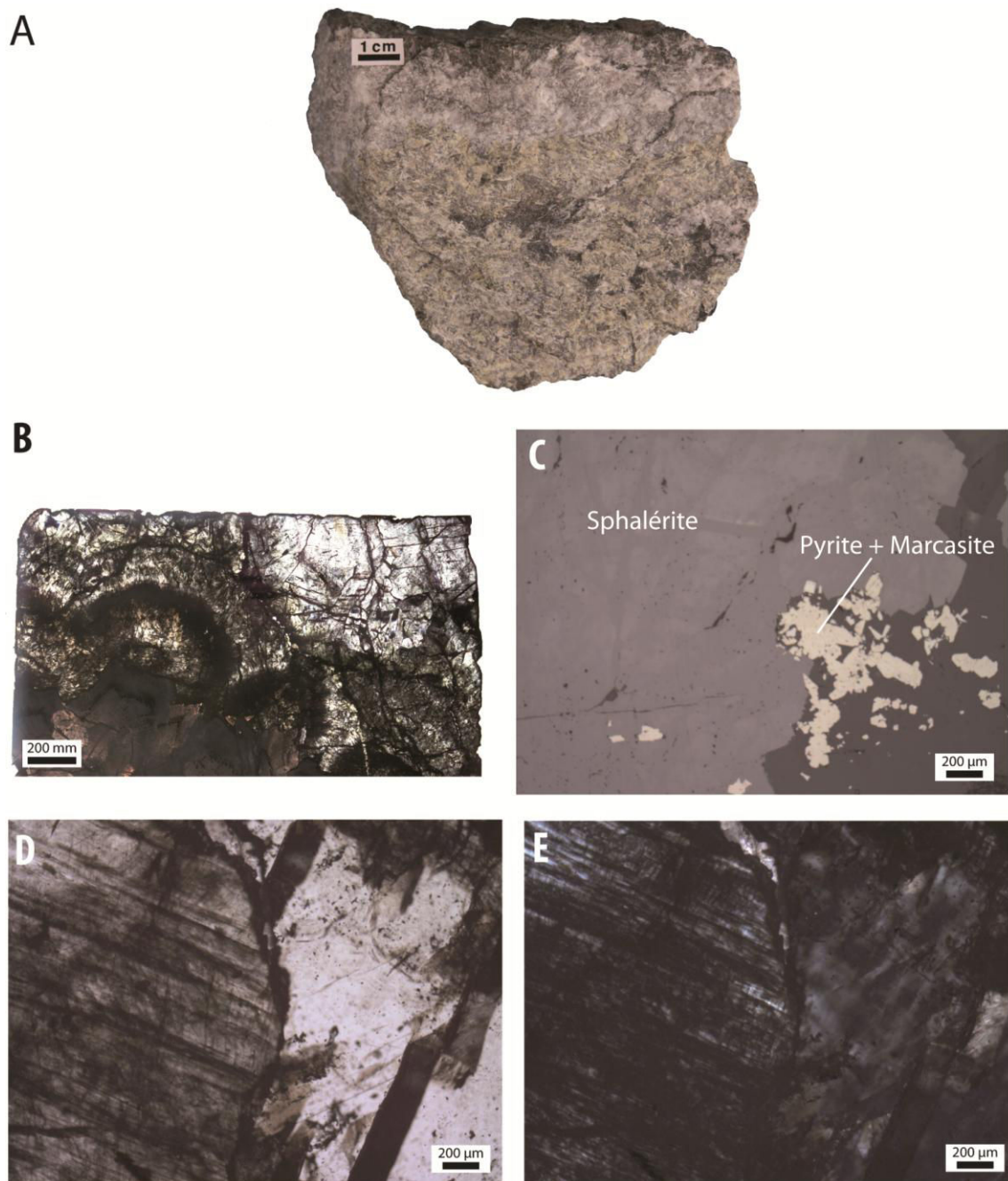
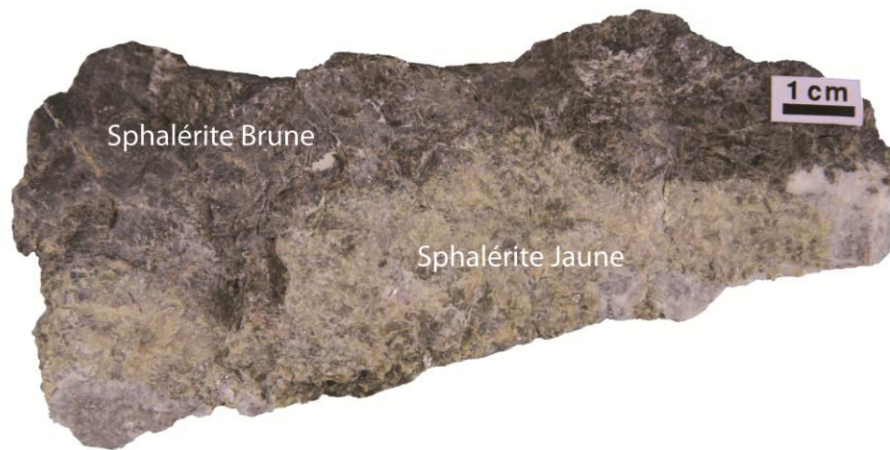


Fig. 18. Echantillon de sphalérite jaune d'ET. A) Echantillon macroscopique de sphalérite jaune. B) Lame mince de sphalérite jaune d'ET avec des sphalérites translucides et des sphalérites pleines d'inclusions sombres. C) Association de pyrite+marcasite avec la sphalérite dans certains échantillons d'ET. D) Image en lumière transmise polarisée des zones translucides et riches en inclusions de la sphalérite de ET. E) Image en lumière transmise polarisée et analysée de la zone en (D) montrant l'anisotropie des sphalérites.

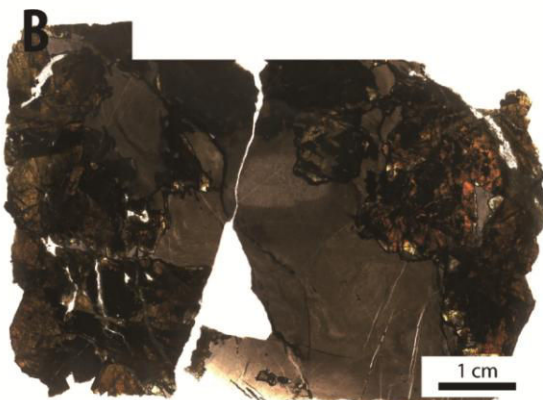
Dans la mine Coy du district ET, il y a un affleurement avec de la sphalérite brune. La sphalérite brune est en contact avec de la sphalérite jaune (Fig. 19A) au sein d'un filon. En tranche amincie, la sphalérite apparaît très sombre et est associée à des carbonates de couleur sombre (Fig. 19B). Observé au microscope optique en lumière transmise polarisée, le contact entre la sphalérite brune et la sphalérite jaune est net (Fig. 19C). En lumière

polarisée, la sphalérite a des teintes très variées d'incolore à rouge très sombre (Fig. 19D). En lumière polarisée et analysée, la sphalérite est anisotrope comme les deux autres types de sphalérite (Fig. 19E).

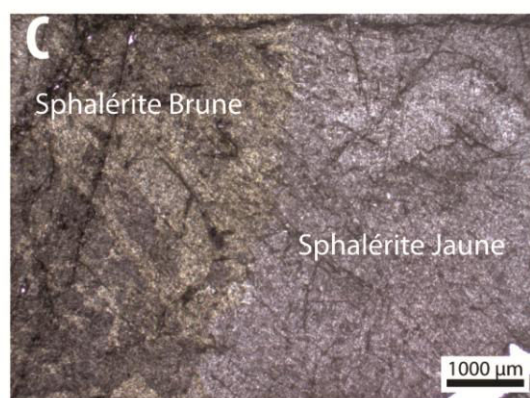
A



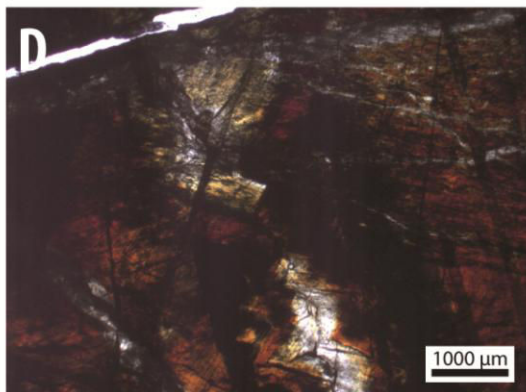
B



C



D



E

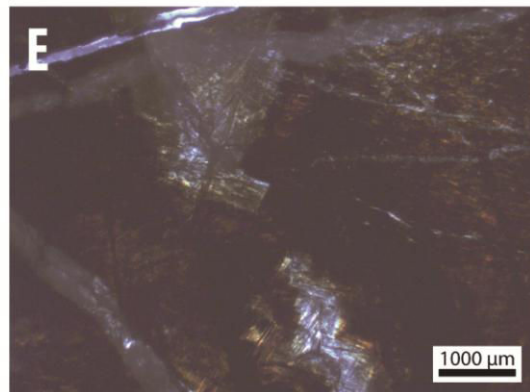


Fig. 19. Echantillon de sphalérite brune d'ET. A) Echantillon macroscopique de sphalérite brune associée à de la sphalérite jaune. B) lame mince de sphalérite brune d'ET. C) Contact de la sphalérite brune avec la sphalérite jaune en lumière transmise. D) Image en lumière polarisée de la sphalérite brune de ET. E) Image en lumière transmise polarisée et analysée de la zone en (D) montrant l'anisotropie des sphalérites.

C. Méthodes analytiques

I. Microscope électronique à balayage et microsonde électronique

Les analyses au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage Hirox SH-3000 équipé d'un détecteur EDS BRUKER AXS, au BRGM à Orléans. Les images ont été obtenues avec une tension d'accélération de 20 kV en mode électrons rétrodiffusés.

Les analyses à la microsonde électronique ont été réalisées sur la microsonde de Casting Cameca SX 100 du Service Commun de Microscopie Electronique et Microanalyses X de l'Université de Lorraine à Vandoeuvre-lès-Nancy (SCMEM - UMR 7359 « GeoRessources »). La microsonde électronique est équipée de cinq spectromètres à dispersion de longueur d'onde munis de cristaux analyseurs classiques (TAP, LiF, PET) dont un est équipé de cristaux larges (LLiF et LPET).

La phase minérale majeure de cette étude étant la sphalérite (ZnS), les éléments majeurs sont analysés avec une tension d'accélération de 20 kV, un courant faisceau d'électrons de 20 nA et un temps de comptage sur le pic de chacun des éléments de 10 sec (ce qui permet d'avoir une précision de l'ordre de 0,8 % sur la mesure). Les éléments majeurs sont Zn analysé en raie $K\alpha$ avec cristal LiF, S en raie $K\alpha$ avec un cristal PET et Fe en raie $K\alpha$ avec un cristal LiF. Pour Zn et S, le standard utilisé est une sphalérite (blende de Santander) qui ne contient pas de Ge. Pour Fe, une pyrite FeS_2 a été utilisée. Pour chacun de ces trois éléments les mesures de bruit de fond sont effectuées pour S à 1500 pas du pic, pour Zn et Fe à 600 pas du pic, les valeurs négatives sont calculées en utilisant pour ces trois éléments une pente de 1,2.

Ge peut être analysé soit en raie $L\alpha$ avec un cristal analyseur de type TAP ou en raie $K\alpha$ avec un cristal analyseur de type LiF. Pour cette étude et dans les sphalérites qui en font l'objet, le Ge se trouve à l'état d'élément en traces. Une tension d'accélération de 25 kV et un courant de faisceau de 150 nA ont été choisis afin d'optimiser le dosage du germanium et des autres éléments traces. Cette méthode permet d'obtenir de bons taux de comptage en conservant une technique qui ne détruit pas le minéral étudié. Ensuite, le standard Ge (Ge métal) a été utilisé pour effectuer des comptages sur les spectromètres équipés de cristaux TAP, LiF et

LLiF. Pour un temps de 60 secondes les comptages obtenus sont de l'ordre de 19 000 coups avec le cristal LiF, 26 000 coups avec le cristal TAP et 63 000 coups avec le cristal LLiF. Le cristal LLiF a donc été choisi pour doser Ge en trace dans la sphalérite. Le problème qui s'est posé ensuite sur le cristal analyseur LLiF est la proximité du pic du Ge ($\text{Ge K}\alpha$) (position $\sin \theta = 0,31137$) et celle du pic du Zn $\text{K}\beta$ (position $\sin \theta = 0,32167$) comme le montre la Fig. 20. Pour la mesure de l'élément en trace Ge dans une matrice de type sphalérite ZnS, il est nécessaire d'avoir sur ZnS un même taux de comptage à la position d'émission du Ge et à la position de mesure de bruit de fond dans une sphalérite qui ne contient pas de Ge, ainsi lorsque le taux de comptage sur le Ge devient significatif la différence de taux de comptage entre le comptage sur le pic du Ge et celle du comptage sur le bruit de fond est suffisamment grande pour valider la mesure réalisée. La Fig. 20 montre qu'il n'est pas possible d'effectuer la mesure de comptage dans le bruit de fond à une valeur positive par rapport au pic du Ge près du pic d'émission en raison de la proximité du pic d'émission $\text{K}\beta$ du Zn. Il faut en conséquence prendre cette mesure du bruit de fond à une position éloignée du pic du Ge. Quelques comptages statistiques montrent que la position la meilleure est située à 5550 pas de la position du pic du Ge $\text{K}\alpha$. Dans ces conditions et sur la sphalérite standard utilisée, le taux de comptage pour 60 secondes est de l'ordre de 59 000 tant sur la position du pic du Ge $\text{K}\alpha$ que sur la position de mesure du bruit de fond en positif, la valeur négative du bruit de fond est calculée avec une pente de 1,01.

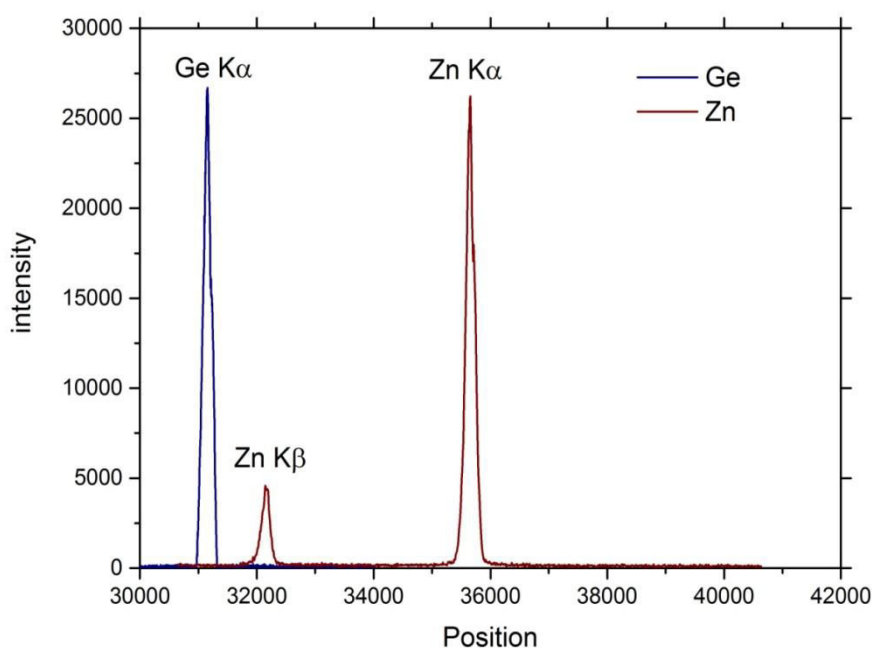


Fig. 20. Position des raie K α et Zn K β du zinc, avec la position de la raie K α du germanium.

Cette méthode a été appliquée à la sphalérite standard pour constater qu'elle ne contient en effet pas de Ge (comptages sur le pic du Ge du même ordre que le comptage sur le bruit de fond). Ensuite cette méthode a été testée sur les sphalérites du Tennessee pour constater d'une part que la répartition du Ge est aléatoire et que la limite de détection calculée par le programme de correction (Cameca - logiciel Peak Sight v. 5) est de l'ordre de 160 – 150 ppm. Les autres éléments traces ont été analysés avec une tension d'accélération de 25 kV, un courant faisceau d'électrons de 150 nA et un temps de comptage sur le pic de chacun des éléments de 30 sec. Le cuivre a été analysé en raie K α sur un cristal PET, le gallium a été analysé en raie K α sur un cristal LLIF, le cadmium a été analysé en raie L α sur un cristal PET et l'indium a été analysé en raie K α sur un cristal PET. Les standards utilisés pour ces éléments étaient le cuivre métal pour Cu, l'arséniure de Gallium pour Ga, le cadmium métal pour Cd et le phosphore d'indium pour In. Les paramètres d'analyses sont résumés Table. 9.

Table. 9 Paramètres d'analyses des éléments traces par microsonde électronique

Elément	Zn	S	Fe	Cu	Ga	Ge	Cd	In
Tension (kV)	20	20	20	25	25	25	25	25
Intensité (nA)	20	20	20	150	150	150	150	150
Raie	K α	K α	K α	K α	K α	K α	L α	K α
Cristal	LIF	PET	LIF	PET	LLIF	LLIF	PET	PET
T (s)	10	10	10	30	30	60	30	40
LDD (ppm)	2000	800	500	200	180	150	400	300
standard	ZnS	ZnS	FeS2	Cu	GaAs	Ge	Cd	InP

II. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman ont été enregistrés en utilisant un spectromètre LabRAM RH (Horiba Jobin Yvon) équipé d'une grille 600 g.mm⁻¹ et un filtre de bord. L'ouverture du trou cofocal est de 500 μ m, l'ouverture de fente est de 100 μ m. Le faisceau d'excitation est fourni par un laser à Ar + (Stabilite 2017, Spectra Physics, Newport Corporation) à 514,53 nm et une puissance de 100 mW, focalisée sur l'échantillon en utilisant un objectif $\times$ 50 (Olympus). Les échantillons sont cartographiés à l'aide du mode SWIFT (mode "à la volée") avec un pas de 5 μ m et un temps d'acquisition de 0,5 s par étape sur les zones comprises entre 250 x 320 et 950 x 970 μ m². Les cartes Raman représentent la présence ou non de pics sélectionnés jusqu'à trois pics simultanément.

III. LA-ICP-MS

Les analyses par LA-ICP-MS ont été réalisées sur l'ablation laser modèle Geolas Pro 193 nm couplée à un spectromètre de masse modèle Agilent 7500c Series ICP-MS du laboratoire GeoRessources (UMR 7359, Vandœuvre-lès-Nancy).

Les conditions analytiques sont détaillées dans Leisen et al. (2012) , Lach et al. (2013) et Belissont et al. (2014). L'ablation des échantillons a été réalisée avec un pulse de 5 Hz avec une énergie de 90 mJ. Pour chaque spot, 200 pulses sont réalisés (40 s à 5Hz). Le matériel ablaté est transporté au spectromètre de masse par un flux d'hélium et il est mélangé à de l'argon avant d'être ionisé dans le spectromètre. Les échantillons ont été ablatés avec un spot de 44 μ m de diamètre. Les isotopes sélectionnés pour les différents éléments mesurés sont : Zn(66), Fe(57), Cu(63), Ga(71), Ge(74), Cd(111), Sb(121), As(75), Ag(107), In(115),

Mn(55), et Pb(208). Le temps d'acquisition du spectromètre est limité à 170s permettant l'acquisition de 2 à 3 spots par fichier.

Le traitement des données a été réalisé en utilisant le logiciel développé par Leisen (2011) et en utilisant la concentration en Zn déterminée par microsonde électronique comme standard interne. Le standard MASS-1 (Wilson et al., 2002) a été utilisé comme standard externe (en utilisant la concentration de Ge à 57 ± 2.6 ppm (Belissant et al., 2014)). Les limites de détection des différents éléments traces sont données Table. 10.

Table. 10 Isotopes mesurés et limites de détection pour la détection des éléments traces dans les sphalérites par LA-ICP-MS.

Elément	Fe	Cu	Ga	Ge	As	Ag	Cd	In	Sn	Sb
Isotope mesuré	57	63	71	74	75	107	111	115	118	121
LDD (pp)	700	50	4	7	3	5	40	0,05	0,5	50

IV. Absorption des rayons X par rayonnement synchrotron

Les analyses spectroscopiques par absorption de rayons X ont été réalisées sur la ligne FAME (BM30B) à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble (Proux et al., 2005a), en 7/8+1 bunchs mode (200 mA) à 6 GeV. Les spectres ont été acquis en mode fluorescence au seuil du germanium (11,103 keV). La ligne est équipée d'un cristal double monochromatique Si (220) (Proux et al., 2006). La taille du faisceau de mesure est de 300 μm x 100 μm . L'acquisition en mode fluorescence a été réalisée en utilisant deux cristaux analyseurs (Si 660, 1m de rayon de courbure) en respectant une géométrie de type Johann (Hazemann et al., 2009 ; Llorens et al., 2012). Un détecteur de dérive de silicium (Vortex) a été utilisé pour la détection. La résolution totale de la ligne de lumière a été déterminée par l'enregistrement du pic quasi-élastique du faisceau incident sur l'échantillon, la résolution mesurée est de 1,3 eV.

Chapitre 3 CHARACTERIZATION OF GERMANIUM SPECIATION IN
SPHALERITE (ZNS) BY X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY

(Accepted in *Canadian Mineralogist*)

Characterization of Germanium speciation in sphalerite (ZnS) by X-Ray absorption spectroscopy

Julien Bonnet^{a,c}, Jean Cauzid^a, Denis Testemale^b, Isabelle Kieffer^b, Olivier Proux^b, Laurent Bailly^c

^aLaboratoire GeoRessources, Université de Lorraine-CNRS-CREGU, Boulevard des Aiguillettes, BP239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France.

^bFAME beamline at ESRF, Grenoble, France

^cBRGM, DGR/MIN, 3, Av. Claude Guillemin, BP 6009, Orléans, France

Abstract:

High resolution X-Ray absorption spectroscopy (XAS) was used to determine germanium speciation in sphalerites, from Mississippi Valley Type deposits in Tennessee. A maximum of 1000 ppm Ge was detected in selective growth bands of sphalerite inducing the requirement of XAS detection in fluorescence mode. Zn K β and Ge K α lines overlapping was solved by the use of a 1.3eV bandwidth spectrometer. Experimental spectra were compared to XANES calculation and to EXAFS fit. Three configurations of germanium incorporation in sphalerite were identified: the first two, the most abundant, show germanium (II) and (IV) surrounded by sulfur atoms in tetrahedral coordination suggesting the replacement of Zn by Ge. In the third configuration germanium (IV) is surrounded by oxygen atoms, a configuration also observed in argutite (GeO₂).

A. Introduction:

Germanium is a high technology metal used in the green energy sector, especially in the photovoltaic industry for solar cell manufacturing. At the moment, Germanium is mainly mined from two sources: coals (mainly in china) and zinc sulfides (Butterman, W.C. and Jorgenson, J.D., 2005). Ge rarely forms its own minerals, usually substituting other elements in more common minerals. It can be enriched in silicates (by substituting to Si), sulfides, oxides, hydroxides and coals (Bernstein, 1985). In sulfides deposits, substitution mechanisms leading to the incorporation of germanium in the crystal structure of sphalerite are poorly known. Beaudoin (2000) has studied the incorporation of Ag, Sb and Cu; Benedetto et al. (2005) studied the distribution of Mn Fe and Cd; and Pfaff et al. (2011) also studied the distribution of many traces such as Ag, As, Cd, Fe, Tl, Sb, Cu, and Mn. Some authors conducted systematic analyzes of all trace elements in sphalerite from different type of zinc deposit (VMS, MVT, Sedex...) (Cook et al. 2009; Ye et al. 2011). Johan, (1988) proposed an

equation to explain substitution mechanism in the sphalerite: $2M^{+} + M^{2+} + Ge^{4+} \leftrightarrow 4Zn^{2+}$ when Ge substitutes to Zn. Nevertheless, the understanding of these mechanisms has both a scientific significance and a high economic interest, especially for the mining industry in the extracting process.

Previous studies investigated the germanium speciation and/or environment by synchrotron radiation: in aqueous solution, Pokrovski et al. (2000) have determined the atomic environment of Ge(IV) according to pH variations ; Valeev et al. (2010) have determined the amorphous state of Ge in nanostructure; Bowron et al. (1996) and Gurman (1982) have studied the germanium configuration in synthetic glass, as Gurman (1982) and Matsubara et al. (1988) in alloys. No study has investigated natural geological samples.. Only the recent work of Cook et al. (2015) has investigated germanium speciation in natural Ge-rich sphalerites from Tres Maria deposit, Mexico.

This study focuses on sphalerite, which is by far the main Zn ore. Sphalerite crystallizes in the cubic system (-43m), and can incorporate many traces (Fe, Cd, Mn, Co ...) in its structure. Mississippi Valley Type (MVT) deposits are a major source of Zn with sphalerite as main ore. This zinc sulphide may also contain germanium as a by-product with contents of hundreds to thousands ppm (Höll et al., 2007; Ye et al., 2011; Cook et al., 2012).

Although Ge incorporation in the sphalerite structure is carried out by cation-cation substitution, i.e. Ge replacing Zn in the crystal lattice, measurements have been limited to Ge-rich sphalerites only, due to Zn K β and Ge K α lines overlapping.. In this study, X-Ray absorption spectroscopy acquired on Ge-poor sphalerites has been compared to Ge-rich sphalerites to investigate the nature/configuration of its neighbors in contrasted sphalerite ores. XANES spectroscopy will provide information on the oxidation state of germanium although EXAFS will provide information on the neighborhoods of germanium.

B. Materials and Methods

I. Standards

Usually standards used for X-Ray absorption are identical to the studied material with different configuration. In this study, it would have sphalerite doped with germanium 2+ and germanium 4+ which are the two main form of germanium. But no sphalerite standards with germanium exist, it was therefore necessary to find other type of standards with germanium

in different configuration (2+ and 4+) with an atomic environment similar to those found in sphalerite.

Standard were chosen by selecting compounds with atoms around germanium with same electronegativity as sulfur. Andrew J. Pugsley et al. 2011 have show that at same germanium oxidation state, the edge moved to the highest energy with different ligands according to Cook et al. (2015) and Fig. 21 (S and Se have a similar electronegativity but GeS and GeSe have a shift in XANES spectroscopy). Several germanium configurations have been used as standard: standard with germanium 0, standard with germanium 2+ associated to atoms with the same electronegativity as sulfur, standard with germanium 4+ associated with atoms with same electronegativity as sulfur and atoms with higher electronegativity.

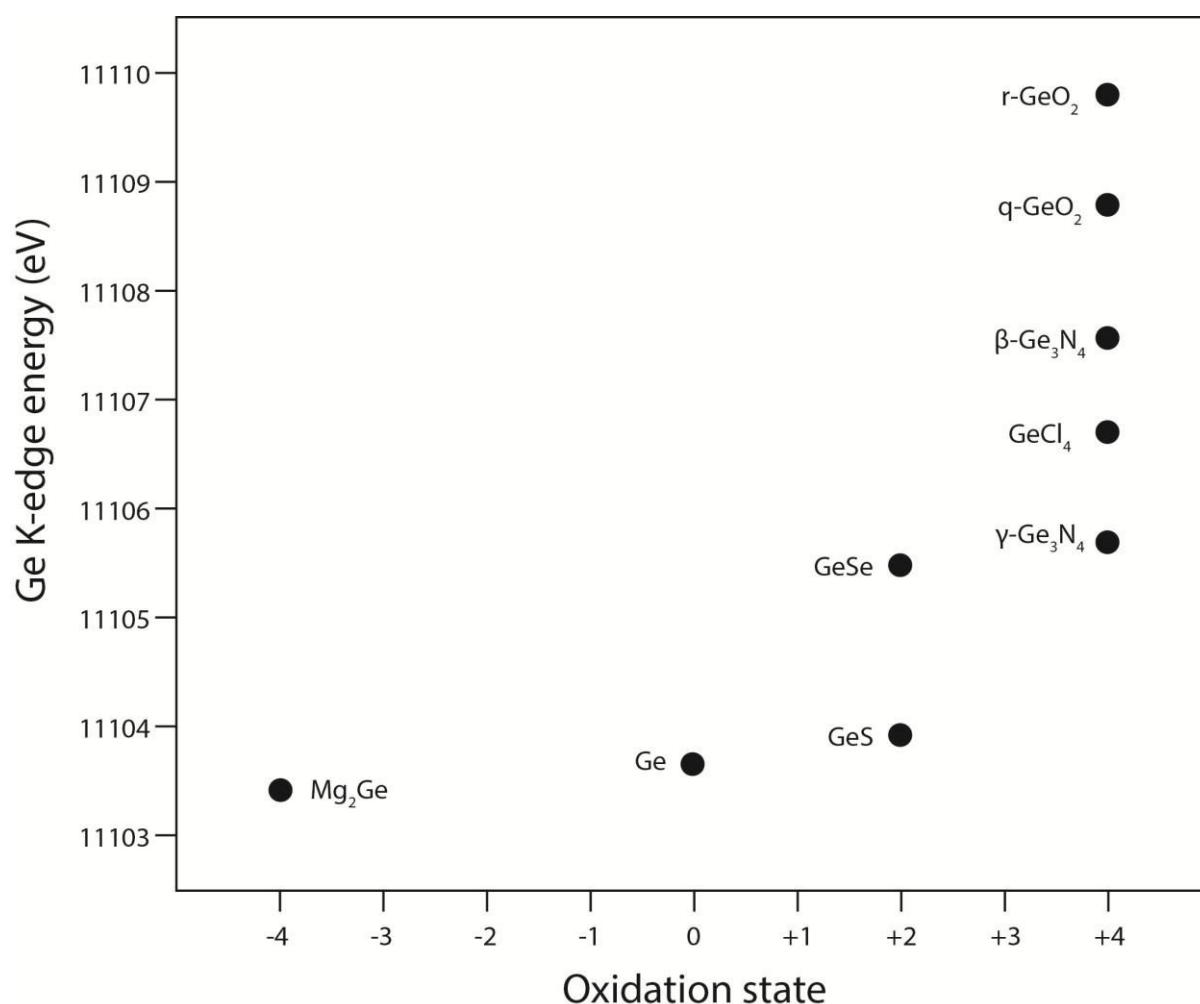


Fig. 21 Ge K-edge for different germanium compound (Andrew J. Pugsley et al., 2011).

Both pure compounds and natural mineral were used as standards to make references spectra in order to interpret sphalerite spectra.

Pure compounds consisted in high purity minerals powders (99.999%)(made by Alfa Aesar). Three high purity powders of Ge(0) metal, Ge(II)I₂, and Ge(IV)O₂ were used as standards . The powders were held between two pieces of Kapton sell tape sealed in a box glove under Argon to prevent oxidation, However, the technical grade of the argon gas used contained enough oxygen (1000 ppm) to partially oxidize Ge(II)I₂ in Ge(IV)I₄ and GeO₂ as revealed by XDR analysis.

A natural mineral was also used as standard: renierite which is a copper sulfide from the tennantite-tetrahedrite family containing 7% Ge (determined by electron microprobe). Massive natural renierite was prepared as a polished thin section of 100 µm thickness to be used as standard. The general formula of renierite, determined by electron microprobe, is $Cu^{+}_{11}(Cu^{2+}_{0,5}; Zn^{2+}_{0,5})(Fe^{3+})_{3,5}(As^{5+})_{0,5}(Ge^{4+})_{1,5}S_{16}$ in agreement with (Bernstein et al., 1989). In renierite, germanium is supposed to be under the form Ge(IV) (extrapolated from the formula) and is surrounded by four sulfur atoms in tetrahedral coordination (Bernstein et al., 1989).

II. Samples

Sphalerite samples consist in polished thin section (100 µm thickness) from Tennessee's MVT. Tennessee mining province is divided in two mining districts: the Central Tennessee (CT) and the East Tennessee (ET). Central Tennessee sphalerites are macroscopically reddish-brown (Fig. 22A) with alternating light and dark color bands visible in polished thin section (respectively LCT and BCT) (Fig. 22 B). The light bands are rich in iron and cadmium with some copper, gallium and germanium. The dark bands are poorer in iron and cadmium but richer in germanium (Table. 11). Two types of sphalerite coexist in East Tennessee: a yellow light one (YET) (Fig. 22 C&D), with some traces of cadmium and iron and a very low content in germanium, and a brown one (BET) (Fig. 22 E&F) with high grade of iron and cadmium and some germanium. Sphalerites from ET have no apparent color banding.

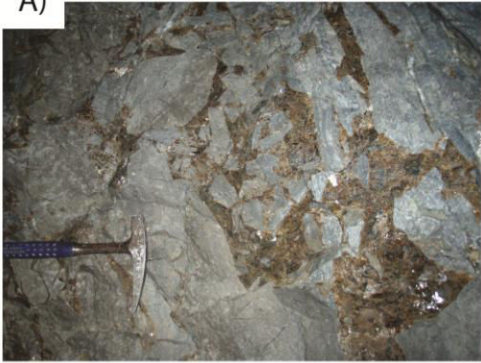
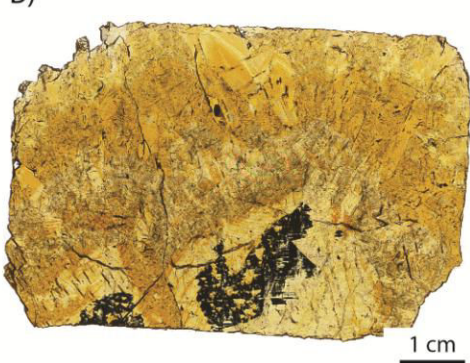
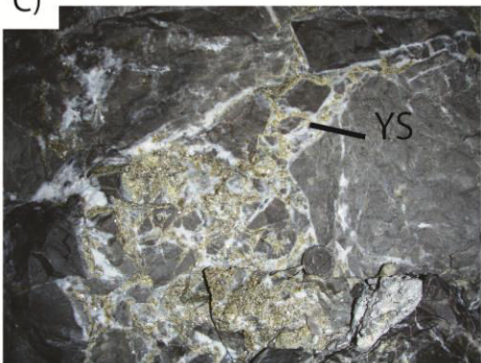
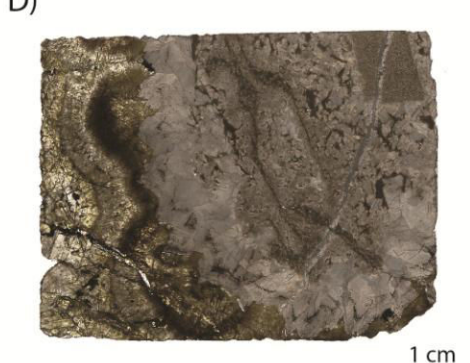
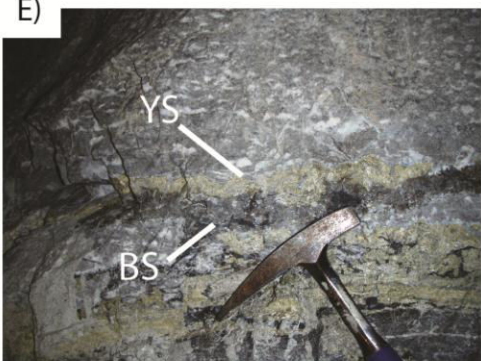
	Mine scale	Thin Section scale
Central Tennessee (CT) Dark Brown sphalerite	A) 	B) 
East Tennessee Yellow sphalerite (YET)	C) 	D) 
East Tennessee Brown sphalerite (BET)	E) 	F) 

Fig. 22 Sphalerite samples from Tennessee mines. A) Reddish-brown sphalerite from Central Tennessee . B) Polished section of sphalerite from CT with dark and light bands (DCT and LCT). C) Yellow sphalerite from East Tennessee (YET). C) Brown sphalerite with yellow sphalerite from East Tennessee (BET).

Table. 11 Average trace elements contents in sphalerite from Central and East Tennessee (analysis by LA-ICP-MS) (%Atomic). Analytical procedure is described in Belissont et al. (2014)

			Zn (%)	S (%)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Ga (ppm)	Ge (ppm)	Cd (ppm)
East TN	YET (n=91)	Average	49.0	50.7	734	79	94	11	1565
		Max	49.2	51.1	4043	953	801	48	3531
		Min	48.8	50.2	163	0	0	0	267
	BET (n=27)	Average	49.5	49.2	9613	188	9	131	2820
		Max	50.1	50.3	30400	520	88	357	7367
		Min	49.1	46.7	4162	37	<4	<7	882
Central TN	LCT (n=35)	Average	49.1	50.3	1899	470	807	182	1867
		Max	49.5	50.9	3607	979	2787	612	4996
		Min	48.9	49.7	773	61	117	9	447
	BCT (n=55)	Average	49.1	50.5	1252	586	765	381	1306
		Max	49.3	50.9	2404	1441	4536	790	3153
		Min	48.9	50.0	701	82	4	<7	493

III. Method

To validate standards, EXAFS calculation was used to confirm the presumed structure which is not given by the manufacturer.

EXAFS spectra were analyzed using the Athena-Artemis Package (Ravel and Newville, 2005) based on IFEFFIT (Newville, 2001) and AUTOBK (Newville et al., 1993) programs. Spectra were normalized with Athena software (pre-edge line, post-edge line, E_0 position), background was removed using AUTOBK algorithm, k-weight parameter were between 1 and 3, k-range have been defined from 1.5 to 12 $\text{\AA}^{-1}$. Fits were performed using Kaiser-Bessel window with δk value of 1, and were performed in R space on the real part of spectra. Some fitting parameters such as the difference between theoretical-calculated distance of Ge neighbor (ΔR) and the Debye-Waller factor, which represent the structural disorder (σ^2) were not fixed, other parameter as coordination number (N) were fitted using known structure. No structural parameters as ΔE and S_0^2 were fixed.

EXAFS experimental spectra and calculated Fourier transforms are presented in (Fig. 23). Analysis of the EXAFS part of the spectra was performed by fixing the number of neighboring atoms of the target element according to the presumed structure. EXAFS spectra from the

Ge, GeO₂ and renierite standards were fitted using the theoretical structure (Fig. 23 A, B & C): all fittings parameters were in value ranges for EXAFS analysis (Table. 12). The fit parameters are kept in pertinent ranges: ΔE (eV) must be between -10 and 10 eV, S02 must be close to 1 (min 0.75 max 1.25), ΔR must be between -1 and 1 Å and σ^2 must be inferior to 0.01 but positive.

EXAFS spectra fitted with theoretical structures confirmed information on the germanium neighbors: germanium is surrounded by 4 atoms in tetrahedral coordination in renierite (4 sulfur atoms), in germanium metal (4 germanium atoms), GeO₂ (4 oxygen atoms).

GeI₂ experimental spectrum was fitted using a combination of two GeI₂ and GeI₄ structures (Fig. 23 D). The analysis were performed using a variable x representing the proportion de GeI₂ and (1-x) the proportion of GeI₄. The EXAFS analysis gave a proportion of 56% of GeI₂ and 44% of GeI₄. The shape of spectra seems to be correct (Fig. 23 D) but one fitting parameter is out range: $\Delta E = -40.3$ eV which represents a too high energy shift (a shift may be considered as correct with a ΔE between -10 and 10 eV) (Table. 12). In the “GeI₂” standard germanium atoms were surrounded by 4 atoms of iodine in tetrahedral coordination in “GeI₂ configuration” or by 6 atoms of iodine in octahedral coordination in “GeI₄ configuration”.

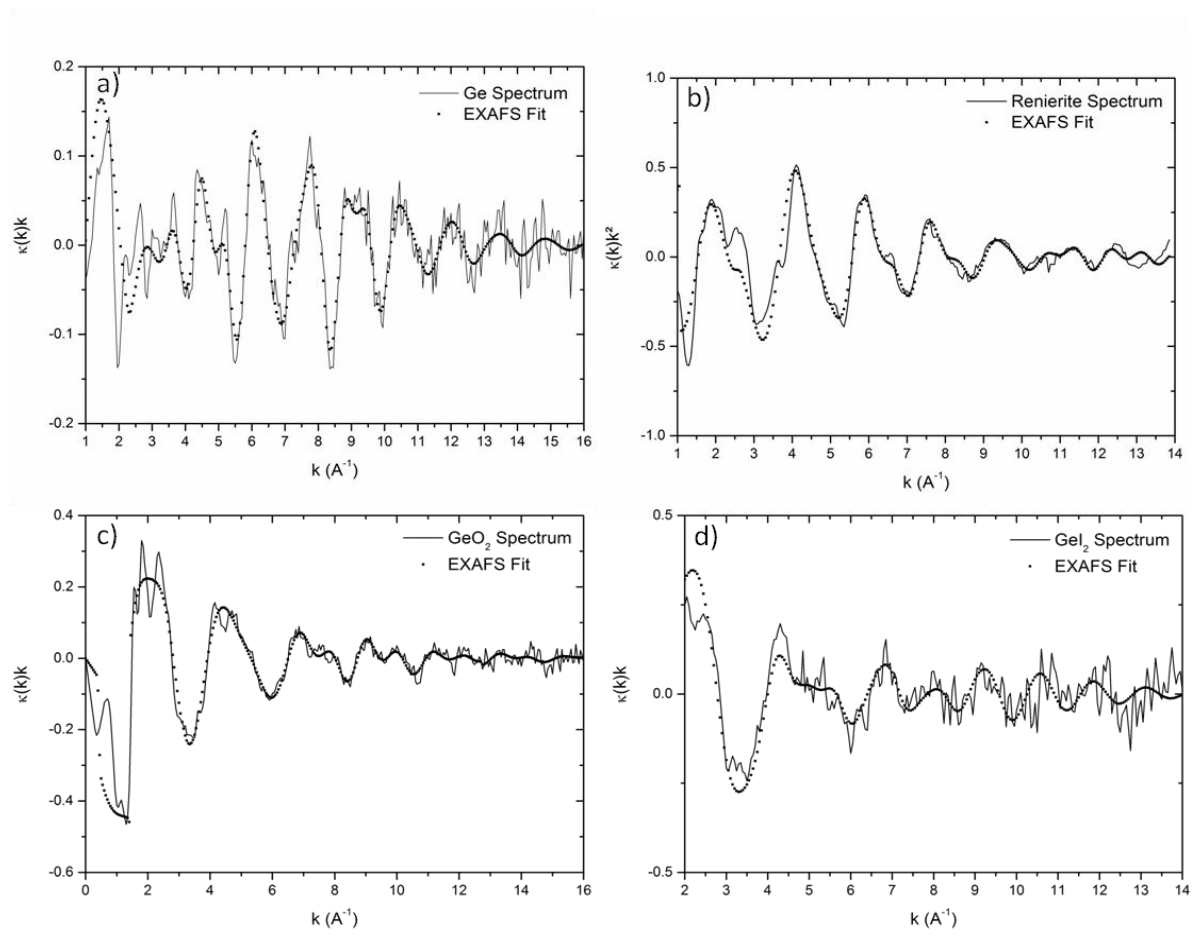


Fig. 23 Experimental EXAFS spectra and EXAFS calculation comparison for each standards A) Germanium metal B) Renierite C) Ge_2 and Ge_4 convoluted D) GeO_2

Table. 12 Fittings parameters for EXAFS analysis obtain in Artemis software. The fit parameters are kept in pertinent ranges: ΔE (eV) must be between -10 and 10 eV, S02 must be close to 1 (min 0.75 max 1.25), ΔR must be between -1 and 1 Å and σ^2 must be inferior

Sample	Atom	ΔE (eV)	S02	N	ΔR	$\sigma^2(\text{\AA})$	R factor
Ge	Ge1	3.5 ± 1.4	0.53 ± 0.08	4	-0.004 ± 0.008	0.0047 ± 0.0012	0.0143
	Ge2			12	0.001 ± 0.018	0.0119 ± 0.0020	
	Ge3			12	-0.011 ± 0.023	0.0112 ± 0.0025	
GeO ₂	O1	7.4 ± 2.2	0.77 ± 0.14	2	-0.085 ± 0.015	0.0020 ± 0.0023	0.0245
	O2			2	0.011 ± 0.095	0.0362 ± 0.0214	
	O3			2	0.298 ± 1.900	0.0044 ± 0.1474	
	Ge1			4	0.050 ± 0.031	0.0071 ± 0.0035	
	O4			2	0.218 ± 1.805	0.0032 ± 0.0950	
	O5			2	0.092 ± 0.079	0.0035 ± 0.0117	
Renierite	S1	6.4 ± 2.4	0.97 ± 0.29	2	-0.036 ± 0.685	0.0019 ± 0.0288	0.0384
	S2			2	-0.021 ± 0.662	0.0025 ± 0.0535	
	Cu1			2	0.048 ± 0.059	0.0012 ± 0.0054	
	Cu2			6	0.076 ± 0.056	0.0083 ± 0.0092	
GeI ₂		-40.3 ± 4.5	1.33 ± 0.37				0.0292
GeI ₂	I1	43,9% de	GeI2	6	-0.455 ± 0.073	0.0105 ± 0.0100	
	Ge1			6	-1.228 ± 0.043	0.0049 ± 0.0094	
GeI ₄	I1	56,10%	GeI4	4	-0.761 ± 0.046	0.0180 ± 0.0126	
	I2			12	0.522 ± 0.135	0.0184 ± 0.0208	

Structures validated by EXAFS analysis were used in XANES calculation to validate the position of the main peak. The XANES calculation is not yet accurate to reproduce the first oscillation, but it reproduces the position of the main peak.

XANES calculations are reported in Fig. 24. Positions of the edge determine by XANES calculation are at the same position that the experimental spectra. The edge of Ge standard is at 11106 eV, at 11106.5 eV for GeI₂, 11107.8 eV for renierite and 11110.8 eV for GeO₂. The positions are close to those found by Andrew J. Pugsley et al. (2011) and by Cook et al. 2015, there are only a shift of 5 eV for each spectra.

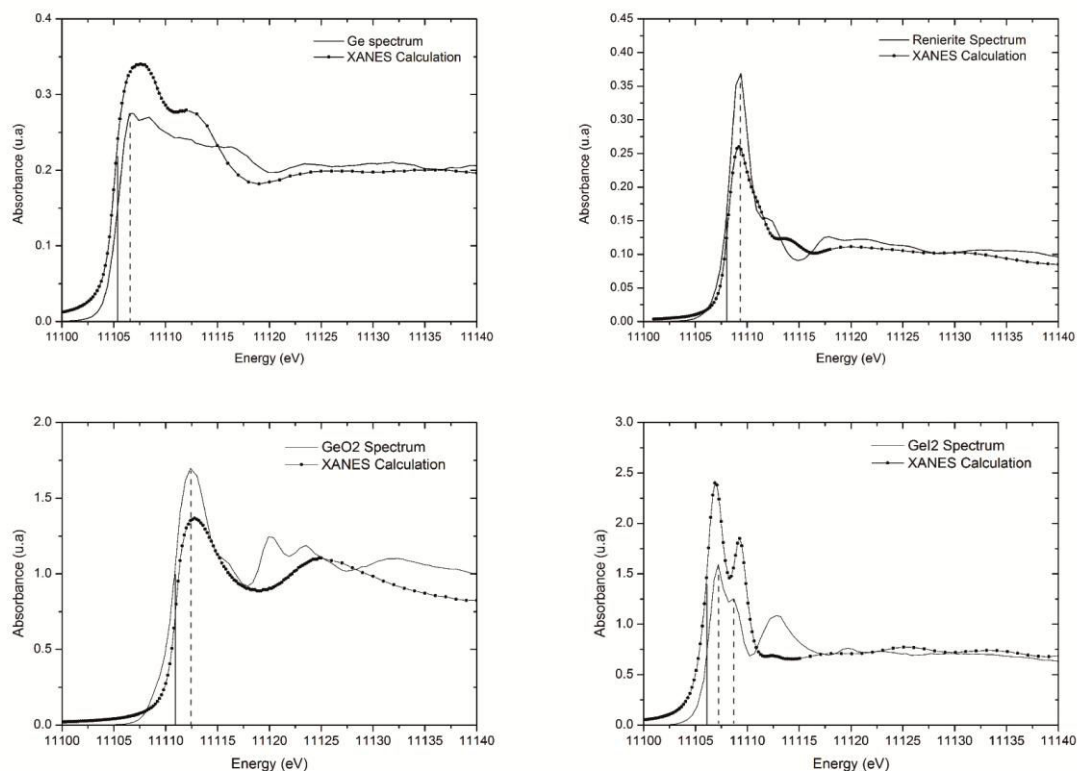


Fig. 24 Standard experimental spectra compared to XANES calculation to validate the position of each standard.

