

## L'ORCELITE DES PÉRIDOTITES DE BENI BOUSERA (MAROC), RONDA (ESPAGNE), TABLE MOUNTAIN ET BLOW-ME-DOWN MOUNTAIN (TERRE-NEUVE) ET DU PINDE SEPTENTRIONAL (GRÈCE)

JEAN PIERRE LORAND ET MICHÈLE PINET

Laboratoire de minéralogie, Muséum National d'Histoire Naturelle\*, 61, rue Buffon, 75005 Paris Cedex, France

### SOMMAIRE

Une vingtaine de plages d'orcelite, mesurant entre 10 et 70  $\mu\text{m}$  de diamètre, ont été observées dans sept échantillons de péridotite partiellement serpentinisées qui proviennent de cinq associations ultramafiques d'origine mantellique. L'orcelite coexiste dans les veinules de serpentine avec une paragenèse opaque cupro-nickelifère pauvre en soufre qui comporte pentlandite - heazlewoodite - awaruite - cuivre natif - magnétite et, parfois, mauchérite. L'étude des spectres de réflectance maximale confirme l'identification de l'orcelite; les analyses chimiques à la microsonde électronique indiquent en revanche que la composition de l'orcelite s'étend depuis  $M_{4,2}\text{As}_2$  à  $M_{5,5}\text{As}_2$  ( $M = \text{Ni} + \text{traces de Fe, Co, Cu}$ ) et ne peut strictement répondre à la formule  $M_{5-x}\text{As}_2$  généralement retenue. Ce minéral cristallise à basse température ( $< 400\text{--}450^\circ\text{C}$ ) pendant la serpentinitisation; il remplace une paragenèse de plus haute température à nickélite + mauchérite, suite à un apport probable de nickel dans les fluides de serpentinitisation. La fréquence de l'orcelite et des autres arséniures de Ni dans les péridotites mantelliques fait penser à une forte activité locale de l'arsenic dans les fluides issus du manteau supérieur.

**Mots-clés:** orcelite, péridotite, manteau supérieur, système Fe-Ni-As-S, serpentinitisation, arsenic, métallogénie.

### ABSTRACT

Twenty discrete particles of orcelite, ranging between 10 and 70  $\mu\text{m}$  in diameter, have been found in seven samples of partly serpentinitized peridotite from five mantle-derived ultramafic bodies. The orcelite is associated in serpentine veins with a Cu-Ni-rich, sulfide-poor opaque assemblage composed of pentlandite - heazlewoodite - awaruite - native copper - magnetite and, locally, maucherite. The reflectivity curves confirm the microscopic identification of orcelite; on the other hand, microprobe analyses indicate a range in its composition, which extends from  $M_{4,2}\text{As}_2$  to  $M_{5,5}\text{As}_2$  ( $M = \text{Ni}$  and small amounts of Fe, Co, Cu), implying a significant departure from the general formula  $M_{5-x}\text{As}_2$ . Its crystallization occurred at a low temperature ( $< 450\text{--}400^\circ\text{C}$ ) during serpentinitization; orcelite substitutes for a primary nickélite-maucherite assemblage as the result of the release of Ni by the serpentinitizing solutions. The dissemination of orcelite or other nickel arsenides in many mantle-derived peridotites suggests a local high activity of arsenic in some fluids from the uppermost mantle.

**Keywords:** orcelite, peridotite, upper mantle, system Fe-Ni-As-S, serpentinitization, arsenic, metallogeny.

### INTRODUCTION

L'orcelite a été découverte pour la première fois par Caillère *et al.* (1959, 1961), dans une harzburgite serpentinisée de la mine de Tiebaghi (Nouvelle-Calédonie); elle a été définie comme un arséniure de type  $\text{Ni}_2\text{As}$  à partir d'une étude chimique par voie humide effectuée sur une plage triée de sa gangue serpentineuse (Caillère *et al.* 1961). Ramdohr (1967) et Botto & Morrison (1976) ont cru reconnaître ce minéral dans les serpentinites du comté de Josephine (Oregon); son identification ne repose toutefois sur aucune étude optique, cristallographique ou chimique. En conséquence, à l'exception de celui de Tiebaghi, les deux seuls gisements d'orcelite connus avec certitude n'ont été décrits que très récemment. Le premier l'a été par Oen *et al.* (1980), dans les minéralisations à chromite-nickélite très particulières de la province de Nebral, Malaga (Espagne); l'orcelite y est associée à de la mauchérite et à des sulfures de Ni (pentlandite, heazlewoodite, millérite et parkérite) dans les dykes de chromite et d'orthopyroxénite recoupant une zone serpentinisée du massif harzburgitique de la Sierra de Alpujata. Rudashevsky *et al.* (1980) ont par ailleurs signalé la présence d'orcelite dans le massif de serpentine de Vozhnin, Carélie (URSS), où elle coexiste avec millérite, breithauptite et magnétite. Les compositions déterminées à la microsonde pour l'orcelite de ces deux gisements indiquent un intervalle de composition compris entre  $\text{Ni}_{4,2}\text{As}_2$  et  $\text{Ni}_{4,95}\text{As}_2$ .

Une étude détaillée des paragenèses cupro-nickelifères dans plusieurs centaines d'échantillons de péridotite d'origine mantellique (Lorand 1983b) nous a permis de retrouver ce minéral dans cinq massifs différents. Parmi eux, les massifs de Beni Bousera et Ronda sont des complexes de type "alpin" (Kornprobst 1969, Obata 1980); ils possèdent la particularité d'être tous deux spatialement associés à des concentrations en arséniures de Ni (*e.g.*, le gisement de Nebral, situé à proximité du massif de Ronda (Oen 1973, Oen & Kieft 1974, 1977). Les trois autres gisements sont des séries ophiolitiques. Les massifs de Table Mountain et de Blow-Me-Down Mountain constituent la région de Bay of Islands (Terre-Neuve); la série du Pinde septentrional appartient à un vaste cortège ophiolitique incluant notamment le Vourinos (Parrot 1967). Les découvertes faites

\*Laboratoire associé au CNRS, n° 286.

dans ces cinq massifs révèlent donc une fréquence de l'orcelite encore insoupçonnée; elles ont ainsi permis de préciser l'intervalle de composition chimique de ce minéral et ses conditions de cristallisation dans les roches ultramafiques.

