

## AVERTISSEMENT

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

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

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

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

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4 Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10 <u>http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\_droi.php</u> <u>http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm</u>



## Habilitation à Diriger des Recherches Ecole Doctorale RP2E

Présentée par

**NDJIGUI Paul-Désiré** Maître de Conférences Université de Yaoundé 1, Cameroun

# Comportement des éléments du groupe du platine dans les latérites du Sud Cameroun

Soutenue publiquement devant le 7 juin 2012 devant la Commission d'Examen :

Président :	VANDERHAEGHE Olivier	G2R, Université de Lorraine
Rapporteurs : AUGE Thierry F		BRGM, Orléans
	BRAUN Jean-Jacques	IRD, IIS, Bangalore, Inde
	COLIN Fabrice	IRD, Nouméa, Nouvelle-Calédonie
Examinateurs :	BEZIAT Didier	GET, Université Paul Sabatier, Toulouse
	CATHELINEAU Michel	CNRS, G2R, Université de Lorraine
	KARPOFF Anne-Marie	CNRS, IPG, Strasbourg
	OHNENSTETTER Maryse	CNRS, CRPG, Université de Lorraine
	SALPETEUR Ignace	BRGM, Orléans
Invité :	BILONG Paul	Université de Douala, Cameroun

2

À Liliane Georgette, Jeanne Noëlle et Joseph Désiré Cédric

### Remerciements

Ce travail est l'aboutissement d'un vaste projet de recherche initié en 1998 sur 'la prospection géochimique des métaux stratégiques (terres rares et éléments du groupe du platine) dans les manteaux d'altération des roches basiques et ultrabasiques du Sud Cameroun". Il est largement collectif compte tenu de la pluridisciplinarité des approches suivies pour traiter un tel sujet, mais aussi, de façon plus pratique, en raison des difficultés d'accès à la littérature internationale et au manque de moyens analytiques locaux.

Je commencerai par exprimer ma reconnaissance à tous les participants au projet Campus ''Métallogénie des roches basiques et ultrabasiques du Sud Cameroun et de leurs manteaux d'altération : platinoïdes et métaux stratégiques'', initié en 1997 et financé par la Coopération française. Il s'agit précisément d'André Pouclet, Max Vidal, Thierry Augé, Jean-Paul Vicat, Jean-Marc Léger, feu Samuel-Martin Eno Belinga, Paul Bilong, Rose Yongué-Fouateu. C'était le début de la nouvelle ère des travaux sur les EGP au Cameroun.

Quelques années plus tard, j'ai été membre du Programme International de Corrélations Géologiques (PIGC) n° 479 au sein duquel j'ai fait la connaissance de James E. Mungall, Université de Toronto, Canada, Hazel M. Prichard, Université de Cardiff, Royaume-Uni, et de John F.W. Bowles, France. Ils ont amélioré considérablement ma méthodologie de travail, mais également m'ont initié à la rédaction scientifique. Pour tout cela, je leur dis sincèrement merci.

Ma relation avec le professeur Paul Bilong a débuté en 1993; il a été rapporteur de tous mes mémoires : Maîtrise et thèses. Nous avons créé au fil des ans des liens profonds. Ces bons rapports ont une fois de plus conduit Paul Bilong à participer au jury de l'HDR malgré ses multiples activités. Je lui témoigne une fois de plus toute ma reconnaissance.

En 1997, j'ai fait la connaissance de Jean-Jacques Braun de l'Institut de Recherches pour le Développement (IRD). Il m'a réorienté plusieurs fois au cours de mes travaux de recherche. Une fois de plus sollicité, il a accepté avec bienveillance d'être rapporteur de cette habilitation. Je lui dis merci de tout mon cœur.

Thierry Augé m'a initié à la prospection alluvionnaire au cours d'une campagne de terrain dans le Sud Cameroun en 1997. Il m'a toujours encouragé à aller jusqu'au bout de mes investigations. Aujourd'hui, il est rapporteur de ce travail. Merci pour ces longues années de confiance.

Fabrice Colin de l'IRD m'a encadré au cours de deux séjours au sein de son équipe de recherche au Centre Européen de Recherche et d'Enseignement en Géosciences de

l'Environnement (CEREGE) à Marseille. Il a été l'un des grands artisans de mon parcours scientifique, et aujourd'hui, malgré ses multiples occupations, il a accepté d'être rapporteur de cette habilitation. Je lui en suis très reconnaissant.

Maryse Ohnenstetter m'a amené à faire la synthèse de mes travaux sous forme d'un mémoire d'HDR. Elle m'a soutenu pendant deux ans tout en répondant chaque fois à mes multiples préoccupations. Aujourd'hui, je lui suis très reconnaissant d'avoir atteint cet objectif. Merci pour cette grande marque de confiance.

Je dis également merci à tous mes anciens étudiants qui ont participé à ce vaste programme de recherche en particulier Sandrine Appolonie Ebah Abeng, Elisé Sababa, Oumarou Madi, Alain Etienne Minyemeck, Aye A. Beyanu et Tessontsap Teutsong.

Je remercie de même tous mes collègues du Département des Sciences de la Terre de l'Université de Yaoundé I (Cameroun) pour l'ambiance conviviale qui a pu être développée au sein du Département, en particulier Joseph Quentin Yene Atangana, Brunot Nyeck, Dieudonné Bitom, Simon Ngos III, Rose Yongué-Fouateu, Vincent Laurent Onana, Emile Ekomane, Jean-Pierre Tchouankoué, Jules Rémy Ndam Ngoupayou, Elie Constantin Bayiga et Monique Abossolo-Angue. Je profite de la même occasion pour exprimer ma reconnaissance à la secrétaire du Département, Mme Mélanie Mistinguette Ngo Mbenoun.

Je remercie aussi les chercheurs de l'IRD qui m'ont soutenu pendant cette période en m'accordant des facilités analytiques et bibliographiques: je pense plus particulièrement à Georges Grandin, Anicet Beauvais, Jean-Paul Ambrosi, Martine Gérard et à bien d'autres.

La soutenance de cette HDR n'a été possible que grâce à une bourse de l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) dont je remercie les responsables.

Daniel et Maryse Ohnenstetter ont accepté de m'héberger durant ce séjour à Nancy, ils ont modifié plusieurs fois leur emploi du temps pour le rendre plus agréable, mais également pour une bonne finalisation de l'HDR. J'ai énormément bénéficié de leur bibliothèque personnelle hyper fournie à Marainville sur Madon, je leur dis merci de tout mon cœur.

J'exprime ma reconnaissance à tous les membres de la commission d'examen qui ont participé à ce jury. Il s'agit nommément de Thierry Augé, Didier Beziat, Paul Bilong, Jean-Jacques Braun, Michel Cathelineau, Fabrice Colin, Anne-Marie Karpoff, Maryse Ohnenstetter, Ignace Salpéteur et d'Olivier Vanderhaeghe.

Les multiples absences au sein de ma famille ont privé Liliane Georgette, Jeanne Noëlle et Joseph Désiré Cédric de mon affection. Ce travail est le fruit de cet investissement qui m'a éloigné d'eux. Je dis aussi merci à la grande famille Ndjigui, au sens "africain" du terme.

Enfin, je rends grâce au Dieu Eternel et Tout-Puissant.

8

## Table de matières

Remerciements	5
Table de matières	9
Liste des tableaux	13
Lexique des abréviations utilisées	13
Liste des figures	15
Curriculum vitae	17
Première partie : Enseignement - administration - valorisation et transfert -	
recherche - cadre naturel du Sud Cameroun	19
Introduction	20
Chapitre 1. Enseignement - administration - valorisation et transfert -recherche	21
Introduction	21
1. Activités d'enseignement	21
2. Administration - valorisation et transfert de technologie	22
2.1. Administration	22
2.2. Valorisation et transfert	23
2.2.1. Expertises en entreprises	24
3. Activités de recherche	24
3.1. Masters et thèses encadrés ou en cours	24
3.1.1. Masters	24
3.1.1.1. Agro-pédologie	24
3.1.1.2. Connaissance et fonctionnement des latérites	24
3.1.1.3. Métallogénie	24
3.1.1.4. Pétrologie des matériaux alluvionnaires	26
3.1.2. Thèses	26
3.1.2.1. Thèse finalisée	26
3.1.2.2. Thèses en cours	26
3.1.3. Que sont devenus certains de mes anciens étudiants?	26
3.2. Participation à des jurys	27
3.2.1. Masters	27
3.2.2. Thèses (soutenances programmées au mois d'août 2012)	28
3.3. Rayonnement scientifique	28
3.4. Publications et communications	29
3.4.1. Publications	29
3.4.1.1. Publications parues	29
3.4.1.2. Publication en révision	31
3.4.1.3. Publications en préparation	32
3.4.2. Colloques internationaux	32
3.4.2.1. Colloques internationaux (résumés)	32
3.4.2.2. Colloques internationaux avec comité de lecture et résumés élargis	34
3.4.3. Ouvrage publié	35
Chapitre 2. Cadre naturel du Sud Cameroun et méthodes d'études	37
Introduction	37
1. Présentation des sites : inventaire et cadre naturel	37
1.1. Inventaire des sites	37
1.2. Bret aperçu sur la géologie du Cameroun	39
1.2.1. Bordure septentrionale du craton du Congo	39
1.2.2. Chaîne panafricaine	39

1.2.2.1. Domaine nord	41	
1.2.2.2. Domaine centre camerounais	41	
1.2.2.3. Domaine sud	42	
1.2.3. Ligne volcanique du Cameroun	42	
1.2.4. Bassins sédimentaires	42	
1.2.4.1. Dépôts paléozoïques	43	
1.2.4.2. Bassins crétacés	43	
1.3. Cadre naturel des sites	43	
1.3.1. Plaine côtière	43	
1.3.2. Plateau sud camerounais	44	
1.3.3. Hauts plateaux de l'Ouest	45	
1.3.4. Plateaux de l'Adamaoua	45	
2. Méthodes d'études	47	
2.1. Prospection géologique	47	
2.2. Méthodes analytiques	48	
2.3. Bilan géochimique	48	
Deuxième partie : Comportement des terres rares et des éléments du groupe du		
platine dans les roches basiques et ultrabasiques et dans les latérites	51	
Introduction	53	
Chapitre 1. Caractéristiques pétrologiques des roches ultrabasiques et basiques	57	
Introduction	57	
1 Origine des trois ensembles de roches basiques et ultrabasiques du Cameroun	57	
<ol> <li>Serpentinites de Lomié</li> </ol>	59	
3 Talcschistes et amphibolites de Pouth-Kellé	62	
4 Pyroxénites et amphibolites du Sud-Quest Cameroun	65	
5 Péridotites de Nyos	68	
6 Discussion et conclusion	71	
Chanitre 2. Contribution à l'étude nétrologique des latérites	73	
Introduction	73	
1 Latérites développées sur roches ultrabasiques et basiques	76	
1 1 Latérites développées sur sementinites	76	
1.2 Latérites développées sur pyroxénites	83	
1 3 Latérites développées sur amphibolites à Akom II	83	
1 4 Latérites de Pouth-Kellé	84	
2 Latérites développées sur roches acides	85	
2.1 Latérites développées sur gneiss à amphibole	85	
2.2. Latérites développées sur orthogneiss à Vaoundé	86	
3 Discussion et conclusion	90	
Chanitre 3 Distribution des éléments du groune du platine dans les latérites	93	
Introduction	93	
1 Distribution des éléments du groupe du platine dans les latérites de Lomié (Sud-	15	
Fet Cameroun)	93	
2 Comportement des éléments du groupe du platine dans les latérites de Lolodorf et	)5	
d'Akom II (Sud Quest Comercum)	07	
3 Distribution des éléments du groupe du platine dans les latérites de Douth Kallé		
4 Discussion	98	
A Application à la prospection	00	
Conclusion	)) 00	
Traisième nartie · Annui au dévelonnement local	101	
Introduction	101	
	105	

1. Appui au développement local à travers des expertises		
1.1. Préservation des ressources en sols et végétation lors de la construction de		
l'oléoduc Tchad-Cameroun	103	
1.1.1. Première phase	104	
1.1.2. Deuxième phase	104	
1.2. Mise au point d'une méthode de restauration de l'environnement en zone semi-		
aride	104	
1.3. Inspection des vannes	105	
Conclusion	106	
2. Appui au développement local à travers la prospection minière	106	
2.1. Caractères morphologiques et minéralogiques du saphir	106	
2.2. Caractères morphologiques, minéralogiques et chimiques du rutile	106	
Conclusion	108	
Conclusions et prospectives	109	
1. Conclusions	109	
2. Prospectives : recherche des phases porteuses des métaux stratégiques (terres		
rares et EGP) dans les latérites	109	
Références bibliographiques		
Publications	125	

## Liste des tableaux

Tableau 1. Récapitulatif des enseignements dispensés	23
Tableau 2. Teneurs en Cr, Ni et Co (exprimées en ppm) dans les serpentinites	61
Tableau 3. Teneurs en terres rares (exprimées en ppm) dans les serpentinites	61
Tableau 4. Teneurs en éléments du groupe du platine dans les serpentinites	64
Tableau 5. Teneurs en Cr, Ni, Co, terres rares et éléments du groupe du platine dans	
les pyroxénites et amphibolites	67
Tableau 6. Teneurs en éléments du groupe du platine dans les péridotites de Nyos	69
Tableau 7. Récapitulatif des concentrations en platine, palladium et terres rares dans	
les roches basiques et ultrabasiques du Sud Cameroun	71
Tableau 8. Teneurs en EGP dans les latérites de Nkamouna	94

## Lexique des abréviations utilisées

REE: Rare earth elements.
LREE: Light rare earth elements.
HREE: Heavy rare earth elements.
TR: Terres rares.
EGP : Eléments du Groupe du Platine.
Ru : Ruthénium.
Pt : Platine.
Pd : Palladium.
Ir : Iridium.
Rh : Rhodium.
IPGE : Os, Ir et Ru.
PPGE : Pt, Pd et Rh.
PAAS: Post-Archaean Australian Average Shale.

## Liste des figures

Figure 1. Localisation des sites d'études	38
Figure 2. Esquisse géologique du Cameroun d'après Vicat (1998)	40
Figure 3. Localisation de la plaine côtière	44
Figure 4. Localisation du plateau sud camerounais et des hauts plateaux de l'Ouest	46
Figure 5. Schéma de répartition des concentrations en EGP en fonction de la teneur en	
soufre	55
Figure 6. Carte de localisation des sites d'études dans leur contexte géologique	58
Figure 7. Localisation du complexe ultrabasique de Lomié	59
Figure 8. Esquisse géologique du Sud-Est Cameroun d'après Anonyme (1987) Figure 9. Spectres des terres rares des roches basiques et ultrabasiques du Sud	60
Cameroun	62
Figure 10. Spectres des éléments du groupe du platine des roches basiques et	
ultrabasiques du Sud Cameroun	63
Figure 11. Carte géologique des sites étudiés dans l'unité du Nyong	66
Figure 12. Esquisse géologique de la région volcanique de Nyos d'après Temdjim et <i>al</i> .	
(2004)	70
Figure 13. Distribution de la somme des concentrations en terres rares (a) et des	
éléments du groupe du platine (b) dans les roches basiques et ultrabasiques du Sud	
Cameroun	71
Figure 14. Carte de répartition des latérites à l'échelle du globe	74
Figure 15. Répartition des sites d'études des latérites dans le contexte géologique	75
Figure 16. Carte topographique et géologique de la région de Kongo, localisation des	
profils étudiés (Ndjigui et Bilong, 2010)	77
Figure 17. Organisation macroscopique des profils d'altération étudiés dans le massif	
de Kongo-Nkamouna	78
Figure 18. Variation de la somme des teneurs en terres rares (a) et en cérium (b) dans	
le profil d'altération de Nkamouna	80
Figure 19. Variation de la somme des teneurs en terres rares (a) et en cérium (b) dans	
le profil de Mada-Est	81
Figure 20. Exemples de spectres des terres rares des latérites développées sur	
serpentinites	82
Figure 21. Spectres des terres rares des latérites développées sur pyroxénites et	
amphibolites	84
Figure 22. Organisation macroscopique d'un profil d'altération sur orthogneiss au SW	
de Yaoundé	87
Figure 23. Spectres des terres rares des principaux constituants de la saprolite grossière	
développée sur orthogneiss	88
Figure 24. Concrétion de manganèse vue au microscope électronique à balayage :	
localisation des oxydes de cérium en bordure de la concrétion	89
Figure 25. Variation des teneurs en iridium (a), ruthénium (b), rhodium (c), platine (d),	
palladium (e) et en EGP (f) dans le profil de Nkamouna	95
Figure 26. Corrélations entre éléments du groupe du platine dans les latérites	
développées sur serpentinites	96
Figure 27. Corrélations IPGE-PPGE dans les latérites développées sur serpentinites	97
Figure 28. Spectres des terres rares des fractions totales et des concentrés de rutile	
normalisées par rapport au PAAS (McLennan, 1989)	107
Figure 29. Spectres des terres rares des fractions totales et des concentrés de rutile	
normalisées par rapport à la chondrite (McDonough et Sun, 1995)	108

## **Curriculum Vitae**

1) – Etat-civil
Nom : NDJIGUI
Prénom : Paul-Désiré
Date et lieu de naissance : 14 mars 1968 à Eséka (Cameroun)
Nationalité : Camerounaise
Situation familiale : Marié et père d'un enfant
Fonction et adresse: Maître de Conférences, 2<sup>e</sup> classe depuis le 26 novembre 2010 au
Département des Sciences de la Terre, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé 1, B.P.
812 Yaoundé
Tél. : (237) 9954 37 74/74 53 33 27
Fax : (237) 2222 62 62
E-mail: Indjigui@yahoo.fr

#### 2) – Diplômes obtenus

Décembre 2008 : **Doctorat Ph.D**, thèse soutenue à l'Université de Yaoundé 1. Mention Très Honorable. Option : Métallogénie de surface

Novembre 2000 : **Doctorat 3è cycle**, thèse soutenue à la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé 1. Mention Bien. Option : Métallogénie de surface

1994 – 1995 : **Première Année de Doctorat** (Faculté des Sciences, Université de Yaoundé 1) Option : Géologie des Formations Superficielles Spécialité : Pédologie Tropicale Mention : Assez Bien

1992 – 1994 : **Maîtrise en Sciences de la Terre** (Faculté des Sciences, Université de Yaoundé 1) Option : Géologie des formations Superficielles Mention : Bien

1989 – 1992 : **Licence en Sciences Naturelles** (Faculté des Sciences, Université de Yaoundé) Option : Sciences de la Terre Mention : Assez Bien

1987 – 1989 : Baccalauréat série D avec la mention passable.

1986 – 1987 : **Probatoire série D**.

1984 – 1985 : Brevet Elémentaire Premier Cycle.

1980 – 1981 : **C.E.P.E.** 

3) – Domaine de spécialité : Géosciences.
 Sous-spécialité : Géochimie et Métallogénie des Formations Superficielles.

Première partie : Enseignement - administration - valorisation et transfert –recherche - cadre naturel du Sud Cameroun et méthodes d'études

#### Introduction

La première partie de ce mémoire est constituée de deux chapitres dont le premier regroupe les thèmes relatifs à la carrière d'un enseignant (enseignement, administration, valorisation et transfert de technologie, et recherche) et le second ressort les grandes lignes du cadre naturel du Sud Cameroun et des méthodes utilisées au cours des différentes études.

# Chapitre 1. Enseignement - administration - valorisation et transfert - recherche

#### Introduction

Ce chapitre regroupe les aspects fondamentaux de la carrière d'un enseignantchercheur à savoir les activités d'enseignement, l'administration universitaire, la valorisation et le transfert de technologie.

#### 1. Activités d'enseignement

Elles se déroulent à l'Université de Yaoundé 1 (Cameroun) depuis 1995. À l'époque, il s'agissait essentiellement d'encadrer des travaux dirigés et travaux pratiques dispensés aux étudiants de première année de Licence. Mes activités se sont poursuivies et étendues au cycle de Master après mon recrutement en qualité d'Assistant en septembre 1998. Après ma promotion au grade de Chargé de Cours en 2001, j'ai commencé à dispenser les cours magistraux dans les niveaux IV et V (UV ST 431, ST 448, ST 532, ST 536. STU 415, STU 438, STU 539, STU 545, STU 599) en plus des travaux dirigés et travaux pratiques. Il faut toutefois noter que les enseignements sont subdivisés en trois niveaux dans le système LMD. Les enseignements de Licence vont du niveau I au niveau III. Les enseignements de Master vont du niveau IV au niveau V. Les enseignements en thèse sont subdivisés en D1, D2 et D3. En 2007, j'ai été nommé Vice-président de jury du niveau II de la filière Sciences de la Terre en 2007 et en 2008, Président du jury du niveau I de la même filière. Depuis 2008, je suis coordonnateur des travaux pratiques de Géologie générale au niveau I. Depuis ma promotion au grade de Maître de Conférences, j'ai été maintenu comme coordonnateur des travaux pratiques de Géologie générale au niveau ran.

Les enseignements de cartographie sont basés sur la lecture des cartes topographiques et géologiques, sur la réalisation des profils topographiques et des coupes géologiques mais également sur la reconnaissance macroscopique des éléments constitutifs des grandes familles de roches.

Les travaux dirigés de Géologie générale portent sur les notions élémentaires de l'altération des roches, la classification des roches sédimentaires, et enfin sur la minéralogie des roches magmatiques.

Au niveau II, le cours sur les systèmes d'altération bioclimatique est la continuité de celui sur les altérations dispensé au niveau I.

Au niveau II, on aborde la classification des sols selon la classification française, la classification américaine (soil Taxonomy) ou la classification de la FAO. On définit aussi de manière détaillée l'écologie des sols tropicaux et tempérés.

Mes enseignements en Master I sont axés sur la géochimie et également sur l'altération et la morphogenèse en zone tropicale, et en Master II, sur la géochimie appliquée à la métallogénie et aussi sur la gîtologie.

En géochimie de surface, les enseignements sont focalisés sur les notions de base de la thermodynamique, le comportement des éléments chimiques dans les sols et l'eau, et également sur les domaines de stabilité des minéraux cardinaux des sols ferrallitiques (gibbsite, kaolinite, hématite et goethite).

En géochimie appliquée à la métallogénie, les enseignements portent sur le comportement des éléments du groupe du platine dans le milieu supergène et sur la géochimie des carbonates et des terres rares.

Je dispense un autre cours sur la gîtologie des terres rares et des éléments du groupe du platine.

L'école de terrain dans les niveaux III et IV consiste à amener les étudiants sur le terrain à reconnaître les différents types lithologiques mais également à décrire de manière détaillée les matériaux d'altération. Cette école s'achève par une cartographie des types lithologiques. Avec les collègues du Département, l'école aborde également les problèmes liés à la pollution de l'environnement, en particulier celle des nappes.

#### 2. Administration – valorisation et transfert de technologie

#### 2.1. Administration

Je participe à l'administration universitaire en exerçant le rôle de Président ou viceprésident des jurys de niveaux.

N°	Code UE	Intitulé du cours	Type d'enseignement
1	STU 105	Cartographie	Travaux pratiques (TP)
2	STU 110	Géologie générale	Travaux pratiques
3	STU 203	Altération bioclimatique en zone	Travaux dirigés (TD)
		tropicale	
4	STU 206	Paléontologie descriptive	Travaux pratiques
5	ST 309	Altération et pédogenèse en zone	Travaux pratiques et dirigés
		tropicale	
6	ST 431, STU438,	Géochimie de la surface	Cours magistraux (CM) et
	STU 415 ou 407		travaux dirigés
7	STU 448 ou STU	Altération et morphogenèse en zone	Cours magistraux et travaux
	418	tropicale	dirigés
8	STU 532	Techniques de laboratoire	Travaux pratiques
9	STU 536	Morphogenèse en zone tropicale (II)	CM et TD
10	STU 539	Gîtologie	Cours magistraux et travaux
			pratiques
11	STU 545	Géochimie appliquée à la	Cours magistraux et travaux
		métallogénie	pratiques
12	STU 599	Compléments de pétrographie et de	Cours magistraux et travaux
		minéralogie	dirigés
13	STU400	Ecole de terrain	Travaux pratiques
14	STU 300	Ecole de terrain	Travaux pratiques

Tableau 1. Récapitulatif des enseignements dispensés.

#### 2.2. Valorisation et transfert de technologie

En ce qui concerne les activités de valorisation, je les mène par le biais du rayonnement scientifique à travers les colloques et les publications scientifiques par lesquels passent également les transferts de technologie. La valorisation et le transfert sont développés aussi au cours de nos enseignements théoriques ou pratiques mais aussi par l'encadrement des étudiants en cycle de recherche.

Un autre aspect de la valorisation et de transfert consiste en la réalisation des expertises.

