

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	II
AVANT PROPOS	III
TABLE DES MATIÈRES	IV
INTRODUCTION GÉNÉRALE	2
LA ZONE À TERRE RARE DE LA CARBONATITE DE SAINT-HONORÉ, QUÉBEC, CANADA : UN MODÈLE COMBINÉ MAGMATIQUE ET HYDROTHERMAL.	8
Abstract	12
1.0 Introduction.....	13
2.0 Geological setting	15
3.0 Methods	17
3.1 Petrographic studies.....	17
3.2 Scanning Electron Microscope (SEM)	17
3.3 Whole rocks analysis	18
3.4 Trace element analysis of minerals.....	18
4.0 Petrography of the Fe-carbonatite	19
4.1 REE-poor Fe-carbonatite (PFeC)	19
4.2 REE-rich Fe-carbonatite (RFeC)	19
5.0 Geochemistry of the Fe-carbonatite.....	22
6.0 Mineral chemistry	25
7.0 Discussion.....	26
8.0 Conclusion	30
Acknowledgments	31
9.0 References.....	32
Figures for the manuscrit.	37
Tables for the manuscrit.	46
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	49
REMERCIEMENTS	52
RÉFÉRENCES	53
ANNEXES	55

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les éléments de terres rares (ETR) sont un groupe de 16 éléments utilisés principalement dans le marché croissant de la technologie verte. Ils entrent, entre autres, dans la confection d'aimants haute performance, d'alliages et de catalyseurs. Depuis les années 80, le marché est contrôlé quasi uniquement par les gisements de Bayan Obo détenus par la Chine (Hatch 2012). Il y a quelques années, le gouvernement chinois a imposé des quotas d'exportation pour les ETR forçant les industries à installer leurs usines de production sur le territoire chinois. Ainsi, le marché mondial se tourne vers l'exploration de nouveaux gisements d'ETR situés dans des pays politiquement stables tels que le Canada, les États-Unis d'Amérique et l'Australie afin de pallier les politiques chinoises. Pour l'instant, la majorité des gisements de classe mondiale en exploitation, ou en voie de l'être, en dehors des dépôts de la Chine sont situés dans des carbonatites (Hatch 2012). D'autres types de gisements produisent des ETR, mais généralement comme sous-produit ou à de très faibles tonnages. Cela rend l'exploration des carbonatites intéressante dans la recherche des ETR.

La mise en place de la minéralisation en ETR dans les carbonatites peut être magmatique, hydrothermale ou supergène. De manière générale, il est admis que les carbonatites présentent un enrichissement naturel en ETR et que c'est la partie la plus évoluée d'un système carbonaté qui présente la concentration en ETR la plus forte. Ainsi, les Fe-carbonatites sont davantage favorisées. L'exception la plus marquante est Mountain Pass qui est une Ca-carbonatite à Mg-carbonatite minéralisée en ETR. Or, puisqu'aucune autre phase plus tardive n'est identifiée sur le terrain, on peut dire qu'elle représente aussi

la phase la plus tardive du système.

La minéralisation purement magmatique est très rare (Mariano 1989). Le seul cas admis par une grande majorité d'auteurs est la minéralisation en bastnaesite-parisite du gisement de Mountain Pass. Cette hypothèse est soutenue en regard des textures de ces minéraux. Par exemple, la bastnaesite forme des grains idiomorphes hexagonaux parfois centimétriques et ces derniers forment des intercroissances avec la monazite. De plus, la minéralisation est répartie uniformément dans la carbonatite comme une phase minérale qui constitue l'assemblage minéralogique de la carbonatite (Olson et al. 1954). Bien que les ETR proviennent de processus magmatiques, des mécanismes de concentration sont souvent invoqués pour expliquer la formation de gisements économiques. La majorité des carbonatites enrichies en ETR ont subi leur enrichissement par un événement hydrothermal ou par un fluide magmatique tardif. Le fluide magmatique est le résidu de la cristallisation de mise en place de la carbonatite naturellement enrichie en Ba, F, $(\text{SO}_4)^{2-}$, ETR et Th. Selon Williams-Jones et al. (2012) les fluides hydrothermaux seraient plus tardifs et lessiveraient les ETR primaires, en substitution dans les minéraux tels que la calcite et la dolomite, formant des complexes avec du Cl^- . La solubilité de ces complexes diminue avec l'augmentation du pH ou par la diminution de la température. Un des mécanismes de précipitation de la minéralisation proposée expliquer par l'augmentation du pH est la réaction du fluide avec les carbonates produisant du HCO_3^- . À ce jour, il n'est pas clair si les minéralisations connues se sont formées par l'un ou l'autre de ces fluides (Verplanck et Van Gosen 2011, Chakhmouradian et Zaitsev 2012). Dans la majorité des carbonatites, ces fluides se manifestent par des amas polycristallins de baryte, fluorite, hématite, quartz, strontianite et sulfates en veinules ou intergranulaires. Lorsque le phosphore est présent, de

la monazite est formée. Sinon, on retrouve des minéraux tel que la bastnaesite, la parisite et la synchiste (Mariano 1989). Les complexes d'Araxà et de Catalao au Brésil montrent bien l'effet du P_2O_5 dans la précipitation des ETR. On y note la réaction d'un fluide hydrothermal de basse température réagissant avec l'apatite pour former des pseudomorphes à monazite et légèrement à quartz (Bilal et al. 2012). En général, les gisements de nature hydrothermale n'ont pas suffisamment de tonnage pour former un gisement économique (Mariano 1989). Un autre mécanisme concentrant la minéralisation dans les carbonatites est l'enrichissement supergène associé à l'intempérisme. Lorsque l'effet météorique agit sur une carbonatite exposée, les carbonates et les phosphates se dissolvent rapidement, ce qui fait sortir le Ca et le Mg de l'apatite, de la calcite et de la dolomite. Les éléments moins mobiles, tels que les ETR, se lient avec $[PO_4]^{3-}$ et $[CO_2]^{3-}$ pour former de la monazite et de la bastnaésite. Par exemple, le complexe de Araxà comporte en moyenne 0,5 % poids d'oxydes de TR (OTR) dans la partie fraîche et 13 % poids OTR dans la partie latéritique. Les gisements supergènes présentent une signature caractéristique avec l'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} ce qui produit une anomalie en Ce. Ce type de minéralisation produit des gisements à haute teneur facilement exploitables (Mariano 1898).

Le plus grand dépôt d'ETR au monde est situé dans le nord de la Chine près de la frontière avec la Mongolie (Simandl 2014). Les ETR y sont exploités en sous-produit dans les mines de fer de Bayan Obo. Principalement, ce gisement aurait été formé par un épisode hydrothermal épigénétique (Simandl 2014). Les fluides minéralisateurs seraient d'origine magmatique. La minéralisation en ETR est comprise dans une unité de marbre à fossile et de chert noir sous forme disséminée, en bande et massive (Smith et al. 2015). Ses réserves

sont de 600 millions de tonnes de minerai contenant 34% de fer et de 5% de OTR (Chao et al. 1992). Le deuxième gisement de classe mondial historiquement en production pour les ETR est celui de Mountain Pass en Californie (Hatch 2014). La partie minéralisée en ETR du gisement de Mountain Pass correspond à une carbonatite au coeur d'un complexe alcalin, appelé « Sulphide Queen », constitué de 10-15 % d'OTR, 20-25 % de baryte et 65 % de carbonates. Les réserves sont estimées à 20 millions de tonnes à 8,9 % OTR. Le principal constituant de la minéralisation est la bastnaésite avec un peu de monazite. En regard des textures et de la géochimie, la bastnaésite est compatible avec un modèle magmatique (Castor 2008). Il y a deux possibilités soulignées pour permettre la mise en place de ce gisement : 1) une source mantellique enrichie en ETR ou 2) un processus de cristallisation fractionnée. Étant donné qu'aucune unité de carbonatite dans le complexe ne présente des teneurs inférieures en ETR et en Ba (Haxel 2005) que celle minéralisée en ETR, la première option semble plus probable. Outre ces deux grands gisements, il existe de nombreux autres terrains présentant des minéralisations en ETR. À ce jour, plus de 400 projets d'exploration sont en cours sur la planète et quelques projets, tels que le Mount Weld en Australie, entreront vraisemblablement en production (Chakhmouradian et Wall 2012).

En 1967, la SOQEM (Société Québécoise d'Exploration Minière) effectue des travaux aéroportés radiométriques pour l'exploration de l'uranium et détecte une anomalie radiométrique près de l'aéroport de Saint-Honoré. Les travaux de terrain valident la découverte et il s'avère que l'anomalie révèle la présence de thorium et de terres rares. Cette anomalie radiométrique superposée à une anomalie magnétique annulaire suggèrent alors une suite intrusive alcaline et carbonatitique de grande dimension. Une campagne de

forage permet alors de délimiter le complexe alcalin de Saint-Honoré et d'identifier deux zones potentiellement économiques : une en niobium et une en terres rares qui fait aujourd'hui le sujet de cette étude. Le signal radiométrique initialement identifié correspond à la zone à terres rares. (Vallée et Dubuc 1970). En 1979, Gauthier complète une maîtrise sur la partie superficielle de la zone à terres rares (<100 m). Dans son mémoire, il décrit une zone d'environ 2% ETR très altérée en hématite et en chlorite. Il établit une corrélation positive entre la minéralisation et l'altération. La minéralisation consiste principalement à des aiguilles de bastnaésite d'environ 50 microns en petits amas ainsi que de la monazite, par endroit, observée en diffraction X (Gauthier 1979).

En 1993, Fournier rédige à son tour un mémoire sur la même zone en utilisant de nouveaux forages plus profonds (jusqu'à 300 m). Il détermine que la zone étudiée par Gauthier (1979) diffère de celle en profondeur et qu'elle fut probablement créée par un effet météoritique. Cependant, par manque d'échantillons, il n'a pas pu caractériser la zone plus profonde que 300 m. De plus, il détermina par microsonde que la minéralisation que Gauthier (1979) a identifiée était en réalité des intermédiaires entre la synchiste, la parisite et la bastnaésite. De plus, un modèle de mise en place par cristallisation fractionnée a été discuté (Fournier 1993). À cette époque, seulement 19 forages de 50 à 350 mètres avaient été effectués. Ainsi, la partie profonde du dépôt n'a pas été étudiée. En 2011 et 2012, la compagnie Niobec effectue deux campagnes de forage totalisant près de 35 000 mètres et comportant deux trous allant jusqu'à 1400 mètres. Ce sont les forages les plus profonds jamais réalisés dans le complexe intrusif de Saint-Honoré et peut-être les plus profonds jamais effectués dans un gisement de terres rares. Les observations préliminaires montrent que la partie supérieure précédemment étudiée (Gauthier 1979, Fournier 1993) n'est pas

représentative dans sa globalité de la zone à terres rares de la carbonatite de Saint-Honoré. Ainsi, les hypothèses émises précédemment par Gauthier (1979) et Fournier (1993) ne sont pas significatives à l'échelle du dépôt. Cette étude présente un nouveau modèle de mise en place en intégrant les nouvelles connaissances du dépôt.

CHAPITRE I

LA ZONE À TERRE RARE DE LA CARBONATITE DE SAINT-HONORÉ, QUÉBEC, CANADA : UN MODÈLE COMBINÉ MAGMATIQUE ET HYDROTHERMAL.

Titre anglais du manuscrit soumis :

The Saint-Honoré carbonatite REE zone, Québec, Canada: Combined magmatic and hydrothermal processes.

Auteurs :

Alexandre Néron, L. Paul Bédard et Damien Gaboury

Journal :

Economic Geology, soumis le 21 mai 2015.

Résumé :

La plupart des modèles expliquant la minéralisation en éléments de terres rares (ETR) dans les carbonatites sont basés sur un fluide hydrothermal tardif qui lessive les ETR présents en faibles teneurs dans les minéraux primaires des unités précoces tels que l'apatite et la dolomite pour les concentrer dans des unités de cristallisation tardive. Ces modèles sont basés sur des observations près de la surface d'érosion (les parties supérieures des gisements). L'accès à des unités plus profondes du complexe alcalin de Saint-Honoré fournit de nouvelles évidences suggérant que la Fe-carbonatite a été minéralisée par la combinaison d'une cristallisation magmatique et hydrothermale des minéraux de terres

rare. La majorité de la partie supérieure de la Fe-carbonatite présente les caractéristiques d'une minéralisation hydrothermale classique : des amas polycristallins incluant de la bastnaesite cristallisée radialement aux cristaux de carbonate et de baryte, la présence d'halite tardive et une silicification associée à une forte bréchification. Cependant, dans la partie plus profonde de la Fe-carbonatite (sous 1000 m), des inclusions de bastnaesite ont été identifiées dans des cristaux primaires de baryte suggérant une cristallisation primaire des minéraux de ETR avant l'épisode hydrothermal. La diminution de la concentration en Cl avec la profondeur et la plus grande quantité d'inclusions fluides secondaires dans la partie supérieure suggèrent que l'activité hydrothermale était plus faible en profondeur, préservant les textures magmatiques. La cristallisation précoce de minéraux de terres rares peut être un facteur important dans la genèse de gisements à haut tonnage de ETR dans les carbonatites. Le gisement Mountain Pass en Californie est un exemple de gisement magmatique de ETR de classe mondiale dans lequel des cristaux idiomorphes de bastnaesite sont décrits. De plus, la cristallisation de baryte primaire peut être un important guide d'exploration pour les ETR dans les carbonatites puisque leur présence semble refléter des conditions favorables à la cristallisation de minéraux de terres rares primaires.

Contributions des auteurs :

1^{er} auteur : Alexandre Néron

- Échantillonnage
- Analyse pétrographique, MEB, LA-ICP-MS, traitement des données
- Rédaction du manuscrit

2^e auteur : L.Paul Bédard

- Planification et direction du projet
- Aide à la rédaction du manuscrit
- Correction du manuscrit

3^e auteur : Damien Gaboury

- Correction du manuscrit

**The Saint-Honoré carbonatite REE zone, Québec, Canada: Combined
magmatic and hydrothermal processes.**

¹Néron, Alexandre

¹Bédard, L.Paul

¹Gaboury, Damien

1- Sciences de la Terre, Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi, Québec, Canada,
G7H 2B1

Corresponding author: L.Paul Bédard, pbedard@uqac.ca

For submission to Economic Geology.

Abstract

Most models of rare earth element (REE) mineralization in carbonatites are based on a late-stage hydrothermal fluid that leaches minor or trace amounts of REEs from primary minerals such as apatite or dolomite in early units and concentrates the REEs in late-stage units. These models are based on near-surface observations (upper units of the deposits). Access to deeper units in the Saint-Honoré alkaline complex provides new evidence suggesting that the Fe-carbonatite was mineralized by a combination of both magmatic and hydrothermal crystallization of rare earth minerals. The majority of the drilled upper Fe-carbonatite has typical characteristics expected for hydrothermal mineralization: polycrystalline clusters hosting bastnaesite that crystallized radially from carbonate or barite crystals and the presence of halite and silicification within strongly brecciated units. However, bastnaesite inclusions in primary barite crystals have been identified in the deeper Fe-carbonatite (below 1000 m), suggesting that primary crystallization of rare earth minerals occurred before hydrothermal leaching. Based on the intensity of hydrothermal brecciation, Cl depletion at depth, and greater abundance of secondary fluid inclusions in carbonates in the upper levels, we suggest that the hydrothermal activity was weaker in the deepest part, thereby preserving the original magmatic textures. The magmatic crystallization of rare earth minerals could be an important factor in generating high-volume world-class REE deposits. An example of a magmatic world-class deposit is Mountain Pass in California, where idiomorphic bastnaesite crystals have been described. Furthermore, crystallization of primary barite could be an important guide for REE exploration in carbonatites because its presence appears to reflect favorable conditions for primary REE mineral crystallization.

1.0 Introduction

The production of rare earth elements (REEs), a series of critical elements, has been virtually monopolized for the last few decades by China (Simandl 2014). Recently, the international market in REEs has been disturbed. In 2009, the Chinese government established a restrictive quota on exportation of REEs, and exploration for new sources of REEs rapidly increased around the world. The demand is expected to be strong because the market for green technologies, the main consumer of REEs, is expected to increase (Chakhmouradian and Wall 2012). Several geological processes or environments can produce economic REE concentrations (Simandl 2014). However, carbonatites are REE-hosting rocks in which extractive metallurgy is known to work. According to Chakhmouradian and Zaitsev (2012), 20 of the 50 most advanced projects outside of China are in igneous carbonate rocks, whereas most actual or historical production has been from carbonatites or from their weathered components.

Although carbonatites are known to have high natural concentrations of REEs, in most cases that is not enough to be economical (Chakhmouradian and Wall 2012). A geological process to further concentrate the mineralization is needed. Three major processes are commonly accepted. 1) REE-bearing minerals, such as bastnaesite $[(\text{REE})(\text{CO}_3)\text{F}]$ or parisite $[(\text{REE})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_3\text{F}_2]$, precipitate from the primary carbonatite magma forming idiomorphic crystals of REE minerals in the late-stage carbonatite (Doroshkevich et al. 2008; Jones and Wyllie 1983; Mariano 1989). 2) REEs are remobilized and concentrated by hydrothermal solutions. Because minerals forming the late stage of an igneous carbonate complex are enriched in REE elements by fractional crystallization, a late hydrothermal solution can dissolve carbonates, apatite and sulphides,

and become increasingly enriched in Ba, F, SO_4^{2-} , Sr, REE and Th. In most carbonatites, hydrothermal REE minerals occur in veinlets or as interstitial fillings, and appear as fine-grained polycrystalline clusters, commonly associated with barite, fluorite, hematite, quartz, strontianite and sulphides” (Mariano 1989). This second process accounts for most economical REE mineralizations in carbonatites around the world. 3) The third process is the result of chemical weathering of sub-surface carbonatite. The carbonate minerals are easily dissolved, and the Ca and Mg are removed, concentrating the less mobile elements, such as REEs (Mariano 1989).

However, despite the great abundance of REE concentrations by hydrothermal processes in carbonatite, the concentrations rarely form high-tonnage economic deposits (Mariano 1989). An early magmatic REE concentration would provide a more fertile ground to produce an economic deposit, and early concentration may represent the key factor for the formation of world-class REE deposits in carbonatites. To the best of our knowledge, few, if any, models combine magmatic and hydrothermal processes to generate economic REE deposits. The importance of prior magmatic input is not well documented because access to deeper portions of the carbonatite is not possible in most circumstances. Because most carbonatite minerals (carbonates, halides, etc.) are relatively soluble, the upper part is often weathered or leached and happens to be the most commonly studied. Furthermore, the upper part of the carbonatite is more likely to have been exposed to hydrothermal events. Consequently, access to the deeper parts of the carbonatites is fundamental to understanding the role of magmatic concentration in ore deposit formation.

The Saint-Honoré carbonatite complex hosts a niobium deposit with a REE zone in its central part. Presently, only the niobium deposit is exploited by Niobec Inc. The REE

zone was drilled in 2011-2012 to a depth of 1,250 meters, providing a unique opportunity to (1) describe the deeper part of the REE zone, and (2) evaluate and understand the importance of the magmatic contribution to the REE concentration below the hydrothermal REE-enriched zone. The Saint-Honoré carbonatite classifies as a world-class deposit with its indicated and inferred resources of 1058,6 Mt at 1,75% (Grenier et al. 2013). Previous studies (Fournier 1993; Gauthier 1979) highlighted the role of a hydrothermal fluid in concentrating REEs in the form of fine-grained bastnaesite mineralization in the upper part of the REE deposit.