Standard spectra were validated by EXAFS and XANES calculation. Standard germanium metal corresponds to germanium under the oxidation state 0 surrounded by germanium atoms. Standard germanium oxide corresponds to germanium under the form 4+ surrounded by oxygen atoms. Standard renierite is composed by germanium 4+ surrounded by sulphur atoms. Standard GeI_2 is composed by GeI_2 , GeI_4 and GeO_2 , which correspond to germanium +2 and +4 surrounded by iodine atoms and germanium 4+ surrounded by oxygen.

IV. Beamline configuration

Considering the quite low Ge content of sphalerite, the use of XAS detection in fluorescence mode is required. However, due to overlapping of Zn K β and Ge K α lines crystal analyzers were used to select the Ge emission only.

X-ray Absorption Spectroscopy experiments were performed at the FAME beamline (BM30B) at the European Synchrotron Radiation Facility in Grenoble (Proux et al., 2005), operating in 7/8+1 bunches mode (200mA) at 6 GeV. Spectra were recorded in fluorescence mode at the Ge K edge (11,103KeV). The beamline is equipped with a double-crystal Si(220) monochromator (Proux et al., 2006). The beam size, around 300 x 100 μm^2 (HxV FWHM), and the position of the X-ray spot on the sample was kept constant during the acquisition. The full fan delivered by the bending magnet source was focused in the horizontal plane by the 2nd crystal of the monochromator and by the 2nd Rh-coated mirror in the vertical plane. Finally, a feedback system was used to maximize the output of the two-crystal X-ray monochromator. Fluorescence detection was achieved using two spherically bent crystal analyzers (Si660, 1m bending radius) in Johann-type geometry (Hazemann et al., 2009; Llorens et al., 2012) . A silicon drift detector (Vortex) was used for the detection. Total energy resolution of the spectrometer (beamline optics and crystal analyzer) was determined to 1.3eV by recording the quasi-elastic peak of the incident beam from the sample.

References spectra were collected over the 10.948-12.329 KeV energy range and sphalerite spectra were collected over the 10.948-11.649 KeV energy range. The width of banding (100-200 μm) is inferior of the spot size (300 x 100 μm).

C. Results

In the rest of the study, spectra will be identified by using the position of the white line instead of using the edge of spectra, because sample GeI2 displays three peaks due to its partial oxidation to GeI₄.

Standards spectra are presented Fig. 25. GeO₂ is characterized by a main peak at 11112 eV. Renierite spectrum is characterized by a main peak at 11109 eV. For GeI₂ standard, which is a mix of GeI₂, GeI₄ and GeO₂, have 3 characteristics peaks: on at 11107.5 eV which

correspond to GeI_2 , another at 11109 eV which correspond to GeI_4 and one at 11112 eV which correspond to GeO_2 .

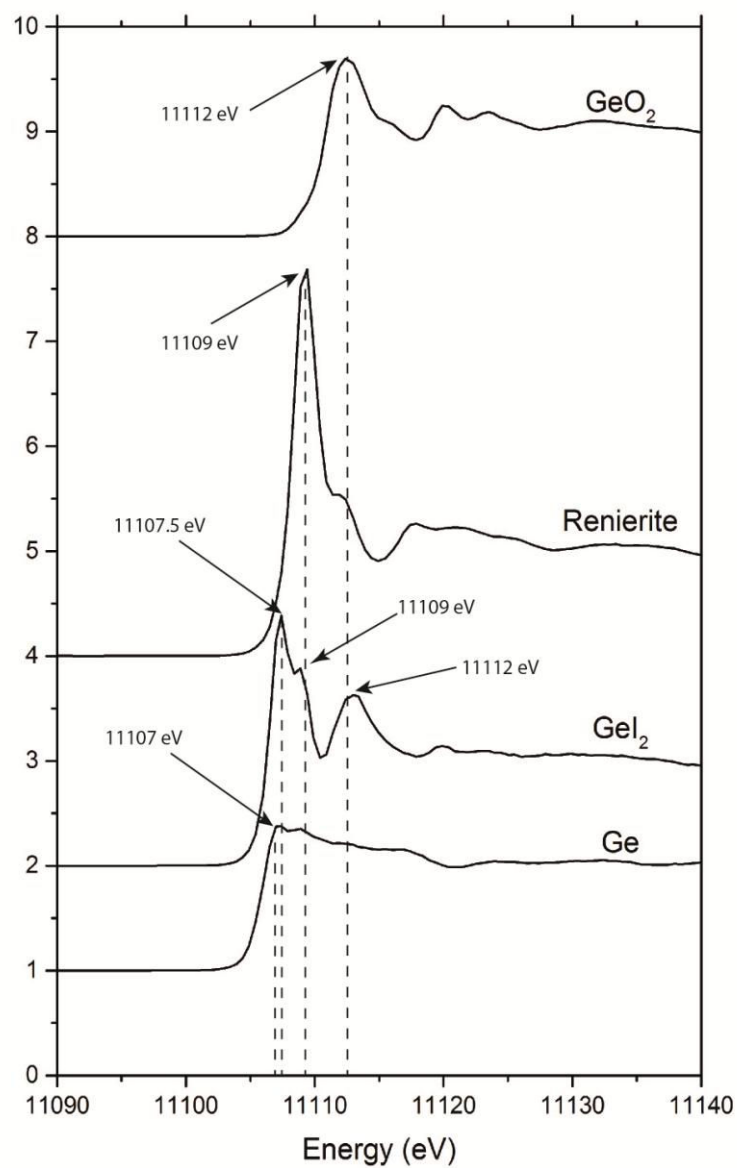


Fig. 25 Experimental spectra of standards GeO_2 , Renierite, GeI_2 and Ge.

Sphalerites from Tennessee were analysed by X-ray absorption: 126 spectra were realized in sphalerites from Central Tennessee, 15 in yellow sphalerites from East Tennessee and 21 in brown sphalerites from East Tennessee.

All spectra from the both districts seem to be a linear combination of three types of spectra, three pure poles. These three types of spectra have been isolated and are reported in Fig. 26.

Three types of spectra were found in sphalerites samples: One spectrum Sph1 with a peak at 11107.5 eV, another, Sph2 with a peak at 11109 eV and one Sph3 with a peak at 11112 eV. In the last spectrum, Sph3, there appears to be a peak at 11109 eV, this small peak can be interpreted in two different ways: first it can be an effect of background noise, but the three types of spectra result of the accumulation of 10 recording for each type, thus statistically this peak should not be due to the background noise, it may correspond to the same germanium configuration as Sph2. The measured energy position of this peak may be slightly overestimated as this low-intensity spectral feature builds on a strongly rising baseline due to the peak at 11112 eV.

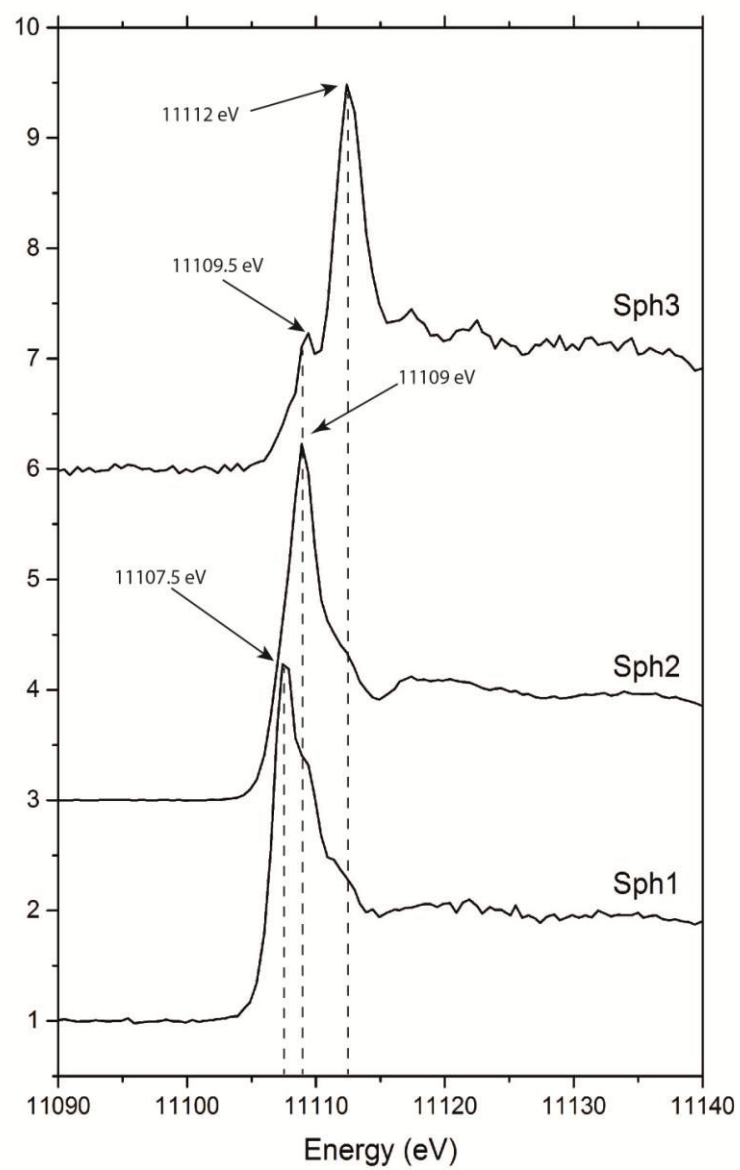


Fig. 26 Three spectra found in sphalerites samples. Sph1 with a peak at 11107.5 eV ; Sph2 with a peak at 11109 eV ; Sph3 with a peak at 11112 eV.

The three types of spectra have been compared to our standards in order to identify the form of germanium. The first spectrum at 11107.5 eV has its main peak at the same position that the first peak of GeI_2 standard. This first configuration can be interpreted as germanium under the form $2+$ and as iodine and sulfur have similar electronegativity, sph1 can be interpreted as Ge^{2+} in sulfur environment.

The second spectrum at 11109 eV has its main peak at the same position of GeI_4 peak of “ GeI_2 standard” but also at the same position that renierite main peak. This configuration can be interpreted as germanium $4+$ in sulfur environment.

The last spectrum at 11112 eV has its main peak at the same position that GeO_2 spectrum. This configuration can be interpreted as germanium $4+$ in an oxygen environment, because sulfur and oxygen have very different electronegativity.

On top of these comparisons to standards, the structural position of Ge was investigated with EXAFS calculations. In sphalerites, elements like germanium could be in tetrahedral position, in replacement of zinc, or in octahedral position. Both configurations (tetrahedral and octahedral position) have been tested. That was realized on spectrum Sph2, which is only one displaying a high enough signal to noise ratio to allow such calculation to be performed.

The two configurations were tested and compared to experimental spectrum. The calculation with octahedral position didn't fit with spectrum sph2, while the calculation with tetrahedral position had a good match with experimental spectrum Fig. 27, and fitting parameters are in acceptable value Table. 13.

Fig. 27 Experimental spectrum Sph2 (solid line) compare to calculation of sphalerite with one germanium in replacement of one zinc atom (dotted line)

Table. 13 Fitting parameters for Experimental spectra sph2 obtain in EXAFS analysis in Artemis software.

Sample	Atom	ΔE (eV)	S02	N	ΔR	$\sigma^2(\text{\AA})$	R factor
Sphalerite	S1	4.2 ± 1.4	0.67 ± 0.10	4	-0.105 ± 0.010	0.0016 ± 0.0016	0.0170
	Zn1			12	-0.007 ± 0.066	0.0221 ± 0.0103	
	S2			12	-0.045 ± 0.044	0.0125 ± 0.0071	
	Zn1S1			24	-0.384 ± 0.239	0.0308 ± 0.0816	

The other spectrum sph1 with germanium associated with sulfur was too noisy to allow EXAFS calculation. It is worth noting that its EXAFS spectrum resembles that of sph2, hence suggesting that in sph1 as well, germanium is in tetrahedral position.

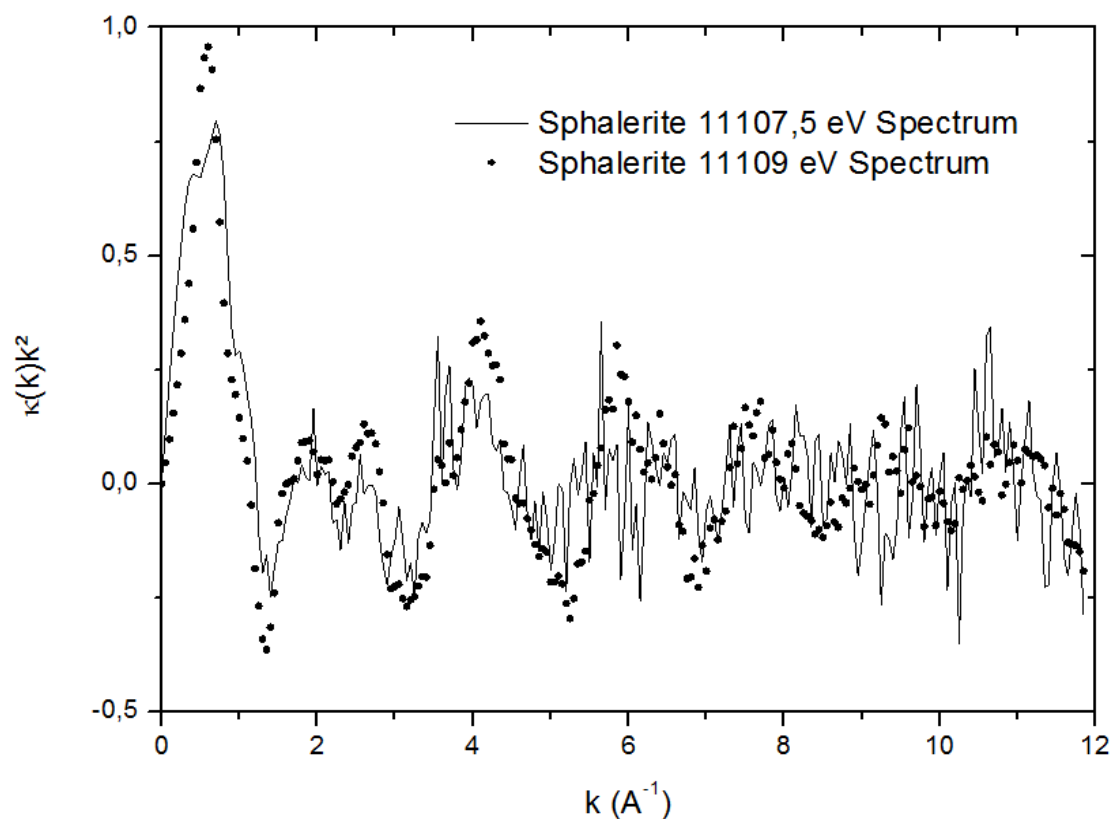


Fig. 28 EXAFS oscillation of spectrum sph1 (solid line) compared to EXAFS oscillation of spectrum sph2 (dotted line)

Each spectrum measured in sphalerite samples is a combination of this three types of spectra. By using the Athena software, the proportion of the different types has been determined by linear combination. The results have been reported in ternary diagram for sample from Central and East Tennessee, with Ge^{4+}S , Ge^{2+}S and Ge^{4+}O as pole of the diagram. Proportions of different pure poles for Central Tennessee sphalerites have been reported Fig. 29. The diagram evidence the distribution of sphalerite from central Tennessee between the pole 2+ and 4+ mainly associated with sulfur. In these ternary diagram, the circle radius is proportional to germanium concentration. Germanium concentrations have been estimated qualitatively by subtracting the height after the edge by the height before the edge.

All sphalerite samples are composed by these three peaks describe above and can be divided a linear combination of these peaks. All sphalerite samples will be presented in ternary diagram with the three peaks as an apex of the diagram Fig. 29 & Fig. 30.

In ternary diagram for Central Tennessee (CT), samples have been divided in dark and light bands but due to the spot size and the complex geometry between the two bands, it was likely that some samples call dark bands are mainly composed by light bands and conversely. For dark bands, data are scattered between the pole sph1 and sph2, but mainly close to the pole sph2 (proportion of $\text{Ge}^{4+}\text{S} > 35\%$). For light bands, data are scattered between the same two poles evenly (proportion of Ge^{4+}S between 0 and 100%).

In diagram for East Tennessee, brown sphalerites (BET) are scattered between the same pole sph1 and sph2 as dark bands sphalerite from Central Tennessee, but with a proportion of $\text{Ge}^{4+}\text{S} > 75\%$. For the yellow sphalerite (YET), data are scattered between the pole sph2 and sph3 but mainly close to the pole sph3.

Some data in sphalerite from Central Tennessee are shifted toward pole sph3, but these data correspond to low germanium concentration, which means that the shift probably comes from the background noise. For low germanium concentration, the partition between the three spectra sph1, sph2 and sph3 could lead to some uncertainty.

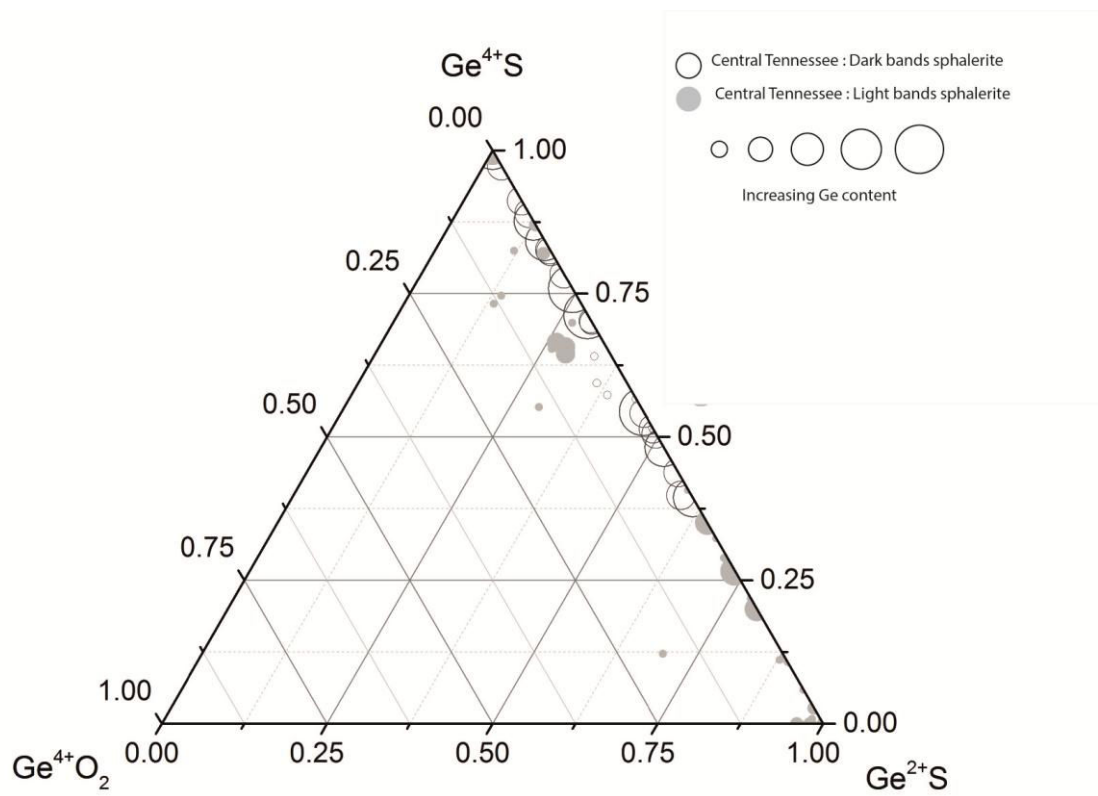


Fig. 29 Ternary diagram for germanium configuration in samples from central Tennessee.

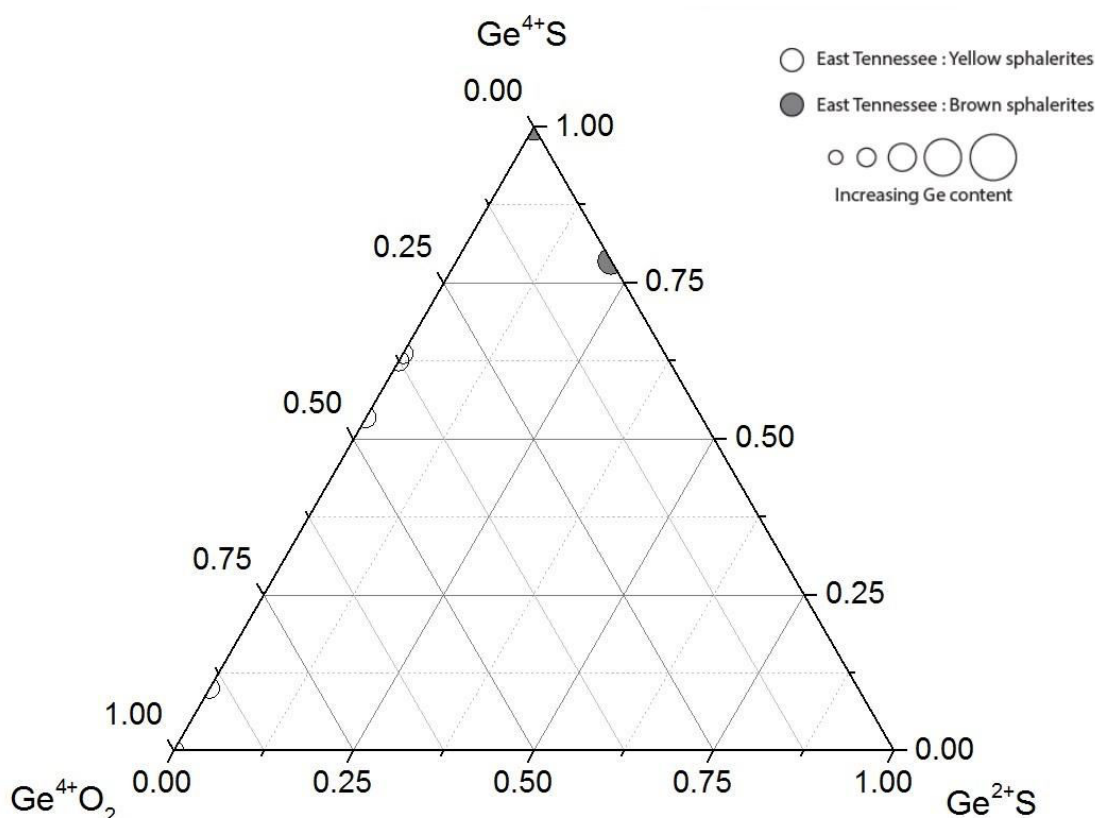


Fig. 30 Ternary diagram for germanium configuration in samples from east Tennessee.

In sphalerites from Tennessee's MVT, germanium is mainly associated with sulphur, under 2+ or 4+ forms, but in yellow sphalerites from East Tennessee, germanium is associated with oxide. This configuration with germanium associated with oxide could be interpreted as small inclusion of germanium oxide in sphalerite lattice. None inclusion has been found in sphalerite by optic and electronic microscopy, therefore this association sphalerite with germanium oxide should be done at nanometric scale.

D. Discussion

I. Implication on experimental conditions.

The spot size (300 x 100 μm) allows the generation of more photons which allows having a better signal and determine germanium configuration for low concentration samples as yellow sphalerites from East Tennessee. The conditions used in this studies (with crystal analyzers) are complementary to those used by Cook et al. (2015), which have a smaller spot size but requires richer contents in germanium.

II. Implication on sphalerite conditions of formation.

The existence of different germanium configuration associated with sphalerite implies differences during sphalerites formation. Two different systems with germanium associated with sphalerite can be proposed:

One with germanium only associated with sulfur, under 2+ and 4+ forms. This configuration was found in sample from Central Tennessee and in brown sphalerite from East Tennessee.

And one with germanium only under 4+ form associated with sulfur or oxygen. This configuration was only found in Yellow sphalerite from East Tennessee.

In the both district, sphalerites have the same temperature of formation (Gratz and Misra, 1987), between 100 and 150°C (373 and 423°K respectively), determined by fluid inclusion study, but not the same germanium configuration, therefore this parameter didn't control the form of germanium. The different forms of germanium should be link to the redox condition. Bernstein, 1985 have proposed three diagrams for germanium speciation in hydrothermal environment with sulfur and oxygen (at 298.15, 500 and 1000°K).

The temperatures given by fluid inclusion study are the minimal temperature of trapping, so the temperature of formation should superior or equal to these temperatures. The three diagrams have temperature too far from temperature found in MVT deposits. A diagram at 400°K was calculated by using thermodynamic data resumed in Robie, R.A. et al. (1978) and found by Murray and O'Hare, (1984) (Fig. 31). In this diagram, the species GeS, which correspond to germanium 2+ with sulfur, is metastable under observed condition (Bernstein, 1985), and are represented by the grey zone. This diagram could explain this difference between the two systems. According to this diagram, the first system corresponds to conditions close to the equilibrium between Ge and GeS₂. This condition corresponds to Log S₂ > 16.1 with Log O₂ inferior to -62.5. The second system corresponds to conditions close to the equilibrium between GeS₂ and GeO₂, which correspond to Log S₂ > -16.1 and log O₂ > 62.5.

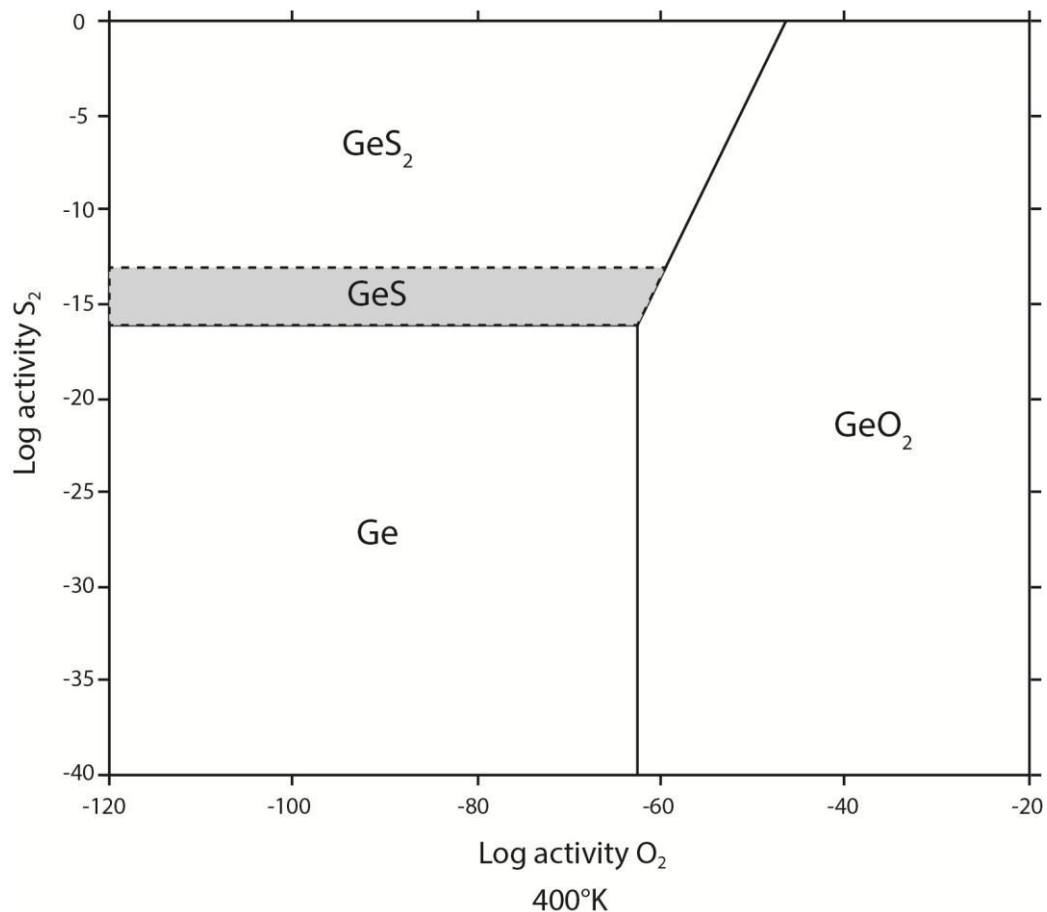


Fig. 31 Diagram Log S₂ versus Log O₂ for germanium species at 400°K adapted from (Bernstein, 1985)

This diagram give the speciation of germanium species but not the germanium configuration in sphalerite, but it allow to estimate the red-ox condition which occur in sphalerite. The differences between sphalerites from Central and East Tennessee, which correspond to germanium with sulfur or oxygen, is control by oxygen fugacity because at the same level of sulfur fugacity, the germanium configuration is not the same with the oxygen fugacity. The study of germanium configuration could be used to estimate the oxygen fugacity in sphalerite from MVT deposits.

E. Conclusion

Three germanium configurations have been found in sphalerite sample from Tennessee MVT in Central and East Tennessee. The first configurations correspond to Ge²⁺ associated with sulfur in tetrahedral coordination. The second one corresponds to Ge⁴⁺ associated with sulfur in tetrahedral coordination. The last configuration corresponds to Ge⁴⁺ associated with oxygen, which can be interpreted as small nano-inclusion of germanium oxide in sphalerite lattice. Three germanium configuration have been found which can be divided in

two systems : one with Ge^{2+} and Ge^{4+} associated with sulfur which represent most of samples, and one system with Ge^{4+} with sulfur and oxygen. These two systems have been interpreted in terms of sphalerite formation by using a diagram Log activity S_2 versus Log activity O_2 to determine deposit formation.

F. Acknowledgements

This research project was funded by an inter-CARNOT grant (CARNOT ICEEL and BRGM). We acknowledge the European Synchrotron Radiation Facility for the beamtime and access to their installation. We thank the FAME team for their help on the preparation of the experiment, support during beamtime and teaching concerning data processing and ID26 for the loan of analyzer crystals. We thank the Royal Museum for Central Africa, Tervuren, Belgium for providing us renierite sample. We also acknowledge Olivier Rouer, from SCMEM-GeoRessources (UMR 7359, Université de Lorraine), for his help on electron microprobe; Isabelle Bihannic, from LIEC laboratory (UMR 7360, Université de Lorraine), for the XRD support and Peiffert Chantal, from GeoRessources laboratory (UMR 7359, Université de Lorraine), for the LA-ICP-MS analyses.

G. Bibliography

Andrew J. Pugsley, Craig L. Bull, Andrea Sella, Gopinathan Sankar, and Paul F. McMillan, 2011, XAS/EXAFS studies of Ge nanoparticles produced by reaction between Mg_2Ge and GeCl_4 : Journal of Solid State Chemistry, v. Volume 184, Issue 9, p. 2345–2352.

Beaudoin, G., 2000, ACICULAR SPHALERITE ENRICHED IN Ag, Sb, AND Cu EMBEDDED WITHIN COLOR-BANDED SPHALERITE FROM THE KOKANEE RANGE, BRITISH COLUMBIA, CANADA: The Canadian Mineralogist, v. 38, no. 6, p. 1387–1398, doi: 10.2113/gscanmin.38.6.1387.

Benedetto, F.D., Bernardini, G.P., Costagliola, P., Plant, D., and Vaughan, D.J., 2005, Compositional zoning in sphalerite crystals: American Mineralogist, v. 90, no. 8-9, p. 1384–1392, doi: 10.2138/am.2005.1754.

Bernstein, L.R., 1985, Germanium geochemistry and mineralogy: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 49, no. 11, p. 2409–2422, doi: 10.1016/0016-7037(85)90241-8.

Bernstein, L.R., Reichel, D.G., and Merlino, S., 1989, Renierite crystal structure refined from Rietveld analysis of powder neutron-diffraction data: *American Mineralogist*, v. 74, no. 9-10, p. 1177–1181.

Bowron, D.T., Newport, R.J., Rigden, J.S., Tarbox, E.J., and Oversluizen, M., 1996, An X-ray absorption study of doped silicate glass, fibre optic preforms: *Journal of Materials Science*, v. 31, no. 2, p. 485–490, doi: 10.1007/BF01139168.

Butterman, W.C., and Jorgenson, J.D., 2005, *Mineral Commodity Profiles: Germanium*.

Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Brugger, J., Etschmann, B., Howard, D.L., Jonge, M.D. de, Ryan, C., and Paterson, D., 2012, Determination of the oxidation state of Cu in substituted Cu-In-Fe-bearing sphalerite via μ -XANES spectroscopy: *American Mineralogist*, v. 97, no. 2-3, p. 476–479, doi: 10.2138/am.2012.4042.

Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Pring, A., Skinner, W., Shimizu, M., Danyushevsky, L., Saini-Eidukat, B., and Melcher, F., 2009, Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 73, no. 16, p. 4761–4791, doi: 10.1016/j.gca.2009.05.045.

Cook, N.J., Etschmann, B., Ciobanu, C.L., Geraki, K., Howard, D.L., Williams, T., Rae, N., Pring, A., Chen, G., Johannessen, B., and Brugger, J., 2015, Distribution and Substitution Mechanism of Ge in a Ge-(Fe)-Bearing Sphalerite: *Minerals*, v. 5, no. 2, p. 117–1132, doi: 10.3390/min5020117.

Gratz, J.F., and Misra, K.C., 1987, Fluid inclusion study of the Gordonsville zinc deposit, central Tennessee: *Economic Geology*, v. 82, no. 7, p. 1790–1804, doi: 10.2113/gsecongeo.82.7.1790.

Gurman, S.J., 1982, EXAFS studies in materials science: *Journal of Materials Science*, v. 17, no. 6, p. 1541–1570, doi: 10.1007/BF00540779.

Hazemann, J.L., Proux, O., Nassif, V., Palancher, H., Lahera, E., Da Silva, C., Brillard, A., Testemale, D., Diot, M.A., Alliot, I., Del Net, W., Manceau, A., Gélébart, F., Morand, M., et al., 2009, High-resolution spectroscopy on an X-ray absorption beamline: *Journal of synchrotron radiation*, v. 16, no. Pt 2, p. 283–292, doi: 10.1107/S0909049508043768.

Höll, R., Kling, M., and Schroll, E., 2007, Metallogenesis of germanium—A review: *Ore Geology Reviews*, v. 30, no. 3–4, p. 145–180, doi: 10.1016/j.oregeorev.2005.07.034.

Johan, Z., 1988, Indium and germanium in the structure of sphalerite: an example of coupled substitution with Copper: *Mineralogy and Petrology*, v. 39, no. 3–4, p. 211–229, doi: 10.1007/BF01163036.

Llorens, I., Lahera, E., Delnet, W., Proux, O., Braillard, A., Hazemann, J.-L., Prat, A., Testemale, D., Dermigny, Q., Gelebart, F., Morand, M., Shukla, A., Bardou, N., Ulrich, O., et al., 2012, High energy resolution five-crystal spectrometer for high quality fluorescence and absorption measurements on an x-ray absorption spectroscopy beamline: *The Review of scientific instruments*, v. 83, no. 6, p. 063104, doi: 10.1063/1.4728414.

Matsubara, E., Harada, K., Waseda, Y., Inoue, A., Bizen, Y., and Masumoto, T., 1988, X-ray diffraction study of an amorphous Al₆₀Ge₃₀Ni₁₀ alloy: *Journal of Materials Science*, v. 23, no. 10, p. 3485–3489, doi: 10.1007/BF00540483.

Murray, W., and O'Hare, P.A., 1984, Thermochemistry of inorganic sulfur compounds II. Standard enthalpy of formation of germanium disulfide: *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 16, no. 4, p. 335–341, doi: 10.1016/0021-9614(84)90173-3.

Newville, M., 2001, *IFEFFIT*: interactive XAFS analysis and *FEFF* fitting: *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 8, no. 2, p. 322–324, doi: 10.1107/S0909049500016964.

Newville, M., Līviņš, P., Yacoby, Y., Rehr, J.J., and Stern, E.A., 1993, Near-edge x-ray-absorption fine structure of Pb: A comparison of theory and experiment: *Physical Review B*, v. 47, no. 21, p. 14126–14131, doi: 10.1103/PhysRevB.47.14126.

Pfaff, K., Koenig, A., Wenzel, T., Ridley, I., Hildebrandt, L.H., Leach, D.L., and Markl, G., 2011, Trace and minor element variations and sulfur isotopes in crystalline and colloform ZnS: Incorporation mechanisms and implications for their genesis: *Chemical Geology*, v. 286, no. 3–4, p. 118–134, doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.04.018.

Pokrovski, G.S., Martin, F., Hazemann, J.-L., and Schott, J., 2000, An X-ray absorption fine structure spectroscopy study of germanium-organic ligand complexes in aqueous solution: *Chemical Geology*, v. 163, no. 1–4, p. 151–165, doi: 10.1016/S0009-2541(99)00102-3.

Proux, O., Biquard, X., Lahera, E., Menthonnex, J.-J., Prat, A., Ulrich, O., Soldo, Y., Trévisson, P., Kapoujyan, G., Perroux, G., Taunier, P., Grand, D., Jeantet, P., Deleglise, M., et al., 2005, FAME: a new beamline for x-ray absorption investigations of very-diluted systems of environmental, material and biological interests: *Physica Scripta*, v. 2005, no. T115, p. 970, doi: 10.1238/Physica.Topical.115a00970.

Proux, O., Nassif, V., Prat, A., Ulrich, O., Lahera, E., Biquard, X., Menthonnex, J.J., and Hazemann, J.L., 2006, Feedback system of a liquid-nitrogen-cooled double-crystal monochromator: design and performances: *Journal of synchrotron radiation*, v. 13, no. Pt 1, p. 59–68, doi: 10.1107/S0909049505037441.

Ravel, B., and Newville, M., 2005, *ATHENA*, *ARTEMIS*, *HEPHAESTUS*: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT*: *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 12, no. 4, p. 537–541, doi: 10.1107/S0909049505012719.

Robie, R.A., Hemingway, B.S., and Fisher, J.R., 1978, Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ pascals) pressure and at higher temperatures: Geological Survey, Washington, DC (USA) USGS-BULL-1452 ON: DE83900380.

Valeev, R.G., Surnin, D.V., Beltyukov, A.N., Vetoshkin, V.M., Kriventsov, V.V., Zubavichus, Y.V., Mezentsev, N.A., and Eliseev, A.A., 2010, Synthesis and structural study of the ordered germanium nanorod arrays: *Journal of Structural Chemistry*, v. 51, no. 1, p. 132–136, doi: 10.1007/s10947-010-0201-1.

Ye, L., Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Yuping, L., Qian, Z., Tiegeng, L., Wei, G., Yulong, Y., and Danyushevskiy, L., 2011, Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study: *Ore Geology Reviews*, v. 39, no. 4, p. 188–217, doi: 10.1016/j.oregeorev.2011.03.001.

Chapitre 4 TRACE ELEMENTS DISTRIBUTION (CU, GA, GE, CD AND FE)
IN SPHALERITE FROM TENNESSEE'S MVT DEPOSITS, USA THROUGH
COUPLED EMPA, LA-ICP-MS, RAMAN SPECTROSCOPY AND
CRYSTALLOGRAPHIC APPROACHES

Trace elements distribution (Cu, Ga, Ge, Cd and Fe) in sphalerite from Tennessee's MVT deposits, USA through coupled EMPA, LA-ICP-MS, Raman spectroscopy and crystallographic approaches.

**Julien BONNET^{a,b}, Laurent BAILLY^b, Régine MOSSER-RUCK^a, Marie-Camille CAUMON^a,
Olivier ROUER^a, Anne-Sylvie ANDRE-MAYER^a, Jean CAUZID^a, Chantal PEIFFERT^a**

^a GeoRessources, Université de Lorraine-CNRS-CREGU, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex,
France

^b BRGM, DGR/MIN, 3, Av. Claude Guillemin, BP 6009, F-45100 Orléans, France

Zinc mines of Tennessee are known to hold high concentrations of some trace elements (Cu, Ga, Ge, Fe and Cd). Two mining districts in the center of Tennessee (Central Tennessee Mines: CT) and in the east (East Tennessee Mines: ET) have been studied and compared in order to (i) understand the substitution mechanisms which control the incorporation of trace elements in sphalerite and (ii) relate these mechanisms to metals deposit conditions. Electron microprobe and LA-ICP-MS analyses have revealed a chemical zoning in sphalerite together with two main couplings of trace elements: copper, germanium and gallium on one hand, and iron and cadmium in the other one. The zoning has been interpreted in terms of substitution mechanisms by different equations as $2\text{Cu}^+ + \text{Ge}^{4+} \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$, $\text{Cu}^+ + \text{Ga}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+} + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ which are already described in literature but also new ones involving Ge^{2+} and vacancies: $\text{Ge}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$, $\square + \text{Ge}^{4+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ and $\square + 2\text{Ga}^{3+} \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$.

Electron microprobe analyses on euhedral crystals of sphalerite have highlighted a specific correlation between the presence of trace elements and preferential crystallographic growth directions: copper and germanium are preferentially incorporated following the [010] growth direction while cadmium is preferentially incorporated following the [110] growth direction. In some samples, the Raman spectroscopy has highlighted for the first time, a possible coexistence of two different crystallographical forms of ZnS, the cubic sphalerite and a non-cubic form which might be a wurtzite-type. This result correlated to LA-ICP-MS analyses has also demonstrated a relationship between trace elements contents and

crystallographic structure: the non-cubic form of ZnS is enriched in copper, germanium and gallium while iron and cadmium are the most abundant trace elements in the cubic sphalerite. If most of the main substitution mechanisms are observed in sphalerites of the two mining districts, they differ by their germanium grade and also its valence. These differences are both interpreted in terms of fluid composition and redox of the deposit conditions suggesting two different mineralizing episodes in Tennessee.

Keywords: Zinc deposits, MVT, Sphalerite, Trace elements, LA-ICP-MS, EMPA, Raman spectroscopy.

A. Introduction:

Recently the worldwide demand for germanium (Ge), gallium (Ga), indium (In) and cadmium (Cd) has increased, especially with the development of some sectors of the high-tech industry, as the manufacturing of photovoltaic solar cells. These elements are extracted from different primary sources: germanium can be extracted from coal or zinc ore; gallium is an important by-product of bauxite and zinc ore; indium can be extracted from tin, copper and zinc ores; and cadmium is extracted only from zinc ore.

Cd is found in all types of Pb-Zn deposits (average 5000 ppm)(Cook et al., 2009; Ye et al., 2011), whereas germanium, gallium and indium occur with variable amounts in specific deposit types:

- Ge is concentrated in Mississippi Valley Type (MVT) deposits (≈ 100 -300 ppm), in Sedex deposits (50 ppm), in epithermal deposits (10-100 ppm) (Höll et al., 2007; Cook et al., 2009; Ye et al., 2011),
- In is concentrated in Volcanogenic Massive Sulfide (VMS) deposits (100-200 ppm)(Ye et al., 2011), in Sedex deposits (100-300 ppm) (Ye et al., 2011), or in epithermal deposit (up to 500 ppm) (Cook et al., 2009; Ye et al., 2011).
- Ga is present in MVT (≈ 100 ppm), Sedex (≈ 50 ppm) and VMS (≈ 100 -200 ppm) (Cook et al., 2009; Ye et al., 2011).

Since the 70's (Jolly and Heyl, 1968), the presence of many trace elements as Cu, Ga and Ge within sphalerite from Central Tennessee has been recognized. Zinc concentrates arising

from these MVT deposits are characterized by highly variable in germanium, gallium and cadmium grades. The highest contents in Ge and Ga are known to occur in the central Tennessee MVT deposits (250 ppm Ge and 800 ppm Ga), and are lower in the eastern ones (less than 30 ppm Ge and 200 ppm Ga) despite very similar geological features. Many studies have been led on these districts, but mainly focused on structural geology (Kyle, 1976; Jones, 1988), geochronology (Nakai et al., 1993), fluids composition (Gratz and Misra, 1987; Gratz and Misra, 1987; Haynes and Kesler, 1987; Kesler et al., 1994c; Kesler et al., 1996), isotopic signatures with sulphur isotopes to investigate the sulphur sources and sulphide precipitation and lead isotopes to investigate the source of metals (Kesler and Pluijm, 1990; Kesler et al., 1994a; Peevler et al., 2003).

Since the precursor work of Jolly and Heyl (1968), no recent study has investigated trace elements distribution in sphalerite from MVT deposits of Tennessee using modern micro analytical techniques. The present study characterizes trace elements distribution (Ge, Ga, Cd, Fe and Cu) in sphalerite from the Central and Eastern Tennessee MVT deposits using combined optical observations, Raman spectroscopy, electron microprobe and LA-ICP-MS, in order to (i) highlight the different substitution mechanisms for the incorporation of trace elements in sphalerite and correlate their distribution with the structure of ZnS and ii) attempt to relate these mechanisms to metals deposit conditions.

B. Geological Setting:

Zinc mines of Tennessee are located between the Mississippi valley and the Appalachian mountains, in the USA. Two main districts are distinguished:

- The mines of Central Tennessee (CT) are located in the center of the state and in the Nashville dome within the Cincinnati arch (Fig. 32B). It consists in three mines, Cumberland, Elmwood and Gordonsville,
- Mines of East Tennessee (ET) are located in the eastern part of the Tennessee state and within the Appalachian basin. It consists in three mines: Young, Coy and Immel. It is also called Mascot-Jefferson City District.

In both districts, Zn mineralization is hosted within ordovician rocks belonging to the Knox group (Fig. 32A).

1. The Central Tennessee mining district (CT):

Deposits were discovered in 1963, by the New Jersey Zinc Company (Callahan, 1977). They have been studied by many authors (Jolly and Heyl, 1968; Kyle, 1976; Callahan, 1977; Fischer, 1977; Gaylord, W. B. and Briskey, J. A., 1983; Gratz and Misra, 1987; Gaylord, W. B., 1995). The mineralization is hosted between the lower and middle members of the Mascot Formation (Gaylord, W. B. and Briskey, J. A., 1983), which is composed of a light-olive to gray-olive finely crystalline dolostone with 10% of altered and unaltered limestones (Fischer, 1977). The underlying Kingsport Formation is composed of a brown massive limestone with some interbeds of light-olive-gray to brownish gray finely crystalline dolostones (Fischer, 1977). The mineralization is hosted in a brecciated system resulting from the dissolution of limestone beds in the Mascot and the Kingsport Formations (Gaylord, W. B. and Briskey, J. A., 1983). The brecciation processes have been well studied by Crawford and Hoagland (1968), Hill et al. (1971) and McCormick et al. (1971) especially in the mines of the East Tennessee. Several episodes of brecciation occur during the history of deposits: the late breccia comes after the Post Knox Unconformity and concerns the underlying formation (Kyle, 1976; Gaylord, W. B. and Briskey, J. A., 1983). The mineralization is mainly located in the upper part of the dissolution collapse breccia (Kyle, 1976; Gaylord, W. B. and Briskey, J. A., 1983), only few Pb-Zn veins passing through the Post Knox Unconformity until the surface in Mississippian rocks (Jewell et al., 1947; DeGroodt, 1973). The mineralization consists in dark reddish brown and yellowish brown sphalerites (Fig. 33A) associated with calcite, fluorite, barite and some traces of galena, pyrite and marcasite (Gaylord, W. B. and Briskey, J. A., 1983). Calcite is the main gangue mineral (Gaylord, W. B. and Briskey, J. A., 1983). By semiquantitative spectrographic analyses, Jolly and Heyl (1968) measured, Fe, Mg Ti, Mn, Ag, Cd, Cu, Ge, Hg, Pb, and Ga as main trace elements in sphalerites of the CT district. The mineralization is also accompanied by bituminous materials and liquid hydrocarbons (Gaylord, W. B. and Briskey, J. A., 1983). The composition of mineralizing fluids has been studied by Gratz and Misra (1987) through fluid inclusions in the early calcite. The salinity is ranging between 21 and 23 wt% NaCl with homogenization temperatures ranging between

100 and 130°C. The mineralizing have precipitated both sulphurs and carbonates, therefore the fluid is not responsible for the carbonate dissolution (Kyle, 1976).