#### RÉPARTITION ET RELATION TEXTURALES DE L'ORCELITE

L'orcelite a été mise en évidence dans sept échantillons, sur un total de plus de 150 collectés et étudiés dans les cinq massifs péridotitiques. Pour Beni Bousera, Ronda, Table Mountain et Blow-Me-Down Mountain, il s'agit de péridotites initialement équilibrées dans le domaine de stabilité des lherzolites à spinelle du manteau supérieur. Dans les deux premiers de ces gisements, les péridotites sont des lherzolites à spinelle équilibrées entre 900° et 1100°C pour une pression de l'ordre de 12–20 kbar (Kornprobst 1969, Obata 1980). Dans les deux autres, ce sont des dunites plus ou moins riches en orthopyroxène, dont les températures et pressions d'équilibre n'ont pas été précisément déterminées. L'échantillon du Pinde est un cumulat précoce à olivine + plagioclase + clinopyroxène (Parrot 1967); son origine, crustale ou mantellique, est encore incertaine. Tous les échantillons renfermant de l'orcelite sont partiellement serpentinisés. L'olivine et les pyroxènes y sont remplacés le long des plans de fracture et des limites intergranulaires par un mélange de serpentine (lizardite), de magnétite et, localement, de brucite. Les caractéristiques de cette transformation, qui atteint en moyenne 40 à 50% du volume des échantillons, correspondent à la serpentinitisation rétrograde de basse température, commune dans les péridotites "alpines" (Moody 1976, Wicks & Whittaker 1977).

Au total, une vingtaine de plages d'orcelite ont été observées; leur taille varie entre 10 et 70  $\mu\text{m}$  de diamètre. Leurs propriétés optiques, voisines de celles

de la mauchérite (Oen *et al.* 1980), sont analogues à celles de l'orcelite type de Tiebaghi, décrites par Caillière *et al.* (1961). En lumière réfléchie non polarisée, les plages sont nettement roses et pléochroïques, notamment à l'immersion dans l'huile. En lumière polarisée, des teintes d'anisotropie vertes à violettes sont révélées en décroisant légèrement les nicols.

Les relations texturales de l'orcelite indiquent un lien étroit avec la serpentinitisation des péridotites encaissantes. Toutes les plages reconnues sont en effet disséminées dans les veinules de serpentine; dans celles-ci, elles coexistent en outre avec une paragenèse opaque cupro-nickelifère composée de pentlandite, heazlewoodite, awaruite, cuivre natif, magnétite et de quelques sulfures et métaux natifs accessoires. Cette paragenèse, déficitaire en soufre, n'est stable que dans le milieu très réducteur créé par la serpentinitisation de l'olivine (Eckstrand 1975); dans les péridotites de Beni Bousera et Ronda, elle remplace une paragenèse sulfurée primaire à pentlandite + pyrrhotine + chalcopryrite  $\pm$  bornite, actuellement conservée comme inclusions dans les pyroxènes et l'olivine (Lorand 1983a, b). Quel que soit l'échantillon, on observe des plages d'orcelite isolées; dans la majorité des cas, elle est cependant associée dans les mêmes grains à une ou plusieurs des phases opaques de serpentinitisation. Dans les échantillons de Beni Bousera, l'orcelite est généralement accolée à la pentlandite (Fig. 1A); ces plages, d'environ 100–150  $\mu\text{m}$  de diamètre, sont parfois traversées de magnétite ou frangées de cuivre natif. Dans la même section polie, quelques grains de mauchérite sont disséminés à proximité des plages contenant l'orcelite, sans que ces deux arséniures soient en contact. Dans tous les autres gisements, l'orcelite est préférentiellement associée à la heazlewoodite (Fig. 1B). La pentlandite est souvent présente au sein de ces grains; awaruite, cuivre natif et magnétite sont plus rares. En bref, aucune figure de remplacement n'est visi-

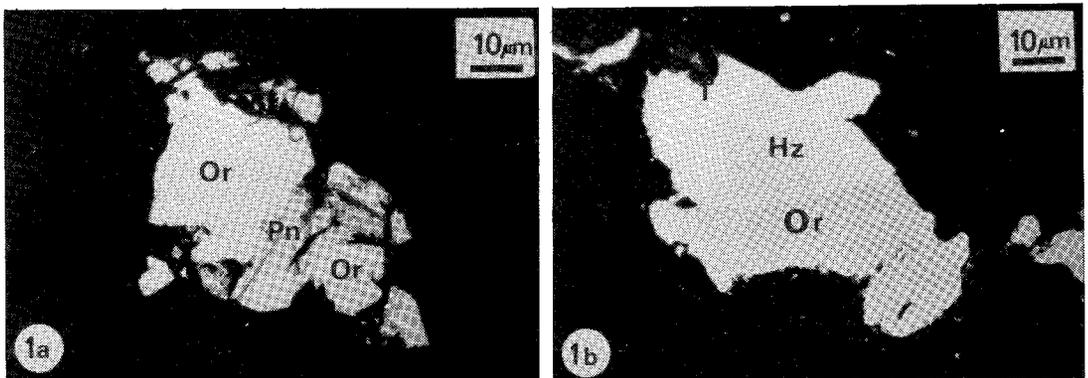


FIG. 1. Relations texturales de l'orcelite. a. Ronda, b. Pinde. Lumière réfléchie non polarisée. Or orcelite, Pn pentlandite, Hz Heazlewoodite.

ble entre l'orcelite et les autres phases opaques; ce minéral a donc probablement cristallisé en équilibre avec les sulfures et métaux natifs formés durant la serpentinisation.

### PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Les courbes de réflectance de l'orcelite ont été étudiées pour les échantillons de Beni Bousera, Ronda, Table Mountain et Pinde, la taille des grains de Blow-Me-Down Mountain, inférieure à 20  $\mu\text{m}$ , excluant de telles mesures. Pour ces quatre gisements, un objectif 45/0.15 a été utilisé; les mesures ont été faites successivement avec le polariseur parallèle puis perpendiculaire, et la réflectance maximale a été obtenue par la moyenne des deux mesures (Caye 1970). En complément, les propriétés optiques de l'échantillon d'orcelite type de Tiebaghi, conservé dans la collection du laboratoire de Minéralogie du Muséum, ont été réétudiées en détail; il en a été de même pour un échantillon du Nébral, aimablement fourni par le Professeur Oen, de l'Université d'Amsterdam. [Les valeurs sont disponibles au laboratoire de minéralogie du Muséum National d'Histoire Naturelle, 61 rue Buffon, 75005 Paris.] Pour plus de clarté, seule la réflectance maximale  $R_{\text{max}}$  a été retenue dans le tracé des courbes de la Figure 2. Dans l'intervalle 470 - 670 nm, on observe une bonne superposition de toutes les courbes. Dans cet intervalle, les variations de la réflectance n'excèdent pas 2%, valeur proche de l'erreur de mesure standard; elles sont par ailleurs très concordantes avec les résultats publiés par Oen *et al.* (1980). Aux extrémités inférieures et supérieures du spectre, on observe toutefois, par rapport aux autres gisements, un profond décalage des courbes de Beni Bousera, Ronda et du Pinde vers des valeurs plus faibles de la réflectance. Ce décalage est indépendant de la composition chimique de chacune des plages; il est imputable soit à la faible taille des grains mesurés, qui entraîne probablement une diffusion intense de la lumière, soit à la présence des sulfures accolés à l'orcelite (pentlandite ou heazlewoodite). Quelle que soit l'importance de ces variations, l'allure générale des courbes est conservée; le faisceau obtenu distingue nettement l'orcelite de la mauchérite ou de l'orégonite  $\text{Ni}_2\text{FeAs}_2$ , dont les propriétés optiques sont très voisines (Oen *et al.* 1980, Picot & Johan 1977). La mauchérite est beaucoup plus réfléchissante que l'orcelite dans les faibles longueurs d'onde, et l'orégonite montre un creux caractéristique entre 500 et 600 nm (Fig. 2).

Les caractéristiques chromatiques des différentes plages d'orcelite ont été calculées dans le système CIE suivant les procédures de Fleury & Mathieu (1970) et de Frei & MacNeil (1975) (Tableau 1) en intégrant tout le spectre des courbes du pouvoir réflecteur. Très proches des valeurs publiées par Rudashevsky *et al.*

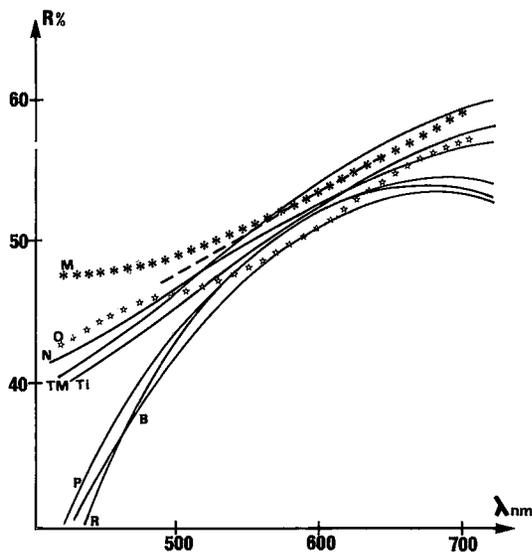


FIG. 2. Courbes de réflectances maximales  $R$  de l'orcelite dans l'air. Ti Tiebaghi, TM Table Mountain, N Nébral, P Pinde, R Ronda, B Beni Bousera. Mesures effectuées au laboratoire de minéralogie et cristallographie de l'Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris. Matériel utilisé: microscope Leitz, photomultiplicateur d'électrons [photocathode  $\text{S}_{20}$ , (Sb,K,C)], voltmètre A O I P (1 V - 1 kV) source stabilisée 6 V - 5 A, monochromateur Leitz ( $\Delta\lambda_{\text{Na}}$  4 nm,  $\Delta\lambda_{\text{Li}}$  12 nm), étalon WC48 (Zeiss, Oberkochen), objectifs 45/0.15 ou 16/0.40 (voir texte). Autres courbes: Oen *et al.* (1980) pour Nébral (en pointillé), Picot & Johan (1977) pour la mauchérite M et l'orégonite O.

(1980), elles confirment de manière quantitative la couleur blanche légèrement rosâtre perçue au microscope.

### COMPOSITION CHIMIQUE

L'orcelite et les minéraux opaques coexistants (pentlandite, heazlewoodite et mauchérite) ont été analysés à la microsonde électronique. Les résultats

TABLEAU 1. CARACTERISTIQUES CHROMATIQUES DE L'ORCELITE DANS LE SYSTEME CIE

Gisement	Y%	$\lambda_{\text{max}}$	Pe%
Table Mountain	50	581	12
Nébral	50	579	12
Tiebaghi	50	579	10
Beni-Bousera	48	580	10
Pinde	49	575	6
Ronda	49	575	6
Carélie URSS	50	590	14

(Rudashevsky *et al.* 1980)

TABLEAU 2. COMPOSITION CHIMIQUE DES SULFURES ET ARSENIURES ASSOCIÉS À L'ORCELITE\*

a) teneurs (%)								
	Pn <sub>1</sub>	Pn <sub>2</sub>	Pn <sub>3</sub>	H <sub>z4</sub>	H <sub>z5</sub>	H <sub>z6</sub>	Ma <sub>7</sub>	
Fe	33.4	32.9	33.8(32.4-33.9)	0.6	1.6(0.3-2.8)	—	—	1.2
Ni	31.8	32.5	32.0(31.7-32.3)	70.9	71.4(70.8-72.0)	71.4	51.3	
Co	0.9	0.5	0.6(0.3-1.0)	—	0.1(0.0-0.2)	—	0.3	
S	33.3	33.3	32.9	24.5	25.9(26.1-26.8)	27.8	0.3	
As	0.2	—	—	0.2	—	0.2	46.6	
Tot	99.6	99.2	99.3	99.2	99.0	99.4	99.7	
b) formules structurales								
Fe	4.59	4.54	4.86	0.03	0.07	—	0.27	
Ni	4.86	4.26	4.38	2.81	3.00	—	2.79	11.06
Co	0.07	0.06	0.09	—	—	—	0.06	
S	7.98	8.00	8.00	7.08	2.00	—	7.99	0.11
As	0.02	—	—	0.02	—	—	0.01	7.89