#### 2.2.1. Expertises en entreprises

Les expertises ont été pratiquées au cours de la construction d'un oléoduc de 1300 km de long du Tchad au Cameroun et suite à sa construction, pour la restauration des écosystèmes fragiles dans le Nord-Cameroun. La dernière expertise se rapporte à l'inspection des vannes effectuée sur le même oléoduc.

#### 3. Activités de recherche

#### 3.1. Masters et thèses encadrés ou en cours de co-direction

#### 3.1.1. Masters

#### 3.1.1.1. Agro-pédologie

 Ngansop, C., 2004. Évaluation pédo-climatique des sols sous les jachères de deux ans de la localité de Ngomedzap pour la culture du palmier à huile (<u>Elaeis guineensis</u>). DESS, Univ. de Yaoundé I, 86 p.

#### 3.1.1.2. Connaissance et fonctionnement des latérites

1) – Nandjip Kamgue, P., 2010. Contribution à l'étude pétrologique d'une isaltérite développée sur orthogneiss au SW de Yaoundé : recherche des indices de cérium dans les matériaux ferruginisés. DEA, Univ. de Yaoundé I, 70 p.

2) – Badinane Bisseke, M., F., 2009. Contribution à l'étude pétrologique d'une isaltérite développée sur orthogneiss au SW de Yaoundé : mise en évidence des anomalies en manganèse et en cérium. DEA, Univ. de Yaoundé I, 71 p.

#### 3.1.1.3. Métallogénie

1) – Nyobe, S. P. N., 2011. Contribution à l'étude pétrologique des enclaves de roches ultramafiques dans la chaîne panafricaine au Cameroun : recherche des indices des éléments du groupe du platine. Master, Univ. de Yaoundé I, 57 p.

2) – Aye Anehumbu Beyanu, 2010. Contribution à l'étude pétrologique des amphibolites de la ceinture de roches vertes de l'unité du Nyong : recherche des indices d'or et des éléments du groupe du platine. Master, Univ. de Yaoundé I, 95 p. 3) – Tessontsap Teutsong, 2010. Contribution à l'étude pétrologique des latérites développées sur amphibolites dans l'unité du Nyong : recherche des indices d'or et des éléments du groupe du platine. Master, Univ. de Yaoundé I, 85 p.

4) – Sababa, E., 2008. Géochimie des enclaves de péridotites et de granites dans la région volcanique de Nyos (NW Cameroun) : recherche des indices des éléments du groupe du platine. DEA, Univ. de Yaoundé I, 62 p.

5) – Tonje, J.-C., 2007. Contribution à l'étude des dépôts alluvionnaires de rutile de la rivière Teba, secteur de Matomb (Plateau sud-camerounais). DEA, Univ. de Yaoundé I, 84 p.

6) – Ebah Abeng, S. A., 2006. Les pyroxénites à grenat de l'unité du Bas-Nyong dans le secteur de Lolodorf (Département de l'Océan, Province du Sud) : pétrographie, géochimie et prospection géochimique du platine, palladium et or''. DEA, Univ. de Yaoundé I, 65 p.

7) – Minyemeck, E. A., 2006. Les amphibolites et talcschistes du secteur de Pouth-Kellé (Plaine côtière du Cameroun) : pétrographie, minéralogie, géochimie et prospection géochimique du Platine, Palladium et Or. DEA, Univ. de Yaoundé I, 82 p.

8) – Essomba, Y., 2006. Recherche des indices de Ni, Co, Cr et Mn dans les matériaux d'altération développés sur serpentinite à Mada (Massif de Kongo-Nkamouna, Complexe ultrabasique de Lomié, SE Cameroun). DEA, Univ. de Yaoundé I, 47 p.

9) – Oumarou, M., 2006. Prospection géochimique du Pt, Pd et Au dans les boules altérées de talcschistes et d'amphibolites contenues dans les produits d'altération des gneiss à biotite de la localité de Pouth-Kellé (Plaine côtière du Cameroun). DEA, Univ. de Yaoundé I, 97 p.

10) – Ayangma, C., 2006. Recherche des indices de trois métaux nobles (Ni, Co, Cr) dans les matériaux d'altération des serpentinites du massif de Rapodjombo-Ouest (Lomié, SE-Cameroun). DEA, Univ. de Yaoundé I, 65 p.

#### 3.1.1.4. Pétrologie des matériaux alluvionnaires

 Djenabou, S., 2011. Caractérisation physique, minéralogique et chimique des fractions granulométriques d'une argile alluviale de la localité de Ngaye (Arrondissement de Touboro, Département du Mayo Rey). Master, Univ. de Yaoundé I, 60 p.

#### **3.1.2.** Thèses

#### 3.1.2.1. Thèse finalisée (soutenance prévue en août 2012)

 Ebah Abeng, S.A., 2012. Prospection géochimique de l'or et des éléments du groupe du platine dans les matériaux d'altération des pyroxénites à Lolodorf (Département de l'Océan, Région du Sud). Univ. de Yaoundé I, 147 p. Taux de contribution (50 %), en co-direction avec Bilong Paul.

#### 3.1.2.2. Thèses en cours

 Sababa Elisé. Pétrologie et métallogénie des matériaux d'altération développés sur les enclaves de roches ultrabasiques dans les régions volcaniques de Nyos (NW Cameroun) et de Kumba (SW Cameroun). En co-direction avec professeur Paul Bilong.

2) – Badinane Bisseke Mireille Francine. Comportement des éléments traces et terres rares dans les produits d'altération des orthogneiss au SW de Yaoundé (Centre-Cameroun). En codirection avec le professeur Paul Bilong.

3) - Djenabou Soureiyatou. Pétrologie et essais industriels des matériaux alluvionnaires de Ngaye (Arrondissement de Touboro, Nord-Cameroun).

4) - Aye Anehumbu Beyanu. Essai de caractérisation des minéraux porteurs de l'or et des éléments du groupe du platine dans les amphibolites aurifères riches en sulfures dans l'unité du Nyong (Akom II, Sud-Ouest Cameroun).

#### 3.1.3. Que sont devenus certains de mes anciens étudiants?

Comme tous les formateurs, j'ai le souci du devenir professionnel de mes anciens étudiants.

 Ngansop Christophe, Ingénieur Agronome, est délégué d'Arrondissement d'Agriculture à Yaoundé III. - Ayangma Camille est géologue minier dans une entreprise d'exploration minière.

- Oumarou Madi, Sababa Elisé et Aye A. Beyanu exercent comme professeurs de lycée sortis des Ecoles Normales Supérieures. Sababa et Aye préparent parallèlement leurs thèses.

- Essomba Yves, Minyemeck Etienne Alain et Tonje Jean-Camille ont été recrutés au Ministère de la recherche scientifique comme Attachés de recherche. Tonje prépare parallèlement sa thèse.

- Badinane Bisseke Mireille Francine a été recrutée dans une compagnie pétrolière.

- Ebah Abeng Sandrine Appolonie a été recrutée comme Assistante à l'Ecole Normale Supérieure de Yaoundé. Elle a achevé sa thèse.

- Tessontsap Teutsong est géologue minier dans une société d'exploration minière et prépare parallèlement sa thèse.

#### 3.2. Participation à des jurys

#### 3.2.1. Masters

#### a. Comme rapporteur

- 1) Ngansop Christophe (2004).
- 2) Ayangma Camille (2006).
- 3) Oumarou Madi (2006).
- 4) Essomba Yves (2006).
- 5) Minyemeck Etienne Alain (2006).
- 6) Ebah Abeng Sandrine Appolonie (2006).
- 7) Tonje Jean Camille (2007).
- 8) Sababa Elisé (2008).
- 9) Badinane Bisseke Mireille Francine (2009).
- 10) Nandjip Kamgue Prisca (2010).
- 11) Tessontsap Teutsong (2010).
- 12) Aye A. Beyanu (2010).
- 13) Djenabou Soureiyatou (2011).
- 14)- Nyobe Nolas Simon Pierre (2011).

#### **b.** Comme examinateur

- 1) Bayiga Elie Constantin (2003).
- 2) Ndong Mawo Christian (2004).

- 3) Nguemhe Fils Salomon César (2006).
- 4) Kouam Alain Côtel (2008).
- 5) Linwa (2008).
- 6) Temga Jean-Pierre (2008).
- 7) Azalfack Jean Richard (2009).
- 8) Banakeng Lucian Asone (2009).
- 9) Bangoba Kaguina (2009).
- 10) Saha Kodjo (2010).
- 11) Ipan Antoinette (2010).
- 12) Plusieurs fois en 2011 et 2012.

#### c. Comme président

- 1) Une fois en 2011.
- 2) Plusieurs fois en 2012.

#### 3.2.2. Thèses (soutenances programmées au mois d'août 2012)

#### a. Comme co-rapporteur

1) - Ebah Abeng Sandrine Appolonie

#### b. Comme examinateur

- 1) Bayiga Elie Constantin
- 2) Azinwi Primus Tamfuh.

#### 3.3. Rayonnement scientifique

Participation à plusieurs colloques internationaux organisés :

- au Cameroun (GSAF 12 (Yaoundé, 2001), Colloque sur les sols et le développement durable en Afrique Intertropicale (Douala, 2007), Colloque des Femmes en Géosciences (Yaoundé, 2012) ;

- au Maroc [3<sup>e</sup> colloque 3MA (2005), 4<sup>e</sup> colloque 3MA (2007)];
- aux Etats-Unis (9th International Symposium of Platinum, 2003) ;
- en Finlande (10th International Symposium of Platinum, 2005) ;
- et au Canada (11th International Symposium of Platinum, 2010).

La parution de plusieurs articles tant dans les revues locales (*Collection GEOCAM*, *Annales de la Faculté des Sciences, Journal of the Cameroon Academy of Sciences*) qu'internationales (*Journal of African Earth Sciences, Journal of Geochemical Exploration, Chemie der Erde-Geochemistry, Clay Minerals, Comptes Rendus Géosciences, Journal of Geology and Minig Research*) a aussi contribué à notre rayonnement scientifique de même que la multitude de mémoires soutenus sous ma direction.

#### **3.4.** Publications et communications

#### **3.4.1.** Publications

#### 3.4.1.1. Publications parues

1) – Ebah Abeng, S.A., **Ndjigui, P.-D.,** Aye A.B., Tessontsap Teutsong, Bilong, P., 2012. Geochemistry of pyroxenites, amphibolites and their weathered products in the Nyong unit, SW Cameroon (NW border of Congo craton): implications for Au-PGE exploration. *Journal of Geochemical Exploration* **114**, 1-19.

Bayiga, E.C., Bitom, D.L., Ndjigui, P.-D., Bilong, P., 2011. Mineralogical and geochemical characterization of weathering products of amphibolites at SW Eséka (Northern border of the Nyong unit, SW Cameroon). *Journal of Geology and Mining Research, vol.* 9/10, 281-293.

3) – Bilong P., **Ndjigui P.-D.**, Temdjim R., Sababa E., 2011. Geochemistry of peridotite and granite xenoliths under the early stages of weathering in the Nyos volcanic region (NW Cameroon): Implications for PGE exploration. *Chemie der Erde-Geochemistry* **71**, 77-86.

4) – **Ndjigui P.-D.,** Bilong P., 2010. Platinum-Group Elements in the serpentinite lateritic mantles of the Nkamouna ultramafic massif (Lomié region, South-East Cameroon). *Journal of Geochemical Exploration*, **107**, 63-76.

5) – Boaka à Koul M.L., Yongué-Fouateu R., **Ndjigui P.-D.**, 2010. The alluvial sapphire profiles of Mayo Kewol in the Adamawa region (North-Cameroon): granulometric and mineralogical features. *Journal of African Earth Sciences* **56**, 121-126.

6) – Yongué-Fouateu R., Yemefack M., Wouatong A.S.L., **Ndjigui P.-D.**, Bilong P., 2009. Contrasted mineralogical composition of the laterite cover on serpentinites of Nkamouna-Kongo, southeast Cameroon. *Clay Minerals* **44**, 221-237.

7) – **Ndjigui P.-D.**, Yongué-Fouateu R., Bilong P., Bayiga E.C., Oumarou M., 2009. Geochemical surveys of Pt, Pd and Au in talcschists and hornblendites, and their weathered equivalents at Pouth-Kellé, Southern Cameroon. *Journal of the Cameroon Academy of Sciences*, vol. **8**, n° 23, 115-128.

8) – **Ndjigui P.-D**., Bilong P., Bitom D., 2009. Negative cerium anomalies in the saprolite zone of the serpentinite lateritic profiles (Lomié ultramafic complex, SE Cameroon). *Journal of African Earth Sciences* **53**, 1, 59-69.

9) - Ndjigui P.-D., Bilong P., Bitom D., Dia A., 2008. Distribution and remobilization of major and trace elements in two weathering profiles developed on serpentinites in the Lomié Ultramafic Complex (South-East Cameroon). *Journal of African Earth Sciences* **50**, 5, 305-328.

10) - **Ndjigui P.-D.**, 2008. Behaviour of palladium in three lateritic profiles developed on serpentinites in the Lomié Ultramafic Complex (South-East Cameroon). *Journal of the Cameroon Academy of Sciences*, vol. **7**, n° 3, 173-190.

11) – Bitom D., Volkoff B., Beauvais A., Seyler F., **Ndjigui P.-D.**, 2004. Rôles des héritages et du niveau des nappes dans l'évolution des modelés et des sols en zone intertropicale forestière humide. *Comptes Rendus Géosciences* **336**, 1161-1170.

12) – **Ndjigui P.-D.**, Bitom D., Bilong P., Hendratta Ntala, A., 2003. Influence des oxydes métalliques (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO) sur le comportement du platine et du palladium dans les manteaux d'altération des roches ultrabasiques serpentinisées en zone forestière d'Afrique Centrale. *Annales de la Faculté des Sciences*, Univ. Ydé I. Série Sci. Nat. et Vie, vol. **35**, n° 2, 7-16.

13) - Temgoua E., Bitom D., Bilong P., **Ndjigui P.-D.,** Eno Belinga S.-M., 1999. Les accumulations ferrugineuses de bas de versant en zone forestière humide d'Afrique centrale: morphologie, faciès et relation avec le modelé. *Géologie et Environnements au Cameroun*. Vicat J.-P. et Bilong P. éds, Collect. GEOCAM, 2/1999, 229-241.

14) – **Ndjigui P.-D.**, Bilong P., Nyeck B., Gérard M., Vicat J.-P., Eno Belinga S.-M., 1999. Etude morphologique, minéralogique et géochimique de deux profils latéritiques dans la plaine côtière de Douala (Cameroun). *Géologie et Environnements au Cameroun*. Vicat J.-P. et Bilong P. éds, Collect. GEOCAM, 2/1999, 189-201.

15) – Tueche R. B., **Ndjigui P.-D.**, Essomba J.-M., Bilong P., 1999. Etude archéologique de l'abri sous roche de Kong (Plaine Tikar – Cameroun méridional). *Géologie et Environnements au Cameroun*. Vicat J.-P. et Bilong P. éds, Collect. GEOCAM, 2/1999, 11-21.

16) – **Ndjigui P.-D**., Bilong P., Nyeck B., Eno Belinga S.-M., Gérard M., 1998. Présence des chlorites et d'interstratifiés dans les produits d'altération d'un gneiss à biotite et amphibole dans la plaine côtière de Douala. *Annales de la Faculté des Sciences*, Univ. Ydé I. Série Sci. Nat. et Vie, Vol. 34, n° 2, 181-190.

17) – Vicat J.-P., Bilong P., **Ndjigui P.-D.**, Nzolang Ch., 1998. Les grands thèmes de la recherche au Cameroun : Bilan de trois décennies de travaux universitaires. *Géosciences au Cameroun*. Vicat J.-P. et Bilong P. éds., Collect. GEOCAM, vol. 1, Press. Univ. Yaoundé I, 427-436.

#### 3.4.1.2. Publication en révision

1) – **Ndjigui P.-D.,** Badinane B.F.M., Nyeck B., Nandjip K.H.P., Bilong P., (*editor's decision: revise*). Mineralogical and geochemical features of the coarse saprolite on orthogneiss in the SW of Yaoundé (South-Cameroon). *Journal of African Earth Sciences*.

#### 3.4.1.3. Publications en préparation

1) – **Ndjigui P.-D.,** Beauvais A., Djenabou-Fadil S., Ambrosi J.-P. Geochemical contraints on the origin and evolution of Ngaye river alluvial sediments, North Cameroon. *Journal of African Earth Sciences*.

2) - Tonje J.C., **Ndjigui P.-D.**, Nyeck B., Bilong P. Geochemical features of the Matomb alluvial rutile from the Neaproterozoic pan-African belt, Southern Cameroon. *Chemie der Erde-Geochemistry*.

3) - Bitom, D., Zo'o Zame, P., **Ndjigui, P.-D.**, Azinwi Tamfuh, P., Leumbe Leumbe, O., Mamdem, L., Banakeng, L., Keugne, R. Influence of altitude on the petrological features of a soil clinosequence in the humid tropical zone (Cameroon). *Australian Journal of Soil Research*.

#### **3.4.2.** Colloques internationaux

#### 3.4.2.1. Colloques internationaux (résumés)

1) – Ebah Abeng, S.A., Ndjigui P.-D., Nzenti J.P., 2012. Géochimie des éléments majeurs, traces et terres rares des granites de la région de Poli (Cameroun). In recueil des résumés de la "6<sup>e</sup> Conférence de l'Association Africaine des Femmes en Géosciences", Yaoundé, 23-27 avril 2012, p. 35.

2) – Mfonka, Z., Ndam Ngoupayou, J.-R., **Ndjigui, P.-D**., 2012. Influence de la lithologie et des activités anthropiques sur la qualité des eaux du bassin versant du Nchi à Foumban (Ouest-Cameroun). In recueil des résumés de la "6<sup>e</sup> Conférence de l'Association Africaine des Femmes en Géosciences", Yaoundé, 23-27 avril 2012, p. 91.

3) – Boaka à Koul M.L., Yongué-Fouateu R., **Ndjigui P.-D.**, 2007. Activité minière et impact sur l'environnement : cas de l'exploitation artisanale du saphir alluvionnaire du Mayo Kewol dans le site de Marma (Province de l'Adamaoua – Cameroun). In recueil des résumés du colloque *'Sols et développement durable en Afrique intertropicale''*, Douala, 21-23 novembre 2007, S8-A1-06.

4) – **Ndjigui P.-D**., Bilong P., 2007. Teneurs élevées en cérium dans la saprolite d'un profil latéritique développé sur serpentinites à Napène, massif ultrabasique de Kongo-Nkamouna

(Lomié, SE Cameroun). In recueil des résumés du colloque *'Sols et développement durable en Afrique intertropicale''*, Douala, 21-23 novembre 2007, S2-A4-09.

5) – **Ndjigui P.-D.**, Bilong P., 2007. Les PGE dans les latérites développées sur serpentinites à Mada-Ouest, massif ultrabasique de Kongo-Nkamouna (Lomié, SE Cameroun). In recueil des résumés du colloque *'Sols et développement durable en Afrique intertropicale''*, Douala, 21-23 novembre 2007, S2-A3-09.

6) – Ebah Abeng A.S., **Ndjigui P.-D.**, Minyem D., Yongué-Fouateu R., Bilong P., 2007. Les PGE dans les pyrigarnites de la ceinture de roches vertes de l'unité du Bas-Nyong à Lolodorf (Sud-Cameroun) : données préliminaires. In recueil des résumés du 5<sup>e</sup> Colloque International *''Magmatisme, Métamorphisme et Minéralisations Associées''*, (Fès) Maroc, 10 au 12 mai 2007, 91-93.

7) – Boaka à Koul M.L., Yongué-Fouateu R., Ndjigui P.-D., 2007. Le saphir alluvionnaire du Mayo Kewol dans l'Adamaoua (Cameroun) : données préliminaires. In recueil des résumés du 5<sup>e</sup> Colloque International *''Magmatisme, Métamorphisme et Minéralisations Associées''*, (Fès) Maroc, 10 au 12 mai 2007, 66-68.

8) – Ayangma C., **Ndjigui P.-D**., Yongué-Fouateu R., 2007. Concentrations en nickel et cobalt dans un profil latéritique développé sur serpentinites dans le massif de Rapodjombo-Ouest (Lomié, SE Cameroun). In recueil des résumés du 5<sup>e</sup> Colloque International *'Magmatisme, Métamorphisme et Minéralisations Associées''*, (Fès) Maroc, 10 au 12 mai 2007, 43-46.

9) - Ndjigui P.-D., Temgoua E., Oumarou M., Nkoumbou C., Yonta Ngouné C., Etame J., 2005. Anomalies en Cr et en Ni dans les sols ferrallitiques jaunes développés sur des matériaux hétérogènes de Pouth-Kellé (Plaine côtière). In volume des résumés du 4<sup>e</sup> Colloque International *'Magmatisme, Métamorphisme et Minéralisations Associées'*, (Agadir) Maroc, 5 au 7 mai 2005, 24-25.

10) – **Ndjigui P.-D.,** Yonta Ngouné C., Nkoumbou C., Minyemeck A., Temgoua E., Bilong P., 2005. Teneurs anormales en Cr des masses de roches ultrabasiques et basiques dans les

gneiss à biotite et à amphibole de Pouth-Kellé (Plaine côtière du Cameroun). In volume des résumés du 4<sup>e</sup> Colloque International *''Magmatisme, Métamorphisme et Minéralisations Associées''*, (Agadir) Maroc, 5 au 7 mai 2005, p. 23.

11) – **Ndjigui P.-D.**, Colin F., Bilong P., Eno Belinga S.-M., 2001. Comportement du platine et du palladium dans un profil d'altération de la serpentinite de Kondong I dans le Sud-Est du Cameroun (Afrique Centrale): données préliminaires. In volume des résumés de la 12<sup>e</sup> Conférence de la Société Géologique d'Afrique : *«Catastrophes Géo-Environnementales en Afrique»*, Yaoundé-Cameroun, 27 mars au 03 avril 2001. *Journal de la Société Géosciences du Cameroun*, 86-87.

#### 3.4.2.2. Colloques scientifiques avec comité de lecture et résumés élargis

1) - Aye Anehumbu Beyanu, Tessontsap Teutsong, **Ndjigui P.-D.**, 2010. Behaviour of Au-PGE in amphibolites and their weathered equivalents in the NW border of the Congo craton (South-Cameroon). *Extended Abstracts of the 11<sup>th</sup> International Platinum Symposium*. *Sudbury, Canada, 21-24<sup>th</sup> June 2010*.

2) – Oumarou M., Minyemeck A., **Ndjigui P.-D.**, Temgoua E., Bilong P., Yongué-Fouateu R., 2005. Geochemical survey of Pt, Pd and Au in the talcschists and the amphibolites, and their weathering products at Pouth-Kellé (Coastal Plain, Cameroon). *In Törmänen T.O. and Alapieti T.T. (eds): Extended Abstracts of the 10<sup>th</sup> International Platinum Symposium*, 'Platinum-Group Elements from Genesis to Beneficiation and Environmental Impact', 8-11<sup>th</sup> August 2005, Oulu, Finland, 516-519.

3) – **Ndjigui P.-D.**, Mungall J. E., Prichard H.M., 2005. Palladium behaviour in the serpentinite weathering mantles in the Lomié ultramafic complex (South-East Cameroon). *-In Törmänen T.O. and Alapieti T.T. (eds): Extended Abstracts of the 10<sup>th</sup> International Platinum Symposium*, 'Platinum-Group Elements from Genesis to Beneficiation and Environmental Impact', 8-11<sup>th</sup> August 2005, Oulu, Finland, 493-496.

4) - Ndjigui P.-D., Mungall J. E., Bilong P., 2004. Behaviour of PGE in the Mang North weathering profile on serpentinite in the Lomié ultrabasic complex (South-East Cameroon). - *Proceedings of the IGCP 479 Hong Kong Workshops*, December 2004, 129-134.

5) – **Ndjigui P.-D.**, Bitom D., Bilong P., 2002. Etude morphologique et minéralogique des argiles sédimentaires de la série de Loungahé (plaine littorale du Cameroun) et de leurs produits d'altération – Perspectives d'utilisation dans l'industrie céramique. *Proceedings of the First Conference on the Valorization of Clay Materials in Cameroon*, 104-112.

6) – **Ndjigui P.-D**., Bitom D., Bilong P., Colin F., Hendratta Ntala, A., 2002. Correlation between metallic oxides (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO) and platinum and palladium in the laterites from South-East Cameroon (Central Africa): perspectives of platinoids survey in weathering mantles. *Extended Abstracts of the 9<sup>th</sup> International Platinum Symposium. Montana, USA, 21-25th july 2002, 500 p.* 

#### 3.4.3. Ouvrage publié

**Co-auteur** du livre intitulé *' Restauration durable des écosystèmes forestiers dans le cadre de la réalisation du pipe-line Tchad-Cameroun''*. Imprimerie St Paul, 2003, 140 p.
# Chapitre 2. Cadre naturel du Sud Cameroun et méthodes d'études

# Introduction

Ce chapitre se compose de deux grandes parties : la première partie donne un bref aperçu sur la géographie physique, la végétation et la géologie des sites étudiés dans le Sud Cameroun ; et la deuxième partie ressort des méthodes utilisées au cours des différentes études.