2. The East Tennessee mining district (ET):

A first mine, near Jefferson city, was discovered in 1913, by the American Zinc Lead and Smelter Company (Laurence, 1971). Immel, Coy and Young were then discovered after World War II (Crawford et al., 1969; Hathaway, 1969; McCormick et al., 1969). These zinc deposits have been studied by many authors (Brokaw and Jones, 1946; Crawford et al., 1969; McCormick et al., 1969). The mineralization is hosted in the upper part of the Kingsport Formation and in the lower part of the Mascot Formation (Brokaw and Jones, 1946). In the ET district, the Kingsport Formation is composed by many dolostone beds with interbeds of limestone in the upper part of the formation and by massive limestones with interbeds of dolostone in the lower part. Deposits are located in an anticline cut by a NE-SW thrust fault (Brokaw and Jones, 1946) formed during the Alleghenian orogeny (325-260 Ma) (Hatcher and Odom, 1980). The mineralization is hosted in a brecciated system described by many authors (Crawford and Hoagland, 1968; Hill et al., 1971; McCormick et al., 1971). Breccia is resulting of the collapse of the formation following the dissolution of limestone beds. The dissolution is linked to the Post Knox Unconformity: during the emersion of the carbonate platform, a karst was formed between the Mascot and the Kingsport formations leading the dissolution of limestone beds (Bridge, 1956; Harris L.D, 1969; Maher, 1971). The mineralization consists of mainly sphalerite with minor galena, pyrite, marcasite and some quantities of fluorite, calcite and bitumen (Misra and Fulweiler, 1995). The majority sphalerite from the ET district is poor in Fe (< 1 %) and pale yellow in color (Fig. B). Locally, a second type of sphalerite enriched in iron (> 5 %) and dark brown in colour is described (Misra and Fulweiler, 1995). The two varieties have been observed together in only one mineralized occurrence in the Coy mine (Fig. 33C). Hill (1969) believed that the dark brown sphalerite represents a later phase of the mineralization. The main gangue mineral is dolomite (Misra and Fulweiler, 1995). Trace elements measured in these two types of sphalerite are mostly Fe and Cd, (Craig et al., 1983) with evidence of large variations in Fe and Cd contents. Rb-Sr dating on sphalerite is 377 ± 29 Ma (Nakai et al., 1990; Nakai et al., 1993), which corresponds to the Acadian orogeny (380-350 Ma). The composition of fluids has been studied by many authors (Roedder, 1971; Zimmerman and Kesler, 1981; Taylor et

al., 1983) through fluid inclusions in sphalerite. The salinity ranges between 17 and 22 wt% eq NaCl and the homogenization temperatures between 100 and 180°C. Strontium isotopic studies have suggested the underlying lower Ordovician and lower Cambrian sediments as the sources of mineralizing fluids (Kesler et al., 1988; Furman et al., 1990).

3. Comparison between East and Central Tennessee districts:

The two districts share many similarities: i) Zn mineralization is hosted by the same host rocks: the Mascot and the Kingsport Formations, early Ordovician in age; ii) Zn mineralization fills open spaces in dissolution collapsed breccia; iii) The collapse is linked to the Post Knox Unconformity; iv) The main Zn ore consists of iron-poor sphalerite; v) Sphalerite is associated with minor or traces of dolomite, calcite, galena, pyrite, marcasite, fluorite, barite and bitumen; vi) The mineralized fluids have a similar signature with a salinity around 20 wt% eq NaCl and homogenization temperatures between 100 and 150°C (Roedder, 1971; Zimmerman and Kesler, 1981; Taylor et al., 1983); vii) the lead isotopic signatures are very close (Kesler et al., 1994a; Kesler et al., 1994b)

The main differences between mines from the two districts are i) tectonic and structural: deposits in the ET district have been disrupted by thrust faults whereas those of the CT are relatively flat with no faulting; in deposits of the CT, there are much more open spaces and euhedral crystals than in those of the ET; some sphalerites occur in the Mississippian rocks only in the mines of the CT; ii) mineralogic: the main mineral gangue is calcite in deposits of the CT district while it is dolomite in the ET district; galena, barite, fluorite and organic matter are less abundant in deposits of the ET district (Gaylord, W. B. and Briskey, J. A., 1983); and the majority sphalerite is brown in deposits of the CT districts while it is yellow in deposits of the ET district.

the Coy mine (ET district) was removed in a vein filled with both yellow and brown sphalerites (Fig. 33C).

a) Macroscopic samples.

Sphalerite from the Central Tennessee district appears as dark brown well-formed crystals (Fig. 2D) locally associated with euhedral crystals of galena, golden calcite, barite and colourless to purple fluorine. Bitumen droplets are frequently observed at the surface of sphalerite.

In the ET district, sphalerite is pale yellow (Fig. 33E) and appears as colloform masses. Well-crystallized crystals are rarely observed. Bitumen droplets are also observed whereas galena is missing. Only one occurrence of brown-dark sphalerite, similar to the one described in the mines of the CT district, was observed in the Coy mine, in close association with yellow sphalerite (Fig. 33F). The order of crystallization between the two varieties was not clearly established.

b) Microscopic samples.

At a microscopic scale, in polarized transmitted light, sphalerite from the CT district exhibits an alternating growing zones ranging in colour from yellow to orange, called respectively light bands and dark bands in the following text (Fig. 33G). In details, the zonation is very complex and limits of crystals are hard to define.

In polarized light, yellow sphalerites from the ET district mainly consist of translucent and coarser crystals and in some samples, sphalerite appears as a succession of “colloform” bands of 1 to 2 mm in thickness, ranging in color from colourless to pale yellow (Fig. 33H). In this sample, deposition starts with dusty sphalerites rich in tiny fluid inclusions (less than 5 μm) and continues with more translucent and coarser crystals. Brown sphalerites from ET are homogenous without colour zoning in polarized light (Fig. 33I).

In cross polarized transmitted light, a strong anisotropy can be observed on polished thin and thick sections of sphalerites, ranging from randomly distributed gridiron texture to texture similar to polysynthetic twinnings (Fig. 33 J&K). These textures, first described in sphalerite from the Elmwood-Gordonsville deposits by Seal II et al. (1985) are commonly observed in samples from the two districts.

The apparition of the complex zonation observed in some sphalerites from the CT district can be revealed and improved by etching of the surface of crystal with a dilute hypochlorite (NaClO) solution. Dark bands appear specifically etched (Fig. 33L & Fig. 34). In the case of sphalerite of the ET district, no zonation of the crystal was observed after etching with NaClO .

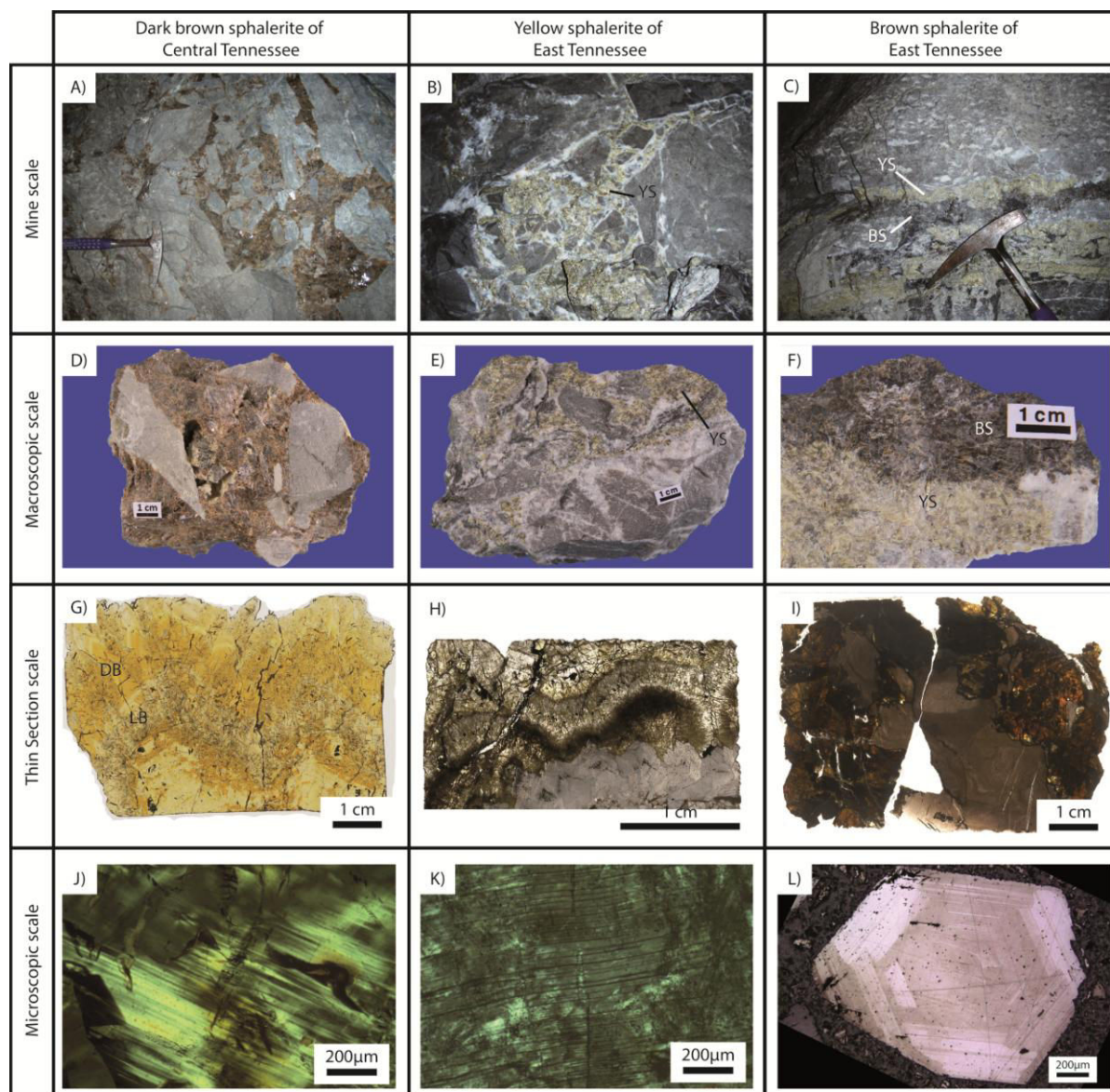


Fig. 33. Samples of sphalerite from Tennessee's mines. A) Brown sphalerite from the CT district filling brecciated structure. B) Yellow sphalerite from the ET district in breccia. C) Brown sphalerite from the ET district in contact with yellow sphalerite. Only one occurrence in Coy mine. BS: Brown sphalerite; YS: Yellow sphalerite D) Macroscopic sample of brown sphalerite (CT district). E) Sample of yellow sphalerite (ET district). F) Sample showing a contact between brown and yellow sphalerites (ET district). G) Thin section of a brown sphalerite from the CT district with dark (DB) and light bands (LB). H) Thin section of a yellow sphalerite from the ET district showing a "colloform" texture. I) Thin section of a brown sphalerite from the ET district (only one occurrence). J) Thin section of sphalerite from the CT district observed between crossed polarizers and showing the anisotropy of sphalerite. K) Thin section of sphalerite from the ET district observed between crossed polarizers showing the anisotropy of sphalerite. L) Cristal of sphalerite observed in reflected light showing a zoning after a treatment with bleach.

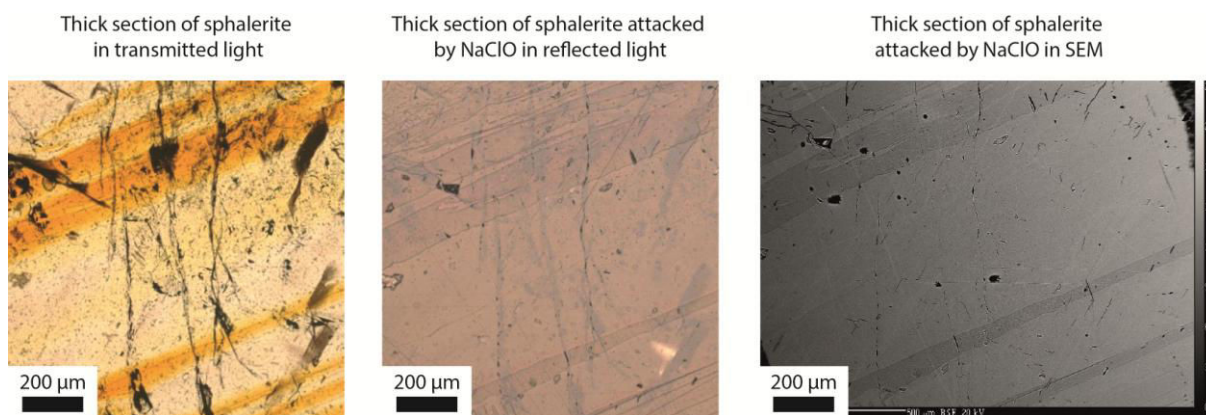


Fig. 34 NaClO etching on a sphalerite of the Central Tennessee district.

2. Analytical methods:

a) Whole rock analyses

Whole rock analyses were performed on concentrates of sphalerites by ALS laboratory (Ireland) using two protocols: (i) the first ME-ICPORE consists of an oxidizing digestion by HNO_3 , KClO_4 and HBr and the composition of the final solution in dilute aqua regia is determined by ICP-AES (Ag, As, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, P, S, Sb, Tl et Zn); (ii) the second ME-MS61 (48 éléments) involves four acid “near total” digestions and the solution is analyzed by ICP-MS and ICP-AES (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Cs, Fe, Ga, Ge, Hf, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, ZN, Zr).

b) Electron microprobe analyses

Electron micro-probe analyses were performed on a Cameca SX 100 microprobe (GeoRessources laboratory - Service Commun de Microscopie Electronique et Microanalyses). The microprobe is equipped with five wavelength dispersion spectrometers (WDS) provided by classic crystal analysers (TAP, LiF, PET) including one equipped with a large crystal (LLiF and LPET).

The major elements were analysed with an accelerating voltage of 20kV, an electron beam current of 20 nA and a counting time of 10 seconds for each elements (which provides a precision of the order of 0,8% on the measurement). These major elements are Zn analysed on $\text{K}\alpha$ line with a LiF crystal, S on $\text{K}\alpha$ line with a PET crystal, and Fe on $\text{K}\alpha$ line with a LiF crystal. For Zn and S calibration, a sphalerite with no Ge was used (Santander’s blende) and

Fe content was calibrated with pyrite FeS_2 . Measurements of background noise were made at 1500 steps from peak for S and Zn, and at 600 steps from peak for Fe. Negative values are calculated using a slope of 1.2 for these three elements.

Ge was analysed either on $\text{L}\alpha$ line with a TAP analyser crystal or on $\text{K}\alpha$ line with a LiF analyser crystal. For sphalerites analysed in this study, Ge is only present as trace elements. To optimize the dosage of Ge, an acceleration voltage of 25kV and an electron beam current of 150 nA were chosen, this method allows to obtain a good counting rate maintaining a non-destructive technique. Then, the standard use for Ge calibration (Ge metal), were used to made counts on spectrometers equipped with TAP, LiF and LLiF crystals. For a counting time of 60 seconds, counts obtained are of the order of 19 000 shots with LiF crystal, 26 000 shots with TAP crystal and 63 000 shots for LLiF crystal. The LLiF crystal was selected for the determination of Ge in trace in sphalerites. The next problem was the proximity of Ge's peak (position $\sin \theta = 0.31137$) with the $\text{K}\beta$ peak of Zn (position $\sin \theta = 0.32167$). For having a correct counting on Ge in Sphalerite type matrix, it is necessary to have the same count rate at Ge's emission position and at the background noise position in a Ge free sphalerite thereby when the count rate on Ge becomes significant, the difference of counting between Ge's peak and background noise is enough large to validate the measurement performed. It is not possible to perform the counting measure of the background noise to a positive position from the Ge peak due to the proximity of Zn $\text{K}\beta$ peak. Therefore, the measurement of the background noise must be taken at remote position of Ge peak. Some statistics counting have showed that the best position for the background noise is located at 5550 step from Ge $\text{K}\alpha$ peak. Under these conditions, and on the standard sphalerite, the counting rate for 60 seconds is about 59000 on Ge $\text{K}\alpha$ peak and on background noise measurement at positive position. The negative position of background noise is calculated by a slope of 1.01. This method was first applied on the sphalerite standard to note that it contains no Ge (The counting on the peak is the same as in on the background noise). The limit of detection calculated by the software (Cameca - Sight software Peak v5) is about 150-160 ppm.

The other trace elements were analysed with an acceleration voltage of 25kV and an electron beam current of 150 nA. For Cu calibration, native copper was used; Ga was calibrated by GaAs and Cd by cadmium metal. Measurements of background noise were made at 600 steps from peak for Cu, Cd and Ga. Negative values are calculated using a slope

of 1.2 for Cu and Cd and a slope of 1.1 for Ga. The limit of detection calculated by the software (Cameca – Sighth software Peak v5) is about 500 ppm for Fe, 200 ppm for Cu, 180 ppm for Ga and 400 ppm for Cd.

349 analyses were performed on sphalerites from the CT district and 339 on those from the ET district. Elements like Ag, Mn, Sb, Pb, Co, Ni, As, Sn, Te and Se have been investigated by electron microprobe but they were not detected or below detection limits under the operating conditions used.

c) LA-ICP-MS analyses

LA-ICP-MS analyzes were carried out at the Georessources laboratory, Nancy. LA-ICP-MS is composed of a 193 nm Microlas Pro Arf Excimer coupled with an Agilent 7500c quadrupole mass spectrometer. Analytical settings for laser ablation and calibration are detailed in Leisen et al. 2012; Lach et al. 2013; Belissont et al. 2014. The zinc concentration was used as internal standard and based on EMPA analysis. Samples were ablated with a 44 μm spot diameters. Elements measured and detection limits are summarized in (Table. 14).

Table. 14 Isotopes and detection limits (DL) for trace elements measured by LA-ICPMS.

Element	Fe	Cu	Ga	Ge	Cd
Measured Isotope	57	63	71	74	111
DL (ppm)	500	50	4	7	40

d) Raman spectroscopy

The Raman spectra are recorded using a LabRAM HR spectrometer (Horiba Jobin Yvon) equipped with a 600 $\text{g}\cdot\text{mm}^{-1}$ grating and an edge filter (GeoRessources laboratory). The confocal hole aperture is of 500 μm , the slit aperture is of 100 μm . The excitation beam is provided by an Ar^+ laser (Stabilite 2017, Spectra Physics, Newport Corporation) at 514.53 nm and a power of 100 mW, focused on the sample using a $\times 50$ objective (Olympus). Samples are mapped using the SWIFT mode (“on the fly” mode) with a step of 5 μm and an acquisition time of 0.5 s per step on areas ranging between 250 $\times$ 320 μm^2 and 950 $\times$ 970 μm^2 . Raman maps represent the presence or not of selected peaks up to three peaks simultaneously.

D. Results

1. Whole rock analyses

The results of whole rock analysis for samples and concentrates collected in mines of the both districts are reported in Table. 15.

Table. 15 Whole rock analyses of concentrates of sphalerites from different mines of Tennessee (in atom % and ppm) performed at ALS laboratory.

District		Central Tennessee Mine											East Tennessee Mine							
Mine		Cumberland							Elmwood		Gordonsville		Young	Coy						
Sample Id		CUM1	CUM1b	CUM2	CUM4	CUM5	CUM6	CUM7	ELM1	ELM3	GORD3	Average	YM1	COY1	COY1b	COY3	COY4	Average	COY2	
Type		DBS	DBS	DBS	DBS	DBS	DBS	DBS	DBS	DBS	DBS	DBS	YS	YS	YS	YS	YS	YS	BS	
Zn	%	63.0	64.4	63.6	64.4	66.3	64.1	63.5	64.4	64.7	65.5	64.4	61.5	60.4	63.2	63.7	62.0	62.2	59.4	
S	%	31.5	30.3	31.5	32.6	30.7	30.5	31.4	32.9	32.4	31.6	31.5	30.1	30.6	30.8	32.0	30.4	30.8	30.2	
Fe	ppm	2578.4	2603.0	2504.4	2414.1	2675.3	2233.5	1982.4	2486.9	2705.7	3840.2	2602.4	4978.1	2557.1	2560.8	2127.9	2632.6	2971.3	18327.1	
Cd	ppm	3901.7	3792.2	2286.1	2257.8	4071.4	3452.9	2195.2	2338.4	3186.8	4711.8	3219.4	3554.1	3486.3	3740.8	3376.8	3851.5	3601.9	4207.7	
Cu	ppm	1159.9	1179.1	620.3	586.8	811.1	995.1	1009.5	213.5	453.9	798.6	782.8	138.9	281.0	293.6	195.0	315.0	244.7	608.7	
Ga	ppm	1268.3	1288.1	911.4	329.8	824.7	1030.2	1210.4	135.5	330.0	659.2	798.7	149.7	190.7	194.6	144.4	289.6	193.8	23.6	
Ge	ppm	207.8	245.0	197.3	350.0	209.0	304.9	377.8	298.9	295.0	218.1	270.4	13.9	12.3	12.8	12.0	14.7	13.2	158.6	
Pb	ppm	126.8	133.9	33.7	45.4	149.2	83.8	47.2	99.7	112.3	564.7	139.7	197.8	286.3	284.1	110.6	107.2	197.2	362.7	
Co	ppm	1.2	1.2	3.1	1.2	1.0	0.9	1.9	1.3	1.2	1.1	1.4	4.0	3.9	4.2	4.2	2.2	3.7	19.1	
Mn	ppm	<5	<5	<5	<5	<5	<5	6.6	<5	<5	<5	6.6*	8.4	29.2	30.2	8.8	16.9	18.7	27.8	
Ni	ppm	0.7	0.6	0.5	0.4	0.5	0.4	0.9	<0.2	1.7	<0.2	0.7*	9.1	10.1	10.1	6.5	6.1	8.4	7.2	
Ag	ppm	0.7	0.7	<0.5	<0.5	0.9	0.7	3.0	17.9	5.5	0.9	3.8*	2.8	2.1	2.1	2.8	1.5	2.3	4.1	

(DBS: Dark Brown sphalerite; YS: Yellow sphalerite; BS: Brown sphalerite)

* Average calculated by using 0 when value is under detection limit

All samples correspond to nearly pure sphalerite. The iron content of sphalerite is low and similar in both districts ranging between 0.19% and 0.38% in samples from the Ct district and between 0.21 and 0.50% ppm in those of the ET district. Only one exception concerns a sample of the Coy mine (COY2 2) which is a brown sphalerite, composed of 1.83% of iron. The cadmium content in the samples of the two districts is similar, around 3000 ppm. Except for the concentrate of brown sphalerite from the ET district and that of yellow sphalerite from the Young Mine, iron and cadmium are positively correlated in all other samples of the two districts with a slope close to 1 (Fig. 35). Sphalerites from the CT district have higher concentrations of Cu, Ga and Ge (respectively 782 ppm, 798 ppm and 270 ppm average) than those of the ET district (244 ppm, 193 ppm and 13 ppm average). Cu is always positively correlated with Ga with a slope close to 1 (Fig. 36). Data of the Table 2 show that samples collected in the ET district have higher contents in Mn, Co and Ni (average of 18.7, 3.7 and 8.4 ppm respectively) than those from the CT district (average of 6.6, 1.4 and 0.7 ppm respectively). The increases in Ni and Co in samples of the ET district may be due to the presence of disseminated microcrystals of pyrite in which these elements have been also detected by EDS analyses. The lead content in samples from the CT district is highly variable but always lower than in those from the ET district. Pb can be linked to the presence of galena, moreover observed at the macroscopic scale in the samples of the CT district. Galena was not observed in samples from the ET district but could be also present as inclusions, too small to be detected by classical microscopic equipments. Excepted in ELM1 sample characterized by 18 ppm Ag, silver is in very low concentrations in the samples from the CT district and between 1.5 and 4 ppm in the samples from the ET district.

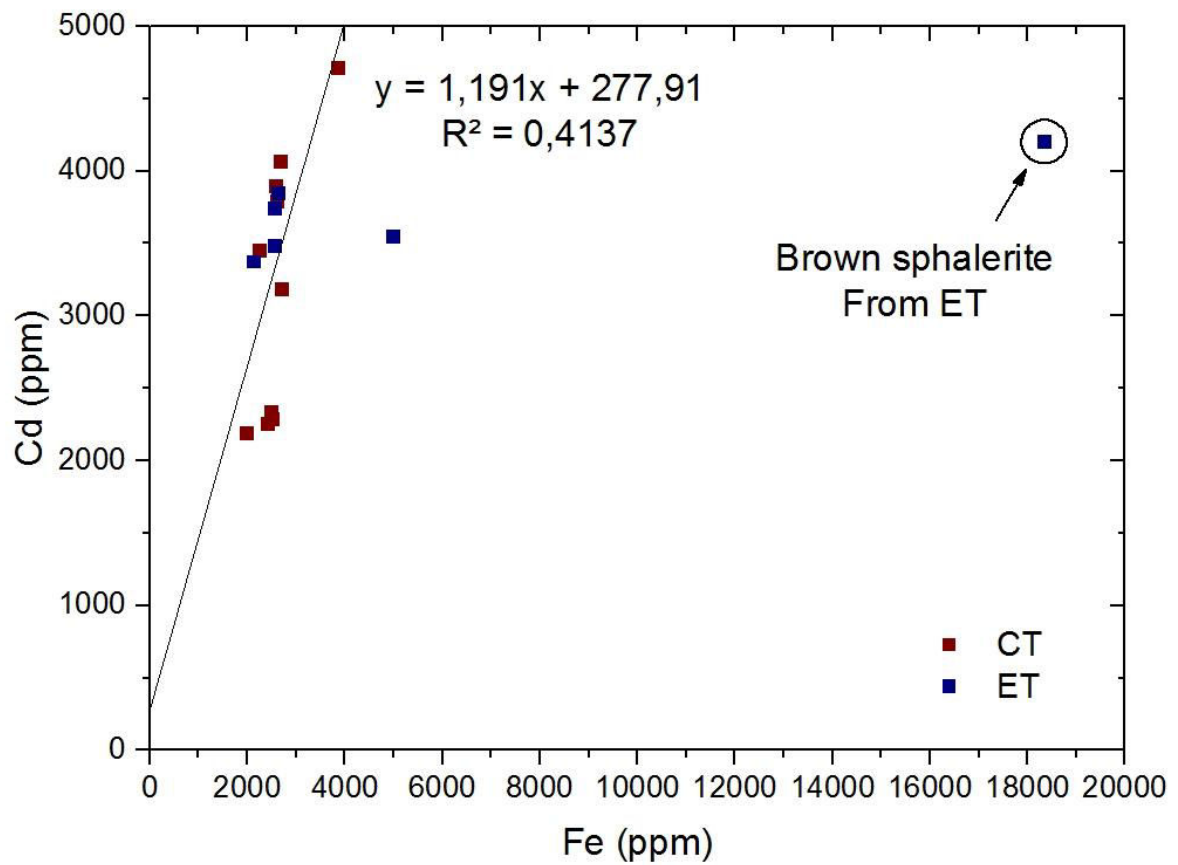


Fig. 35 Cd (ppm) vs Fe (ppm) measured in concentrates of sphalerites from the ET and CT districts (whole rock analysis).

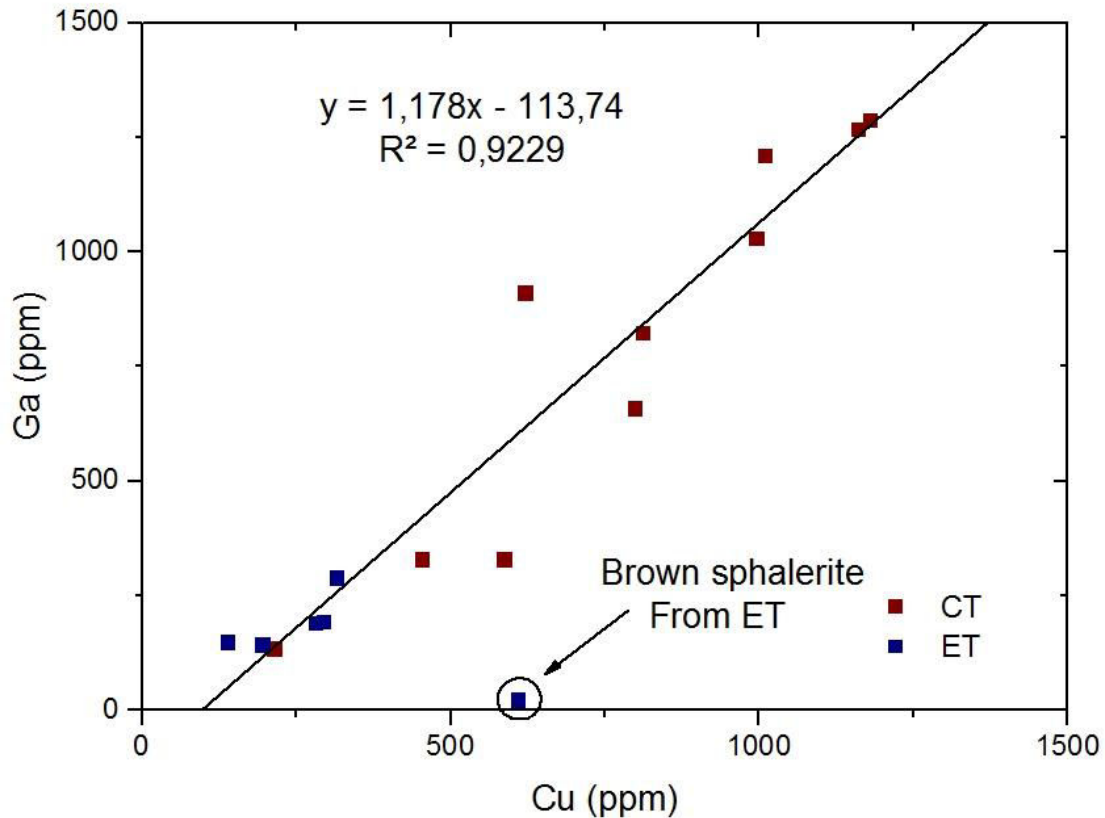


Fig. 36 Ga (ppm) vs Cu (ppm) measured in concentrates of sphalerites from the ET and CT districts (whole rock analysis).

2. Chemical analyses of sphalerite crystals

The contents of Fe, Cd, Cu, Ga and Ge in sphalerites from the ET and CT districts have been measured by EPMA, through profiles across bands of different colours (CT) and across successive colloform bands (ET). Analyses by LA-ICP-MS have been performed on sphalerites from the CT district and have been compared to EPMA data. They have been also carried out on sphalerites from the ET district which are characterized by contents of Ge, Ga, Cu, inferior to the detection limits of EPMA. Maps of trace elements distribution were also made on sphalerites from the CT district.

a) Determination of trace elements contents by electron microprobe

EPMA profiles realized across bands of different colours in the sphalerites from the CT district have revealed that light bands are enriched in Fe and Cd compared to dark bands, characterized by two times less Fe content and four times less Cd content and higher

concentrations of Cu, Ga, and Ge (Fig. 37). Even if the dark and light bands are well distinguished in polarized transmitted light, it is obvious that, whatever the thickness of crystals of sphalerites (from 30 μm to 100 μm), the different colour bands observed do not surely outcrop. Indeed, a dark band covered by a light band will seem dark but will not necessarily appear at the surface of the crystal. That is the reason why, in the case of sphalerites from the CT district, the analyses were made rather on surface of crystals treated by NaClO, technic which allows revealing the different colour bands located specifically at the polished surface of the crystals when observed in reflected light or by SEM (Fig. 34). 349 analyses have been acquired on sphalerites from the CT district (202 analyses in dark bands and 147 in light bands), 339 analyses have been acquired on yellow sphalerites from the ET district and 86 on brown sphalerite from the ET district (sample COY 3). Trace elements concentrations are summarized in the histograms of the Fig. 39 & Fig. 41.

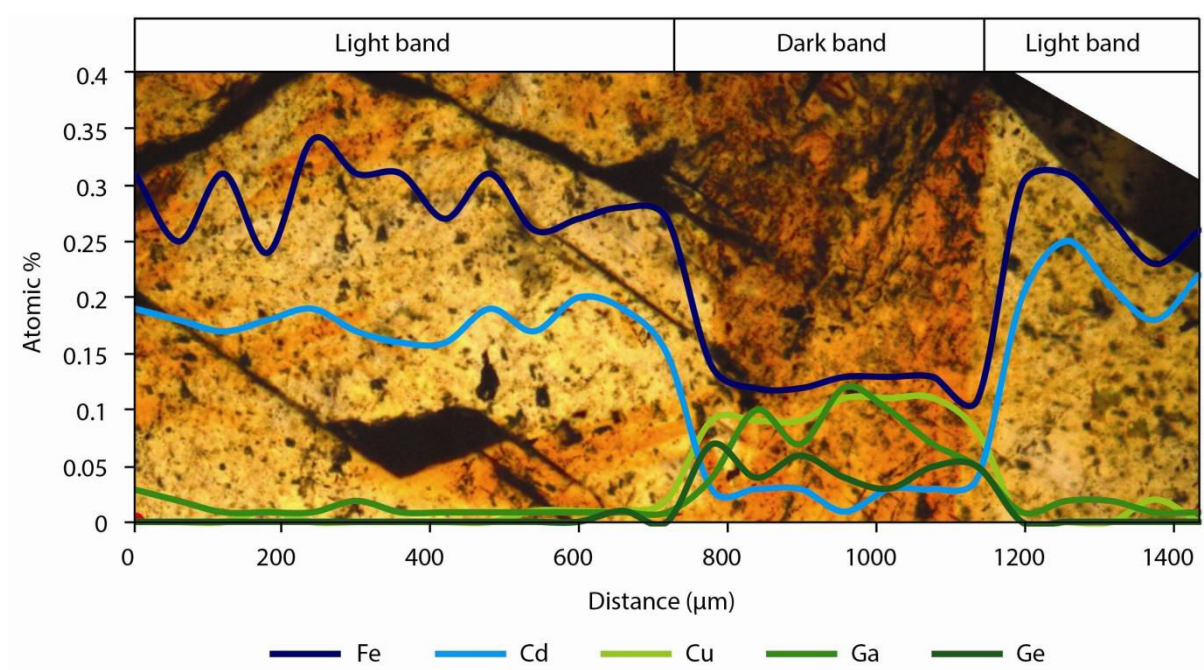


Fig. 37 EMPA profile realized on the polished surface of a sphalerite from the CT district showing dark and light bands in polarized transmitted light

The maps of element distribution performed on sphalerite from the CT district indicate that dark bands, revealed by NaClO etching, are enriched in Cu, Ga and Ge (Fig. 38b, c and d) whereas light bands appear enriched in Fe and Cd (Fig. 38 e and f).

Histograms of the figure 8, based on EPMA analyses realized on a polished surface treated by NaClO, confirm that light bands of sphalerites from the CT district are enriched in Fe and Cd (contents mainly superior to 1500ppm) compared to dark bands (inferior to 2000 ppm and 1000 ppm respectively) but are poorer in Cu and Ge (contents mostly inferior to 500 ppm) compared to dark bands (up to 1800 ppm and 800 ppm respectively). Contents of Ga are comparable in both light and dark bands, mostly inferior to 800 ppm. Several analyses of the dark bands show an enrichment in Ga, up to 2400 ppm.

In yellow sphalerites of the ET district, a large range of iron content is noticed, between 0 and 6000 ppm, but always inferior to that of brown sphalerites (up to 3.5%). The concentration in cadmium is also variable, between 0 and 3500 ppm in yellow sphalerites and between 1000 and 2500 ppm in brown sphalerites. For the other trace elements, very few measures of copper content, mainly inferior to 600 ppm, characterize both yellow and brown sphalerites. Germanium is rarely detected in yellow sphalerites (two measures) but is present in brown ones mainly around 200 ppm. Gallium was not detected.

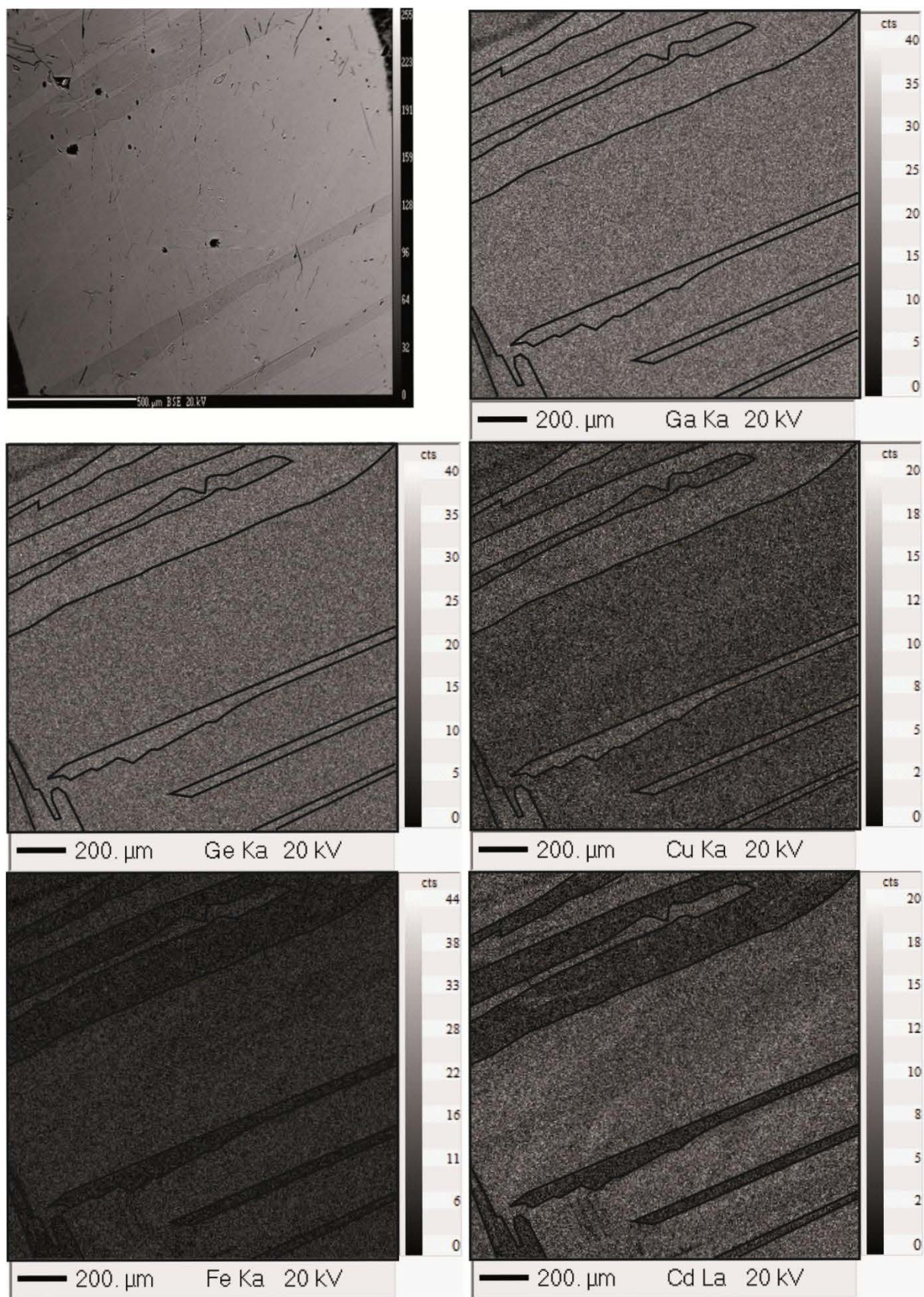


Fig. 38 EMPA maps of trace elements distribution obtained on a polished section of a sphalerite from the CT district, Surface observed by optical microscopy in reflected light mode (a). SEM images showing the distribution of Cu (b) Ga (c) Ge (d) Fe (e) and Cd (f).

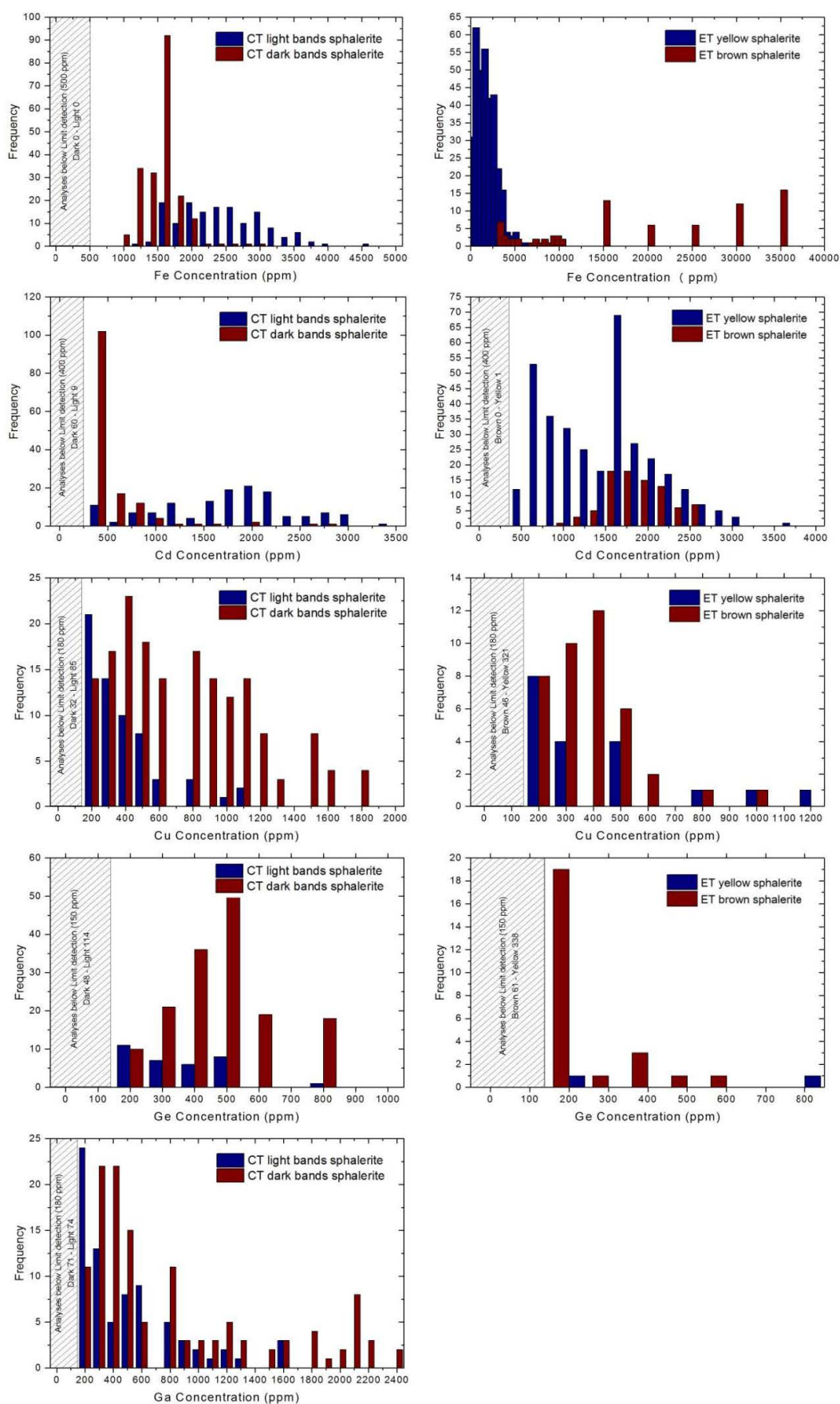


Fig. 39 Histograms of the distribution of Fe, Cu, Ga Ge and Cd concentrations in sphalerites from the ET and CT districts, based on electron microprobe analyses.

An additional map of trace elements distribution was also performed on an oriented sphalerite crystal cut perpendicular to $[111]$ (axis 3) in order to evidence the correlation between trace element distribution and crystallographic orientations (Fig. 40).

Copper is preferably incorporated following the growth direction $[010]$ and cadmium in the growth direction $[110]$, Cu and Cd are negatively correlated, the higher concentration of germanium is observed in the core of the crystal and is correlated with a high content of copper. Traces of gallium were detected in this crystal but in very low concentration. These maps and EPMA punctual analyses highlight that even if the dark bands are the main host site for Cu, Ga and Ge, these three trace elements are not systematically always present together.

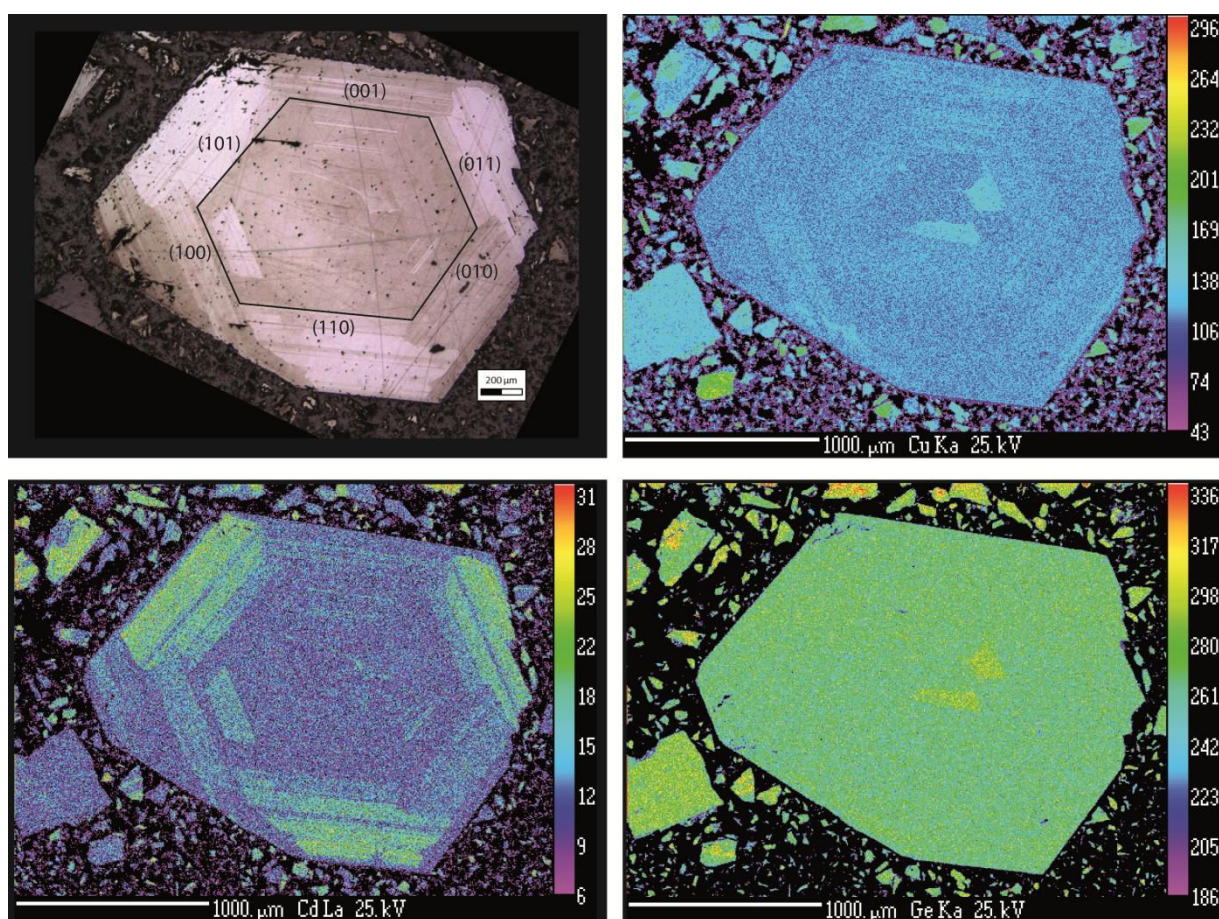


Fig. 40 Electronic Microprobe mapping of trace elements distribution realized on a single euhedral crystal of sphalerite from the CT district, cut perpendicular to $[111]$ (axis 3). A) Euhedral crystal observed by optical microscopy in reflected light : the brown zones result from an attack using bleach. B) Map of the copper distribution. C) Map of the cadmium distribution D) Map of the germanium distribution.

b) Determination of traces elements contents by LA-ICP-MS.

The concentrations of trace elements determined by LA-ICP-MS are presented in the histograms of the Fig. 41. In samples of the CT district, 21 analyses were carried out in dark bands, and 78 in light bands. In sphalerites from the ET district, 27 analyses were performed on brown sphalerites and 92 on yellow sphalerites.