2.0 Geological setting

The Saint-Honoré carbonatite complex is located in the Saguenay region. This region comprises three petrographic domains (Dimroth et al. 1981): a gneiss complex deformed during the Hudsonian Orogeny (1,735 Ma), anorthosite and charnockite-mangerite batholiths dated to pre- to post-Grenvillian orogeny (935 Ma), and calc-alkaline intrusions related to the St. Lawrence River rift and related Saguenay Graben (Kumarapeli and Saul 1966). This extensional event provided anisotropies that channeled alkaline magmatism, including the 650 Ma Saint-Honoré carbonatite (Vallée and Dubuc 1970).

The Saint-Honoré alkaline complex is a vertical intrusion composed of a carbonatite core surrounded by alkaline silicate rocks. Fenitization is present in host rocks and is characterized by the metasomatism of pyroxenes into sodic amphibole and carbonates, sericitization of plagioclase and formation of many carbonatitic red to green veins (Belanger 1977). The alkaline silicate units are mainly composed of nepheline syenite and younger alkaline syenite (all miaskitic, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$) (Belanger 1977). Some

xenoliths of alkaline syenite are observed in the carbonatitic part, suggesting that the carbonatite is younger than the syenites. The carbonatitic units have an elliptical shape oriented northeast-southwest (Fig. 2). From the periphery to the center of the carbonatitic complex, a concentric pattern is formed by Ca-carbonatite to Mg-carbonatite to Fe-carbonatite in the center. The main carbonatite crystallized at high temperatures (1000-1150°C, apatite-phlogopite geothermometer; Fournier 1993), clearly suggesting a magmatic origin. According to crosscutting relationships and common knowledge of carbonatite complexes, a progression exists from early calcitic rocks to late Fe-carbonatite. This progression is in agreement with geochemical data: Mn, which reflects the evolution of a carbonatite complex (Heinrich 1980), increases from the calcitic rocks to the Fe-carbonatite. Table 1 shows partial geochemical analyses of the different units from Belanger (1977). La, Ce and metals increase from older to younger units. This pattern is interpreted as the result of magmatic fractionation of these less compatible elements during the crystallization of carbonates (Fournier 1993). Furthermore, the REE deposit is hosted in the youngest and most evolved unit, the Fe-carbonatite. Yttrium, which behaves similarly to heavy rare earth elements (HREEs), decreases with fractionation, suggesting a prior precipitation of HREEs or a low HREE concentration in the starting liquid. Only the LREEs are concentrated by fractional crystallization to form the REE zone (Belanger 1977; Fournier 1993; Gauthier 1979). This fractionation between HREEs and LREEs is common in carbonatite and can be explained by the higher compatibility of HREEs (Green et al. 1992). Compared to the carbonatitic units, the alkaline silicate units are significantly poorer in REEs but richer in Zr. The alkaline complex is covered by Ordovician Trenton limestone and the uppermost 60-120 meters of the Fe-carbonatite were heavily weathered to an

orange or red color prior to deposition of the Trenton limestone.

According to previous studies (Fournier 1993; Gauthier 1979), the principal economic REE minerals are late-stage fluoro-carbonates (bastnaesite, parisite and synchisite) that occur as needles a few μm in diameter and up to 20 μm in length. Although both previous studies (Fournier 1993; Gauthier 1979) suggested that mineralization involved a late-stage orthomagmatic hydrothermal origin, they were limited to the first few hundred meters below ground level of the Fe-carbonatite.

3.0 Methods

3.1 Petrographic studies

The macroscopic observations were performed by logging 19 deep drill cores located almost entirely in the REE zone. Microscopic observations were made from 100 polished thin sections taken from these drill cores, selected to cover a representative vertical and lateral distribution. The thin sections were prepared by SGS Canada Inc. with oil-based lubricants and ethylene glycol to preserve the highly soluble minerals, such as halite, present in these rocks.

3.2 Scanning Electron Microscope (SEM)

A Zeiss EVOMA15 HD scanning electron microscope coupled with an EDS-SDD from Oxford Instruments (Model X-Max 150) from IOS Services Geoscientifiques Inc., Chicoutimi, Canada, was used. Back-scattered electron images, chemical mapping and phase identification were obtained with the following parameters: 40 Pa, 20 kV with a

working distance of 11,5 μm .

3.3 Whole rock analysis

Whole rock analyses were generated in two main batches. The first batch was subcontracted to SGS Canada Inc. for 52 minor and trace elements as part of the Niobec routine exploration geochemistry. Rock samples were dissolved in a multi-acid package and analyzed by ICP-MS. To ensure the highest quality and to offer a complete vertical section, a reanalysis of the deepest complete drill hole was performed. For these samples, major elements were determined by XRF and Cl by titration at SGS Canada Inc. Finally, C and S were analyzed at LabMaTer (Université du Québec à Chicoutimi) using an elemental analyzer (Horiba, EMIA 220-V following the method of Bedard et al. 2008). For all measurements, reference materials were used (ORES-101 and GRE-2 for ICP-MS; WMS-1a and NBS-88a for the elemental analyzer) and their results were within acceptable uncertainties for our purposes (Bédard and Barnes 2010)

3.4 Trace element analysis of minerals

The trace element concentrations in minerals were determined by laser ablation inductively coupled plasma coupled mass spectrometry (LA-ICP-MS; laser: M50e, Resonetics, Nahsua, New Hampshire, USA; mass spectrometer: Agilent 7700x, Santa Clara, California, USA) at LabMaTer (Université du Québec à Chicoutimi, Canada). The following parameters were used: beam size: 50 μm , f: 10 Hz and s: 30 $\mu\text{m/s}$. For all measurements, official reference materials were used (GSE, GSD, NIST 610, MACS and MAPS4), including a special reference material from the USGS made with Mountain Pass

material (CMP-1).

4.0 Petrography of the Fe-carbonatite

The Fe-carbonatite is divided into two units: REE-poor Fe-carbonatite (PFeC) and REE-rich Fe-carbonatite (RFeC). Spatially, the RFeC is surrounded by the PFeC, and centimeter- to meter-scale crosscutting injections of the RFeC into the PFeC indicate that the RFeC represents a later stage than the PFeC.

The upper 80 meters were described (Fournier 1993; Gauthier 1979) as a sub-lateritic carbonatite, rich in chlorite and hematite. This heavy alteration is interpreted to be the result of past tropical climate and/or sea infiltration, as suggested by the presence of the Trenton limestone on top of the carbonatite. Because the main objective of this paper is to present the magmatic and hydrothermal activities associated with the REE-mineral crystallization, the weathered uppermost section of the deposit is not considered further.

4.1 REE-poor Fe-carbonatite (PFeC)

Ankerite, dolomite siderite, calcite and phlogopite are the main minerals in the PFeC. No REE minerals have been observed in this unit. The textures of this unit vary between a massive coarse-grained carbonatite and carbonatite breccia. The matrix of the breccia is composed mainly of carbonates and minor phlogopite. Centimetric to decimetric late-stage apatite veins crosscut the carbonatite, and the veins are related to a late-stage PO_4 -rich fluid reacting with the carbonates.

4.2 REE-rich Fe-carbonatite (RFeC)

This study focuses on this unit because it is the main host of REE minerals. At the macroscopic scale, the RFeC is primarily composed of carbonates (ankerite, dolomite and minor calcite and siderite), barite and purple polycrystalline clusters hosting REE mineralization (Fig. 3a). Halite, quartz, pyrite, apatite, Nb-rutile and thorianite are the accessory phases. Two end-member textures are present: massive coarse-grained carbonatite and high-intensity hydraulic breccia (Fig. 3b). Some of the contacts between the massive and brecciated carbonatite textures are sharp and others are graduals on the scale of a few centimeters or meters.

The coarse-grained massive texture is composed of millimeter- to centimeter-sized carbonates, purple polycrystalline clusters hosting the REE-mineral and barite in various proportions. The carbonates, mainly dolomite and ankerite, are euhedral (i.e., primary minerals) with, in certain places, late and local low to medium recrystallization and/or brecciation. Some calcite crystals have an alteration rim of Fe-rich carbonate, which is likely siderite.

The barite crystals are mostly finely recrystallized, but minor amounts of crystals exhibit a relict core of primary barite. Some of the recrystallized barites have the shape of euhedral primary barite (Fig. 3c). Other barite crystals exhibit dissolution patterns associated with halite. Barite is known to be more soluble in the presence of Cl⁻ in the fluid (Blount 1977).

The following minerals have been observed in clusters: REE fluoro-carbonates, monazite, hematite, quartz, halite, barite and carbonate. However, not all of these minerals are present in all clusters. The clusters are generally ameboid in shape and interstitial to the carbonates (Figs. 3a, d). In these clusters, electron microscopy reveals that the barite

exhibits a resorbed texture, which is associated with silicification and/or the presence of halite. Silicification is common in hydrothermal REE mineralization of carbonatites (Wall and Mariano 1996). Hexagonal quartz crystals are locally present with barite and are interpreted as the result of the recrystallization of silicified barite. The REE fluoro-carbonates are primarily present as bastnaesite in the form of fine needles (5-20 μm in length). The fluoro-carbonates are usually crystallized radially from the edge of a carbonate or a resorbed barite (Fig. 3d). Some zonation of bastnaesite has been observed from core to rim. Bastnaesite composition varies from parisite $(\text{CaLa})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$ or synchysite $\text{CaLa}(\text{CO}_3)_2\text{F}$ to bastnaesite, suggesting a drop in Ca^{2+} activity. The monazite, also in the form of needles, is even smaller (less than 1 μm long) and is interstitial to other minerals. Usually, the monazite is associated with μm -sized hematite.

The brecciation intensity is variable. The clasts are composed of carbonate and barite, suggesting that they were both present before the brecciation. In regions where the intensity is lower, the clasts can usually be fit together in their initial shape like a puzzle (jigsaw texture), suggesting hydraulic brecciation (Fig. 3b). The transportation distance of clasts appears to be relatively short, according to the sharp angles and sizes of these clasts (mm to cm). The breccia is also mineralized with REEs. Bastnaesite and monazite, the most common REE minerals in the breccia, usually crystallizes radially from the clasts or the edge of the breccia as an overprint. Furthermore, no early clasts of REE minerals have been observed, suggesting that the mineralization occurred post-brecciation.

An infiltration by surficial water is interpreted to have occurred in the upper 250 m of the carbonatite. In this interval, halite, a highly soluble mineral, is completely absent. Additionally, barite is significantly less abundant and almost absent in the polycrystalline

clusters. This observation could be explained by the relative solubility of barite in a Cl-rich fluid, as suggested by the presence of halite. The clusters of this upper section exhibit a porosity of 3-10%. Furthermore, interstitial chlorites in this section are observed in dissolved carbonates. Previous studies (Fournier 1993; Gauthier 1979) focused on the upper weathered carbonatite.

In the deepest part of the Saint-Honoré Fe-carbonatite (more than 1,000 m below the surface), there are several important textural and mineralogical variations. First, the grain size is significantly larger than in the upper regions. Some crystals can reach up to 10 cm in length. Furthermore, in certain places, the barite, which is mostly euhedral to sub-euhedral, exhibits a zonation pattern featuring a pristine core and an altered rim composed of the cluster assemblage (Fig. 3e). No high- to medium-intensity breccias are observed, and only low-intensity brecciation is present in the deepest zone. Finally, certain REE minerals are also present as inclusions in barite (Fig. 3f).

The apatite in the RFeC occurs in centimetric stringers that crosscut all other minerals and units. In the PFeC, the apatite is reddish and its texture suggests it is replacing carbonates. Usually, the apatite precipitates during an early stage in carbonatite systems (Mariano 1989). Although primary apatite crystallized in older units of the Saint-Honoré carbonatite, the late-stage apatite is uncommon but not unique. For example, the Songwe Hill carbonatite in Malaizia also hosts this type of late-stage apatite (Broom-Fendley et al. 2013).

5.0 Geochemistry of the Fe-carbonatite

In a Ca-Mg-Fe diagram, most samples from Saint-Honoré fall in the Fe-carbonatite

field (Gittins and Harmer 1997) (Fig. 4). A linear trend exists between the Ca and Fe concentrations because the Mg concentration is relatively constant. This type of trend is usually interpreted as the result of a magmatic evolution. The Sr and Mn data support this evolution because Mn increases. The REE concentrations are fairly constant and do not follow the magmatic evolution trend. However, no spatial relationship between REE concentration and depth or lateral distance was observed within the RFeC.

Figure 5 compares the REE patterns of the RFeC with 1) average field of carbonatite from Woolley and Kempe (1989), 2) a magmatic deposit (Mountain Pass; Haxel 2005), and 3) a hydrothermal deposit (Bear Lodge; Noble et al. 2013). The Saint-Honoré RFeC is strongly enriched in LREEs compared to HREEs, which is typical of REE deposits in carbonatites. However, the REE patterns can be separated into two types depending on their depth: the deeper zone (below 1,000 m, where $(\text{La/Lu})_{\text{cn}} \approx 3100$) is slightly more fractionated than the upper zone ($(\text{La/Lu})_{\text{cn}} \approx 460$). In general, the HREEs of the Fe-carbonatite are relatively similar to unmineralized carbonatites (Woolley and Kempe 1989), but the LREEs are one to two orders of magnitude higher. The upper part of the RFeC has an REE pattern similar to the Bear Lodge carbonatite ($(\text{La/Lu})_{\text{cn}} \approx 540$; both carbonatites are represented by squares in Fig. 5 – open for Saint-Honoré and closed for Bear Lodge). The deeper zone of the RFeC has an REE pattern more similar to the Mountain Pass deposit ($(\text{La/Lu})_{\text{cn}} \approx 3900$; both are represented by circles in Fig. 5 – open for Saint-Honoré and closed for Mountain Pass). In general, based on >15 000 REE analyses performed in the RFeC (IAMGold unreleased data), no significant higher-grade zones or vertical variations exist. The mineralization is broadly and homogeneously distributed throughout the Fe-carbonatite.

Overall, Cl and BaO vary significantly with depth, and they are inversely proportional (Fig. 6). With depth, the BaO increases whereas the Cl decreases, reflecting a decrease in halite and an increase in barite with depth. This relationship is in agreement with petrographic observations that suggest a Cl-rich fluid in the upper zone induced barite resorption. The abundance of Cl and BaO (up to 0,43% and 13,96%, respectively) is anomalously high compared to the averages Fe-carbonatite (0,02% and 0,88% from Woolley and Kempe (1989)). In most Fe-carbonatite samples, no primary barite is observed because Ba is substituted in calcite, dolomite and ankerite (Heinrich and von Eckermann 1966). Although Woolley and Kempe (1989) also documented high-BaO Fe-carbonatite with 9,6 to 20,6% BaO (interpreted as related to barite crystallization), they excluded these anomalous data from their calculation of the average “ordinary” Fe-carbonatite. The Mountain Pass deposit, with up to 25% BaO (Castor 2008; Olson et al. 1954), is a famous example of Ba-rich carbonatite. Usually, the BaO/SrO ratio from Ca-carbonatite to Fe-carbonatite increases from 0,4 to 1, reflecting an increasing BaO concentration (Heinrich and von Eckermann 1966; Woolley and Kempe 1989). For the Ba-rich Fe-carbonatites, the BaO/SrO ratio is large ($\gg 1$) because Sr has not been enriched to the same degree as Ba. The RFeC of Saint-Honoré has a BaO/SrO ratio from 4 to 58 ($\gg 1$).

The uppermost part (upper 250 m) of the Fe-carbonatite is characterized by strong weathering and relatively higher concentrations of Si, Al and K (Fig. 7), corresponding to the presence of phlogopite (Fournier 1993; Gauthier 1979) and chlorite (Gauthier 1979). Additionally, the uppermost portion is essentially depleted in Cl and BaO, reflecting the preferential weathering of soluble minerals, such as halite and barite, in the upper part. The presence of halite below 250 m suggests minimal interaction with surficial water at depth.

6.0 Mineral chemistry

The LA-ICP-MS analyses of RFeC minerals, such as carbonates, barite, bastnaesite, monazite and late-stage apatite, are summarized in Fig. 8. Bastnaesite and monazite both show similar strongly LREE-enriched patterns. The late-stage apatites show a relatively flat REE pattern with a slight enrichment in MREEs, and they feature REE concentrations between bastnaesite-monazite and carbonate-barite. The apatite REE patterns are similar to the late-stage apatite from Songwe Hill [Broom-Fendley 2013]. Carbonates (dolomite and ankerite) show slightly fractionated low-concentration REE patterns (Fig. 8) that are dissimilar to those of the Bear Lodge REE deposit (Moore et al. 2014). Barites have lower REE concentrations than carbonates, slightly higher La/Yb ratios.

Mass balance calculations based on the LA-ICP-MS analyses on samples have been performed to quantify the control of REEs by minerals and to identify the important minerals hosting the mineralization. The REE patterns of both bastnaesite and monazite are very similar (Fig. 8). This similarity simplifies the mass balance calculations because only the modal proportion of the total REE minerals has to be estimated without the monazite-bastnaesite ratio, which is highly variable. The average modal proportion of minerals, according to the petrographic examination (n=100), is as follows: 90.5% carbonate, 6% barite, 3% monazite-bastnaesite and 0.5% apatite. The REE pattern generated by this mineral assemblage fits perfectly with the measured patterns in the samples (Fig. 9a). The control of REEs by each mineral is quantified in Figure 9b. The total REEs (TREEs), dominated by LREEs, are controlled almost entirely by monazite-bastnaesite (more than 99% of TREEs). Other minerals have only a marginal effect on LREEs. However, the other

minerals significantly control the HREEs. Even though apatites have high concentrations of HREEs, the carbonates host a larger proportion of HREEs (almost 30% of HREEs) in the RFeC because apatite is typically rare and local.

7.0 Discussion

The magmatic component of carbonatite-hosted REE deposits is rarely described either because it is overprinted by hydrothermal activity or because access to the magmatic evidence is physically difficult. The Saint-Honoré deposit provides exceptional access to deeper portions of an REE-bearing Fe-carbonatite via numerous drill cores down to 1,200 m below the surface. Consequently, observations of the more primitive/pristine units are possible.

There is no doubt that late-stage hydrothermal REE remobilization occurred in the RFeC of Saint-Honoré. Hydrothermal activity is supported by many observations: 1) hydraulic brecciation; 2) in the breccia, REE minerals precipitated post-brecciation (for example, the minerals crystalized radially from clast edges, which indicates post-brecciation crystallization); 3) the mineralization is associated with typical hydrothermal REE deposit minerals in carbonatites, such as quartz, hematite, barite and late calcite; 4) in the late-stage polycrystalline clusters, mineralization overprints primary barite and crystalized radially from barite edges; and 5) mineralization occurred in the form of tiny needles, suggesting rapid low-temperature crystallization. The high concentration of halite is interpreted to be related to the hydrothermal activity. Halite is commonly observed in the dissolution shadow of barite. Halite is also present as deep late-stage veins in Ca- and Mg-carbonatite mined for niobium. Considering that the deposit is overlain by Ordovician

limestone, the halite is arguably of marine origin. However, neither sylvite nor gypsum, typical of seawater infiltration, is present. Chlorine is rarely observed in a carbonatite-related fluid. The best example is Ol Doinyo Lengai, which features salt fumaroles (Genge et al. 2001). However, fenitization is a clear indication that Na- and/or K-rich fluids are associated with the carbonatites. Furthermore, the presence of halide is probably hidden or lost because of its extreme solubility (e.g., dissolved by meteoric water or during drilling, sampling or thin-section preparation), and most studies have access only to samples near the surface. The experimental data of Williams-Jones et al. (2012) suggest that Cl^- is the best anion to efficiently transport REEs. In a more recent publication, Migdisov and Williams-Jones (2014) further demonstrated that Cl^- and sulfate complexes are better candidates to mobilize REEs. The precipitation of barite, interactions with carbonates and crystallization of apatite are all important mechanisms that precipitate REE minerals, such as fluoro-carbonates and monazite. These three mechanisms are present in the Saint-Honoré REE zone and probably played key roles in the hydrothermal precipitation of REE mineralization.