\* Pn pentlandite, Hz heazlewoodite, Ma mauchérite, Pn<sub>1</sub> Ronda (moyenne de deux plages), Pn<sub>2</sub> Beni Bousera, Pn<sub>3</sub> Table Mountain et Blow-Me-Down Mountain (moyenne de deux plages), H<sub>z4</sub> Ronda, H<sub>z5</sub> Table Mountain et Blow-Me-Down Mountain (moyenne de deux plages), H<sub>z6</sub> Pn<sub>1</sub>, Ma<sub>7</sub> Beni Bousera. Résultats d'analyses à la microsonde électronique Camebax (Muséum de Paris). Energie d'activation 15 kV, temps de comptage 8 s par élément, étalons: Ni, Co, As, FeS<sub>2</sub>. Trois points par plage.

TABLEAU 3. COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ORCELITE DANS LES CINQ NOUVEAUX GISEMENTS\*

a) teneurs (%)							
	Oc <sub>1</sub>	Oc <sub>2</sub>	Oc <sub>3</sub>	Oc <sub>4</sub>	Oc <sub>5</sub>	Oc <sub>6</sub>	Oc <sub>7</sub>
Fe	0.9(0.6)	1.5(1.4)	0.4	3.0	1.7	0.7	0.2
Ni	66.9(67.5)	65.3(65.5)	66.5	65.2	66.2	64.4	64.7
S	0.2(0.4)	0.4(0.2)	0.2	0.1	—	0.2	—
As	32.5(32.5)	32.3(32.6)	32.5	31.7	31.6	35.4	34.8
Total	100.60(101.2)	99.5(99.7)	99.6	100.0	99.5	100.7	99.7
b) formules structurales calculées sur (As,S) = 2 atomes							
Fe	0.07(0.05)	0.12(0.11)	0.03	0.25	0.14	0.05	0.02
Ni	5.16(5.15)	5.01(5.06)	5.15	5.21	5.35	4.58	4.75

\* Oc<sub>1</sub> Ronda, Oc<sub>2</sub> et Oc<sub>3</sub> Beni Bousera, Oc<sub>4</sub> Table Mountain, Oc<sub>5</sub> Blow-Me-Down Mountain, Oc<sub>6</sub> et Oc<sub>7</sub> Pinde. Résultats d'analyses à la microsonde électronique Camebax (Muséum de Paris). Entre parenthèses, déterminations BRGM-CNRS (Orléans). Pour conditions d'analyse, voir le Tableau 2.

sont présentés dans les Tableaux 2 et 3, qui donnent la composition moyenne de ces différentes phases ainsi que les conditions d'analyse.

La pentlandite et l'heazlewoodite ont une composition très constante d'un gisement à l'autre (Tableau 2). La pentlandite, faiblement cobaltifère, possède un rapport atomique Ni/Fe voisin de 1, en accord avec la présence en équilibre de la heazlewoodite (Misra & Fleet 1973). La heazlewoodite est pauvre en fer. Quant à la mauchérite, sa composition est voisine de celle de la mauchérite craquelée décrite dans le gisement de Nebral par Oen *et al.* (1980).

Les résultats les plus marquants concernent l'orcelite. Tous gisements considérés, elle se distingue par une large variation du rapport Ni/As, compris entre Ni<sub>4,6</sub>As<sub>2</sub> et Ni<sub>5,4</sub>As<sub>2</sub> (Tableau 3) et indépendant de la paragenèse opaque associée. Dans le détail, chaque plage analysée est homogène sur le plan chimique.

Les grains de Beni Bousera, Ronda, Table Mountain et Blow-Me-Down Mountain possèdent le plus fort rapport Ni/As (Fig. 3A). Les grains du Pinde sont les plus riches en As (Fig. 3A); leur composition correspond à celles publiées par Oen *et al.* (1980) et par Rudashevsky *et al.* (1980). En conséquence, les données précédentes indiquent une formule générale M<sub>5±x</sub>As<sub>2</sub> pour l'orcelite. M est constitué principalement de Ni et d'un peu de fer, en proportions comparables à celles obtenues par Oen *et al.* (1980) à Nebral. Du soufre est systématiquement présent, et des traces de Cu et Co ont été décelées mais non dosées.

Jusqu'à présent les travaux expérimentaux (Heyding & Calvert 1957) et les observations de Caillère *et al.* (1961), Oen *et al.* (1980) et Rudashevsky *et al.* (1980) n'ont enregistré qu'une déviation négative de la stoechiométrie du composé: M<sub>5-x</sub>As<sub>2</sub>. L'étude présente met donc en évidence une déviation positive et négative. Le cas précis de l'orcelite du Pinde suffit à montrer que cette déviation ne résulte probablement pas d'une sous-estimation constante de la teneur en As de la part de la microsonde utilisée. Toutefois, pour vérifier cette conclusion, plusieurs séries d'analyses test ont été réalisées. La première a concerné les plages d'orcelite de Beni Bousera et de Ronda, qui ont été réanalysées avec l'appareillage Camebax du laboratoire mixte BRGM-CNRS d'Orléans. Dans la seconde, les compositions du grain d'orcelite type de Tiebaghi et de quelques plages d'orcelite de Nebral (voir paragraphe précédent) ont été redéterminées avec la microsonde Camebax du Muséum de Paris. Dans les deux cas, les conditions expérimentales indiquées au Tableau 3 ont été conservées. Enfin, parallèlement, l'orcelite de Tiebaghi a été analysée par le Dr. C. Kieft d'Amsterdam sur microsonde Cambridge, dans les conditions expérimentales données au Tableau 4.