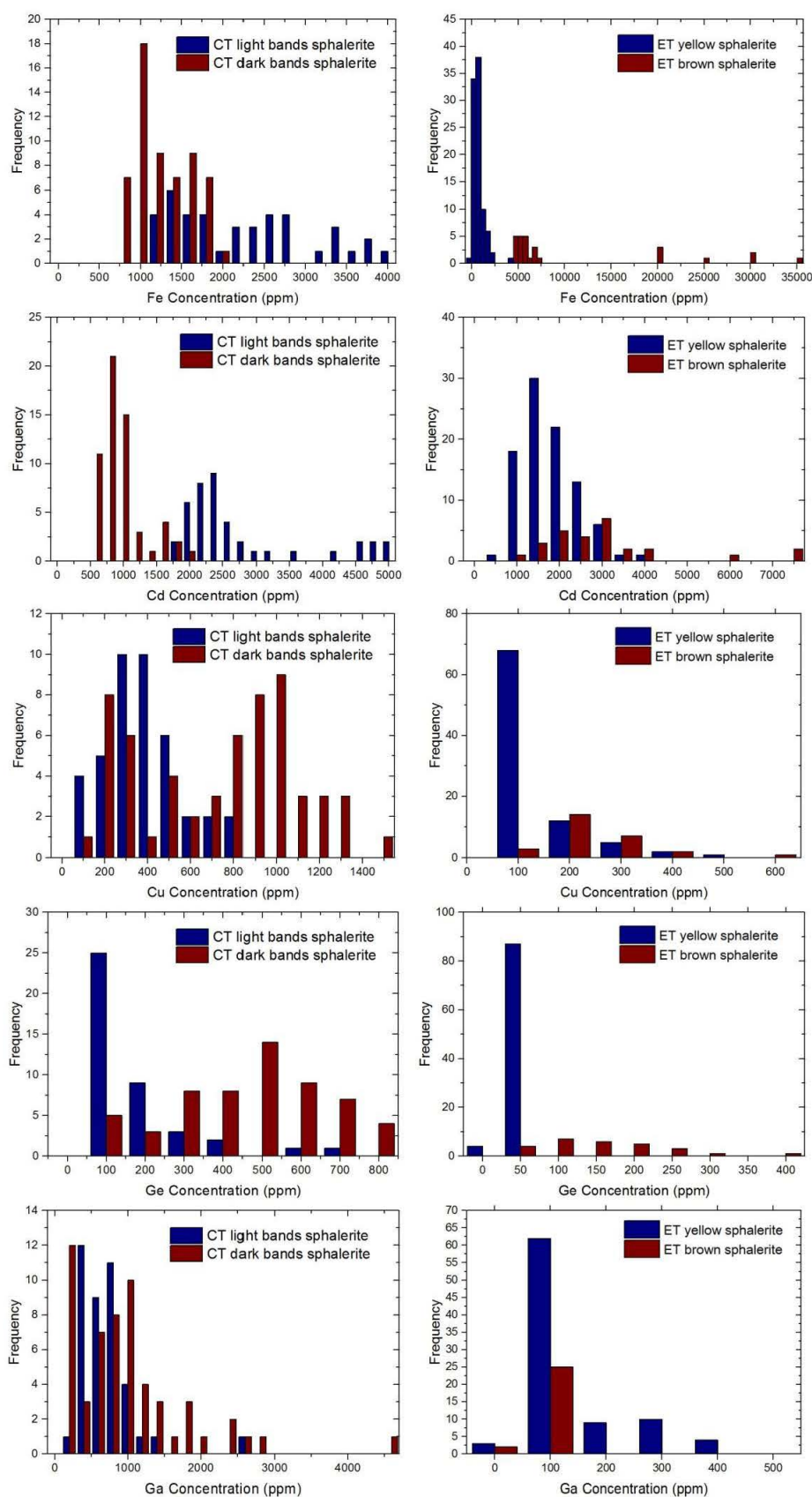


Fig. 41 Histograms of the distribution of Fe, Cu, Ga Ge and Cd concentrations in sphalerites from the ET and CT districts based on LA-ICP-MS analyses.

In samples of the CT district, the dark bands are characterized by lower contents in iron and Cd (mainly inferior to 2000 ppm) than light bands (wider range of concentration and up to 4000 or 5000 ppm for Fe and Cd respectively). The dark bands are at least as rich in Cu and Ge as light bands (mostly inferior to 600 ppm) but often much richer, up to 1500 ppm and 800 ppm respectively. The concentrations of gallium are mainly between 100 and 2000 ppm whatever the colour of sphalerite, but some analyses reach 4500 ppm in dark bands.

Yellow and brown sphalerites of the ET district show very different contents of iron, always inferior to 2500 ppm in yellow sphalerites, and always superior to 5000 ppm in the brown sphalerites notifying a significant enrichment. The concentration of cadmium is overall higher in brown sphalerites (around 3000 ppm) than in yellow ones (around 1500 ppm). Yellow sphalerites are always poorer in Cu and Ge (contents mainly inferior to 100 ppm) than brown sphalerites (several hundreds of ppm) but it should be noticed that very few analysis have detected these elements in brown sphalerites. Gallium is usually in low concentration (around 100 ppm) in both the yellow and brown sphalerites. Some analyses show higher concentrations in yellow sphalerites (up to 400 ppm).

The comparison of the concentrations of trace elements, measured on the same samples but by two different methods (EMPA and LA ICPMS) shows same geochemical trends. Although detection thresholds are lower by LA ICPMS, a very good agreement between the results of the two analytical techniques is observed. The analyses by LA ICPMS particularly confirms the very low concentrations of gallium in yellow sphalerites of the ET district.

3. Structural analysis of sphalerite crystals by Raman spectroscopy

The observation of anisotropic zones in the samples from the CT and ET districts by optical microscopy involves the presence of non-cubical zinc sulphides inside the crystals of sphalerite. The only other zinc sulphides currently known are wurtzite polytypes. In order to determine the nature of this anisotropic structure, Raman spectroscopy was used because this method allows distinguishing polymorphs. Two types of Raman spectrum corresponding to the dark and light zones of sphalerites characterize the samples from the CT district (Fig.

42). These two types of spectra express slight differences: i) the main peak is enlarged toward lower wavenumbers in the spectra of the dark bands compared to those of the light bands. ii) The spectra of the dark bands have at least one additional peak between 274 and 285 cm^{-1} . By comparing these spectra to spectra of references (R040136 and R100145 for the sphalerite; R060181 for the wurtzite in the RRUFF database), it appears that the light bands are made of sphalerite but the dark bands are neither sphalerite nor wurtzite such as the one presented in the database or in literature (Brafman and Mitra, 1968; Schneider and Kirby, 1972). The spectra of sphalerite were subtracted from those of dark bands. The final spectrum doesn't match with any spectra in Raman databases. As a lot of wurtzite polytypes exist in nature (2H, 4H, 8H ...) and very few references are available in literature, it might be possible that the dark bands correspond to a polytype of wurtzite. The spectra of dark bands can therefore be interpreted as the one of a sphalerite which has been deformed by the incorporation of trace elements or containing stacking defaults, or it can be interpreted as a wurtzite spectrum. In the next part of this paper, the spectrum corresponding to the dark bands will be assigned as "wurtzite type".

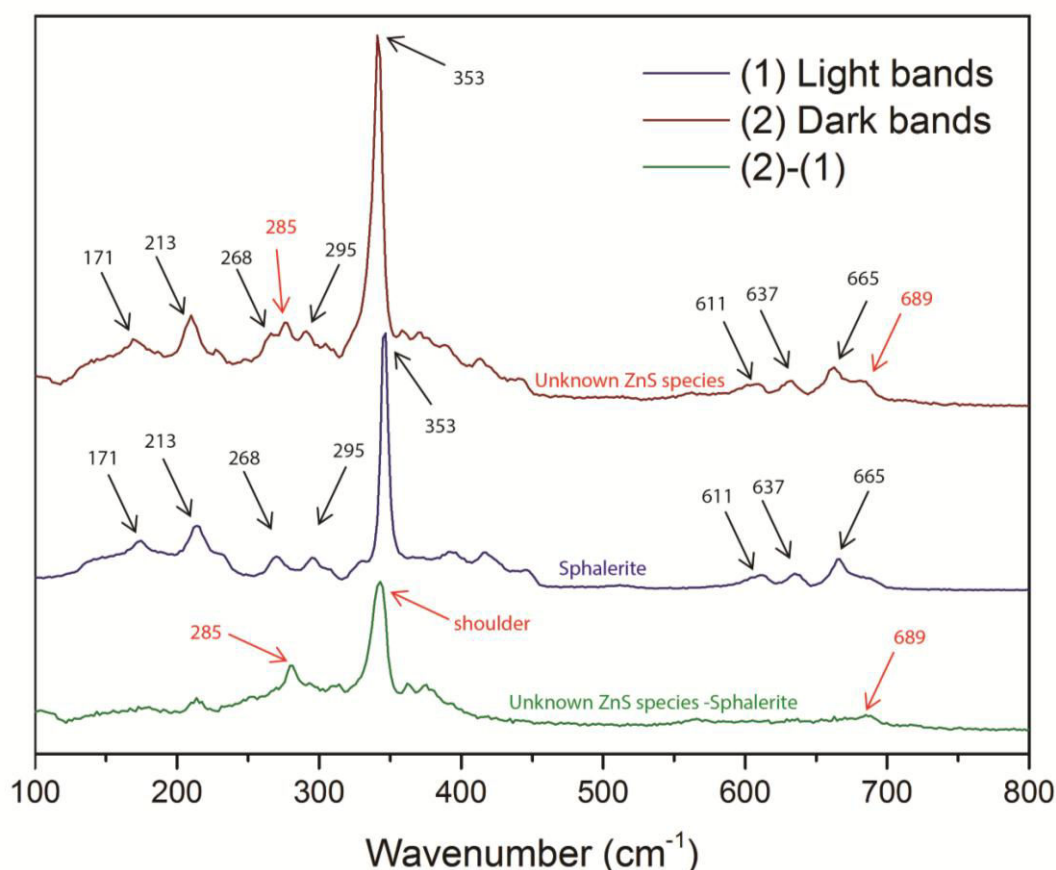


Fig. 42 Raman spectra of samples of the CT district. Blue spectrum: Raman spectrum of light bands and typical of cubic sphalerite. Red spectrum: Raman spectrum of dark bands assigned to an unknown ZnS type. Green spectrum: obtained by subtracting the spectrum of a cubic sphalerite from that of the dark bands.

Several Raman spectroscopic maps were also realized by integration of the signal in a range of wavenumber specific of each of the two Raman signatures: for sphalerite zones, between 345 and 360 cm^{-1} and for wurtzite type zones, between 322 and 347 cm^{-1} (

Fig. 43). On the oriented euhedral crystal of sphalerite from the CT district, it appears that the zone enriched in Ge and Cu observed in the core of the crystal, show a Raman spectrum similar to the one found in the dark bands and characteristic of a wurtzite type structure while all around, the Raman spectroscopy presents the map typical of the sphalerite structure (

Fig. 43). This method highlights a correlation between the composition in trace elements of sphalerites and their crystallographic structure.

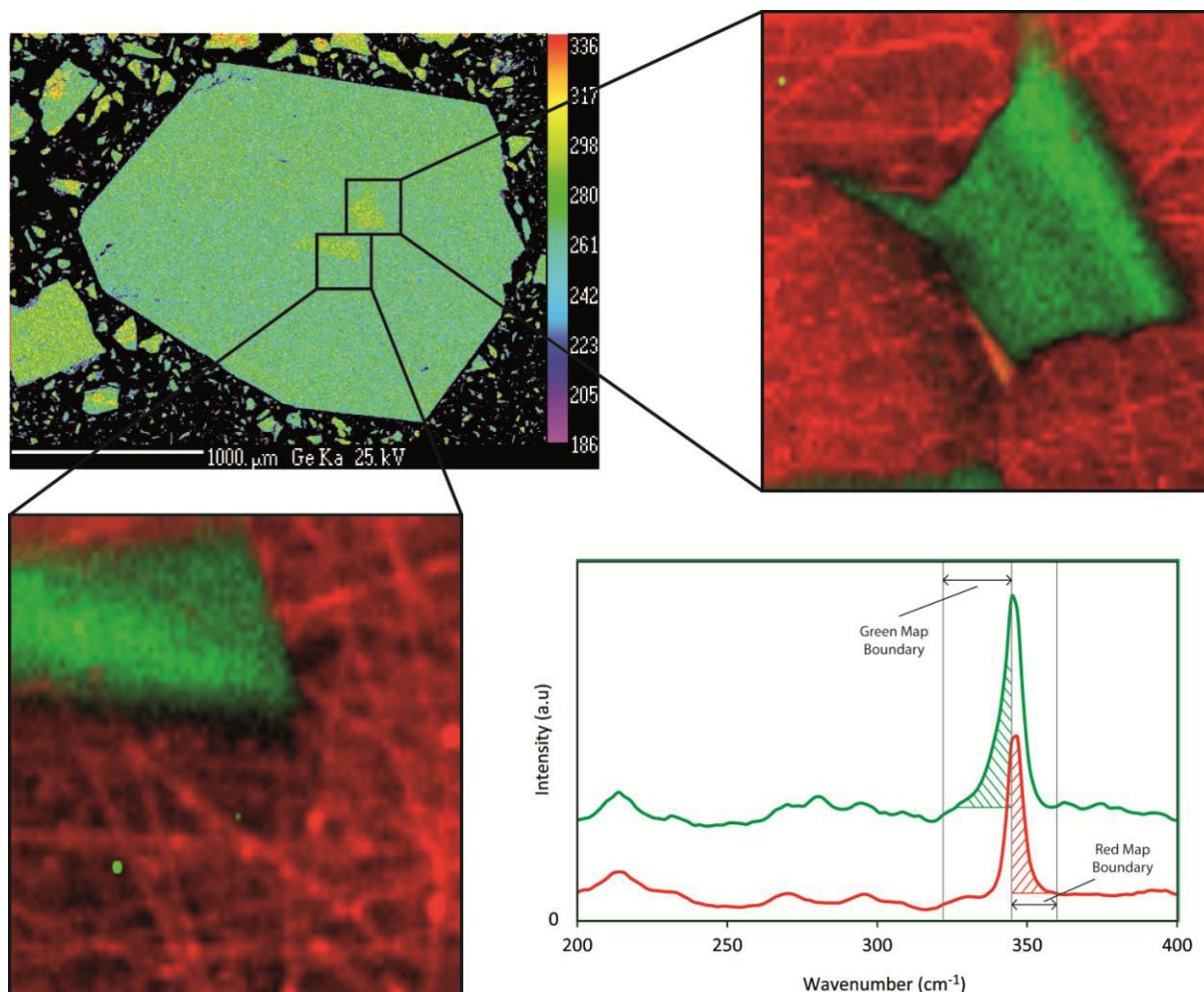


Fig. 43 Raman mapping distribution of Sphalerite and “wurtzite type” structures in an oriented euhedral crystal of sphalerite from the CT district. Sphalerite zones are in red. “Wurtzite type” zones are in green.

An additional transect by Raman spectroscopy was performed in a thin section showing alternating dark and light bands. This transect was also related with a geochemical profile realized by LA-ICP-MS. The crossing of the results obtained by the two analytical techniques confirms that there is a relationship between the trace element composition and crystallographic structure in zinc sulphides (Fig. 44). The cubic structure of sphalerite is dominant when contents of Ge and Cu are the lowest and when a enrichment in Fe and Cd is noticed. The crystallographic parts of the zinc sulphide, interpreted as “wurtzite type”, appear when iron and Cd are accompanied by high contents of Cu and Ge. The contents of Ga are very fluctuating and thus difficult to correlate with the structure of zinc sulphides.

Raman spectra were also acquired on yellow and brown sphalerites from the ET district. The Raman spectra of the brown sphalerites indicate a structure assigned as “wurtzite type” while the spectra of yellow ones are similar to those of the light zones of the samples from the CT district, typical of a structure of sphalerite.

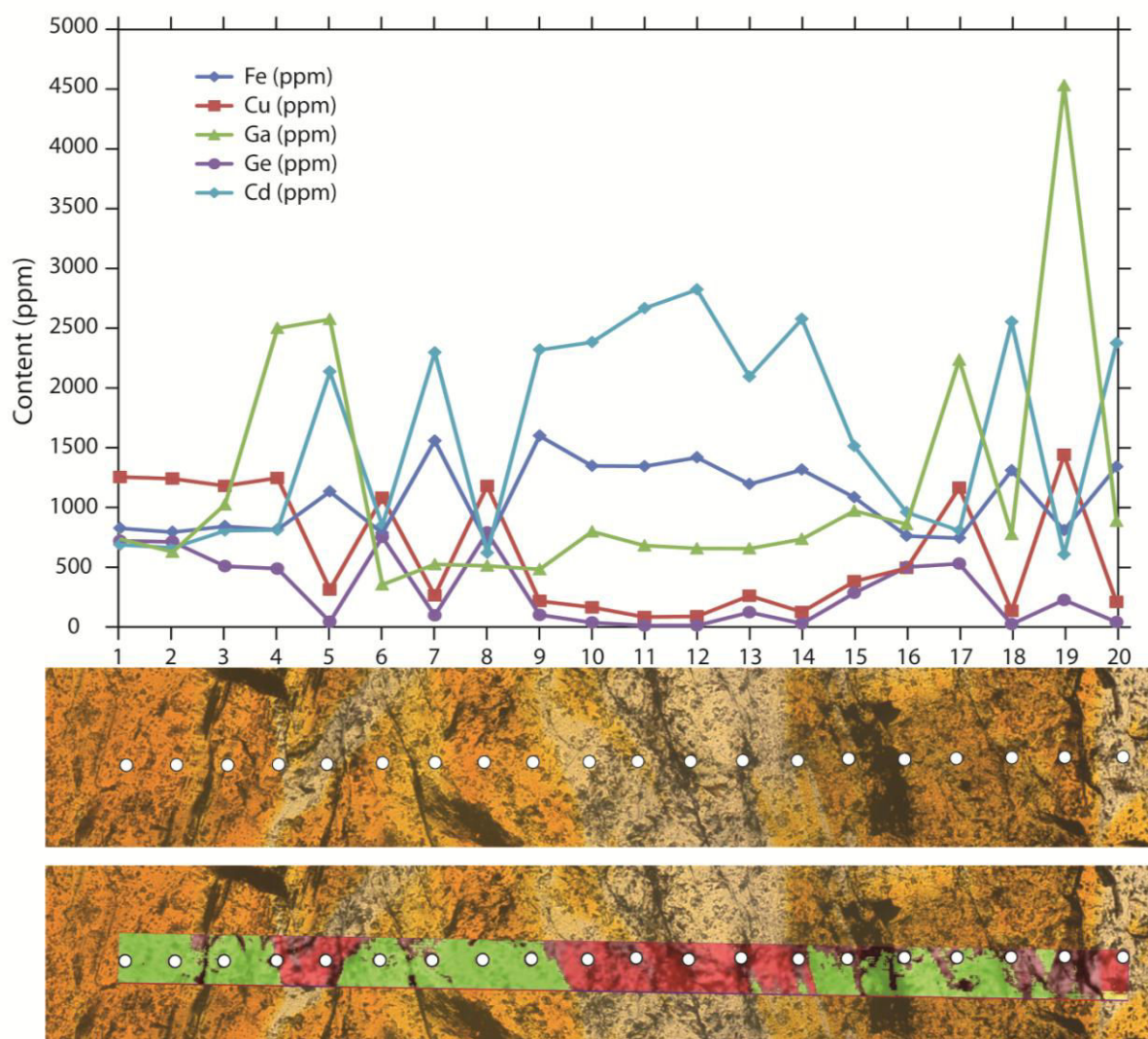


Fig. 44 Map of the distribution of the two structural forms of ZnS, sphalerite (red) and wurtzite-type (green) obtained by Raman spectroscopy and coupled with a LA-ICP-MS geochemical profile of the traces elements.

E. Discussion

If numerous authors have before studied the incorporation of trace elements in sphalerite, among others, Beaudoin (2000) for the incorporation of Ag, Sb and Cu, Benedetto et al. (2005) for Mn, Fe and Cd and more recently, Pfaff et al. (2011) for Ag, As, Cd, Fe, Tl, Sb, Cu and Mn, there are still few studies which correlate the colour or the crystallographic structure of sphalerite with trace elements and propose equations to explain the substitution mechanisms.

1. Trace elements signatures in the two mining districts (ET and CT)

The two mining districts studied in this paper are very similar in terms of geology and mineralogy. But the whole rock analyses, electron microprobe and LA-ICP-MS investigations have highlighted some differences of the trace elements distribution within sphalerites.

Data obtained by LA-ICP-MS, in agreement with electronic microprobe analyses, are summarized in the Fig. 45. The first diagram Fe+Cd vs Cu+Ga+Ge, highlights the different composition and the different distribution of the trace elements between the two types of coloured bands in sphalerites from the CT district, in particular the Fe+Cd depletion in the dark bands and a potential enrichment in Cu+Ga+Ge in dark bands (Fig. 45a).

The Fe+Cd contents in yellow sphalerites from the ET district are lower than in the brown sphalerites (Fig. 45b) but are in the same range of Fe+Cd contents measured in the dark or light bands of sphalerites from the CT district.

Sphalerites from the CT district have higher concentrations of Cu+Ga+Ge than those of the ET district (Fig. 45 a,b) in which copper content is nearly similar whatever the colour of sphalerite. It is noteworthy that yellow shalerites of the ET district are mostly enriched in Ga and the brown ones are enriched in Ge (Fig. 45c). As a result, Ge and/or Cu seem to be the main elements colouring the sphalerites of the CT and ET districts.

The whole rock analyses have also revealed several ppm to several tens of ppm of Co, Ni, Pb and Mn in concentrates of sphalerites from the ET district, while in those of the CT district, these elements, excepted of Pb, are present at very low concentrations. These elements were not detected by the other analytical methods applied on isolated crystals of sphalerites (always under the detection limits), thus, their presence is mainly interpreted as the existence of microcrystals of galena and pyrite associated to sphalerite in concentrates.

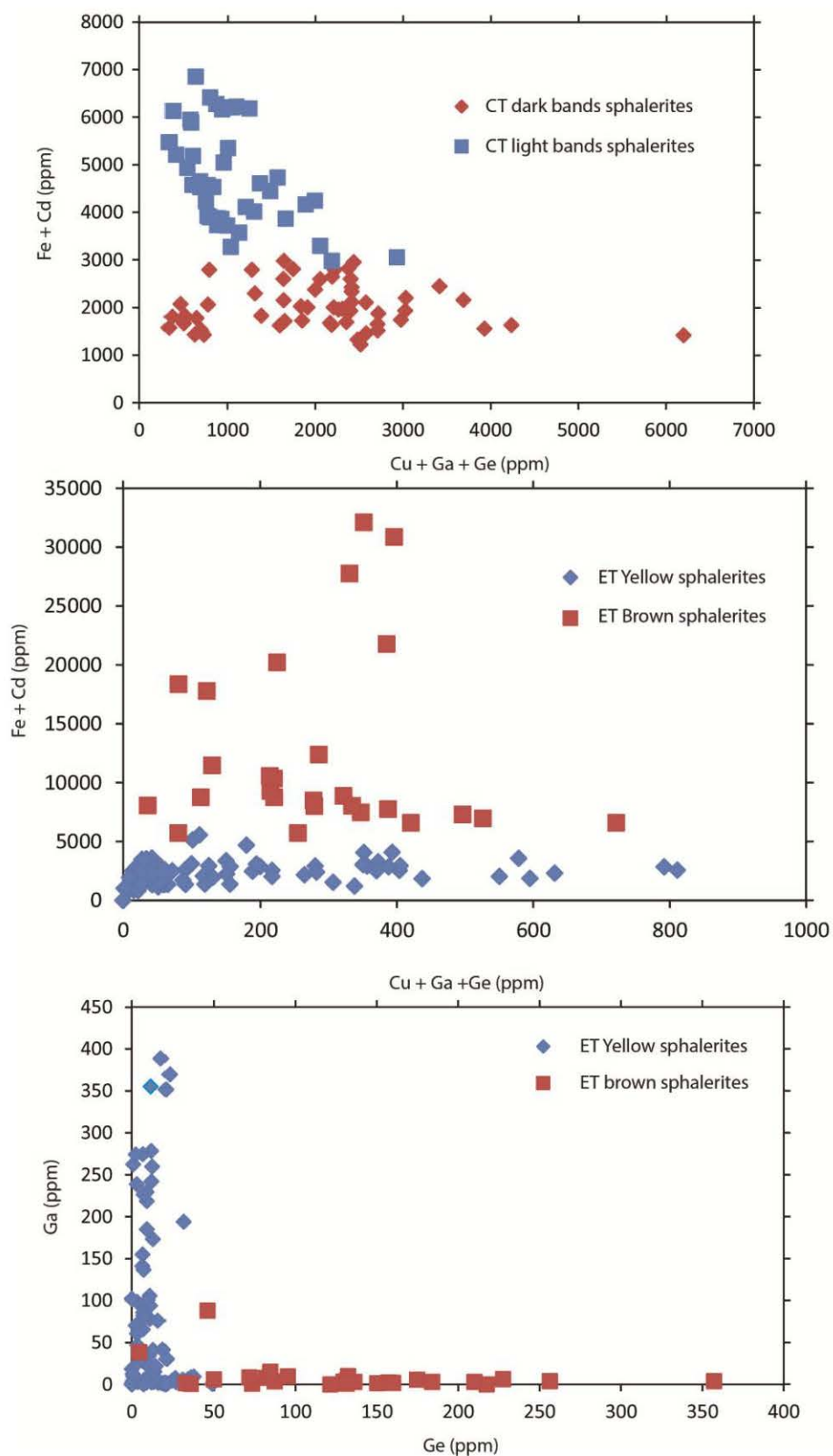
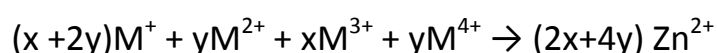


Fig. 45 Signatures of trace elements based on data from LA-ICP-MS. a) Diagram Fe+Cd contents vs Cu+Ga+Ge contents in the sphalerites from the CT district. b) Diagram Fe+Cd content vs Cu+Ga+Ge content in sphalerites from the ET district. c) Diagram Ga content vs Ge content in sphalerites from the ET district.

2. Substitution of zinc by trace elements

Sphalerite incorporates many metals in its structure: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ge^{2+} , and Cd^{2+} which have a ratio Z/R close to Zn^{2+} . These elements substitute to Zn with the simple substitution equation $\text{M}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$. For monovalent, trivalent and tetravalent elements, Johan (1988) has proposed a global equation to explain substitution mechanisms in sphalerite:



With M^+ : Ag, Cu ; M^{2+} : Cu, Fe, Cd, Hg, Zn ; M^{3+} : In, Ga, Fe, Tl ; M^{4+} : Ge, Sn, Mo, W ; x : the atomic proportion of M^{3+} and y the atomic proportion of M^{4+} .

Based on LA-ICP-MS data, previous studies have proposed different substitution equations for trace elements in sphalerite: Cook et al. (2009) suggested: $\text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$, $\text{Cu}^+ + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$, $\text{Ag}^+ + \text{Sn}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ and $\text{Ag}^+ + \text{Cu}^+ + \text{Sn}^{4+} \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$. Ye et al. (2011) described similar substitution equations with $2\text{Cu}^+ + \text{Sn}^{4+} \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$ and Belissont et al. in 2014 proposed three different substitution equations: $\text{Cu}^+ + \text{Sb}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$, $2\text{Ag}^+ + \text{Ge}^{4+} \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$, and $\text{In}^{3+} + \text{Sn}^{3+} + \square \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$. However none of these works has established a link between trace elements incorporation and the colour and/or the crystallographic structure of sphalerite.

From our results obtained by electron microprobe analyses (punctual and mapping) and by LA-ICP-MS analyses, we have shown a relationship between the presence (and the concentration) of trace elements and the colour of sphalerites. Two groups of traces elements are distinguished: i) a first group composed by Fe and Cd has no impact on colour of sphalerite if their cumulate concentrations is inferior to 0.5%; ii) the second group composed by Cu, Ge (and Ga) contributes to the brownish darkening of sphalerites. In these two groups, correlations have been determined between elements and have allowed highlighting the main equations of substitution in the sphalerites of the two districts.

a) Fe-Cd correlations:

The yellow sphalerites from the ET district and the dark bands and light bands of sphalerites from the CT district, exhibit three main Fe/Cd ratios (Fig. 46). A ratio Fe/Cd equal to 1 is characteristic of the following simple substitution equation: $\text{Fe}^{2+} + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$. In 1988, Johan had already noticed that the incorporation of Cd is facilitated by the replacement of Zn by Fe^{2+} . For the sphalerites enriched in Cd (Fe/Cd < 1) or in Fe (Fe/Cd > 1), additional simple equations of substitution are proposed : $\text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ and $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$.

In the iron-rich brown sphalerites from the ET district, the Fe/Cd ratio is always largely higher than 1 and means that the substitution of Zn^{2+} by Fe^{2+} is very dominant.

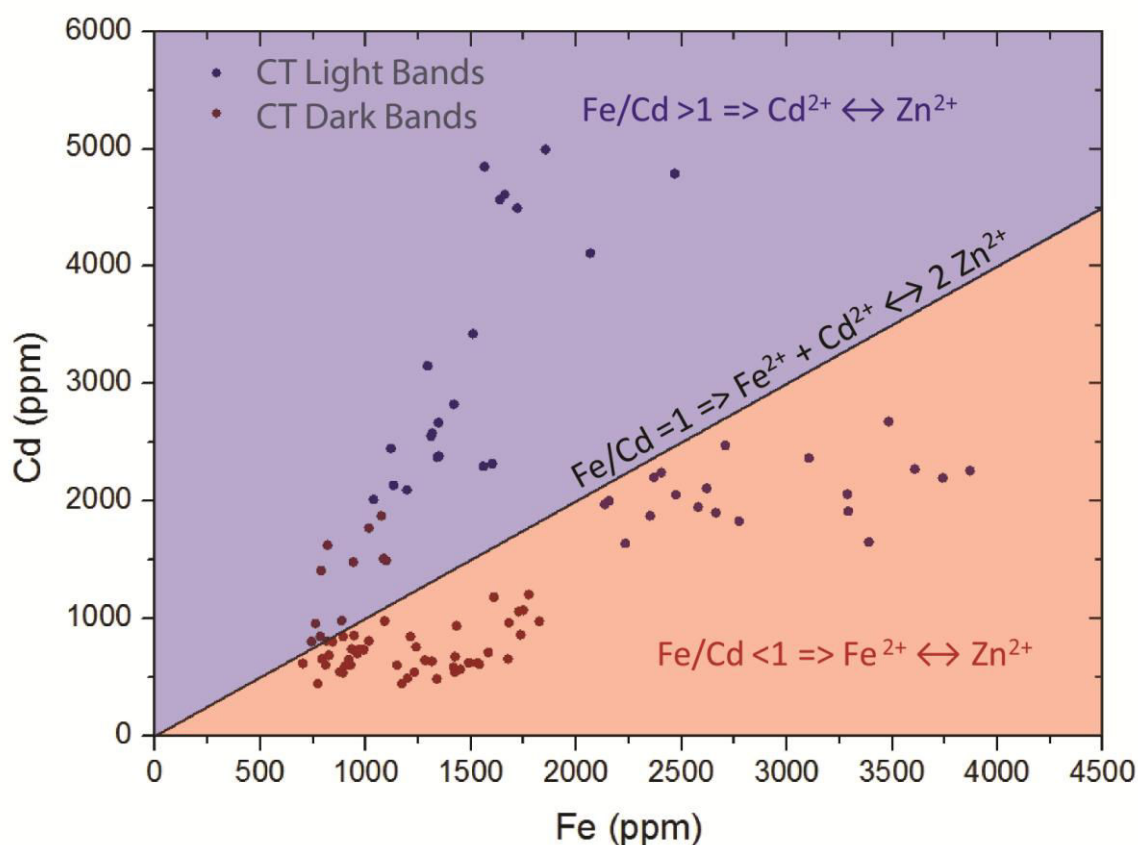


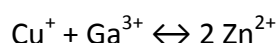
Fig. 46 Correlation between iron and cadmium contents in yellow sphalerites from the ET district and in dark bands and light bands of sphalerites from the CT district. Data of LA-ICPMS.

b) Ga-Ge-Cu correlations:

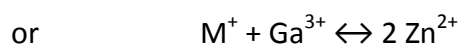
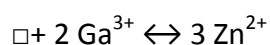
For Cu, Ga and Ge, different kinds of correlation and equations of substitution have been determined in the sphalerites of the two districts. Cu was considered as monovalent following the recommendations of Cook et al. (2012) and Ge both as divalent or tetravalent cation according to the recent study on speciation of germanium in sphalerites from Tennessee (Bonnet et al., accepted to Canadian Mineralogist). By X-ray absorption spectroscopy, these authors have evidenced that the two forms of germanium, 2+ and 4+ , exist in the sphalerites from the CT district, and that only the form 4+ is present in yellow and brown sphalerites from the ET district.

The correlations between Cu-Ga-Ge are first of all described in the sphalerites from East Tennessee because, as the yellow ones are mainly rich in Ga, and the brown ones are mostly rich in Ge, they are more appropriate to determine correlations and substitution mechanisms.

In the sphalerites of the ET district, two main trends have been observed concerning the mechanisms of substitution (Fig. 47). The diagram A of the Fig. 47 shows that the ratios Ga/Cu calculated from the LA-ICPMS data obtained on the yellow sphalerites divide up on both sides of a correlation line of slope 1. Along this line of correlation, the equation of substitution proposed is:



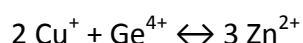
In the cases of ratios Ga/Cu superior to 1, additional mechanisms of substitution can be suggested:



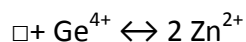
with M⁺ corresponding to metals like Ag⁺ or Co⁺ which have been detected in low amounts in the concentrates of yellow and brown sphalerites of the ET district.

The ratios Ga/Cu inferior to 1 are due to the existence of additional correlation between Cu and Ge in the yellow sphalerites. The brown sphalerites which are poor in gallium, are characterized by a Ga/Cu ratio of 0.

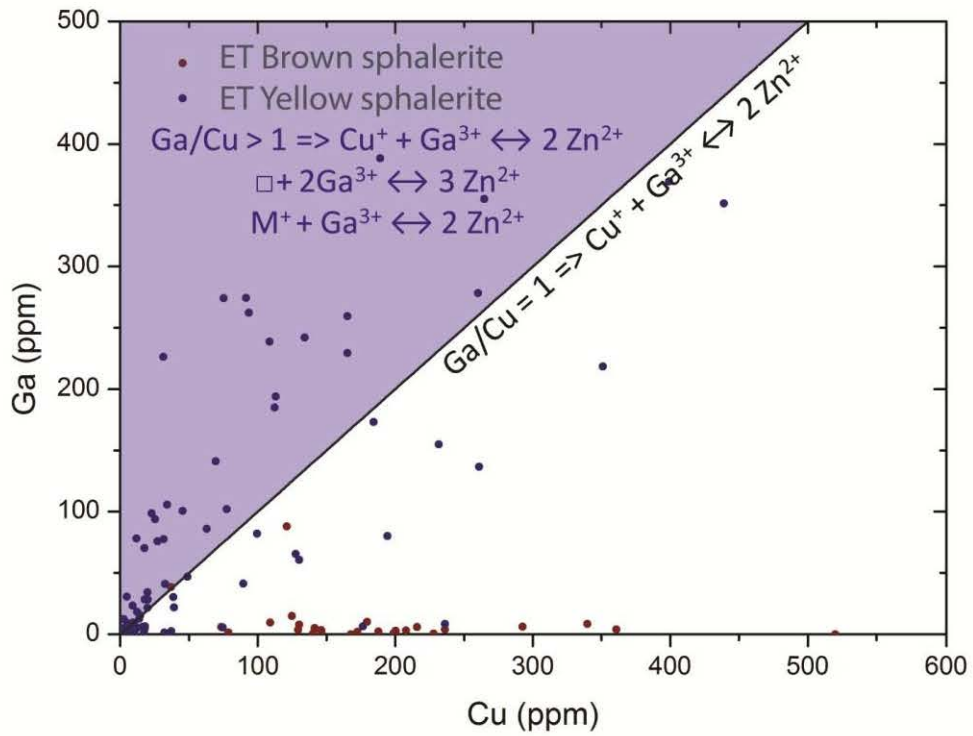
The diagram B of the Fig. 47 shows that the ratios Ge/Cu for the yellow sphalerites are close to 0 because these sphalerites are poor in germanium and that the ratio is always higher than 0.5 for the brown sphalerites. This line with a ratio equal to $\text{Ge/Cu} = 0.5$ is corresponding to the equation:



In the cases of ratios Ge/Cu superior to 0.5, a single additional mechanism of substitution is proposed, with Ge^{4+} only, because Ge^{2+} was not measured by Bonnet et al (accepted to Canadian Mineralogist):



A)



B)

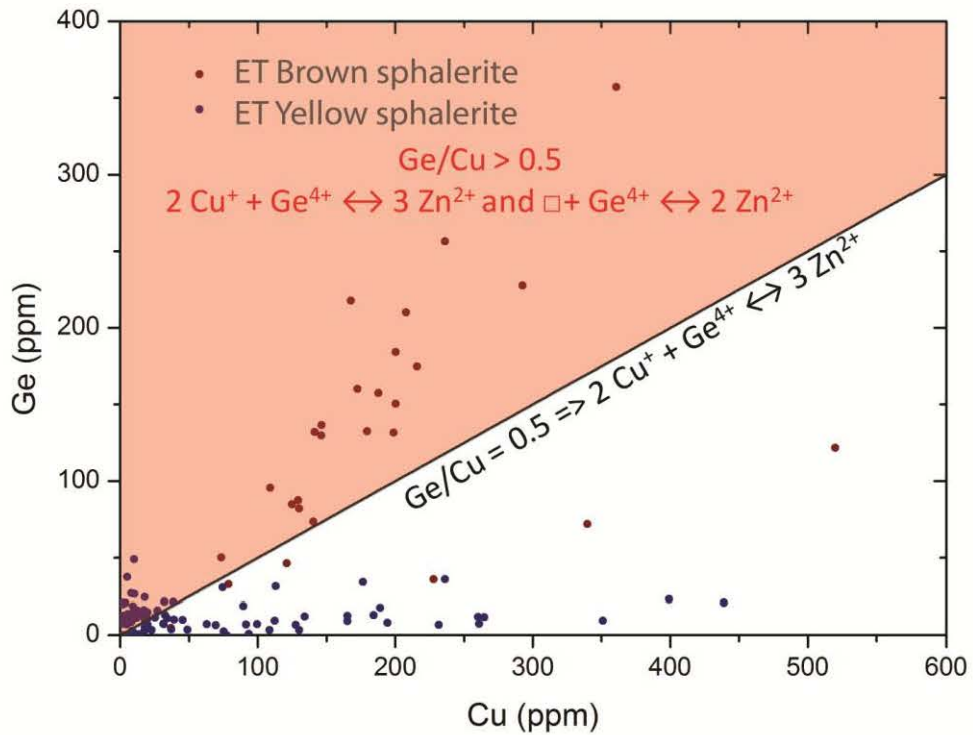
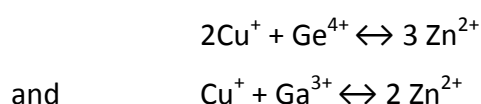


Fig. 47 Correlations between Cu content and Ga content (A) and between Cu content and Ge content (B) in yellow and brown sphalerites from the ET district.

In the sphalerites from Central Tennessee, the both elements are present (Ga and Ge). Thus, as copper is participating to the substitution of Zn, together with both Ga and Ge, reasoning on substitution mechanism is based on the diagram, Ga+Ge vs Cu (Fig. 48), and by using the previous equations proposed above.

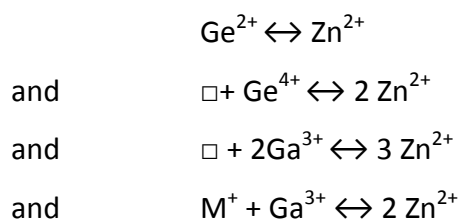
The diagram of the Fig. 48 shows that the ratios (Ga+Ge)/Cu calculated from the LA-ICPMS data obtained on dark bands and lights bands of the sphalerites from the CT district are distributed over a correlation line of slope 1. Below this line of correlation, two equations of substitution are proposed:



This limit was drawn from the correlations of the trace elements, deduced in the case of the sphalerites of the ET district, by combining the two systems, $\text{Cu}^+ + \text{Ga}^{3+} \leftrightarrow 2 \text{Zn}^{2+}$ and $2\text{Cu}^+ + \text{Ge}^{4+} \leftrightarrow 3 \text{Zn}^{2+}$. These first two equations, $2\text{Cu}^+ + \text{Ge}^{4+} \leftrightarrow 3 \text{Zn}^{2+}$ and $\text{Cu}^+ + \text{Ga}^{3+} \leftrightarrow 2 \text{Zn}^{2+}$, are in good agreement with data of numerous authors (Bernstein, 1985; Johan, 1988; Cook et al., 2009; Ye et al., 2011; Cook et al., 2012; Belissont et al., 2014).

In one diagram (Ga+Ge) versus Cu, if there are only substitutions with copper, there are three possibilities: the first one correspond to sphalerite with only germanium and are characterized by a line with a slope of 0.5 corresponding to the equation $2\text{Cu}^+ + \text{Ge}^{4+} \leftrightarrow 3 \text{Zn}^{2+}$. The second possibilities correspond to sphalerite with only gallium and are characterized by a line with a slope of 1 corresponding to the equation $\text{Cu}^+ + \text{Ga}^{3+} \leftrightarrow 2 \text{Zn}^{2+}$. The last possibilities correspond to sphalerite with germanium and gallium. In this case the data are between the two previous systems defined by a slope of 1 and 0.5.

In the cases of ratios (Ga+Ge)/Cu superior to 1, only enrichments of Ga and Ge are consistent, these two elements, sometimes accompagnied by structural vacancies, replace Zn. The additional equations of substitution are:



The diagram of the Fig. 48 highlights that all kinds of substitution mechanisms proposed above can exist together, and both in the dark bands and light bands of the sphalerites from the CT district. However, Zn could be more often substituted by Cu coupled with Ga and Ge, in the dark bands than in light bands. Ge^{2+} , substituting Zn^{2+} could indicate reducing conditions, mostly in light bands of sphalerites of the CT district.

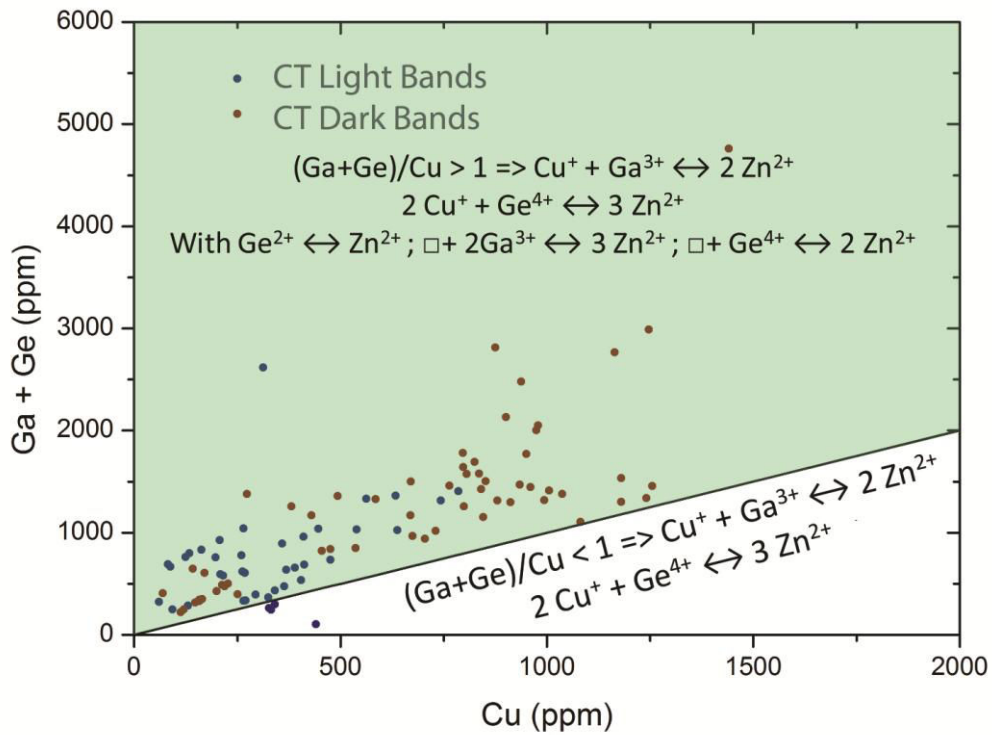
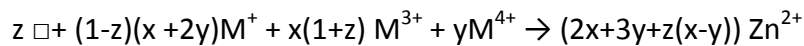


Fig. 48 Correlation between (Ga+Ge) content and Cu content in dark bands and light bands of the sphalerite from the CT district. Data of LA-ICPMS.

The equation proposed by Johan (1988) to explain substitution mechanisms in sphalerite must be updated to take into account structural vacancies. Based on equations above, the following equation has been proposed.



With M^+ : Ag, Cu ; M^{3+} : In, Ga, Fe, Tl ; M^{4+} : Ge, Sn, Mo, W

In this equation, x represent the proportion of cations M^{3+} , y represent the proportion of M^{4+} and z the proportion of structural vacancies in sphalerite structure.

3. Crystallographic controls of trace elements incorporation

A relationship between the crystallographic structure of zinc sulphide and the distribution of trace elements has been highlighted. The incorporation and enrichment of metals follows some specific crystallographic directions in the sphalerite and are also split between the cubic structure of sphalerite and the structure “wurtzite type”.

Cu and Ge are preferentially incorporated following the [010] growth direction of sphalerite and Fe and Cd are incorporated following the [110] growth direction. These results are in good agreement with those of Johan (1988) but are in contradiction with the result of Wright (2009) who assured that cadmium and iron are preferentially incorporated following [111] growth zones. Because Ga is correlated with Cu and Ge, it could be also preferentially incorporated in the [010] growth direction. But gallium is also trivalent like indium and it could be preferentially incorporated along the [111] growth direction as mentioned by Johan (1988) for indium in his study. The last hypothesis may explain the quasi absence of Ga on the map realized on a section of sphalerite cut perpendicular to axis 3 (Fig. 40).

For the first time, two types of ZnS structure have been revealed by Raman spectroscopy: the cubic form called sphalerite, which is the most common and abundant zinc sulphide in the samples of Tennessee, and a non cubic form, probably of type wurtzite, which is more rare. These two different structures explain the strong anisotropy sometimes observed in our samples by optical microscopy. Seal et al. in 1985 have proposed that the anisotropy observed in the sphalerites is caused by locally a high $\text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ substitution rate, leading to clusters of CdS (greenockite) which is hexagonal. This interpretation is not in agreement with our results which show that the Ge and Cu enrichments are correlated with the wurtzite type structure and thus the anisotropic structures, whereas the Fe and Cd enrichments characterize the isotropic cubic sphalerites.

The wurtzite is known as a high temperature form of ZnS, with a limit of the transition sphalerite-wurtzite near 1020°C at 1 atm (Allen et al., 1912). These conditions are incompatible with low temperature deposits like MVT. But some authors have determined that the temperature of inversion between sphalerite and wurtzite could be lowered by the

presence of trace elements (i.e. Ga and Fe in Ueno et al., 1996). Others showed that the temperature of inversion can be lowered in highly reducing environments (Scott and Barnes, 1972). These authors also demonstrated that the temperature of inversion is constrained by the sulphur fugacity. A reducing environment and a low sulphur fugacity combined with the presence of the trace elements, in particular Ge, Cu (and Ga), could explain the existence of a wurtzite-type structure in the samples of Tennessee. Other authors have succeeded to precipitate the wurtzite at room temperature using sulfate reducing bacteria (Leleu et al., 1975), but generally the BSR (Bacterial Sulphate Reduction) is efficient to temperature less than 100°C. The existence of a “wurtzite type structure”, which remains to be better explained by Raman spectroscopy, at low temperature as in the MVT deposits is probably the result of the combination of a control by sulfur fugacity and the concentration of trace elements.

4. Genetic model for incorporation of trace elements in sphalerites

To explain the geochemical and structural differences, observed within the sphalerites of the CT district and between sphalerites from the two districts, two hypotheses are proposed. The first hypothesis is based on a model of two fluids with different contents in trace elements and different sulphur fugacities. One fluid precipitates sphalerite and the other one precipitates wurtzite. The second hypothesis is based on a model with a single fluid which precipitates both sphalerite and wurtzite, and distributes the trace elements depending on the crystal structure. The complex zoning of composition, correlated to an alternative sphalerite-wurtzite texture presented in the Fig. 49, do not support the first hypothesis. The second hypothesis is thus the favourite and has been inspired by different studies, for example those of Pfaff et al., in 2011 which have shown that the trace elements are not shared equally between the crystalline forms and the colloform forms of ZnS. Beaudoin (2000) has evidenced a similar partitioning of Ag, Sb, Fe and Cu between the acicular sphalerite, which is inverted from wurtzite precipitation, and the massive sphalerite. Patrick et al. (1993) have also proposed that the distribution of trace elements (Fe+Cd) vs (Cu+In) could be due to changes in pH.

As the temperature of the ZnS deposits in the districts of Tennessee is known thanks to the study of the fluid inclusions (100-130° C in Gratz and Misra, 1987), and as sphalerite coexists with wurtzite and pyrite, it is possible to estimate the sulphur fugacity using the diagram f_{S_2} versus temperature proposed by Scott and Barnes (1972) and presented in the figure 17. The sulphur fugacity is estimated around 10^{-20} atm. This value is close to that defined by thermodynamic calculations in Bonnet et al. (accepted in Canadian Mineralogist).