Different sources of REEs have been proposed: 1) magmatic REE concentrations in the orthomagmatic fluid created by fractional crystallization (Fournier 1993), 2) remobilization of REEs leached from primary minerals, such as carbonate or apatite (Andrade et al. 1999; Chakhmouradian and Zaitsev 2012; Deans 1966; Mariano 1989; Moore, Chakhmouradian, Mariano and Sidhu 2014), and 3) remobilization of REEs from early magmatic REE minerals. To identify the best source model for the Saint-Honoré REE deposit, the most pristine magmatic Fe-carbonatites were identified.

Barite in REE deposits is usually a late-stage mineral precipitated from an

orthomagmatic hydrothermal solution. The barite of the RFeC instead presents many lines of evidence for early magmatic crystallization, such as 1) hexagonal polymorphs of early barite by recrystallized barite, 2) clasts of barite in the breccia, and 3) resorption textures in the barite of polycrystalline clusters. The magmatic crystallization of barite from carbonatite magma is not common, but experimental data demonstrate that it is possible when Ba abundance is high (Jones et al. 2013; Kuellmer et al. 1966). For example, Jones and Wyllie (1983) made a glass out of the Mountain Pass carbonatite with over 6% Ba, thereby demonstrating that such a liquid (carbonate, barite and La-mineral) is definitely possible. The Mountain Pass REE deposit is a famous example of primary euhedral barite crystals in a carbonatite magma. In the RFeC, the vertical geochemical variation in Cl and Ba appears to reflect the hydrothermal fluid intensity. As mentioned earlier, barite is soluble in a Cl-rich fluid, and the presence of Cl is related to the hydrothermal fluid. Therefore, the upper part of the deposit, which is rich in Cl and poor in Ba, could have been exposed to more intense hydrothermal activity, resulting in extensive resorption of primary barite. Inversely, the lower part, which is rich in Ba and poor in Cl, is interpreted as better preserved and probably experienced less hydrothermal activity. Petrographic observations support this lower intensity of hydrothermal activity in the lower part of the RFeC: 1) The brecciation is significantly less intense, 2) the crystal sizes are larger, and 3) the barite crystals feature a pristine core and an altered rim. Furthermore, the preliminary results from fluid inclusion decrepitation by controlled heating under vacuum (Gaboury et al. 2008) reveal a progressive decrease in secondary fluid inclusions trapped in carbonates with depth (Néron, A. 2013, unpublished report).

As mentioned earlier, bastnaesite crystals hosted in primary barite are observed in

the lower part of the RFeC. This occurrence is clearly related to inclusions and not exsolution because 1) barite and bastnaesite have different crystallographic systems, and 2) the orientation of bastnaesite crystals in barite are not parallel to the barite crystal cleavages. This relationship clearly indicates an early crystallization of magmatic bastnaesite. The co-crystallization of REE minerals and barite from a carbonatite magma has already been demonstrated; Mountain Pass is probably the best field example of primary bastnaesite crystals co-occurring with barite (Castor 2008; Olson, Shawe, Pray and Sharp 1954). Experimental studies (Jones and Wyllie 1986; Jones and Wyllie 1983; Kuellmer, Visocky and Tuttle 1966) have demonstrated the possibility of coeval magmatic barite and REE mineral crystallization with relatively high concentrations of Ba and REEs in the magma. The principal difference between the RFeC and the PFeC of Saint-Honoré is the presence of both barite and REE minerals. This observation may indicate that the crystallization of primary barite is important for the genesis of magmatic REE deposits. More experimental studies should be performed to understand the importance of barite and the related formation conditions. Despite the dominant interpretation of hydrothermal REE mineralization in carbonatite, early magmatic crystallization of REE minerals could be an important process in generating world-class carbonatite-hosted REE-deposits.

From a petrogenetic perspective, Giris et al. (2013) studied the experimental partitioning of certain trace elements between mantle minerals and silico-carbonate melts at 6–12 GPa and 1300–1700 °C. This study demonstrated that high La/Lu and BaO/SrO ratios can be produced by a low primary mantle melting ratio because the LREEs and BaO are more incompatible than HREEs and SrO in mantle minerals.

Because certain components of previous publications are still relevant, the new

observations presented in this study significantly improve the ore genesis model of the Saint-Honoré REE zone. First, the carbonatite complex evolves from Ca-carbonatite to Fe-carbonatite by crystal fractionation, concentrating incompatible elements, such REEs, in the late-stage Fe-carbonatite. During the crystallization of the Fe-carbonatite, the concentrations of both REEs and barite continuously increase in the residual liquid until the point of oversaturation, at which point bastnaesite and barite begin to crystallize. Depending on the activity of PO_4 , monazite may also crystalize at this stage, but no primary monazite was observed. In the Saint-Honoré complex, the combination of initial low partial melting of the mantle and crystal fractionation could explain this high concentration of REEs and Ba during the magmatic stage. A late-stage fluid, probably orthomagmatic and rich in SiO_2 , FeO , H_2O , CO_2 and Cl , dissolved the primary REE minerals and became enriched in REEs. The initial Fe-carbonatite exhibits evidence of hydrothermal fluid-induced cracking of the primary carbonatite up to the total breakdown of structure in the form of a hydraulic breccia. This hydrothermal brecciation induced spontaneous pressure decreases and caused the crystallization of tiny needles of REE minerals around clasts and partially dissolved minerals such as barite. Finally, post-magmatic, surficial (meteoric or marine) water partially leached the upper part of the Fe-carbonatite, as evidenced by the absence of halite and barite in the uppermost zone and, more extensively, by the heavy near-surface weathering.

8.0 Conclusion

In the past few years, debates around REE mineralization in carbonatites have tended to assume a purely hydrothermal process leached the minor quantities of REEs in

primary minerals, such as carbonates. The possibility of prior magmatic REE mineral crystallization was probably ignored due to the lack of evidence. In this study, access to deeper parts of the carbonatite provided crucial evidence for magmatic crystallization of bastnaesite. From an economical perspective, the grain sizes associated with hydrothermal mineralizations are often too small to be efficiently extracted, and early magmatic crystallization is critical to generate larger deposits and ideally larger crystals (resulting in easier extraction of REEs).

Furthermore, the crystallization of primary barite appears to be an important indication of magmatic crystallization of REE minerals. This study and other experiments indicate that magma rich in Ba and REEs will crystallize barite and REE minerals. More specific experiments should be conducted to understand whether the concentration of Ba positively affects the solidus of REE minerals or whether the concentration of Ba is a proxy for the concentration of REEs in the magma or a combination of both. For future exploration, the presence of primary barite in a carbonatite can be considered to be a good indication of the carbonatite's potential for hosting an economic REE deposit.

Acknowledgments

The project was financed by a NSERC-CRD grant to P. Bédard and Lucien Bouchard and CEGER fellowships to A. Néron. Discussion with Jean-François Tremblay and Louis Grenier (Niobec Inc.) greatly improved our understanding of the deposit. Sadia Mehdi and Dany Savard (LabMaTer Univ. Québec à Chicoutimi) are thanked for their outstanding help on the LA-ICP-MS. Valérie Lecompte (IOS Services Géoscientifiques Inc.) and Zhang Zhan (CURAL, Univ. Québec à Chicoutimi) are thanked for their help

with the SEM. Yvon Boudreault helped by making the polished thin sections for the halite-bearing samples. Jean-François Boivin (IOS Services Géoscientifiques Inc.) is thanked for his help during core logging. Steve Wilson (USGS) provided a reference material from the Mountain Pass deposit (CMP-1).

9.0 References

- Andrade FRD, Möller P, Lüders V, Dulski P, Gilg HA (1999) Hydrothermal rare earth elements mineralization in the Barra do Itapirapuã carbonatite, southern Brazil: behaviour of selected trace elements and stable isotopes (C, O). *Chemical Geology* 155(1–2):91-113
- Bédard LP, Barnes SJ (2010) How fit are your data? *Geostandards and Geoanalytical Research* 34(3):275-280
- Bedard LP, Savard D, Barnes S-J (2008) Total sulfur concentration in geological reference materials by elemental infrared analyser *Geostandards and Geoanalytical Research* 32:203-208
- Belanger MF (1977) Le complexe annulaire à carbonatites de St-Honoré (PQ, Canada) et sa minéralisation a niobium: étude pétrographique et géochimique.
- Blount C (1977) Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300^oC and 1400 bars. *Am Mineral*;(United States) 62
- Broom-Fendley S, Wall F, Brady AE, Gunn AG, Chenery S, Dawes W (2013) Carbonatite-hosted, late-stage apatite as a potential source of heavy rare earth elements? *Mineral deposit research for a high-tech world: 12th SGA Biennial Meeting 2013*
- Castor SB (2008) The Mountain Pass rare-earth carbonatite and associated ultrapotassic

- rocks, California. *The Canadian Mineralogist* 46(4):779-806
- Chakhmouradian AR, Wall F (2012) Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more). *Elements* 8(5):333-340
- Chakhmouradian AR, Zaitsev AN (2012) Rare Earth Mineralization in Igneous Rocks: Sources and Processes. *Elements* 8(5):347-353
- Deans T (1966) Economic mineralogy of African carbonatites. *Carbonatites*:385-413
- Dimroth E, Woussen G, Roy DW (1981) Geologic history of the Saguenay region, Quebec (Central Granulite Terrain of the Grenville Province): a working hypothesis. *Canadian Journal of Earth Sciences* 18(9):1506-1522
- Doroshkevich AG, Ripp GS, Viladkar SG, Vladykin NV (2008) The Arshan REE carbonatites, southwestern Transbaikalia, Russia: mineralogy, paragenesis and evolution. *The Canadian Mineralogist* 46(4):807-823
- Fournier A (1993) Magmatic and hydrothermal controls of LREE mineralization of the St.-Honoré carbonatite, Québec. McGill
- Gaboury D, Keita M, Guha J, Lu H-Z (2008) Mass spectrometric analysis of volatiles in fluid inclusions decrepitated by controlled heating under vacuum. *Economic Geology* 103(2):439-443
- Gauthier A (1979) Étude minéralogique, pétrographique et géochimique de la zone à terres rares de la carbonatite de St-Honore. UQAC
- Genge M, Balme M, Jones A (2001) Salt-bearing fumarole deposits in the summit crater of Oldoinyo Lengai, Northern Tanzania: interactions between natrocarbonatite lava and meteoric water. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 106(1):111-122
- Girnis A, Bulatov V, Brey G, Gerdes A, Höfer H (2013) Trace element partitioning

- between mantle minerals and silico-carbonate melts at 6–12GPa and applications to mantle metasomatism and kimberlite genesis. *Lithos* 160:183-200
- Gittins J, Harmer RE (1997) What is ferrocarbonatite? A revised classification. *Journal of African Earth Sciences* 25(1):159-168
- Green T, Adam J, Siel S (1992) Trace element partitioning between silicate minerals and carbonatite at 25 kbar and application to mantle metasomatism. *Mineralogy and Petrology* 46(3):179-184
- Grenier L, Tremblay J-F, Sirois R (2013) NI-43-101 Technical report, Updated mineral resource estimate for rare earth elements.
- Haxel G (2005) Ultrapotassic Mafic Dikes and Rare Earth Element-and Barium-Rich Carbonatite at Mountain Pass. In: Open-File Report, vol 1219. p 30
- Heinrich EW (1980) The geology of carbonatites. RE Krieger Publishing Company Huntington, New York,
- Heinrich EW, von Eckermann H (1966) The geology of carbonatites. Rand McNally Chicago,
- Jones A, Wyllie P (1986) Solubility of rare earth elements in carbonatite magmas, indicated by the liquidus surface in CaCO_3 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{La}(\text{OH})_3$ at 1 kbar pressure. *Applied geochemistry* 1(1):95-102
- Jones AP, Genge M, Carmody L (2013) Carbonate melts and carbonatites. *Rev Mineral Geochem* 75:289-322
- Jones AP, Wyllie PJ (1983) Low-temperature glass quenched from a synthetic, rare earth carbonatite; implications for the origin of the Mountain Pass Deposit, California. *Economic Geology* 78(8):1721-1723

- Kueller F, Visocky A, Tuttle O (1966) Preliminary survey of the system barite-calcite-fluorite at 500 bars. Interscience, NY,
- Kumarapeli PS, Saul VA (1966) The St. Lawrence valley system: A North American equivalent of the East African rift valley system. Canadian Journal of Earth Sciences 3:639-658
- Mariano AN (1989) Nature of economic mineralization in carbonatites and related rocks. Carbonatites: Genesis and evolution: London, Unwin Hyman:149-176
- Migdisov AA, Williams-Jones A (2014) Hydrothermal transport and deposition of the rare earth elements by fluorine-bearing aqueous liquids. Mineralium Deposita 49(8):987-997
- Moore M, Chakhmouradian AR, Mariano AN, Sidhu R (2014) Evolution of rare-earth mineralization in the Bear Lodge carbonatite, Wyoming: Mineralogical and isotopic evidence. Ore Geology Reviews
- Noble A, Pickarts J, Larsen R (2013) Technical Report on the Mineral Reserves and Resources and Development of the Bull Hill Mine. NI 43-101 Technical Report
- Olson J, Shawe D, Pray L, Sharp W (1954) Rare-earth mineral deposits of the Mountain Pass district, San Bernardino county, California. Science 119:325-326
- Simandl G (2014) Geology and market-dependent significance of rare earth element resources. Mineralium Deposita 49:889-904
- Vallée M, Dubuc F (1970) The St-Honoré carbonatite complex, Quebec. Can Min Metall Bull 63(704):1384-1389
- Wall F, Mariano A (1996) Rare earth minerals in carbonatites: a discussion centred on the Kangankunde Carbonatite, Malawi. Rare Earth minerals, The Mineralogical Series

7:193-226

Williams-Jones AE, Migdisov AA, Samson IM (2012) Hydrothermal Mobilisation of the Rare Earth Elements—a Tale of “Ceria” and “Yttria”. *Elements* 8(5):355-360

Woolley A, Kempe D (1989) Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and element distribution. *Carbonatites: genesis and evolution* Unwin Hyman, London 619

Figures for the manuscript.

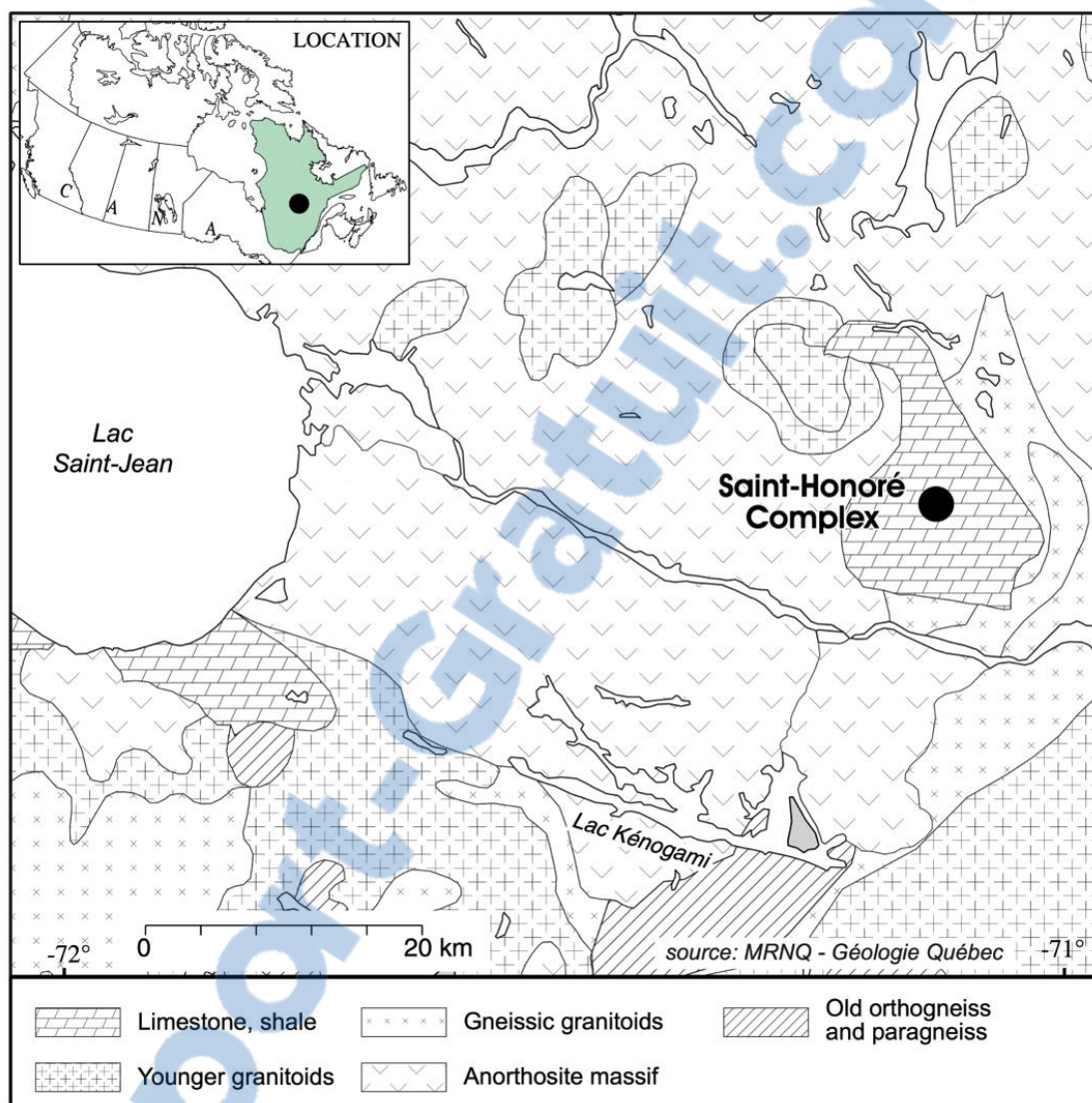


Fig. 1 : Location and local geology of the Saint-Honoré carbonatite complex

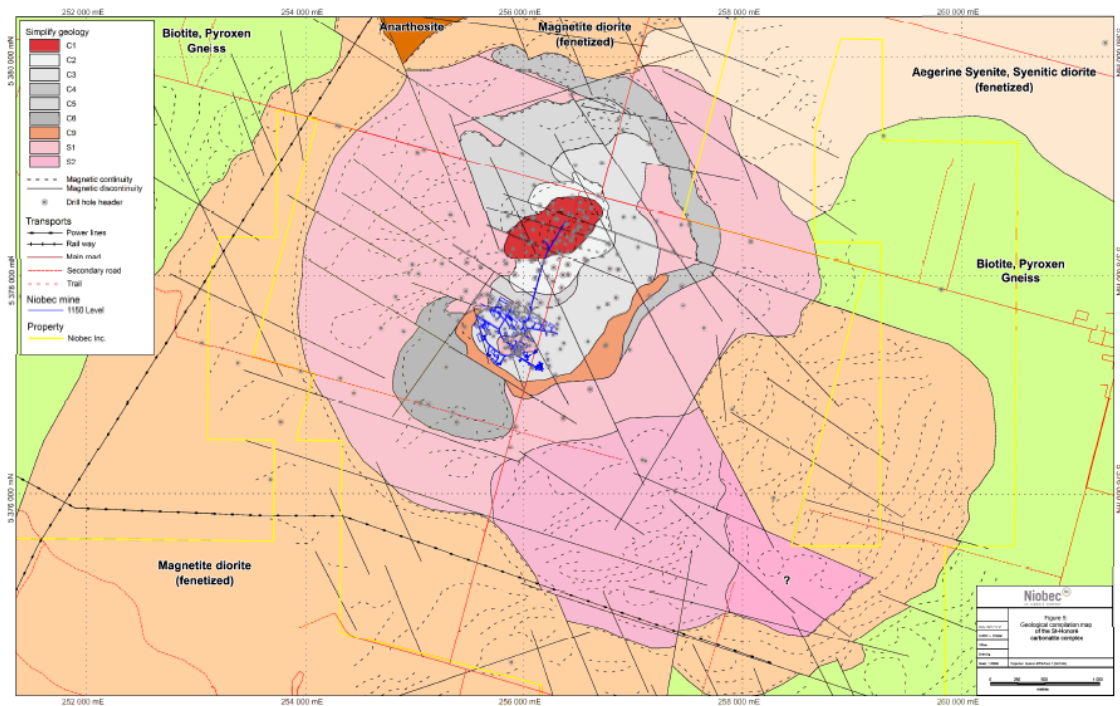


Fig. 2 : Geological map of the Saint-Honoré carbonatite complex (below the Ordovician limestone). The REE zone is represented in red in the center of the carbonatite. The pink unites are syenitic rocks. The gray units are carbonatite rocks. For carbonatitic units, darker is the tone of gray older is the unit.