#### 1. Présentation des sites : inventaire et cadre naturel

L'étude des mécanismes de distribution des éléments du groupe du platine (EGP) a été menée dans le Sud Cameroun qui se situe entre 2 et 7° de latitude Nord, et entre 8 et 16 ° de longitude Est. Il est constitué de deux grandes unités géomorphologiques : le plateau sud camerounais dans la partie centrale et orientale, et la zone volcanique de l'Ouest Cameroun ou hauts plateaux de l'Ouest (Fig. 1).

### 1.1. Inventaire des sites

Les sites ont été retenus en fonction des principaux thèmes scientifiques retenus, platinoïdes (thème 1), latérites (thèmes 1 et 2), autres thématiques (thème 3) et appui au développement (thème 4) (Fig. 1).

Pour les platinoïdes (thème 1), il s'agit des sites suivants :

Site 1 : Région de Kondong I (Lomié, SE Cameroun) ;

Site 2 : Région de Kongo-Nkamouna (Lomié, SE Cameroun) ;

Site 3 : Région de Mang Nord (Lomié, SE Cameroun) ;

Site 4 : Région de Pouth-Kellé (Centre) ;

Site 5 : Région de Lolodorf (Sud) ;

Site 6 : Région de Nyos (Nord-Ouest) ;

Site 7 : Région d'Akom II (Sud).

Pour les latérites (thème 2), il s'agit des deux sites suivants:

Site 8 : Région d'Edéa (Littoral) ;

Site 9 : Région de Yaoundé (Centre).

Pour le thème 3,

Site 10 : Région de Ngomedzap (Centre) ;



Figure 1. Localisation des sites d'études.

Site 11 : Région de Matomb (Centre) ; Site 12 : Région de Ngaoundéré (Adamaoua) ; Site 13 : Région de Ngaye (Ouest de l'Adamaoua) ;

Site 14 : Région de Tibati (Plaine Tikar).

### Pour le thème 4,

Site 15 : de Kribi (Sud Cameroun) à Touboro (Nord Cameroun).

Ces 15 sites sont regroupés dans quatre grandes unités géomorphologiques : la plaine côtière, le plateau sud camerounais, les hauts plateaux de l'Ouest Cameroun et l'Adamaoua. La plaine côtière regroupe les sites 8 et 14, le plateau sud camerounais proprement dit les sites 1 à 7 et 9 à 11.

#### 1.2. Bref aperçu sur la géologie du Cameroun

Cinq grands ensembles lithologiques ont été inventoriés au Cameroun. Ainsi, on distingue de l'océan atlantique vers le lac Tchad (Fig. 2) :

- au Sud-Ouest, les formations sédimentaires de la plaine côtière datées du Crétacé à
l'Actuel ;

- au Sud, la bordure septentrionale du craton du Congo épargnée par la réactivation panafricaine et stabilisée depuis 2,9 Ga (Tchameni et *al.*, 2004) ;

- au centre du pays, la chaîne panafricaine nord-équatoriale mise en place il y a 600 millions d'années (Lasserre et Soba, 1976 ; Nzenti et *al.*, 2001 ; Toteu et *al.*, 2006) ;

- du SW au NE, la ligne volcanique du Cameroun ;

- les formations de Mangbei-Hoye dans le Nord Cameroun qui constituent des dépôts rattachés au Dévono-Ordovicien (Bessoles et Lasserre, 1977 ; Ndjeng, 1992).

### **1.2.1. Bordure septentrionale du craton du Congo**

Elle est représentée par le groupe du Ntem et sa couverture protérozoïque (Vicat, 1998). Le groupe du Ntem comprend, d'Ouest en Est, les unités du Nyong, du Ntem et de l'Ayina (Fig. 2). Des ceintures de roches vertes ont été inventoriées dans les trois unités. Les formations de couverture sont composées, d'Est en Ouest, de la série du Dja supérieur, la série du Dja inférieur, le complexe tillique et de la ride de Lobéké.

#### **1.2.2.** Chaîne panafricaine

La portion camerounaise de la chaîne panafricaine est souvent qualifiée de ''chaîne panafricaine Nord-équatoriale. Elle constitue la plus grande partie des affleurements au



Figure 2. Esquisse géologique du Cameroun d'après Vicat (1998).

Cameroun et appartient à la chaîne panafricaine des Oubanguides qui borde le craton du Congo (Vicat, 1998). Le contexte géodynamique est celui d'une chaîne de collision entre le craton du Congo au Sud et le domaine cratonique nord, de l'Adamaoua-Yadé (Tchameni et *al.*, 2006). Le craton se prolonge en profondeur sur plus d'une centaine de kilomètres sous la nappe de Yaoundé (Boukéké, 1994). La limite actuelle de la nappe est une limite d'érosion et au Panafricain, la nappe recouvrait largement le craton vers le Sud (Maurizot et *al.*, 1986). Deux grandes zones de cisaillements mylonitiques dextres, la faille de la Sanaga (Dumont, 1986) et le cisaillement centre camerounais, traversent le Cameroun du Nord-Est au Sud-Ouest (Vicat, 1998). La chaîne panafricaine est encore mal connue malgré l'ampleur des travaux déjà réalisés. On y rencontre des schistes, des micaschistes, des gneiss, des migmatites et des granites. Les formations impliquées dans la chaîne sont des méta-volcano-sédiments déposés au Néoprotérozoïque dans les bassins ou des rifts intracontinentaux ouverts au sein du socle antérieur stabilisé à l'Eburnéen (Vicat, 1998). Quelques rares reliques du socle éburnéen subsistent d'ailleurs dans la région de Poli (Penaye, 1988) et au Nord-Est de Yaoundé (Lasserre et Soba, 1979). La chaîne panafricaine au Cameroun est subdivisée en trois domaines : un domaine continental ancien ou domaine sud, un domaine continental intermédiaire ou domaine centre-camerounais et une zone d'accrétion ou domaine nord (Nzenti, 1994 ; Nzenti et *al.*, 2001).

#### 1.2.2.1. Domaine nord

C'est une vaste région qui va de Poli à l'Extrême-Nord du Cameroun. Elle est constituée de granites, métasédiments, métavolcanites, métadiorites, métagranodiorites et correspond à un important domaine d'accrétion même si l'on y signale la présence de reliques d'âge éburnéen (Toteu, 1988 ; Penaye, 1988). Le cadre tectonique pourrait être celui d'un domaine de convergence de plaques (Toteu, 1988 ; Njel, 1988) localisé au Nord du domaine cratonique de l'Adamaoua-Yadé (Vicat, 1998).

#### 1.2.2.2. Domaine centre camerounais

Il apparaît dans les régions de l'Adamaoua et du Mbam (Nzenti, 1994 ; Nzenti et *al.*, 1999). L'Adamaoua est un domaine complexe constitué de sédiments métamorphiques d'intensité variable et d'âge panafricain, et de nombreux granites panafricains mais aussi d'anciennes granulites d'âge protérozoïque inférieur (2,1 Ga) (Lasserre et Soba, 1976; Penaye, 1988 ; Nzenti et *al.*, 2001). On peut aussi y ajouter la série de Lom qui est un ensemble de métasédiments épi- à mésozonaux constitué de schistes volcano-sédimentaires et graphiteux, de quartzites et de micaschistes (Vicat, 1998).

#### 1.2.2.3. Domaine sud

Ce domaine correspond aux séries intermédiaires (Nzenti, 1987 ; Nzenti, 1994 ; Vicat, 1998). On distingue ainsi les séries d'Ayos-Mbalmayo-Bengbis, de Yokadouma et de Yaoundé.

\* La série d'Ayos-Mbalmayo-Bengbis est composée de schistes et de quartzites recristallisés dans les conditions du faciès schiste vert (Vicat, 1998). Le protolithe est une série argilo-arénacée, faiblement carbonatée, associée à un magmatisme alcalin de faible importance volumétrique contemporain de la sédimentation (Nzenti, 1987). Le cadre géodynamique est celui d'un bassin intracontinental (Vicat, 1998).

\* La série de Yokadouma est polymétamorphique et constituée de granites, d'orthogneiss, de paragneiss à amphibole et grenat, et d'amphibolites. La semelle de la série comprend des mylonites et d'ultramylonites (Moloto-a-Kenguemba, 2002). Le cadre géodynamique est celui d'un rift continental. Cette série constitue une écaille à la base de la nappe de Yaoundé.

\* La série de Yaoundé comprend des micaschistes à deux micas, grenat, disthène, staurotide, des quartzites micacés, des gneiss à deux micas et des migmatites. Les migmatites ne sont importantes qu'au Sud de la faille de la Sanaga. Les gneiss et les migmatites qui se suivent depuis la région de Yaoundé jusqu'au Nord Cameroun constituent l'essentiel des formations. La série de Yaoundé a recristallisé dans les conditions de température et de pression du faciès granulite et localement amphibolite (Vicat, 1998).

### 1.2.3. Ligne volcanique du Cameroun

Elle est définie par un alignement de complexes plutoniques (67-39 Ma) et d'édifices volcaniques (42 Ma à l'Actuel) qui s'allongent selon une direction N30°E depuis l'île de Pagalù dans l'océan Atlantique jusqu'au lac Tchad (Gèze, 1941 ; Tchoua, 1974 ; Fitton, 1987 ; Déruelle et *al.*, 1991 ; Lee, 1994). Le seul volcan encore en activité est le mont Cameroun dont les récentes éruptions remontent à mars-avril 1999 (Déruelle et *al.*, 2000) et à juin 2000 (Bardintzeff et *al.*, 2001).

### **1.2.4. Bassins sédimentaires**

Ils regroupent les dépôts paléozoïques et les bassins crétacés. Toutes les données présentées ici sont issues de la synthèse faite par Vicat (1998).

#### 1.2.4.1. Dépôts paléozoïques

Dans le Nord Cameroun, la formation volcano-détritique de Mangbei-Hoye, de faible extension, peu ou pas métamorphique, est localisée dans la région de Poli (formation de Hoye) et vers la frontière du Tchad (formation de Mangbei). Ces dépôts azoïques sont rattachés au Dévono-Ordovicen (Lasserre et Soba, 1976).

# 1.2.4.2. Bassins crétacés

L'histoire des bassins crétacés est celle de l'ouverture d'un système de rift en Afrique occidentale et centrale, en liaison avec l'ouverture de l'océan Atlantique (Maurin et Guiraud, 1990 ; Guiraud et Maurin, 1991 ; Guiraud et *al.*, 1992).

Au Nord Cameroun, on a deux grands bassins : le bassin de Logone-Birni au Nord et le bassin de Djerem-Mbéré au Sud. Entre les deux grands bassins, se rencontrent une multitude de petits bassins. Les dépôts sont essentiellement gréso-conglomératiques et correspondent à un milieu continental fluvio-lacustre à palustre (Brunet et *al.*, 1997). Ces bassins contemporains du rift de la Bénoué se mettent en place au Néocomien-Barrémien inférieur (Brunet et *al.*, 1997) en réponse à une extension nord-sud responsable de l'ouverture de l'Atlantique sud (Guiraud et Maurin, 1992). Dans le bassin de Logone-Birni, les dépôts continentaux se poursuivent de l'Aptien supérieur au Quaternaire (Angoua Biouelé et *al.*, 1997).

A l'Ouest du pays, les bassins de Garoua et de Mamfé, qui prolongent au Cameroun le rift de la Bénoué, renferment des dépôts d'âge Aptien supérieur à Cénomano-Turonien (Maurin et Guiraud, 1990).

Au Sud-Ouest, on distingue trois grands bassins côtiers : Rio del Rey, Douala et Kribi-Campo. Les bassins du Rio del Rey et de Douala sont séparés par le horst du mont Cameroun et de l'île de Bioko. Plus au Sud, le bassin de Kribi-Campo se poursuit en Guinée Equatoriale. Les dépôts d'âge Néocomien à Actuel conservés dans les bassins côtiers sont essentiellement marins.

# 1.3. Cadre naturel des sites

# 1.3.1. Plaine côtière

La plaine côtière s'étend entre 2°00' et 4°30' de latitude Nord et entre 9°30' et 11°30' de longitude Est (Fig. 3). Les altitudes s'échelonnent de 0 à 200 m, quelques crêtes subméridiennes s'élèvent jusqu'à 400 m (Kuete, 1990). C'est une région mollement moutonnée constituée de collines basses à pentes douces. Le climat est de type équatorial de mousson, caractérisé par une pluviosité annuelle de l'ordre de 2000 à 4000 mm, une saison sèche peu marquée et par une température moyenne annuelle de 26,6°C (Suchel, 1987). La végétation est constituée d'une forêt dense humide sempervirente littorale de basse altitude en cours de dégradation (Letouzey, 1985). Le substratum lithologique est constitué de roches sédimentaires à l'Ouest et des gneiss à amphibole et biotite à l'Est (Champetier de Ribes et Reyre, 1959 ; Njike Ngaha, 1984) (Fig. 2).



Figure 3. Localisation de la plaine côtière.

### 1.3.2. Plateau sud camerounais

La zone forestière humide du Sud Cameroun ou plateau sud camerounais est situé entre 2° et 6° de latitude Nord et entre 11°30' et 16° de longitude Est (Fig. 4). Le climat y est de type équatorial à quatre saisons, influencé par l'altitude dans la zone montagnarde. Le couvert végétal est de type forestier.

Le plateau sud camerounais est constitué d'un moutonnement de collines d'altitude 700 à 850 m relayées par de larges vallées généralement bien drainées. Cette monotonie paysagique est rompue par la présence des inselbergs, des mornes rocheux et des collines hautes dont les altitudes avoisinent 1200 m. L'analyse des modelés dans un site représentatif du plateau sud camerounais montre que la zone forestière est caractérisée par d'importants héritages latéritiques cuirassés et par une stabilité des niveaux de base. L'action de l'érosion y est très faible du fait de la lente dégradation des cuirasses ferrugineuses fortement indurées (Bitom et *al.*, 2004). Les formations sont essentiellement métamorphiques (Fig. 2) et appartiennent à l'orogenèse panafricaine datée à 610 millions d'années (Nzenti, 1987 ; Vicat, 1998 ; Toteu et *al.*, 2006). Elles comportent localement des passées de roches ultrabasiques et

44

basiques. Dans le Sud-Est Cameroun, les formations ultrabasiques sont constituées essentiellement de serpentinites. De la côte vers l'intérieur du pays, se rencontrent des noyaux de pyroxénites, d'amphibolites et de talcschistes encaissés dans des gneiss rapportés à l'orogenèse panafricaine.

Les sols sont ferrallitiques sur interfluves et hydromorphes dans les bas-fonds drainés.

# I.3.3. Hauts-plateaux de l'Ouest

Les hauts plateaux et massifs montagneux de l'Ouest Cameroun, encore appelés ''hautes terres de l'Ouest'', sont localisés grossièrement entre 4° et 7° de latitude Nord, et entre 9° et 11° de longitude Est. Ils représentent une vaste bande de terre, d'environ 150 à 200 km de large pour à peu près 400 km de long, orientée NE-SW (Figs. 2 et 4) et correspondant à la partie sud de la ligne volcanique du Cameroun (Fig. 2). Les hauts plateaux de l'Ouest se raccordent au plateau sud camerounais à l'Est par des escarpements, tandis qu'ils débouchent au Sud sur l'océan Atlantique, ou qu'ils se prolongent au Nord jusqu'au Nigeria (Bitom, 2007).

Le climat des hautes terres de l'Ouest est de type équatorial avec une forte influence montagnarde (Suchel, 1987).

La végétation est constituée de savanes arbustives et de reliques de forêt montagnarde, soumise à une forte anthropisation.

Le substratum lithologique est constitué de roches volcaniques (basaltes, trachytes, phonolites, rhyolites, ignimbrites) associées à des formations granito-gneissiques et à des enclaves de péridotites (Fig. 2) (Vicat, 1998; Temdjim et *al.*, 2004). Les enclaves mantelliques remontées par les magmas basaltiques de la région de Nyos sont constituées des lherzolites à spinelles, des harzburgites à spinelles et des wesbtérites à olivine (Temdjim et *al.*, 2004). Dans la région volcanique, les sols sont ferrallitiques ou andosoliques sur interfluves, et hydromorphes dans les bas-fonds drainés.

### I.3.4. Plateaux de l'Adamaoua

L'Adamaoua est constituée d'un étagement de plateaux autour de la ligne volcanique du Cameroun. Elle constitue une zone intermédiaire entre le Sud et le Nord du pays. Le couvert végétal est constitué de savanes arbustives et herbacées à *Daniella olivieri, Lophira alata, Terminalia macrocarpa, Sryzigium guineense, Anona senegalensis, Porkia silicoïdea* (Letouzey, 1985).



Figure 4. Localisation du plateau sud-camerounais et des hauts plateaux de l'Ouest.

Sur le plan lithologique, l'Adamaoua est constituée de deux grands ensembles : le socle et les formations de couverture.

Le socle comprend le "complexe de base" très métamorphisé et constitué de migmatites, de gneiss et de micaschistes, et les massifs intrusifs constitués de granites hétérogènes riches en enclaves, parfois mylonitisés (Tchameni et *al.*, 2006). Trois faciès de granitoïdes y sont différenciés : le faciès à deux micas, le faciès à biotite et le faciès à hornblende et biotite. L'ensemble des granitoïdes s'est mis en place vers 2,1 Ga. Ils ont été ensuite affectés par le métamorphisme panafricain néoprotérozoïque (615±2Ma) (Tchameni et *al.*, 2006). Le socle est recoupé à certains endroits par un intense réseau de "storkwerks" et de pegmatites, minéralisés en étain, en wolframite (Mayo Darlé) et en corindons (Boaka à Koul, 2006).

Les formations de couverture comprennent :

- les formations sédimentaires de couverture, constituées de la série grésoconglomératique du bassin du Djerem ou série inférieure de la Mbéré (Crétacé moyen) et de la série conglomératique de la Mbéré ou série supérieure de la Mbéré (Crétacé supérieur) ;

- et les formations volcaniques de couverture, constituées de la série basaltoandésitique ancienne en discordance sur la série inférieure gréseuse de la Mbéré, la série trachy-andésitique et phonolitique moyenne dans les bassins de la Vina du Nord et du Sud, la série basalto-andésitique récente dans la plaine de la Vina du Sud (Boaka à Koul, 2006). L'altération des basaltes de plateaux a conduit à la formation de deux importants gisements de bauxite à Ngaoundal et à Minim-Martap.

### 2. Méthodes d'études

# 2.1. Prospection géologique

Le projet de recherche sur les mécanismes de distribution des platinoïdes dans les manteaux d'altération a été réalisé à partir de la prospection des manteaux d'altération. Cette prospection consiste à rechercher et à échantillonner des affleurements de roches isolés au sein des latérites et à creuser des puits dans les formations altérées à des fins d'échantillonnage et d'études. Les prélèvements ont été effectués dans tous les horizons. Afin de mieux comprendre le comportement géochimique des éléments au cours des phases d'altération, les éléments grossiers (nodules) ont parfois été séparés de la matrice enveloppant ces nodules. Lorsqu'il y avait un fort contraste lithologique entre les nodules, on procédait à une nouvelle séparation de ces derniers.

Pour l'étude du saphir, les échantillons ont été récoltés au niveau des flats et terrasses des cours d'eau. Les minéraux lourds ont été ensuite extraits à l'aide du bromoforme à l'Université de Yaoundé 1, Cameroun.

#### 2.2. Méthodes analytiques

Les méthodes analytiques de routine ont été utilisées au laboratoire des Sciences du Sol de l'Université de Yaoundé 1, Cameroun. On peut citer la granulométrie, le titrage du sol, le conditionnement des échantillons, la confection des lames minces de sols et de roches.

Les méthodes analytiques modernes comprennent l'analyse chimique par fluorescence de rayons X pour les éléments majeurs, l'ICP-MS pour les éléments traces et la diffraction de rayons X pour la minéralogie. Ces analyses ont été effectuées dans les laboratoires de Géosciences de ''l'Ontario Geological Survey'' (Sudbury, Canada) et de l'Australie.

#### 2.3. Bilan géochimique

Le bilan de matières est une méthode d'évaluation de la mobilité des éléments au cours de l'altération et de la pédogenèse. Elle se fait par estimation des gains ou des pertes. Cette méthode, autrefois essentiellement isovolumétrique, était restreinte aux altérites (Millot et Bonifas, 1955). Elle fut améliorée et élargie à l'ensemble des matériaux d'altération en prenant en compte d'autres paramètres (Brimhall et Dietrich, 1987 ; Brimhall et *al.*, 1991). Les éléments iso-variants couramment utilisés sont le titane (Loughan, 1969 ; Nesbitt, 1979 ; Mungall et Martin, 1994 ; Cornu et *al.*, 1999 ; Ndjigui et *al.*, 2009a), le zirconium (Freyssinet, 1990 ; Brimhall et *al.*, 1991), et le thorium (Braun et *al.*, 1993 ; Ndjigui et *al.*, 2008 ; Kamgang Kabeyene Beyala et *al.*, 2009). Le choix d'un élément iso-variant est souvent sujet à controverse. Cependant, quel que soit l'élément iso-variant utilisé, la différence entre les résultats obtenus est mineure. En effet, l'altération supergène des roches silicatées provoque un important départ de matières en zone tropicale humide. Dans nos travaux, le thorium et le titane ont été utilisés comme éléments iso-variants et la méthode simplifiée de Nesbitt (1979) reprise par Moroni et *al.* (2001) a été utilisée pour apprécier le comportement des éléments :

Taux de variation (%) =  $[(X\acute{e}l.\acute{e}c/Xiso.\acute{e}c)/(X\acute{e}l.rp/Xiso.rp) - 1]* 100$ 

Où Xél.éc et Xél.rp sont respectivement les concentrations d'un élément donné dans l'échantillon (éc) et dans la roche parentale (rp), tandis que Xiso.éc et Xiso.rp désignent

respectivement les concentrations de l'élément iso-variant dans l'échantillon (éc.) et dans la roche parentale (rp).

Deuxième partie : Comportement des terres rares et des éléments du groupe du platine dans les roches basiques et ultrabasiques et dans les latérites

# Introduction

Les terres rares et les éléments du groupe du platine sont des métaux stratégiques. Les teneurs en terres rares et en EGP dépendent de la nature mafique-ultramafique ou acide des roches. Les roches acides, particulièrement les granites hyperalcalins, sont riches en terres rares. Par contre, les roches mafiques-ultramafiques sont généralement porteuses des minéralisations en EGP. La prospection des terres rares et des EGP en milieu latéritique est souvent difficile à mener à cause de la forte épaisseur des manteaux d'altération mais également de l'intense altération soustractive des roches-mères. Le comportement des terres rares en milieu latéritique est mieux connu sur substratum granito-gneissique (Steinberg et Courtois, 1976; Duddy, 1980; Topp et al., 1984; Trescases et al., 1986; Marker et De Oliveira, 1990; Soubiès et al., 1990; Boulangé et Colin, 1994; Braun et al., 1990, 1993, 1998) que mafique-ultramafique (Braun, 1991; Ndjigui et al., 2008, 2009a). Les travaux effectués sur syénite montrent que les concentrations en terres rares atteignent 3000 ppm dans une saprolite développée sur syenite au Sud du Cameroun (Braun, 1991).Les fortes teneurs en terres rares sur substratum granito-gneissique sont associées à de très faibles concentrations en éléments du groupe du platine. Les éléments du groupe du platine se concentrent dans les roches basiques et ultrabasiques (Parks, 1998 ; Hoatson, 1998 ; Traoré, 2005) ainsi que dans leurs produits d'altération (Gray et al., 1995 ; Salpéteur et al., 1995 ; Hoatson, 1998 ; Traoré et al., 2006).

Le projet de recherche sur les métaux stratégiques au Cameroun a débuté en 1998 par l'entremise d'un projet Campus financé par la Coopération française pour une durée de deux ans. Ce projet intitulé ''Métallogénie des roches basiques et ultrabasiques du Sud-Cameroun et de leurs manteaux d'altération : platinoïdes et métaux stratégiques'' était parrainé par trois universités : l'Université de Yaoundé I, Cameroun, l'Université d'Aix-Marseille III-CEREGE et l'Université d'Orléans, France ainsi que par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières, France. On entendait par métaux stratégiques dans le cadre du projet, les éléments du groupe du platine, les terres rares et l'or. Nous ne présenterons que les travaux effectués sur les terres rares et les éléments du groupe du platine. La première mission de terrain a été effectuée dans le Sud-Ouest Cameroun en compagnie de spécialistes français : les professeurs André Pouclet, Max Vidal et Jean-Paul Vicat, et le docteur Thierry Augé du BRGM. C'est au cours de celle-ci que je fus initié à la prospection alluvionnaire par Thierry Augé et que commença mon intérêt pour les métaux stratégiques. Les sédiments furent récoltés et les teneurs en EGP mesurées, elles étaient inférieures à la limite de détection (< 5 ppb). En 1999, je fis des analyses des EGP dans un laboratoire canadien sur trois échantillons

de latérites du Sud de Lomié recouvrant des roches ultrabasiques serpentinisées. Les teneurs obtenues varient entre 8 et 12 ppb (Ndjgui, 2000 ; Ndjigui et *al.*, 2003).