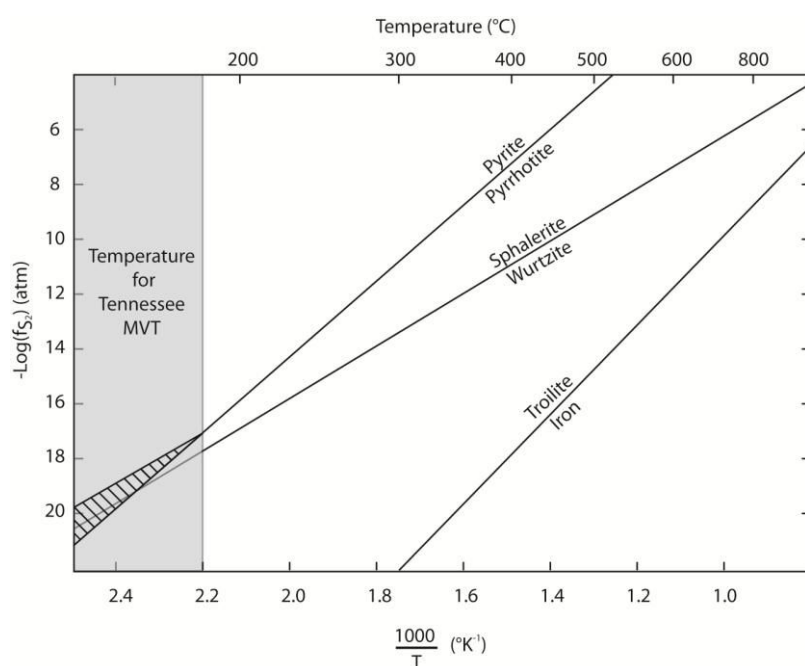


Fig. 49 Diagram $-\log(f_{S_2})$ versus $1000/T$ with the equilibria sphalerite-wurtzite, pyrite-pyrrhotite and troilite-iron. Temperature range for the MVT deposits from Tennessee has been added (adapted from Scott and Barnes (1972)).

F. Conclusion

Through a novel approach, based on a multi technical characterisation of the trace elements distribution in sphalerites, very new important results have been obtained about the understanding of mechanisms of substitution and consequently, about zinc deposits of Tennessee.

Analyses by electron microprobe and LA-ICP-MS have revealed that the majority of sphalerites, coming from two mining districts similar in terms of geology and mineralogy, however show very different compositions of copper, germanium and gallium.

Even if the same types of substitution mechanisms may explain the incorporation of trace elements in the sphalerites from the two districts, a new equation is cited for the first time, involving Ge^{2+} , measured undoubtedly by X-ray absorption spectroscopy in the sphalerites of the central Tennessee by Bonnet et al. (accepted in Canadian Mineralogist). The presence of divalent germanium leads to different interpretations in terms of redox conditions of the zinc deposition between the two mining districts.

A strong relationship between the distribution of trace elements and the structure of the crystals of ZnS is also highlighted through maps of electron microprobe and Raman spectroscopy. In crystals of sphalerites, copper, germanium and gallium are preferentially incorporated following the [010] growth direction while iron and cadmium are preferentially incorporated following the [110]. These results which are not always in agreement with those usually reported in literature, warrant more depth analyses. Raman spectroscopy has revealed for the first time, two structures of ZnS inside a single crystal, a cubic form called sphalerite and a hexagonal form which could be wurtzite. These two structures are correlated with specific compositions: the cubic form is richer in iron and in cadmium, while the non-cubic form is enriched in copper, germanium (and gallium). Raman spectroscopy coupled with X-ray spectroscopy or LA-ICPMS appears as a promising method for the study of the distribution of trace elements in sphalerite and the understanding of the relationship between composition and structure.

G. Acknowledges

This research project was financially supported by an inter-CARNOT grant (CARNOT ICEEL and BRGM). We thank Marie-Christine Boiron and Philippe Lach from GeoRessources laboratory (UMR 7359, Université de Lorraine), for the LA-ICP-MS analytical developments and Nyrstar's Team in the Tennessee for opening their mines to collect samples and their support.

H. References:

- Allen, E.T., Crenshaw, J.L., and Merwin, H.E., 1912, The sulphides of zinc, cadmium, and mercury; their crystalline forms and genetic conditions; microscopic study: *American Journal of Science*, , no. 202, p. 341–396.
- Beaudoin, G., 2000, Acicular sphalerite enriched in Ag, Sb, and Cu embedded within colour banded sphalerite from the Kokanee Range, British Colombia, Canada: *The Canadian Mineralogist*, v. 38, no. 6, p. 1387–1398, doi: 10.2113/gscanmin.38.6.1387.
- Belissont, R., Boiron, M.-C., Luais, B., and 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*, v. 126, p. 518–540, doi: 10.1016/j.gca.2013.10.052.
- Benedetto, F.D., Bernardini, G.P., Costagliola, P., Plant, D., and Vaughan, D.J., 2005, Compositional zoning in sphalerite crystals: *American Mineralogist*, v. 90, no. 8-9, p. 1384–1392, doi: 10.2138/am.2005.1754.
- Bernstein, L.R., 1985, Germanium geochemistry and mineralogy: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 49, no. 11, p. 2409–2422, doi: 10.1016/0016-7037(85)90241-8.
- Bonnet, J., Cauzid, J., Testemale, D., Kieffer, I., Proux, O., Bailly, L., and André-Mayer, A.-S., Submitted, Characterization of Germanium speciation in sphalerite (ZnS) by X-Ray absorption spectroscopy: *Canadian Mineralogist*,.
- Brafman, O., and Mitra, S.S., 1968, Raman Effect in Wurtzite- and Zinc-Blende-Type ZnS Single Crystals: *Physical Review*, v. 171, no. 3, p. 931–934, doi: 10.1103/PhysRev.171.931.
- Bridge, J., 1956, stratigraphy of the Mascot-Jerfferson City zinc district, Tennessee: U.S. Geological Survey Professional Paper 277, p. 76.
- Brokaw, A.L., and Jones, C.L., 1946, Structural control of ore bodies in the Jefferson City area, Tennessee: *Economic Geology*, v. 41, no. 2, p. 160–165, doi: 10.2113/gsecongeo.41.2.160.
- Callahan, W.H., 1977, The history of the discovery of the zinc deposit at elmwood, Tennessee - Concept and consequence: *Economic Geology*, v. 72, no. 7, p. 1382–1392.

Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Brugger, J., Etschmann, B., Howard, D.L., Jonge, M.D. de, Ryan, C., and Paterson, D., 2012, Determination of the oxidation state of Cu in substituted Cu-In-Fe-bearing sphalerite via μ -XANES spectroscopy: *American Mineralogist*, v. 97, no. 2-3, p. 476–479, doi: 10.2138/am.2012.4042.

Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Pring, A., Skinner, W., Shimizu, M., Danyushevsky, L., Saini-Eidukat, B., and Melcher, F., 2009, Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 73, no. 16, p. 4761–4791, doi: 10.1016/j.gca.2009.05.045.

Craig, J.R., Solberg, T.N., and Vaughan, D.J., 1983, Growth characteristics of sphalerites in Appalachian zinc deposits, *in* Kisvarsanyi G., Grant S.K., Pratt W.P., Koenig J.W., Intern. Conf. Mississippi Valley-Type Lead–Zinc Dep., Proc. Vol., 1983, 271 - 278, Univ. of Missouri-Rolla, Rolla,.

Crawford, J., Fulweiler, R.E., and Miller, H.W., 1969, Mine Geology of the New Jersey Company's Jefferson City Mine: Tennessee Division of Geology Report Investigation, v. 23, p. 64–75.

Crawford, J., and Hoagland, A.D., 1968, The Mascot-Jefferson City zinc district, Tennessee, *in* Ridge, J.D., ed., Ore deposits of the United States, 1933-1967 (Graton-Sales Volume): New York, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, v. 1, p. 242–256,.

DeGroot, J.H.D., 1973, Determination of temperatures of fluorite formation by fluid inclusion thermometry, Central Tennessee zinc district.: Thesis (M.S.)--University of Tennessee,.

Fischer, F.T., 1977, The geologic setting of a paleoaquifer - the Elmwood mine, Middle Tennessee zinc district, *in* Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc. pp3-19,.

Furman, F.C., Kesler, S.E., Jones, L.M., and Ruiz, J., 1990, Strontium isotopic geochemistry of Mississippi Valley-type deposits, east Tennessee: Implications for age and source of mineralizing brines: Discussion and reply: *Geological Society of America Bulletin*, v. 102, no. 11, p. 1600–1602, doi: 10.1130/0016-7606(1990)102<1600:SIGOMV>2.3.CO;2.

Gaylord, W. B., 1995, Geology of the Elmwood and Gordonsville Mines, Central Tennessee Zinc District - An Update, *in* Part IV, Section Fluorite and Zinc Deposits, Illinois and Tennessee, in Carbonate-Hosted Lead-Zinc-Fluorite-Barite Deposits of North America, Society of Economic Geologists 75th Anniversary Guidebook, June 3-6, 1995, Edited by Misra, K. C., Guidebook Volume, Society of Economic Geologists, Cirizen Printing Co., Inc., 1309 Webster Avenue, Fort Collins, Colorado 80521, 22, 254 p, p. 173 - 205,.

Gaylord, W. B., and Briskey, J. A., 1983, Geology of the Elmwood and Gordonsville Mines, Central Tennessee Zinc District, *in* Tennessee Zinc Deposits Field Trip Guide Book, March 9-11, 1983 , Edited by Anonymous, Guide Book, Virginia Tech Department of Geological Sciences, Society of Economic Geologists, 9, p. 116 - 151,.

Gratz, J.F., and Misra, K.C., 1987, Fluid inclusion study of the Gordonsville zinc deposit, central Tennessee: Economic Geology, v. 82, no. 7, p. 1790–1804, doi: 10.2113/gsecongeo.82.7.1790.

Harris L.D, 1969, Kingsport Formation and Mascot Dolomite (Lower Ordovician) of East Tennessee: Tenn., Div. Geol., Rep. Invest. 23, p. 1–39.

Hatcher, R.D., and Odom, A.L., 1980, Timing of thrusting in the southern Appalachians, USA: model for orogeny? Journal of the Geological Society, v. 137, no. 3, p. 321–327, doi: 10.1144/gsjgs.137.3.0321.

Hathaway, D.J., 1969, Mine geology of the New Market Zinc Company mine at New Market: Tennessee Division of Geology Report Investigation, v. 23, p. 53–63.

Haynes, F.M., and Kesler, S.E., 1987, Fluid inclusion chemistry in the exploration for Mississippi Valley-type deposits: an example from East Tennessee, U.S.A.: Applied Geochemistry, v. 2, no. 3, p. 321–327, doi: 10.1016/0883-2927(87)90047-3.

Hill, W.T., 1969, Mine geology of the New Jersey Zinc Company's Flat Gap mine at Treadway in the copper Ridge district: Tennessee Division of Geology Report Investigation, v. 23, p. 76–90.

Hill, W.T., Morrie, R.G., and Hagegeorge, C.C., 1971, Ore controls and related sedimentary features at the Flat Gap Mine, Treadway, Tennessee: Economic Geology, v. 66, no. 5, p. 748–756, doi: 10.2113/gsecongeo.66.5.748.

Höll, R., Kling, M., and Schroll, E., 2007, Metallogenesis of germanium—A review: *Ore Geology Reviews*, v. 30, no. 3–4, p. 145–180, doi: 10.1016/j.oregeorev.2005.07.034.

Jewell, W.B., Tennessee, and State Geological Survey, 1947, Barite, fluorite, galena, sphalerite veins of middle Tennessee: State of Tennessee, Nashville, Tenn.

Johan, Z., 1988, Indium and germanium in the structure of sphalerite: an example of coupled substitution with Copper: *Mineralogy and Petrology*, v. 39, no. 3–4, p. 211–229, doi: 10.1007/BF01163036.

Jolly, J.L.W., and Heyl, A.V., 1968, Mercury and other trace elements in sphalerite and wallrocks from central Kentucky, Tennessee, and Appalachian zinc districts,: U.S. Govt. Print. Off., Washington.

Jones, D.K., 1988, A geochemical study of a breccia body in the central Tennessee zinc district: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 30, no. 1–3, p. 197–207, doi: 10.1016/0375-6742(88)90059-3.

Kesler, S.E., Appold, M.S., Cumming, G.L., and Krstic, D., 1994a, Lead isotope geochemistry of mississippi valley-type mineralization in the Central Appalachians: *Economic Geology*, v. 89, no. 7, p. 1492–1500, doi: 10.2113/gsecongeo.89.7.1492.

Kesler, S.E., Cumming, G.L., Krstic, D., and Appold, M.S., 1994b, Lead isotope geochemistry of mississippi valley-type deposits of the Southern Appalachians: *Economic Geology*, v. 89, no. 2, p. 307–321, doi: 10.2113/gsecongeo.89.2.307.

Kesler, S.E., Jones, H.D., Furman, F.C., Sassen, R., Anderson, W.H., and Kyle, J.R., 1994c, Role of crude oil in the genesis of Mississippi Valley-type deposits: Evidence from the Cincinnati arch: *Geology*, v. 22, no. 7, p. 609–612, doi: 10.1130/0091-7613(1994)022<0609:ROCOIT>2.3.CO;2.

Kesler, S.E., Jones, L.M., and Ruiz, J., 1988, Strontium isotopic geochemistry of Mississippi Valley-type deposits, East Tennessee: Implications for age and source of mineralizing brines: *Geological Society of America Bulletin*, v. 100, no. 8, p. 1300–1307, doi: 10.1130/0016-7606(1988)100<1300:SIGOMV>2.3.CO;2.

Kesler, S.E., Martini, A.M., Appold, M.S., Walter, L.M., houston, T.J., and furman, F.C., 1996, Na-Cl-Br systematics of fluid inclusions from Mississippi Valley-type deposits, Appalachian

Basin: Constraints on solute origin and migration paths: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, no. 2, p. 225–233, doi: 10.1016/0016-7037(95)00390-8.

Kesler, S.E., and Pluijm, B.A. van der, 1990, Timing of Mississippi Valley-type mineralization: Relation to Appalachian orogenic events: *Geology*, v. 18, no. 11, p. 1115, doi: 10.1130/0091-7613(1990)018<1115:TOMVTM>2.3.CO;2.

Kyle, J.R., 1976, Brecciation, alteration and mineralization in the Central Tennessee zinc district: *Economic Geology*, v. 71, no. 5, p. 892–903, doi: 10.2113/gsecongeo.71.5.892.

Lach, P., Mercadier, J., Dubessy, J., Boiron, M.-C., and Cuney, M., 2013, In Situ Quantitative Measurement of Rare Earth Elements in Uranium Oxides by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry: *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 37, no. 3, p. 277–296, doi: 10.1111/j.1751-908X.2012.00161.x.

Laurence, R.A., 1971, Evolution of thought on ore controls in east Tennessee: *Economic Geology*, v. 66, no. 5, p. 696–700, doi: 10.2113/gsecongeo.66.5.696.

Leisen, M., Dubessy, J., Boiron, M.-C., and Lach, P., 2012, Improvement of the determination of element concentrations in quartz-hosted fluid inclusions by LA-ICP-MS and Pitzer thermodynamic modeling of ice melting temperature: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 90, p. 110–125, doi: 10.1016/j.gca.2012.04.040.

Leleu, M., Gugalski, T., and Goni, J., 1975, Synthèse de wurtzite par voie bactérienne: *Mineralium Deposita*, v. 10, no. 4, p. 323–329, doi: 10.1007/BF00207891.

Maher, S.W., 1971, Regional distribution of mineral deposits beneath the pre-middle Ordovician unconformity in the southern Appalachians: *Economic Geology*, v. 66, no. 5, p. 744–747, doi: 10.2113/gsecongeo.66.5.744.

McCormick, J.E., Evans, L.L., Palmer, R.A., and Rasnick, F.D., 1971, Environment of the zinc deposits of the Mascot-Jefferson City District, Tennessee: *Economic Geology*, v. 66, no. 5, p. 757–763, doi: 10.2113/gsecongeo.66.5.757.

McCormick, J.E., Evans, L.L., Palmer, R.A., Rasnick, F.D., Quarles, K.G., Mellon, W.V., and Riner, B.G., 1969, Geology of the American Zinc Company's Young Mine: Tennessee Division of Geology Report Investigation, v. 23, p. 45–52.

Misra, K.C., and Fulweiler, R.E., 1995, Zinc deposits of the Mascot-Jefferson City district, East Tennessee, *in* in Kisvarsanyi, G., Grant, S.K., Pratt, W.P., Koenig, J.W., eds., *Proceedings Volume of the International Conference on Mississippi Valley type lead-zinc deposits*: Missouri, University of Missouri-Rolla, p. 206-278,.

Nakai, S., Halliday, A.N., Kesler, S.E., and Jones, H.D., 1990, Rb–Sr dating of sphalerites from Tennessee and the genesis of Mississippi Valley type ore deposits: *Nature*, v. 346, no. 6282, p. 354–357, doi: 10.1038/346354a0.

Nakai, S., Halliday, A.N., Kesler, S.E., Jones, H.D., Kyle, J.R., and Lane, T.E., 1993, Rb–Sr dating of sphalerites from Mississippi Valley-type (MVT) ore deposits: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, no. 2, p. 417–427.

Patrick, R.A.D., Dorling, M., and Polya, D.A., 1993, TEM study of indium- and copper-bearing growth-banded sphalerite: *The Canadian Mineralogist*, v. 31, no. 1, p. 105–117.

Peevler, J., Fayek, M., Misra, K.C., and Riciputi, L.R., 2003, Sulfur isotope microanalysis of sphalerite by SIMS: constraints on the genesis of Mississippi valley-type mineralization, from the Mascot-Jefferson City district, East Tennessee: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 80, no. 2–3, p. 277–296, doi: 10.1016/S0375-6742(03)00195-X.

Pfaff, K., Koenig, A., Wenzel, T., Ridley, I., Hildebrandt, L.H., Leach, D.L., and Markl, G., 2011, Trace and minor element variations and sulfur isotopes in crystalline and colloform ZnS: Incorporation mechanisms and implications for their genesis: *Chemical Geology*, v. 286, no. 3–4, p. 118–134, doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.04.018.

Roedder, E., 1971, Fluid-inclusion evidence on the environment of formation of mineral deposits of the southern Appalachian valley: *Economic Geology*, v. 66, no. 5, p. 777–791, doi: 10.2113/gsecongeo.66.5.777.

Schneider, J., and Kirby, R.D., 1972, Raman Scattering from ZnS Polytypes: *Physical Review B*, v. 6, no. 4, p. 1290–1294, doi: 10.1103/PhysRevB.6.1290.

Scott, S., and Barnes, H., 1972, Sphalerite-wurtzite equilibria and stoichiometry: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 36, no. 11, p. 1275–1295, doi: 10.1016/0016-7037(72)90049-X.

Seal, R.R., Cooper, B.J., and Craig, J.R., 1985, Anisotropic sphalerite of the Elmwood-Gordonsville deposits, Tennessee: *The Canadian Mineralogist*, v. 23, no. 1, p. 83–88.

Taylor, M., Kesler, S.E., Cloke, P.L., and Kelly, W.C., 1983, Fluid inclusion evidence for fluid mixing, Mascot–Jefferson City zinc district, Tennessee: *Economic Geology*, v. 78, p. 1425–1439.

Ueno, T., Scott, S.D., and Kojima, S., 1996, Inversion between sphalerite and wurtzite-type structures in the system Zn-Fe-Ga-S: *The Canadian Mineralogist*, v. 34, no. 5, p. 949–958.

Wright, K., 2009, The Incorporation of Cadmium, Manganese and Ferrous Iron in Sphalerite: Insights from Computer Simulations: *The Canadian Mineralogist*, v. 47, no. 3, p. 615–623, doi: 10.3749/canmin.47.3.615.

Ye, L., Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Yuping, L., Qian, Z., Tiegeng, L., Wei, G., Yulong, Y., and Danyushevskiy, L., 2011, Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study: *Ore Geology Reviews*, v. 39, no. 4, p. 188–217, doi: 10.1016/j.oregeorev.2011.03.001.

Zimmerman, R.K., and Kesler, S.E., 1981, Fluid inclusion evidence for solution mixing, Sweetwater (mississippi valley-type) District, Tennessee: *Economic Geology*, v. 76, no. 1, p. 134–142, doi: 10.2113/gsecongeo.76.1.134.

Chapitre 5 DISCUSSION, CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

A. Discussion

Les résultats de cette thèse ont des implications au niveau académique mais aussi industriel. Au niveau académique, ces travaux sur la spéciation de germanium dans les sphalérites et sur la distribution des éléments traces en lien avec la structure, permettent d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de substitution expliquant l'incorporation des éléments traces dans les sphalérites selon plusieurs équations de substitution pour Fe, Cd, Ga et Ge. Au niveau industriel, ces résultats, en particulier la démonstration de l'existence plusieurs formes de germanium dans la sphalérite, peuvent avoir des implications au niveau des traitements des minerais et des processus d'extraction (amélioration du rendement d'extraction du germanium). De plus, les résultats mettant en évidence ces différentes formes de germanium ainsi qu'un lien entre certaines formes cristallographiques de ZnS et certains éléments traces devraient permettre de mieux définir les conditions de formation des minéralisations riches en germanium et aider à la prospection des sources de germanium ou des zones plus concentrées en éléments traces, informations indispensables pour l'exploration minière.

I. Cas des gisements de type MVT ou assimilés à des MVT

Les différents travaux réalisés durant cette thèse ont montré que les gisements de type MVT du Tennessee sont riches en éléments traces notamment en germanium.

Les gisements de type MVT sont donc des cibles potentiellement intéressantes pour la production de germanium. Par exemple, aux Etats-Unis, un certain nombre de gisements de type MVT contiennent des teneurs plus ou moins importantes en germanium, notamment dans la partie centrale des Etats-Unis (Table. 16). Cependant, même si les teneurs en germanium de certains de ces gisements sont connues, il y a très peu d'informations sur la distribution des éléments traces à l'échelle du minéral. Il n'est donc pas possible de comparer ces gisements avec les résultats de cette thèse.

Table. 16 Teneurs en germanium dans les MVT du Nord de l'Amérique. Données de la littérature : [1] Hall and Heyl, 1968 ; [2] Heyl and Jolly, 1968; [3] Viets et al., 1992; [4] Hagni, 1983; [5] Leach et al., 2010. Nd : Non déterminé.

Region	District	Ge ppm	Reference
Midcontinental Region	Upper Mississippi Valley	118	1
	Illinois Kentucky Fluorite district	286	1
	Southeast Missouri district	83	1
	Central Kentucky	525	2
	MTM	266	2
	Kentucky Illinois	215	2
	Northern Arkansas	31	3
	Tri-State district	85	3
	Viburnum Trend main stage	141	3
	Viburnum Trend cubic galena stage	86	3
	Central Missouri district	46	3
Appalachian Region	ETM	20	2
	North Carolina	0	2
	Maine	0	2
	New England and Pennsylvania Vein	33	2
	Austinville, Virginia	Nd	4
	Friedensville, Pennsylvania	Nd	4
	Gay river	Nd	5
	Daniel Harbour, Newfoundland	Nd	5

En Amérique Centrale, il y a aussi le gisement de Tres Marias Mine, Chihuahua, au Mexique qui contient en moyenne 960 g/t de germanium, ce qui en fait un des gisements de type MVT les plus riches en germanium du monde. La sphalérite de Tres Marias est différente de celle trouvée dans les gisements du Tennessee : i) celle de Tres Marias est beaucoup plus riche en Fer ; ii) la teneur en germanium est proportionnelle à celle en fer, alors que pour les gisements du Tennessee c'est l'inverse, les zones riches en Fer sont les plus pauvres en germanium ; iii) la sphalérite présente des textures variées : lamellaire, dendritique, ou encore en zonations concentriques. Même si le gisement de Tres Marias est un gisement de type MVT et qu'il est associé à des hydrocarbures comme les MVT du Tennessee, les

textures et la composition de la sphalérite semblent indiquer que la mise en place de la minéralisation ainsi que les mécanisme de substitution des éléments en traces sont très différents (Saini-Eidukat et al., 2009).

Il existe cependant des gisements assimilés aux MVT, qui présentent des caractéristiques similaires à celles des MVT du Tennessee. C'est le cas notamment des gisements de Saint-Salvy, Tarn, France et de Gorno, Lombardie, Italie.

Le gisement de Saint-Salvy est un gisement filonien souvent assimilé à un MVT à cause de la composition de ses fluides minéralisateurs qui est similaire à celle des MVT. La récente étude de Belissant et al., 2014 a montré que la sphalérite de Saint-Salvy est très similaire à celle des MVT du Tennessee. Malgré de fortes teneurs en fer (> 1% pour Saint-Salvy contre moins de 5000 ppm pour la sphalérite du Tennessee dans le district MTM), elle présente le même type de zonation avec des bandes sombres et des bandes claires (Fig. 50 A). Dans leur étude, ces auteurs ont proposé plusieurs équations de substitution pour expliquer l'incorporation des éléments traces. Pour le germanium, ils proposent une équation similaire à l'une de celles déterminée pour les gisements du Tennessee : $2\text{Ag}^+ + \text{Ge}^{4+} \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$. Le mécanisme de substitution de cette équation est identique à celui proposé pour les sphalérites du Tennessee mais avec un remplacement de l'argent par le cuivre ($2\text{Cu}^+ + \text{Ge}^{4+} \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$). Ils proposent également des équations de substitution impliquant des cations trivalents: $\text{Cu}^+ + \text{Sb}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ et $\text{In}^{3+} + \text{Sn}^{3+} + \square \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$. La première équation ressemble à celle définie pour substituer Ga^{3+} à Zn^{2+} dans les sphalérites du Tennessee ($\text{Cu}^+ + \text{Ga}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$), et la seconde équation est similaire à celle proposée pour expliquer les substitutions dans les échantillons les plus riches en Ga ($2\text{Ga}^{3+} + \square \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$). Pour Fe et Cd, ils suggèrent une équation simple du type $\text{Fe}^{2+} + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$. Les résultats de cette étude sont très similaires avec ceux de l'étude de Belissant et al., (2014).

Le gisement de Gorno est un gisement dit Alpine Type (APT, un sous-type des MVT). Le gisement de Gorno est un gisement à Pb-Zn-Ag-Ba-F encaissé dans une série carbonatée associée à des dépôts de bitumes. Au cours de cette thèse des échantillons du gisement de Gorno ont été analysés. Ces échantillons présentent un zoning de couleur couplé à un zoning de composition comparable avec celui trouvé dans les sphalérites du Tennessee (Fig. 50 B),

avec des zones claires, pauvres en Cu, Ga et Ge et des zones sombres beaucoup plus concentrées en ces éléments (Table. 17).

Table. 17 Teneur en éléments traces Fe, Cu, Ga, Ge, Cd et Pb pour les sphalérites du gisement de Grono (Analyses par LA-ICP-MS)

District	Echantillon	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Ga (ppm)	Ge (ppm)	Cd (ppm)	Sb (ppm)	Pb (ppm)
GORNO	Zone claire	3806	134	92	63	2108	18	1
GORNO		4197	194	41	57	2244	122	3
GORNO		3570	5	0	0	1772	1	4
GORNO		4364	110	28	31	2085	78	313
GORNO	Zone sombre	0	5988	2848	322	3062	19605	242
GORNO		4122	1515	145	261	2262	1742	47
GORNO		3936	1480	142	231	2256	1573	41

Dans ces échantillons, la teneur en cuivre est corrélée avec celles en Ga+Sb, suggérant un mécanisme de substitution du type $\text{Cu}^+ + (\text{Ga}^{3+}; \text{Sb}^{+3}) \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$. Le fer est aussi corrélé avec le cadmium mais avec un rapport $\text{Fe}/\text{Cd} > 1$ suggérant des mécanismes du type $\text{Fe}^{2+} + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ comme pour les MVT du Tennessee.

Quant au germanium, il se substitue probablement au zinc couplé à l'argent comme c'est le cas dans le gisement de Saint-Salvy, $2\text{Ag}^+ + \text{Ge}^{4+} \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$.

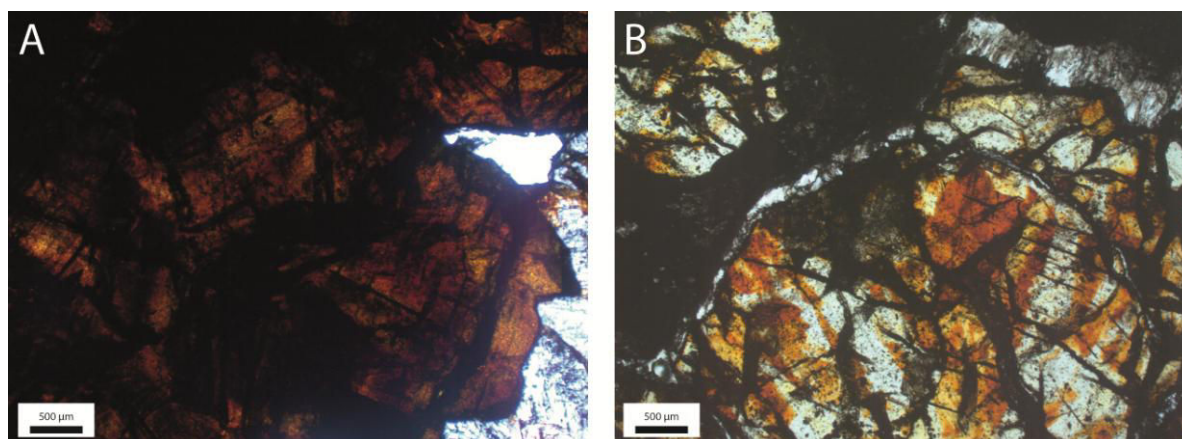


Fig. 50 A) Sphalérite zonnée de Saint-Salvy, Tarn, France ; B) Sphalérite zonnée de Grono, Lombardie, Italie

Ces trois gisements de Saint-Salvy, Grono et du Tennessee, présentent donc plusieurs similitudes :

- i) ils sont considérés comme des gisements de types MVT ou étant très proches des MVT ; ii)
- ils possèdent des teneurs importantes en éléments traces, notamment en germanium ; ; iii)
- dans les trois cas, la sphalérite présente une zonation avec des bandes claires et des bandes sombres ; iv) les mécanismes de substitutions sont similaires v) il existe probablement un

lien entre la minéralisation et la matière organique (Hydrocarbures et black shale dans le Tennessee, schiste noir à Saint-Salvy et black shale à Gorno).

Certains de ces points communs entre ces gisements pourraient être utilisés par l'exploration minière en vue de trouver d'autres sources de germanium dans des gisements de type MVT.

Les trois critères les plus importants sont :

- Les gisements cibles doivent être de type MVT ou se rapprochant très fortement des MVT (Cf § 2 pour les caractéristiques des MVT).
- Les gisements doivent avoir un lien avec de la matière organique (hydrocarbures, black shale, charbon...).
- Enfin la présence de sphalérite zonée avec des bandes sombres et claires peut être un bon indicateur pour trouver des sphalérites riches en éléments traces.

II. Cas des autres types de gisements contenant du germanium et du gallium.

Cette thèse a montré que les gisements de type MVT ou assimilés aux MVT étaient des cibles intéressantes pour la production d'éléments traces, notamment du germanium. Mais d'autres types de gisements peuvent être des cibles intéressantes pour l'extraction des éléments traces, et pas seulement du germanium.

Des analyses roches totales au début de cette thèse ont en effet montré que par exemple, certains gisements de type filonien de la chaîne Hercynienne possèdent des teneurs importantes en germanium. En Europe, c'est le cas pour les gisements de Durfort, de Gournoury et Peyrebrune en France, mais aussi pour des gisements équivalents dans l'Atlas au Maroc (Table. 18).

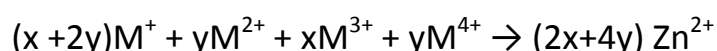
Table. 18 Tableau d'analyses en roches totales sur des gisements à Pb-Zn de type filonien.

SAMPLE	Ag (ppm)	Cd (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Ga (ppm)	Ge (ppm)	In (ppm)	Pb (ppm)
Gisement Pb-Zn Atlas (Maroc)	9,46	> 1000	1050	1,12	77,2	168	31,6	6470
Durford, Tarn (France)	7,2	970	13,8	0,35	4,5	252	2,01	> 10000
Gourloury Hérault (France)	> 100	> 1000	1300	2	91,1	271	10,65	243
Peyrebrune Tarn (France)	> 100	> 1000	2540	2,51	173,5	> 500	29,9	8570

Les travaux de Cook et al. (2009) et Ye al. (2011) qui ont utilisé la technique LA-ICP-MS sur des sphalérites provenant de différents types de gisements plomb zinc ont montré que les gisements de types épithermaux pouvaient être une cible intéressante pour l'étude de la distribution du gallium. Enfin, les gisements de type Sedex comme Red dog, Alaska, USA constituent également des sources intéressantes de germanium et gallium.

III. Les mécanismes de substitution

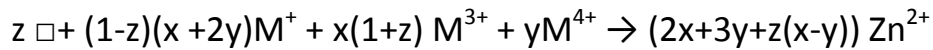
Les travaux réalisés lors de cette thèse ont permis de compléter l'équation proposée par Johan (1988) pour expliquer les substitutions dans la sphalérite. L'équation proposée par Johan est :



Avec M^{+} : Ag, Cu ; M^{2+} : Cu, Fe, Cd, Hg, Zn ; M^{3+} : In, Ga, Fe, Tl ; M^{4+} : Ge, Sn, Mo, W

Avec x : la proportion atomique de M^{3+} et y : la proportion atomique de M^{4+} .

Cette équation ne prend pas en compte les lacunes cristallographiques dans le réseau de la sphalérite dont l'existence est pourtant démontrée par différentes études (Belissant et al., 2014). Grâce aux résultats de cette thèse, l'équation de Johan (1988) a donc été modifiée afin de prendre en compte ces lacunes.



Avec M^+ : Ag, Cu; M^{3+} : In, Ga, Fe, Tl; M^{4+} : Ge, Sn, Mo, W

Avec x : la proportion atomique de M^{3+} et y : la proportion atomique de M^{4+}

Avec z la proportion de lacunes dans la sphalérite.

Cette équation fonctionne pour tous les mécanismes de substitutions des sphalérites du Tennessee proposés dans cette thèse, mais aussi pour les équations proposées par Belissant et al., 2014.

Les travaux de Cook et al. (2009) et Ye al. (2011) ont montré que d'autres cations M^{3+} et M^{4+} pouvaient se substituer au zinc dans la sphalérite et notamment l'indium, l'étain, l'antimoine. En étudiant des gisements riches en indium, comme les VMS, les Sedex, les Epithermaux ou les Skarns, ou riches en étain comme les Sedex, ou en antimoine comme certains MVT, il serait possible de déterminer si l'équation proposée peut être validée et généralisée.

B. Conclusion

L'étude multi-échelles (atomique, microscopique, macroscopique), de la distribution des éléments traces (Ge, Ga, Cd) dans les sphalérites des gisements Pb-Zn de type MVT a permis : i) caractériser la spéciation du germanium dans les sphalérites à l'échelle atomique ; ii) d'établir une corrélation entre la distribution des éléments traces Ga et Ge (et leurs associations avec d'autres éléments en traces plus communs comme Fe et Cd) et la structure de la sphalérite à l'échelle minéralogique.

A l'échelle atomique, les spectroscopies XANES et EXAFS par rayonnement synchrotron ont permis d'identifier trois configurations différentes de germanium dans la sphalérite : i) le germanium peut être sous forme 2+ en substitution de Zn dans un tétraèdre de soufre; ii) il peut être sous forme 4+ en substitution de Zn dans un tétraèdre de soufre; iii) enfin le germanium peut être sous forme 4+ dans un tétraèdre d'oxygène qui implique une association sphalérite-oxyde de germanium à une échelle nanométrique, car aucun oxyde de germanium n'a été observé en microscopie optique.

A l'échelle du minéral, les analyses par microsonde électronique et LA-ICP-MS ont permis d'identifier deux groupes d'éléments traces caractéristiques de mécanismes de substitutions différents. L'utilisation de la spectroscopie Raman a permis de relier ces deux groupes d'éléments à des polymorphes différents de ZnS. Le premier groupe d'éléments traces composé de Fe et Cd est associé à des mécanismes de substitutions simples comme : $\text{Fe}^{2+} + \text{Cd}^{2+} \rightarrow 2\text{Zn}^{2+}$; $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$; $\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$. Le second groupe d'éléments traces composé de Cu, Ga et Ge est associé à des mécanismes de substitution de type $2\text{Cu}^+ + \text{Ge}^{4+} \rightarrow 3\text{Zn}^{2+}$, $2\text{M}^+ + \text{Ge}^{4+} \rightarrow 3\text{Zn}^{2+}$ et $\text{Cu}^+ + \text{Ga}^{3+} \rightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ déjà décrits dans la littérature, mais aussi des mécanismes de substitutions inédits : $\text{Ge}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ et $\square + 2\text{Ga}^{3+} \rightarrow 3\text{Zn}^{2+}$. Une cartographie par microsonde électronique de la répartition de ces éléments traces sur des cristaux orientés, coupés perpendiculairement à l'axe 3 [111] et dont les faces ont été indexées, a permis de relier ces groupes d'éléments traces à des directions préférentielles d'incorporation. Les éléments Fe et Cd sont préférentiellement incorporés suivant les faces (110), alors que Cu et Ge sont préférentiellement incorporés suivant les faces (010). Sur les cartographies des cristaux orientés, le gallium n'apparaît en concentration élevée dans aucune des directions cristallographiques observables selon cette orientation. Pour expliquer ce résultat, deux hypothèses ont été proposées : i) le gallium, en faible concentration, est associé à Cu et Ge, et donc incorporé suivant les faces (010) de la sphalérite ; ii) le gallium, cation trivalent comme l'indium est préférentiellement incorporé suivant les faces (111), comme l'a montré Johan (1988) pour In^{3+} . Les deux formes de ZnS dans les gisements MVT du Tennessee mises en évidence par spectroscopie Raman sont la sphalérite, et une forme de ZnS dont le spectre ne correspond ni à celui de la sphalérite s.s., ni à celui de la wurtzite. Les polytypes de la wurtzite étant très nombreux (2H, 4H, 6H, 8H, 15R, 18R, 21R) et ne disposant que d'un seul spectre Raman de référence dans les bases de données, la seconde espèce de ZnS est probablement une forme de wurtzite. S'appuyant sur ces deux spectres observés pour les échantillons du Tennessee, la spectroscopie Raman a également permis la réalisation d'une carte de distribution des zones à sphalérite et des zones de type wurtzite. Le couplage de ces cartographies avec des profils géochimiques réalisés par LA-ICP-MS a mis en évidence un fractionnement des éléments traces entre les formes cubiques (sphalérite) et non cubiques (wurtzite) de ZnS. Les éléments Fe et Cd sont

plus concentrés dans les zones à ZnS cubiques, alors que les éléments Cu, Ga et Ge sont plus concentrés dans les autres zones à ZnS non cubiques.

C. Perspectives

Les résultats de cette thèse ont apporté de nouvelles données sur la distribution des éléments traces dans les MVT d'Amérique du Nord. Il reste cependant un certain nombre de points à éclaircir et certaines hypothèses à confirmer.

D'un point de vue minéralogique, il faudrait déterminer précisément à quelles formes cristallographiques de ZnS correspondent les zones sombres des échantillons de MTM. S'il s'avère qu'il s'agit bien de wurtzite, il serait intéressant de combiner les cartographies obtenues en spectroscopie Raman et associées aux profils géochimiques réalisés par LA-ICP-MS, avec des analyses ponctuelles des isotopes du soufre pour connaître le fractionnement des signatures isotopiques. Cela permettrait peut être de mettre en évidence des processus de dépôt différents entre la formation de wurtzite et la formation de sphalérite. Des caractérisations fines utilisant la microscopie électronique à transmission (MET), ou la diffraction X par rayonnement synchrotron sur coupe FIB par exemple, seraient nécessaires pour comprendre et expliquer l'anisotropie observée dans les échantillons. Il serait également intéressant de faire de nouvelles coupes orientées des cristaux de sphalérites suivant d'autres axes de symétrie pour confirmer les données obtenues sur les coupes perpendiculaires à l'axe 3 pour en particulier définir la ou les directions cristallographiques suivant lesquelles le gallium est préférentiellement incorporé.

Une autre piste intéressante à développer serait d'utiliser le germanium comme traceur des conditions physico-chimiques du dépôt de la minéralisation en zinc. En effet la présence de trois formes de germanium dans la sphalérite ($2+$ et $4+$ en substitution de Zn, ou sous forme d'oxyde de germanium) implique nécessairement des conditions redox et de pH différentes. Il n'existe actuellement aucune données sur la géochimie du germanium dans les MVT. La détermination de diagrammes de stabilité des différentes formes ioniques du germanium en fonction des fugacités en oxygène, en soufre, du pH et du Eh grâce à des études expérimentales serait un premier pas vers l'interprétation des différentes formes de cet élément dans les MVT.

Cette thèse a permis de mieux comprendre la distribution des éléments en traces dans les sphalérites à l'échelle atomique et microscopique. Cependant elle n'a pas permis d'expliquer pourquoi les sphalérites du Centre du Tennessee sont plus riches en éléments traces que les sphalérites de l'Est du Tennessee. De plus comme les mêmes types de mécanismes de substitutions ont été trouvés dans les deux districts, la différence de contenu en éléments traces ne doit pas venir de contrôles à l'échelle minéralogique, mais de paramètres à plus grandes échelles. Il serait donc intéressant d'étudier les cycles géologiques de ces éléments traces dans les deux ensembles de MVT afin de mieux comprendre ce contraste en éléments traces. Cette différence de contraste en éléments traces peut avoir de nombreuses origines, depuis le stock de métal qui forme les gisements, jusqu'aux processus de dépôts de la minéralisation, en passant par l'âge de mise en place de ces minéralisations.

Chapitre 6 BIBLIOGRAPHIE

- Allen, E.T., Crenshaw, J.L., and Merwin, H.E., 1912, The sulphides of zinc, cadmium, and mercury; their crystalline forms and genetic conditions; microscopic study: *American Journal of Science*, , no. 202, p. 341–396.
- Andrew J. Pugsley, Craig L. Bull, Andrea Sella, Gopinathan Sankar, and Paul F. McMillan, 2011, XAS/EXAFS studies of Ge nanoparticles produced by reaction between Mg₂Ge and GeCl₄: *Journal of Solid State Chemistry*, v. Volume 184, Issue 9, p. 2345–2352.
- Appold, M.S., and Wenz, Z.J., 2011, Composition of Ore Fluid Inclusions from the Viburnum Trend, Southeast Missouri District, United States: Implications for Transport and Precipitation Mechanisms: *Economic Geology*, v. 106, no. 1, p. 55–78, doi: 10.2113/econgeo.106.1.55.
- Beaudoin, G., 2000, Acicular sphalerite enriched in Ag, Sb, and Cu embedded within colour banded sphalerite from the Kokanee Range, British Colombia, Canada: *The Canadian Mineralogist*, v. 38, no. 6, p. 1387–1398, doi: 10.2113/gscanmin.38.6.1387.
- Belissont, R., Boiron, M.-C., Luais, B., and 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*, v. 126, p. 518–540, doi: 10.1016/j.gca.2013.10.052.
- Benedetto, F.D., Bernardini, G.P., Costagliola, P., Plant, D., and Vaughan, D.J., 2005, Compositional zoning in sphalerite crystals: *American Mineralogist*, v. 90, no. 8-9, p. 1384–1392, doi: 10.2138/am.2005.1754.
- Bernstein, L.R., 1986, *Geology and Mineralogy of the Apex Germanium-Gallium Mine, Washington County, Utah*: , p. 119–127.
- Bernstein, L.R., 1985a, Germanium geochemistry and mineralogy: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 49, no. 11, p. 2409–2422, doi: 10.1016/0016-7037(85)90241-8.
- Bernstein, L.R., 1985b, Germanium geochemistry and mineralogy: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 49, no. 11, p. 2409–2422, doi: 10.1016/0016-7037(85)90241-8.
- Bernstein, L.R., Reichel, D.G., and Merlino, S., 1989, Renierite crystal structure refined from Rietveld analysis of powder neutron-diffraction data: *American Mineralogist*, v. 74, no. 9-10, p. 1177–1181.
- Bonnet, J., Cauzid, J., Testemale, D., Kieffer, I., Proux, O., Bailly, L., and André-Mayer, A.-S., Submitted, Characterization of Germanium speciation in sphalerite (ZnS) by X-Ray absorption spectroscopy: *Canadian Mineralogist*,.

- Bortnikov, N.S., Dobrovol'skaya, M.G., Genkin, A.D., Naumov, V.B., and Shapenko, V.V., 1995, Sphalerite-galena geothermometers; distribution of cadmium, manganese, and the fractionation of sulfur isotopes: *Economic Geology*, v. 90, no. 1, p. 155–180, doi: 10.2113/gsecongeo.90.1.155.
- Bouška, V., 1981, *Geochemistry of Coal*: Elsevier, Amsterdam.
- Bowron, D.T., Newport, R.J., Rigden, J.S., Tarbox, E.J., and Oversluizen, M., 1996, An X-ray absorption study of doped silicate glass, fibre optic preforms: *Journal of Materials Science*, v. 31, no. 2, p. 485–490, doi: 10.1007/BF01139168.
- Brafman, O., and Mitra, S.S., 1968, Raman Effect in Wurtzite- and Zinc-Blende-Type ZnS Single Crystals: *Physical Review*, v. 171, no. 3, p. 931–934, doi: 10.1103/PhysRev.171.931.
- Brannon, J.C., Podosek, F.A., and McLimans, R.K., 1992, Alleghenian age of the Upper Mississippi Valley zinc–lead deposit determined by Rb–Sr dating of sphalerite: *Nature*, v. 356, no. 6369, p. 509–511, doi: 10.1038/356509a0.
- Bridge, J., 1956, stratigraphy of the Mascot-Jefferson City zinc district, Tennessee: U.S. Geological Survey Professional Paper 277, p. 76.
- Brokaw, A.L., and Jones, C.L., 1946, Structural control of ore bodies in the Jefferson City area, Tennessee: *Economic Geology*, v. 41, no. 2, p. 160–165, doi: 10.2113/gsecongeo.41.2.160.
- Butler, R.D., 1935, Mylonitic sphalerite from Friedensville, Pennsylvania: *Economic Geology*, v. 30, no. 8, p. 890–904, doi: 10.2113/gsecongeo.30.8.890.
- Butterman, W.C., and Jorgenson, J.D., 2005, *Mineral Commodity Profiles: Germanium*..
- Callahan, W.H., 1977, The history of the discovery of the zinc deposit at elmwood, Tennessee - Concept and consequence: *Economic Geology*, v. 72, no. 7, p. 1382–1392.
- Cassard, D., Chabod, J.C., Marcoux, E., Bourguine, B., Castaing, C., Gros, Y., Kosakevich, A., Moisy, M., and Viallefond, L., 1996, Mise en place et origine des minéralisations du gisement à Zn, Ge, Ag,(Pb, Cd) de Noailhac-Saint-Salvy (Tarn, France): *Chronique de la Recherche Minière*, v. 514, p. 3–37.
- Chowdhury, A.N., Chakraborty, S.C., and Bose, B.B., 1965, Geochemistry of gallium in bauxite from India: *Economic Geology*, v. 60, no. 5, p. 1052–1058.
- Christensen, J.N., and Halliday, A.N., 1995, Direct dating of sulfides by Rb–Sr: A critical test using the Polaris Mississippi Valley-type Zn–Pb deposit: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, , no. 24, p. 5191–5197, doi: 10.1016/0016-7037(95)00345-2.
- Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Brugger, J., Etschmann, B., Howard, D.L., Jonge, M.D. de, Ryan, C., and Paterson, D., 2012a, Determination of the oxidation state of Cu in substituted

- Cu-In-Fe-bearing sphalerite via μ -XANES spectroscopy: *American Mineralogist*, v. 97, no. 2-3, p. 476–479, doi: 10.2138/am.2012.4042.
- Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Brugger, J., Etschmann, B., Howard, D.L., Jonge, M.D. de, Ryan, C., and Paterson, D., 2012b, Determination of the oxidation state of Cu in substituted Cu-In-Fe-bearing sphalerite via μ -XANES spectroscopy: *American Mineralogist*, v. 97, no. 2-3, p. 476–479, doi: 10.2138/am.2012.4042.
- Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Pring, A., Skinner, W., Shimizu, M., Danyushevsky, L., Saini-Eidukat, B., and Melcher, F., 2009, Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 73, no. 16, p. 4761–4791, doi: 10.1016/j.gca.2009.05.045.
- Cook, N.J., Etschmann, B., Ciobanu, C.L., Geraki, K., Howard, D.L., Williams, T., Rae, N., Pring, A., Chen, G., Johannessen, B., and Brugger, J., 2015, Distribution and Substitution Mechanism of Ge in a Ge-(Fe)-Bearing Sphalerite: *Minerals*, v. 5, no. 2, p. 117–1132, doi: 10.3390/min5020117.
- Craig, J.R., Solberg, T.N., and Vaughan, D.J., 1983, Growth characteristics of sphalerites in Appalachian zinc deposits, *in* Kisvarsanyi G., Grant S.K., Pratt W.P., Koenig J.W., Intern. Conf. Mississippi Valley-Type Lead–Zinc Dep., Proc. Vol., 1983, 271 - 278, Univ. of Missouri-Rolla, Rolla,.
- Crawford, J., Fulweiler, R.E., and Miller, H.W., 1969, Mine Geology of the New Jersey Company's Jefferson City Mine: Tennessee Division of Geology Report Investigation, v. 23, p. 64–75.
- Crawford, J., and Hoagland, A.D., 1968, The Mascot-Jefferson City zinc district, Tennessee, *in* Ridge, J.D., ed., *Ore deposits of the United States, 1933-1967 (Graton-Sales Volume)*: New York, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, v. 1, p. 242–256,.
- Dechamps, Y., baily, L., Bouchot, V., Gentilhomme, P., Hocquard, C., Lerouge, C., Milesi, J.P., Bortnikov, N., ollivier, P., Pelon, R., and Salpeteur, I., 2002, Métaux rares à forte demande industrielle. Tantale, germanium, indium et gallium. État de l'art en économie, traitement des minerais, gîtologie:.
- DeGroodt, J.H.D., 1973, Determination of temperatures of fluorite formation by fluid inclusion thermometry, Central Tennessee zinc district.: Thesis (M.S.)--University of Tennessee,.
- Dubé, B., Mercier-Langevin, P., Hannington, M., Lafrance, B., Gosselin, G., and Gosselin, P., 2007, The LaRonde Penna World-Class Au-Rich Volcanogenic Massive Sulfide Deposit, Abitibi, Québec: Mineralogy and Geochemistry of Alteration and Implications for Genesis and Exploration: *Economic Geology*, v. 102, no. 4, p. 633–666, doi: 10.2113/gsecongeo.102.4.633.