Pour Beni Bousera et Ronda, ces nouvelles analyses ne révèlent aucune déviation systématique de la teneur en arsenic (Tableau 3). Dans le cas de Nebral, l'intervalle de composition de l'orcelite recoupe parfaitement celui publié par Oen *et al.* (1980) (Tableau 4, Fig. 3A, B); les seules différences, mineures, portent sur les teneurs en S et Fe. Pour Tiebaghi, les analyses obtenues sur microsonde Camebax et microsonde Cambridge (Tableau 4) sont en bon accord. Elles indiquent cependant un rapport Ni/As beaucoup plus faible que celui publié par Caillère *et al.* (1961) (Fig. 3A, B); nos propres analyses révèlent dans le même grain une variation continue du rapport Ni/As entre Ni<sub>4,60</sub>As<sub>2</sub> et Ni<sub>5,4</sub>As<sub>2</sub> (Fig. 3A) sans qu'une variation parallèle des propriétés optiques puisse être décelée.

Toutes données considérées, l'orcelite possède un large intervalle de composition continu entre Ni<sub>4,2</sub>As<sub>2</sub> et Ni<sub>5,5</sub>As<sub>2</sub>. À l'origine de cette variation,

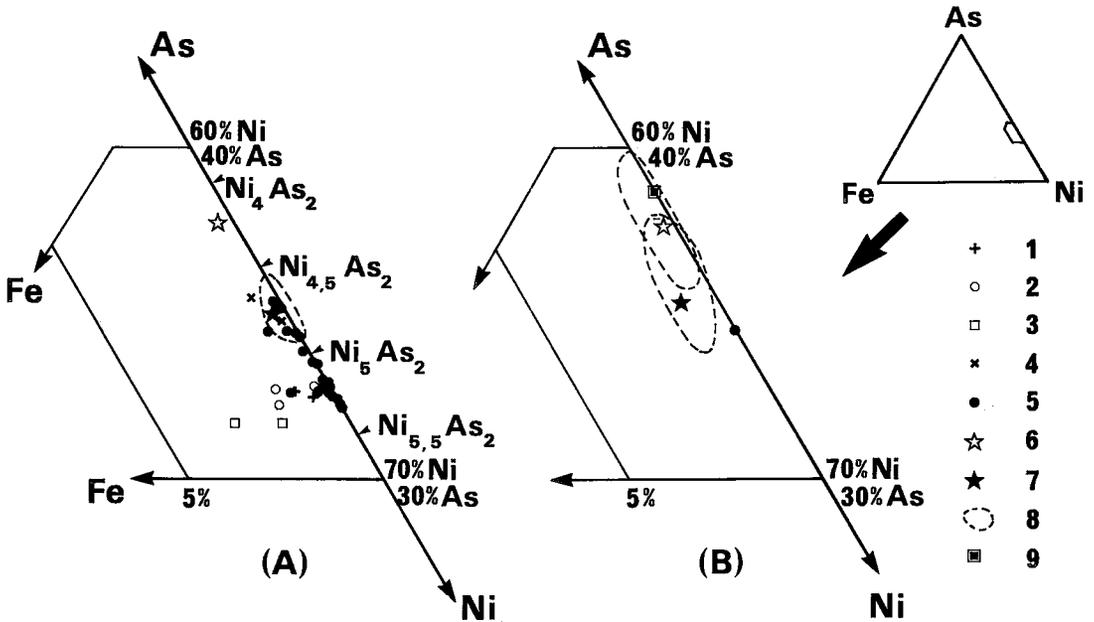


FIG. 3. Projections de la composition de l'orcelite dans le système Fe-Ni-As. A. Résultats d'analyses à la microsonde Camebax. B. Autres compositions: Oen *et al.* (1980) pour Nebral, Caillière *et al.* (1961) et C. Kieft, Amsterdam, pour Tiebaghi. 1 Beni Bousera, 2 Ronda, 3 Table Mountain et Blow-Me-Down Mountain, 4 Pinde, 5 Tiebaghi, 6 Nebral (orcelite en intercroissance avec mauchérite), 7 Nebral (orcelite massive), 8 dispersion des valeurs pour Nebral, 9 Caillière *et al.* (1961) pour Tiebaghi.

plusieurs raisons sont envisageables. Pour les valeurs les plus faibles du rapport Ni/As, publiées par Caillière *et al.* (1961) et par Oen *et al.* (1980), il faut évoquer une contamination éventuelle lors de l'analyse. La composition du grain de Tiebaghi a été obtenue par Caillière *et al.* (1961) par l'intermédiaire d'une analyse par voie humide sur une plage contenant environ 10% de serpentine, donc insuffisamment purifiée; les différences de composition que donne la microsonde sur le même grain sont donc explicables par l'imprécision des analyses par voie humide lorsqu'elles concernent de petites plages (1 mm). Dans le gisement de Nebral, les analyses d'Oen *et al.* (1980), ainsi que nos propres données, montrent que les valeurs les plus faibles du rapport Ni/As correspondent à des plages d'orcelite intimement associées à la mauchérite sous forme de fines intercroissances; malgré une sélection minutieuse des points, une contamination pendant l'analyse de l'orcelite par la mauchérite ne peut donc être écartée. En revanche, toutes les plages analysées dans les cinq nouveaux gisements sont homogènes aux plus forts grossissements du microscope; les valeurs les plus élevées du rapport Ni/As ne peuvent donc résulter d'une contamination des plages. L'hypothèse d'une phase différente de l'orcelite pour les teneurs en  $Ni_{5+x}As_2$  est en contradiction totale avec l'exis-

tence, à Tiebaghi, d'une série de compositions intermédiaires entre  $Ni_{5-x}As_2$  et  $Ni_{5+x}As_2$  dans le même grain. Les termes en  $Ni_{5+x}As_2$  traduisent donc une déviation de stoechiométrie réelle de l'orcelite qui ne répond donc plus strictement à la formule  $Ni_{5-x}As_2$

TABLEAU 4. COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ORCELITE DE TIEBAGHI ET DE NEBRAL\*

	a) teneurs (%)									
	T <sub>A</sub>	T <sub>A</sub>	T <sub>A</sub>	T <sub>A</sub>	T <sub>A</sub>	T <sub>B</sub>	N <sub>A</sub>	N <sub>B</sub>	N <sub>A</sub>	N <sub>B</sub>
Fe	—	—	0.2	0.8	—	—	1.0	0.2	0.3	0.1
Ni	67.10	66.2	65.5	64.7	64.7	65.5	61.4	64.3	61.6	61.1
S	—	—	—	0.3	—	—	0.7	0.1	0.1	—
As	32.30	33.10	33.9	34.6	35.4	34.5	35.4	35.1	37.6	37.7
Tot	99.40	99.3	99.6	100.4	100.1	100.0	98.8	100.0	99.7	98.9
	b) formules structurales calculées sur (As+S) = 2 atomes									
	Fe	Ni	As	S	Fe	Ni	As	S	Fe	Ni
Fe	—	—	0.01	0.04	—	—	0.07	0.02	0.02	0.07
Ni	5.29	5.11	4.93	4.69	4.67	4.85	4.23	4.64	4.16	4.14