En 2002, dans le cadre d'un projet personnel de recherche, je repris les travaux dans les massifs du Nord de Lomié (Nkamouna et Mang Nord), et grâce à une rencontre fortuite avec le professeur Mungall, je fus amené à participer au projet "Programme International de Corrélations Géologiques (PICG n° 479)". Ainsi, j'ai pu bénéficier de son remarquable soutien mais également de celui du Dr Hazel Prichard. Les données géochimiques acquises étaient intéressantes et me permirent de rédiger quatre publications (Ndjigui, 2008a ; Ndjigui et Bilong, 2010) et une thèse de Doctorat (Ndjigui, 2008b).

Les dépôts de terres rares se développent beaucoup plus dans les carbonatites (Sawaka et *al.*, 1990 ; Anonyme, 2012a). Les terres rares constituent un ensemble de 15 éléments rares, de nombre atomique compris entre 57 (lanthane) et 71 (lutétium), qui présentent des propriétés chimiques voisines. Parmi les terres rares, seul le prométhium est instable dans la nature. Le scandium et l'yttrium sont souvent inclus dans la définition des terres rares. Les terres rares sont utilisées dans plusieurs domaines industriels : 35 % de la production est destinée à la fabrication des catalyseurs, 30 % à la verrerie et à la céramique et 30 % à la métallurgie. Dès les années 1990, l'utilisation croissante des terres rares va donc donner une nouvelle impulsion à la recherche de nouveaux gisements d'oxydes des terres rares à travers le monde. La Chine possède la plus grande réserve (36 000 000 T d'oxydes de terres rares), suivie des pays indépendants du Commonwealth (19 000 000 T d'oxydes de terres rares), des Etats-Unis (13 000 000 T), de l'Australie (5 400 000 T) et de l'Inde (3 100 000 T). La Chine est classée premier producteur mondial et contrôle la production mondiale depuis 1991 (Anonyme 2012b).

En 2004, l'intense utilisation du platine dans les différents domaines industriels a provoqué un déficit mondial annuel estimé à 71 tonnes (Kendall, 2004), ce qui a entraîné une hausse vertigineuse de son cours, atteignant 950 dollars l'once. Une autre conséquence a été le remplacement, dans l'industrie, du platine par d'autres EGP, dont le palladium et le rhodium. Trois pays contrôlent la production mondiale du platine et du palladium : la République Sud-Africaine, les Etats-Unis et la Russie. La République Sud-Africaine est première productrice mondiale du platine et la Russie, première productrice mondiale de palladium. Tous ces facteurs économiques et technologiques ont provoqué ces dernières années, une intensification de la prospection des EGP. Ainsi, la présence de roches ultrabasiques et basiques dans le Sud Cameroun nous a conduit à élargir la prospection géochimique des platinoïdes, dans les roches ultrabasiques et basiques et dans leurs manteaux d'altération. Cette approche implique de connaître la répartition des EGP dans les formations basiques et ultrabasiques issues du manteau ou de processus magmatiques dans la croûte, mais aussi leur devenir au cours de l'altération latéritique.

La répartition des éléments du groupe du platine est contrôlée dans les roches par le soufre. On distingue (Fig. 5) :

 1) - des gisements d'éléments du groupe du platine pauvres en sulfures, dont les concentrations en Pt sont de 3 à 4 ppm). Ce sont des gisements magmatiques, la minéralisation étant située à l'intérieur des intrusions (exemples : complexes rubanés du type Bushveld, ophiolites et complexes alaskéens);



Figure 5. Schéma de répartition des concentrations en EGP en fonction de la teneur en soufre.

2) - des gisements d'éléments du groupe du platine, dont les concentrations moyennes en Pt et Pd sont inférieures à 1 ppm. Ce sont des sous-produits des amas massifs de sulfures situés à la périphérie d'intrusions, le plus souvent basiques : complexes de Noril'sk, Russie, Sudbury, Canada et Duluth, Etats-Unis.

Les minéraux porteurs des éléments du groupe du platine dans les roches sont des minéraux du groupe du platine situés dans les chromites et des sulfures disséminés ou massifs. Les éléments du groupe du platine peuvent aussi se rencontrer dans les sulfures des métaux de base. Les premiers travaux sont ceux de Bowles (1986) et de Salpéteur et *al.* (1995) qui mettent en évidence la présence d'alliages Fe-Pt dans les latérites. Les travaux effectués en République Dominicaine montrent que les minéraux du groupe du platine rencontrés dans la saprolite des latérites nickélifères sont la laurite (Ru, Os, Ir)S<sub>2</sub>, des phases non déterminées de type Ru-Fe, des alliages et oxydes de type Ru-Fe-Ir-Os et Ru-Pt-Fe-Os-Ir et des sulfures de type Rh-Ir (Proenza et *al.*, 2008). Les minéraux hérités inclus dans les résidus de chromite sont les phases non déterminées Rh-Ir-S de formule (Rh, Ir)<sub>3</sub>S<sub>4</sub> et la laurite (Proenza et *al.*, 2008). Plus tard, Suarez et *al.* (2010) montrent que les minéraux primaires du groupe du platine sont progressivement oxydés et dispersés dans les interfaces des oxydes de fer.

Les latérites sont constituées de trois grands ensembles au sein desquels l'accumulation des métaux comme le fer, l'aluminium et le manganèse conduit à la reconnaissance d'horizons distincts. Ces horizons sont différenciés sur la base de leur morphologie et de leur composition minéralogique et chimique. Par exemple, les horizons d'accumulation de fer sont généralement formés de nodules emballés dans une matrice meuble. Comprendre les mécanismes de distribution des terres rares et des éléments du groupe du platine dans les latérites revient à savoir dans quelle phase d'altération au sein d'un horizon peuvent-ils se concentrer.

Dans cette deuxième partie, nous présentons le substratum basique et ultrabasique dans le Sud Cameroun, puis l'étude pétrologique des latérites développées sur les grands groupes lithologiques (ultrabasiques, basiques ou acides) avec un intérêt particulier quant à la distribution des terres rares dans les latérites. Le dernier chapitre sera focalisé sur le comportement des éléments du groupe du platine dans les latérites. Ceci nous permettra de discuter l'origine des anomalies porteuses de métaux stratégiques, en particulier les terres rares et les éléments du groupe du platine et de recommender des guides de prospection.

# Chapitre 1. Caractéristiques pétrologiques des roches ultrabasiques et basiques

# Introduction

Le substratum lithologique du Sud Cameroun est constitué essentiellement des roches granito-gneissiques (Nzenti, 1987; Tchameni et al., 2004; Shang et al., 2007). Ce substratum acide constitue dans sa grande partie orientale la bordure septentrionale du craton du Congo (Lerouge et al., 2006). Le craton du Congo est représenté au Cameroun par le groupe du Ntem au sein duquel s'individualisent trois unités : unité du Nyong, unité du Ntem et unité de l'Ayina (Vicat, 1998). L'unité du Nyong est traversée par une ceinture de roches vertes transcontinentales (Fig. 6). Ces roches vertes sont constituées majoritairement des pyroxénites, des amphibolites et des talcschistes (Vicat, 1998; Maurizot, 2000). Les serpentinites se rencontrent un peu plus au Nord de la limite du craton (Fig. 6). Les xénolites de péridotites apparaissent dans les formations volcaniques de la ligne du Cameroun (Figs. 2 et 6). Trois ensembles de formations basiques et ultrabasiques répertoriés ont constitué, d'après la méthode d'étude, le support recherché pour l'étude des mécanismes de distribution des terres rares et éléments du groupe du platine dans les latérites. Ce chapitre présente les caractéristiques pétrologiques de ces trois ensembles de formations ultrabasiques et basiques du Sud Cameroun, tout en précisant la distribution de quelques métaux stratégiques (terres rares et des éléments du groupe du platine).

### 1. Origine des trois ensembles de roches basiques-ultrabasiques du Cameroun

Les roches ultrabasiques et basiques du Sud Cameroun ont diverses origines :

Les serpentinites de Lomié résultent de l'altération hydrothermale de harzburgites. La nature harzburgitique a été confirmée par la présence de quelques reliques d'olivine, de chromite et d'orthopyroxènes (Seme Mouangué, 1998 ; Yongué-Fouateu et *al.*, 2009). Les harzburgites seraient d'origine mantellique (Seme Mouangué, 1998).

Les talcschistes et amphibolites seraient issus de ceintures de roches vertes archéennes appartenant à l'unité du Nyong, dont le faisceau principal est constitué par l'alignement Mamelles – Mewongo – Ngovayang – Eséka (Vicat, 1998 ; Lerouge et *al.*, 2006). Les talcschistes résulteraient progressivement de transformations rétromorphiques hydrothermales des amphibolites (Minyemeck, 2006), ou encore de roches ultrabasiques (Nkoumbou et *al.*, 2006). L'aspect hydrothermal est notamment souligné par la présence de pyrite. On trouve également des pyroxénites dans cette ceinture de roches vertes (Vicat, 1998).



Les péridotites de Nyos sont d'origine mantellique (Temdjim et al., 2004).

Figure 6. Carte de localisation des sites d'études dans leur contexte géologique.

#### 2. Serpentinites de Lomié (Thèse Ndjigui, 2008)

Les serpentinites sont localisées dans la région de Lomié. Elles constituent un ensemble de cinq massifs, situés entre les méridiens 2°45' et 3°30' de latitude Nord (Fig. 7). Les serpentinites occupent près de 240 km<sup>2</sup>. Elles sont soumises, compte tenu des conditions climatiques actuelles, à une intense altération supergène (Yongué-Fouateu, 1995; Lambiv Dzemua et *al.*, 2011). Les serpentinites dérivent de l'altération hydrothermale de péridotites qui sont tectoniquement intercalées au sein des gneiss et des chlorito-schistes (Seme Mouangué, 1998). L'encaissant lithologique appartient à la série de Mbalmayo-Bengbis (Fig. 8).



Figure 7. Localisation du complexe ultrabasique de Lomié.

Deux échantillons (Nkamouna et Mada) ont été récoltés dans le massif de Kongo-Nkamouna et un échantillon dans le massif de Mang Nord (tableau 2).



Figure 8. Esquisse géologique du Sud-Est Cameroun d'après Anonyme (1987).

Les serpentinites sont constituées de près de 90% d'antigorite avec accessoirement des reliques d'olivine, de chromite et de magnétite. Les serpentinites sont riches en magnésium et ont un rapport SiO<sub>2</sub>/MgO proche de 1. Les teneurs en éléments traces y sont faibles à modérées (Ndjigui, 2008b ; Ndjigui et *al.*, 2008), excepté celles en nickel, cobalt et chrome (tableau 2). Les concentrations en chrome varient entre 2459 et 2717 ppm, celles en nickel entre 1707 et 2288 ppm et enfin celles en Co entre 91 et 103 ppm. Les serpentinites possèdent de très faibles concentrations en terres rares (tableau 3), dont la somme totale varie entre 60

0,482 et 3,098 ppm. La normalisation des serpentinites par rapport à la chondrite (McDonough et Sun, 1995) indique de faibles anomalies négatives de cérium et d'europium (tableau 3, fig. 9).

	L.d.	Nkamouna	Mada	Mang Nord
Cr	8,00	2717	2459	2580
Ni	0,80	1707	2238	2288
Co	0,10	91	108	103

Tableau 2. Teneurs en Cr, Ni et Co (exprimées en ppm) dans les serpentinites.

L.d.: limite de détection. Données tirées de Ndjigui (2008).

	L.d.	Nkamouna	Mada	Mang Nord
La	0,004	1,124	0,14	0,097
Ce	0,014	0,937	0,34	0,128
Pr	0,001	0,153	0,05	0,018
Nd	0,006	0,550	0,27	0,076
Sm	0,002	0,078	0,07	0,018
Eu	0,001	0,016	0,008	0,005
Gd	0,002	0,077	0,087	0,021
Tb	0,001	0,010	0,015	0,004
Dy	0,002	0,060	0,112	0,030
Но	0,001	0,012	0,023	0,008
Er	0,002	0,037	0,083	0,028
Tm	0,001	0,005	0,015	0,005
Yb	0,002	0,033	0,1	0,037
Lu	0,001	0,006	0,015	0,007
REE	-	3,098	1,328	0,482
LREE	-	2,858	0,878	0,342
HREE	-	0,240	0,45	0,14
Ce/Ce*	-	0,547	0,954	0,744
Eu/Eu*		0,628	0,313	0,788

Tableau 3. Teneurs en terres rares (exprimées en ppm) dans les serpentinites.



Figure 9. Spectres des terres rares des roches basiques et ultrabasiques du Sud Cameroun. Normalisation faite par rapport à la chondrite (McDonough et Sun, 1995). Serpentinites de Lomié (Ser 1, Ser 2 et Ser 3) ; Pyroxénites de Lolodorf : faciès à grenat grossier (Pyr 1), faciès à grenat fin (Pyr 2) et faciès non grenatifères (Pyr 3) ; Amphibolites d'Akom II : amphibolites à grenat (Amp 1) et amphibolites non grenatifères (Amp 2) ; Péridodites de Nyos (Pér).

Les concentrations en Ir, Ru, Rh, Pt et Pd dans les trois échantillons varient entre 0,16 et 8,83 ppb. La somme des teneurs en EGP oscille entre 7,51 et 22,17 ppb (tableau 4). Les concentrations en EGP des serpentinites de Lomié sont comparables à celles des péridotites (Crocket, 1981). Les rapports platine sur les autres éléments du groupe analysés sont variables d'un échantillon à l'autre (tableau 4). Ces rapports montrent que Ru, Rh, Pd et Ir sont plus mobiles que Pt dans l'échantillon de Nkamouna. Dans l'échantillon de Mang Nord, seul le ruthénium est moins mobile que le platine (tableau 4). La normalisation des éléments du groupe du platine rapport à la chondrite (McDonough et Sun, 1995) confirme qu'il s'agit des formations très lessivées en EGP (Fig. 10). Ces spectres présentent des points de similitude avec les autres formations basiques et ultrabasiques du Sud Cameroun.

#### 3. Talcschistes et amphibolites de Pouth-Kellé (Ndjigui et al., 2005, 2009b)

Les talcschistes et amphibolites de Pouth-Kellé sont situés vers la bordure septentrionale de l'unité du Nyong. L'unité du Nyong borde le groupe du Ntem à l'Ouest, limite septentrionale du craton archéen du Congo. Cette unité est orientée NE-SW et culmine à plus de 1000 m au niveau de la chaîne de Ngovayang. Les études géochronologiques lui donnent un âge paléoprotérozoïque malgré d'abondantes reliques archéennes et des signes de rajeunissement néoprotérozoïque. C'est la bordure NW du craton archéen qui a été reprise dans les orogenèses ultérieures (Feybesse et *al.*, 1986) avec un apport crustal important à l'Eburnéen (Toteu et *al.*, 1994). L'unité du Nyong appartient à la ceinture protérozoïque ouest-centrafricaine qui se prolonge au Brésil à travers la ceinture Transamazonienne (Lerouge et *al.*, 2006).



Figure 10. Spectres des éléments du groupe du platine des roches basiques et ultrabasiques du Sud Cameroun. Normalisation faite par rapport à la chondrite (McDonough et Sun, 1995). Serpentinites de Lomié (Ser 1, Ser 2 et Ser 3); Pyroxénites de Lolodorf : faciès à grenat grossier (Pyr 1), faciès à grenat fin (Pyr 2) et faciès non grenatifère (Pyr 3); Amphibolites d'Akom II : faciès à grenat (Amp 1) et faciès non grenatifère (Amp 2); Péridodites de Nyos (Pér).

L'unité du Nyong comprend la ceinture de roches vertes (pyrigarnites, pyroxénoamphibolites, péridotites, grenatites, talcschistes, quartzites et itabirites), la série feuilletée (gneiss, TTG et amphibolites), les plutonites (granodiorites et syénites) et des filons doléritiques (Champetier et Aubague, 1956; Vicat, 1998; Maurizot, 2000; Lerouge et *al.*, 2006). Les talcschistes sont à pyrite ou non et les amphibolites sont essentiellement des hornblendites. Ces roches se rencontrent sous forme d'enclaves, orientées SW-NE dans l'encaissant gneissique.

Les talcschistes sont denses et compacts, verdâtres à grisâtres, à structure schisteuse, et composés essentiellement de feuillets ou paillettes millimétriques. Ces paillettes nacrées sont flexibles, onctueuses et rayables à l'ongle, ce qui leur confère un aspect savonneux au toucher.

Tableau 4. Teneurs en EGP des serpentinites comparées à celles de deux autres types de roches. Toutes les concentrations sont exprimées en ppb. La roche (1) est une péridotite (Croket, 1981), la roche (2) est une komatiite (Economou-Eliopoulos et Parakevepoulos, 1992).

	Nkamouna	Mada	Mang	Péridotite	Komatiite
			Nord	(1)	(2)
Ru	8,83	6,00	4,91	6,00	5,00
Rh	1,36	2,00	0,60	2,40	<0,5
Pd	1,97	<2	0,27	2,00	8,75
Ir	4,84	5,00	1,57	4,10	0,70
Pt	5,17	2,00	0,16	8,20	0,75
EGP	22,17	15,00	7,51	22,60	15,20
IPGE	13,67	11,00	6,48	10,10	8,50
PPGE	8,50	4,00	1,03	12,50	7,70
IPGE/PPGE	1,61	2,75	6,29	0,8	1,1
Pt/Ir	0,10	0,40	1,07	2,00	1,07
Pt/Rh	0,26	1,00	3,80	3,41	-
Pt/Ru	0,03	0,33	0,58	1,36	0,95
Pt/Pd	0,59	-	2,62	4,1	0,08

Les talcschistes à pyrite contiennent d'abondants cristaux cubiques ou losangiques de pyrite. Ces cristaux possèdent un éclat métallique brun dû à l'altération météorique. Les talcschistes sont constitués essentiellement de talc (95 % de volume de la roche) et accessoirement de chlorite, de muscovite, d'oxydes opaques, de feldspaths et parfois de pyrite. Les données géochimiques montrent que les talcschistes pyriteux possèdent des concentrations modérées en SiO<sub>2</sub> (54%) et en MgO (31%). Les talcschistes non pyriteux diffèrent des précédents par leurs faibles concentrations en silice (~32%) et par leurs fortes concentrations en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~12,5%) et en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~12%). Les talcschistes à pyrite possèdent en outre des teneurs élevées en chrome (parfois supérieures à 12 000 ppm) (Ndjigui et *al.*, 2005) et sont très pauvres en terres rares. Elles sont vert sombre, et à structure en rosette. Les amphibolites sont constituées de hornblende verte (75%), de pyroxènes (15%), de feldspaths (3%), de quartz (3%), de minéraux opaques (~2%) et de zircon (>1%). Sur le plan chimique, les amphibolites sont constituées d'environ 52% de SiO<sub>2</sub>, de 21% de MgO, de 10% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et de 10% de CaO. Les teneurs en K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>O et TiO<sub>2</sub> sont très faibles.

Le platine et le palladium ont été dosés et les teneurs sont faibles. Celles en platine varient entre 1 et 2 ppb dans les deux types de roches. Les teneurs en palladium sont globalement inférieures à la limite de détection (<1 ppb) excepté pour un échantillon où elle est de 3 ppb (Ndjigui et *al.*, 2009b).

Notre contribution ressort en trois points : 1) la caractérisation pétrographique des roches, 2) la mise en évidence des concentrations anormales en chrome et 3) la précision de l'inexistence des occurrences en platine et palladium dans les talcschistes et amphibolites de Pouth-Kellé.

#### 4. Pyroxénites et amphibolites du Sud-Ouest Cameroun (Ebah Abeng et al., 2012)

Les pyroxénites se rencontrent dans le secteur de Lolodorf, partie centrale de l'unité du Nyong (Fig. 11). Deux faciès de pyroxénites ont été inventoriés : les pyroxénites à grenat et les pyroxénites non grenatifères. Les pyroxénites à grenat sont constituées de deux faciès: le faciès à grain grossier et le faciès à grain fin. Les pyroxénites à grenat sont à texture granoblastique hétérogranulaire. Elles se composent d'orthopyroxène, du clinopyroxène, du grenat, d'amphibole, de feldspaths et de minéraux accessoires comme le zircon, l'épidote, les minéraux opaques et le sphène. Les pyroxénites non grenatifères montrent un assemblage minéralogique similaire. D'une manière générale, les pyroxénites (SiO<sub>2</sub> ~50%) possèdent des teneurs modérées en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~13%), en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~12%), CaO (~12%), et MgO (~10,50%). Les pyroxénites à grenat fin possèdent des teneurs élevées en chrome, nickel et cobalt comparativement aux autres faciès (tableau 5). On distingue deux faciès d'amphibolites : le faciès à grenat et le faciès non grenatifière. Ce sont des roches à texture granoblastique hétérogranulaire. Les amphibolites à grenat sont constituées d'amphibole (60%), de grenat (20%), de biotite (10%), de plagioclase (> 5%), et accessoirement de muscovite, de minéraux opaques, d'épidote et de quartz. Le faciès non grenatifère possède la même organisation microscopique que le précédent, excepté le grenat. Les deux faciès ont presque les mêmes teneurs en éléments majeurs (49% de SiO<sub>2</sub>, 12 à 14% d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 14 à 17% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 10% de MgO). Il faut toutefois souligner que les teneurs en fer sont maximales dans le faciès à grenat.

Par contre, les concentrations en terres rares sont plus élevées dans les amphibolites que dans les pyroxénites (tableau 5). Les terres rares légères sont plus abondantes que les terres rares lourdes dans les deux types de roches. Les types de roches, normalisés par rapport à la chondrite (McDonough et Sun, 1995), présentent de faibles anomalies positives de cérium et une anomalie modérée d'europium dans les amphibolites non grenatifères (Fig. 9).



Figure 11. Carte géologique des sites étudiés dans l'unité du Nyong (d'après Champetier et Aubague, 1956; Vicat, 1998; Maurizot, 2000; Lerouge et *al.*, 2006) **: A**. Carte géologique des sites étudiés dans l'unité de Nyong (étoile), la zone grise représente les cratons du Congo et de São Francisco. Les lignes délimitent l'Afrique et le NE du Brésil, Lolodorf et Nyabitande représentent les secteurs d'étude (triangle); **B**. Carte géologique du secteur de Lolodorf : 1. Gneiss alcalins, 2. Gneiss, 3. Chaîne de Ngovayang (quartzites et gneiss), 4. Ceinture de roches vertes, 5. Formations indifférenciées, 6. Amphibolites, 7. Diorites, 8. Site d'étude; **C**. Carte géologique du secteur de Nyabitande : 1. Granites à pyroxène. 2. Migmatites, 3. Diorites, 4. Amphibolites, 5. Gneiss, 6. Site d'étude.

Tableau 5. Teneurs en Cr, Ni, Co, terres rares et en éléments du groupe du platine	dans les
pyroxénites et amphibolites. Cr, Ni, Co et terres rares sont exprimés en ppm et les	EGP en
ppb	

	L.d.	Pyr. gre. g.	Pyr. gre. f.	Pyr. ss gre.	Amp. gre.	Amp. ss g.
Cr	8	495	330	2140	200	203
Ni	0,8	161	148	964	132	134
Со	0,1	57	54	121	62	63
La	0,02	4,09	3,75	4,44	7,93	5,43
Ce	0,07	27,15	13,05	9,10	20,32	13,52
Pr	0,01	1,10	1,41	1,38	3,16	2,08
Nd	0,03	4,89	7,13	6,73	15,06	10,16
Sm	0,01	1,50	2,36	2,08	4,78	3,36
Eu	0,01	0,53	0,86	0,74	1,54	0,99
Gd	0,01	2,24	3,23	2,54	6,40	4,43
Tb	0,013	0,43	0,57	0,40	1,16	0,77
Dy	0,01	3,02	3,83	2,63	7,94	5,12
Но	0,003	0,68	0,81	0,51	1,75	1,07
Er	0,01	2,10	2,36	1,42	5,44	3,20
Tm	0,003	0,31	0,34	0,20	0,80	0,47
Yb	0,01	2,11	2,38	1,19	5,10	3,03
Lu	0,013	0,32	0,35	0,18	0,77	0,45
REE	-	50,48	42,35	33,52	82,75	54,09
TRL	-	39,26	28,57	24,46	53,38	35,54
HREE	-	11,21	13,78	9,06	29,37	18,54
Ce/Ce*	-	3,10	1,37	2,53	1,06	1,22
Eu/Eu*	-	0,89	0,95	0,98	0,85	0,70
Ir	0,01	0,26	0,14	0,80	0,02	0,01
Ru	0,08	0,41	0,43	3,96	0,66	0,25
Rh	0,02	1,00	1,37	0,74	3,69	1,04
Pt	0,17	15,86	14,85	4,94	26,30	10,50
Pd	0,22	18,00	25,75	5,83	83,10	36,20
EGP	-	35,53	42,54	16,27	113,77	48,00
IPGE	-	0,87	0,57	4,76	0,68	0,36
PPGE	-	34,66	41,97	11,51	113,09	47,64
Pt/Ir	-	61	106,07	6,18	1315	1050
Pt/Rh	-	15,86	10,84	6,68	7,13	10,1
Pt/Ru	-	45,27	34,53	1,25	39,85	42
Pt/Pd	-	0,88	0,57	0,95	0,32	0,29

L.d. : Limite de détection; Pyr. gre. g. : Pyroxénites à grenat grossier; Pyr. gre. f. : Pyroxénites à grenat fin ; Pyr. ss gre. : Pyroxénites non grenatifères ; Amp. gre. : Amphibolites à grenat ; Amp. ss g. : Amphibolites non grenatifères.