- Dutrizac, J.E., Jambor, J.L., and Chen, T.T., 1986, Host minerals for the gallium-germanium ores of the Apex Mine, Utah: *Economic Geology*, v. 81, no. 4, p. 946–950, doi: 10.2113/gsecongeo.81.4.946.
- Fischer, F.T., 1977, The geologic setting of a paleoaquifer - the Elmwood mine, Middle Tennessee zinc district, *in* Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc. pp3-19,.
- Fryklund, V.C., and Fletcher, J.D., 1956, Geochemistry of sphalerite from the Star Mine, Coeur d'Alene district, Idaho: *Economic Geology*, v. 51, no. 3, p. 223–247, doi: 10.2113/gsecongeo.51.3.223.
- Furman, F.C., Kesler, S.E., Jones, L.M., and Ruiz, J., 1990, Strontium isotopic geochemistry of Mississippi Valley-type deposits, east Tennessee: Implications for age and source of mineralizing brines: Discussion and reply: *Geological Society of America Bulletin*, v. 102, no. 11, p. 1600–1602, doi: 10.1130/0016-7606(1990)102<1600:SIGOMV>2.3.CO;2.
- Gaylord, W.B., 1995, Geology of the Elmwood and Gordonsville Mines, Central Tennessee Zinc District - An Update, *in* Part IV, Section Fluorite and Zinc Deposits, Illinois and Tennessee, *in* Carbonate-Hosted Lead-Zinc-Fluorite-Barite Deposits of North America, Society of Economic Geologists 75th Anniversary Guidebook, June 3-6, 1995, Edited by Misra, K. C., Guidebook Volume, Society of Economic Geologists, Cirizen Printing Co., Inc., 1309 Webster Avenue, Fort Collins, Colorado 80521, 22, 254 p, p. 173 - 205,.
- Gaylord, W. B., and Briskey, J.A., 1983, Geology of the Elmwood and Gordonsville Mines, Central Tennessee Zinc District, *in* Tennessee Zinc Deposits Field Trip Guide Book, March 9-11, 1983 , Edited by Anonymous, Guide Book, Virginia Tech Department of Geological Sciences, Society of Economic Geologists, 9, p. 116 - 151,.
- González-Partida, E., and Camprubí, A., 2006, Evolution of mineralizing fluids in the Zn–Pb–Cu(–Ag ± Au) skarn and epithermal deposits of the world-class San Martín district, Zacatecas, Mexico: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 89, no. 1–3, p. 138–142, doi: 10.1016/j.gexplo.2005.11.050.
- Gratz, J.F., and Misra, K.C., 1987a, Fluid inclusion study of the Gordonsville zinc deposit, central Tennessee: *Economic Geology*, v. 82, no. 7, p. 1790–1804, doi: 10.2113/gsecongeo.82.7.1790.
- Gratz, J.F., and Misra, K.C., 1987b, Fluid inclusion study of the Gordonsville zinc deposit, central Tennessee: *Economic Geology*, v. 82, no. 7, p. 1790–1804, doi: 10.2113/gsecongeo.82.7.1790.
- Guberman, D.E., 2012, Germanium, 2012 Minerals Yearbook:.
- Gurman, S.J., 1982, EXAFS studies in materials science: *Journal of Materials Science*, v. 17, no. 6, p. 1541–1570, doi: 10.1007/BF00540779.

- Harris L.D, 1969, Kingsport Formation and Mascot Dolomite (Lower Ordovician) of East Tennessee: Tenn., Div. Geol., Rep. Invest. 23, p. 1–39.
- Hatcher, R.D., and Odom, A.L., 1980, Timing of thrusting in the southern Appalachians, USA: model for orogeny? *Journal of the Geological Society*, v. 137, no. 3, p. 321–327, doi: 10.1144/gsjgs.137.3.0321.
- Hathaway, D.J., 1969, Mine geology of the New Market Zinc Company mine at New Market: Tennessee Division of Geology Report Investigation, v. 23, p. 53–63.
- Haynes, F.M., and Kesler, S.E., 1987, Fluid inclusion chemistry in the exploration for Mississippi Valley-type deposits: an example from East Tennessee, U.S.A.: *Applied Geochemistry*, v. 2, no. 3, p. 321–327, doi: 10.1016/0883-2927(87)90047-3.
- Hazemann, J.-L., Proux, O., Nassif, V., Palancher, H., Lahera, E., Da Silva, C., Braillard, A., Testemale, D., Diot, M.-A., Alliot, I., Del Net, W., Manceau, A., Gélébart, F., Morand, M., et al., 2009a, High-resolution spectroscopy on an X-ray absorption beamline: *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 16, no. 2, p. 283–292, doi: 10.1107/S0909049508043768.
- Hazemann, J.L., Proux, O., Nassif, V., Palancher, H., Lahera, E., Da Silva, C., Braillard, A., Testemale, D., Diot, M.A., Alliot, I., Del Net, W., Manceau, A., Gélébart, F., Morand, M., et al., 2009b, High-resolution spectroscopy on an X-ray absorption beamline: *Journal of synchrotron radiation*, v. 16, no. Pt 2, p. 283–292, doi: 10.1107/S0909049508043768.
- Heyl, A.V., and Jolly, J.L., 1968, Mercury and Other Trace Elements in Sphalerite and Wallrocks from Central Kentucky, Tennessee and Appalachian Zinc District - a Discussion of the Mercury, Cadmium, Germanium, Gallium and Strontium Content of Sphalerite from Ore Deposits of the TRUNCATED..
- Hill, W.T., 1969, Mine geology of the New Jersey Zinc Company's Flat Gap mine at Treadway in the copper Ridge district: Tennessee Division of Geology Report Investigation, v. 23, p. 76–90.
- Hill, W.T., Morrie, R.G., and Hagegeorge, C.C., 1971, Ore controls and related sedimentary features at the Flat Gap Mine, Treadway, Tennessee: *Economic Geology*, v. 66, no. 5, p. 748–756, doi: 10.2113/gsecongeo.66.5.748.
- Höll, R., Kling, M., and Schroll, E., 2007a, Metallogenesis of germanium—A review: *Ore Geology Reviews*, v. 30, no. 3–4, p. 145–180, doi: 10.1016/j.oregeorev.2005.07.034.
- Höll, R., Kling, M., and Schroll, E., 2007b, Metallogenesis of germanium—A review: *Ore Geology Reviews*, v. 30, no. 3–4, p. 145–180, doi: 10.1016/j.oregeorev.2005.07.034.
- Hutchison, M.N., and Scott, S.D., 1981, Sphalerite geobarometry in the Cu-Fe-Zn-S system: *Economic Geology*, v. 76, no. 1, p. 143–153, doi: 10.2113/gsecongeo.76.1.143.

- Intiomale, M.M., and Oosterbosch, R., 1974, Géologie et géochimie du gisement de Kipushi, Zaïre: Gisements Stratiformes et Provinces Cuprifères. La Société Géologique de Belgique, Liège, p. 123–164.
- Jamieson, J.W., Wing, B.A., Hannington, M.D., and Farquhar, J., 2006, Evaluating Isotopic Equilibrium Among Sulfide Mineral Pairs in Archean Ore Deposits: Case Study from the Kidd Creek Vms Deposit, Ontario, Canada: *Economic Geology*, v. 101, no. 5, p. 1055–1061, doi: 10.2113/gsecongeo.101.5.1055.
- Jaskula, B.W., 2012, Gallium, 2012 Minerals Yearbook:.
- Jewell, W.B., Tennessee, and State Geological Survey, 1947, Barite, fluorite, galena, sphalerite veins of middle Tennessee: State of Tennessee, Nashville, Tenn.
- Johan, Z., 1988, Indium and germanium in the structure of sphalerite: an example of coupled substitution with Copper: *Mineralogy and Petrology*, v. 39, no. 3-4, p. 211–229, doi: 10.1007/BF01163036.
- Jolly, J.L.W., and Heyl, A.V., 1968, Mercury and other trace elements in sphalerite and wallrocks from central Kentucky, Tennessee, and Appalachian zinc districts,: U.S. Govt. Print. Off., Washington.
- Jones, D.K., 1988, A geochemical study of a breccia body in the central Tennessee zinc district: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 30, no. 1–3, p. 197–207, doi: 10.1016/0375-6742(88)90059-3.
- Jones, H.D., and Kesler, S.E., 1992, Fluid inclusion gas chemistry in east Tennessee Mississippi Valley-type districts: Evidence for immiscibility and implications for depositional mechanisms: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, no. 1, p. 137–154, doi: 10.1016/0016-7037(92)90122-Y.
- Kase, K., Yamamoto, M., and Mitsuno, C., 1994, Germanium-bearing colusite from the Yanahara mine, Japan, and its significance to ore genesis: *Resource Geology*, v. 44, p. 33–38.
- Katrak, F.E., and Agarwal, J., 1981, Gallium: long-run supply: *Journal of Metals*,.
- Kelley, K.D., Wilkinson, J.J., Chapman, J.B., Crowther, H.L., and Weiss, D.J., 2009, Zinc Isotopes in Sphalerite from Base Metal Deposits in the Red Dog District, Northern Alaska: *Economic Geology*, v. 104, no. 6, p. 767–773, doi: 10.2113/gsecongeo.104.6.767.
- Kesler, S.E., Appold, M.S., Cumming, G.L., and Krstic, D., 1994a, Lead isotope geochemistry of mississippi valley-type mineralization in the Central Appalachians: *Economic Geology*, v. 89, no. 7, p. 1492–1500, doi: 10.2113/gsecongeo.89.7.1492.
- Kesler, S.E., Cumming, G.L., Krstic, D., and Appold, M.S., 1994b, Lead isotope geochemistry of mississippi valley-type deposits of the Southern Appalachians: *Economic Geology*, v. 89, no. 2, p. 307–321, doi: 10.2113/gsecongeo.89.2.307.

- Kesler, S.E., Jones, H.D., Furman, F.C., Sassen, R., Anderson, W.H., and Kyle, J.R., 1994c, Role of crude oil in the genesis of Mississippi Valley-type deposits: Evidence from the Cincinnati arch: *Geology*, v. 22, no. 7, p. 609–612, doi: 10.1130/0091-7613(1994)022<0609:ROCOIT>2.3.CO;2.
- Kesler, S.E., Jones, L.M., and Ruiz, J., 1988, Strontium isotopic geochemistry of Mississippi Valley-type deposits, East Tennessee: Implications for age and source of mineralizing brines: *Geological Society of America Bulletin*, v. 100, no. 8, p. 1300–1307, doi: 10.1130/0016-7606(1988)100<1300:SIGOMV>2.3.CO;2.
- Kesler, S.E., Martini, A.M., Appold, M.S., Walter, L.M., Huston, T.J., and Furman, F.C., 1996, Na-Cl-Br systematics of fluid inclusions from Mississippi Valley-type deposits, Appalachian Basin: Constraints on solute origin and migration paths: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, no. 2, p. 225–233, doi: 10.1016/0016-7037(95)00390-8.
- Kesler, S.E., and Pluijm, B.A. van der, 1990, Timing of Mississippi Valley-type mineralization: Relation to Appalachian orogenic events: *Geology*, v. 18, no. 11, p. 1115, doi: 10.1130/0091-7613(1990)018<1115:TOMVTM>2.3.CO;2.
- Kyle, J.R., 1976, Brecciation, alteration and mineralization in the Central Tennessee zinc district: *Economic Geology*, v. 71, no. 5, p. 892–903, doi: 10.2113/gsecongeo.71.5.892.
- Lach, P., Mercadier, J., Dubessy, J., Boiron, M.-C., and Cuney, M., 2013, In Situ Quantitative Measurement of Rare Earth Elements in Uranium Oxides by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry: *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 37, no. 3, p. 277–296, doi: 10.1111/j.1751-908X.2012.00161.x.
- Lange, I.M., Nokleberg, W.J., Plahuta, J.T., Krouse, H.R., and Doe, B.R., 1985, Geologic setting, petrology, and geochemistry of stratiform sphalerite-galena-barite deposits, Red Dog Creek and Drenchwater Creek areas, northwestern Brooks Range, Alaska: *Economic Geology*, v. 80, no. 7, p. 1896–1926, doi: 10.2113/gsecongeo.80.7.1896.
- Laurence, R.A., 1971, Evolution of thought on ore controls in east Tennessee: *Economic Geology*, v. 66, no. 5, p. 696–700, doi: 10.2113/gsecongeo.66.5.696.
- Laznicka, P., 1985, The geological association of coal and metallic ores—a review, *in* Wolf, K.H. (Ed.), *Handbook of Strata-Bound and Stratiform Ore Deposits*, vol. 13. Elsevier, Amsterdam, p. 1–72.
- Leach, D.L., and Sangster, D.F., 1993, Mississippi Valley-type lead-zinc deposits: Mineral Deposit Modeling: *Geological Association of Canada, Special Paper*, v. 40, p. 289–314.
- Leach, D.L., Sangster, D.F., Kelley, K.D., Large, R.R., Garven, G., Allen, C.R., Gutzmer, J., and Walters, S.G., 2005, Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective: *Economic Geology*, v. 100th Anniversary Volume, p. 561–607.
- Leisen, M., 2011, Analyse chimique des inclusions fluides par ablation-laser couplée à l'ICP-MS et applications géochimiques:.

- Leisen, M., Dubessy, J., Boiron, M.-C., and Lach, P., 2012, Improvement of the determination of element concentrations in quartz-hosted fluid inclusions by LA-ICP-MS and Pitzer thermodynamic modeling of ice melting temperature: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 90, p. 110–125, doi: 10.1016/j.gca.2012.04.040.
- Leleu, M., Gugalski, T., and Goni, J., 1975, Synthèse de wurtzite par voie bactérienne: *Mineralium Deposita*, v. 10, no. 4, p. 323–329, doi: 10.1007/BF00207891.
- Llorens, I., Lahera, E., Delnet, W., Proux, O., Braillard, A., Hazemann, J.-L., Prat, A., Testemale, D., Dermigny, Q., Gelebart, F., Morand, M., Shukla, A., Bardou, N., Ulrich, O., et al., 2012a, High energy resolution five-crystal spectrometer for high quality fluorescence and absorption measurements on an x-ray absorption spectroscopy beamline: *Review of Scientific Instruments*, v. 83, no. 6, p. 063104–063104–9, doi: 10.1063/1.4728414.
- Llorens, I., Lahera, E., Delnet, W., Proux, O., Braillard, A., Hazemann, J.-L., Prat, A., Testemale, D., Dermigny, Q., Gelebart, F., Morand, M., Shukla, A., Bardou, N., Ulrich, O., et al., 2012b, High energy resolution five-crystal spectrometer for high quality fluorescence and absorption measurements on an x-ray absorption spectroscopy beamline: *The Review of scientific instruments*, v. 83, no. 6, p. 063104, doi: 10.1063/1.4728414.
- Maher, S.W., 1971, Regional distribution of mineral deposits beneath the pre-middle Ordovician unconformity in the southern Appalachians: *Economic Geology*, v. 66, no. 5, p. 744–747, doi: 10.2113/gsecongeo.66.5.744.
- Matsubara, E., Harada, K., Waseda, Y., Inoue, A., Bizen, Y., and Masumoto, T., 1988, X-ray diffraction study of an amorphous Al₆₀Ge₃₀Ni₁₀ alloy: *Journal of Materials Science*, v. 23, no. 10, p. 3485–3489, doi: 10.1007/BF00540483.
- McCormick, J.E., Evans, L.L., Palmer, R.A., and Rasnick, F.D., 1971, Environment of the zinc deposits of the Mascot-Jefferson City District, Tennessee: *Economic Geology*, v. 66, no. 5, p. 757–763, doi: 10.2113/gsecongeo.66.5.757.
- McCormick, J.E., Evans, L.L., Palmer, R.A., Rasnick, F.D., Quarles, K.G., Mellon, W.V., and Riner, B.G., 1969, Geology of the American Zinc Company's Young Mine: Tennessee Division of Geology Report Investigation, v. 23, p. 45–52.
- McDonough, W.F., and Sun, S. -s., 1995, The composition of the Earth: *Chemical Geology*, v. 120, no. 3–4, p. 223–253, doi: 10.1016/0009-2541(94)00140-4.
- Mercier-Langevin, P., Dubé, B., Lafrance, B., Hannington, M.D., Galley, A., Marquis, R., Moorhead, J., and Davis, D.W., 2007, A Group of Papers Devoted to the Laronde Penna Au-Rich Volcanogenic Massive Sulfide Deposit, Eastern Blake River Group, Abitibi Greenstone Belt, Quebec: Preface: *Economic Geology*, v. 102, no. 4, p. 577–583, doi: 10.2113/gsecongeo.102.4.577.
- Misra, K.C., and Fulweiler, R.E., 1995, Zinc deposits of the Mascot-Jefferson City district, East Tennessee, *in* in Kisvarsanyi, G., Grant, S.K., Pratt, W.P., Koenig, J.W., eds.,

Proceedings Volume of the International Conference on Mississippi Valley type lead-zinc deposits: Missouri, University of Missouri-Rolla, p. 206-278,.

- Moore, D.W., Young, L.E., Modene, J.S., and Plahuta, J.T., 1986, Geologic setting and genesis of the Red Dog zinc-lead-silver deposit, western Brooks Range, Alaska: *Economic Geology*, v. 81, no. 7, p. 1696–1727, doi: 10.2113/gsecongeo.81.7.1696.
- Murakami, H., and Ishihara, S., 2013, Trace elements of Indium-bearing sphalerite from tin-polymetallic deposits in Bolivia, China and Japan: A femto-second LA-ICPMS study: *Ore Geology Reviews*, v. 53, p. 223–243, doi: 10.1016/j.oregeorev.2013.01.010.
- Murray, W., and O'Hare, P.A., 1984, Thermochemistry of inorganic sulfur compounds II. Standard enthalpy of formation of germanium disulfide: *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 16, no. 4, p. 335–341, doi: 10.1016/0021-9614(84)90173-3.
- Nakai, S., Halliday, A.N., Kesler, S.E., and Jones, H.D., 1990, Rb–Sr dating of sphalerites from Tennessee and the genesis of Mississippi Valley type ore deposits: *Nature*, v. 346, no. 6282, p. 354–357, doi: 10.1038/346354a0.
- Nakai, S., Halliday, A.N., Kesler, S.E., Jones, H.D., Kyle, J.R., and Lane, T.E., 1993, Rb-Sr dating of sphalerites from Mississippi Valley-type (MVT) ore deposits: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, no. 2, p. 417–427.
- Newville, M., 2001, *IFEFFIT* : interactive XAFS analysis and *FEFF* fitting: *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 8, no. 2, p. 322–324, doi: 10.1107/S0909049500016964.
- Newville, M., Liviņš, P., Yacoby, Y., Rehr, J.J., and Stern, E.A., 1993, Near-edge x-ray-absorption fine structure of Pb: A comparison of theory and experiment: *Physical Review B*, v. 47, no. 21, p. 14126–14131, doi: 10.1103/PhysRevB.47.14126.
- Patrick, R.A.D., Dorling, M., and Polya, D.A., 1993, TEM study of indium- and copper-bearing growth-banded sphalerite: *The Canadian Mineralogist*, v. 31, no. 1, p. 105–117.
- Peevler, J., Fayek, M., Misra, K.C., and Riciputi, L.R., 2003, Sulfur isotope microanalysis of sphalerite by SIMS: constraints on the genesis of Mississippi valley-type mineralization, from the Mascot-Jefferson City district, East Tennessee: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 80, no. 2–3, p. 277–296, doi: 10.1016/S0375-6742(03)00195-X.
- Pfaff, K., Koenig, A., Wenzel, T., Ridley, I., Hildebrandt, L.H., Leach, D.L., and Markl, G., 2011, Trace and minor element variations and sulfur isotopes in crystalline and colloform ZnS: Incorporation mechanisms and implications for their genesis: *Chemical Geology*, v. 286, no. 3–4, p. 118–134, doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.04.018.
- Pokrovski, G.S., Martin, F., Hazemann, J.-L., and Schott, J., 2000, An X-ray absorption fine structure spectroscopy study of germanium-organic ligand complexes in aqueous solution: *Chemical Geology*, v. 163, no. 1–4, p. 151–165, doi: 10.1016/S0009-2541(99)00102-3.

- Proux, O., Biquard, X., Lahera, E., Menthonnex, J.-J., Prat, A., Ulrich, O., Soldo, Y., Trévisson, P., Kapoujyan, G., Perroux, G., Taunier, P., Grand, D., Jeantet, P., Deleglise, M., et al., 2005a, FAME: a new beamline for x-ray absorption investigations of very-diluted systems of environmental, material and biological interests: *Physica Scripta*, v. 2005, no. T115, p. 970, doi: 10.1238/Physica.Topical.115a00970.
- Proux, O., Biquard, X., Lahera, E., Menthonnex, J.-J., Prat, A., Ulrich, O., Soldo, Y., Trévisson, P., Kapoujyan, G., Perroux, G., Taunier, P., Grand, D., Jeantet, P., Deleglise, M., et al., 2005b, FAME: a new beamline for x-ray absorption investigations of very-diluted systems of environmental, material and biological interests: *Physica Scripta*, v. 2005, no. T115, p. 970, doi: 10.1238/Physica.Topical.115a00970.
- Proux, O., Nassif, V., Prat, A., Ulrich, O., Lahera, E., Biquard, X., Menthonnex, J.-J., and Hazemann, J.-L., 2006a, Feedback system of a liquid-nitrogen-cooled double-crystal monochromator: design and performances: *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 13, no. 1, p. 59–68, doi: 10.1107/S0909049505037441.
- Proux, O., Nassif, V., Prat, A., Ulrich, O., Lahera, E., Biquard, X., Menthonnex, J.J., and Hazemann, J.L., 2006b, Feedback system of a liquid-nitrogen-cooled double-crystal monochromator: design and performances: *Journal of synchrotron radiation*, v. 13, no. Pt 1, p. 59–68, doi: 10.1107/S0909049505037441.
- Ravel, B., and Newville, M., 2005, *ATHENA*, *ARTEMIS*, *HEPHAESTUS*: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT*: *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 12, no. 4, p. 537–541, doi: 10.1107/S0909049505012719.
- Raw Materials Supply Group, 2013, Annex V to the Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials:.
- Report on critical raw materials for the eu, 2014, European Commission.
- Robie, R.A., Hemingway, B.S., and Fisher, J.R., 1978, Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298. 15 K and 1 bar (10/sup 5/ pascals) pressure and at higher temperatures: Geological Survey, Washington, DC (USA) USGS-BULL-1452 ON: DE83900380.
- Roedder, E., 1971, Fluid-inclusion evidence on the environment of formation of mineral deposits of the southern Appalachian valley: *Economic Geology*, v. 66, no. 5, p. 777–791, doi: 10.2113/gsecongeo.66.5.777.
- Roedder, E., 1979, Fluid Inclusion Evidence on the Environments of Sedimentary Diagenesis, A Review:.
- Saini-Eidukat, B., Melcher, F., and Lodziak, J., 2009, Zinc–germanium ores of the Tres Marias Mine, Chihuahua, Mexico: *Mineralium Deposita*, v. 44, no. 3, p. 363–370, doi: 10.1007/s00126-008-0222-2.
- Schneider, J., and Kirby, R.D., 1972, Raman Scattering from ZnS Polytypes: *Physical Review B*, v. 6, no. 4, p. 1290–1294, doi: 10.1103/PhysRevB.6.1290.

- Scott, S.D., 1973, Experimental Calibration of the Sphalerite Geobarometer: *Economic Geology*, v. 68, no. 4, p. 466–474, doi: 10.2113/gsecongeo.68.4.466.
- Scott, S., and Barnes, H., 1972, Sphalerite-wurtzite equilibria and stoichiometry: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 36, no. 11, p. 1275–1295, doi: 10.1016/0016-7037(72)90049-X.
- Seal, R.R., Cooper, B.J., and Craig, J.R., 1985, Anisotropic sphalerite of the Elmwood-Gordonsville deposits, Tennessee: *The Canadian Mineralogist*, v. 23, no. 1, p. 83–88.
- Shaw, D.M., 1957, The geochemistry of gallium, indium, thallium—a review: *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 2, p. 164–211, doi: 10.1016/0079-1946(57)90009-5.
- Shikazono, N., 1985, A comparison of temperatures estimated from the electrum-sphalerite-pyrite-argentite assemblage and filling temperatures of fluid inclusions from epithermal Au-Ag vein-type deposits in Japan: *Economic Geology*, v. 80, no. 5, p. 1415–1424, doi: 10.2113/gsecongeo.80.5.1415.
- Shimizu, M., and Iiyama, J.T., 1982, Zinc-lead skarn deposits of the Nakatatsu Mine, central Japan: *Economic Geology*, v. 77, no. 4, p. 1000–1012, doi: 10.2113/gsecongeo.77.4.1000.
- Shimizu, M., and Shimazaki, H., 1981, Application of the sphalerite geobarometer to some skarn-type ore deposits: *Mineralium Deposita*, v. 16, no. 1, p. 45–50, doi: 10.1007/BF00206453.
- Simmons, S.F., and Browne, P.R.L., 1997, Saline fluid inclusions in sphalerite from the Broadlands-Ohaaki geothermal system; a coincidental trapping of fluids being boiled toward dryness: *Economic Geology*, v. 92, no. 4, p. 485–489, doi: 10.2113/gsecongeo.92.4.485.
- Skinner, B.J., 1961, Unit-cell edges of natural and synthetic sphalerites: *American Mineralogist*, v. 46, no. 11-2, p. 1399–1411.
- Slack, J.F., Kelley, K.D., Anderson, V.M., Clark, J.L., and Ayuso, R.A., 2004, Multistage Hydrothermal Silicification and Fe-Tl-As-Sb-Ge-REE Enrichment in the Red Dog Zn-Pb-Ag District, Northern Alaska: *Geochemistry, Origin, and Exploration Applications: Economic Geology*, v. 99, no. 7, p. 1481–1508, doi: 10.2113/gsecongeo.99.7.1481.
- Stadnichenko, T., Murata, K.J., Zubovic, P., and Hufschmidt, E., 1953, Concentration of germanium in the ash of American coals—a progress report..
- Stoiber, R.E., 1940, Minor elements in sphalerite: *Economic Geology*, v. 35, no. 4, p. 501–519, doi: 10.2113/gsecongeo.35.4.501.
- Sundblad, K., Zachrisson, E., Smeds, S.A., Berglund, S., and Aalinder, C., 1984, Sphalerite geobarometry and arsenopyrite geothermometry applied to metamorphosed sulfide ores in the Swedish Caledonides: *Economic Geology*, v. 79, no. 7, p. 1660–1668, doi: 10.2113/gsecongeo.79.7.1660.

- Taylor, M., Kesler, S.E., Cloke, P.L., and Kelly, W.C., 1983, Fluid inclusion evidence for fluid mixing, Mascot–Jefferson City zinc district, Tennessee: *Economic Geology*, v. 78, p. 1425–1439.
- Tolcin A.C., 2012, Cadlium, 2012 Minerals Yearbook:.
- Ueno, T., Scott, S.D., and Kojima, S., 1996, Inversion between sphalerite and wurtzite-type structures in the system Zn-Fe-Ga-S: *The Canadian Mineralogist*, v. 34, no. 5, p. 949–958.
- Urabe, T., 1977, Partition of cadmium and manganese between coexisting sphalerite and galena from some Japanese epithermal deposits: *Mineralium Deposita*, v. 12, no. 3, p. 319–330, doi: 10.1007/BF00206170.
- Valeev, R.G., Surnin, D.V., Beltyukov, A.N., Vetoshkin, V.M., Kriventsov, V.V., Zubavichus, Y.V., Mezentsev, N.A., and Eliseev, A.A., 2010, Synthesis and structural study of the ordered germanium nanorod arrays: *Journal of Structural Chemistry*, v. 51, no. 1, p. 132–136, doi: 10.1007/s10947-010-0201-1.
- Viets, J.G., Hopkins, R.T., and Miller, B.M., 1992, Variations in minor and trace metals in sphalerite from mississippi valley-type deposits of the Ozark region; genetic implications: *Economic Geology*, v. 87, no. 7, p. 1897–1905, doi: 10.2113/gsecongeo.87.7.1897.
- Wedow, H.J., 1973, Cadmium, *in* Brobst, D.A., and Pratt, W.P., eds., *United States mineral resources*: U.S. Geological Survey Professional Paper 820, p. 105–109.
- Wilson, S.A., Ridley, W.I., and Koenig, A.E., 2002, Development of sulfide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 17, no. 4, p. 406–409, doi: 10.1039/B108787H.
- Wright, K., 2009, The Incorporation of Cadmium, Manganese and Ferrous Iron in Sphalerite: Insights from Computer Simulations: *The Canadian Mineralogist*, v. 47, no. 3, p. 615–623, doi: 10.3749/canmin.47.3.615.
- Ye, L., Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Yuping, L., Qian, Z., Tiegeng, L., Wei, G., Yulong, Y., and Danyushevskiy, L., 2011a, Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study: *Ore Geology Reviews*, v. 39, no. 4, p. 188–217, doi: 10.1016/j.oregeorev.2011.03.001.
- Ye, L., Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Yuping, L., Qian, Z., Tiegeng, L., Wei, G., Yulong, Y., and Danyushevskiy, L., 2011b, Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study: *Ore Geology Reviews*, v. 39, no. 4, p. 188–217, doi: 10.1016/j.oregeorev.2011.03.001.
- Yun, S.-T., So, C.-S., Choi, S.-H., Shelton, K.L., and Koo, J.-H., 1993, Genetic environment of germanium-bearing gold-silver vein ores from the Wolyu mine, Republic of Korea: *Mineralium Deposita*, v. 28, no. 2, p. 107–121, doi: 10.1007/BF00196335.

Zimmerman, R.K., and Kesler, S.E., 1981, Fluid inclusion evidence for solution mixing, Sweetwater (mississippi valley-type) District, Tennessee: *Economic Geology*, v. 76, no. 1, p. 134–142, doi: 10.2113/gsecongeo.76.1.134.

Chapitre 7 ANNEXES

Annexe 1. Analyses à la microsonde électronique sur les sphalérites de MTM.

NUM	District	Comment	Couleur	S (%)	Zn (%)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Ga (ppm)	Ge (ppm)	Cd (ppm)
1	MTM	cu50-c1-p1	Orange	50,580	48,960	2400	200	0	0	1900
2	MTM	cu50-c1-p1	Orange	50,630	48,870	2500	0	0	0	2500
3	MTM	cu50-c1-p1	Orange	50,340	49,160	2800	100	0	0	2000
4	MTM	cu50-c1-p1	Orange	50,550	48,860	2700	0	0	0	2700
5	MTM	cu50-c2-p1	Orange	49,010	50,560	1400	1200	500	700	300
6	MTM	cu50-c2-p1	Orange	50,160	49,450	1200	1200	500	700	300
7	MTM	cu50-c2-p1	Orange	50,200	49,410	1300	1100	500	700	300
8	MTM	cu50-c2-p1	Orange	50,260	49,280	1200	1200	500	800	400
9	MTM	cu50-c2-p1	Orange	50,360	49,240	1200	1200	700	600	300
10	MTM	cu50-c2-p1	Orange	50,410	49,190	1100	1000	500	600	600
11	MTM	cu50-c2-p1	Orange	50,460	49,120	1200	1100	700	600	200
12	MTM	cu50-c2-p1	Orange	50,540	49,070	1100	1100	400	800	400
13	MTM	cu50-c3-p1	Orange	50,250	49,300	1200	1200	500	700	400
14	MTM	cu50-c3-p1	Orange	50,270	49,350	1200	1100	400	700	400
15	MTM	cu50-c3-p1	Orange	50,510	48,980	1400	1300	1700	0	700
16	MTM	cu50-c3-p1	Orange	50,500	49,080	1400	900	600	400	500
17	MTM	cu50-c3-p1	Orange	50,500	49,110	1300	1000	500	600	500
18	MTM	cu50-c3-p1	Orange	50,360	49,210	1200	1100	600	500	500
19	MTM	cu50-c3-p1	Orange	50,590	48,950	1900	1100	800	500	300
20	MTM	cu50-c3-p1	Orange	50,820	48,720	1500	1300	1100	300	400
21	MTM	cu50-c4-p1	Orange	50,120	49,400	1700	900	700	500	700
22	MTM	cu50-c4-p1	Orange	50,150	49,470	1300	1000	400	700	400
23	MTM	cu50-c4-p1	Orange	50,070	49,500	1200	1200	900	500	400
24	MTM	cu50-c4-p1	Orange	50,070	49,460	1500	1000	400	600	600
25	MTM	cu50-c4-p1	Orange	50,420	49,180	1000	800	1100	200	800
26	MTM	cu50-c4-p1	Orange	50,370	49,290	900	1000	400	800	300
27	MTM	cu50-c4-p1	Orange	50,440	49,130	1500	1000	300	700	300
28	MTM	cu50-c4-p1	Orange	50,340	49,270	1100	1100	600	600	400
29	MTM	cu50-c4-p1	Orange	50,180	49,390	1500	1100	500	600	300
30	MTM	cu50-c4-p1	Orange	50,310	49,280	1200	1100	400	700	400
31	MTM	cu50-c4-p1	Orange	50,240	49,340	1600	1000	500	700	400
32	MTM	elm-2w-c1	Orange	50,350	49,280	1400	900	400	700	300
33	MTM	elm-2w-c1	Orange	50,280	49,340	1200	900	1000	400	300
34	MTM	elm-2w-c1	Orange	50,320	49,310	1200	900	700	600	300
35	MTM	elm-2w-c1	Orange	50,260	49,290	1300	1100	1200	400	100
36	MTM	elm-2w-c1	Orange	50,400	49,160	1300	1100	1000	300	300
37	MTM	elm-2w-c1	Orange	50,310	49,300	1300	1100	700	500	300
38	MTM	elm-2w-c1	Orange	50,440	49,230	1100	800	500	500	400
39	MTM	elm-2w-c2	Orange	50,450	49,210	1200	900	200	800	400
40	MTM	elm-2w-c2	Orange	50,380	49,250	1400	500	300	300	1300
41	MTM	elm-2w-c2	Orange	50,220	49,440	900	900	400	700	300
42	MTM	elm-2w-c2	Orange	50,310	49,360	1200	800	300	700	200
43	MTM	elm-2w-c2	Orange	50,530	49,140	1200	800	400	600	300

44	MTM	elm-2w-c2	Orange	50,290	49,360	1300	800	300	600	400
45	MTM	elm-2w-c2	Orange	50,100	49,570	1300	800	300	500	500
46	MTM	elm-2w-c3	Orange	50,410	49,180	1400	900	400	700	200
47	MTM	elm-2w-c3	Orange	50,300	49,340	1200	800	500	600	400
48	MTM	elm-2w-c3	Orange	50,180	49,520	1000	800	200	600	200
49	MTM	elm-2w-c3	Orange	50,280	49,320	1500	800	800	300	500
50	MTM	elm-2w-c3	Orange	50,370	49,250	1200	1000	900	500	300
51	MTM	elm-2w-c3	Orange	50,250	49,290	1500	900	1100	300	700
52	MTM	elm-2w-c3	Orange	50,410	49,180	2000	500	500	300	1000
53	MTM	elm-2w-c3	Orange	50,170	49,420	1400	900	600	600	500
54	MTM	elm-2w-c3	Orange	50,630	48,930	1700	700	300	500	800
55	MTM	elm-2w-c3	Orange	50,450	49,160	1500	800	400	600	600
56	MTM	elm-2w-c3	Orange	50,290	49,320	1000	1000	300	800	400
57	MTM	elm-2w-c3	Orange	50,320	49,250	1300	1000	800	600	400
58	MTM	cu12-c1	Orange	50,090	49,400	1400	1400	2100	0	200
59	MTM	cu12-c1	Orange	49,940	49,490	1500	1400	2000	0	200
60	MTM	cu12-c1	Orange	50,170	49,300	1500	1400	2100	0	300
61	MTM	cu12-c1	Orange	50,220	49,250	1300	1500	2100	0	100
62	MTM	cu12-c1	Orange	50,240	49,210	1400	1600	2200	0	300
63	MTM	cu12-c1	Orange	50,440	49,000	1200	1500	2200	0	200
64	MTM	cu12-c1	Orange	50,080	49,310	2200	1300	2100	0	400
65	MTM	cu12-c1	Orange	50,530	48,860	1600	1700	2400	0	300
66	MTM	cu12-c1	Orange	49,990	49,430	1400	1700	2400	0	200
67	MTM	cu12-c1	Orange	50,210	49,210	1300	1600	2200	0	200
68	MTM	cu12-c1	Orange	50,170	49,270	1700	1500	2100	0	200
69	MTM	cu12-c1	Orange	50,150	49,360	1500	1200	1800	0	200
70	MTM	cu12-c1	Orange	50,320	49,230	1400	1100	1800	0	300
71	MTM	cu12-c1	Orange	50,060	49,450	1700	1100	1900	0	200
72	MTM	cu12-c1	Orange	49,900	49,610	1400	900	1600	0	900
73	MTM	cu12-c2	Orange	50,240	49,410	1700	400	0	600	500
74	MTM	cu12-c2	Orange	50,140	49,500	1700	500	0	600	400
75	MTM	cu12-c2	Orange	50,210	49,490	1800	400	0	500	400
76	MTM	cu12-c2	Orange	50,360	49,280	1900	300	100	500	400
77	MTM	cu12-c2	Orange	50,230	49,470	1800	300	0	500	400
78	MTM	cu12-c2	Orange	50,410	49,300	1600	400	0	500	400
79	MTM	cu12-c2	Orange	50,230	49,500	1500	300	0	500	400
80	MTM	cu12-c2	Orange	50,150	49,530	1600	400	0	500	500
81	MTM	cu12-c2	Orange	49,990	49,630	1800	400	0	500	600
82	MTM	cu12-c2	Orange	50,180	49,480	1800	200	0	400	900
83	MTM	cu12-c2	Orange	50,780	48,950	1400	400	0	600	300
84	MTM	cu12-c2	Orange	50,410	49,230	1600	500	0	500	300
85	MTM	cu12-c2	Orange	50,530	49,180	1400	400	0	500	300
86	MTM	cu12-c2	Orange	50,370	49,350	1500	200	100	300	400
87	MTM	cu12-c2	Orange	50,090	49,510	1500	300	400	200	1500
88	MTM	cu12-c2	Orange	50,350	49,260	1500	800	800	400	300
89	MTM	cu12-c2	Orange	50,140	49,510	1600	600	600	400	300

90	MTM	cu12-c2	Orange	50,170	49,500	1600	500	300	400	400
91	MTM	cu12-c2	Orange	49,930	49,680	1500	700	800	300	300
92	MTM	cu12-c2	Orange	50,330	49,310	1500	600	700	400	400
93	MTM	cu12-c2	Orange	50,240	49,360	1500	600	400	500	300
94	MTM	cu12-c3	Orange	50,160	49,660	1300	0	0	0	200
95	MTM	cu12-c3	Orange	50,220	49,610	1500	0	0	100	100
96	MTM	cu12-c3	Orange	50,190	49,640	1300	0	0	100	100
97	MTM	cu12-c3	Orange	50,300	49,510	1300	0	0	100	300
98	MTM	cu12-c3	Orange	50,170	49,540	1700	300	0	400	300
99	MTM	cu12-c3	Orange	50,280	49,470	1600	100	0	400	400
100	MTM	cu12-c3	Orange	50,090	49,670	1500	200	0	400	200
101	MTM	cu12-c3	Orange	50,180	49,550	1600	200	0	400	400
102	MTM	cu12-c3	Orange	49,650	50,160	1500	0	0	200	200
103	MTM	cu12-c3	Orange	50,180	49,660	1300	0	0	100	200
104	MTM	cu12-c3	Orange	50,150	49,620	1600	0	0	100	300
105	MTM	cu12-c3	Orange	50,280	49,560	1300	0	0	100	100
106	MTM	cu12-c3	Orange	49,940	49,900	1300	0	0	100	200
107	MTM	cu12-c3	Orange	50,350	49,480	1400	0	0	200	100
108	MTM	cu12-c3	Orange	50,400	49,380	1400	200	0	300	300
109	MTM	cu12-c3	Orange	50,780	49,010	1500	100	0	300	200
110	MTM	cu12-c3	Orange	50,410	49,360	1400	200	0	400	300
111	MTM	cu12-c3	Orange	50,310	49,450	1600	100	0	400	200
112	MTM	cu12-c3	Orange	52,090	47,670	1600	100	0	0	300
113	MTM	cu12-c3	Orange	50,450	49,370	1600	0	0	100	100
114	MTM	cu12-c3	Orange	50,280	49,450	1600	300	0	400	300
115	MTM	cu12-c3	Orange	49,960	49,780	1600	300	0	500	200
116	MTM	cu12-c3	Orange	50,280	49,480	1500	300	0	400	300
117	MTM	cu45-c1	Orange	50,400	49,300	1500	400	200	400	500
118	MTM	cu45-c1	Orange	50,270	49,470	1300	400	300	400	300
119	MTM	cu45-c1	Orange	50,170	49,480	1700	200	100	300	700
120	MTM	cu45-c1	Orange	50,130	49,540	1500	400	300	400	700
121	MTM	cu45-c1	Orange	50,050	49,620	1500	300	200	400	800
122	MTM	cu45-c1	Orange	50,380	49,350	1300	200	100	300	800
123	MTM	cu45-c1	Orange	50,060	49,590	1500	300	300	300	1000
124	MTM	cu45-c1	Orange	50,250	49,510	1200	400	300	400	100
125	MTM	cu45-c1	Orange	50,000	49,700	1200	400	300	500	200
126	MTM	cu45-c1	Orange	50,220	49,460	1600	300	200	200	800
127	MTM	cu45-c1	Orange	50,230	49,480	1400	400	200	400	400
128	MTM	cu45-c1	Orange	50,330	49,370	1200	600	400	500	200
129	MTM	cu45-c1	Orange	50,390	49,290	1300	600	300	600	300
130	MTM	cu45-c1	Orange	50,220	49,440	1300	600	300	500	200
131	MTM	cu45-c1	Orange	50,350	49,360	1300	500	400	400	300
132	MTM	cu45-c1	Orange	50,150	49,530	1700	400	200	400	300
133	MTM	cu45-c1	Orange	50,200	49,470	1400	600	400	500	200
134	MTM	cu45-c1	Orange	50,070	49,640	1200	500	400	500	200
135	MTM	cu45-c1	Orange	50,370	49,310	1300	600	400	500	200

136	MTM	cu45-c1	Orange	50,120	49,620	1100	600	300	500	100
137	MTM	cu45-c1	Orange	50,200	49,550	1300	500	200	400	200
138	MTM	cu45-c1	Orange	50,390	49,330	1200	600	300	500	300
139	MTM	cu45-c2	Orange	50,290	49,390	1700	400	0	400	400
140	MTM	cu45-c2	Orange	50,160	49,550	1200	500	500	500	100
141	MTM	cu45-c2	Orange	50,510	49,200	1200	500	300	500	300
142	MTM	cu45-c2	Orange	50,240	49,430	1600	400	500	300	500
143	MTM	cu45-c2	Orange	50,070	49,670	1300	400	200	400	400
144	MTM	cu45-c2	Orange	50,220	49,480	1300	500	400	500	300
145	MTM	cu45-c2	Orange	49,990	49,750	1100	400	300	400	400
146	MTM	cu45-c2	Orange	50,140	49,540	1500	600	400	500	200
147	MTM	cu45-c2	Orange	50,230	49,480	1500	500	200	500	200
148	MTM	cu45-c2	Orange	50,430	49,270	1400	500	300	500	300
149	MTM	cu45-c2	Orange	50,030	49,690	1400	400	100	500	300
150	MTM	cu45-c2	Orange	50,280	49,440	1500	400	200	500	200
151	MTM	cu45-c2	Orange	50,060	49,560	1500	500	500	500	300
152	MTM	cu45-c2	Orange	50,420	49,300	1100	600	400	500	200
153	MTM	cu45-c2	Orange	50,250	49,440	1300	600	400	500	200
154	MTM	cu45-c3	Orange	50,100	49,650	1700	100	0	300	300
155	MTM	cu45-c3	Orange	50,040	49,700	1700	0	0	300	200
156	MTM	cu45-c3	Orange	49,840	49,980	1400	0	0	100	100
157	MTM	cu45-c3	Orange	50,420	49,390	1500	0	0	200	200
158	MTM	cu45-c3	Orange	49,840	49,960	1400	0	0	200	300
159	MTM	cu45-c3	Orange	50,070	49,740	1600	0	0	100	200
160	MTM	cu45-c3	Orange	49,760	49,960	1900	200	0	400	200
161	MTM	cu45-c3	Orange	49,980	49,760	1600	100	0	400	200
162	MTM	cu45-c3	Orange	50,020	49,710	2000	100	0	300	300
163	MTM	cu45-c3	Orange	50,060	49,650	1900	200	0	300	300
164	MTM	cu45-c3	Orange	50,220	49,530	1600	100	0	400	300
165	MTM	cu45-c3	Orange	50,190	49,550	1800	200	0	400	300
166	MTM	cu45-c3	Orange	50,000	49,710	1800	100	0	300	300
167	MTM	cu45-c3	Orange	50,110	49,620	1900	100	0	300	300
168	MTM	cu45-c3	Orange	49,900	49,870	1600	0	0	400	100
169	MTM	cu45-c3	Orange	50,000	49,750	2000	0	0	300	200
170	MTM	cu45-c4	Orange	50,280	49,450	1300	500	100	500	300
171	MTM	cu45-c4	Orange	50,110	49,560	1700	500	300	500	200
172	MTM	cu45-c4	Orange	49,810	49,830	1500	400	300	400	300
173	MTM	cu45-c4	Orange	49,760	49,960	1400	400	0	500	400
174	MTM	cu45-c4	Orange	50,340	49,360	1400	400	100	500	400
175	MTM	cu45-c4	Orange	50,020	49,710	1400	500	100	500	200
176	MTM	cu45-c4	Orange	50,190	49,540	1500	300	0	500	400
177	MTM	cu45-c4	Orange	50,040	49,720	1300	200	0	400	500
178	MTM	cu45-c4	Orange	49,790	49,950	1400	300	0	500	200
179	MTM	cu45-c4	Orange	50,300	49,450	1300	300	0	500	200
180	MTM	cu45-c4	Orange	50,210	49,570	1100	300	0	500	200
181	MTM	cu45-c4	Orange	50,330	49,420	1300	0	0	200	700