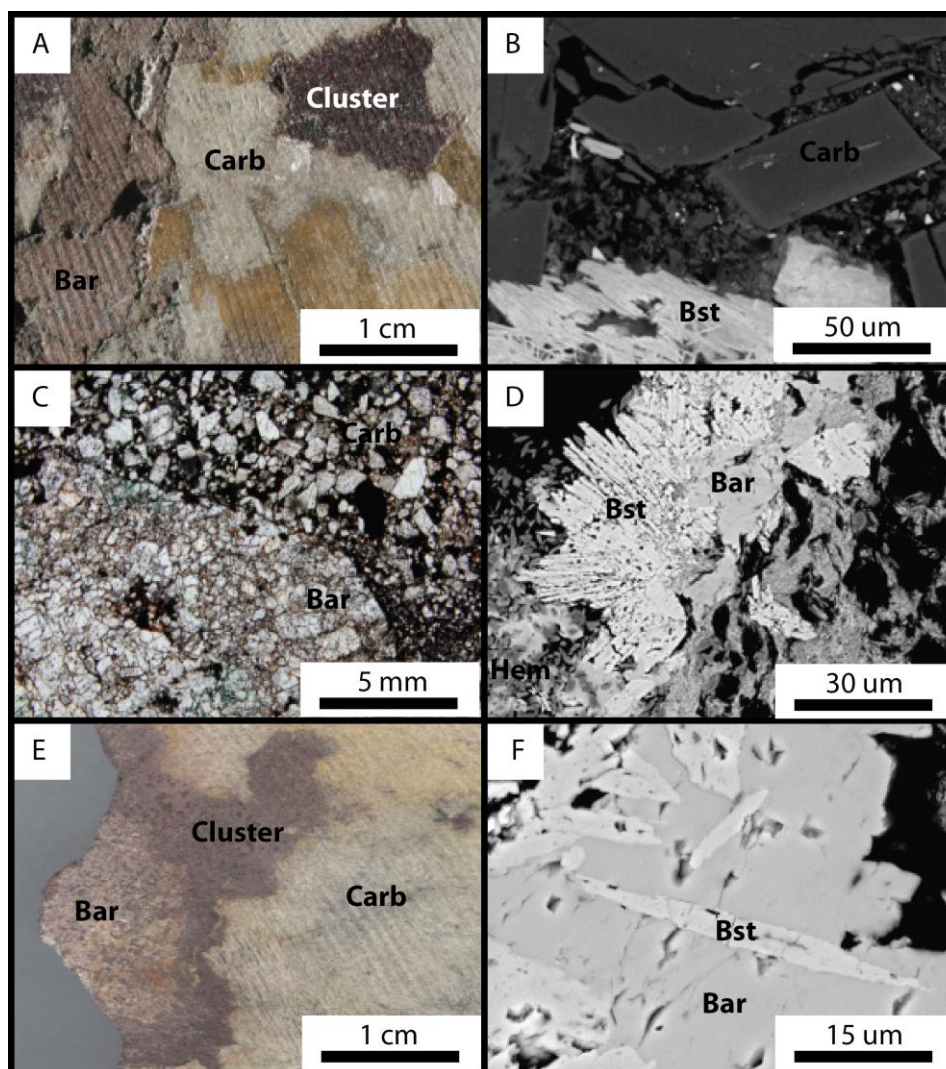


Fig. 3 :

- a) Field photograph of drill core in REE-rich Fe-carbonatite with purple polycrystalline clusters hosting the REE minerals.
- b) SEM (Jeol) image of low-intensity hydraulic breccia as suggested by carbonate clasts which are puzzle-shaped
- c) Photomicrograph (polarized natural light) of a large recrystallized barite crystal still showing an overall hexagonal shape (euhedral) with sharp edges.
- d) SEM (Zeiss) image of polycrystalline cluster showing the ameboidal shape, radial bastnaesite, monazite, barite, carbonate and hematite
- e) Field photograph of drill core showing barite with pristine core and altered rim.
- f) SEM (Zeiss) image of bastnaesite inclusions in a barite crystal suggesting early crystallisation of REE-minerals or co-crystallisation of barite and bastnaesite.



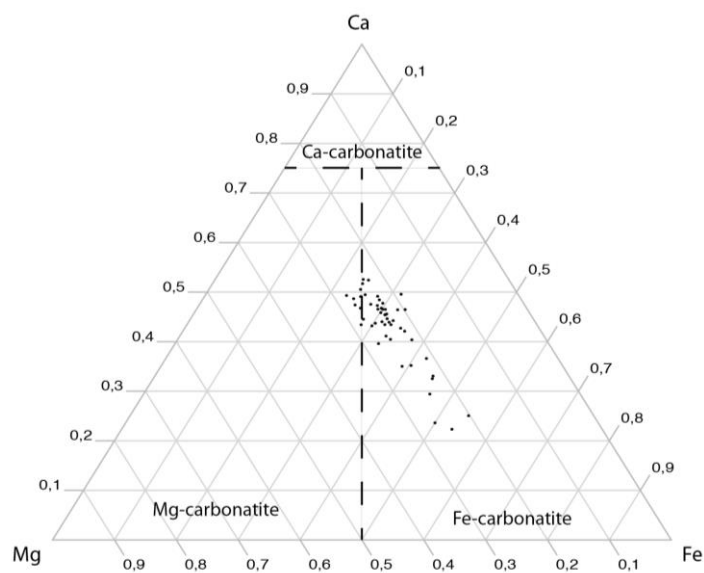


Fig. 4 : Classification of carbonatite at Saint-Honoré in a Ca-Mg-Fe diagram (Gittins and Harmer 1997)

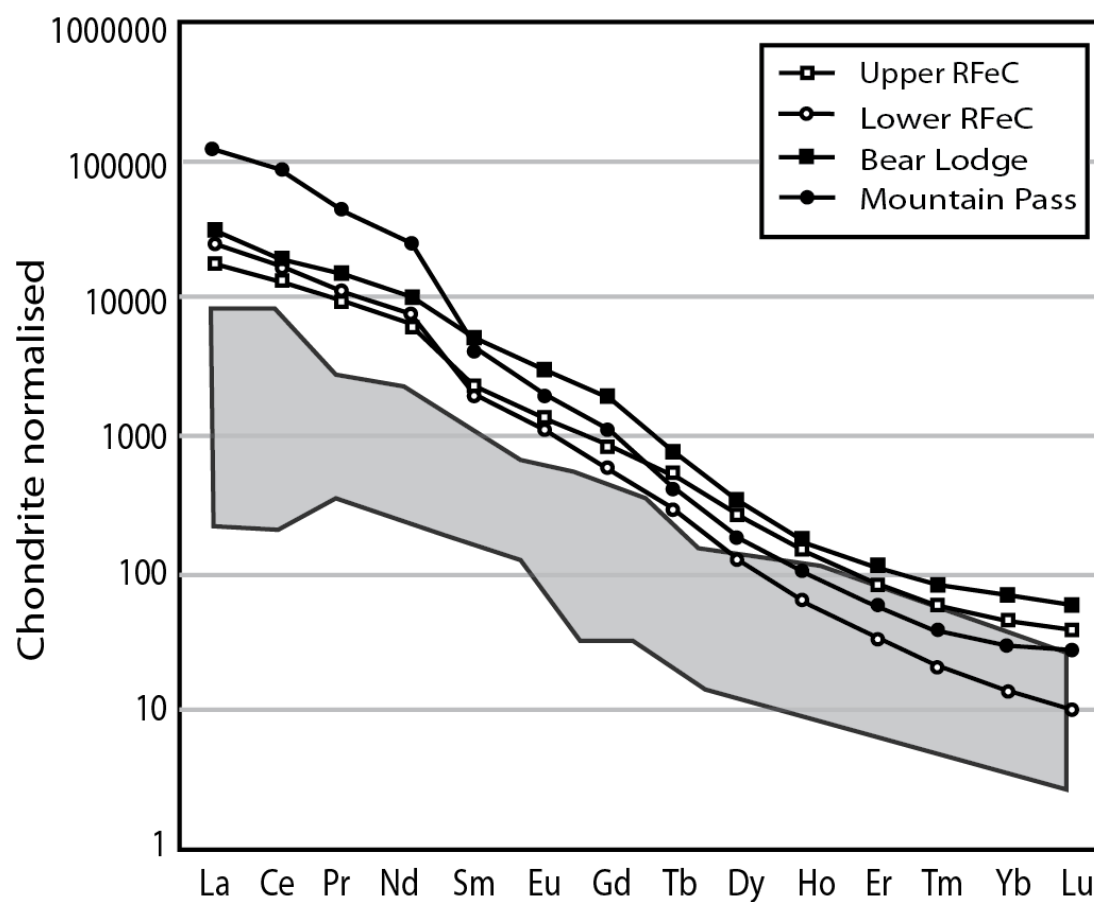


Fig. 5 : Comparaison of the upper part of the REE-rich Fe-carbonatite (Upper RFeC) and the lower part of the REE-rich Fe-carbonatite (Lower RFeC) with the field of ordinary carbonatite (Woolley et Kemp 1989), Mountain Pass as an example of magmatic mineralization (Haxel, 2005) and Bear Lodge as an example of hydrothermal mineralization.

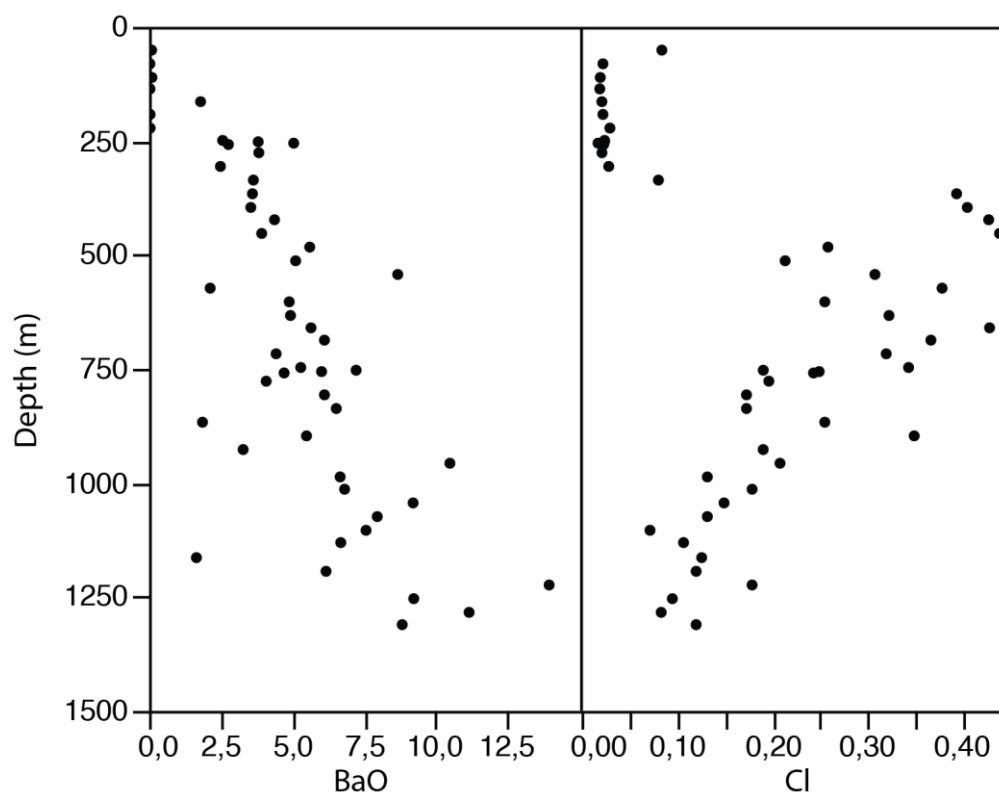


Fig. 6 : BaO and Cl in wt. % as a function of depth at the Saint-Honoré Fe-carbonatite.

Note that the uppermost 250 m are strongly weathered.

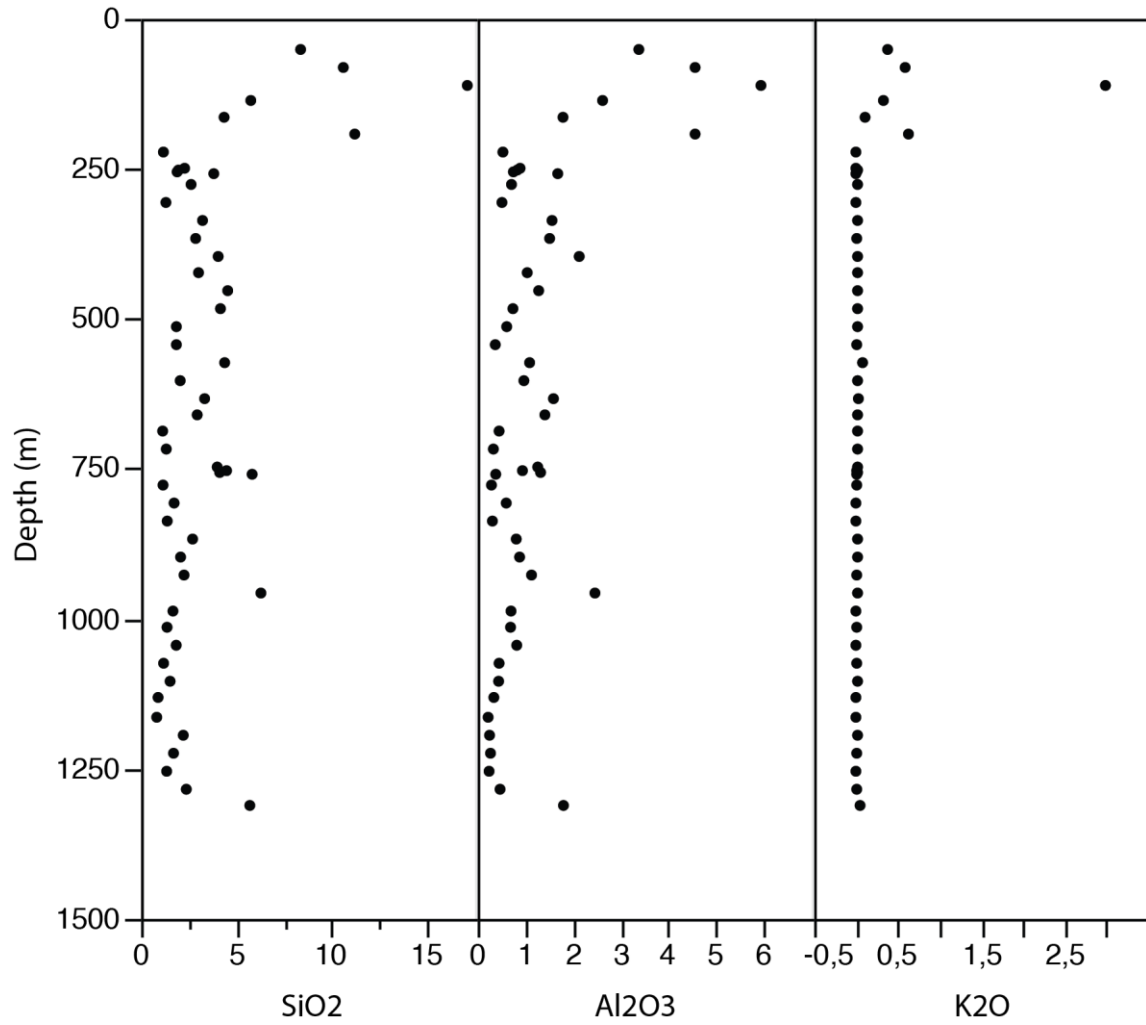


Fig. 7 : Abundance of silica, aluminium and potassium in wt. % with depth. Note that the uppermost 250 m are strongly weathered.

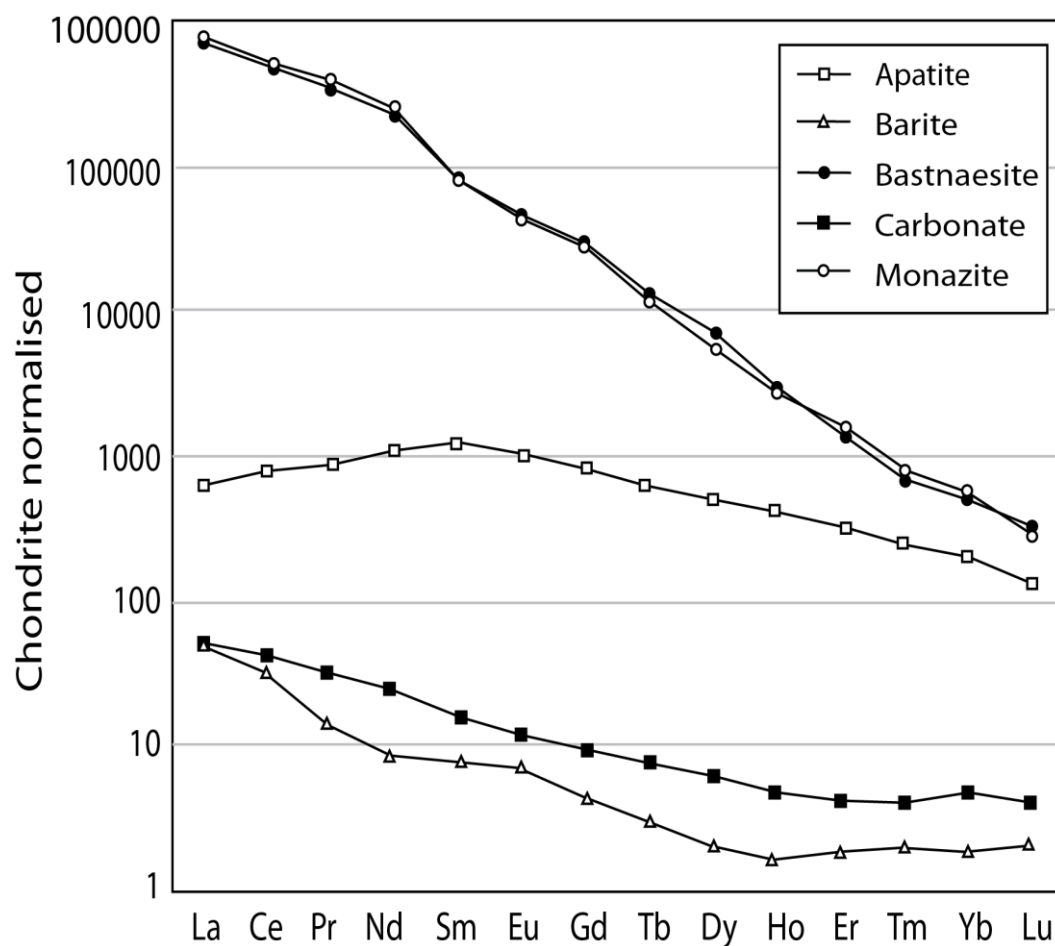


Fig. 8 : Representative Chondrite normalised REE pattern of main minerals by LA-ICP-MS. Reference materials used : NIST-610 for apatite and carbonates, CMP-1 (USGS reference material in preparation from Mountain Pass carbonatite; see Tremblay (2013) for details) for barite, bastnaesite and monazite.