Les spectres ressortent également un enrichissement en terres rares des pyroxénitees et des amphibolites par rapport à la chondrite et aussi par rapport aux serpentinites de Lomié (Fig. 9). Les spectres des roches basiques et ultrabasiques du Sud Cameroun sont sensiblement plats (Fig. 9).

Les concentrations en EGP sont variables d'un faciès à l'autre (tableau 5). Les pyroxénites à grenat fin sont les plus enrichies en EGP (42,54 ppb) comparativement aux autres faciès (tableau 5). Par rapport aux serpentinites, les concentrations en Ir, Ru et Rh sont encore plus faibles. Ainsi, le palladium et le platine sont mieux exprimés, Pd varie entre 5 et 26 ppb tandis que Pt oscille entre 4 et 16 ppb. Les faibles concentrations en Ir et Ru illustrent les faibles concentrations en IPGE (tableau 5). Les rapports Pt sur Ir, Ru ou Rh sont largement supérieurs à 1, ce qui peut refléter la distribution initiale des EGP dans la roche ou témoigner d'un lessivage de l'iridium, ruthénium et rhodium par rapport au platine. Par ailleurs, les variations de Pd indiquent que cet élément est plus mobile que Pt (tableau 5).

Les amphibolites sont plus enrichies en EGP que les pyroxénites et les serpentinites (tableaux 4 et 5). Au sein des amphibolites, le faciès grenatifère est plus riche en EGP (113,77 ppb) que le faciès non grenatifère (48 ppb). D'une manière générale, le mécanisme de distribution des éléments du groupe du platine dans les amphibolites est similaire celui des mêmes éléments dans les pyroxénites (tableau 5). Les spectres des éléments du groupe du platine, normalisés par rapport à la chondrite (McDonough et Sun, 1995), montrent que les pyroxénites et les amphibolites sont fortement lessivées comme les serpentinites (Fig. 10). Ce lessivage est très intense pour l'iridium, le rhodium et le ruthénium (Fig. 10).

Avant que nous n'abordions cette étude, il n'y a pas de données sur les terres rares et les éléments du groupe du platine. Ces travaux ont permis de montrer que les pyroxénites et les amphibolites possèdent des teneurs modérées en terres rares et qu'elles sont plus riches en EGP comparativement aux serpentinites de l'Est Cameroun (Ndjigui, 2008b; Ndjigui et Bilong, 2010; Ebah Abeng et *al.*, 2012). Une autre contribution majeure a été de montrer qu'elles contiennent plus de palladium que les autres EGP. Sur le plan minier, elles ne présentent aucun intérêt pour les terres rares et les éléments du groupe du platine.

#### 5. Péridotites de Nyos (Bilong et al., 2011)

Les travaux ont été longtemps menés dans le but de comprendre la présence et la nature des xénolites de péridotites et de granites dans les formations volcaniques de Nyos

(Fig. 12) (Temdjim et al., 2004). Les péridotites possèdent une texture protogranulaire et sont constituées essentiellement d'olivine (65%), orthopyroxène (19%), spinelles (5%) et accessoirement de hornblende verte (>2%). Les péridotites sont riches en MgO (42,28%), avec un rapport SiO<sub>2</sub>/MgO proche de 1. Les concentrations en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CaO sont respectivement de 8,56 %, 2,26 % et 2,23 %. Les teneurs en Cr, Ni et Co sont respectivement de 2110 ppm, 2096 ppm et 103,7 ppm. La somme des concentrations en terres rares est de 7,411 ppm avec une prédominance des terres rares légères (6,223 ppm) sur les terres rares lourdes (1,188 ppm). Les péridotites normalisées par rapport à la chondrite (McDonough et Sun, 1995) ne possèdent pas d'anomalie de cérium ni d'europium (Fig. 9). La somme des concentrations en éléments du groupe du platine est de 20,10 ppb, valeur proche de celle des serpentinites de Lomié (tableau 2). Les éléments à teneurs élevées sont le ruthénium (6,26 ppb) et le platine (6,26 ppb). Les teneurs en IPGE sont proches de celles en PPGE (tableau 6). Les rapports platine sur les autres éléments du groupe sont proches de 1 sauf pour le rapport Pt/Rh (tableau 6). La normalisation des EGP par rapport à la chondrite (McDonough et Sun, 1995) montre que les péridotites de Nyos sont aussi fortement lessivées par rapport à la chondrite et présentent un spectre plat par rapport aux autres roches basiques et ultrabasiques (Fig. 10). Malgré la rareté des affleurements, les péridotites de Nyos ne constituent pas un potentiel métallogénique pour les éléments du groupe du platine. Ces données contribuent de tout de même à la connaissance du mécanisme de distribution des EGP dans les roches basiques et ultrabasiques.

Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	EGP	IPGE	PPGE	Pt/Ir	Pt/Rh	Pt/Ru	Pt/Pd
3,29	6,26	1,04	5,53	3,98	20,10	9,55	10,55	1,68	5,32	0,88	1,39

Tableau 6. Teneurs en éléments du groupe du platine (en ppb) dans les péridotites de Nyos.

Notre contribution majeure a été plus métallogénique que géochimique. Nous avons montré que les xénolithes de péridotites contiennent de très faibles concentrations en éléments du groupe du platine.



Figure 12. Esquisse géologique de la région volcanique de Nyos d'après Temdjim et al. (2004).

# 6. Discussion et conclusion

Les roches étudiées possèdent des concentrations presque similaires en Cr, Ni et Co. La différence fondamentale réside sur les concentrations en terres rares et en éléments du groupe du platine (tableau 7, fig. 13).

	Total des	Platine	Palladium	Total des
	TR (ppm)	(ppb)	(ppb)	EGP (ppb)
Serpentinites (Nkamouna)	3,098	5,17	1,97	22,17
Serpentinites (Mada)	1,233	2,0	<2	15,00
Serpentinites (Mang Nord)	0,878	0,16	0,27	7,51
Pyroxénites à grenat grossier	50,48	15,86	18,00	35,53
Pyroxénites à grenat fin	42,35	14,85	25,75	42,54
Pyroxénites non grenatifères	37,52	4,94	5,83	16,27
Amphibolites à grenat	82,75	26,30	83,10	113,77
Amphibolites non grenatifères	54,09	10,50	36,20	48,00
Péridotites	7,411	5,53	3,98	20,10

Tableau 7. Récapitulatif des concentrations en platine, palladium et terres rares dans les roches basiques et ultrabasiques du Sud Cameroun.



Figure 13. Distribution de la somme des concentrations en terres rares (a) et en éléments du groupe du platine (b) dans les roches basiques et ultrabasiques du Sud Cameroun. Serpentinites de Lomié (1. Nkamouna, 2. Mada, 3. Mang Nord), Pyroxénites de Lolodorf (4. Faciès à grenat grossier, 5. Faciès à grenat fin, 6. Faciès non grenatifère), Amphibolites d'Akom II (7. Faciès à grenat, 8. Faciès non grenatifère), 9. Péridotites de Nyos.
Les teneurs en EGP sont faibles dans les serpentinites et plus élevées dans les pyroxénites de Lolodorf et les amphibolites d'Akom II (tableau 7, fig. 13). Les serpentinites résultent de l'altération hydrothermale d'harzburgites mantelliques (Seme Mouangué, 1998). Les talcschistes et les amphibolites de Pouth-Kellé pourraient représenter les témoins d'un ancien assemblage ophiolitique repris par l'orogenèse panafricaine (Nkoumbou et *al.*, 2006). Les variations des concentrations d'EGP au sein des serpentinites formant une ''ceinture'' assez étendue (240 km<sup>2</sup>) résulteraient de la remobilisation des éléments du groupe du platine durant les épisodes tectoniques et la serpentinisation. Les teneurs similaires en EGP dans les serpentinites et les péridotites mantelliques. Les teneurs élevées en platine et palladium dans les pyroxénites de Lolodorf et les amphibolites d'Akom II seraient liées à une dérivation à partir du fractionnement d'un liquide basaltique. La variation des concentrations en terres rares et en éléments du groupe du platine dans les différents ensembles lithologiques reste toutefois à définir précisement de même que l'apport supergène résultant de l'altération météorique.

# Chapitre 2. Contribution à l'étude pétrologique des latérites

#### Introduction

Les latérites sont largement répandues à travers le monde, mais plus particulièrement dans les régions intertropicales d'Afrique, d'Australie, de l'Inde, du Sud-Est asiatique et d'Amérique du Sud (Fig. 14). Toutefois, la répartition des différentes zones dans les latérites ne résulte pas forcément d'un processus d'altération actuel ou sub-actuel : en effet, certains profils témoignent de paléo-altérations en zone intertropicale. Les latérites sont les produits communs de l'altération des roches sous climats tropicaux (Tardy, 1993). Elles représentent près de 85% du volume total des matériaux d'altération météorique de la planète (Braun, 2005). L'altération météorique correspond d'une part à la dissolution chimique des minéraux des roches, des sols et des sédiments et, d'autre part, à la croissance de nouvelles phases minérales (Braun, 2005). L'altération météorique est relayée dans la partie sommitale des manteaux d'altération par la pédogenèse, un processus qui intègre à la fois des mécanismes physico-chimiques (dissolution-précipitation, lessivage, dispersion, floculation, induration ...) et biologiques (bioturbation, transport, accumulation ...). La pédogenèse forme généralement des minéraux finement divisés à haute réactivité de surface propice au développement de structures agrégatives sous l'effet conjugué des agents du pédoclimat (hydratationdéshydratation), de la flore et de la faune (Braun, 2005).

Les latérites possèdent sensiblement la même organisation macroscopique quelle que soit la nature de la roche parentale. Elles sont constituées de la base au sommet : 1) d'un ensemble d'altération, 2) d'un ensemble glébulaire et 3) d'un ensemble argileux meuble supérieur. L'ensemble d'altération se compose d'une saprolite grossière montrant la structure de la roche parentale parfaitement conservée et d'une saprolite fine marquée par la présence des lithoreliques de la roche parentale. Les saprolites constituent des compartiments épais de l'ordre d'une à plusieurs dizaines de mètres qui sont souvent le siège d'une nappe phréatique (Braun, 2005). L'ensemble glébulaire se compose généralement de trois horizons : deux horizons nodulaires qui encadrent un horizon de cuirasse. L'ensemble argileux supérieur se compose des horizons argileux de structures et couleurs différentes. Plusieurs travaux ont porté sur la caractérisation morphologique, minéralogique et chimique des latérites du Sud Cameroun (Bilong, 1988; Yongué-Fouateu, 1995; Yongué-Fouateu et *al.*, 2006; Bitom, 2007). Ces derniers ne ressortaient pas l'acpect géochimique des terres rares. Les premiers

travaux sur le comportement géochimique des terres rares dans les latérites développées sur substratum syénitique ou granito-gneissique du Sud Cameroun sont ceux de Braun et *al*. (1990, 1993, 1998). Les latérites sur roches ultrabasiques étaient toujours considérées comme étant moins intéressantes compte tenu des concentrations jugées faibles. Le but est d'étudier les caractères minéralogiques et géochimiques des latérites développées sur les formations basiques et ultrabasiques. Nous insisterons sur les terres rares à cause de leur intérêt doublement fondamental et métallogénique. Dans la dernière partie, le champ d'investigations sera élargi aux latérites développées sur substratum acide dans la même région (Fig. 15).



Figure 14. Carte de répartition des latérites à l'échelle du globe.



Figure 15. Répartition des sites d'études des latérites dans le contexte géologique.

#### 1. Latérites développées sur roches ultrabasiques et basiques

### 1.1. Latérites développées sur serpentinites (Thèse Ndjigui, 2008; Ndjigui et al., 2008, 2009a)

Les latérites développées sur serpentinites sont très épaisses (plusieurs dizaines de mètres), et constituées des trois ensembles décrits plus haut : d'altération, glébulaire et argileux meuble supérieur. Cinq profils d'altération ont été étudiés à Lomié : Nkamouna, Mada-Est, Mada-Ouest, Napène et Mang Nord (Ndjigui, 2008b). Quatre profils sont situés dans le massif de Nkamouna et un seul à l'Ouest dans le massif de Mang Nord (Fig. 7). La morphologie est celle des plateaux de basse altitude qui culmine autour de 700 m d'altitude (Fig. 16). Les profils d'altération se composent de la base au sommet de la saprolite grossière, la saprolite fine, l'horizon nodulaire inférieur, l'horizon nodulaire à blocs de cuirasse, l'horizon nodulaire supérieur et l'horizon argileux meuble (Fig. 17a-d). La caractérisation pétrologique n'a pas été élargie à l'horizon humifère. Chaque profil d'altération présente ses particularités.

La saprolite grossière apparaît au-dessus de la nappe phréatique. Elle est meuble, limono-sableuse et constituée de bandes horizontales et millimétriques de couleur variable héritées de la structure microlitée observée dans le cortex d'altération des serpentinites. Cette structure est interrompue par des plages noir verdâtre, centimétriques et arrondies. Ces plages sont lithorelictuelles. La saprolite grossière se compose de goethite, magnétite et de traces de kaolinite. La maghémite, les smectites et le talc apparaissent en plus des minéraux précités dans la saprolite grossière du profil de Mada-Est (Ndjigui et *al.*, 2009a). Les minéraux résiduels sont la magnétite et le talc. Yongué-Fouateu et *al.* (2009) ont signalé la présence de chromite à la base des profils d'altération. Sur le plan chimique, la saprolite grossière est riche en fer (82 % à la base et 89 % au sommet). Les teneurs en silice et alumine sont respectivement de 6,67 et 5,45 % à la base et diminuent de moitié au sommet. La teneur en MnO est de 1,24 % à la base et de 0,47 % au sommet. La teneur en MgO est de 0,80 %. Les teneurs en CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont très faibles et parfois proches de la limite de détection.

La saprolite fine est rouge violacé, argileuse, meuble, finement poreuse et polyédrique. Elle contient de nombreuses plages centimétriques héritées de la saprolite grossière. La saprolite fine se compose de goethite, kaolinite, quartz et de traces de magnétite. Sur le plan chimique, la teneur en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passe à 62,11 % tandis qu'augmentent de près de 75 % celles en silice et alumine (11,25 % et 12,08 % respectivement). La concentration en MnO atteint 2,06 % et celle en MgO reste inférieure à 1 %.



Figure. 16. Carte topographique et géologique de la région de Kongo, localisation des profils étudiés (Ndjigui et Bilong, 2010) : 1. Marécages, 2. Routes, 3. Courbe de niveau, 4. Rivières, 5. Région de Mada, 6. Rivière Edje, 7. Rivière Mada, 8. Massif ultrabasique serpentinisé de Kongo – Nkamouna, 9. Formations encaissantes (micaschistes et quartzites), 10. Profil d'altération de Nkamouna, 11. Profil d'altération de Napène, 12. Profil d'altération de Mada-Ouest, 13. Profil d'altération de Mada-Est et 14a-b. Affleurements de serpentinites.

L'horizon nodulaire inférieur est constitué de nodules et d'une matrice meuble. Cette matrice qui enveloppe les nodules est rouge violacé, polyédrique et finement poreuse. Elle est constituée de goethite, kaolinite, quartz et de traces de magnétite. La teneur en  $Fe_2O_3$  est de 53,99 %. Les concentrations en silice et alumine augmentent (14,10 et 16,10 %) tandis que les teneurs en MnO et MgO restent inférieures à 1. Deux types de nodules y sont distingués : les nodules lithorelictuels à structure microlitée et les nodules argilomorphes bruns.



Figure 17. Profils d'altération sur serpentinites à Kongo-Nkamouna : A). Profil de Nkamouna. 1. Saprolite grossière, 2. Saprolite fine, 3. Plages grises, 4. Plages relictuelles microlitées, 5. Matrice argileuse, 6.Horizon nodulaire inférieur, 7. Horizon nodulaire supérieur, 8. Horizon argileux meuble, 9. Végétation, 10. Point d'échantillonnage, 11. Nappe phréatique, 12. Profondeur (m); B). Profil de Napène : 1. Saprolite fine (1a. base, 1b. médiane, 1c. sommet), 2. Horizon nodulaire, 3. Horizon à blocs de cuirasse pisolitique (3a. cuirasse, 3b. pisolites, 3c. matrice), 4. Horizon argileux meuble, 5. Végétation, 6. Profondeur (m), 7. Nappe phréatique, 8. Point d'échantillonnage; C). Profil de Mada-Ouest : 1. Saprolite grossière, 2. Plages jaunes avec des taches noires, 3. Plages jaunes, 4. Matériaux rouges, 5. Plages noires, 6. Saprolite fine, 7. Horizon nodulaire, 8. Horizon nodulaire à blocs de cuirasse, 9. Horizon argileux meuble, 10. Nappe phréatique, 11. Profondeur (m), 12. Point d'échantillonnage, 13. Végétation ; D). Profil de Mada-Est. 1. Saprolite grossière, 2. Saprolite fine, 3. Horizon nodulaire, 4. Horizon argileux meuble, 5. Nappe phréatique, 6. Profondeur (m), 7. Point d'échantillonnage, 8. Végétation.

Dans le profil de Mada-Ouest, les nodules argilomorphes noirs apparaissent à côté des nodules bruns. Les nodules noirs sont différenciés des précédents par la présence de l'hématite. Les nodules lithorelictuels sont centimétriques, avec une organisation interne proche de celle des plages microlitées de la saprolite. Les nodules argilomorphes sont aussi centimétriques et avec une minéralogie identique à celle de la matrice meuble. La teneur en  $Fe_2O_3$  y est de 56,63 %. Les teneurs en silice, alumine, MnO et MgO sont pratiquement identiques à celles de la matrice enveloppante.

L'horizon nodulaire supérieur est constitué de nodules enveloppés dans une matrice meuble. La matrice est pratiquement identique à la précédente avec 51,05 % de fer, 12,57 % de silice et 18,12 % d'alumine. Les nodules deviennent sphériques à sub-sphériques et à surface rugueuse ou lisse. Ils sont plurilobés avec une composition minéralogique proche de la matrice. La teneur en fer baisse (38,08 % de  $Fe_2O_3$ ) alors que les teneurs en silice et alumine augmentent (20,34 et 24,22 %). Les teneurs en MnO et MgO sont largement inférieures à 1.

L'horizon argileux meuble est polyédrique et rouge sombre. Il se compose d'hématite, de kaolinite, de quartz et de traces de magnétite. La concentration en fer augmente (50,59 %) tandis que baissent celles en alumine et silice (17,66 % d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 13,20 % de SiO<sub>2</sub>).

Plusieurs éléments traces ont été analysés, seul le comportement de quelques-uns sera présenté pour illustrer la mobilité des éléments dans les latérites. Dans le profil de Nkamouna, trois catégories de comportement peuvent être distinguées :

1) - les éléments dont les concentrations diminuent de la base au sommet du profil,
c'est le cas de Cr, Ni et Co. Les concentrations en Cr, Ni et Co sont respectivement de 17 257,
8472 et 1440 ppm. Elles diminuent progressivement jusqu'à atteindre 8379 ppm pour Cr,
2286 ppm pour Ni et 450 ppm pour Co. D'autres éléments comme Cu, Zn et Sc présentent un
comportement semblable à celui du Cr, Ni et Co (Ndjigui et *al.*, 2008) ;

2) - les éléments dont les concentrations augmentent de la base au sommet des profils. Par exemple, la concentration en tungstène dans le profil de Nkamouna est de 0,36 ppm dans la saprolite grossière et de 1,84 ppm dans l'horizon argileux de surface. C'est aussi le cas de Zr, Th, U, Be, Sb et Sn (Ndjigui et *al.*, 2008) ;

3) - les éléments dont les pics de concentration se situent dans la partie médiane du profil, c'est le cas des terres rares dans certains profils d'altération.

Le comportement géochimique des terres rares en milieu latéritique sur roches granitogneissiques est bien connu dans le monde (Steinberg et Courtois, 1976 ; Duddy, 1980 ; Topp et *al.*, 1984 ; Trescases et *al.*, 1986 ; Marker et De Oliveira, 1990 ; Soubiès et *al.*, 1990 ; Boulangé et Colin, 1994). Au Cameroun, Braun et *al.* (1990, 1993, 1998) ont montré que les terres rares s'accumulent à la base des profils d'altération développés sur substratum granitogneissique. Les terres rares légères sont largement plus abondantes que les terres rares lourdes. Dans les latérites développées sur serpentinites, deux types de répartition des terres rares peuvent être distingués dans les profils d'altération en fonction des concentrations en terres rares dans les différentes horizons et en fonction de l'évolution des terres rares au sein du profil d'altération (Ndjigui et *al.*, 2008, 2009a). Dans chaque cas, les variations observées peuvent être mises en parallèle avec la lithologie des matériaux d'altération.

 a) - Profil de terres rares avec somme minimale des terres rares à la base : profil type Nkamouna.

La somme des terres rares est de 80 à 721 ppm dans le profil de Nkamouna (Fig. 18a). Les concentrations minimales sont mesurées à la base du profil (37 ppm) et la valeur maximale (721 ppm) dans les nodules argilomorphes de l'horizon nodulaire inférieur où la teneur en cérium est de 704 ppm (Fig. 18b).



Figure 18. Variation de la somme des teneurs en terres rares (a) et en cérium (b) dans le profil d'altération de Nkamouna. 1. Roche-mère, Saprolite grossière (2. Base, 3. Sommet), 4. Saprolite fine, Horizon nodulaire inférieur (5. Matrice, 6. Nodules), Horizon nodulaire supérieur (7. Matrice, 8. Nodules), 9. Horizon argileux meuble.

b) - Profil de terres rares avec somme maximale terres rares à la base : profil type Mada-Est.

Les concentrations en terres rares sont moins élevées dans le profil de Mada Est (85 à 273 ppm). Elles diminuent de la base (273 ppm) au sommet (85 ppm) du profil (Fig. 19a). Les

pics anomaliques apparaissent dans la saprolite et dans l'horizon nodulaire. Ces pics sont corrélables au cortège minéralogique des différentes phases d'altération où les smectites, le talc et la magnétite coexistent avec les minéraux d'altération couramment rencontrés dans les latérites de Lomié (maghémite, goethite, hématite et kaolinite) (Ndjigui et *al.*, 2009a). La distribution du cérium est complètement opposée à celle de la somme des terres rares (Fig. 19b). Les pics de concentration du cérium seraient liés à la libération de cet élément suite à la dissolution ou à la transformation de Ce<sup>3+</sup> en Ce<sup>4+</sup>, Ce<sup>4+</sup> étant plus stable dans les latérites. Les terres rares présentent un comportement similaire dans le profil de Napène à la seule différence que la teneur maximale dans la saprolite est de 1034 ppm avec 1026 ppm de Ce (Ndjigui, 2008b). La normalisation des données des latérites par rapport à la roche-mère ou à la chondrite met en évidence des anomalies négatives ou positives de cérium et de faibles anomalies positives d'europium. Les anomalies négatives apparaissent à la base des profils de Mada-Est (Fig. 20a). Les anomalies positives apparaissent dans l'ensemble des matériaux d'altération et dans les parties sommitales des profils d'altération où elles sont négatives à la base du profil de Mada-Ouest (Fig. 20b) (Ndjigui, 2008b).



Figure 19. Variation de la somme des teneurs en terres rares (a) et en cérium (b) dans le profil de Mada-Est. 1. Roche-mère, saprolite grossière (2. Fraction totale, 3. Matériau vert), saprolite fine (4. Base, 5. Sommet), horizon nodulaire (6. Matrice, 7. Nodules), 8. Horizon argileux meuble.

Les anomalies positives peuvent sont aussi observées dès la base du profil de Mang Nord (Ndjigui et *al.*, 2008). Les anomalies positives d'europium, observées dans les profils de Mada, résulteraient des enrichissements supergènes.