\* T Tiebaghi, N Nebral, T<sub>A</sub> compositions représentatives du grain d'orcelite. Microsonde Camebax. T<sub>B</sub> moyenne de 5 déterminations effectuées dans le même grain par C. Kieft sur microsonde Cambridge à Amsterdam. N<sub>A</sub> compositions moyennes de l'orcelite de Nebral, Oen *et al.* (1980). N<sub>B</sub> compositions déterminées à la microsonde Camebax. Pour Nebral, les deux groupes de moyennes correspondent, respectivement, à l'orcelite massive (pauvre en As) et à l'orcelite en intercroissance avec mauchérite (riche en As). Dispersion des valeurs indiquées à la Fig. 3. Mêmes conditions d'analyse qu'indiquées aux Tableaux 2 et 3 excepté pour les mesures avec la microsonde Cambridge (énergie d'activation 20 kV, temps de comptage 20 s par élément).

proposée par Fleisher (1960), Oen *et al.* (1980) et Rudashevsky *et al.* (1980). Des déviations semblables sont connues pour certains sulfures du système Fe-Ni-S, notamment la pentlandite (Rajamani & Prewitt 1973, Misra & Fleet 1973). Pour l'orcelite, elle nécessite toutefois une confirmation par une étude diffractométrique des termes  $Ni_{5+x}As_2$  homogènes, étude actuellement impossible en raison de la taille infime des grains.

#### ORIGINE ET CONDITIONS DE CRISTALLISATION

La formation de l'orcelite est contemporaine de la serpentinisation dans les cinq nouveaux gisements de ce minéral. Il en est de même dans les gisements de Vohznin, URSS (Rudashevsky *et al.* 1980), de Nebral (Oen *et al.* 1980) et probablement de Tiebaghi, où la roche hôte est profondément serpentinisée. Oen *et al.* (1980) ont cependant montré que dans le gisement de Nebral, l'orcelite cristallise en remplacement d'une paragenèse primaire stable avant la serpentinisation, et constituée de nickélite et de mauchérite. Un processus identique est plausible dans les nouveaux gisements décrits. Notamment, dans les péridotites de Beni Bousera, il existe occasionnellement des grains de mauchérite. De même, les pyroxénites de ce massif, indemmes de serpentinisation, contiennent quelques plages de ce minéral associée à la nickélite (Lorand 1983b); les deux arséniures sont étroitement associés dans les mêmes grains à la paragenèse sulfurée pentlandite + pyrrhotine + chalcopyrite. Enfin, pour ce gisement, comme pour celui de Ronda, l'existence d'arséniures de nickel dans les péridotites et les pyroxénites est définitivement liée aux minéralisations en nickélite + mauchérite à la paragenèse sulfurée fait penser à un stade d'immiscibilité entre arséniure et sulfure à haute température. Ce stade se placerait entre 1200°C, température minimale de ségrégation des sulfures sous forme de liquide sulfuré immiscible, et 900°C, température de figement de ce liquide, pour une pression indéterminée entre 15 et 20 kbar (Lorand 1983b). Les conditions précitées ainsi que l'origine des roches encaissantes supposent une forte activité de l'arsenic dans certains fluides du manteau supérieur.

Le remplacement de la paragenèse arsénifiée primaire par l'orcelite est schématisable par la suite réactionnelle



Par chauffage dans l'air, Caillère *et al.* (1961) ont

observé la transformation de la nickélite en mauchérite entre 600° et 650°C, et celle de la mauchérite en orcelite entre 650° et 700°C. Pour Beni Bousera, Ronda, Table Mountain, Blow-Me-Down Mountain et pour le Pinde, la transformation de la mauchérite en orcelite intervient à une température très inférieure aux estimations précédentes. Le régime de serpentinisation des péridotites encaissantes indique des températures de l'ordre de 350°C dans les massifs de Beni Bousera et Ronda (Lorand 1983b); les résultats de Coleman (1977) et de Laurent & Hébert (1979) concernant la serpentinisation des séries ophiolitiques montrent que ces valeurs sont applicables aux massifs de Table Mountain, Blow-Me-Down Mountain et du Pinde. Les conditions de stabilité des minéraux coexistant avec l'orcelite indiquent des températures similaires, bien que moins précises. Les travaux expérimentaux de Kullerud (1963a, b) ont montré que la pentlandite se forme au dessous de 610°C par réaction entre une solution solide monosulfurée  $Mss$  et une phase  $Ni_{3+x}S_2$ ; la heazlewoodite stoechiométrique est stable à une température inférieure à 524–550°C, et l'awaruite l'est au dessous de 503°C. D'autre part, pentlandite, heazlewoodite et awaruite ne coexistent en équilibre qu'à une température inférieure à 400–500°C (Kullerud 1963a, Shewman & Clark 1970). Une température de 450° a également été retenue pour la cristallisation de l'orcelite dans le gisement de Nebral (Oen *et al.* 1980).