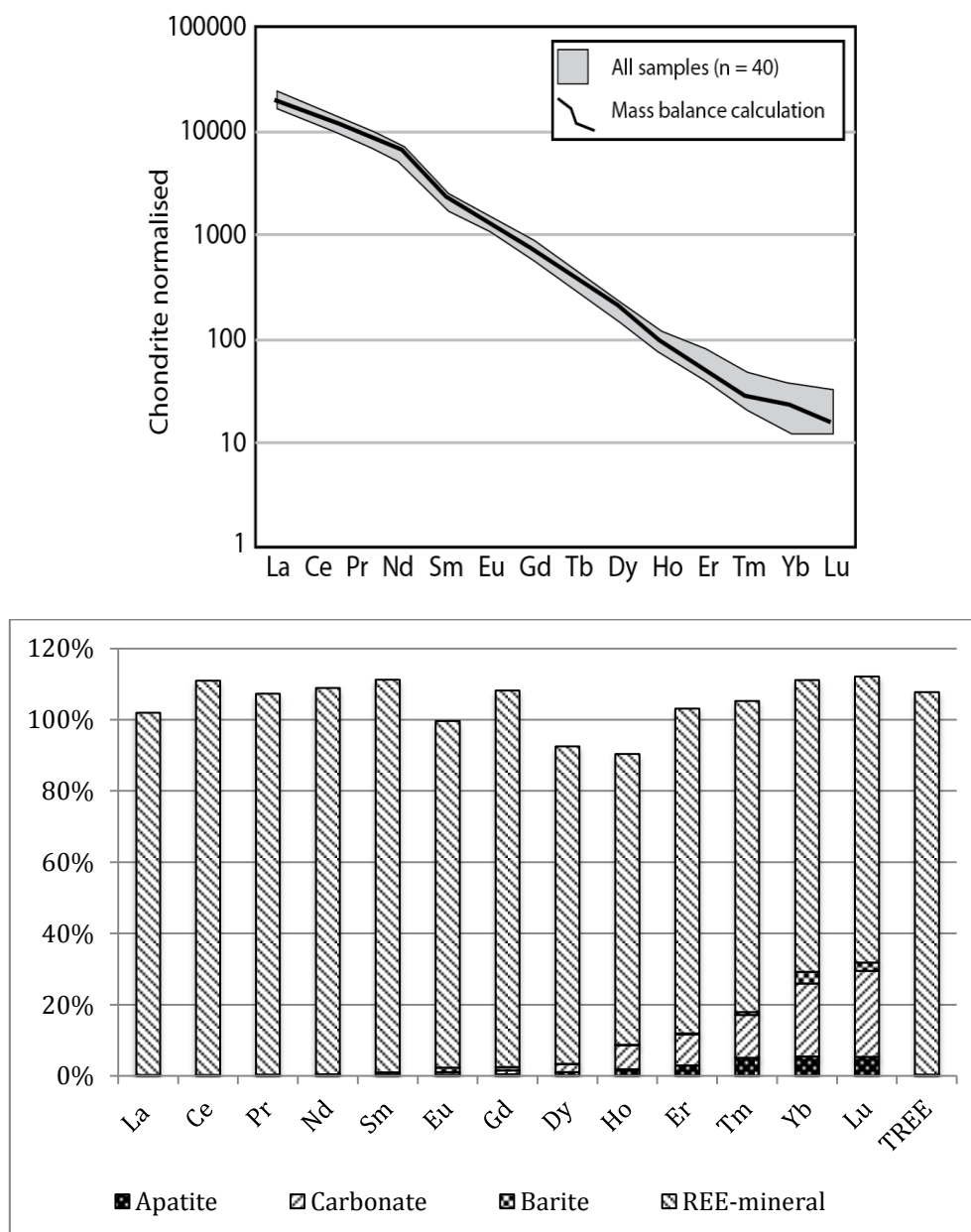


Fig.9 : Mass balance of REE from LA-ICP-MS datas. The calculation is made from this normative modelisation : 90,5 % carbonates, 6% barite, 3% REE-minerals and 0,5% apatite

a) Validation of the mass balance calculation. The results have a perfect fit with REE pattern of whole rocks.

b) Mass balance calculation for each REE. The LREE are dominantly controlled by REE-mineral.

Tables for the manuscript.

Table 1 : Representative analysis of different unit at St-honoré complexe (from Bélanger 1977)

	Nephiline syenite	Alkaline Syenite	Ca-carbonatite	Mg-carbonatite	Fe-carbonatite
La	31	30	29	209	7044
Ce	B.D.L	B.D.L	135	1102	29715
Y	64	63	230	110	100
Zr	838	1751	B.D.L	37	56
V	56	22	2	11	90
Cr	20	11	B.D.L	2	38
Co	236	96	B.D.L	2	36
Cu	35	34	63	135	424

Data in ppm
B.D.L : Below Detection Limit

TABLE 2 : Whole rocks analysis

Depth	51	81	111	136	164	192	222	249	252	255	258	276	306	336	366	396	423	453	483	513	543	573	603	633	660
SiO ₂	8,4	10,6	17,1	5,8	4,4	11,2	1,2	2,3	2,0	1,9	3,8	2,6	1,3	3,2	2,9	4,0	3,0	4,5	4,2	1,9	1,9	4,4	2,1	3,3	2,9
Al ₂ O ₃	3,4	4,6	5,9	2,6	1,8	4,6	0,5	0,9	0,8	0,8	1,7	0,7	0,5	1,6	1,5	2,1	1,0	1,3	0,7	0,6	0,4	1,1	1,0	1,6	1,4
Fe ₂ O ₃	12,2	14,7	11,5	12,6	11,8	16,4	12,9	15,3	15,2	13,7	14,7	11,6	28,4	20,6	14,2	22,2	15,8	18,3	13,8	21,9	13,1	13,5	13,2	13,6	14,2
MgO	11,7	12,6	11,3	13,7	13,1	12,0	11,8	11,5	11,3	11,0	11,4	11,8	10,5	10,4	11,2	11,0	11,3	10,5	11,0	10,7	10,1	12,1	10,8	11,2	10,8
CaO	23,4	21,2	18,3	23,7	23,6	19,3	27,2	23,3	22,2	23,2	22,7	23,9	13,0	17,9	22,3	16,0	20,8	19,5	21,0	16,1	21,2	23,2	23,2	21,6	20,8
Na ₂ O	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,2	0,2	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,4	0,3
P ₂ O ₅	2,0	1,9	0,8	1,0	0,4	0,2	1,0	0,9	0,6	0,3	0,5	0,0	0,4	0,5	0,7	0,8	0,5	1,7	0,7	0,1	0,3	0,2	0,0	0,1	0,0
K ₂ O	0,4	0,6	3,0	0,3	0,1	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
TiO ₂	0,4	0,6	0,2	0,2	0,4	0,3	0,1	0,1	0,4	0,3	0,4	0,8	0,0	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,7	1,5
P ₂ O ₅	1,9	2,0	0,8	0,9	0,4	0,2	0,9	0,9	0,5	0,3	0,5	0,0	0,4	0,5	0,7	0,8	0,4	1,9	0,7	0,1	0,3	0,2	0,1	0,0	0,0
MnO	1,5	1,1	1,0	1,3	1,5	1,2	1,9	2,0	1,9	1,8	1,8	1,5	3,0	2,0	1,6	2,0	1,7	1,8	1,7	2,4	1,8	1,5	1,7	1,4	1,5
BaO	0,1	0,0	0,1	0,0	1,8	0,0	0,0	2,6	3,8	5,0	2,8	3,8	2,5	3,6	3,6	3,6	4,4	3,9	5,6	5,1	8,7	2,1	4,9	4,9	5,7
SrO	0,2	0,3	0,3	0,4	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3
Nb ₂ O ₅	0,3	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,0	0,1	0,2	0,1	0,2	0,4	0,0	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,8
CO ₂	32,9	34,8	38,3	35,1	34,2	30,6	39,2	32,1	37,6	37,9	37,6	35,9	37,9	37,0	38,0	35,9	32,0	38,1	34,3	34,0	35,9	34,6	39,8	32,6	38,6
S	3,2	2,8	1,7	0,6	2,5	2,5	1,4	2,7	0,8	1,5	1,8	2,1	1,8	1,8	2,0	1,7	2,2	1,6	1,8	2,3	1,3	1,1	1,2	2,7	1,6
Cl	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,4
TREEO	2,0	0,6	0,6	1,4	2,4	1,5	2,2	1,9	2,0	1,9	2,1	2,2	1,9	1,9	2,4	1,8	1,7	2,0	1,8	2,0	1,8	1,3	1,7	2,2	2,0
Total	104,3	108,6	111,2	100,1	98,9	101,1	100,9	97,0	99,7	100,3	102,5	97,9	102,2	102,0	102,5	103,2	96,2	106,7	98,4	98,0	97,9	96,8	100,7	97,4	102,9
La	4780	970	1280	3400	5720	3340	4420	4010	4320	4110	4440	5580	3780	3910	5920	3870	3720	3980	3580	3410	3750	2880	3510	5080	4450
Ce	8120	2230	2540	5770	9460	5900	8850	7520	8060	7840	8610	9040	7790	7750	9830	7610	7140	8420	7370	8260	7630	5210	6930	8990	8110
Pr	840	280	290	610	1000	640	1060	870	910	890	910	920	940	900	1010	870	770	950	820	970	820	560	780	980	870
Nd	2770	1060	1030	2030	3320	2190	3700	2970	3190	3030	3190	2910	3260	3120	3260	2870	2580	3240	2750	3450	2700	1860	2630	3140	2870
Sm	310	130	120	210	350	250	400	330	390	320	340	330	360	370	390	300	290	360	280	370	260	200	300	360	320
Eu	66	28	26	41	77	57	79	74	101	74	89	81	75	84	93	62	63	88	62	85	60	47	73	98	91
Gd	159	67	58	87	163	125	169	138	229	139	228	170	134	170	181	109	117	196	123	181	121	103	170	267	268
Tb	16	7	6	9	16	13	15	13	26	14	23	18	11	17	15	9	9	19	12	16	12	11	18	32	37
Dy	49	25	21	35	58	45	45	50	90	47	90	60	36	57	48	25	25	57	34	46	35	42	54	102	120
Ho	6,2	3,9	3,1	5,4	7,3	5,2	5,4	6,3	8,9	5,2	10,8	6,1	3,6	5,5	4,9	2,4	2,9	6,2	3,8	4,7	4,3	5,8	6,2	10,6	12,9
Er	12,1	9,4	6,1	11,2	12,8	8,4	11,0	12,8	14,2	9,5	21,0	8,9	5,6	8,3	8,0	3,9	5,0	10,7	6,8	6,3	8,1	12,6	9,8	14,1	22,2
Tm	1,2	1,1	0,6	1,2	1,1	0,7	1,2	1,3	1,3	1,0	1,9	0,6	0,5	0,7	0,7	0,4	0,5	1,2	0,9	0,6	0,9	1,8	1,1	1,1	2,3
Yb	6,0	6,0	3,0	6,0	6,0	4,0	6,0	7,0	6,0	5,0	9,0	3,0	2,0	3,0	3,0	2,0	3,0	7,0	5,0	3,0	5,0	10,0	6,0	5,0	12,0
Lu	0,8	0,8	0,3	0,7	0,7	0,5	0,8	0,8	0,7	0,7	1,2	0,3	0,3	0,4	0,5	0,3	0,3	1,1	0,8	0,4	0,7	1,6	0,8	0,6	1,6
Zn	486	225	156	112	125	211	71	129	287	128	136	145	169	128	103	180	106	132	180	294	127	63	70	91	234
Th	437	220	235	202	388	373	409	403	475	221	618	470	475	583	727	405	428	638	352	566	335	324	524	730	654

Depth	687	717	747	753	756	759	777	807	837	867	897	927	957	987	1014	1044	1074	1104	1131	1164	1194	1224	1254	1284	1311
SiO2	1,1	1,3	4,0	4,5	4,1	5,8	1,2	1,7	1,4	2,7	2,1	2,3	6,3	1,7	1,4	1,8	1,2	1,5	0,9	0,8	2,2	1,7	1,3	2,4	5,7
Al2O3	0,5	0,3	1,3	0,9	1,3	0,4	0,3	0,6	0,3	0,8	0,9	1,1	2,5	0,7	0,7	0,8	0,5	0,4	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,5	1,8
Fe2O3	14,9	11,4	14,8	14,4	14,3	10,8	17,0	15,1	13,3	12,6	15,5	15,4	14,9	21,7	15,4	24,4	18,8	23,5	17,7	11,5	14,7	10,9	13,0	11,0	14,6
MgO	8,9	11,3	11,0	10,5	10,8	10,6	10,9	11,6	11,0	12,8	10,0	12,2	9,2	11,4	11,8	11,1	11,4	12,4	11,8	14,0	12,3	11,0	11,6	11,2	8,6
CaO	23,4	24,3	20,8	19,5	20,9	23,7	20,8	20,5	21,8	24,5	22,1	21,7	17,5	13,8	19,0	10,2	16,4	11,1	15,9	24,8	17,7	16,8	18,7	19,5	20,1
Na2O	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,5	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2
P2O5	6,0	1,8	0,5	0,4	2,3	2,7	0,4	1,2	1,0	0,6	6,1	1,1	6,7	0,7	2,4	1,0	0,9	0,4	1,2	0,3	1,0	1,1	0,6	1,4	4,5
K2O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
TiO2	0,4	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,0	0,3	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	0,7
P2O5	6,0	1,8	0,4	0,5	2,2	2,8	0,5	1,2	1,0	0,7	6,0	1,1	7,3	0,6	2,1	1,0	0,9	0,4	1,2	0,2	1,0	1,0	0,5	1,2	4,1
MnO	1,6	1,6	1,5	1,6	1,4	1,4	2,1	1,8	1,7	1,5	1,7	1,7	1,4	2,6	1,9	2,6	2,2	2,5	2,1	1,7	1,9	1,3	1,6	1,3	1,2
BaO	6,1	4,4	5,3	7,2	6,0	4,7	4,1	6,1	6,5	1,9	5,5	3,3	10,5	6,7	6,8	9,2	8,0	7,6	6,7	1,7	6,2	14,0	9,2	11,2	8,8
SrO	0,5	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,6	0,3	0,6	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,3	0,4	0,4	0,5	0,4
Nb2O5	0,3	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3
CO2	37,2	40,5	31,7	38,9	38,8	36,9	38,9	36,5	35,1	37,6	33,9	36,0	35,3	39,1	36,0	38,2	32,8	35,2	37,5	37,5	40,0	41,4	38,2	33,0	31,0
S	1,8	1,2	2,0	1,8	0,9	2,2	1,6	1,9	1,3	1,6	1,1	1,2	1,4	1,1	0,5	0,9	1,0	1,8	1,4	1,1	1,1	1,0	1,1	0,7	0,5
Cl	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
TRREO	2,1	2,4	1,9	2,0	2,4	2,9	2,4	1,9	3,2	1,6	1,2	2,6	2,0	2,5	2,9	2,1	2,2	2,1	4,4	2,0	2,7	2,6	2,5	3,3	2,3
Total	111,6	103,6	96,4	103,2	106,6	106,0	101,0	101,3	98,6	100,2	107,5	100,6	116,6	103,3	101,7	104,3	97,0	99,9	102,1	96,6	102,1	104,1	99,9	97,8	105,1
La	3890	5050	4050	4150	5160	6270	5050	4420	6880	3570	2400	5620	4070	5720	6540	4510	5000	4850	10800	4470	6830	7910	6590	8660	6000
Ce	8300	9990	8010	8730	10200	12300	10500	7920	13300	6570	4580	11100	8240	10900	12300	9120	9510	9270	18800	8510	11700	10600	10600	13600	9840
Pr	930	1020	830	920	1020	1260	1060	800	1400	680	500	1180	870	1110	1190	930	940	880	1750	830	1060	910	1000	1300	930
Nd	3230	3300	2760	3080	3350	4170	3500	2630	4570	2250	1750	3960	2850	3500	3760	2980	2960	2640	5250	2640	3040	2450	2960	3930	2760
Sm	440	320	300	320	340	440	330	270	430	240	250	390	310	290	310	250	270	190	390	210	180	180	240	410	240
Eu	120	76	72	72	82	104	71	71	96	58	73	88	91	62	75	61	68	46	84	44	40	48	51	101	56
Gd	332	187	166	159	193	244	157	142	189	127	174	178	212	104	135	104	124	81	152	84	67	105	86	195	105
Tb	44	25	16	16	23	27	15	16	18	14	21	17	26	8	12	10	11	7	14	7	7	12	7	17	11
Dy	169	93	54	47	77	92	44	57	55	46	83	54	102	20	40	30	28	20	40	18	20	39	21	47	38
Ho	21,5	11,5	6,5	5,2	9,3	11,1	5,0	7,2	6,6	5,8	11,8	7,0	14,0	2,5	5,8	3,6	2,9	2,3	4,6	1,9	2,5	5,0	2,3	4,3	4,7
Er	42,1	22,2	11,5	8,7	16,9	20,4	8,4	12,9	11,7	12,5	22,1	12,8	25,7	4,2	12,6	6,1	4,6	3,7	7,4	3,2	4,6	8,0	3,4	6,1	9,0
Tm	4,9	2,6	1,2	0,8	1,8	2,3	0,9	1,3	1,2	1,7	2,0	1,1	2,0	0,4	1,2	0,5	0,4	0,3	0,6	0,3	0,4	0,6	0,3	0,5	0,8
Yb	28,0	14,0	7,0	5,0	10,0	12,0	5,0	6,0	6,0	10,0	9,0	5,0	9,0	2,0	6,0	2,0	2,0	1,0	2,0	1,0	2,0	2,0	1,0	2,0	4,0
Lu	3,7	1,6	0,9	0,7	1,3	1,6	0,7	1,0	0,8	1,4	1,0	0,6	1,0	0,2	0,7	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,5
Zn	84	67	495	340	608	68	161	189	452	102	272	187	3150	984	467	2920	1080	3800	2190	1070	1580	428	624	477	52
Th	834	425	555	471	572	799	388	566	530	404	589	513	567	285	464	333	551	285	388	245	200	327	271	895	367

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce mémoire de maîtrise en sciences de la Terre est principalement axé sur l'étude pétrographique de la Fe-carbonatite du complexe alcalin de Saint-Honoré. Ce mémoire est constitué d'un seul chapitre contenant un manuscrit soumis au journal *Economic geology* et a été corrigé par plusieurs relecteurs (L.P. Bédard, D. Gaboury, G. Matton et S. Thivierge). De plus, l'anglais a été vérifié par le service *Nature Publishing Group Language Editing*.