Figure 20. Exemples de spectres des terres rares des latérites développées sur serpentinites : a. Prédominance des anomalies positives de cérium. Normalisation faite par rapport à l'échantillon de serpentinites prélevé à Nkamouna (Ndjigui et *al.*, 2008) ; b. Prédominance des anomalies négatives de cérium à la base des manteaux d'altération. Normalisation faite rapport à l'échantillon de serpentinites prélevé à Mada (Ndjigui et *al.*, 2009a). Les acronymes sont les codes référentiels des latérites étudiées (Ndjigui et *al.*, 2008, 2009a).

Le bilan géochimique indique :

- un intense lessivage des éléments majeurs excepté le fer, le manganèse et le titane dans la saprolite grossière ;

- un intense lessivage des éléments traces, y compris les terres rares, hormis Cr, Co,

Zn, Sc, Cu, Ba, Y, Ga, U et Nb dans la saprolite grossière (Ndjigui et al., 2008) ;

- une accumulation des terres rares dans la saprolite (Ndjigui et al., 2009a).

Notre contribution a été de trois ordres : 1) l'étude de la distribution des terres rares dans les latérites développées sur serpentinites malgré de très faibles concentrations en terres rares mesurées dans la roche-mère, 2) la mise en évidence : a) des concentrations anormales en cérium dans la saprolite et dans les nodules et b) des anomalies négatives et positives de cérium.

#### 1.2. Latérites développées sur pyroxénites (Ebah Abeng et al., 2012)

Les latérites sur pyroxénites possèdent une minéralogie qui révèle une préservation de certains minéraux primaires comme les amphiboles, feldspaths, quartz et la néoformation de goethite, hématite, kaolinite et gibbsite. Elles sont également caractérisées par des teneurs contrastées en SiO<sub>2</sub> (6,96-69,37 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15,04-51,30 %), Cr (27->4500 ppm), V (52->370 ppm), Ni (14,50-597,70 ppm), Zn (59-170 ppm), Cu (39-184 ppm), Zr (3-117 ppm), Sc (1->63 ppm). Les pyroxénites possèdent de faibles concentrations en yttrium, strontium, lithium, gallium, plomb, rubidium, niobium, hafnium, molybdène, uranium, tantale et thorium. Les latérites sont pauvres en terres rares (9,13 < REE < 217,83ppm) et montrent une prédominance des terres rares légères (LREE/HREE = 1,67 à 22,62). Les terres rares y sont faiblement à fortement fractionnées (0,59<La/Yb<20,16). Les spectres normalisés mettent en évidence des anomalies positives ou négatives de cérium, une homogénéité des matériaux et un léger enrichissement en terres rares légères (Fig. 21a).

#### 1.3. Latérites développées sur amphibolites à Akom II (Ebah Abeng et al., 2012)

Le profil étudié est moins épais (1 m), situé à quelques mètres de l'affleurement des amphibolites. Il se compose de la saprolite grossière, de l'horizon nodulaire et de l'horizon argileux meuble.

La saprolite grossière est épaisse de 0,5 m et se compose de blocs d'amphibolites à grenat enveloppés dans une matrice meuble. Cette matrice est brun jaune, argilo-sableuse et polyédrique. Les blocs possèdent un cortex friable qui délimite la partie de la roche encore saine. La composition minéralogique est presque similaire dans les deux matériaux. Elle est faite de minéraux relictuels : amphiboles, pyroxènes, quartz et feldspaths, et de minéraux secondaires : kaolinite, gibbsite et goethite.

L'horizon nodulaire est constitué des nodules et de la matrice. Cette matrice est identique à celle décrite dans l'horizon précédent. Les nodules sont centimétriques et de forme irrégulière. Ils sont composés de quartz, goethite, hématite, kaolinite et de gibbsite. L'horizon argileux est brun jaune, argilo-sableux et coiffé par une fine pellicule humifère.

Sur le plan chimique, seules les concentrations en fer, silice et alumine sont élevées. Les teneurs en Cu, Ni, Cr, Co, Sc, Mo, Rb, Ba, Pb, Tl et Y augmentent de la saprolite aux nodules. V, Zr, Nb, Hf, Ta, Ga, Th et U présentent une signature inverse. Les latérites sont plus pauvres en terres rares que la roche-mère. La somme des terres rares y varie de 37 à 48 ppm, avec une prédominance des terres rares légères. La normalisation des latérites par rapport à la roche-mère montre des spectres plats avec de légers enrichissements en La et Ce (Fig. 21b).



Figure 21. Spectres des terres rares normalisés par rapport aux pyroxénites (a) et par rapport aux amphibolites (b). Les acronymes de MB1 à MB3 représentent les latérites sur pyroxénites. NY1 et NY3 sont issus de la saprolite grossière, et NY représente les nodules dans l'horizon nodulaire (Ebah Abeng et *al.*, 2012).

#### 1.4. Latérites de Pouth-Kellé (Ndjigui et al., 2009b)

Les latérites de Pouth-Kellé sont issues de l'altération météorique des talcschistes et des amphibolites. Il s'agit des blocs disséminés dans les produits d'altération des gneiss. Sur taclschistes, les matériaux sont bruns, friables et marqués parfois par la présence de fantômes

84

de pyrite. Leur cortège minéralogique est varié et constitué de minéraux relictuels : talc, feldspaths, amphiboles, serpentine, apatites, micas (biotite et muscovite), spinelles et quartz ; et de minéraux secondaires : chlorites, smectites, kaolinite, goethite et interstratifiés chloritessmectites. L'étude géochimique montre que les matériaux prélevés sont silico-magnésiens (SiO<sub>2</sub> + MgO proches de 86%), avec de façon plus détaillée, SiO<sub>2</sub> de l'ordre de 55,79 %, MgO de 29,70 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 6,91 % et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 1,56 %. Ils sont aussi caractérisés par des concentrations élevées en chrome (4230 ppm), et modérées en nickel (1161 ppm) et en cobalt (91 ppm). Les amphibolites s'altèrent en boules qui sont soit sub-affleurantes ou noyées dans les produits d'altération de l'encaissant gneissique. Elles sont de forme irrégulière, peu denses, à surface rugueuse, sablo-limoneuses et friables. L'assemblage minéralogique est constitué de minéraux relictuels : amphiboles, serpentine, muscovite, talc, apatites et quartz ; et de minéraux secondaires : smectites, kaolinite, d'interstratifiés chlorites-smectites et de traces de chlorites et de gibbsite. Elles sont caractérisées par des teneurs modérées en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11,96 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9,55 %), MgO (18,14 %), CaO (6,14 %) et faibles en SiO<sub>2</sub> (45,27 %). Les concentrations maximales en Cr atteignent 11733 ppm, en Ni, 1370 ppm et en Co, 62 ppm.

Les conditions de mise en place des pyroxénites, amphibolites et talcschistes ne permettent pas la formation d'un profil complet mais les résultats obtenus servent de socle pour les travaux futurs.

#### 2. Latérites développées sur roches acides

Les latérites développées sur roches acides (gneiss) ont été étudiées à Edéa dans la plaine côtière et à Yaoundé dans le plateau sud-camerounais. Les latérites d'Edéa sont développées sur gneiss à amphibole et celles de Yaoundé sur orthogneiss.

#### 2.1. Latérites développées sur gneiss à amphibole (Ndjigui et al., 1998)

Dans la plaine côtière, le site d'étude est localisé dans la région d'Edéa, proche de la zone de contact socle-sédimentaire. Le socle est constitué essentiellement de gneiss à amphibole d'âge néoprotérozoïque (Njike Ngaha, 1984). Le caractère commun des profils d'altération est leur faible épaisseur (5 m). L'organisation macroscopique du profil d'altération sur gneiss est identique à celle des profils sur serpentinites. Les latérites sur gneiss sont caractérisées par la présence des argiles de type 2/1 et 2/1/1 dans la zone saprolitique, et la prédominance de la kaolinite et de la gibbsite au sommet du profil (Ndjigui

et *al.*, 1998). Ce cortège minéralogique révèle que l'hydrolyse est d'abord bisiallitisante à la racine du manteau avant de devenir monosiallitisante ou allitisante.

Les sols ferrallitiques étaient catalogués comme constitués uniquement de quatre minéraux cardinaux (hématite, goethite, gibbsite et kaolinite) et des minéraux résiduels récurrents comme la muscovite et le quartz, nous avons pu montrer que la morphologie et le climat très pluvieux de la région concourent à une altération d'abord bisiallitisante à la base des profils.

#### 2.2. Latérites développées sur orthogneiss à Yaoundé (Ndjigui et al., soumis)

Les latérites développées sur orthogneiss possèdent la même organisation des horizons que sur roches ultrabasiques serpentinisées (Fig. 22). Les travaux ont porté uniquement sur la caractérisation morphologique, minéralogique et géochimique des principaux constituants d'une saprolite grossière développée sur gneiss au SW de Yaoundé. Les orthogneiss sont à texture granolépidoblastique hétérogranulaire, composés de quartz, biotite, plagioclases, orthose, de grenat et accessoirement de la muscovite. Elles ont des teneurs élevées en SiO<sub>2</sub> (~62%), Cr, Zr, Rb, Ba et Sr, et modérées en terres rares. La normalisation par rapport à la chondrite (McDonough et Sun, 1995) révèle une anomalie négative d'europium (Eu/Eu\* = 0,68). La saprolite grossière est constituée de trois types de constituants : les matériaux sabloargileux, les matériaux ferruginisés et les matériaux manganésifères. Les matériaux argilosableux sont les plus dominants, majoritairement brun jaune ou violets et dispersés dans l'ensemble de la saprolite grossière. Ils sont constitués essentiellement de quartz, kaolinite, gibbsite et de goethite. L'analyse chimique révèle qu'ils sont silico-alumineux (Badinane, 2009). Les matériaux ferruginisés sont rouges, indurés, individualisés en plaquettes séparant la saprolite grossière de la saprolite fine, ou sous forme de masse fortement indurée noyée dans la saprolite grossière (Nandjip, 2010). Ils possèdent de fortes teneurs en fer et de très faibles concentrations en terres rares particulièrement en cérium. La normalisation des terres rares par rapport à la roche parentale ressort des anomalies négatives de cérium (Ce/Ce\* = 0,66, fig. 23). Les matériaux manganésifères sont noirs, concentriques, indurés et dispersés dans la saprolite grossière. Leur minéralogie est dominée par des minéraux manganésifères.



Figure 22. Organisation macroscopique d'un profil d'altération sur orthogneiss au SW de Yaoundé. 1. Saprolite grossière [(matériaux sablo-argileux (2, 3, 4, 5, 8 et 9), matériaux ferruginisés (6 et 10), matériaux manganésifères (7), point d'échantillonnage (11)], 2. Saprolite fine (2a. Plaquettes ferrugineuses fortement indurées, 2b. Plages relictuelles, 2c. Matrice argileuse rouge violacé), 3. Horizon nodulaire inférieur (3a. Nodules, 3b matrice), 4. Horizon à blocs de cuirasse (4a. Bloc de cuirasse, 4b. Matrice, 4c. Nodules), 5. Horizon nodulaire supérieur (5a. Matrice, 5b. Nodules), 6. Horizon argileux meuble, 7. Végétation, 8. Profondeur (m).

Dans ces matériaux, les concentrations en manganèse y sont très élevées (33,86% de MnO). Les concentrations de plusieurs éléments de transition et des lanthanides y sont aussi élevées par rapport aux autres constituants de la saprolite grossière, particulièrement en baryum (51 690 ppm), plomb (1315 ppm), cobalt (1716 ppm) et cérium (5200 ppm).

87

Normalisées par rapport à la roche mère et à la chondrite, les concrétions manganésifères possèdent une forte anomalie positive de cérium (Ce/Ce<sup>\*</sup> = 15,57) et une anomalie positive d'europium (Eu/Eu<sup>\*</sup> = 2).





Figure 23. Spectres des terres rares des principaux constituants de la saprolite grossière développée sur orthogneiss. Normalisation faite par rapport à la roche-mère (A) et rapport à la chondrite (B). Notez la persistance de l'anomalie négative d'europium dans le matériau riche en manganèse présentant aussi une forte anomalie positive de cérium.

Les observations au microscope électronique à balayage couplé à la microsonde des matériaux manganésifères révèlent que l'assemblage minéralogique est constitué essentiellement des minéraux des groupes de la birnessite et du cryptomélane, et accessoirement du quartz, de la kaolinite et de la goethite. Ces observations mettent en 88

évidence la présence des oxydes de cérium situés en bordure des concrétions de manganèse (Fig. 24). Les observations révèlent la présence de plomb dans les concrétions et indiquent que la corandite serait le minéral porteur du plomb. Le bilan géochimique confirme la forte évacuation de la presque totalité des éléments chimiques de tous les constituants de la saprolite grossière.



Figure 24. Concrétion de manganèse vue au microscope électronique à balayage : localisation des oxydes de cérium en bordure de la concrétion (Ndjigui et *al.*, soumis).

Notre contribution a été d'abord minéralogique et ensuite géochimique. Nous avons pu montrer qu'un horizon est constitué d'une multitude de constituants aux caractères pétrophysiques et géochimiques différents.

#### **3.** Discussion et conclusion

Bien que développées sur serpentinites, anciennes roches ultrabasiques, le cortège minéralogique des latérites ccomporte du quartz. Ce dernier résulterait de la dissolution du quartz des horizons supérieurs, suivie d'une migration de la silice dans les parties basses ou d'une néocristallisation de quartz à partir de la dissolution de l'antigorite. Les pics de concentration en Cr seraient liés à la dissolution de la chromite résiduelle et ceux de Ni et Co seraient corrélables à la dissolution de l'antigorite. La minéralogie des latérites d'Edéa dégage la coexistence de trois systèmes d'hydrolyse : la bisillitisation, la monosiallitisation et l'allitisation. La bisiallitisation apparaît fugace et serait liée à la forte pluviosité de cette région et à sa morphologie de plateaux confinés de basse altitude. L'hétérogénéité des constituants observée dans la saprolite grossière de Yaoundé illustre une rapide remobilisation des éléments chimiques dès la racine des profils et aussi une hétérogénéité de la roche parentale déjà signalée par Nzenti (1987). Le chrome, le nickel, le cobalt et les terres rares se concentrent dans la saprolite et dans les nodules des profils d'altération. L'abondance du nickel et du cobalt à la base des profils serait liée à celle de la goethite. Ces métaux seraient piègés dans les interfaces de la goethite. Les terres rares s'accumulent dans la saprolite et dans les nodules. Cette accumulation est calquée est la stabilité des smectites ou de la goethite (Singh et al., 2002; Davranche, 2008), ou même à l'existence probables d'autres minéraux porteurs des terres rares non décelées par diffraction de rayons X. Cependant, l'observation au MEB d'une concretion de manganèse à teneur élevée en cérium a mis en évidence la présence de la cérianite dans la saprolite grossière développée sur orthogneiss (Fig. 24). L'abondance des terres rares dans les nodules est probablement liée à la présence d'oxydes de terres rares. Braun et al. (1998) mettent aussi en évidence la présence de la cérianite dans les latérites développées sur syénite dans le Sud Cameroun. Les anomalies de cérium résulteraient de la stabilité de Ce<sup>3+</sup> ou Ce<sup>4+</sup> dans les latérites (Braun et *al.*, 1998 ; Ndjigui et *al.*, 2009a) mais aussi des accumulations suite à la dissolution des minéraux porteurs du cérium dans l'horizon argileux meuble de surface. Les rares anomalies positives d'europium qui sont observées dans les latérites seraient liées à un mécanisme d'accumulation non déterminé qui enrichit les matériaux d'altération. Ce mécanisme d'accumulation résulterait des réactions minérales liées à l'altération supergène.

Le bilan géochimique montre que tous les éléments chimiques sont évacués des profils d'altération. L'intense lessivage des éléments a été également signalé dans le Sud Cameroun (Braun et *al.*, 1998, 2005). Les roches subissent donc une intense altération soustractive.

Les caractères minéralogiques et géochimiques des latérites du Sud Cameroun diffèrent en fonction du substratum lithologique. Leurs traits communs sont une minéralogie qui devient identique dans la partie supérieure, la mobilité des éléments chimiques, la prédominance des terres rares légères sur les terres rares lourdes et l'intense lessivage chimique. L'intense lessivage chimique n'exclut pas l'accumulation de certains métaux stratégiques dans les horizons à prédominance goethitique.

Sur le plan métallogénique, les teneurs en terres rares dans la saprolite et dans les nodules sont intéressantes et méritent d'être exploitées au même titre que le cobalt, le nickel et le manganèse dans le complexe ultrabasique serpentinisé de Lomié.

### Chapitre 3. Distribution des éléments du groupe du platine dans les latérites

#### Introduction

Le comportement des éléments du groupe du platine dans les latérites a été abordé dans plusieurs régions : en Sierra Leone (Bowles, 1986 ; Bowles et *al.*, 1994), en Ethiopie (Guilloux et Méloux, 1987), en Australie (Gray et *al.*, 1995), à Madagascar (Salpéteur et *al.*, 1995), au Burundi (Bandyayera, 1997), en République Dominicaine (Proenza et *al.*, 2008), en Nouvelle-Calédonie (Traoré et *al.*, 2008a-b). Ces travaux montrent que les concentrations sont liées à la nature de la roche-mère. Elles sont de l'ordre de la dizaine à la centaine de ppb dans la zone saprolitique, puis diminuent vers le haut du profil. Des pics de concentration du platine (1500 ppb) et de palladium (550 ppb) ont également été observés dans la zone ferrugineuse des latérites de l'Ouest de l'Australie (Gray et *al.*, 1995). La distribution spatiale desdits travaux montre qu'aucune étude n'avait été effectuée en Afrique Centrale, particulièrement au Cameroun. Ce chapitre rapporte les premiers résultats sur la distribution des éléments du groupe du platine dans les différentes composantes des latérites du Sud Cameroun.

### 1. Distribution des éléments du groupe du platine dans les latérites de Lomié (Ndjigui et *al.*, 2003 ; Ndjigui et *al.*, 2008 ; Ndjigui et Bilong, 2010)

Les premiers travaux montrent que les concentrations en éléments du groupe du platine sont de quelques ppb (20 ppb pour le platine et 8 ppb pour le palladium) dans les latérites développées sur roches ultrabasiques serpentinisées à Kondong I (SE Cameroun). Ces faibles concentrations orientent néanmoins l'étude du comportement des EGP dans les latérites par rapport aux éléments prédominants comme le fer, le silicium et l'aluminium. Les EGP présentent des corrélations positives avec certains métaux comme le fer, le chrome et le nickel (Ndjigui et *al.*, 2003).

Dans les massifs ultrabasiques du Nord de la même région (Kongo-Nkamouna et Mang Nord), la somme des concentrations en EGP varie entre 24 et 210 ppb d'un profil à un autre (Ndjigui et *al.*, 2008 ; Ndjigui et Bilong, 2010). Il est à noter que ces concentrations sont 10 fois supérieures à celles de la roche-mère mais également à celles des latérites de Kondong I, au Sud de Lomié. La somme des concentrations en EGP varie entre 90 et 160 ppb (tableau 8). Tous les EGP, hormis le palladium, possèdent des concentrations élevées dans la saprolite grossière, ces concentrations diminuent vers l'horizon argileux de surface (tableau 8, fig. 25).

Au sein des horizons nodulaires, les concentrations sont plus élevées dans les nodules que dans la matrice enveloppante. Les éléments à faibles concentrations sont l'iridium, le rhodium et le ruthénium. Les rapports Pt/Ir, Pt/Rh, Pt/Ru et Pt/Pd indiquent, à quelques exceptions près, que l'iridium, le rhodium, le ruthénium et le palladium migrent plus que le platine (Ndjigui et Bilong, 2010). Dans le profil de Napène, les pics de concentration des EGP sont observés dans l'horizon nodulaire à blocs de cuirasse (Ndjigui et Bilong, 2010). Les corrélations établies entre les éléments du groupe du platine sont globalement positives (Fig. 26) mais également entre IPGE et PPGE (Fig. 27).

	L.d.	NK6	NK3	NK9	NK1	NK5	NK2	NK7	NK4	NK8
Ir	0,04	4,84	41,10	31,80	30,50	20,00	18,20	16,40	5,52	16,30
Ru	0,13	8,83	52,00	37,60	45,90	41,60	48,70	29,90	27,70	32,50
Rh	0,08	1,36	10,30	6,70	7,66	8,31	10,30	4,74	4,31	5,03
Pt	0,14	5,17	63,80	38,80	31,20	34,60	42,60	23,40	41,70	24,10
Pd	0,11	1,97	15,50	12,50	14,50	13,20	20,40	10,60	22,40	10,30
EGP	-	22,17	182,7	127,40	128,76	117,71	140,20	85,04	101,63	90,73
Pt/Pd	-	2,62	4,17	3,10	2,31	2,62	2,09	2,21	1,86	2,53
Pt/Ir	-	1,07	1,55	1,22	1,02	1,73	2,34	1,43	7,55	1,60
Pt/Rh	-	3,80	6,19	5,79	4,07	4,16	4,13	4,94	9,67	5,19
Pt/Ru	-	0,58	1,23	1,03	0,68	0,83	0,87	0,78	1,50	0,79
IPGE	-	13,67	93,10	69,40	76,40	61,60	66,90	46,30	33,22	49,30
PPGE	-	8,50	89,60	58,00	52,36	56,11	73,30	38,74	68,41	41,34

Tableau 8. Teneurs en EGP (exprimées en ppb) dans les latérites de Nkamouna.

L.d.: Limite de détection, NK6. Serpentinites, NK3. Saprolite grossière (base), NK9. Saprolite grossière (sommet), NK1. Saprolite fine, NK5. Horizon nodulaire inférieur (matrice), NK2. Horizon nodulaire inférieur (nodules), NK7. Horizon nodulaire supérieur (matrice), NK4. Horizon nodulaire supérieur (nodules), NK8. Horizon argileux meuble.



Figure 25. Variation des teneurs en iridium (a), ruthénium (b), rhodium (c), platine (d), palladium (e) et en EGP (f) dans le profil de Nkamouna. 1. Roche-mère, saprolite grossière (2. Base, 3. Sommet), 4. Saprolite fine, horizon nodulaire inférieur (5. Matrice, 6. Nodules), horizon nodulaire supérieur (7. Matrice, 8. Nodules), 9. Horizon argileux meuble.



Figure 26. Corrélations entre éléments du groupe du platine dans les latérites développées sur serpentinites à Kongo-Nkamouna (Ndjigui et Bilong, 2010).

Les corrélations positives entre le fer et les EGP indiquent que les hydroxydes de fer seraient aussi des minéraux porteurs des EGP dans les latérites (Ndjigui et Bilong, 2010). Cette hypothèse se rapproche de celle développée par Bowles (1986) et Singh et *al.* (2002). Elle n'exclut pas pour autant une probable néoformation des minéraux du groupe du platine dans les interfaces des oxydes de fer stables dans les latérites (Suărez et *al.*, 2010). Le bilan géochimique révèle que les seules accumulations des EGP sont notées uniquement dans la zone saprolitique de certains profils d'altération. Tous les éléments du groupe du platine sont fortement évacués dans le reste du manteau d'altération.



Figure 27. Corrélations IPGE-PPGE dans les latérites développées sur serpentinites (Ndjigui et Bilong, 2010).

Les pics de concentration du palladium sont observés aussi bien dans la zone saprolitique que dans l'ensemble glébulaire. Le palladium forme des complexes de type Pd(OH)<sub>2</sub> qui faciliterait sa migration verticale vers la zone saprolitique. Celle-ci serait limitée dans les horizons nodulaires où le fer jouerait un rôle protecteur à travers la lente dissolution/démantèlement des cuirasses ferrugineuses en zone intertropicale (Beauvais, 1991; Bitom et *al.*, 2003). Ce double processus favoriserait l'accumulation du palladium dans les nodules (Ndjigui, 2008b). Il faut toutefois reconnaître que le processus d'accumulation supergène des terres rares et des éléments du groupe du platine dans les latérites reste encore mal connu.

## 2. Comportement des éléments du groupe du platine dans les latérites de Lolodorf et d'Akom II (Sud-Ouest Cameroun) (Ebah Abeng et *al.*, 2012)

Les teneurs en EGP sont contrastées, la somme totale des concentrations est inférieure à 70 ppb. Ces données sont faibles par rapport à celles des matériaux développés sur roches ultrabasiques serpentinisées malgré de fortes concentrations observées dans les roches-mères (pyroxénites). Les teneurs en palladium et platine restent cependant élevées par rapport aux autres EGP (Ebah Abeng et *al.*, 2012). Les rapports Pt/Ir, Pt/Rh et Pt/Ru montrent que l'iridium, le rhodium et le ruthénium sont plus mobiles que le platine. Le bilan géochimique indique une intense évacuation de tous les éléments du groupe du platine. Dans les latérites développées sur amphibolites à Akom II, la somme des concentrations varient entre 29 et 59 ppb. Les teneurs en palladium et platine restent élevées dans la zone saprolitique. Le bilan géochimique révèle une faible accumulation des éléments du groupe du platine dans la saprolite grossière (Ebah Abeng et *al.*, 2012).