La réaction 1 est provoquée soit par un départ d'arsenic, soit par un apport de nickel dans les fluides de serpentinisation. Dans nos échantillons, il n'existe aucune preuve d'un départ d'arsenic; en revanche, un apport de nickel semble plausible. Pour Beni Bousera et Ronda, les réactions qui affectent la paragenèse sulfurée pendant la serpentinisation entraînent une libération de soufre et de nickel, compensée par un enrichissement en fer (Lorand 1983a, b). Une migration topochimique du nickel initialement contenu dans la paragenèse sulfurée serait donc à l'origine de la transformation de la mauchérite en orcelite. Le rapport Ni/Fe de la pentlandite (Tableau 2) ainsi que la présence locale de la heazlewoodite dans les grains contenant de l'orcelite traduisent une forte activité de Ni; les teneurs en fer très faibles de l'orcelite (Tableau 3), comparées aux valeurs maximales de 20% en poids déterminées à basse température pour cette phase (Maes & de Strycker 1967), témoignent d'une faible activité du fer. Ces points particuliers sont apparemment en contradiction avec le bilan chimique global des remobilisations affectant les sulfures pendant la serpentinisation, présent plus haut. Ce désaccord est explicable par l'existence de forts gradients d'activité de Ni et Fe sur de courtes distances. De tels gradients traduisent le comportement de chaque grain de phase opaque cupro-nickelifère d'un même échantillon en microsystème chimique indépendant (Barton 1970);

ils permettent également d'interpréter la persistance de plages de mauchérite non transformées au voisinage des plages d'orcelite. Dans les péridotites de Table Mountain, Blow-Me-Down Mountain et du Pinde, tous les échantillons qui contiennent de l'orcelite se caractérisent par la fréquence de la heazlewoodite, ce qui, d'après les travaux d'Eckstrand (1975), suppose une importante remobilisation du nickel initialement contenu dans l'olivine. On constate par ailleurs que l'orcelite est d'autant moins riche en Ni que la péridotite encaissante est pauvre en olivine. Ces résultats confirment l'hypothèse de la transformation de la mauchérite en orcelite par apport du nickel initialement concentré dans les silicates.

En résumé, dans les cinq nouveaux gisements, la succession des paragenèses opaques cupronickelifères contenant de l'orcelite serait la suivante. Entre 1200 et 900°C, il y a immiscibilité entre un liquide sulfuré et un liquide riche en arsenic. Le refroidissement de ces deux liquides entre 900 et 800°C conduit à la cristallisation de la paragenèse  $M_{ss} \pm Ni_{3 \pm x}As_2 \pm$  nickélite  $\pm$  mauchérite. La présence de phases cuprifères (chalcopyrite, cuivre natif) suppose également l'existence d'une solution solide de type  $(Cu,Fe)_{2+x}S$  (Cabri 1973) dans cet intervalle de température. A 610°C, la phase  $M_{ss}$  réagit avec le composé  $Ni_{3 \pm x}S_2$  pour donner la pentlandite; la chalcopyrite est ensuite stable dès 557°C (Dutrizac 1976).

À une température inférieure à 400–450°C, la serpentinisation des péridotites encaissantes conduit à une remobilisation de S, Fe et Ni de la paragenèse opaque. La chalcopyrite est transformée en cuivre natif, la pentlandite en awaruite ou en heazlewoodite et la mauchérite en orcelite. La solubilité du soufre est importante à haute température dans la mauchérite, et la heazlewoodite accepte plusieurs pourcents d'arsenic vers 700°C (Yund 1962). Les faibles teneurs en soufre de la mauchérite et de l'orcelite (Tableaux 2, 3) et l'absence d'arsenic dans la heazlewoodite montrent que la paragenèse pentlandite + orcelite + mauchérite + heazlewoodite  $\pm$  awaruite  $\pm$  cuivre natif a été rééquilibrée à très basse température. Cette conclusion est confirmée par les très faibles teneurs en fer de la heazlewoodite et par la valeur constante du rapport Ni/Fe de la pentlandite associée (Tableau 2); selon les travaux de Misra & Fleet (1973), les valeurs précédentes indiquent une température de blocage des réactions très inférieure à 200°C.

#### CONCLUSIONS

L'orcelite est relativement courante dans les roches ultramafiques; elle se trouve probablement souvent confondue avec la mauchérite, compte tenu de la similitude des propriétés optiques de ces deux minéraux. Sa composition chimique s'étend depuis

$M_{4,2}As_2$  et  $M_{5,5}As_2$  ( $M$ : Ni et traces de Fe, Co et Cu); la formule générale  $M_{5 \pm x}As_2$  s'avère donc plus adaptée que la formule  $M_{5-x}As_2$  acceptée dans les travaux antérieurs.

Dans tous les gisements où elle est maintenant connue, l'orcelite est le seul arséniate de Ni stable pendant la serpentinisation; elle cristallise généralement au dessous de 400–450°C aux dépens d'une paragenèse primaire à nickélite  $\pm$  mauchérite. Sa formation reflète des conditions de forte activité de Ni et de faible activité de Fe au sein des fluides impliqués dans la serpentinisation.

La fréquence relative de ce minéral dans les péridotites initialement équilibrées au sein du manteau supérieur souligne l'importance de l'arsenic dans les fluides d'origine mantellique. Les valeurs de l'activité de l'arsenic ont pu être localement aussi élevées que celle du soufre pour former un liquide immiscible riche en As, à l'origine des paragenèses riches en As de haute température. Pour les gisements de Beni Bousera et Ronda, ces résultats renforcent l'hypothèse d'un lien génétique entre la mise en place de ces deux massifs et la formation, à leur périphérie, de petites concentrations riches en arséniate de Ni, telles que celles de Nebral.

#### REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé grâce aux dons d'échantillons faits par M. le Professeur J. Kornprobst pour Beni Bousera et Ronda, par M. J. Girardeau pour Table Mountain et Blow-Me-Down Mountain et par M. J.F. Parrot pour le Pinde. Nous adressons également nos remerciements à M. le Professeur S. Oen pour nous avoir communiqué un échantillon de Nebral et à M. C. Kieft pour l'analyse à la microsonde de l'orcelite de Tiebaghi. Nous remercions enfin les lecteurs pour les critiques constructives apportées au manuscrit.

#### RÉFÉRENCES

- BARTON, P.B., JR. (1970): Sulfide petrology. *Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap.* 3, 187-198.
- BOTTO, R.I. & MORRISON, G.H. (1976): Josephinite: a unique nickel-iron. *Amer. J. Sci.* 276, 241-274.
- CABRI, L.J. (1973): New data on phase relations in the Cu-Fe-S system. *Econ. Geol.* 68, 443-454.
- CAILLÈRE, S., AVIAS, J. & FALGUEIRETTES, J. (1959): Découverte en Nouvelle-Calédonie d'une minéralisation arsénicale sous forme d'un nouvel arséniate de nickel  $Ni_2As$ . *C.R. Acad. Sci. Paris* 249, 1771-1773.
- \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_ & \_\_\_\_\_ (1961): Sur un nouvel arséniate de nickel ( $Ni_2As$ ). *L'orcelite. Soc. franç. Minéral. Crist. Bull.* 84, 9-12.