Ce manuscrit est basé sur les observations recueillies sur environ 150 échantillons provenant de forages dispersés dans le gisement. Les lames minces polies ont été effectuées dans le kérosène afin de préserver les minéraux solubles telle l'halite. Une trentaine d'échantillons sélectionnés ont été observés au MEB du CURAL à l'Université du Québec à Chicoutimi, à celui du département de géologie de l'Université de Laval ou au laboratoire de IOS Services Géoscientifiques afin d'identifier les phases et les textures qui sont trop petites pour être caractérisé au microscope polarisant. Des analyses *in situ* au LA-ICP-MS effectuées au LabMaTer de l'UQAC ont permis d'effectuer un bilan de masse pour déterminer les phases contrôlant les ETR. Parallèlement, des analyses géochimiques en roches totales supplémentaires à celles réalisées par Niobec ont été effectuées sur 50 échantillons recueillis le long du trou de forage numéro 33. Ce trou a été sélectionné puisqu'il est le plus profond et puisqu'il passe au centre de la zone minéralisée. Ainsi, ce forage est considéré comme adéquat pour vérifier la zonalité verticale du gisement.

Les conclusions du manuscrit sont les suivantes :

1. La minéralisation en terres rares légères est contrôlée entièrement par la monazite et

la bastnaesite. Pour les terres rares lourdes, les carbonates peuvent en contrôler jusqu'à 30%. Les apatites sont riches en terres rares lourdes, mais leurs proportions sont si faibles que l'impact sur le bilan de masse est insignifiant.

2. La mise en place de la minéralisation en ETR dans la Fe-carbonatite de Saint-Honoré a d'abord cristallisé du magma carbonaté. En effet, on retrouve des inclusions de bastnaesite dans les minéraux primaires. Par la suite, un fluide hydrothermal a remobilisé la minéralisation magmatique en ETR pour la recrystalliser sous forme aciculaire. Ce fluide hydrothermal est accompagné de silicification, de résorption de minéraux primaires et d'ajout d'halite. Le Cl (halite) est proposé pour être l'agent transporteur des ETR dans le fluide hydrothermal.
3. L'intensité de l'activité hydrothermale diminue avec la profondeur. En effet, l'effet de l'hydrothermalisme est moins important avec la profondeur. La diminution d'inclusions fluides secondaires, la diminution de la concentration en Cl et la diminution de la bréchification avec la profondeur sont les arguments démontrant cette diminution de l'hydrothermalisme avec la profondeur.
4. Les cristaux de baryte ont cristallisé magmatiquement. De plus, la concentration en baryum est très forte par rapport aux autres carbonatites. En fait, puisque Mountain Pass, seule autre carbonatite ayant une minéralisation en ETR magmatique, est aussi riche en baryte primaire, il est proposé que les teneurs élevées en Ba et la baryte primaire soient des indicateurs de minéralisation magmatique des ETR.

Suite à ce projet, une liste de recommandations peut être formulé pour améliorer la compréhension de la Fe-carbonatite de Saint-Honoré ainsi que la minéralisation en ETR

dans les carbonatites en général :

1. Cartographier et comprendre la répartition de la bastnaesite par rapport à la monazite pour avoir un meilleur contrôle minéralogique du gisement. Ceci fait, l'interpréter l'ordre de mise en place des différentes phases minéralogiques porteuse de la minéralisation en ETR.
2. La Fe-carbonatite étant en fait une immense brèche, les unités se retrouvent mélangées. Ce mélange rend difficile l'observation d'une évolution magmatique ou hydrothermale. Il est proposé d'isoler à la scie les fragments de la brèche de la matrice pour les analyser indépendamment. Ainsi, une identification et une séparation des événements magmatiques et hydrothermaux seraient possibles. Il serait ainsi possible de déterminer l'influence de la bréchification sur la minéralisation.
3. Déterminer s'il y a un lien thermodynamique reliant la cristallisation magmatique de la baryte avec la bastnaesite. Déterminer expérimentalement les conditions permettant la cocrystallisation magmatique des ETR et de la baryte dans la Fe-carbonatite de Saint-Honoré.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement M. L. Paul Bédard initiateur et directeur de ce projet pour son aide, sa patience, ses encouragements, son engouement pour le projet, ses conseils, son temps et encore plus ... Bref, merci pour tout, cette aventure en sa compagnie fut très stimulante et j'espère avoir l'occasion de relever de nouveaux défis avec lui. Je tiens également à remercier M. Damien Gaboury, codirecteur du projet, pour ses conseils et sa participation lors de la rédaction du manuscrit. Ce projet n'aurait pas existé sans la généreuse participation de l'équipe de Niobec. Merci à Steve Thivierge, Guillaume Matton, Louis Grenier, Marc Lavoie, Jean-François Tremblay, Alexis Gauthier-Ross et Élisabeth Côté. Les amis sont essentiels pour garder le moral. Merci pour ces belles soirées, ces nombreuses aventures et ces rencontres inoubliables. Entre autres, merci à Rose Anne Bouchard, Gabriel Côté et Marie-Odile Chartier, car vous faites une différence dans ma vie. Je tiens également à remercier Lou Millot, Jean-François Boivin, Robby Aumond, Véronique Lafrance, Jean-Philippe Arguin, Jean-David Pelletier, Stéphanie Duval, Patrice Rioux, Émile Bouchard, Sarah Dare, Laurène Wavrant et tous ceux qui se reconnaîtront. Finalement, merci à mes parents de croire en moi et de m'encourager dans les projets que j'entreprends.

RÉFÉRENCES

- Béland, S. (1986). Analyse minéralogique d'une zone à terres rares de la mine Niobec à Saint-Honoré. Unité d'enseignement des sciences de la terre, UQAC. Rapport de projet de fin d'études 55 pp.
- Bell, K. and J. Blenkinsop (1987). Nd and Sr isotopic compositions of East African carbonatites: implications for mantle heterogeneity. *Geology* 15: 99-102.
- Bilal E., De Mello F.M., Soubiès F. et Bounakhla M. (2012). REE minerals in Catalão II, Goiás, Brazil. *Romanian Journal of Mineral Deposits* 85 : 14-18.
- Castor, S.B. (2008) Rare Earth Deposits of North America. *Resource Geology* 58: 337-347.
- Chakhmouradian, A. R. and F. Wall (2012). Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more). *Elements* 8: 333-340.
- Chakhmouradian, A. R. and A. N. Zaitsev (2012). Rare Earth Mineralization in Igneous Rocks: Sources and Processes. *Elements* 8: 347-353.
- Chao, E., J. Back, et J.A. Minkin (1992). "Host-rock controlled epigenetic, hydrothermal metasomatic origin of the Bayan Obo REEFe-Nb ore deposit, Inner Mongolia, PRC." *Applied Geochemistry* 7: 443-458.
- Fournier, A. (1993). Magmatic and hydrothermal controls of LREE mineralization of the St.-Honoré carbonatite, Québec., Mémoire de maitrise, Department of Earth and Planetary Sciences, McGill University. 95 pp.
- Gauthier, A. (1979). Étude minéralogique, pétrographique et géochimique de la zone à terres rares de la carbonatite de St-Honore. Mémoire de maitrise, Unité d'enseignement des sciences de la Terre, UQAC. 148 pp.
- Hatch, G. P. (2012). Dynamics in the Global Market for Rare Earths. *Elements* 8: 341-346.

- Haxel, G. (2005). Ultrapotassic Mafic Dikes and Rare Earth Element and Barium-Rich Carbonatite at Mountain Pass. Open-File Report. 1219, 30 pp.
- Hoernle, K., G. Tilton, M.J. Le Bas, S. Duggen et D. Garbe-Schönberg. (2002). Geochemistry of oceanic carbonatites compared with continental carbonatites: mantle recycling of oceanic crustal carbonate. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 142: 520-542.
- Mariano, A. N. (1989). Nature of economic mineralization in carbonatites and related rocks. dans K. Bell (Ed.) *Carbonatites: Genesis and evolution*: London, Unwin Hyman p. 149-176.
- Olson, J. C., D.R. Shawe, L.C. Pray et W.N. Sharp (1954). Rare-earth mineral deposits of the Mountain Pass district, San Bernardino county, California. *Science* 119: 325-326.
- Smith M.P., Campbell L.S. and Kynicky J. (2015). A review of the genesis of the world class Bayan Obo Fe–REE–Nb deposits, Inner Mongolia, China: Multistage processes and outstanding questions *Ore Geology Reviews* 64: 459-476.
- Vallée, M. et F. Dubuc (1970). The St-Honoré carbonatite complex, Québec. *Canadian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin* 73: 346-356. .
- Verplanck, P. L. and B. S. Van Gosen (2011). Carbonatite and alkaline intrusion-related rare earth element deposits—A deposit model. Open-File Report. 1256, 6 pp.

ANNEXE 1

Tableau des pourcentages de minéraux de lames minces polies sélectionnées.

No LMP	Texture prin.	Carbonate	Baryte	Amas	Pyrite	Chlorite	Apatite	Matrice
21-494	Bréchique	80	1	1	2	0	0	16
24-410	Str Apa	20	1	5	0	0	75	0
29-342	Bréchique	90	2	0	0	0	0	8
29-346	Bréchique	90	3	0	0	0	0	7
29-376	sub-massive	80	0	20	0	0	0	0
29-381	Sub-massive	89	1	10	0	0	0	0
29-412	Sub-massive	88	10	0	2	0	0	0
29-433	Bréchique	60	10	0	0	0	0	30
29-441	sub-massive	35	0	5	30	0	0	30
33-1058	Str Apa-Chl	30	0	0	2	28	40	0
33-1183-A	Cluster	0	0	100	0	0	0	0
33-1207	Cluster	0	0	100	0	0	0	0
33-1233	Sub-massive	55	5	40	0	0	0	0
33-404	Sub-massif	30	55	5	0	10	0	0
33-499	Sub-massive	30	60	10	0	0	0	0
33-578	Massif	70	29	1	0	0	0	0
33-585	Massive	40	0	60	0	0	0	0
33-648	Sub-massive	50	45	5	0	0	0	0
33-678	Bréchique	60	5	0	2	0	0	33
33-968	Sub-massive	70	1	28	1	0	0	0
33-981	Massive	80	2	18	0	0	0	0
34-350	Sub massif	60	40	0	1	0	0	0
43-494	Bréchique	95	1	0	5	0	0	0
44-231	Sub-massif	92	0	2	3	3	0	0
44-352	Sub-brechique	85	0	1	14	0	0	0
44-391	Sub-massif	100	0	0	0	0	0	0
44-78	Sub-massive	90	0	10	0	0	0	0
44-84	Massif	97	0	2	0	1	0	0
45-435	Sub-massive	94	0	5	1	0	0	0
45-471	Sub-brechique	95	0	5	1	0	0	0
46-235	Bréchique	40	1	59	0	0	0	0
46-360	Sub-massif	60	30	10	0	0	0	0
47-641	Bréchique	80	2	0	1	0	0	17
48-237	Sub-brechique	80	0	15	5	0	0	0
49-289	Bréchique	92	0	2	3	3	0	0
49-613	Bréchique	85	5	0	0	0	0	10

Information		Lithologie						Minéralogie							Altération				Texture					
Forage	Prof. (m)	C1	C2	VEINE	Breche			Barite	Amas				Apatite	Pyrite	Hématite		Sidérite		FO	Grosseur des cristaux				
					Faible	Moyen	Intense		Mauve	Bourguonne	Brun	Noire			Faible	Intense	Faible	Intense		< 1mm	1- 50 mm	0,5 - 2 cm	> 2 cm	
12	422					X				X								X				X		
15	340	X							X			X					X					X	X	
18	444					X												X					X	
19	122					X										X								
21	494	X				X				X		X		X							X		X	
23	440	X								X		X										X		
24	410	X						X		X													X	
24	442	X								X												X		
29	381	X								X	X												x	
29	346	X				X				X													X	
29	427				X								X										X	
29	412			X		X	X	X		X				X						X	X			
29	595					X						X				X			X					
29	376	X								X													X	
29	412	X		X			X			X				X									X	
29	348						X	X		X										X				
29	638	X								X												X		
29	357						X			X										X				
29	438	x								x		x											x	
33	1281	X						X		X													X	
33	657						X	X												X				
33	583	X						X	X														X	
33	588	X						X				X											X	
33	578			X				X																
33	1178	X						X									X						X	X
33	585	X						X	X	X														X
33	1207	X						X	X			X											X	X
33	1177	X						X	X								X						X	
33	1175			X		X		X														X		
33	1254	X						X	X	X							X							X
33	1281	X						X		X		X												X
33	1233	X						X		X														X
33	499	X						X		X														

33	468	X					X		X										X	X
33	543	X					X		X			X							X	
33	596	X					X												X	
33	604					X	X	X										X	X	
33	525	X				X	X	X				X		X		X		X	X	X
33	404	X					X	X	X		X				X				X	
33	1333	X						X											X	
33	678					X	X	X										X	X	
33	689	X					X		X										X	
33	668						X											X		
33	1112	X					X	X												X
33	968	X						X											X	
33	1058	X			X				X							X			X	
33	981	X						X				X							X	
33	1161	X					X		X										X	
33	1185	X						X						X					X	
33	1087			X	X				X										X	
33	1270	X					X		X											X
33	677					X	X										X			
33	979	X					X													X
33	1113	X					X		X										X	
33	1202				X			X				X							X	X
34	1156	X					X	X						X						X
34	350	X							X			X							X	
34	289	X					X		X		X							X		
34	1217	X						X	X					X						X
35	910	X					X	X												X
37	720	X						X						X					X	
42	941	X							X										X	
42	988	X							X			X		X			X		X	
43	106					X			X								X			
43	539	X							X			X							X	
43	494					X	X		X								X	X		
43	439	X							X	X					X				X	
43	589	X					X	X												X
43	588	X							X		X							X	X	
44	84	X							X		X							X		
44	247						X				X							X	X	
44	46					X										X				
44	39					X								X			X			
44	231	X							X										X	
44	252	X									X							X		
44	321	X									X	X						X	X	
44	352	X						X				X		X					X	

ANNEXE 3

Analyse des ETR dans les apatites, carbonates et baryte par LA-ICP-MS.

	Apatite ¹									Carbonate ¹													
	Ap1	Ap2	Ap3	Car1	Car2	Car3	Car4	Car5	Car6	Car7	Car8	Car9	Car10	Car11	Car12	Car13	Car14	Car15	Car16	Car17	Car18	Car19	Car20
La	110,0	185,3	155,2	50,0	11,4	5,0	9,7	12,7	10,7	3,1	2,9	9,0	5,2	30,1	0,8	1,6	19,5	4,5	7,3	2,7	7,0	15,1	9,2
Ce	375,2	585,0	491,4	98,2	20,9	19,9	17,6	40,2	27,5	7,9	11,6	21,5	13,6	97,9	3,4	5,8	54,2	11,9	19,2	5,7	18,3	43,3	26,1
Pr	63,2	104,5	81,0	9,2	2,4	2,8	2,0	3,2	3,5	1,0	1,8	2,4	1,6	8,5	0,6	1,0	6,3	1,7	2,3	0,6	2,0	5,3	3,4
Nd	400,9	608,0	505,4	28,8	9,1	11,0	6,6	11,8	13,3	4,2	8,3	9,1	6,3	25,1	3,5	5,1	23,8	7,5	9,2	2,3	7,5	20,5	13,5
Sm	159,9	214,1	187,6	3,8	1,9	2,0	1,4	2,2	3,1	1,4	2,3	2,0	1,5	3,8	1,4	2,0	5,1	1,8	2,2	0,7	1,9	3,7	3,0
Eu	52,0	64,5	59,2	0,9	0,7	0,5	0,4	0,6	0,9	0,5	0,7	0,8	0,4	0,8	0,4	0,6	1,3	0,5	0,7	0,2	0,6	1,0	0,8
Gd	147,8	177,5	165,4	2,4	2,5	1,2	1,1	1,5	2,8	1,2	1,9	2,7	1,1	1,8	1,1	1,5	3,4	1,6	2,1	0,6	1,7	2,5	2,3
Dy	123,2	124,4	124,8	1,1	3,2	0,9	1,5	1,2	2,6	1,0	1,6	4,3	0,8	0,7	0,6	1,0	1,9	1,6	1,6	0,6	1,5	1,4	1,6
Ho	22,6	21,9	22,7	0,2	0,6	0,2	0,3	0,2	0,4	0,2	0,3	0,8	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,1	0,3	0,2	0,3
Er	54,1	49,8	53,1	0,4	1,6	0,6	0,8	0,5	1,1	0,5	0,6	2,0	0,4	0,2	0,2	0,5	0,7	0,9	0,7	0,3	0,7	0,5	0,6
Tm	6,3	5,6	6,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Yb	34,9	28,6	34,0	0,6	2,0	1,2	0,9	0,6	1,3	0,7	0,7	1,9	0,5	0,3	0,3	0,5	0,6	0,8	0,9	0,4	0,9	0,5	0,5
Lu	3,5	2,8	3,4	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
sum	1553,6	2171,9	1889,4	195,7	56,9	45,5	42,6	74,7	67,7	21,8	32,8	57,2	31,7	169,3	12,4	19,7	117,1	33,4	46,7	14,4	42,6	94,2	61,4

	Carbonate ¹									Barite ²													
	Car21	Car22	Car23	Car24	Car25	Car26	Car27	Car28	Car29	Bar1	Bar2	Bar3	Bar4	Bar5	Bar6	Bar7	Bar8	Bar9	Bar10	Bar11	Bar12	Bar13	Bar14
La	68,4	3,3	8,4	14,8	20,5	5,0	11,1	11,5	0,8	30,9	19,7	20,3	32,0	58,0	8,9	12,0	6,5	6,8	6,2	40,0	61,0	7,7	5,5
Ce	24,4	9,7	18,7	38,1	46,0	13,6	22,9	25,3	3,5	18,3	5,3	11,5	21,0	81,0	4,9	20,0	0,5	0,3	0,5	28,0	95,0	1,1	0,4
Pr	3,0	1,2	2,3	4,9	5,4	1,7	2,6	2,9	0,6	3,8	0,6	2,3	2,5	37,0	2,3	1,3	0,1	0,1	0,1	4,0	41,0	0,1	0,1
Nd	9,9	4,7	8,6	18,9	19,4	6,1	11,4	10,9	3,5	10,5	2,7	10,0	9,2	61,0	6,7	4,0	0,3	0,4	0,3	10,7	33,0	0,7	0,2
Sm	1,8	1,1	1,7	4,6	3,8	1,3	3,9	1,7	1,5	4,5	2,5	3,4	2,2	4,5	1,4	1,2	0,8	0,9	0,8	2,3	6,2	0,8	0,7
Eu	0,6	0,3	0,5	1,4	1,0	0,4	1,0	0,5	0,5	18,6	16,2	15,6	12,6	12,2	11,0	12,2	8,6	8,2	8,9	8,4	10,1	8,7	6,9
Gd	1,5	0,9	1,3	4,0	2,6	0,9	3,5	1,7	1,3	27,3	26,3	18,0	12,0	25,0	23,4	12,2	15,9	17,1	15,9	17,6	19,3	14,8	14,3
Dy	1,3	1,0	1,4	3,0	1,5	0,7	2,4	1,0	1,0	2,0	0,5	0,9	0,3	2,4	0,5	0,1	0,1	0,0	0,0	0,4	1,2	0,0	0,0
Ho	0,2	0,2	0,2	0,5	0,3	0,1	0,4	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0
Er	0,6	0,5	0,5	1,2	0,6	0,3	0,9	0,6	0,4	0,6	0,3	0,7	0,1	0,2	0,4	1,1	0,0	0,0	0,0	0,3	0,5	0,1	0,0
Tm	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0
Yb	0,8	0,8	0,7	1,3	0,6	0,3	0,9	0,7	0,3	1,6	1,5	1,6	1,2	1,0	1,8	0,8	0,9	1,1	1,0	0,9	1,6	0,9	0,8
Lu	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
sum	112,6	24,0	44,5	92,9	101,8	30,3	61,3	57,2	13,6	118,6	76,1	84,8	93,3	282,5	61,6	65,0	33,9	35,1	33,9	112,9	269,2	35,1	29,2

Standard interne: ¹ Ca du NIST-610 et ² Ba de CMP-1

Symbole : Ap : Apatite, Car : Carbonate, Bar : Baryte

ANNEXE 4

Tableau : Analyse représentation des ETR dans les phases minéraux par LA-ICP-MS

(ppm)	Apatite ¹		Carbonate ¹		Baryte ²	
	Moyenne	Std.	Moyenne	Std	Moyenne	Std
La	150,15	37,89	12,45	14,72	22,54	19,20
Ce	483,86	105,11	26,44	23,68	20,55	30,15
Pr	82,89	20,74	2,98	2,19	6,81	13,73
Nd	504,79	103,55	11,04	6,91	10,70	16,84
Sm	187,20	27,11	2,35	1,13	2,30	1,74
Eu	58,58	6,26	0,67	0,29	11,30	3,48
Gd	163,54	14,90	1,88	0,84	18,51	5,07
Dy	124,15	0,81	1,52	0,85	0,60	0,77
Ho	22,40	0,42	0,26	0,16	0,09	0,09
Er	52,33	2,24	0,68	0,39	0,31	0,32
Tm	6,06	0,38	0,10	0,06	0,05	0,03
Yb	32,47	3,40	0,78	0,43	1,20	0,34
Lu	3,23	0,40	0,10	0,06	0,12	0,03
Total	1871,64	309,58	61,25	44,68	95,08	82,18

Internal standard use : ¹ Ca of NIST-610 and ² Ba of CMP-1

ANNEXE 5

Résumé présenté au congrès bisannuel de la Society for Geology Applied to mineral deposits à Uppsala (Suède) en août 2013.