## 3. Distribution des éléments du groupe du platine dans les latérites de Pouth-Kellé (Ndjigui et *al.*, 2009b)

La distribution des éléments du groupe du platine dans les latérites du Centre Cameroun a été étudiée à travers quelques matériaux d'altération des talcschistes et amphibolites prélevés à Pouth-Kellé. La prospection géochimique n'a concerné que le platine et le palladium. Les résultats montrent que leurs concentrations sont très faibles et parfois proches de la limite de détection (2-4 ppb pour le platine, 1-2 ppb pour le palladium) (Ndjigui et *al.*, 2009b).

#### 4. Discussion

L'altération supergène remobilise les éléments du groupe du platine dans la zone saprolitique. Cette remobilisation est alimentée à la fois par l'altération de la roche-mère et par la dissolution des minéraux dans les latérites. Les concentrations élevées en Pt et Pd dans la zone saprolitique résulteraient d'une probable néoformation d'alliages dans la zone de battement de la nappe phréatique (Salpéteur et al., 1995) ou de la stabilité des oxydes de fer (Davranche, 2008), ce qui suppose que les conditions redox seraient oxydantes à la base des profils d'altération. Cette oxydation serait engendrée par l'infiltration des eaux de pluies chargées de gaz carbonique. Les oxydes de fer présentent une très grande capacité d'adsorption des métaux ou éléments traces (Förstner et Wittmann, 1979 ; Dzombak et Morel, 1990) et ont la possibilité de piéger dans leur structure d'autres éléments par coprécipitation (Trolard et Tardy, 1987). L'accumulation de Pt et le lessivage de Pd confirment que le palladium est plus mobile que le platine (Traoré et al., 2008a). Cette hypothèse n'est pas vérifiable dans les latérites développées sur pyroxénites dans le Sud-Ouest Cameroun où l'on observe un intense lessivage des éléments du groupe du platine. Les faibles concentrations en EGP dans les horizons de surface seraient liées à la dissolution réductrice des oxyhydroxydes de fer et de manganèse. Cette dissolution provoque la solubilisation des éléments adsorbés en surface, mais aussi le piégeage des éléments contenus dans la structure des solides (Davranche, 2008).

#### **5.** Application à la prospection

La prospection géochimique des éléments du groupe du platine exige d'importants moyens financiers relatifs au coût élevé des analyses. Dans les zones latéritiques recouvrant des massifs mafiques-ultramfiques anciens et repris dans des orogenèses plus récentes, l'origine de ces complexes mafiques-ultramafiques est souvent inconnue, ou mal contrainte, de telle sorte que les zones potentiellement riches en EGP, sont difficiles à identifier. De plus, la forte épaisseur des latérites peut aussi constituer un handicap majeur pour la prospection des EGP dans la roche-mère.

Les études envisagées au cours des travaux précédents ont montré que les formations mafiques-ultramafiques pouvaient être rattachées à des formations du manteau, dont certaines peuvent être rapportées à des massifs ophiolitiques. Au sein de ces derniers, on sait que les concentrations particulières en Pt et Pd, sont concentrées dans la zone de transition entre manteau et cumulats, en étant associées aux chromitites riches en sulfures ou non ou à des ultramafites, le plus souvent riches en sulfures.

Dans tous les cas, les données de la littérature et celles acquises au cours des travaux au Cameroun ont montré que la prospection des EGP dans les latérites devrait être orientée vers la zone saprolitique (saprolite grossière + saprolite fine) et dans les nodules de l'ensemble glébulaire. L'enrichissement dans ces zones contraste avec les matrices des nodules et l'ensemble meuble supérieur qui apparaît ainsi stérile en EGP.

#### Conclusion

Les concentrations en EGP varient en fonction de la nature de la roche-mère et de celle des phases d'altération. Les teneurs en EGP sont élevées dans la zone saprolitique, elles baissent par la suite le long du profil d'altération. Certains profils n'obéissent pas à cette règle. Les concentrations en Ir, Ru et Rh sont élevées dans les latérites sur serpentinites. Les teneurs en EGP sont faibles dans les latérites sur talcschistes, amphibolites et pyroxénites. La lente mobilité du platine accroît son accumulation dans les latérites. La faible concentration est corrélable aux propriétés cristallographiques des minéraux secondaires abondants dans les latérites (goethite, hématite, kaolinite et gibbsite). Le bilan géochimique révèle encore un intense lessivage chimique lié à la solubilité des minéraux secondaires. Il serait souhaitable qu'une étude soit menée sur les conditions thermodynamiques à l'origine de l'accumulation de l'iridium, le ruthénium et le rhodium dans les latérites de Lomié.

Troisième partie : Appui au développement local

#### Introduction

Au-delà de l'étude du mécanisme de distribution des éléments du groupe du platine, j'ai pu être impliqué dans d'autres études d'intérêt minier, portant essentiellement sur le saphir et le rutile alluvionnaires. Dans ce cadre, l'étude des caractères morphologiques, minéralogiques et chimiques du saphir et du rutile alluvionnaires a été abordée d'un point de vue scientifique mais aussi dans le but de valoriser le tissu minier camerounais. Ces travaux sont regroupés dans ce chapitre dédié à l'appui au développement local.

#### 1. Appui au développement local par des expertises

Pendant la dernière décennie, un grand projet d'envergure internationale a été simultanément initié au Cameroun et au Tchad. Il portait sur la construction de l'oléoduc Tchad-Cameroun sur près de 1300 km, de la zone d'extraction, à l'Est du Tchad, vers le port de Kribi (océan Atlantique). Cet oléoduc traverse toutes les zones écologiques allant de la forêt atlantique aux steppes du Tchad en passant par la large bande de savane. C'est au cours de la même décennie que les bailleurs de fonds ont posé comme condition à tout financement, la préservation de l'environnement au cours de la réalisation de grands projets. Comme bien d'autres, nous avons été contactés pour la mise en place d'une procédure d'inventaire floristique dans leur environnement pédologique. Après la construction, nous étions tenus de restaurer toute la zone forestière perturbée par les travaux de construction. Nous avons effectué ce travail qui a été suivi par la restauration de certaines parcelles à écologie fragile dans le Nord Cameroun.

### 1.1. Préservation des ressources en sols et végétation lors de la construction de l'oléoduc Tchad-Cameroun

Nous avions été sollicités à cet effet pour proposer une stratégie pour le maintien des ressources en sols et en plantes d'origine, le long de ce gigantesque chantier. Après d'intenses auditions à Douala, nous avons été retenus sous le label ''GEOCONSULT''. Ce projet était en adéquation avec les enseignements que nous dispensions au sein de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé 1 (relation sols-végétation) et notre thématique de recherche sur les latérites. Ce chantier a duré deux ans et comporté plusieurs phases qui ont été auditées régulièrement par la Banque Mondiale. Ce travail a été réalisé en deux phases.

#### 1.1.1. Première phase

La première phase a consisté en la conception de la méthode de restauration de l'environnement pour les sols et la végétation. La méthode que nous avons conçue a été approuvée. Il s'agissait d'une méthode de l'ouverture des tranchées du pipeline permettant la conservation de la polarité des matériaux excavés. Au moment du remplissage de la tranchée après le passage des tuyaux, la méthode de remblayage de la tranchée que nous avons proposée permettait la restauration de la constitution physique des sols, les horizons minéraux étant enfouis les premiers et les horizons organiques déposés vers la surface.

#### 1.1.2. Deuxième phase

La seconde phase a été l'élaboration d'une méthode de conservation des essences végétales. Pour ce, nous avons proposé d'éduquer en pépinière des plantules et des graines des essences présentes le long de l'emprise du pipeline afin de les replanter après la pose de l'oléoduc. Ce travail, très technique, a nécessité au préalable l'inventaire de toutes les espèces floristiques présentes sur l'emprise du pipeline. Ensuite, il a fallu élaborer une méthode réaliste de régénération desdites essences, en fonction de la typologie des sols et dans le strict respect de la densité statistique de départ afin de conserver la biodiversité originelle. Il convient de préciser que certaines essences n'avaient jamais fait l'objet d'une régénération en pépinière. Nous avons dû procéder à un inventaire floristique des essences présentes sur l'emprise du pipeline de Kribi à Belabo. Nous avons construit 11 (onze) pépinières géantes d'une capacité de 100 000 plants le long du pipeline de Kribi à Belabo. Le personnel local évoluant sous notre responsabilité avoisinait 150 personnes.

Notre grande satisfaction est notre contribution à la réalisation de l'un des grands chantiers du Cameroun de la dernière décennie, dans le cadre de notre compétence dans l'ingénierie de l'environnement.

A la fin du chantier en décembre 2001, nous avons publié un ouvrage sur la méthodologie de reconstitution des ressources en sols et végétation.

#### 1.2. Mise au point d'une méthode de restauration de l'environnement en zone semi-aride

Cette consultation a été réalisée auprès de la société COTCO, dans les zones semiarides traversées par le pipeline, entre Meiganga à la zone dite des trois frontières (République centrafricaine-Tchad-Cameroun). La période concernée allait de 2005 à 2010. En effet, après la construction l'oléoduc Tchad-Cameroun, la Banque Mondiale avait émis des réserves que d'importants secteurs de l'emprise du pipeline restaient dénudés, dans la partie septentrionale. Ceci exposait les sols aux risques d'érosion qui entraîneraient la cassure du *''pipe''*, sans compter l'impact sur ces environnements sensibles du fait des changements climatiques.

La consultation nous avait été accordée et nous avons élaboré un protocole qui avait été approuvé par COTCO et par le Comité de pilotage des pipelines.

La procédure adoptée était basée sur l'utilisation des intrants organiques comme la bouse de vaches et la paille, ensuite les graines étaient enfouies dans les pochettes contenant les intrants. Après semis, toute la parcelle était recouverte d'intrants afin de reconstituer l'horizon organo-minéral. Le premier avantage de ce projet est l'utilisation saisonnière d'une abondante main d'œuvre locale et également les intrants étaient achetés auprès de la population riveraine. Le second avantage est qu'il s'agissait d'une reconstitution des sols sans utilisation des engrais chimiques.

Nous avons réalisé la re-végétation d'un premier secteur de 2005 à 2006 et les résultats étaient très satisfaisants. Ils nous ont proposé de re-végéter de nouvelles parcelles de près de 100 hectares pendant quatre années consécutives, allant de 2006 à 2010.

Ainsi, comme pendant la période biennale 2000-2001, nous avons fourni notre expertise en ingénierie de l'environnement sous forme de consultation d'abord, ensuite nous avons participé effectivement à la mise en œuvre du projet de développement. Ce dernier était en étroite relation avec le profil de nos recherches.

A chaque campagne de re-végétation, nous avions déployé sur le terrain une équipe de géologues et de botanistes qui encadraient une centaine d'ouvriers pendant deux mois de campagne.

#### **1.3. Inspection des vannes**

En septembre 2008, nous avons été à nouveau approchés par la même entreprise dans le cadre de l'inspection des vannes de l'oléoduc Tchad-Cameroun. Les données internes de l'entreprise avaient signalé une baisse de pression au niveau de certaines vannes, synonymes de probables fuites du brut. Nous avons travaillé pendant trois semaines et avant de déceler la vanne défectueuse. Par la suite, nous avons installé des "*pipes*" de contrôle permanent au niveau de toutes les vannes inspectées.

#### Conclusion

Ces travaux montrent qu'il est possible de restaurer l'environnement dans les pays du Sud au cours des grands travaux en appliquant simplement des méthodologies liées au contexte géographique. Les différentes expertises nous ont permis de nous frotter aux réalités des entreprises bien distantes de notre cadre professionnel. Ils ont permis en outre de revoir nos enseignements en les rendant plus attractifs et adaptés aux exigences du monde professionnel. C'est d'ailleurs l'un des objectifs du système LMD qui possède comme slogan '' un étudiant, un emploi''.

#### 2. Appui au développement local à travers la prospection minière

#### 2.1. Caractères morphologiques et minéralogiques du saphir (Boaka à Koul et al., 2010)

La prospection alluvionnaire a été conduite dans l'Adamaoua dans l'optique de définir le contexte géologique des minéralisations de saphir dans la région et d'étudier l'impact de l'exploitation du saphir sur l'environnement (Boaka à Koul, 2006). L'origine de ce saphir était mal connue. La zone d'étude est constituée de granites hétérogènes, tectonisés et quelquefois mylonitisés, recoupés par des filons de quartz et pegmatites. Au-dessus de ces roches, le bassin versant du Mayo Kewol présente des alluvions remaniées par des cycles successifs d'érosion et organisées en terrasses étagées et en flats. Ils sont caractérisés par une séquence de dépôts typique de la sédimentation fluviatile et des matériaux bien classés. Les premiers résultats montrent que plusieurs variétés de corindons coexistent dans les fractions alluviales. Le saphir de l'Adamaoua est issus de magmas syénitiques, il serait remonté sous forme de xénocristaux dans un magma basaltique (Boaka à Koul et *al.*, 2010).

## **2.2.** Caractères morphologiques, minéralogiques et chimiques du rutile (Ndjigui et *al.*, en préparation)

L'étude du rutile a été menée dans la bourgade de Matomb, près de Yaoundé avec pour but de comprendre la distribution des éléments chimiques au sein de ce minéral. Le rutile de Matomb possède une origine autochtone (Stendal et *al.*, 2006), il se rencontre aussi bien dans les latérites que dans les alluvions. Il se serait mis en place par suite de l'altération météorique des roches porteuses qui ne sont autres que des gneiss de la chaîne panafricaine du groupe de Yaoundé (Centre Cameroun). Cette idée de l'autochtonie est appuyée par la morphoscopie des grains qui sont anguleux ou subanguleux (Tonje, 2007). Les travaux en cours (Ndjigui et *al.*, en préparation) montrent que les teneurs en TiO<sub>2</sub> sont élevées dans les phases concentrées de rutile (>94%). Elles sont associées à de faibles concentrations de fer, d'alumine et de silice. Les teneurs en éléments traces sont variables. Les concentrations en zirconium sont élevées dans les fractions totales. Par contre, certains éléments comme le chrome, le vanadium, le niobium, le tantale et le tungstène possèdent de très fortes teneurs dans les concentrés de rutile. Les concentrations en terres rares sont également modérées dans les fractions totales des sédiments mais très faibles dans les concentrés de rutile. La normalisation des terres rares par rapport au PAAS (McLennan, 1989) et à la chondrite (McDonough et Sun, 1995) dégage (Figs. 28-29) :

- un regroupement des spectres ;
- un enrichissement en terres rares par rapport à la chondrite ;



Figure 28. Spectres des terres rares des fractions totales (a) et des concentrés de rutile (b) normalisées par rapport au PAAS (McLennan, 1989).

- un fort enrichissement en terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes ;
- de faibles anomalies négatives d'europium dans les fractions totales ;
et des anomalies positives ou négatives de cérium et d'europium dans les concentrés de rutile.



Figure 29. Spectres des terres rares des fractions totales (a) et des concentrés de rutile (b) normalisées par rapport à la chondrite (McDonough et Sun, 1995).

### Conclusion

Le saphir de l'Adamaoua est constitué de plusieurs variétés. Leur morphologie indique la proximité de la source. Il a une origine syénitique.

Le rutile de Matomb est caractérisé par des teneurs élevées en certains éléments traces. Il est d'origine métamorphique.

## **Conclusions et prospectives**

### **1.** Conclusions

Avant le lancement de ce vaste projet de recherche, les rares données sur les latérites dataient de la période coloniale ou postcoloniale. Depuis 1998, la prospection des Eléments du Groupe du Platine (EGP) a été élargie à la quasi-totalité des enclaves de roches basiques et ultrabasiques reconnues dans le Sud Cameroun en utilisant les outils analytiques appropriés (ICP-MS, FRX, MEB, ...). Les roches ultrabasiques et basiques se rencontrent sous forme d'intrusions ou d'enclaves dans les formations panafricaines ou volcaniques. Leur composition minéralogique et chimique diffère en fonction de leur nature. Le trait commun est la teneur moyenne en Cr, Ni et Co. Ce sont des roches pauvres en terres rares. Quant aux EGP, les teneurs en ces éléments sont très variables d'un type lithologique à un autre, mais restent faibles, de l'ordre de quelques dizaines de ppb au maximum. Les pyroxénites de Lolodorf et les amphibolites d'Akom II sont plus riches en palladium qu'en platine, en accord avec une dérivation à partir d'un liquide basaltique se fractionnant. Par contre, Ru et Ir sont mieux exprimés dans les serpentinites, en accord avec l'origine mantellique de la roche-mère: harzburgite.

Les latérites du Sud Cameroun, que le substratum soit ultrabasique, basique ou acide, possèdent des caractères morphologiques, minéralogiques et chimiques communs aux latérites développées sur le même substratum dans la zone intertropicale. Les différences majeures entre les latérites développées sur roche-mère acide, basique ou ultrabasique résident sur les concentrations en chrome, nickel, manganèse, cuivre, cobalt, terres rares ou en EGP. Les latérites possèdent aussi localement des teneurs élevées en terres rares. Ces teneurs sont maximales dans la saprolite et dans les nodules. Les concentrations anormales en EGP sont observées uniquement dans la saprolite et dans les nodules. Ces concentrations sont faibles, mais indiquent l'existence d'un mécanisme d'accumulation des terres rares et des éléments du groupe du platine dans les latérites par rapport à la roche-mère. Le bilan géochimique révèle un intense lessivage de la quasi-totalité des éléments chimiques des profils d'altération.

# 2. Prospectives : Recherche des phases porteuses de métaux stratégiques (terres rares et EGP) dans les latérites.

Très peu de travaux existent sur les phases porteuses des terres rares. Ainsi, dans la zone tropicale, Braun et *al.* (1998) ont mis en exergue la présence de cérianite dans la

saprolite. Quelles seraient alors, dans le Sud Cameroun, les phases porteuses des terres rares dans la saprolite ou dans les nodules, où on observe des pics anomaliques atteignant 1033 ppm. C'est un objectif que l'on envisage d'atteindre.

La recherche des phases porteuses des éléments du groupe du platine dans les latérites a fait l'objet de plusieurs travaux (Bowles, 1986 ; Bowles et *al.*, 1994 ; Augé et Legendre, 1994 ; Salpéteur et *al.*, 1995 ; McDonald et *al.* 1999 ; Oberthur et Melcher, 2005). Les éléments du groupe du platine se rencontrent dans les latérites sous forme de minéraux relictuels : sperrylite (PtAs<sub>2</sub>), cooperite (PtS), braggite (Pt,Pd)S, alliages (Pt<sub>3</sub>Fe) et de minéraux néoformés, alliages ou oxydes. Il va de soit que l'origine des minéraux porteurs de platinoïdes est très discutée selon qu'ils sont résiduels et/ou néoformés. Il existe peu d'ambiguïté quant à l'origine secondaire des minéraux de basse température, comme les smectites et les oxyhydroxydes de fer qui peuvent fixer les EGP aux interfaces (Oberthur et Melcher, 2005).

Les latérites développées sur les serpentinites dans le Sud Cameroun possèdent des concentrations en EGP de l'ordre de 210 ppb dans la saprolite grossière (Ndjigui, 2008b). Il est évident que ces faibles concentrations constituent un handicap à la recherche de phases porteuses (minéraux ou oxydes) des EGP, mais de telles études ont déjà été menées sur des roches à faibles teneurs (15-25 ppb) dans les péridotites, notamment en Corse (Ohnenstetter, 1992) et plus récemment par Lorand (2010). Les terres rares et les EGP peuvent-ils être contenus dans des phases porteuses voisines dont les hydroxides? Il serait important en effet de connaître quelles sont les phases porteuses de ces métaux dans les latérites du Sud Cameroun afin de déterminer les conditions de piégeage de ces métaux.

La recherche des phases porteuses des terres rares et des EGP peut se faire à petite échelle pour obtenir des fractions denses susceptibles de renfermer quelques grains. Dans l'idéal, la recherche pourrait se faire à plus grande échelle, à partir d'une centaine de kilos de latérites. Une usine pilote comme le laboratoire Steval (GeoRessources, Université de Lorraine) a été contactée pour développer une méthodologie séparant les phases argileuses des phases associées susceptibles de porter ces métaux stratégiques. Un tel projet exige d'importants moyens techniques et financiers que nous espérons obtenir par le biais d'une collaboration avec l'Université de Lorraine dans le cadre de GeoRessources.

Les travaux sur la répartition des TR et des EGP dans les profils latéritiques ont permis de mettre en évidence que, comme dans de nombreuses zones latéritiques, les teneurs élevées en TR et en EGP sont dans la zone à saprolitique et dans les nodules. Cela permettra de guider l'échantillonnage sur le terrain pour rechercher les phases porteuses des TR et EGP. Par ailleurs, l'axe de recherche initié sur les interfaces latérites - sédiments, en collaboration avec Anicet Beauvais (IRD, Marseille), va être plus porté sur le comportement des éléments traces ainsi que la recherche leurs phases porteuses.

La réussite de tout projet de recherche dépend de plusieurs facteurs comme les moyens financiers, analytiques et humains. Les deux premiers aspects sont indispensables compte tenu du contexte géographique et économique du Cameroun. A côté des projets développés plus haut, j'essaierai de répondre aux sollicitations locales pour aider à la prospection de différents métaux, comme l'exemple du saphir et du rutile l'a montré au cours de cette étude. Dans le domaine de l'enseignement-recherche, je vais poursuivre l'encadrement de mes étudiants inscrits en master et en thèse.

## **Références bibliographiques**

Angoua Biouelé S.E., Tamfu S., Loule J.P., 1997. Evolution tectonique, sédimentation et géologie pétrolière du bassin crétacé intracratonique de Logone-Birni, Nord-Cameroun : implications sur la prospectivité. 3<sup>e</sup> Colloque de Stratigraphie et de Paléontologie de l'Atlantique Sud, 8-13 mars 1987, Yaoundé, Cameroun, rés.

Anonyme, 1987. Projet de recherches minières du Sud-Est du Cameroun. Rapport technique final, 89 p.

Anonyme, 2012a. Rare earth elements. http://www.dpi.now.gov.au/minerals:geological/industrial-mineral opportunities.

Anonyme, 2012b. Australian rare earths – Current issues concerning rare earth elements, http://www.australianrareearths.com/current-issues.htm.

Augé T., Legendre O., 1994. Platinum element oxides from the Pirogues ophiolitic mineralization, New Caledonia: origin and significance. *Economic Geology* **9**, 1454-1468.

Badinane B.M.F., 2009. Contribution à l'étude pétrologique d'une isaltérite développée sur orthogneiss au SW de Yaoundé : mise en évidence des anomalies en manganèse et en cérium. DEA, Univ. de Yaoundé 1, 71 p.

Bandyayera D., 1997. Formation des latérites nickélifères et mode de distribution des éléments du groupe du platine dans les profils latéritiques du complexe de Musongati, Burundi. Thèse, UQAC, 440 p.

Bardintzeff J.-M., Déruelle B., Wandji P., Ngounounou I., Lissom J., Nkouathio D.G., Fosso J., 2001. Les éruptions volcaniques 1999-2000 du mont Cameroun et les risques associés. GSAF 12: "*Geo-environmental catastrophes in Africa*", J. Geosciences Soc. Cameroon, vol. 1, n° 1A, 29-30.

Beauvais A, 1991. Paléoclimats et dynamique d'un paysage cuirassé du Centrafrique. Morphologie, pétrologie et géochimie. Thèse, Univ. de Poitiers, 315 p.

Bessoles B., Lasserre M., 1977. Le complexe de base du Cameroun. *Bull. Soc. Géol. Fr.* **7**, XIX, n° 5, 1085-1092.

Bilong P., 1988. Genèse et évolution des sols ferrallitiques sur syénite alcaline potassique en milieu forestier du Centre-Sud Cameroun. Comparaison avec les sols ferrallitiques développés sur roches basiques. Thèse Doc. d'Etat, Univ. de Yaoundé.

Bilong P., Ndjigui P.-D., Temdjim R., Sababa E., 2011. Geochemistry of peridotite and granite xenoliths under the early stages of weathering in the Nyos volcanic region (NW Cameroon): Implications for PGE exploration. *Chemie der Erde-Geochemistry* **71**, 77-86.

Bitom D., 2007. Organisation et dynamique des sols et des paysages de la zone tropicale humide – influence de l'altitude sur la géochimie des paysages intertropicaux. HDR T.1, Univ. du Sud Toulon Var, 57 p.

Bitom D., Volkoff B., Abossolo-Angue M., 2003. Evolution and alteration in situ of a massive iron duricrust in Central Africa. *Journal of African Earth Sciences* **37**, 89-101.