182	MTM	cu45-c4	Orange	50,420	49,380	1100	300	0	500	100
183	MTM	cu45-c4	Orange	50,290	49,400	1900	200	0	400	500
184	MTM	cu45-c4	Orange	49,980	49,750	1400	300	0	500	400
185	MTM	CU51	Orange	50,130	49,320	1500	1500	1800	100	300
186	MTM	CU51	Orange	50,500	48,900	1900	1600	2100	0	400
187	MTM	CU51	Orange	50,350	49,020	2000	1000	1600	0	1100
188	MTM	CU51	Orange	50,330	49,140	1800	1500	1400	200	300
189	MTM	CU51	Orange	50,220	49,220	1500	1600	2100	0	400
190	MTM	CU51	Orange	50,380	49,020	1700	1800	2100	0	300
191	MTM	CU51	Orange	49,990	49,330	1900	1800	2000	100	300
192	MTM	CU51	Orange	50,150	49,340	1500	1200	1600	0	300
193	MTM	CU51	Orange	50,440	49,100	1600	1000	1300	100	200
194	MTM	CU51	Orange	50,550	49,050	1500	900	1200	200	300
195	MTM	CU51	Orange	50,610	48,920	1800	900	1400	0	700
196	MTM	CU51	Orange	50,240	49,310	1600	700	1300	0	500
197	MTM	CU51	Orange	50,380	49,250	1500	800	1200	0	200
198	MTM	CU51	Orange	50,300	49,290	1600	900	1200	0	400
199	MTM	CU51	Orange	50,510	49,080	1500	800	1300	100	400
200	MTM	CU51	Orange	50,430	49,210	1500	700	1200	100	200
201	MTM	CU51	Orange	49,940	49,740	1300	500	1000	100	200
202	MTM	CU51	Orange	50,130	49,560	1100	600	900	100	300
203	MTM	cu50-c1	Jaune	50,370	49,160	2800	100	0	0	1800
204	MTM	cu50-c1-p1	Jaune	50,320	49,040	4000	100	0	0	2300
205	MTM	cu50-c1-p1	Jaune	50,450	48,950	3600	200	0	0	2200
206	MTM	cu50-c1-p1	Jaune	50,400	48,990	3400	300	0	0	2100
207	MTM	cu50-c1-p1	Jaune	50,550	48,810	3800	300	0	0	2200
208	MTM	cu50-c1-p1	Jaune	50,580	48,750	3600	300	0	0	2200
209	MTM	cu50-c1-p1	Jaune	50,500	48,920	3500	200	0	0	2100
210	MTM	cu50-c2-p1	Jaune	50,890	48,530	2500	0	400	0	2900
211	MTM	cu50-c2-p1	Jaune	50,470	48,950	2600	0	500	0	2700
212	MTM	cu50-c2-p1	Jaune	50,150	49,260	2600	0	500	0	2700
213	MTM	cu50-c2-p1	Jaune	50,650	48,830	1600	1100	1600	100	800
214	MTM	cu50-c2-p1	Jaune	50,410	49,150	1600	400	500	100	1700
215	MTM	cu50-c2-p1	Jaune	50,610	48,860	2300	300	400	0	2000
216	MTM	cu50-c2-p1	Jaune	50,470	48,930	2800	0	500	0	2700
217	MTM	cu50-c3-p1	Jaune	50,590	48,940	2400	100	200	0	1900
218	MTM	cu50-c3-p1	Jaune	50,360	49,110	2800	300	200	0	2000
219	MTM	cu50-c3-p1	Jaune	50,510	49,040	1700	600	300	300	1500
220	MTM	cu50-c3-p1	Jaune	50,230	49,290	1700	500	300	200	1800
221	MTM	cu50-c3-p1	Jaune	50,460	49,010	2500	100	600	0	2200
222	MTM	cu50-c3-p1	Jaune	50,250	49,220	1500	1000	1600	0	1000
223	MTM	cu50-c3-p1	Jaune	50,230	49,140	2700	0	400	0	2800
224	MTM	cu50-c4-p1	Jaune	50,500	49,010	1900	400	900	0	1700
225	MTM	cu50-c4-p1	Jaune	50,130	49,340	1600	800	1000	200	900
226	MTM	cu50-c4-p1	Jaune	49,960	49,500	2100	100	700	0	2400
227	MTM	cu50-c4-p1	Jaune	50,260	49,250	2000	100	600	0	2200

228	MTM	cu50-c4-p1	Jaune	50,320	49,200	1900	100	600	0	2100
229	MTM	cu50-c4-p1	Jaune	50,150	49,330	2200	0	600	0	2500
230	MTM	cu50-c4-p1	Jaune	50,390	49,110	2100	200	800	0	2000
231	MTM	cu50-c4-p1	Jaune	50,400	49,040	2400	0	500	0	2600
232	MTM	cu50-c4-p1	Jaune	50,250	49,170	2400	0	500	0	2700
233	MTM	cu50-c4-p1	Jaune	50,310	49,150	2000	100	700	0	2200
234	MTM	cu50-c4-p1	Jaune	49,950	49,500	2000	500	1200	0	1700
235	MTM	cu50-c4-p1	Jaune	50,410	49,060	2300	100	700	0	2200
236	MTM	cu50-c4-p1	Jaune	50,200	49,240	2700	0	400	0	2500
237	MTM	cu50-c4-p1	Jaune	50,440	49,040	2200	300	500	0	2100
238	MTM	elm-2w-c1	Jaune	50,210	49,230	3100	0	300	0	1900
239	MTM	elm-2w-c1	Jaune	50,080	49,430	2500	0	200	0	1800
240	MTM	elm-2w-c1	Jaune	50,550	48,960	3100	0	100	0	1700
241	MTM	elm-2w-c1	Jaune	50,550	49,010	2400	100	100	0	1800
242	MTM	elm-2w-c1	Jaune	50,120	49,310	3400	0	100	0	1900
243	MTM	elm-2w-c1	Jaune	50,240	49,250	3100	0	200	0	1700
244	MTM	elm-2w-c1	Jaune	50,300	49,180	3100	0	100	0	1600
245	MTM	elm-2w-c1	Jaune	50,650	48,920	2700	0	100	0	1600
246	MTM	elm-2w-c1	Jaune	50,540	48,930	3100	0	100	0	1900
247	MTM	elm-2w-c1	Jaune	50,500	49,040	2600	100	100	0	1700
248	MTM	elm-2w-c1	Jaune	50,470	49,010	2700	100	100	0	2000
249	MTM	elm-2w-c1	Jaune	50,550	48,950	2800	100	100	100	1900
250	MTM	elm-2w-c1	Jaune	50,390	49,060	2700	200	100	0	1500
251	MTM	elm-2w-c1	Jaune	50,500	49,000	3000	0	100	0	2000
252	MTM	elm-2w-c1	Jaune	50,300	49,120	3100	0	200	0	2500
253	MTM	elm-2w-c1	Jaune	50,440	49,030	2700	0	200	0	2100
254	MTM	elm-2w-c1	Jaune	50,610	48,910	2300	200	100	0	1800
255	MTM	elm-2w-c1	Jaune	50,560	48,930	2600	0	100	0	2200
256	MTM	elm-2w-c2	Jaune	50,530	49,010	2500	200	100	0	1800
257	MTM	elm-2w-c2	Jaune	50,390	49,200	2200	100	0	0	1700
258	MTM	elm-2w-c2	Jaune	50,300	49,140	2900	200	200	0	1900
259	MTM	elm-2w-c2	Jaune	50,610	48,890	2900	100	100	0	1900
260	MTM	elm-2w-c2	Jaune	50,590	48,920	2800	0	200	0	1900
261	MTM	elm-2w-c2	Jaune	50,080	49,380	3300	0	100	0	1900
262	MTM	elm-2w-c2	Jaune	50,290	49,220	2700	200	200	0	1800
263	MTM	elm-2w-c2	Jaune	50,520	49,080	2000	300	0	100	1600
264	MTM	elm-2w-c2	Jaune	50,280	49,030	3300	0	300	0	3300
265	MTM	elm-2w-c2	Jaune	50,310	49,180	2300	100	200	0	2100
266	MTM	elm-2w-c2	Jaune	50,290	49,300	2000	600	200	400	1000
267	MTM	elm-2w-c2	Jaune	50,250	49,150	2700	0	200	0	2700
268	MTM	elm-2w-c2	Jaune	50,360	49,170	2100	300	200	100	2000
269	MTM	elm-2w-c2	Jaune	50,560	48,990	1900	400	300	300	1300
270	MTM	elm-2w-c2	Jaune	50,490	49,110	2800	0	0	0	1100
271	MTM	elm-2w-c2	Jaune	50,170	49,310	3300	0	200	0	1800
272	MTM	elm-2w-c2	Jaune	50,310	49,170	2300	500	200	200	1300
273	MTM	elm-2w-c2	Jaune	50,490	49,010	2900	200	200	100	1300

274	MTM	elm-2w-c3	Jaune	50,360	49,100	2700	500	600	300	1100
275	MTM	elm-2w-c3	Jaune	50,340	49,140	2500	200	400	100	2000
276	MTM	elm-2w-c3	Jaune	50,350	49,180	2000	200	600	0	1700
277	MTM	elm-2w-c3	Jaune	50,340	49,310	1600	500	300	400	800
278	MTM	elm-2w-c3	Jaune	50,360	49,110	2800	200	100	0	2000
279	MTM	elm-2w-c3	Jaune	50,350	49,150	2200	0	100	0	2400
280	MTM	elm-2w-c3	Jaune	50,300	49,130	2700	0	300	0	2700
281	MTM	elm-2w-c3	Jaune	50,410	49,030	2400	100	200	0	2100
282	MTM	elm-2w-c3	Jaune	50,080	49,440	2600	0	100	0	2100
283	MTM	elm-2w-c3	Jaune	50,380	49,150	2400	200	200	0	2000
284	MTM	elm-2w-c3	Jaune	50,240	49,170	2600	0	300	0	3000
285	MTM	elm-2w-c3	Jaune	50,430	49,090	2500	300	100	0	1900
286	MTM	elm-2w-c3	Jaune	50,330	49,290	1200	1100	600	700	300
287	MTM	cu12-c1	Jaune	50,300	49,220	1900	800	1600	0	500
288	MTM	cu12-c1	Jaune	50,230	49,300	2400	300	1200	0	900
289	MTM	cu12-c1	Jaune	50,170	49,320	2000	200	1100	0	1700
290	MTM	cu12-c1	Jaune	50,220	49,350	2200	300	600	0	1100
291	MTM	cu12-c1	Jaune	50,510	48,900	2200	500	1300	0	1500
292	MTM	cu12-c1	Jaune	50,020	49,560	2000	100	1000	0	1100
293	MTM	cu12-c1	Jaune	50,170	49,380	2200	0	600	0	1600
294	MTM	cu12-c1	Jaune	50,330	49,280	1700	100	900	0	1000
295	MTM	cu12-c1	Jaune	50,220	49,330	1800	200	900	0	1700
296	MTM	cu12-c2	Jaune	50,150	49,460	1700	700	100	500	400
297	MTM	cu12-c2	Jaune	50,040	49,570	2300	200	100	200	1300
298	MTM	cu12-c2	Jaune	50,160	49,390	2400	100	100	200	1600
299	MTM	cu12-c2	Jaune	50,130	49,450	2200	200	300	300	1100
300	MTM	cu12-c3	Jaune	50,310	49,110	3000	0	0	0	2800
301	MTM	cu12-c3	Jaune	50,530	49,140	1900	100	0	300	700
302	MTM	cu45-c1	Jaune	49,860	49,660	2400	0	0	0	2300
303	MTM	cu45-c1	Jaune	50,160	49,280	2800	0	0	0	2800
304	MTM	cu45-c1	Jaune	50,470	48,960	2900	0	100	0	2800
305	MTM	cu45-c2	Jaune	50,190	49,310	2100	0	0	0	2500
306	MTM	cu45-c2	Jaune	50,290	49,510	1500	0	0	100	400
307	MTM	cu45-c2	Jaune	50,130	49,430	2200	0	0	0	2200
308	MTM	cu45-c2	Jaune	50,420	49,150	2400	0	100	100	1500
309	MTM	cu45-c2	Jaune	50,340	49,300	2100	200	100	200	1100
310	MTM	cu45-c2	Jaune	50,590	49,060	1600	200	100	200	1400
311	MTM	cu45-c2	Jaune	50,270	49,110	3700	0	200	100	1800
312	MTM	cu45-c2	Jaune	50,280	49,280	2000	200	200	300	1200
313	MTM	cu45-c2	Jaune	50,240	49,200	3300	0	0	0	2300
314	MTM	cu45-c2	Jaune	50,360	49,060	3100	0	0	0	2700
315	MTM	cu45-c3	Jaune	49,580	50,130	1900	0	0	0	1000
577	MTM	cu45-c3	Jaune	50,180	49,620	1700	0	0	0	300
578	MTM	cu45-c3	Jaune	50,410	49,420	1500	0	0	0	200
579	MTM	cu45-c3	Jaune	50,180	49,650	1400	0	0	0	200
580	MTM	cu45-c3	Jaune	50,310	49,520	1500	0	0	0	200

581	MTM	cu45-c3	Jaune	50,180	49,650	1400	0	0	0	300
582	MTM	cu45-c3	Jaune	50,100	49,700	1700	0	0	0	300
583	MTM	cu45-c3	Jaune	50,220	49,580	1600	0	0	0	400
584	MTM	cu45-c3	Jaune	49,910	49,870	2000	0	0	0	200
585	MTM	cu45-c4	Jaune	50,310	49,290	2900	100	0	0	1100
586	MTM	cu45-c4	Jaune	50,400	49,120	3100	0	0	0	1600
587	MTM	cu45-c4	Jaune	50,280	49,320	2600	100	0	100	1100
588	MTM	cu45-c4	Jaune	50,350	49,240	2100	0	100	200	1400
589	MTM	cu45-c4	Jaune	50,080	49,520	2400	0	0	0	1400
590	MTM	cu45-c4	Jaune	50,150	49,300	3500	0	100	0	2000
591	MTM	cu45-c4	Jaune	50,180	49,470	2500	100	0	200	700
592	MTM	cu45-c4	Jaune	50,370	49,410	1300	0	0	100	800
593	MTM	cu45-c4	Jaune	50,090	49,480	2500	100	0	200	900
594	MTM	cu45-c4	Jaune	50,180	49,390	2600	100	0	200	1100
595	MTM	CU51	Jaune	50,130	49,190	4500	300	200	100	1900
596	MTM	CU51	Jaune	50,330	49,240	1800	500	700	100	1100
597	MTM	CU51	Jaune	50,430	49,040	2500	0	500	0	2200
598	MTM	CU51	Jaune	50,300	49,280	1900	200	300	300	1100
599	MTM	CU51	Jaune	50,380	49,290	1900	300	100	400	600
600	MTM	CU51	Jaune	50,590	49,130	1500	400	100	500	300
601	MTM	CU51	Jaune	50,550	49,140	1500	400	300	400	200
602	MTM	CU51	Jaune	50,620	49,100	1600	300	200	400	200
603	MTM	CU51	Jaune	50,520	49,180	1600	400	0	500	200
604	MTM	CU51	Jaune	50,510	49,130	1800	500	200	500	400
605	MTM	CU51	Jaune	50,390	49,300	1600	400	300	500	300
606	MTM	CU51	Jaune	50,210	49,490	1400	600	300	500	100
607	MTM	CU51	Jaune	50,240	49,500	1700	0	0	0	800
608	MTM	CU51	Jaune	50,460	49,150	1900	400	200	400	800
609	MTM	CU51	Jaune	50,080	49,650	1400	400	100	500	200
610	MTM	CU51	Jaune	50,250	49,490	1300	400	100	500	300

Annexe 2. Analyses à la microsonde électronique des sphalérites d'ETM.

NUM	District	Sphalérite	Comment	S (%)	Zn (%)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Ga (ppm)	Ge (ppm)	Cd (ppm)
316	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,48	49,09	0,13	0	0	0	0,27
317	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,66	49,01	0,1	0	0	0	0,23
318	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,45	49,18	0,15	0	0	0	0,22
319	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,7	48,98	0,13	0	0	0	0,14
320	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,81	49,09	0,05	0	0	0	0,05
321	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,65	49,27	0,03	0	0	0	0,05
322	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,65	49,15	0,09	0	0	0	0,06
323	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,8	49,03	0,08	0	0	0	0,06
324	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,5	49,31	0,09	0	0	0	0,07
325	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,77	49,06	0,09	0	0	0	0,08
326	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,81	48,8	0,14	0	0	0	0,22
327	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,55	49,31	0,05	0	0	0	0,09

328	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,76	48,96	0,13	0	0	0	0,15
329	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,73	49,06	0,12	0	0	0	0,08
330	ETM	jaune	CY30-68A-c2	51,04	48,82	0,06	0	0	0	0,08
331	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,5	49,31	0,08	0	0	0	0,11
332	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,81	48,99	0,1	0	0	0	0,09
333	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,87	48,82	0,17	0	0	0	0,11
334	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,73	48,95	0,13	0	0	0	0,19
335	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,88	48,86	0,13	0	0	0	0,14
336	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,88	48,93	0,12	0	0	0	0,07
337	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,77	49,09	0,07	0	0	0	0,05
338	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,85	49,05	0,06	0	0	0	0,04
339	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,94	48,94	0,06	0	0	0	0,04
340	ETM	jaune	CY30-68A-c2	50,94	48,79	0,13	0	0	0	0,13
341	ETM	jaune	CY30-64B-c2	50,66	49,03	0,16	0	0	0	0,16
342	ETM	jaune	CY30-64B-c2	50,41	49,23	0,17	0,01	0	0	0,15
343	ETM	jaune	CY30-64B-c2	50,37	49,43	0,1	0	0	0	0,07
344	ETM	jaune	CY30-64B-c2	50,32	49,46	0,11	0	0	0	0,11
345	ETM	jaune	CY30-64B-c2	50,41	49,29	0,11	0,01	0	0	0,18
346	ETM	jaune	CY30-64B-c2	50,78	49,13	0,05	0	0	0	0,04
347	ETM	jaune	CY30-64B-c2	51,23	48,45	0,12	0	0	0	0,16
348	ETM	jaune	CY30-64B-c2	51,42	48,29	0,14	0	0	0	0,15
349	ETM	jaune	CY30-64B-c2	51,45	48,22	0,13	0	0	0	0,15
350	ETM	jaune	CY30-64B-c3	50,79	49,05	0,07	0	0	0	0,09
351	ETM	jaune	CY30-64B-c3	50,55	49,19	0,1	0	0	0	0,16
352	ETM	jaune	CY30-64B-c3	50,48	49,26	0,1	0	0	0	0,13
353	ETM	jaune	CY30-64B-c3	50,56	49,31	0,07	0	0	0	0,05
354	ETM	jaune	CY30-64B-c3	50,69	49,23	0,05	0	0	0	0,04
355	ETM	jaune	CY30-64B-c3	50,53	49,38	0,05	0	0	0	0,04
356	ETM	jaune	CY30-64B-c3	50,65	49,15	0,1	0	0	0	0,1
357	ETM	jaune	CY30-64B-c3	50,57	49,27	0,07	0	0	0	0,08
358	ETM	jaune	CY30-64B-c3	50,72	49,1	0,09	0	0	0	0,1
359	ETM	jaune	CY30-64B-c3	50,64	49,01	0,16	0	0	0	0,17
360	ETM	Brune	CY30-68B-c3	50,2	47,07	2,44	0	0	0	0,23
361	ETM	Brune	CY30-68B-c3	50,59	46,81	2,36	0	0	0	0,22
362	ETM	Brune	CY30-68B-c3	50,65	45,82	3,25	0	0	0	0,26
363	ETM	Brune	CY30-68B-c3	50,68	45,94	3,08	0,06	0	0,02	0,21
364	ETM	Brune	CY30-68B-c3	50,57	45,75	3,44	0,04	0	0,02	0,18
365	ETM	Brune	CY30-68B-c3	50,49	47,57	1,68	0,06	0	0,02	0,15
366	ETM	Brune	CY30-68B-c3	50,57	47,59	1,6	0,05	0	0,04	0,13
367	ETM	Brune	CY30-68B-c3	50,38	46,49	2,81	0,03	0	0,04	0,19
368	ETM	Brune	CY30-68B-c3	50,61	47,67	1,51	0,02	0	0,01	0,17
369	ETM	Brune	CY30-68B-c3	50,54	47,1	2,21	0	0	0,02	0,13
370	ETM	jaune	YM8990S-c1	50,47	49,32	0,11	0	0	0	0,1
371	ETM	jaune	YM8990S-c1	50,61	49,09	0,12	0	0	0	0,1
372	ETM	jaune	YM8990S-c1	50,37	49,4	0,12	0	0	0	0,11
373	ETM	jaune	YM8990S-c1	50,7	49,06	0,15	0	0	0	0,09

374	ETM	jaune	YM8990S-c1	50,17	49,55	0,17	0	0	0	0,11
375	ETM	jaune	YM8990S-c1	50,61	49,08	0,1	0	0	0	0,13
376	ETM	jaune	YM8990S-c1	50,76	49,01	0,1	0	0	0	0,13
377	ETM	jaune	YM8990S-c1	50,33	49,44	0,07	0	0	0	0,14
378	ETM	jaune	YM8990S-c1	50,53	49,23	0,07	0	0	0	0,14
379	ETM	jaune	YM8990S-c1	50,32	49,23	0,32	0	0	0	0,14
380	ETM	jaune	YM8990S-c1	50,4	49,22	0,22	0	0	0	0,16
381	ETM	jaune	YM8990S-c1	50,55	49,08	0,21	0	0	0	0,14
382	ETM	jaune	YM8990S-c1	50,66	49	0,19	0	0	0	0,15
383	ETM	jaune	YM8990S-c1	50,35	49,45	0,12	0	0	0	0,09
384	ETM	jaune	YM8990S-c1	50,62	48,97	0,18	0	0	0	0,18
636	ETM	Brune	CY3068B-p1	50,2	46,7	2,87	0	0	0	0,22
637	ETM	Brune	CY3068B-p1	50,07	46,87	2,84	0	0	0,01	0,21
638	ETM	Brune	CY3068B-p1	50,32	46,79	2,64	0	0	0,01	0,24
639	ETM	Brune	CY3068B-p1	48,73	48,53	2,49	0,01	0	0	0,24
640	ETM	Brune	CY3068B-p1	50,49	47,3	1,98	0,01	0	0	0,22
641	ETM	Brune	CY3068B-p1	49,81	47,35	2,59	0,02	0	0,01	0,21
642	ETM	Brune	CY3068B-p1	51,86	45,16	2,73	0	0	0,01	0,24
644	ETM	Brune	CY3068B-p1	50,32	46,35	3,07	0,04	0	0,02	0,2
645	ETM	Brune	CY3068B-p1	49,5	47,17	3,05	0,02	0	0,01	0,25
646	ETM	Brune	CY3068B-p1	50,39	46,55	2,83	0,02	0	0,01	0,2
647	ETM	Brune	CY3068B-p1	50,33	46,35	3,1	0,03	0	0,02	0,17
648	ETM	Brune	CY3068B-p1	50,6	45,99	3,21	0,02	0	0,01	0,18
649	ETM	Brune	CY3068B-p1	50,37	46,08	3,3	0,03	0	0,02	0,2
650	ETM	Brune	CY3068B-p1	50,2	46,56	2,98	0,04	0	0,02	0,2
651	ETM	Brune	CY3068B-p1	50,36	46,08	3,32	0,03	0	0,01	0,2
652	ETM	Brune	CY3068B-p1	50,38	46,04	3,34	0,04	0	0,01	0,19
653	ETM	Brune	CY3068B-p1	50,36	46,13	3,27	0,02	0	0	0,22
654	ETM	Brune	CY3068B-p1	50,54	46,05	3,17	0,04	0	0,02	0,18
655	ETM	Brune	CY3068B-p1	50,16	48,4	1,17	0,08	0	0,04	0,15
656	ETM	jaune	CY3068B-p2	50,51	48,92	0,4	0	0	0	0,17
657	ETM	jaune	CY3068B-p2	50,26	49,08	0,53	0	0	0	0,13
658	ETM	jaune	CY3068B-p2	49,99	49,35	0,51	0	0	0	0,15
659	ETM	Brune	CY3068B-p2	50,46	46,22	3,1	0,03	0	0,03	0,16
660	ETM	Brune	CY3068B-p2	50,38	46,24	3,15	0,03	0	0,05	0,15
661	ETM	jaune	CY3068B-p2	50,32	49,12	0,4	0	0	0	0,16
662	ETM	jaune	CY3068B-p2	50,04	49,52	0,31	0	0	0	0,14
663	ETM	jaune	CY3068B-p2	49,53	49,49	0,83	0	0	0	0,15
664	ETM	jaune	CY3068B-p2	50,35	49	0,49	0	0	0	0,15
665	ETM	Brune	CY3068B-p2	50,06	48,54	1,2	0,01	0	0	0,19
666	ETM	Brune	CY3068B-p2	50,3	48,03	1,39	0,01	0	0	0,26
667	ETM	jaune	CY3068B-p2	50,47	48,71	0,67	0	0	0	0,15
668	ETM	jaune	CY3068B-p2	50,28	48,9	0,64	0	0	0	0,17
669	ETM	jaune	CY3068B-p2	50,07	49,19	0,52	0	0	0	0,22
670	ETM	jaune	CY3068B-p2	50,28	49,23	0,36	0,02	0	0,01	0,1
671	ETM	jaune	CY3068B-p2	50,15	49,33	0,38	0,03	0	0,02	0,09

672	ETM	jaune	CY3068B-p2	50,17	49,46	0,27	0	0	0	0,09
673	ETM	jaune	CY3068B-p2	50,14	49,28	0,39	0,01	0	0	0,17
674	ETM	jaune	CY3068B-p2	49,92	49,56	0,26	0	0	0	0,26
675	ETM	jaune	CY3068B-p2	50,18	49,48	0,24	0	0	0	0,1
676	ETM	Brune	CY3068B-p3	50,37	48,01	1,32	0,04	0	0,01	0,25
677	ETM	jaune	CY3068B-p3	51,12	47,65	0,97	0	0	0	0,26
678	ETM	jaune	CY3068B-p3	51,18	48,39	0,28	0,01	0,01	0	0,13
679	ETM	jaune	CY3068B-p3	53,27	44,68	0,84	0	0	0,04	1,17
691	ETM	jaune	CY3068B-p3	50,41	48,98	0,47	0	0	0	0,14
692	ETM	Brune	CY3068B-p3	49,93	46,51	3,34	0	0	0	0,22
693	ETM	jaune	CY3068B-p3	51,98	47,54	0,35	0	0	0	0,12
694	ETM	jaune	CY3068B-p3	50,28	49,04	0,48	0	0	0	0,19
695	ETM	jaune	CY3068B-p3	50,26	48,63	0,92	0	0	0	0,19
696	ETM	Brune	CY3068B-p4	50,44	46,45	2,84	0,04	0	0,02	0,22
697	ETM	Brune	CY3068B-p4	50,43	47,28	2,1	0,01	0	0,01	0,17
698	ETM	Brune	CY3068B-p4	50,7	46,74	2,38	0,03	0	0,02	0,13
699	ETM	Brune	CY3068B-p4	50,45	47,73	1,56	0,1	0	0,06	0,1
700	ETM	Brune	CY3068B-p4	50,31	45,87	3,57	0	0	0	0,25
701	ETM	Brune	CY3068B-p4	50,33	47,95	1,54	0	0	0	0,18
702	ETM	Brune	CY3068B-p4	50,37	46,78	2,63	0,01	0	0,01	0,19
703	ETM	Brune	CY3068B-p4	50,29	46,89	2,63	0	0	0	0,18
704	ETM	Brune	CY3068B-p4	50,18	46,65	2,98	0	0	0,01	0,18
705	ETM	Brune	CY3068B-p4	50,32	45,88	3,6	0,01	0	0	0,19
706	ETM	Brune	CY3068B-p4	50,38	46,21	3,22	0	0	0	0,19
707	ETM	jaune	CY3068B-p4	50,19	49,17	0,54	0	0	0	0,1
708	ETM	jaune	CY3068B-p4	50,22	49,36	0,3	0	0	0	0,12
709	ETM	jaune	CY3068B-p4	50	49,52	0,33	0	0	0	0,15
710	ETM	jaune	CY3068B-p4	50,1	49,41	0,34	0	0	0	0,15
711	ETM	jaune	CY3068B-p4	50,48	48,94	0,42	0	0	0	0,16
712	ETM	jaune	CY3068B-p4	50,36	49,12	0,37	0	0	0	0,15
713	ETM	jaune	CY3068B-p4	49,8	49,61	0,42	0,01	0	0	0,15
714	ETM	jaune	CY3068B-p4	49,86	49,57	0,4	0	0	0	0,17
715	ETM	jaune	CY3068B-p4	49,83	49,55	0,45	0	0	0	0,17
716	ETM	jaune	CY3065A-p1	50,23	49,68	0,01	0	0	0	0,08
717	ETM	jaune	CY3065A-p1	50,55	49,37	0	0	0	0	0,08
718	ETM	jaune	CY3065A-p1	49,74	49,97	0,04	0	0	0	0,25
719	ETM	jaune	CY3065A-p1	50,32	49,6	0,01	0	0	0	0,07
720	ETM	jaune	CY3065A-p1	50,14	49,64	0,04	0	0	0	0,19
721	ETM	jaune	CY3065A-p1	50	49,73	0,04	0	0,01	0	0,22
722	ETM	jaune	CY3065A-p1	50,04	49,69	0,03	0	0	0	0,24
723	ETM	jaune	CY3065A-p1	50,23	49,53	0,09	0,01	0,01	0	0,12
724	ETM	jaune	CY3065A-p1	50,07	49,78	0,01	0,02	0,02	0	0,11
725	ETM	jaune	CY3065A-p1	50,06	49,79	0,02	0,02	0,01	0	0,1
726	ETM	jaune	CY3065A-p1	49,69	50,15	0,02	0	0	0	0,15
727	ETM	jaune	CY3065A-p1	49,7	50,12	0,03	0	0	0	0,15
728	ETM	jaune	CY3065A-p1	50,01	49,63	0,08	0	0,01	0	0,27

729	ETM	jaune	CY3065A-p1	49,74	50,14	0,03	0	0	0	0,09
730	ETM	jaune	CY3065A-p1	50,14	49,75	0,01	0	0	0	0,1
731	ETM	jaune	CY3065A-p1	50,06	49,82	0,03	0,01	0	0	0,09
732	ETM	jaune	CY3065A-p1	49,69	50,21	0,02	0	0	0	0,08
733	ETM	jaune	CY3065A-p1	49,81	49,94	0,04	0	0	0	0,22
734	ETM	jaune	CY3065A-p1	49,84	49,86	0,1	0	0	0	0,2
735	ETM	jaune	CY3065A-p1	49,82	49,89	0,08	0	0	0	0,2
736	ETM	jaune	CY3065A-p2	49,43	50,24	0,18	0	0	0	0,14
737	ETM	jaune	CY3065A-p2	49,65	50,03	0,18	0	0	0	0,14
738	ETM	jaune	CY3065A-p2	49,92	49,73	0,19	0	0	0	0,15
739	ETM	jaune	CY3065A-p2	50,12	49,59	0,17	0	0	0	0,12
740	ETM	jaune	CY3065A-p2	49,41	50,25	0,19	0	0	0	0,15
741	ETM	jaune	CY3065A-p2	50,23	49,27	0,37	0,01	0	0	0,11
742	ETM	jaune	CY3065A-p2	50,03	49,68	0,16	0	0	0	0,13
743	ETM	jaune	CY3065A-p2	49,93	49,58	0,23	0	0	0	0,26
744	ETM	jaune	CY3065A-p2	49,69	49,88	0,22	0	0	0	0,21
745	ETM	jaune	CY3065A-p2	50,06	49,42	0,32	0,02	0	0	0,18
746	ETM	jaune	CY3065A-p2	49,57	50,08	0,14	0,02	0	0	0,19
747	ETM	jaune	CY3065A-p2	49,59	50,02	0,18	0	0	0	0,22
748	ETM	jaune	CY3065A-p2	49,87	49,82	0,14	0	0	0	0,18
749	ETM	jaune	CY3065A-p2	49,79	49,86	0,15	0	0	0	0,2
750	ETM	jaune	CY3065A-p2	49,92	49,77	0,14	0	0	0	0,17
751	ETM	jaune	CY3065A-p2	49,63	49,93	0,23	0	0	0	0,21
752	ETM	jaune	CY3065A-p2	49,81	49,92	0,09	0	0	0	0,17
753	ETM	jaune	CY3065A-p2	49,88	49,76	0,16	0	0	0	0,2
754	ETM	jaune	CY3065A-p2	49,56	50,14	0,14	0	0	0	0,16
755	ETM	jaune	CY3065A-p2	49,57	50,13	0,09	0	0	0	0,2
756	ETM	jaune	CY3065A-p3	50,28	49,3	0,35	0	0	0	0,06
757	ETM	jaune	CY3065A-p3	49,64	49,98	0,32	0	0	0	0,06
758	ETM	jaune	CY3065A-p3	49,72	49,87	0,32	0,02	0	0	0,07
759	ETM	jaune	CY3065A-p3	50,07	49,51	0,35	0	0	0	0,07
760	ETM	jaune	CY3065A-p3	49,66	49,95	0,33	0	0	0	0,06
761	ETM	jaune	CY3065A-p3	50,1	49,47	0,38	0	0	0	0,05
762	ETM	jaune	CY3065A-p3	49,77	49,87	0,29	0	0	0	0,07
763	ETM	jaune	CY3065A-p3	49,77	49,8	0,37	0	0	0	0,07
764	ETM	jaune	CY3065A-p3	49,74	49,9	0,21	0	0	0,08	0,07
765	ETM	jaune	CY3065A-p3	49,53	50,18	0,22	0,01	0	0	0,06
766	ETM	jaune	CY3065A-p3	49,68	49,98	0,27	0	0	0	0,06
767	ETM	jaune	CY3065A-p3	48,91	50,64	0,36	0	0	0	0,08
768	ETM	jaune	CY3065A-p3	49,51	50,12	0,3	0	0	0	0,07
769	ETM	jaune	CY3065A-p3	49,42	50,13	0,37	0,01	0	0	0,08
770	ETM	jaune	CY3065A-p3	48,8	50,85	0,26	0	0	0,01	0,08
771	ETM	jaune	CY3065A-p3	49,65	49,98	0,28	0	0	0	0,09
772	ETM	jaune	CY3065A-p3	50	49,6	0,3	0	0	0	0,1
773	ETM	jaune	CY3065A-p3	49,96	49,69	0,26	0	0	0	0,09
774	ETM	jaune	CY3065A-p3	50,02	49,49	0,35	0,05	0	0	0,08

775	ETM	jaune	CY3065A-p3	50,74	48,88	0,27	0	0	0	0,1
776	ETM	Brune	CY3068A-p1	49,54	50,04	0,29	0	0	0	0,13
777	ETM	Brune	CY3068A-p1	49,84	49,74	0,27	0	0	0	0,15
778	ETM	Brune	CY3068A-p1	49,21	50,29	0,29	0	0	0	0,21
779	ETM	Brune	CY3068A-p1	49,93	49,48	0,35	0	0	0	0,24
780	ETM	Brune	CY3068A-p1	49,4	50,06	0,37	0,01	0,01	0	0,15
781	ETM	Brune	CY3068A-p1	49,11	50,41	0,35	0	0	0	0,13
782	ETM	Brune	CY3068A-p1	49,35	50,02	0,46	0	0	0	0,17
783	ETM	Brune	CY3068A-p1	49,29	49,96	0,61	0	0	0	0,14
784	ETM	Brune	CY3068A-p1	49,39	49,41	1,04	0	0	0	0,16
785	ETM	Brune	CY3068A-p1	49,97	48,75	1,03	0,01	0	0	0,24
786	ETM	Brune	CY3068A-p1	49,8	49,35	0,67	0	0	0,01	0,17
787	ETM	Brune	CY3068A-p1	49,35	50,2	0,3	0	0	0	0,14
788	ETM	Brune	CY3068A-p1	49,78	49,75	0,32	0,01	0	0	0,14
789	ETM	Brune	CY3068A-p1	50,07	49,48	0,29	0,01	0	0	0,15
790	ETM	Brune	CY3068A-p1	49,86	49,56	0,44	0	0	0	0,14
791	ETM	Brune	CY3068A-p1	49,61	49,76	0,48	0	0	0	0,15
792	ETM	Brune	CY3068A-p1	49,84	49,25	0,67	0,05	0	0,02	0,18
793	ETM	Brune	CY3068A-p1	49,76	49,08	0,87	0,03	0	0,01	0,25
794	ETM	Brune	CY3068A-p1	50,21	48,64	0,87	0,05	0	0,02	0,21
795	ETM	Brune	CY3068A-p1	50,13	48,78	0,78	0,04	0	0,02	0,25
796	ETM	Brune	CY3068A-p2	49,29	50,28	0,3	0,01	0,01	0	0,11
797	ETM	Brune	CY3068A-p2	49,45	49,44	0,89	0,04	0	0,02	0,15
798	ETM	Brune	CY3068A-p2	49,21	49,86	0,8	0,01	0	0	0,12
799	ETM	Brune	CY3068A-p2	49,58	50,05	0,26	0	0	0	0,11
800	ETM	Brune	CY3068A-p2	49,61	49,81	0,41	0,01	0	0	0,16
801	ETM	Brune	CY3068A-p2	49,19	50,24	0,39	0	0	0	0,18
802	ETM	Brune	CY3068A-p2	49,82	49,28	0,73	0,01	0	0	0,15
803	ETM	Brune	CY3068A-p2	49,45	49,21	1,15	0,04	0	0,02	0,14
804	ETM	Brune	CY3068A-p2	48,92	49,86	1	0,05	0	0,02	0,16
805	ETM	Brune	CY3068A-p2	49,62	49,08	1,08	0	0	0	0,22
806	ETM	Brune	CY3068A-p2	49,56	49,13	1,09	0,02	0	0,01	0,2
807	ETM	Brune	CY3068A-p2	48,98	49,68	1,12	0,04	0	0,01	0,18
808	ETM	Brune	CY3068A-p2	49,13	49,51	1,12	0,03	0	0,02	0,2
809	ETM	Brune	CY3068A-p2	49,4	49,27	1,11	0,01	0	0	0,2
810	ETM	Brune	CY3068A-p2	48,71	50,26	0,84	0,01	0	0	0,17
811	ETM	Brune	CY3068A-p2	50,82	47,96	0,99	0,03	0	0,01	0,18
812	ETM	Brune	CY3068A-p2	49,38	49,44	0,94	0,05	0	0,02	0,17
813	ETM	Brune	CY3068A-p2	49,38	49,49	0,91	0,05	0	0,01	0,17
814	ETM	Brune	CY3068A-p2	49,24	49,56	0,95	0,04	0	0,01	0,2
815	ETM	Brune	CY3068A-p2	49,47	49	1,29	0,02	0	0	0,21
816	ETM	jaune	CY3068A-p3	49,52	50,34	0,08	0	0	0	0,06
817	ETM	jaune	CY3068A-p3	49,52	50,23	0,07	0	0	0	0,18
818	ETM	jaune	CY3068A-p3	49,22	50,58	0,01	0	0	0	0,19
819	ETM	jaune	CY3068A-p3	49,33	50,4	0,04	0	0	0	0,23
820	ETM	jaune	CY3068A-p3	49,16	50,54	0,02	0	0	0	0,27

821	ETM	jaune	CY3068A-p3	49,54	50,14	0,02	0	0	0	0,29
822	ETM	jaune	CY3068A-p3	49,18	50,53	0,02	0	0	0	0,27
823	ETM	jaune	CY3068A-p3	49,51	50,29	0,06	0	0	0	0,15
824	ETM	jaune	CY3068A-p3	49,4	50,5	0,01	0	0	0	0,09
825	ETM	jaune	CY3068A-p3	49,58	50,1	0,03	0	0	0	0,29
826	ETM	jaune	CY3068A-p3	49,66	50,1	0,1	0	0	0	0,14
827	ETM	jaune	CY3068A-p3	49,71	50,07	0,02	0	0	0	0,21
828	ETM	jaune	CY3068A-p3	49,28	50,56	0,07	0	0	0	0,09
829	ETM	jaune	CY3068A-p3	48,72	50,79	0,23	0	0	0	0,25
830	ETM	jaune	CY3068A-p3	49,45	50,46	0,02	0	0	0	0,06
831	ETM	jaune	CY3068A-p3	49,6	50,27	0,08	0	0	0	0,06
832	ETM	jaune	CY3068A-p3	49,31	50,26	0,22	0	0	0	0,21
833	ETM	jaune	CY3068A-p3	49,28	50,47	0,1	0	0	0	0,15
834	ETM	jaune	CY3068A-p3	48,74	50,98	0,14	0	0	0	0,15
835	ETM	jaune	CY3068A-p3	49,7	49,9	0,25	0	0	0	0,14
836	ETM	jaune	CY3068A-p4	49,67	49,98	0,12	0	0	0	0,24
837	ETM	jaune	CY3068A-p4	49,65	50,19	0,09	0	0	0	0,07
838	ETM	jaune	CY3068A-p4	49,63	50,19	0,08	0	0	0	0,11
839	ETM	jaune	CY3068A-p4	49,73	50,08	0,1	0	0	0	0,09
840	ETM	jaune	CY3068A-p4	49,9	49,91	0,09	0	0	0	0,1
841	ETM	jaune	CY3068A-p4	49,48	50,37	0,07	0	0	0	0,08
842	ETM	jaune	CY3068A-p4	49,78	50,03	0,09	0	0	0	0,1
843	ETM	jaune	CY3068A-p4	49,62	50,19	0,07	0	0	0	0,12
844	ETM	jaune	CY3068A-p4	49,51	50,33	0,1	0	0	0	0,07
845	ETM	jaune	CY3068A-p4	49,68	50	0,12	0	0	0	0,19
846	ETM	jaune	CY3068A-p4	49,56	50,12	0,13	0	0	0	0,19
847	ETM	jaune	CY3068A-p4	49,45	50,2	0,11	0	0	0	0,23
848	ETM	jaune	CY3068A-p4	49,63	50,18	0,07	0	0	0	0,12
849	ETM	jaune	CY3068A-p4	49,79	50,08	0,07	0	0	0	0,06
850	ETM	jaune	CY3068A-p4	49,42	50,34	0,08	0	0	0	0,15
851	ETM	jaune	CY3068A-p4	49,73	50,15	0,07	0	0	0	0,05
852	ETM	jaune	CY3068A-p4	49,58	50,24	0,1	0	0	0	0,07
853	ETM	jaune	CY3068A-p4	49,4	50,34	0,13	0	0	0	0,13
854	ETM	jaune	CY3068A-p4	50,12	49,67	0,09	0	0	0	0,13
855	ETM	jaune	CY3068A-p4	49,69	50,01	0,14	0	0	0	0,17
856	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,92	49,73	0,26	0,01	0	0	0,06
857	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,5	49,12	0,33	0	0	0	0,05
858	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,49	49,09	0,29	0,05	0	0	0,06
859	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,28	50,29	0,32	0,03	0	0	0,08
860	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,38	49,26	0,3	0	0	0	0,06
861	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,72	49,87	0,31	0,01	0	0	0,06
862	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,95	49,69	0,3	0,01	0	0	0,06
863	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,13	49,51	0,27	0	0	0	0,06
864	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,21	49,39	0,35	0	0	0	0,05
865	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,94	49,83	0,16	0	0	0	0,03
866	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,92	49,78	0,26	0	0	0	0,05

867	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,21	49,48	0,25	0	0	0	0,05
868	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,19	49,39	0,32	0	0	0	0,06
869	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,8	49,95	0,2	0	0	0	0,04
870	ETM	Jaune	CY3065-p1	50	49,7	0,22	0,01	0	0	0,07
871	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,08	49,55	0,29	0	0	0	0,06
872	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,92	49,77	0,22	0,01	0	0	0,04
873	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,29	49,37	0,28	0	0	0	0,05
874	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,02	49,73	0,19	0	0	0	0,06
875	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,09	49,48	0,32	0	0	0	0,08
876	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,92	49,75	0,26	0	0	0	0,06
877	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,96	49,71	0,27	0	0	0	0,05
878	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,16	49,53	0,26	0	0	0	0,04
879	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,13	49,57	0,26	0	0	0	0,05
880	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,8	49,87	0,26	0	0	0	0,06
881	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,81	49,81	0,31	0,01	0	0	0,05
882	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,64	49,98	0,27	0	0	0	0,06
883	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,17	49,39	0,37	0	0	0	0,07
884	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,99	49,68	0,27	0	0	0	0,06
885	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,96	49,71	0,27	0	0	0	0,06
886	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,68	50,01	0,26	0	0	0	0,06
887	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,15	49,5	0,27	0	0	0	0,05
888	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,8	49,84	0,28	0	0	0	0,05
889	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,07	49,59	0,22	0	0	0	0,06
890	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,95	49,68	0,28	0	0	0	0,05
891	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,92	49,83	0,15	0	0	0	0,06
892	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,27	49,39	0,25	0	0	0	0,07
893	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,57	50,22	0,18	0	0	0	0,03
894	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,97	49,67	0,23	0,01	0	0	0,05
895	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,37	49,33	0,22	0	0	0	0,06
896	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,85	49,8	0,22	0	0	0	0,05
897	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,96	49,74	0,23	0	0	0	0,07
898	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,03	49,65	0,25	0	0	0	0,06
899	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,99	49,7	0,26	0	0	0	0,05
900	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,03	49,64	0,25	0	0	0	0,04
901	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,07	49,61	0,25	0,02	0	0	0,04
902	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,36	49,35	0,23	0	0	0	0,05
903	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,98	49,66	0,3	0	0	0	0,06
904	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,27	49,4	0,25	0	0	0	0,05
905	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,96	49,65	0,3	0	0	0	0,08
906	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,18	49,35	0,34	0	0	0	0,11
907	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,37	49,27	0,22	0	0	0	0,09
908	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,85	49,62	0,35	0,03	0	0	0,1
909	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,66	49,97	0,25	0	0	0	0,09
910	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,32	49,16	0,41	0	0	0	0,1
911	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,19	49,39	0,26	0	0	0	0,13
912	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,28	49,35	0,24	0	0	0	0,11

913	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,42	49,25	0,22	0	0	0	0,11
914	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,2	49,36	0,27	0	0	0	0,11
915	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,74	49,88	0,26	0	0	0	0,13
916	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,09	49,6	0,22	0	0	0	0,08
917	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,91	49,71	0,22	0,05	0	0	0,07
918	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,02	49,57	0,25	0,03	0	0	0,13
919	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,02	49,58	0,28	0	0	0	0,12
920	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,91	49,69	0,26	0	0	0	0,13
921	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,02	49,64	0,15	0	0	0	0,19
922	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,04	49,58	0,11	0	0	0	0,21
923	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,25	49,45	0,09	0	0	0	0,2
924	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,69	50	0,15	0	0	0	0,16
925	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,2	49,56	0,06	0	0	0	0,14
926	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,86	49,94	0,08	0	0	0	0,12
927	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,26	49,34	0,22	0	0	0	0,18
928	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,01	49,5	0,27	0	0	0	0,21
929	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,79	49,7	0,24	0	0	0	0,24
930	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,8	49,51	0,38	0	0	0	0,28
931	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,84	49,44	0,37	0	0	0	0,36
932	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,2	49,37	0,21	0	0	0	0,21
933	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,11	49,57	0,14	0	0	0	0,19
934	ETM	Jaune	CY3065-p1	50	49,61	0,11	0,05	0	0	0,21
935	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,81	49,68	0,09	0,12	0	0	0,24
936	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,14	49,43	0,1	0,1	0	0	0,23
937	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,26	49,31	0,05	0,07	0	0	0,26
938	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,87	49,82	0,07	0	0	0	0,21
939	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,05	49,52	0,16	0	0	0	0,27
940	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,88	49,74	0,15	0	0	0	0,22
941	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,85	49,65	0,2	0	0	0	0,25
942	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,05	49,55	0,2	0	0	0	0,2
943	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,95	49,64	0,23	0,01	0	0	0,17
944	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,7	49,87	0,18	0	0	0	0,23
945	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,45	49,14	0,17	0	0	0	0,23
946	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,02	49,49	0,23	0	0	0	0,24
947	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,1	49,58	0,18	0	0	0	0,12
948	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,78	50	0,15	0	0	0	0,07
949	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,95	49,69	0,2	0	0	0	0,13
950	ETM	Jaune	CY3065-p1	51,36	48,28	0,17	0	0	0	0,14
951	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,77	49,95	0,12	0	0	0	0,16
952	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,74	50,02	0,14	0	0	0	0,11
953	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,03	49,72	0,15	0	0	0	0,1
954	ETM	Jaune	CY3065-p1	48,92	50,51	0,37	0	0	0	0,14
955	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,4	49,36	0,1	0,01	0	0	0,13
956	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,36	49,24	0,17	0	0	0	0,23
957	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,06	49,67	0,11	0	0	0	0,15
958	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,61	50,1	0,17	0	0	0	0,11

959	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,44	49,19	0,19	0	0	0	0,18
960	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,8	49,84	0,19	0	0	0	0,17
961	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,74	49,9	0,2	0	0	0	0,17
962	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,47	49,22	0,14	0,02	0	0	0,14
963	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,63	50,06	0,16	0	0	0	0,13
964	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,71	49,88	0,23	0	0	0	0,15
965	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,55	50,16	0,16	0	0	0	0,13
966	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,53	50,12	0,2	0	0	0	0,13
967	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,77	49,91	0,15	0	0	0	0,17
968	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,6	50,16	0,06	0	0	0	0,15
969	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,68	50,1	0,09	0	0	0	0,14
970	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,53	50,17	0,16	0	0	0	0,14
971	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,05	49,61	0,18	0	0	0	0,16
972	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,3	50,34	0,18	0	0	0	0,16
973	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,73	49,83	0,27	0	0	0	0,16
974	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,73	49,98	0,09	0	0	0	0,15
975	ETM	Jaune	CY3065-p1	51,29	48,58	0,06	0	0	0	0,07
976	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,5	50,16	0,16	0	0	0	0,15
977	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,57	50,03	0,23	0	0	0	0,17
978	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,58	50	0,19	0,01	0	0	0,2
979	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,5	50,14	0,16	0	0	0	0,19
980	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,66	49,97	0,2	0	0	0	0,16
981	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,85	49,77	0,19	0,01	0	0	0,17
982	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,19	50,37	0,19	0	0	0	0,21
983	ETM	Jaune	CY3065-p1	48,85	50,76	0,21	0	0	0	0,18
984	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,44	50,11	0,26	0,01	0	0	0,19
985	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,58	50,02	0,2	0	0	0	0,2
986	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,54	50,11	0,2	0	0	0	0,15
987	ETM	Jaune	CY3065-p1	46,87	52,62	0,33	0	0	0	0,17
988	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,54	50,19	0,12	0	0	0	0,14
989	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,65	50,17	0,06	0	0	0	0,12
990	ETM	Jaune	CY3065-p1	48,92	50,73	0,12	0	0	0	0,18
991	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,28	50,4	0,16	0	0	0	0,16
992	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,35	50,31	0,18	0	0	0	0,15
993	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,16	50,51	0,15	0	0	0	0,16
994	ETM	Jaune	CY3065-p1	50,17	49,5	0,19	0	0	0	0,15
995	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,43	50,3	0,15	0	0	0	0,12
996	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,32	50,31	0,19	0	0	0	0,16
997	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,73	49,93	0,19	0	0	0	0,14
998	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,16	50,47	0,18	0	0	0	0,19
999	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,4	50,25	0,18	0	0	0	0,16
1000	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,77	49,84	0,21	0	0	0	0,18
1001	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,99	49,6	0,24	0	0	0	0,17
1002	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,54	50,16	0,16	0	0	0	0,14
1003	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,51	50,14	0,18	0	0	0	0,14
1004	ETM	Jaune	CY3065-p1	49,75	49,93	0,16	0	0	0	0,16

Annexe 3. Analyse par LA-ICP-MS sur les sphalérites de MTM.