Preliminary characterization of the REE mineralization of the St-Honoré Fe-carbonatite (Québec, Canada).

Néron Alexandre; Bédard L. Paul; Gaboury Damien;

Sciences de la Terre, Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi, Quebec, Canada G7H 2B1 Neron.Alex@gmail.com

Thivierge, Steve;

Niobec inc,

Abstract. The exploration for rare earth elements (REE) has gained tremendous interest in the past years. Understanding economic REE deposits is prerequisite to generate new exploration targets. The St-Honoré carbonatite is of prime interest because it is a world-class deposit with 466,8 Mt at 1,65 % wt TREO. The mineralisation is hosted in a brecciated Fe-carbonatite composed of carbonate (calcite, dolomite, siderite), barite, REE minerals (bastnasite with minor monazite), quartz, halide and chlorite. The Fe-carbonatite divides at depths in upper and lower zones characterised by presence or absence of halide (halite and sylvite), quartz and/or barite associated with the mineralisation. The relationship of halide and REE minerals and the abundance of barite suggests a rich magmatic source with a late hydrothermal remobilisation.

Keywords. REE deposit, Carbonatite, St-Honoré.

Introduction

The market of rare earth elements (REE) is in expansion with the rapid development of green technologies and the limitation of Chinese exportations (Castor 2008). The exploration of these elements is stimulated because of the increasing demand and they are becoming an important resource for the future.

Many carbonatites are known to have a high natural concentration of REE, but rarely enough to make an economical deposit. A magmatic or hydrothermal concentration process has to be present to develop economic level grades. To our knowledge, no single ore-forming process is widely recognised, only a few descriptions of REE carbonatite ore deposits are available. Although deposit descriptions are the basis to generate valuable models, they are so few that reliable models cannot be proposed. Exotic mineralogy of REE mineralisations render descriptions more difficult.

The St-Honoré carbonatite complex host substantial REE mineralisation near its niobium exploitation but still within the same alkaline complex. The carbonatite would

classify as a world-class deposit with its 466,8 Mt at 1,65 %wt TREO (Total Rare Earth Oxide). The mineralization is mainly constituted of LREE (light rare earth elements). The petrographic description of the St-Honoré REE deposit provide critical information on the nature of the economical REE concentration which will be commensurate to the development of a genetic model. Some early descriptions are available (Gauthier Fournier) but they are limited to a thin upper layer that has been altered to laterite (Ordovician). The objective is to present a description of the REE ores and the general geology of the St-Honoré REE.

Geological setting

The Saguenay region (Fig. 1) is constituted of three petrographic domains. The first one is a gneiss complex deformed during the Hudsonian Orogeny (1,735 my). The second unit is anorthosite and charnockite-mangerite batholiths dated from pre- to post Grenvillian orogeny (935 my). The third unit is characterized by calc-alkaline intrusions related to St-Lawrence River rift (Kumarapelli and Saul 1966). This extensional event provided channels for alkaline magmatism that includes the St-Honoré carbonatite (650 my; REF).

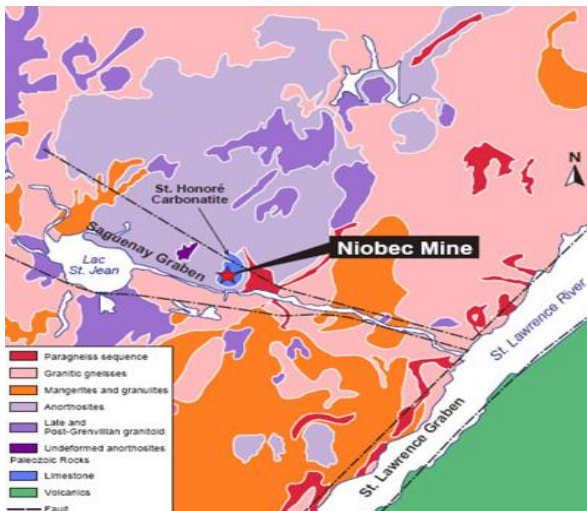


Figure 1. Regional geology

The St-Honoré alkaline complex (Fig. 2) is composed of a central carbonatite core, surrounded by alkaline silicate rocks. The carbonatitic unit has an elliptical shape oriented NE-SW. The carbonatitic complex has concentrically zoned from an outer older calcitic carbonatite to a younger ferroan carbonatite centre. The REE mineralisation is hosted in the youngest and the most evolved central unit. The mineralized central core is a massive to brecciated Fe-carbonatite (dolomite, ankerite, siderite and calcite).

The alkaline complex is covered by Ordovician Trenton limestone and the 60-120 first metres of the Fe-carbonatite were heavily weathered to an orange-red colour prior to deposition of the Trenton limestone.

The principal economic REE minerals are needle-shaped fluoro-carbonates (bastnasite, parasite and synchisite) which measure a few μm in diameter and up to 20 μm in length. REE fluorocarbonates minerals are concentrated mainly in the breccia matrix or in cm-sized clusters of the massive carbonatite.

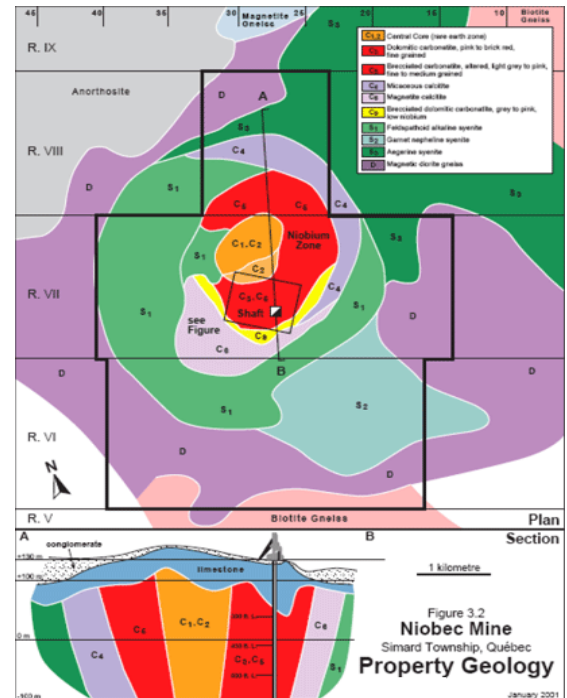


Figure 3. The St-Honoré carbonatite. The mineralisation is hosted in the central part (orange).

Fe-carbonatite description

Two main petrographic units are identified within the Fe-carbonatite: massive and brecciated. The massive Fe-carbonatite is composed of coarse-grain dolomite, ankerite, siderite, barite, pyrite and/or pluri-mineral clusters which are hosting REE minerals. The mineralogy of these clusters is not constant through the unit. The following minerals have been observed in the clusters: REE minerals, hematite, quartz, halite, barite and carbonate but not all these minerals are present in all clusters. The clusters are interstitial to carbonates and in some cases they show an early brecciation suggesting they are a late feature. The second petrographic unit, the brecciated carbonatite, is composed of sub-angular mm-sized clasts of carbonates and barites. In some cases, the cement host REE minerals, hematite, pyrite, halite, chlorite and/or clays. The contact between units is, in some areas, transitional with an increasingly brecciated carbonatite on few metres while in other areas the contact is sharp.

The REE mineralisation, despite looking homogeneous at first sight, is highly heterogeneous. The mineral clusters (which host REE minerals) can be divided in two large groups based on halite and barite: the clusters containing halite and barite are at depth while those nearer the surface do not have barite and halite. The cement between breccia fragments can also be divided by the presence or absence of halite and barite.

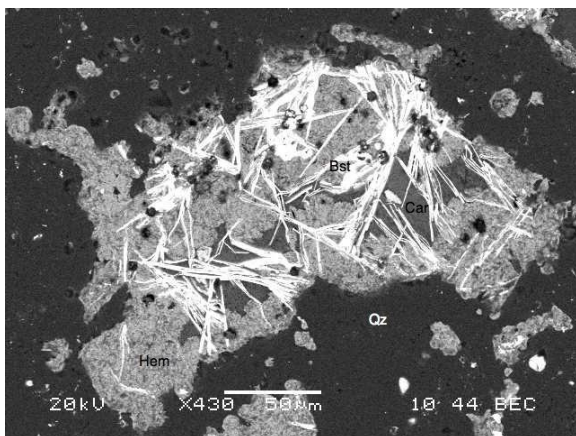


Figure 3. SEM image of REE-mineralized clusters. Qz=quartz, Bst = bastnasite, Hem = hematite, Ba = Barite, Car = carbonate.

Discussion

The current status of observations suggests that the REE ore of St-Honoré carbonatite are formed by magmatic and hydrothermal mechanisms. There are evidences of primary magmatic concentration with final hydrothermal remobilization. First of all, the abundance of primary barite in Fe-carbonatite suggests a REE-rich magmatic source (Haxel 2005). In a compilation of Ba tenor in Fe-carbonatite, NAME

(year) has found a relationship between Ba concentration and magmatic origin of ores. Fe-carbonatite, on average, show a concentration of 0,7 % Ba while REE-magmatic mineralisation have much higher Ba concentrations. The REE zone of St-Honoré has 6,7 % Ba suggesting a strong magmatic component in its ore forming processes. Secondly, the abundance of halite (20%) in clusters observed in deeper part of the complex suggest an hydrothermal component.

Conclusion

The petrography of St-Honoré carbonatite REE mineralisation suggest that the ores are formed by a combination of two processes. First a magmatic event increased REE grade to moderate levels. These moderate grade ore were further improved by late hydrothermal remobilisation.

References

- Castor SB (2008) Rare Earth Deposits of North America. *Res Geol*, 58: 337-347.
- Kumarapeli PS, Saul VA (1966) The St. Lawrence valley system:
A North American equivalent of the East African rift valley system. *Can Jour Earth Sci*, 3: 639-658.

ANNEXE 6

Résumé présenté à la réunion conjointe American Geophysical Union – Geological Association of Canada – Mineralogical Association of Canada en mai 2015 à Montréal.

The Saint-Honoré carbonatite REE zone, Québec, Canada: Combined magmatic and hydrothermal processes.

¹Néron, Alexandre

¹Bédard, L. Paul

¹Gaboury, Damien

²Matton, Guillaume

²Thivierge, Steve

1- Sciences de la Terre, Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi, Québec, Canada, G7H 2B1

2- Niobec inc. 3400, route du Columbium, Saint-Honoré-de-Chicoutimi, Québec G0V 1L0

Abstract :

A new model is proposed for the genesis of rare earth element (REE) mineralization at the Saint-Honoré alkaline complex. The originality of the proposed model is to combine both magmatic and hydrothermal crystallization of REE-bearing minerals. Actually, most of the REE mineralization models in carbonatites are based on a late stage hydrothermal activity, where REE are leached from primary minerals such as dolomite and apatite and subsequently deposited in late stage units. Such a model is in agreement with observations of the upper Fe-carbonatite REE mineralisation of Saint-Honoré alkaline complex. It shows characteristic textures of hydrothermal mineralization: polycrystalline clusters hosting bastnaesite crystallized radially from carbonate or barite crystals, the presence of halite and silicification within strongly brecciated units. However, in the deeper part of the Fe-carbonatite (below 1000 meters), bastnaesite inclusions in primary barite suggest an early magmatic crystallization of REE minerals before hydrothermal leaching. It is interpreted that hydrothermal activity was weaker in the deeper part (Cl-depleted, a progressive decrease with depth of secondary fluid inclusion trapped in carbonates, brecciation is significantly less intense), hence preserving the magmatic textures. This magmatic crystallisation of rare earth minerals could be an important factor in generating high volume world-class REE deposits. An example of magmatic world-class deposit is Mountain Pass in California where idiomorphic bastnaesite crystals were described. Furthermore, crystallization of primary barite could be an important exploration guide for REE in carbonatites because its presence seems to reflect favourable conditions to crystallize primary REE minerals.

ANNEXE 7

Travail présenté dans le cadre du cours de maîtrise « Métallogénie 6SCT841 » suivi à l'UQAC en 2013.

Utilisation de la composition en éléments volatils des inclusions fluides dans la compréhension du mode de minéralisation en ETR dans les carbonatites : Essai sur la Fe-Carbonatite de Saint-Honoré, Québec, Canada.

Néron Alexandre; Gaboury Damien
Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)

Résumé

L'exploration pour les éléments de terres rares (ETR) est en expansion due à la croissance de la demande mondiale. Pour l'instant, il n'existe pas de modèle général pour la mise en place de la minéralisation en ETR dans les carbonatites. Les inclusions fluides sont de plus en plus utilisées dans la compréhension de différent type de gisements. Cette étude montre qu'il est possible de décrépiter des inclusions fluides dans la calcite pour fournir des informations sur une activité hydrothermale dans la Fe-carbonatites de Saint-Honoré. En effet, en dépit de la mauvaise qualité de la description optique des inclusions due à leur petite taille, les résultats analytiques par spectromètre de masse permettent d'obtenir la composition des inclusions fluides et leur abondance relative ce qui permet de reconstruire davantage l'histoire du gisement.

1 Introduction

L'exploration des éléments de terres rares (ETR) utilisés, entre autres, dans la confection d'aimant haute performance, d'alliage et de catalyseur connaît une forte croissance depuis l'augmentation des quotas d'exportation du gouvernement chinois et l'effervescence du marché de la haute technologie et de l'industrie verte (Hatch 2012).

Les carbonatites représentent une cible d'exploration intéressante pour les ETR puisqu'elles ont un enrichissement naturel en ses éléments. En effet, le processus de mise en place

des carbonatites combine la génération de magma avec un faible degré de fusion partiel et plusieurs étapes de différenciation de ce magma ce qui a comme effet de concentrer les éléments généralement incompatibles tel que les ETR (Winter 2010). Or, la concentration en ETR des carbonatites n'est pas, selon le marché actuel, suffisamment élevé pour être exploitable. Ainsi, un processus de concentration magmatique ou hydrothermal est requis pour former un gisement économique (Chakhmouradian and Wall 2012).

L'étude des inclusions fluides est de plus en plus utilisée afin de caractériser différents types de gisements. Les informations qui peuvent en découler sont diverses, entre autres, la température de mise en place, l'environnement de formation et la différenciation d'un événement magmatique ou hydrothermal. Dans ce présent document, il sera discuté si ce type d'étude fournit des informations pertinentes dans la compréhension du mécanisme de minéralisation en ETR dans les carbonatites.

2 Géologie

Le complexe alcalin de Saint-Honoré se situe à environ 250 km au nord de la ville de Québec (Canada) dans la région du Saguenay (Figure 1). Ce complexe est une intrusion verticale recoupant la géologie régionale constituée de gneiss trans-Hudsonien (1,735 ma) et d'un complexe anorthositique pré- à post-grenvillien (935 ma). Des intrusions calco-alcalines associées au rift du Saint-Laurent et du graben du Saguenay recoupent les lithologies présentes (Kumarapeli and Saul

1966). Ce régime en extension a permis l'ascension du complexe alcalin de Saint-Honoré à 650 ma (Vallée and Dubuc 1970).

Le complexe alcalin de Saint-Honoré est une grosse masse intrusive non déformée dont le cœur est constitué d'une carbonatite entourée par des unités silicatées alcalines (Figure 2). De la périphérie vers le centre de la carbonatite, une zonation d'unité pétrographique variant de la Ca-carbonatite vers la Fe-carbonatite indique un processus de différenciation de la carbonatite par un processus de cristallisation fractionné (Bélanger 1977). Les relations de recoupement et la géochimie des éléments majeurs prouvent l'ordre de cristallisation ainsi que la relation d'évolution entre l'unité carbonatitique plus précoce en périphérie de la carbonatite et l'unité plus tardive en son cœur.

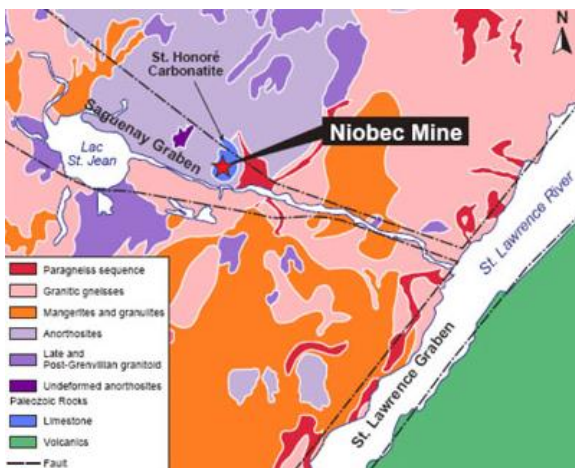


Figure 1 : Géologie régionale

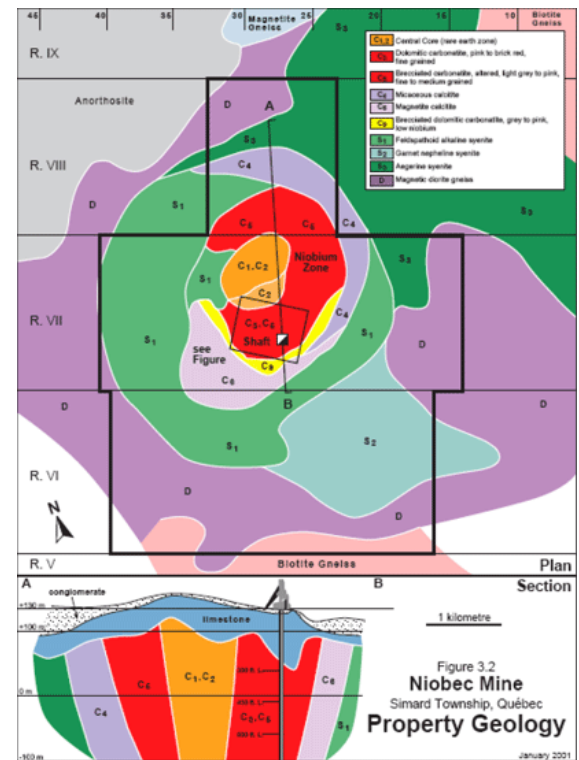


Figure 2 : Géologie locale.