- CAYE, R. (1970): Application de la mesure des pouvoirs réflecteurs à la détermination des indices de réfraction des minéraux transparents. *Soc. franç. Minéral. Crist. Bull.* **93**, 249-254.
- COLEMAN, R.C. (1977): *Ophiolites: Ancient Oceanic Lithosphere?* Springer-Verlag, New York.
- DUTRIZAC, J.E. (1976): Reactions in cubanite and chalcopyrite. *Can. Mineral.* **14**, 172-181.
- ECKSTRAND, O.R. (1975): The Dumont serpentinite: a model of control of nickeliferous opaque mineral assemblages by alteration reactions in ultramafic rocks. *Econ. Geol.* **70**, 183-201.
- FLEISCHER, M.F. (1960): New mineral names. Orcelite. *Amer. Mineral.* **45**, 753-754.
- FLEURY, P. & MATHIEU, J.P. (1970): *Lumière*. Eyrolles, Paris.
- FREI, R.W. & MACNEIL, J.D. (1975): *Diffuse Reflectance Spectroscopy in Environment Problem Solving*. CRC Press, Cleveland, Ohio.
- HEYDING, R.D. & CALVERT, L.D. (1957): Arsenides of the transition metals. II. The nickel arsenides. *Can. J. Chem.* **35**, 1205-1215.
- KORNPROBST, J. (1969): Le massif ultrabasique des Beni Bouchera (Rif interne, Maroc): étude des péridotites de haute température et de haute pression, et des pyroxénolites, à grenat ou sans grenat, qui leur sont associées. *Contr. Mineral. Petrology* **23**, 283-322.
- KULLERUD, G. (1963a): The Fe-Ni-S system. *Carnegie Inst. Wash. Year Book* **62**, 175-189.
- \_\_\_\_\_ (1963b): Thermal stability of pentlandite. *Can. Mineral.* **7**, 353-366.
- LAURENT, Y. & HÉBERT, Y. (1979): Paragenesis of serpentine assemblages in harzburgite tectonite and dunite cumulate from the Quebec Appalachians. *Can. Mineral.* **17**, 857-869.
- LORAND, J.P. (1983a): Immiscible sulfides in spinel-lherzolite bodies, some precisions about uppermost mantle metallogeny. *Terra Cognita* **3**, 174-175.
- \_\_\_\_\_ (1983b): *Les Minéraux Opaques des Lherzolites à Spinelle et des Pyroxénites Associées: une Étude Comparative dans les Complexes Orogéniques et dans les Enclaves des Basaltes Alcalins*. Thèse de 3ème cycle, Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris.
- MAES, R. & DE STRYCKER, R. (1967): The iron-nickel-arsenic constitution diagram, up to 50 wt. pct arsenic. *Trans. Metall. Soc. AIME* **239**, 1887-1894.
- MISRA, K.C. & FLEET, M.E. (1973): The chemical composition of synthetic and natural pentlandite assemblages. *Econ. Geol.* **68**, 518-539.
- MOODY, J.B. (1976): Serpentinization: a review. *Lithos* **9**, 125-138.
- OBATA, M. (1980): The Ronda peridotite: garnet-, spinel-, and plagioclase-lherzolite facies and the P-T trajectories of a high-temperature mantle intrusion. *J. Petrology* **21**, 533-572.
- OEN, I.S. (1973): A peculiar type of Cr-Ni-mineralization; cordierite-chromite-nicolite ores of Málaga, Spain, and their possible origin by liquid unmixing. *Econ. Geol.* **68**, 831-842.
- \_\_\_\_\_ & KIEFT, C. (1974): Nickeline with pyrrhotite and cubanite exsolutions, Ni-Co-rich loellingite and an Au-Cu-alloy in Cr-Ni-ores from Beni-Boussera, Morocco. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1-8.
- \_\_\_\_\_ & \_\_\_\_\_ (1977): Chromite riche en vanadium et zinc dans un minerai de chromite-nickeline de Beni Boussera, Maroc. *Notes Serv. Geol. Maroc* **38**, 251-254.
- \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, BURKE, E.A.J. & WESTERHOF, A.B. (1980): Orcelite and associated minerals in the Ni-Fe-As-S system in chromitites and orthopyroxenites of Nebral, Málaga, Spain. *Soc. franç. Minéral. Crist. Bull.* **103**, 198-208.
- PARROT, J.F. (1967): *Le Cortège Ophiolitique du Pinde Septentrional*. Thèse de 3ème cycle, Université de Paris.
- PICOT, P. & JOHAN, Z. (1977): *Atlas des Minéraux Métalliques*. Bureau Recherches Géologiques et Minières, Orléans, Mém. 90.
- RAJAMANI, V. & PREWITT, C.T. (1973): Crystal chemistry of natural pentlandites. *Can. Mineral.* **12**, 178-187.
- RAMDOHR, P. (1967): A widespread mineral association, connected with serpentinization. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **107**, 241-265.
- RUDASHEVSKY, N.S., SHUMSKAYA, N.I., BOD'KO, I.A., LOBANOVA, A.B. & GONCHAROV, G.N. (1980): New data on orcelite (first known occurrence in USSR). *Mineral Zh.* **2**, 94-96 (en russe).
- SHEWMAN, R.W. & CLARK, L.A. (1970): Pentlandite phase relations in the Fe-Ni-S system and notes on the monosulfide solid solution. *Can. J. Earth. Sci.* **7**, 67-85.
- WICKS, F.J. & WHITTAKER, E.J.W. (1977): Serpentine textures and serpentinization. *Can. Mineral.* **15**, 459-488.
- YUND, R.A. (1962): The system Ni-As-S: phase relations and mineralogical significance. *Amer. J. Sci.* **260**, 761-782.

Reçu le 18 octobre, 1983, manuscrit révisé accepté le 23 février, 1984.