N° d'analyse	District	Échantillon	Couleur	Zn (%)	S (%)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Ga (ppm)	Ge (ppm)	Cd (ppm))
A1-1	MTM	CU50S2	Orange	49,1	50,4	1097	799	679	579	1495
A1-2	MTM	CU50S2	Orange	49,2	50,3	1073	797	1259	383	1876
A2-1	MTM	CU50S2	Orange	49,1	50,5	886	950	1212	557	985
A2-2	MTM	CU50S2	Jaune	49,5	49,8	1636	358	655	237	4566
A3-1	MTM	CU50S2	Jaune	49,5	49,7	2467	341	278	20	4787
A3-2	MTM	CU50S2	Jaune	49,4	49,9	2068	404	405	129	4113
A4-1	MTM	CU50S2	Jaune	49,5	49,8	1720	390	511	146	4497
A4-2	MTM	CU50S2	Jaune	49,5	49,7	1854	209	548	46	4996
A5-1	MTM	CU50S2	Orange	49,1	50,4	941	836	929	650	1483
A5-2	MTM	CU50S2	Orange	49,1	50,3	1016	764	877	581	1772
A6-1	MTM	CU50S2	Jaune	49,3	50,0	1293	634	1000	362	3153
A6-2	MTM	CU50S2	Jaune	49,3	50,0	1508	539	684	348	3425
A7-1	MTM	CU50S2	Jaune	49,2	50,2	1120	743	716	599	2448
A7-2	MTM	CU50S2	Jaune	49,5	49,8	1661	412	524	165	4612
A8-1	MTM	CU50S2	Jaune	49,2	50,3	1036	785	740	665	2016
A8-2	MTM	CU50S2	Jaune	49,5	49,8	1564	268	491	115	4848
A9-1	MTM	CU50S2	Orange	49,1	50,3	789	901	1704	428	1410
A9-2	MTM	CU50S2	Orange	49,2	50,2	818	938	2287	193	1626
B1-1	MTM	ELM2W19	Orange	49,0	50,6	1539	675	461	506	613
B1-1A	MTM	CU45S10	Orange	49,0	50,8	1090	148	13	302	981
B1-1B	MTM	CU45S10	Orange	48,9	50,9	991	158	8	321	737
B1-2	MTM	ELM2W19	Orange	49,0	50,6	1450	669	758	411	570
B1-2A	MTM	CU45S10	Orange	48,9	50,9	959	158	7	336	702
B1-2B	MTM	CU45S10	Orange	48,9	50,8	1015	164	14	335	810
B1-3A	MTM	CU45S10	Orange	48,9	50,9	920	113	4	219	651
B1-3B	MTM	CU45S10	Orange	48,9	50,9	943	121	6	245	857
B1-4A	MTM	CU45S10	Orange	48,9	50,9	891	200	13	413	540
B1-4B	MTM	CU45S10	Orange	48,9	50,9	929	219	20	454	606
B1-5A	MTM	CU45S10	Orange	48,9	50,9	903	213	28	460	599
B1-5B	MTM	CU45S10	Orange	48,9	50,9	878	228	43	460	547
B2-1	MTM	ELM2W19	Orange	49,0	50,6	1197	851	1086	418	493
B2-10A	MTM	CU51S4B	Orange	49,2	50,0	809	1441	4536	225	605
B2-10B	MTM	CU51S4B	Jaune	49,2	50,3	1341	208	887	40	2376
B2-1A	MTM	CU51S4B	Orange	49,0	50,5	825	1255	736	719	687
B2-1B	MTM	CU51S4B	Orange	49,0	50,6	794	1241	627	713	662
B2-2	MTM	ELM2W19	Jaune	49,2	50,1	3483	61	309	14	2677
B2-2A	MTM	CU51S4B	Orange	49,0	50,5	842	1180	1024	508	805
B2-2B	MTM	CU51S4B	Orange	49,1	50,3	815	1247	2503	487	811
B2-3A	MTM	CU51S4B	Jaune	49,2	50,1	1133	312	2577	43	2137
B2-3B	MTM	CU51S4B	Orange	49,0	50,6	785	1082	354	753	849
B2-4A	MTM	CU51S4B	Jaune	49,2	50,4	1559	263	524	96	2298
B2-4B	MTM	CU51S4B	Orange	49,0	50,6	701	1180	511	790	619

B2-5A	MTM	CU51S4B	Jaune	49,2	50,4	1600	216	481	100	2321
B2-5B	MTM	CU51S4B	Jaune	49,2	50,4	1348	163	797	36	2384
B2-6A	MTM	CU51S4B	Jaune	49,2	50,3	1344	82	681	10	2669
B2-6B	MTM	CU51S4B	Jaune	49,2	50,3	1418	88	657	11	2825
B2-7A	MTM	CU51S4B	Jaune	49,1	50,4	1195	260	656	122	2096
B2-7B	MTM	CU51S4B	Jaune	49,2	50,3	1316	124	735	28	2578
B2-8A	MTM	CU51S4B	Orange	49,1	50,5	1084	381	971	284	1513
B2-8B	MTM	CU51S4B	Orange	49,0	50,6	761	493	859	500	959
B2-9A	MTM	CU51S4B	Orange	49,1	50,3	743	1165	2237	529	806
B2-9B	MTM	CU51S4B	Jaune	49,2	50,3	1311	134	775	23	2555
B3-1	MTM	ELM2W19	Jaune	49,1	50,3	3389	440	94	9	1653
B3-2	MTM	ELM2W19	Jaune	49,2	50,3	3292	270	328	9	1916
B4-1	MTM	ELM2W19	Jaune	49,2	50,3	2579	325	251	115	1950
B4-2	MTM	ELM2W19	Jaune	49,2	50,3	3287	130	261	23	2060
B5-1	MTM	ELM2W19	Orange	49,0	50,6	1315	840	974	451	638
B5-2	MTM	ELM2W19	Jaune	49,2	50,2	3607	93	229	19	2275
B5-2 bis	MTM	ELM2W19	Jaune	49,1	50,3	2773	265	260	74	1832
C1-1	MTM	CU51S4B	Orange	49,0	50,5	1490	1037	706	672	624
C1-2	MTM	CU51S4B	Jaune	49,2	50,3	2618	294	300	94	2109
C2-1	MTM	CU51S4B	Jaune	49,1	50,3	2233	638	831	194	1641
C2-2	MTM	CU51S4B	Jaune	49,2	50,2	2471	446	994	46	2055
C3-1	MTM	CU51S4B	Orange	49,0	50,6	1422	993	621	695	546
C3-2	MTM	CU51S4B	Jaune	49,2	50,2	2708	197	745	13	2475
C4-1	MTM	CU51S4B	Orange	49,1	50,4	1679	880	835	479	966
C4-2	MTM	CU51S4B	Jaune	49,2	50,1	3105	369	581	56	2367
C5-1	MTM	CU51S4B	Orange	49,1	50,4	1736	960	866	579	863
C5-2	MTM	CU51S4B	Jaune	49,2	50,2	2351	562	1227	105	1875
D1-1	MTM	CU12S6B	Orange	49,0	50,6	1239	912	694	604	760
D1-2	MTM	CU12S6B	Orange	49,1	50,4	1282	979	1939	109	648
D2-1	MTM	CU12S6B	Jaune	49,2	50,3	2136	265	1038	3	1975
D2-2	MTM	CU12S6B	Orange	49,0	50,5	1424	796	1678	103	676
D3-1	MTM	CU12S6B	Jaune	49,2	50,2	2404	410	753	207	2246
D3-2	MTM	CU12S6B	Orange	49,0	50,6	1727	455	458	366	1061
D4-1	MTM	CU12S6B	Orange	48,9	50,8	1232	251	50	347	545
D4-2	MTM	CU12S6B	Orange	49,0	50,6	933	670	1421	78	744
D5-1	MTM	CU12S6B	Orange	49,0	50,6	773	824	1613	80	448
D5-2	MTM	CU12S6B	Orange	49,0	50,8	1212	170	227	380	849
I10-1	MTM	CU51S4N	Jaune	49,2	50,1	3870	332	240	6	2258
I10-2	MTM	CU51S4N	Jaune	49,2	50,1	3740	327	255	5	2199
I1-1	MTM	CU51S4N	Jaune	49,2	50,3	2156	475	532	202	2005
I1-2	MTM	CU51S4N	Orange	49,0	50,5	1431	845	548	605	940
I2-1	MTM	CU51S4N	Jaune	49,2	50,3	2370	341	342	93	2205
I2-2	MTM	CU51S4N	Orange	49,1	50,5	1774	704	467	473	1205
I3-1	MTM	CU51S4N	Orange	49,0	50,5	1283	935	933	536	645
I3-2	MTM	CU51S4N	Orange	49,1	50,3	1531	875	2787	27	623
I4-1	MTM	CU51S4N	Orange	49,0	50,6	1416	585	1034	294	587

I4-2	MTM	CU51S4N	Orange	49,1	50,5	892	974	1797	206	846
I5-1	MTM	CU51S4N	Orange	48,9	50,9	1149	69	117	292	603
I5-2	MTM	CU51S4N	Orange	49,0	50,6	1609	142	628	20	1183
I6-1	MTM	CU51S4N	Orange	49,1	50,5	1824	731	521	495	980
I6-2	MTM	CU51S4N	Jaune	49,2	50,3	2663	364	371	103	1903
I7-1	MTM	CU51S4N	Orange	49,1	50,4	1748	806	1353	222	1072
I7-2	MTM	CU51S4N	Orange	49,0	50,5	1676	1005	803	609	657
I8-1	MTM	CU51S4N	Orange	49,0	50,7	1582	476	409	428	712
I8-2	MTM	CU51S4N	Orange	49,0	50,7	1337	537	236	612	487
I9-1	MTM	CU51S4N	Orange	49,0	50,7	972	273	953	426	742
I9-2	MTM	CU51S4N	Orange	49,0	50,7	1172	430	1155	13	447

Annexe 4. Analyses par LA-ICP-MS des sphalérites d'ETM

Num	District	Échantillon	Couleur	Zn (%)	S (%)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Ga (ppm)	Ge (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)
1	ETM	CY3065	Jaune	49,00	50,72	1413	177	6	34	1124	104
2	ETM	CY3065	Jaune	49,02	50,62	2073	90	41	19	1287	50
3	ETM	CY3065	Jaune	49,02	50,65	1672	236	8	36	1233	104
4	ETM	CY3065	Jaune	49,04	50,66	1072	32	1	21	1784	55
5	ETM	CY3065	Jaune	49,01	50,75	737	17	2	16	1624	41
6	ETM	CY3065	Jaune	49,13	50,50	1028	5	31	7	2572	35
7	ETM	CY3065	Jaune	49,24	50,23	1953	12	78	11	3173	20
8	ETM	CY3065	Jaune	49,23	50,27	746	953	399	10	2905	27
9	ETM	CY3065	Jaune	49,10	50,55	1156	3	12	13	2318	13
10	ETM	CY3065	Jaune	49,13	50,50	996	13	6	16	2517	71
11	ETM	CY3065	Jaune	49,03	50,70	933	0	0	20	1709	62
12	ETM	CY3065	Jaune	49,12	50,51	468	399	369	23	2363	23
13	ETM	CY3065	Jaune	49,12	50,53	271	110	692	6	2433	3
14	ETM	CY3065	Jaune	49,04	50,61	921	304	801	24	1458	6
15	ETM	CY3065	Jaune	49,07	50,66	293	18	70	3	2313	1
16	ETM	CY3065	Jaune	49,06	50,63	788	128	65	7	2071	14
17	ETM	CY3065	Jaune	49,10	50,60	317	63	86	7	2554	3
18	ETM	CY3065	Jaune	48,92	50,92	163	113	194	31	1049	4
19	ETM	CY3065B	Jaune	48,89	50,96	503	39	30	21	835	2
20	ETM	CY3065B	Jaune	48,98	50,81	581	4	3	9	1517	16
21	ETM	CY3065B	Jaune	48,86	51,06	179	11	4	1	668	2
22	ETM	CY3065B	Jaune	49,06	50,65	673	37	3	4	2156	6
23	ETM	CY3065B	Jaune	49,00	50,77	612	2	2	20	1682	10
24	ETM	CY3065B	Jaune	48,90	50,97	277	9	2	2	977	3
25	ETM	CY3065B	Jaune	48,87	51,02	201	1	0	0	810	1
26	ETM	CY3065B	Jaune	48,86	51,05	174	3	0	0	722	0
27	ETM	CY3065B	Jaune	48,97	50,78	649	189	388	18	1207	6
28	ETM	CY3065B	Jaune	48,98	50,78	811	34	106	11	1418	14
29	ETM	CY3065B	Jaune	48,89	50,98	329	7	4	10	895	9
30	ETM	CY3065B	Jaune	48,94	50,88	493	6	3	14	1245	9

31	ETM	CY3065B	Jaune	49,06	50,65	718	8	4	8	2169	3
32	ETM	CY3065B	Jaune	48,92	50,93	413	10	8	26	1079	6
33	ETM	CY3065B	Jaune	48,97	50,80	523	165	260	13	1318	8
34	ETM	CY3065B	Jaune	49,11	50,57	440	93	262	1	2468	4
35	ETM	CY3065B	Jaune	48,89	50,99	244	9	10	1	914	2
36	ETM	CY3065B	Jaune	48,87	51,03	183	8	1	0	803	1
37	ETM	CY3065B	Jaune	48,91	50,95	281	10	0	49	1049	4
38	ETM	CY3065B	Jaune	48,99	50,79	523	32	78	7	1550	9
39	ETM	CY3065B	Jaune	48,87	51,04	182	9	1	0	738	1
40	ETM	CY3065B	Jaune	48,97	50,82	548	25	94	11	1412	17
41	ETM	CY3065B	Jaune	48,95	50,87	453	3	2	9	1323	8
42	ETM	CY3065B	Jaune	48,91	50,94	417	27	76	16	946	5
43	ETM	CY3065B	Jaune	49,03	50,72	618	2	5	7	1891	12
44	ETM	CY3065B	Jaune	48,98	50,81	525	17	6	12	1505	19
45	ETM	CY3065B	Jaune	48,98	50,80	557	69	141	7	1458	6
46	ETM	CY3065B	Jaune	49,08	50,61	644	23	99	3	2287	5
47	ETM	CY3065B	Jaune	48,91	50,95	412	12	4	13	996	7
48	ETM	CY3065B	Jaune	48,91	50,96	336	9	23	10	1001	6
49	ETM	CY3065B	Jaune	48,98	50,81	597	8	3	27	1489	8
50	ETM	CY3065B	Jaune	48,91	50,94	284	20	34	11	1064	7
51	ETM	CY3065B	Jaune	48,89	50,99	217	18	28	5	931	2
52	ETM	CY3065B	Jaune	49,00	50,76	534	5	9	38	1725	11
53	ETM	CY3065B	Jaune	49,00	50,78	543	1	2	12	1671	17
54	ETM	CY3065B	Jaune	48,94	50,88	473	9	1	19	1232	13
55	ETM	CY3065B	Jaune	48,90	50,94	650	20	28	7	866	2
56	ETM	CY3065B	Jaune	48,98	50,81	647	18	5	24	1472	8
57	ETM	CY3065B	Jaune	48,89	50,98	288	9	6	3	924	2
58	ETM	CY3065B	Jaune	48,87	51,03	216	7	1	0	762	2
59	ETM	CY3065B	Jaune	49,04	50,68	823	18	6	8	1951	15
60	ETM	CY3065B	Jaune	48,94	50,88	549	33	41	13	1172	5
61	ETM	CY3065B	Jaune	48,99	50,75	1055	39	22	10	1446	10
62	ETM	CY3065B	Jaune	48,98	50,82	498	10	4	15	1519	12
93	ETM	CY3068C	Brune	49,36	49,73	5821	129	4	87	2937	42
94	ETM	CY3068C	Brune	49,25	50,04	4162	208	3	210	2409	64
95	ETM	CY3068C	Brune	49,44	49,68	4509	141	5	132	3957	43
96	ETM	CY3068C	Brune	49,38	49,66	6386	140	1	73	2894	51
97	ETM	CY3068C	Brune	49,33	49,77	6213	79	1	33	2550	56
98	ETM	CY3068C	Brune	49,27	49,94	5205	236	4	256	2073	112
99	ETM	CY3068C	Brune	49,24	49,92	6193	228	0	36	1863	40
100	ETM	CY3068C	Brune	49,28	49,93	5228	188	2	157	2234	99
101	ETM	CY3068C	Brune	49,25	50,01	4511	361	4	357	2080	80
102	ETM	CY3068C	Brune	49,80	49,04	4381	74	6	50	7076	15
103	ETM	CY3068C	Jaune	48,90	50,94	452	45	101	10	912	2
104	ETM	CY3068C	Jaune	49,11	50,55	554	109	239	3	2476	18
105	ETM	CY3068C	Jaune	49,02	50,72	444	260	278	12	1593	33
106	ETM	CY3068C	Jaune	49,05	50,65	459	265	355	12	1857	26

107	ETM	CY3068C	Jaune	49,07	50,64	458	165	229	9	2081	24
108	ETM	CY3068C	Jaune	49,15	50,48	466	92	274	7	2805	10
109	ETM	CY3068C	Jaune	49,24	50,32	529	75	274	3	3531	5
110	ETM	CY3068C	Jaune	49,06	50,62	1131	49	47	3	1964	22
111	ETM	CY3068C	Jaune	49,02	50,72	827	100	82	7	1640	27
112	ETM	CY3068C	Jaune	49,03	50,68	828	184	173	13	1680	22
113	ETM	CY3068C	Brune	49,48	49,46	6635	130	8	82	3705	25
114	ETM	CY3068C	Brune	49,68	49,23	4630	109	10	95	5924	51
115	ETM	CY3068C	Brune	49,41	49,67	5444	180	10	132	3417	36
116	ETM	CY3068C	Brune	49,88	48,84	5008	147	3	136	7367	60
117	ETM	CY3068C	Brune	49,35	49,82	4978	146	3	130	3035	43
118	ETM	CY3068C	Brune	49,33	49,83	5329	172	2	160	2693	68
119	ETM	CY3068C	Brune	49,29	49,96	4358	293	6	228	2607	54
120	ETM	CY3068C	Brune	49,34	49,84	4768	200	3	184	2967	53
170	ETM	CY3068C	Jaune	49,20	50,31	1720	78	102	0	2975	3
171	ETM	CY3068C	Jaune	49,02	50,65	1610	130	61	3	1473	17
172	ETM	CY3068C	Jaune	49,10	50,48	1559	351	218	9	2014	8
173	ETM	CY3068C	Jaune	49,03	50,64	1447	261	137	7	1487	11
174	ETM	CY3068C	Jaune	49,00	50,73	986	194	80	8	1424	14
175	ETM	CY3068C	Jaune	48,98	50,77	1068	4	1	21	1410	11
176	ETM	CY3068C	Jaune	48,87	51,02	278	5	0	0	772	0
177	ETM	CY3068C	Jaune	49,08	50,59	566	439	351	21	1991	5
178	ETM	CY3068C	Jaune	49,11	50,44	2097	232	155	7	1982	8
179	ETM	CY3068C	Jaune	48,95	50,85	579	2	0	7	1345	6
180	ETM	CY3068C	Jaune	49,12	50,31	4043	74	6	31	1504	47
181	ETM	CY3068C	Jaune	48,82	51,09	573	2	0	21	267	9
182	ETM	CY3068C	Jaune	49,09	50,58	540	134	242	12	2314	4
183	ETM	CY3068C	Jaune	49,03	50,63	1698	12	18	0	1654	1
184	ETM	CY3068B	Brune	49,67	48,28	18371	125	15	85	1831	14
185	ETM	CY3068B	Brune	50,08	46,80	28890	216	6	175	1952	19
186	ETM	CY3068B	Brune	49,09	50,33	4459	37	38	5	1250	1
187	ETM	CY3068B	Brune	49,94	47,25	26093	199	1	131	1655	39
188	ETM	CY3068B	Brune	49,56	48,59	16883	520	0	122	882	141
189	ETM	CY3068B	Brune	49,10	50,30	4420	121	88	46	1293	1
190	ETM	CY3068B	Brune	49,69	48,43	15592	340	8	72	2754	10
191	ETM	CY3068B	Brune	50,10	46,66	30400	200	1	150	1677	19
192	ETM	CY3068B	Brune	49,72	48,05	20688	168	0	218	1070	178
193	ETM	YM8919A	Jaune	48,95	50,82	1113	15	15	14	1108	15
194	ETM	YM8919A	Jaune	48,99	50,77	744	31	226	7	1433	5
195	ETM	YM8919A	Jaune	48,93	50,89	514	112	185	9	1026	4
196	ETM	YM8919A	Jaune	48,89	50,98	436	14	13	1	854	1
197	ETM	YM8919A	Jaune	50,25	47,36	0	1228	18543	2328	1727	1
198	ETM	YM8919A	Jaune	48,96	50,79	1232	20	22	15	1155	17

Etudes des inclusions fluides

Afin de connaître la nature et la composition des fluides minéralisateurs dans les deux districts miniers, une étude des inclusions fluides présentes dans les sphalérites et dans certains cristaux de fluorite a été menée. Bien que les inclusions fluides dans les sphalérites soient petites (1-5 μm), des températures de fusion de glace et des températures d'homogénéisation ont pu être déterminées, à l'aide de 83 et 113 mesures respectivement. Les températures de fusion de la glace sont comprises entre -23 et -13°C et les températures d'homogénéisation sont comprises entre 100 et 150°C.

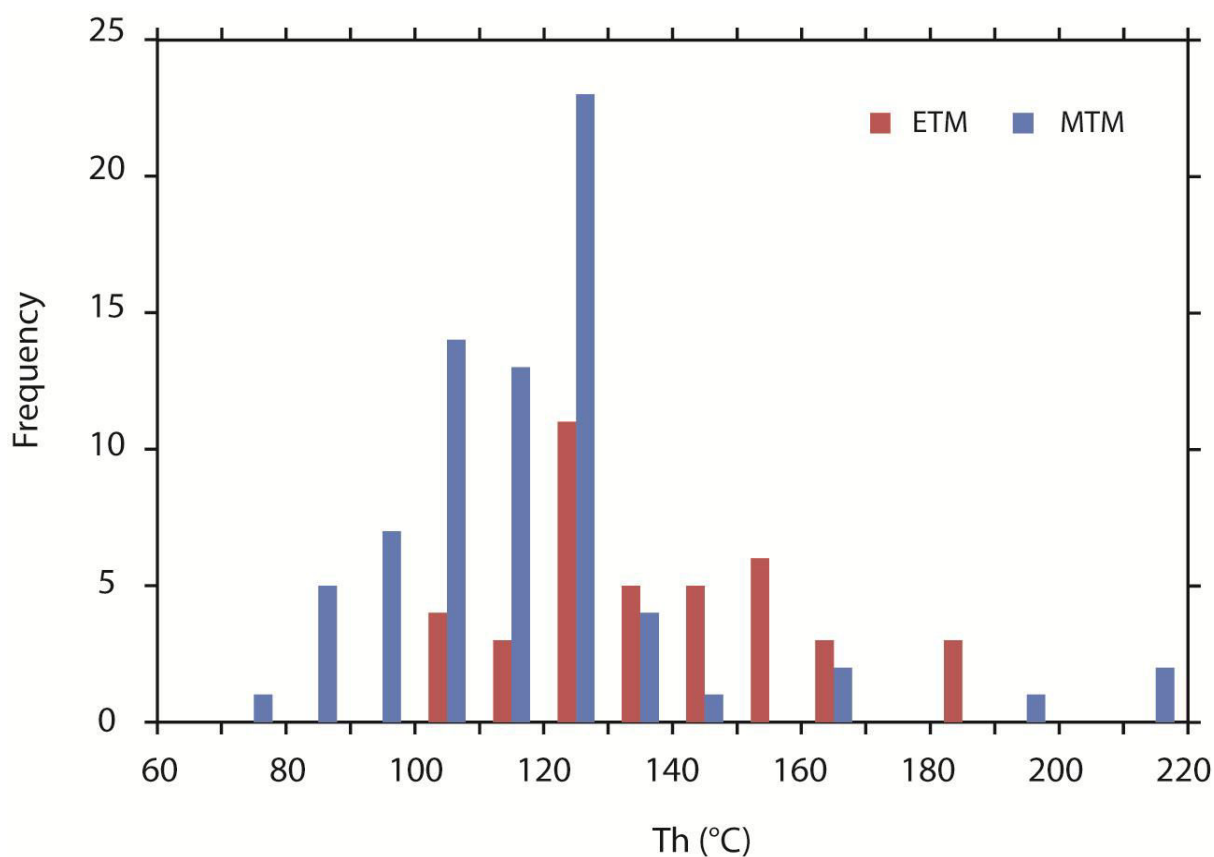


Fig. 51 Histogramme de distributions des températures d'homogénéisation des inclusions fluides dans les sphalérites du Tennessee

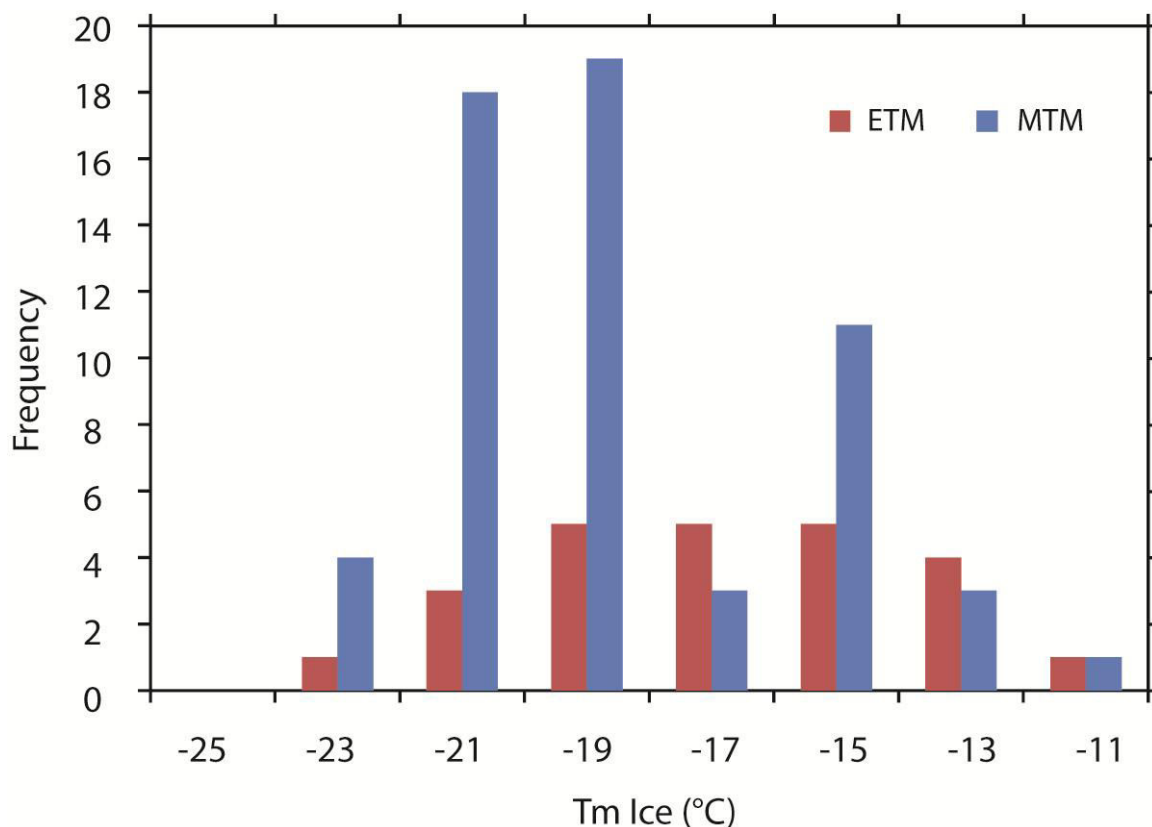


Fig. 52. Histogramme de distributions des températures de fusion de glace des inclusions fluides dans les sphalérites du Tennessee

Lors de l'échantillonnage en mine, des gouttes d'hydrocarbure en surface d'affleurement ont pu être observées au moment des prélèvements. La microscopie UV a donc été utilisée pour tenter de trouver des inclusions à hydrocarbures. Dans la sphalérite, aucune inclusion à hydrocarbures n'a été trouvée. Par contre, quelques inclusions à hydrocarbures ont été observées dans des cristaux automorphes de fluorite provenant de géodes. La présence d'hydrocarbures n'est donc peut être pas synchrone du dépôt de la minéralisation.

La composition en gaz des inclusions fluides dans la sphalérite a également été étudiée par spectroscopie Raman. Mais, à cause d'interférence avec le signal de la sphalérite, aucun signal caractéristique d'un gaz ni même le signal de l'eau n'a pu être détectés par spectroscopie Raman. L'ablation des inclusions fluides et leur analyse par LA-ICP-MS, envisagées au début de l'étude, n'ont finalement pas été mis en oeuvre du fait de la trop grande proximité de composition entre le minéral hôte et les inclusions fluides.

Etude des amas de couleur noire

Dans certaines lames épaisses de sphalérite provenant des mines du centre du Tennessee des amas de couleur noire en quantité relativement importante ont été remarqués. La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée pour tenter de connaître la nature de ces amas, soupçonnés être composés de matière organique (résidus goudronneux ?). Ces analyses n'ont détecté aucune présence de liaisons caractéristiques des matières organiques. La diffraction des rayons X a également été utilisée pour déterminer si ces amas noirs pouvaient être des plaquages d'oxydes métalliques, mais les analyses n'ont révélé la présence d'aucun autre minéral à part la sphalérite. Seule la fluorescence X, qui permet une analyse sur toute l'épaisseur d'une lame de sphalérite a montré une légère différence de composition entre ces zones noires et le reste de la sphalérite. Cette différence de composition correspond à une légère augmentation de la teneur en fer.

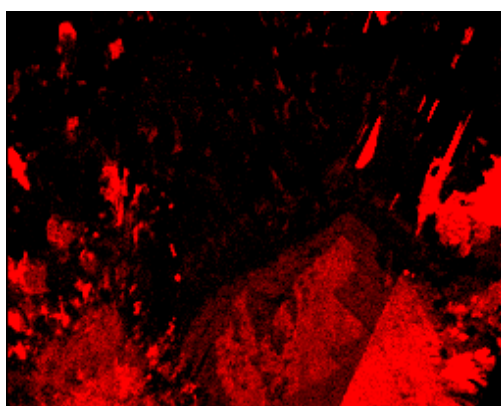


Fig. 53. Carte de distribution du fer dans une lame mince du Centre du Tennessee, par fluorescence X

Traçage des sources de métaux et datations

Pour essayer de déterminer si les minéralisations dans les deux districts appartenaient à un même événement minéralisateur, une étude des isotopes du plomb ainsi que la datation des sphalérites par Rb-Sr ont été menées. Les signatures $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ont montré que les gisements des deux districts avaient une signature assez semblable, caractéristique de la croûte supérieure, mais sans

être rigoureusement identique. La source des métaux n'est donc probablement pas la même mais elle est du même type.

Table. 19 Rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mesurés dans les sphalérites et certaines galènes des districts miniers MTM et ETM.

District	Echantillon	Phase minérale	206/204	207/204	208/204
MTM	CUM1	Sphalérite brune	19,5311	15,7264	39,1875
	CUM3	Sphalérite brune	19,6723	15,7427	39,2500
	CUM4	Sphalérite brune	19,6045	15,7568	39,3175
	CUM5	Sphalérite brune	19,5872	15,7498	39,2993
	ELM1	Sphalérite brune	19,6144	15,7646	39,3393
	GORD2	Galène	19,6210	15,7401	39,2630
	GORD4	Galène	19,6170	15,7352	39,2469
ETM	YOU1	Sphalérite jaune	19,3963	15,7605	39,5557
	YOU2	Sphalérite jaune	19,4031	15,7251	39,4084
	COY2	Sphalérite jaune	19,5320	15,7659	39,6005
	COY3	Sphalérite jaune	19,4459	15,7277	39,4300
	COY1	Sphalérite brune	19,4651	15,7418	39,5455

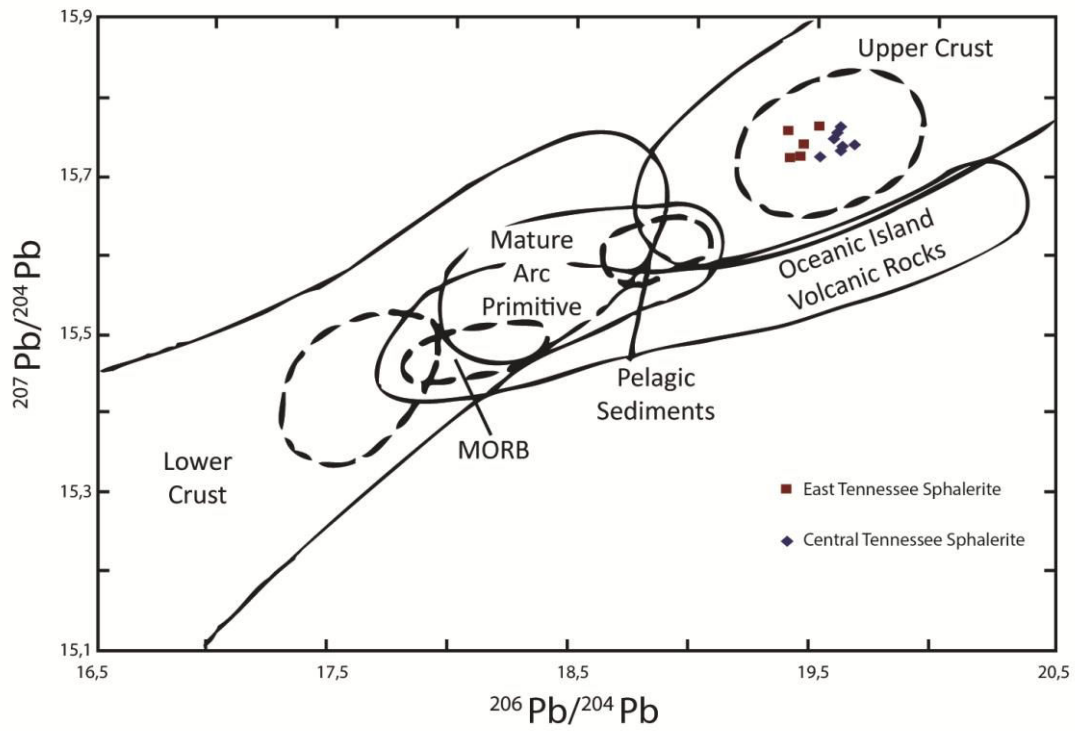


Fig. 54. Signature en $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ pour les sphalérites du Centre et de l'Est du Tennessee

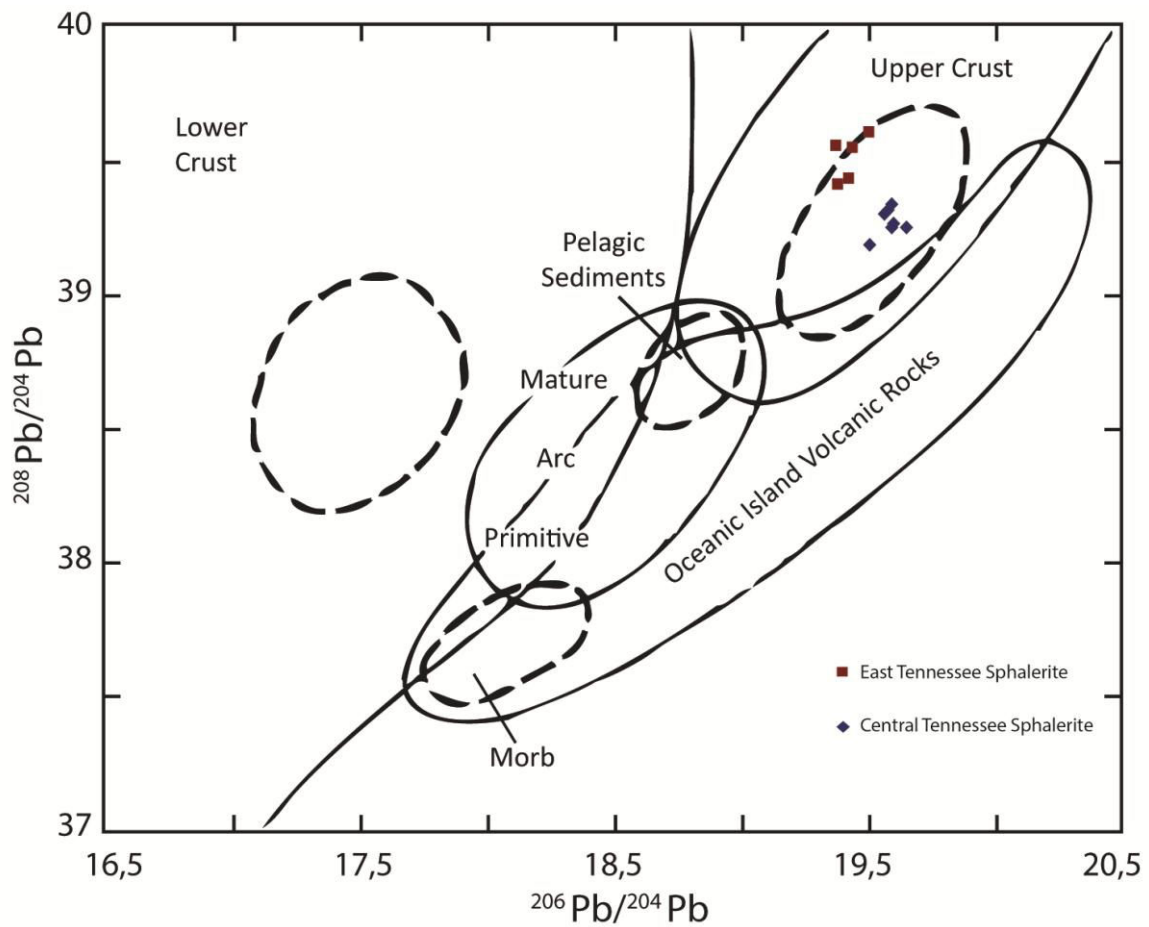


Fig. 55. Signature en $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ pour les sphalérites du Centre et de l'Est du Tennessee

Les sphalérites des deux districts (Central Tennessee : CT et East Tennessee : ET) ont été datées par Rb-Sr (Collaboration CNRS-CRPG). Les sphalérites d'ET ont été datées à 506 ± 70 Ma (MSWD = 14), les sphalérites de CT ont été datées à 382 ± 180 Ma (MSWD = 226). Pour les sphalérites d'ET, l'incertitude est grande malgré un MSWD faible. Cet âge est plus vieux que la roche encaissante, il n'est donc pas représentatif de l'âge de la minéralisation. Pour les sphalérites de CT, l'incertitude sur l'âge est très importante, ce qui n'est pas surprenant vu que la gamme de variation en $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ est faible. Le MSWD est aussi très élevé, donc on ne peut pas avoir confiance en cet âge.

La datation par Rb - Sr n'est donc pas concluante et n'a pas permis de déterminer si les deux districts miniers étaient le résultat d'un seul ou de plusieurs événements minéralisateurs.

Etude des zonations de couleurs

Des études en microscopie optique couplée à de la cathodoluminescence, ont été menées afin de déterminer si les éléments en traces présents dans la sphalérite réagissaient en cathodoluminescence. Les zones sombres et les zones claires ont exactement la même réponse sous le faisceau de la cathodoluminescence, cette technique ne peut donc pas être utilisée pour différencier les différents enrichissements en éléments traces.

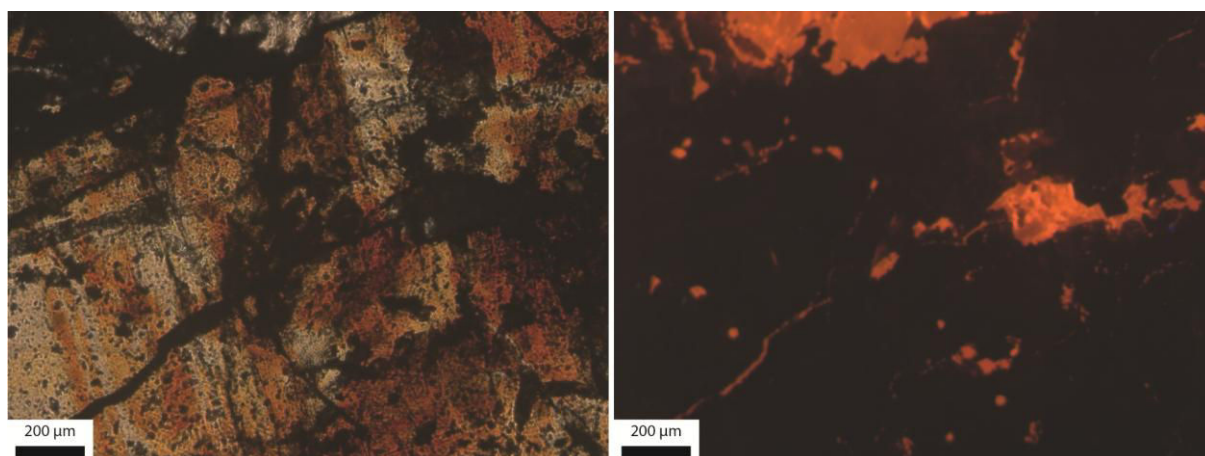


Fig. 56. A) Image en lumière transmise polarisée d'une sphalérite zonée du Centre du Tennessee ; B) Image en Cathodoluminescence de la même sphalérite zonée.

La microscopie électronique à balayage a été utilisée dans le même but pour essayer de voir les différents enrichissements en éléments traces, mais la sensibilité du MEB n'est pas suffisante pour faire la distinction entre les différents enrichissements en éléments traces.

Je pense que cette image n'apporte rien. Je l'enlèverais.

Etude de la spéciation des éléments traces par Microscopie Electronique à Transmission en spectroscopie des pertes d'énergie des électrons (MET-EELS).

Certains éléments en traces comme Fe et Ge peuvent avoir plusieurs degrés d'oxydation dans la nature ($3+/2+$ pour Fe et $2+/4+$ pour Ge). Il est communément admis que le fer est majoritairement sous forme $2+$ dans la sphalérite, mais pour le germanium les avis divergent. Le MET-EELS a donc été envisagé pour essayer de déterminer l'état d'oxydation du germanium. Avant d'essayer de déterminer l'état d'oxydation du germanium dans la sphalérite, des tests ont été menés sur le fer pour savoir si la méthode était adaptée aux échantillons peu concentrés. Les essais réalisés sur le fer n'ayant pas été concluants alors que cet élément est en plus forte teneur que le germanium dans la sphalérite, cette méthode n'a donc pas été appliquée au germanium.

Résumé

Les gisements de type Mississippi Valley Type (MVT) du centre et de l'est du Tennessee, respectivement MTM (Middle Tennessee Mine) et ETM (East Tennessee Mine), renferment des réserves importantes de zinc sous forme de sphalérite, mais aussi de germanium en substitution du zinc dans la sphalérite. Cependant seuls les gisements du district de MTM contiennent des teneurs économiquement exploitables de germanium. Ces deux districts miniers, observés dans les mêmes formations géologiques et de minéralogies comparables, sont comparés afin de comprendre la distribution du germanium et des autres éléments traces dans les MVT.

Les analyses à l'échelle de l'atome par spectroscopie d'absorption X, XANES et EXAFS, ont mis en évidence plusieurs configurations de germanium dans la sphalérite : le germanium peut être en substitution du zinc dans ZnS sous forme 2+ ou 4+, mais il peut aussi être sous forme d'oxyde de germanium en inclusions nanométriques dans la sphalérite. Les analyses à l'échelle du minéral, par microsonde électronique, LA-ICP-MS et spectroscopie Raman, ont mis en évidence deux groupes d'éléments traces : i) le premier composé des éléments Fe et Cd, est préférentiellement incorporé suivant les faces (110) de la sphalérite, ii) le second composé des éléments Cu, Ga et Ge, est préférentiellement incorporé suivant les faces (010) de la sphalérite. Le couplage de la spectroscopie Raman avec l'ablation laser ICP-MS a permis de mettre en évidence un partitionnement des éléments traces entre la forme cubique et hexagonale de ZnS : les éléments Fe et Cd sont plus concentrés dans la forme cubique, alors que les éléments Cu, Ga et Ge sont plus concentrés dans la forme hexagonale de ZnS.

Abstract

Mississippi Valley-type deposits (MVT) in central and eastern Tennessee, respectively MTM (Middle Tennessee Mine) and ETM (East Tennessee Mine), contain large reserves of zinc in the form of sphalerite, but also germanium in substitution of zinc in sphalerite. However, only the deposits District MTM contain economic concentrations of germanium. These two mining districts hosted in the same geological formations and with a comparable mineralogy, are compared in order to understand the distribution of germanium and other trace elements in MVT.

Analyses at atomic scale by atomic absorption spectroscopy X, XANES and EXAFS, revealed several of germanium configurations in sphalerites: germanium can be substituted to zinc in ZnS under 2+ and 4+ form, but it can be under the form of nanoscale inclusions of germanium oxide associated with sphalerite. Analyses at mineral scale by electron microprobe, LA-ICP-MS and Raman spectroscopy showed two groups of trace elements: i) the first group composed by Fe and Cd is preferentially incorporated following (110) faces of sphalerite, ii) the second group composed by Cu, Ga and Ge, is preferably incorporated following (010) faces of sphalerite. The coupling of Raman spectroscopy with laser ablation ICP-MS revealed a partitioning of trace elements between the cubic and hexagonal forms of ZnS: the elements Cd and Fe are more concentrated in the cubic form, while Cu, Ga and Ge are more concentrated in the hexagonal ZnS.