La minéralisation en ETR est située dans l'unité la plus tardive, une Fe-carbonatite bréchique à massive constituée principalement de 80-90% de carbonates (dolomite, ankérite, sidérite), 5-10% de baryte et 5-10% d'amas interstitiels pluriminéralogiques portant la minéralisation en ETR. Ces amas sont constitués de minéraux d'ETR (bastnaesite, parisite et synchisite), de baryte, d'hématite, de carbonates, de quartz et/ou d'halite. Dans les faciès à dominance bréchique, le matériel constituant la matrice a plus ou moins la même composition que ces amas pluriminéralogiques.

La Fe-carbonatite de Saint-Honoré présente une variation pétrographique verticale (figure 3). Les cinquante premiers mètres correspondent à une couverture de calcaire Ordovicien. Les 50-150 mètres suivants sont une carbonatite bréchique fortement altérée en hématite, chlorite et sidérite par les processus météoritiques de surface. On retrouve une autre frontière vers 400-500 mètres de profondeur. Dans la zone située sous cette frontière, l'halite et la baryte sont associées avec la minéralisation en ETR. À l'inverse, la zone au-dessus de 400-500 mètres ne contient pas d'halite et de baryte dans les amas pluriminéralogiques. Or, la présence de quartz y est caractéristique. Finalement, une dernière zone plus en profondeur

semble exister. Effectivement, la concentration en ETR y est plus grande, la proportion d'ETR lourd y est plus grande, les amas pluriminéralogiques sont d'avantage mauvâtre et sont leur taille est pluricentimétrique. Or, cette zone demeure hypothétique, car la quantité d'information est insuffisante.

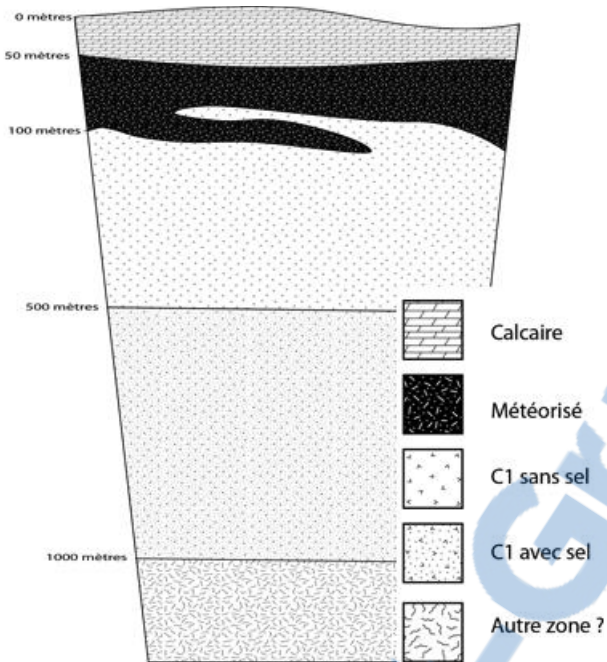


figure 3 : Variation verticale de la pétrographie de la Fe-carbonatite de St-Honoré.

Les connaissances actuelles sur le gisement ne permettent pas de définir clairement le rôle des processus magmatiques et hydrothermaux pour la formation de ce dépôt d'ETR. Or, certains indices suggèrent l'intervention de ces deux types de mécanismes afin de concentrer suffisamment les ETR dans la carbonatite soit une source magmatique enrichie en ETR suivie par une remobilisation de la minéralisation par un fluide hydrothermal synmagmatique riche en NaCl.

3 Échantillonnage

Les inclusions fluides seront analysées dans les carbonates de 7 échantillons provenant de carottes de forage dispersées dans la Fe-carbonatite. La sélection des échantillons s'est faite dans un premier temps avec un critère de dispersion. En effet, des échantillons sur plusieurs trous de forage permettent de couvrir plus de territoire en plan et chaque tranche de profondeur est représentée par un échantillon (figure 4). La totalité des

échantillons choisie correspond à un faciès massif à semi-massif, car, dans le faciès bréchique, les carbonates sont trop fins pour être isolés.

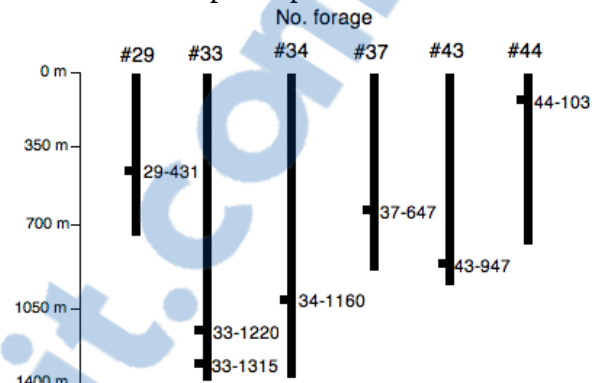


Figure 4 : Dispersion des échantillons le long des forages en fonction de la profondeur

4 Méthode analytique

Les analyses ont été effectuées avec la collaboration du laboratoire en métallogénie expérimentale et quantitative à l'UQAC selon le procédé d'analyse des éléments volatils dans les inclusions fluides par spectrométrie de masse en les faisant décréper sous vide par l'augmentation contrôlée de la température développée par Gaboury et al. (2008).

La préparation des échantillons débute avec un concassage et un tri manuel du minéral à analyser. Environ 10 mg de matériel est recueilli et envoyé au four pour retirer l'humidité de ces échantillons. Ensuite, l'échantillon est placé sous vide à proximité d'une pointe chauffante. La température augmente à raison de 6°C par minute ce qui fait augmenter la pression interne des inclusions fluides. Lorsque la pression interne devient trop importante, l'inclusion décrépite ce qui libère les éléments volatils qui y sont captés pour les acheminer vers le spectromètre de masse. Les signaux ainsi obtenus sont intégrés par la soustraction du bruit de fond analytique.

Les analyses sont par la suite traitées à l'aide d'un tabulateur. Graphiquement, les différents volatils qui ont été détectés sont représentés en fonction de la température et de la pression. Manuellement, les piques (e.i. une quantité plus importante de volatils libérés) sont identifiées et regroupées en fonction de leurs compositions et de leurs températures.

Une étude descriptive des inclusions fluides à

l'aide d'un microscope optique suivra afin de caractériser le type d'inclusions, leur géométrie, leur dimension et leur abondance. De manière générale, les inclusions aqueuses sont translucides contrairement aux inclusions à gaz qui sont opaques.

5 Résultats

Composition en volatiles des inclusions fluides

La pression totale enregistrée lors de la décrépitation peut être traduite par un facteur relatif indiquant l'abondance d'inclusions fluides contenues dans les échantillons. En effet, puisque les conditions d'analyse, que la quantité de matériel analyser et que les inclusions fluides des échantillons montrent un comportement similaire, plus la pression totale des inclusions fluides décrépitées est élevée plus leur abondance est grande.

Dans l'ensemble des échantillons analysés, il semble y avoir une tendance entre l'abondance d'inclusions fluides et la profondeur (figure 5). En effet, plus les échantillons sont collectés profondément dans la carbonatite, moins il y a d'inclusions dans ces derniers. Cette tendance pourrait s'expliquer par une pression plus importante en profondeur limitant la formation d'inclusions fluides. Un échantillon diverge de cette tendance. Or, puisque ce dernier est collecté dans la partie fortement météorisée, il est possible qu'il y ait eu une perte d'inclusions par l'attaque des carbonates par une intempérie.

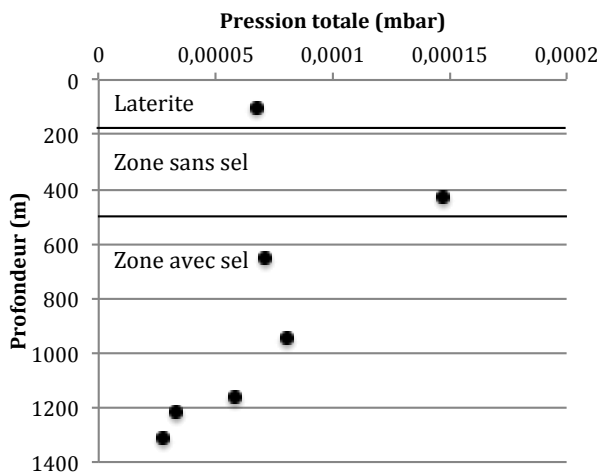


Figure 5 : La pression totale des volatiles dans les inclusions fluides en fonction de la profondeur.

Pour tous les échantillons les gaz suivants ont

été analysés : N₂, CO₂, H₂O, H₂, CH₄, Ar, SO₂, H₂ S, C₂H₆ et He. Seulement le CO₂, H₂O, H₂ et He ont été détectés dans les échantillons.

Tableau 1 : Composition en éléments volatils (%mol) des échantillons en fonction du type d'inclusion

Échantillon	CO ₂	H ₂ O	H ₂	He
Type-1 H₂O-CO₂-H₂ (350°C)				
29-431	2,82	85,35	11,82	0,01
33-1220	0	100	0	0
33-1315	0	98,27	1,73	0
34-1160	4,19	93,05	2,76	0
37-647	5,39	91,77	2,84	0
43-947	5,16	83,28	11,55	0,01
44-103	5	93,42	1,57	0
Type-2 H₂O-H₂±CO₂-He (450°C)				
29-431	4,61	83,25	12,13	0,01
33-1220	0	99,95	0	0,05
33-1315	0	98,22	1,78	0,01
34-1160	0	94,84	5,16	0,01
37-647	0	94,73	5,24	0,03
43-947	4,84	86,15	8,99	0,02
44-103	0	96,48	3,51	0,01

Pour la majorité des échantillons, deux types d'inclusions ont été identifiés (figure 6). Le type 1 décrépité principalement autour de 300 à 350°C. Le type 2 décrépité de 400 à 500°C. La totalité des inclusions fluides des échantillons analysés sont à dominance de H₂O avec du H₂. De manière générale, les inclusions de basse température (type 1) présentent du CO₂ et les inclusions de plus haute température (type 2) ne comporte généralement pas de CO₂, mais des traces d'He sont identifiable. La proportion de volatiles présents dans les inclusions a été calculée et est présentée dans le tableau 1.

L'une des façons de vérifier s'il y a un changement de comportement des inclusions fluide est de vérifier la proportion relative des différents types d'inclusions. Pour cette étude, la pression partielle des inclusions décrépitées à basse température est comparée à la pression partielle des inclusions décrépitées à haute température pour chaque échantillon. Le résultat est relativement constant (figure 7). Un seul échantillon semble être divergent, or la faible présence d'inclusions fluides en profondeur peut expliquer cette exception.

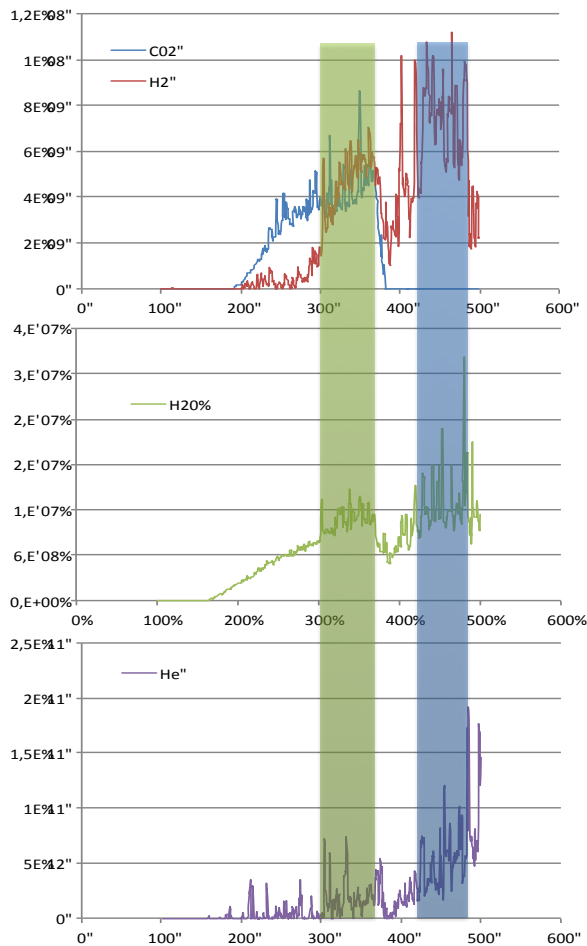


Figure 6 : Exemple d'identification des deux types d'inclusions fluides. Échantillon 34-1160.

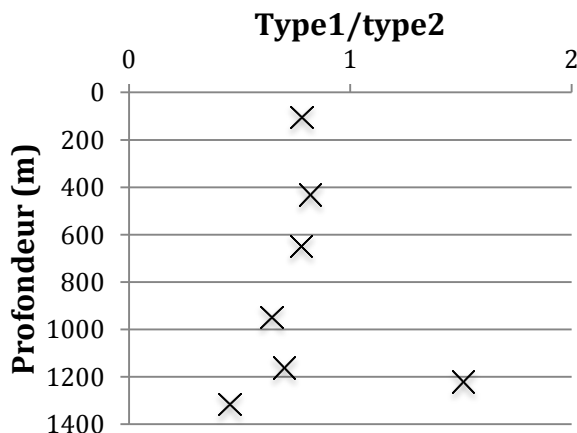


Figure 7 : Proportion relative des deux types d'inclusions décrépitées

Ainsi, a priori les inclusions fluides au travers de la Fe-carbonatite semble avoir un comportement constant. Quelques échantillons divergent légèrement de cette description. La présence

caractéristique de CO_2 dans les inclusions fluides de plus basse température n'est pas présente dans les 2 échantillons qui sont situés en grande profondeur. Or, ces échantillons sont ceux qui ont décrépité le moins d'inclusions fluides. Ainsi, l'exemption de CO_2 peut être causée par un signal trop faible de ce volatile. Aussi, deux autres échantillons (29-431 et 43-947) montrent un comportement légèrement différent des autres. Principalement, la concentration en H_2 est significativement supérieure dans ces échantillons. De plus, les inclusions fluides à haute température de ces échantillons contiennent aussi du CO_2 . De manière générale, on utilise le ratio $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ dans les fluides pour calculer un potentiel de réduction (R_H). Plus le potentiel de réduction est élevé, plus le fluide a un comportement réducteur. Il se peut que ces deux échantillons aient un comportement différent puisqu'ils sont plus réducteurs.

Afin de vérifier s'il y a une variabilité du potentiel de réduction dans le système, le R_H de chaque échantillon a été calculé (figure 8). Plus le potentiel de réduction est important dans les inclusions plus il y a d'inclusions qui ont été décrépitées. Ainsi, une autre hypothèse peut être apportée pour expliquer la variation du nombre d'inclusions fluides en fonction de la profondeur en fonction du potentiel redox.

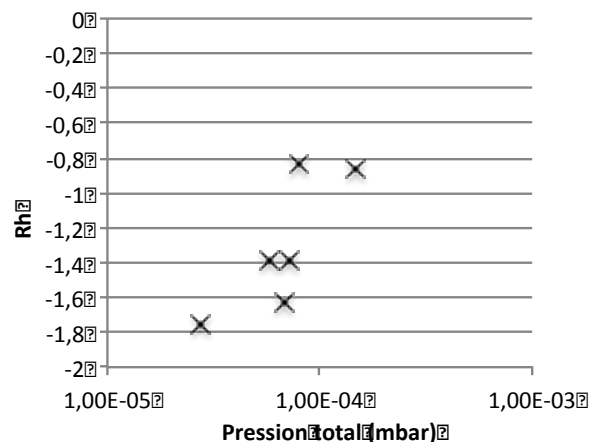


Figure 8 : Le potentiel de réduction [$R_H = \log(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})$] en fonction de la pression total

Description des inclusions fluides

L'étude au microscope optique sert à corréler et



valider les analyses recueillies par le spectromètre de masse. Premièrement, le nombre d'inclusions fluides observable au microscope est très faible. Ainsi, la majorité des observations ont été effectuées sur les lames en possédant le plus. Dans tous les échantillons, il n'a pas été possible d'identifier deux types d'inclusions qui sont distincts au niveau de la genèse, de la forme ou de la grosseur.

Les inclusions sont de type aqueux, très petit en taille (quelques microns), subarrondi à anguleux et comportent quelquefois une phase gazeuse. Cette phase gazeuse représente environ 10% du volume des inclusions. Il est à noter qu'il n'y a pas de phases solides qui ont été identifiées.

6 Discussion

Le premier objectif de ce papier est de vérifier s'il est possible, à l'aide la composition en éléments volatils des inclusions fluides dans la calcite, de fournir des informations sur une activité hydrothermale dans le complexe carbonaté. En dépit de la taille des inclusions fluides qui rend difficiles la caractérisation et l'individualisation des inclusions au microscope optique, les données obtenues par spectrométrie de masse sont significatives. En effet, la reproductibilité du type d'inclusion à l'échelle du gisement montre que la méthode analytique est adéquate pour ce type d'étude. De plus, la variabilité de certains paramètres tels que la composition relative en éléments volatils et l'abondance des inclusions pourraient nous indiquer des éléments de l'histoire de la mise en place de la minéralisation.

N'étant pas capable d'individualiser les deux types d'inclusions fluides au niveau par microscopie. Il est possible qu'ils aient la même

origine, mais que par un principe de séparation de phase les inclusions riches en CO₂ se soient dissociées des inclusions à He.

Références

- Bélanger MF (1977) Le complexe annulaire à carbonatites de St-Honoré (PQ, Canada) et sa minéralisation a niobium: étude pétrographique et géochimique.
- Chakhmouradian AR, Wall F (2012) Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more). *Elements* 8(5):333-340
- Gaboury D, Keita M, Guha J, Lu H-Z (2008) Mass spectrometric analysis of volatiles in fluid inclusions decrepitated by controlled heating under vacuum. *Economic Geology* 103(2):439-443
- Hatch GP (2012) Dynamics in the Global Market for Rare Earths. *Elements* 8(5):341-346 doi:10.2113/gselements.8.5.341
- Kumarapeli PS, Saul VA (1966) The St. Lawrence valley system: A North American equivalent of the East African rift valley system. *Canadian Journal of Earth Sciences* 3:639-658
- Vallée M, Dubuc F (1970) The St-Honoré carbonatite complex, Quebec. *Can Min Metall Bull* 63(704):1384-1389
- Winter JD (2010) Principles of igneous and metamorphic petrology. Prentice Hall, New York