Bitom D., Volkoff B., Beauvais A., Seyler F., Ndjigui P.-D., 2004. Rôles des héritages et du niveau des nappes dans l'évolution des modelés et des sols en zone intertropicale forestière humide. *Comptes Rendus Géosciences* **336**, 1161-1170.

Boaka à Koul M.L., 2006. Contribution à l'étude géologique, minière et environnementale de la zone à minéralisation secondaire de saphir couvrant le bassin versant du Mayo Kewol (province de l'Adamaoua-Cameroun). DEA, Univ. de Yaoundé I, 96 p.

Boaka à Koul M.L., Yongué-Fouateu R., Ndjigui P.-D., 2010. The alluvial sapphire profiles of Mayo Kewol in the Adamawa region (North-Cameroon): granulometric and mineralogical features. *Journal of African Earth Sciences* **56**, 121-126.

Boukéké D.B., 1994. Structures crustales d'Afrique Centrale déduites des anomalies gravimétriques et magnétiques : le domaine précambrien de la République Centrafricaine et du Sud Cameroun. Thèse, Univ. de Paris Sud, 263 p.

Boulangé B., Colin F., 1994. Rare element mobility during conversion of nepheline syenite into lateritic bauxite at Passo-Quatro, Minas Gerais, Brazil. *Applied Geochemistry* **96**, 701-711.

Bowles J.F.W., 1986. The development of platinum-group minerals in laterites. *Economy Geology* **81**, 1278-1285.

Bowles J.F.W., Gize, A.P., Cowden, A., 1994. The mobility of the platinum-group elements in the soils of the Freetown peninsula, Sierra Leone. *The Canadian Mineralogist* **62**, 957-967.

Braun J.J., 1991. Comportement géochimique et minéralogique des terres rares, du thorium et de l'uranium dans le profil latéritique d'Akongo (Sud-Ouest Cameroun). Thèse, Univ. de Nancy I.

Braun J.-J., 2005. Cycles hydro-biogéochimiques des éléments majeurs et en trace dans les écosystèmes tropicaux. HDR, Univ. de Toulouse, 98 p.

Braun J.-J., Ndam Ngoupayou J.-R., Dupré B., Bedimo Bedimo J.-P., Boeglin J.-L., Robain H., Nyeck B., Freydier R., Sigha Nkamdjou L., Rouiller J., Muller J.-P., 2005. Present weathering rates in a humid watershed: Nsimi, South Cameroon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 357-387.

Braun J.-J., Pagel M., Herbillon A., Rosin C., 1993. Mobilization and redistribution of REE and Th in a syenitic lateritic profiles: a mass balance study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 4419-4434.

Braun J.-J., Pagel M., Muller J.-P., Bilong P., Michard A., Guillet B., 1990. Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 781-795.

Braun J.-J., Viers J., Dupré B., Polve M., Ndam J., Muller J.-P., 1998. Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum (East-Cameroon) – Implications for the present dynamic of the pedological covers under the moist tropical regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 273-299.

Brimhall G.H., Dietrich W.E., 1987. Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: results on weathering and pedogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 567-587.

Brimhall G.H., Lewis C.J., Ford C., Bratt J., Taylor G., Warin O., 1991. Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and aeolian influx in lateritization. *Geoderma* **51**, 51-91.

Brunet M., Dejax J., Hell J.V., 1997. Les bassins sédimentaires du Nord-Cameroun : synthèse des travaux du programme PIRCAOC. 3<sup>e</sup> Colloque de Stratigraphie et de Paléontologie de l'Atlantique Sud, 8-13 mars 1987, Yaoundé, Cameroun, rés.

Champetier de Ribes G., Aubague M., 1956. Carte géologique de reconnaissance du Cameroun à l'échelle de 1/500 000, feuille de Yaoundé-Est + notice explicative. Dir. Mines Géol. Cameroun, 35 p.

Champetier de Ribes G., Reyre D., 1959. Notice explicative sur la feuille Yaoundé-Ouest au 1/500 000. Dir. Mines Géol. Cameroun, 27 p.

Cornu S., Lucas Y., Lebon E., Ambrosi J.-P., Luizao F., Rouiller J., Bonnay M., Neal C., 1999. Evidence of titanium mobility in soil profiles, Central Amazonia. *Geoderma* **91**, 281-295.

Crocket J.H., 1981. Geochemistry of platinum-group elements. In "Platinum-group elements: mineralogy, geology, recovery" (L.J Cabri ed.), CIM, special vol., 23, 47-64.

Davranche M., 2008. Impacts des processus aux interfaces sol-expérimentation- modélisation. HDR, Univ. de Rennes 1, 122 p.

Déruelle B., Bardintzeff J.-M., Chimenee J.-L., Ngounounou I., Lissom J., Nkoumbou C., Etame J., Hell J.-V., Tanyileke G., N'ni J., Bekoa Ateba, Ntum Ntepe, Nono A., Wandji P.,

Fosso J., Nkouathio D.G., 2000. Eruptions simultanées de basalte alcalin et de hawaïte au mont Cameroun (28 mars-17 avril 1999). *C.R. Acad. Sci. Paris* **331**, 525-531.

Déruelle B., Moreau C., Nkoumbou C., Kambou R., Lissom J., Njonfang E., Ghogomu R.T., Nono A., 1991. The Cameroon Line; a review. In *''Magmatism in extensional structural serrings. The Phanerozoic African plate*'' Kampunzu A.B. and Lubala R.T. eds., Springer Verlag, Berlin, 275-324.

Duddy I.R., 1980. Redistribution and fractionation of rare earth and other elements in a weathering profile. *Chemical Geology* **30**, 363-381.

Dumont J.F., 1986. Identification par télédétection de la faille de la Sanaga (Cameroun). *Géodynamique* **1**, 13-19.

Dzombak D.A., Morel F.M.M., 1990. Surface complexation modeling, hydrous ferric oxide. Wiley-Interscience, New York.

Ebah Abeng S.A., Ndjigui P.-D., Aye A.B., Tessontsap Teutsong, Bilong P., 2012. Geochemistry of pyroxenites, amphibolites and their weathered products in the Nyong unit, SW Cameroon (NW border of Congo craton): implications for Au-PGE exploration. *Journal of Geochemical Exploration* **114**, 1-19.

Economou-Eliopoulos M., Parakevepoulos, G.M., 1989. Platinum-group elements and gold in komatiitic rocks from the Agrilia formation, Othrys ophiolite complex, Greece. *Chemical Geology* **77**, 149-158.

Feybesse J.L., Johan V., Maurizot P., Abessolo A., 1996. Mise en évidence d'une nappe synmétamorphique d'âge éburnéen dans la partie nord-ouest Cameroun. In *'Les formations birrimiennes en Afrique de l'Ouest''*, journée scientifique, compte rendu de conférences. Occasional Publications - CIFEG, n° **10**, 105-111.

Fitton J.G., The Cameroon Line, West Africa: a comparison between oceanic and continental alkaline volcanism. In *''Alkaline Igneous Rocks''*, Fitton J.G. and Upton B.G.J. eds., Geol. Soc., spec. Publi. 30, 273-293.

Förstner U., Wittmann G.T.M., 1979. Metal pollution in the aquatic environment. 2nd ed., Springer Verlag, Berlin.

Freyssinet P., 1990. Géologie et minéralogie des latérites du Sud-Mali : Evolution des paysages et prospection géochimique de l'or. Thèse, Univ. de Strasbourg, 269 p.

Gèze B., 1941. Sur les massifs volcaniques du Cameroun occidental. *C. R. Acad. Sci. Paris* **212**, 498-500.

Gray D., Schorin H., Butt C., 1995. Speciation of platinum and palladium in lateritic regolith, Ora Banda Sill, Western Australia. 17<sup>th</sup> IGES, 15-19 May 1995, Townsville, Queensland. Extended abstracts.

Guilloux L., Méloux J., 1987. Le platine : données économiques, description et approche typologique des principaux gisements. Rapport BRGM, 87 DAM 013 DEX.

Guiraud R., Binks R.M., Fairhead J.D., Wilson M., 1992. Chronology and geodynamic setting of Cretaceous-Cenozoic rifting in West and Central Africa. *Tectonophysics* **213**, 227-234.

Guiraud R., Maurin J.C., 1991. Le rifting en Afrique au Crétacé inférieur : synthèse structurale, mise en évidence de deux étapes dans la genèse des bassins, relations avec les ouvertures océaniques péri-africaines. *Bulletin Société Géologique de France* **162**, 811-823.

Guiraud R., Maurin J.C., 1992. Early Cretaceous rifts of Western and Central Africa: an overview. *Tectonophysics* **213**, 153-168.

Hoatson D.M., 1998. Platinum-group element mineralisation in Australian Precambrian layered mafic-ultramafic intrusions. *Journal of Australian Geology and Geophysics* **17** (4), 139-151.

Kamgang Kabeyene Beyala V., Onana V.L., Ndome Effoulou Priso E., Parisot J.C., Ekodeck G.E., 2009. Behaviour of REE and mass balance calculations in alteritic profile over chlorite schists in South Cameroon. *Chemie der Erde-Geochemistry* **69**, 61-73.

Kendall T., 2004. Platinum 2004. Johnson Matthey, London, 60 p.

Kuete M., 1990. Géomorphologie du plateau sud-camerounais à l'Ouest du 13<sup>e</sup> E. Thèse Doc. Etat, Univ. de Yaoundé, 917 p.

Lambiv Dzemua G., Mees F., Stoops G., Van Ranst E., 2011. Micromorphology, mineralogy and geochemistry of lateritic weathering over serpentinite in south-east Cameroon. *Journal of African Earth Sciences.* **60**, 38-48.

Lasserre M., Soba D., 1976. Age libérien des granitoïdes et des gneiss à pyroxène du Cameroun méridional. *Bull. BRGM* 2, IV, 1, 17-32.

Lasserre M., Soba D., 1979. Migmatisation d'âge panafricain au sein des formations camerounaises appartenant à la zone mobile de l'Afrique Centrale. C.R. Somm. *Soc. Géol. France* **2**, 64-68.

Lee D.-C., 1994. A chemical isotopic and geochronological study of the Cameroon Line, West African. PhD, Univ. of Michigan, 181 p.

Lerouge C., Cocherie A., Toteu F.S., Penaye J., Milési J.-P., Tchameni R., Nsifa E.N., Fanning C.M., Deloule E., 2006. Shrimp U-Pb zircon age evidence for Paleoproterozoic sedimentation and 2.05 Ga syntectonic plutonism in the Nyong Group, South-Western Cameroon: consequences for the Eburnean-Transamazonian belt of NE Brazil and Central Africa. *Journal of African Earth Sciences* **44**, 413-427.

Letouzey R., 1985. Notice explicative de la carte phytogéographique du Cameroun à l'échelle de 1/500 000. Institut de la Carte Internationale de Végétation (Toulouse), 240 p.

Lorand J.-P., 2010. Inventaire et origine du cortège de micro-minéraux de métaux précieux (platine, palladium, ruthénium, osmium, iridium, or) dans les lherzolites des Pyrénées ariégeoises, France. *Le Règne Minéral* **95**, 17-21.

Loughan F.C., 1969. Chemical weathering in the silicate minerals. Ed. American Elsevier Publishing Company Inc., New York, 154 p.

Marker A., De Oliveira J.J., 1990. The fractionation of rare earth element seavenger minerals in weathering products derived from alkaline rocks in SE-Bahia. *Chemical Geology* **84**, abstract, 373-374.

Maurin J.C., Guiraud R., 1990. Relationships between tectonics and sedimentation in the Barremo-Aptien intracontinental basins of Northern Cameroon. *Journal of African Earth Sciences* **10**, 331-340.

Maurizot P., 2000. Geological map of the South West Cameroon. Editions BRGM, Orléans, France.

Maurizot P., Abessolo A., Feybesse A., Johan J.L., Lecomte P., 1986. Etude et prospection minière du Sud-Ouest Cameroun. Synthèse des travaux de 1978 à 1985. Rapport B.R.G.M. 85, CMR 066, 274 p.

McDonald I., Ohnenstetter D., Ohnenstetter M., Vaughan D.J., 1999. Palladium oxides in ultramafic complexes near Lavatrafo, Western Andriamena, Madagascar. *Mineralogical Magazine* **63**, 345-352.

McDonough W.F., Sun S.-S., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology* **120**, 223-253.

McLennan S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In *'Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements (ed. B.R. Lipin and G.A. McKay)''*. *Mineralogical Society of America* **21**, 169-200.

Millot G., Bonifas M., 1955. Transformations isovolumétriques dans les phénomènes de latéritisation et de bauxitisation. *Bull. serv. Carte Géol.* Alsace-Lorraine **8**, 3-10.

Minyemeck E.A., 2006. Les amphibolites et talcschistes du secteur de Pouth-Kellé (plaine côtière du Cameroun) : pétrographie, minéralogie, géochimie et prospection géochimique du platine, palladium et or. DEA, Univ. de Yaoundé 1, 82 p.

Moloto-a-Kenguemba G.R., 2002. Evolution géotectonique paléoprotérozoïque de la couverture du craton archéen du Congo aux confins du Congo, du Cameroun et de Centrafrique. Thèse, Univ. d'Orléans, 298 p.

Moroni M., Girardi V.A.V., Ferrario A., 2001. The Serra-Pelada Au-PGE deposit, Serra dos Carajas (Para State, Brazil): geological and geochemical indications for a composite mineralising process. *Mineralium Deposita* **36**, 768-785.

Mungall E.J., Martin R.F., 1993. Severe leaching of trachytic glass without devitrification, Terceira Azores. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 75-83.

Nandjip K.P., 2010. Contribution à l'étude pétrologique d'une isaltérite développée sur orthogneiss au SW de Yaoundé : recherche des indices de cérium dans les matériaux ferruginisés. DEA, Univ. de Yaoundé I, 70 p.

Ndjeng E., 1992. Etudes de la sédimentologie et du modelé d'évolution géodynamique de deux basins du Crétacé inférieur du Nord-Cameroun : Babouri-Figuil et Mayo Oulo-Léré. Thèse Doc. d'Etat, Univ. de Yaoundé, 311 p.

Ndjigui P.-D., 2000. Métallogénie de la serpentinite de Kondong I et de son manteau d'altération dans le Sud-Est du Cameroun : pétrographie, minéralogie et géochimie. Thèse Doc. 3<sup>è</sup> Cycle, Univ. de Yaoundé I, 170 p.

Ndjigui P.-D., 2008a. Behaviour of palladium in three lateritic profiles developed on serpentinites in the Lomié Ultramafic Complex (South-East Cameroon). *Journal of the Cameroon Academy of Sciences*, vol. **7**, n° 3, 173-190.

Ndjigui P.-D., 2008b. Altération latéritique des serpentinites et distribution des éléments du groupe du platine dans les profils latéritiques du complexe ultrabasique de Lomié, Sud-Est Cameroun. Thèse, Univ. de Yaoundé I, 284 p.

Ndjigui P.-D., Badinane B.F.M., Nyeck B., Nandjip K.H.P., Bilong, P., (*editor's decision: revise*). Mineralogical and geochemical features of the coarse saprolite on orthogneiss in the SW of Yaoundé, South-Cameroon. *Journal of African Earth Sciences*.

Ndjigui P.-D., Bilong P., 2010. Platinum-group elements in the serpentinite lateritic mantles of the Kongo-Nkamouna ultramafic massif (Lomié region, South-East Cameroon). *Journal of Geochemical Exploration* **107**, 63-76.

Ndjigui P.-D., Bilong P., Bitom D., 2009a. Negative cerium anomalies in the saprolite zone of the serpentinite lateritic profiles (Lomié ultramafic complex, SE Cameroon). *Journal of African Earth Sciences* **53**, 59-69.

Ndjigui P.-D., Bilong P., Bitom D., Dia A., 2008. Distribution and remobilization of major and trace elements in two weathering profiles developed on serpentinites in the Lomié Ultramafic Complex (South-East Cameroon). *Journal of African Earth Sciences* **50**, 305-328.

Ndjigui P.-D., Bilong P., Nyeck B., Eno Belinga S.-M., Gérard M., 1998. Présence des chlorites et d'interstratifiés dans les produits d'altération d'un gneiss à biotite et amphibole dans la plaine côtière de Douala. *Annales de la Faculté des Sciences*, Univ. Ydé I. Série Sci. Nat. et Vie, Vol. **34**, n° 2, 181-190.

Ndjigui P.-D., Bitom D., Bilong P., Hendratta Ntala, A., 2003. Influence des oxydes métalliques (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO) sur le comportement du platine et du palladium dans les manteaux d'altération des roches ultrabasiques serpentinisées en zone forestière d'Afrique Centrale. *Annales de la Faculté des Sciences*, Univ. Ydé I. Série Sci. Nat. et Vie, vol. **35**, n° 2, 7-16.

Ndjigui P.-D., Tonje J.C., Nyeck B., Bilong P. (en préparation). Geochemistry of the Matomb alluvial rutile from the Neaproterozoic pan-African belt, South-Cameroon. *Chemie der Erde-Geochemistry*.

Ndjigui P.-D., Yongué-Fouateu R., Bilong P., Bayiga E.C., Oumarou M., 2009b. Geochemical surveys of Pt, Pd and Au in talcschists and hornblendites, and their weathered equivalents at Pouth-Kellé, Southern Cameroon. *Journal of the Cameroon Academy of Sciences*, vol. **8**, n° 23, 115-128.

Ndjigui P.-D., Yonta Ngouné C., Nkoumbou C., Minyemeck A., Temgoua E., Bilong P., 2005. Teneurs anormales en Cr des masses de roches ultrabasiques et basiques dans les gneiss à biotite et à amphibole de Pouth-Kellé (Plaine côtière du Cameroun). In volume des résumés du 4<sup>e</sup> Colloque International *''Magmatisme, Métamorphisme et Minéralisations Associées''*, (Agadir) Maroc, 5 au 7 mai 2005, p. 23.

Nesbitt H.W., 1979. Mobility and fractionation of earth elements during weathering of granodiorite. *Nature* **279**, 206-210.

Njel U.O., 1988. Contribution à l'étude de l'orogenèse panafricaine : la ceinture volcanosédimentaire de Poli (Nord Cameroun). Thèse, Univ. de Nancy I, 220 p.

Njike Ngaha P.R., 1984. Contribution à l'étude géologique, stratigraphique et structurale de la bordure du bassin atlantique au Cameroun. Thèse Doc. 3<sup>e</sup> Cycle, Univ. de Yaoundé, 131 p.

Nkoumbou C., Yonta Goune C., Villiéras F., Njopwouo D., Ivon J., Ekodeck G.E., Tchoua F., 2006. Découverte des roches à affinité ophiolitique dans la chaîne panafricaine au Cameroun : les talcschistes de Ngoung, Lamal Pougue et Bibodi Lamal. *C. R. Géosciences* **338**, 1167-1175.

Nzenti J.-P., 1987. Pétrogenèse des migmatites de Yaoundé (Cameroun) : éléments pour un modèle géodynamique de la chaîne panafricaine nord-équatoriale. Thèse, Univ. de Nancy I, 147 p.

Nzenti J.-P., 1994. L'Adamaoua panafricain (région de Banyo), une zone clé pour un modèle de la chaîne panafricaine nord-équatoriale au Cameroun. Thèse Doc. Etat, UCAD de Dakar, 176 p.

Nzenti J.-P., Barbey P., Tchoua F.-M., 1999. Evolution crustale au Cameroun : éléments pour un modèle géodynamique de l'orogenèse néoprotérozoïque. In *"Géologie en Environnements au Cameroun*", Vicat JP et Bilong P. éds., Collect. Géocam, Press. Univ. Yaoundé, 397-407.

Nzenti, J.-P., Minyem, D., Tchouankoué, J.P., Eno Belinga, S.M., 2001. Le panafricain. In *"Histoire géologique du Cameroun"*, les classiques Camerounais, 39-55.

Oberthur T., Melcher F., 2005. PGE and PGM in the supergene environment: a case study of persistence and redistribution in the main sulfide zone on the Great Dyke, Zimbabwe. In *"Exploration for platinum-group element deposits"*. Mineralogical Association of Canada. Short Course Serie, vol. 35, Oulu, Finland, p. 97-111.

Ohnenstetter M., 1992. PGE-enriched upper mantle peridotites in Monte Maggiore ophiolites (Corsica, France): mineralogical evidence for ore-fluid metasomatism. *Mineralogy and Petrology* **46**, 85-107.

Parks J., 1998. Weld range platinum group element deposit. In *'Geology of Australian and Papua New Guinea mineral deposits'* (eds. D.A. Berkman and D.H. Makenzie), pp. 279-286. Penaye J., 1988. Pétrologie et structure des ensembles métamorphiques au Sud-Est de Poli (Nord-Cameroun). Rôles respectifs du socle protérozoïque inférieur et de l'accrétion crustale panafricaine. Thèse INPL, 196 p.

Proenza J.A., Zaccarini F., Rudashevsky N., Cabri L.J., Garuti G., Rudashevsky V.N., Lewis J.F., Longo F., Gali D., Labrador M., Tauler E., Bloise G., 2008. Platinum group minerals (PGM) in Ni-laterites from Falcondo (Central Dominican Republic). Resumen SEM/SEA 2008. *Revista de la sociedad española de mineralogia* **9**, 199-200.

Salpéteur I., Martel Jantin B., Rakotomanana D., 1995. Pt and Pd mobility in ferrallitic soils of the West Andriemena area (Madagascar). Evidence of a supergene origin of some Pt and Pd minerals. *Chronique de la Recherche Minière* **520**, 27-45.

Sawaka W.N., Hiezler M.T., Kistler R.W., Chappel, 1990. Geochemistry of highly fractionated I- and S-type granites from the tin-tungsten province of Western Australia. In "*Ore-bearing granite systems: petrogenesis and mineralizing process*" Stein H.J. Hannah J.L. eds., Geological Society of America, Special paper 246, pp. 161-179.

Seme Mouangué A.C., 1998. Géochimie, métamorphisme et métallogénie des formations ultrabasiques du secteur-est de Lomié. Thèse Doc. 3<sup>e</sup> Cycle, Univ. de Yaoundé I, 155 p.

Shang C.K., Satir M., Nsifa E.N., Liegeois J.P., Siebel W., Taubald H., 2007. Archaean high-K granitoids produced by remelting of earlier Tonalite-Trondhjemite-Granodiorite (TTG) in the Sangmelima region of the Ntem complex of the Congo craton. *International Journal of Earth Sciences* **96**, 817-841.

Singh B., Sherman D.M., Gilkes R.J., Wells M.A., Mosselmans J.F.W., 2002. Incorporation of Cr, Mn, and Ni into goethite (α-FeOOH): mechanism from extended X-ray absorption fine structure spectrometry. *Clay Minerals* **37**, 639-649.

Soubiès F., Melfi A.J., Autefage F., 1990. Geochemical behavior of rare earth elements in alterites of phosphate and titanium ore deposits in Tapira (Minas Gerais, Brazil): the importance of phosphates. *Chemical Geology* **84**, 367-377.

Steinberg M., Courtois C., 1976. Le comportement des terres rares au cours de l'altération et ses conséquences. *Bulletin de la Société Géologique de France* **1**, 13-20.

Stendal H., Toteu S.F., Frei R., Penaye J., Njel U.O., Bassahak, J., N'ni J., Kankeu B., Ngako V., Hell J.V., 2006. Derivation of detrital rutile in the Yaoundé region from the Neoproterozoic Pan-african belt in southern Cameroon (Central Africa). *Journal of African Earth Sciences* **44**, 443-458.

Suărez S., Prichard H.M., Velasco F., Fisher P.C., McDonald I., 2010. Alteration of platinumgroup minerals and dispersion of platinum-group elements during progressive weathering of the Aguablanca Ni-Cu deposit, SW Spain. *Mineralium Deposita* **45**, 331-350.

Suchel J.B., 1987. Les climats du Cameroun. Thèse Doc. ès Lettres, Univ. de Bordeaux III, 1186 p.

Tardy Y., 1993. Pétrologie des latérites et des sols tropicaux. Ed. Masson, Paris, 439 p.

Tchameni R., Pouclet A., Mezger K., Nsifa E.N., Vicat J.P., 2004. Single zircon Pb-Pb and Sm-Nd whole rock ages for the Ebolowa greenstone belts: evidence for pre-2.9 Ga terranes in

the Ntem complex (South Cameroon). *Journal of the Cameroon Academy of Sciences* **4**, 235-246.

Tchameni R., Pouclet A., Penaye J., Ganwa A.A., Toteu S.F., 2006. Petrography and geochemistry of the Ngaoundéré pan-African granitoids in Central North Cameroon: implications for their sources and geological setting. *Journal of African Earth Sciences* **44**, 511-529.

Tchoua F.-M., 1974. Contribution à l'étude géologique et pétrologique de quelques volcans de la ligne du Cameroun (monts Manengouba et Bambouto). Thèse Doc. Etat, Univ. de Clermont-Ferrand, 333 p.

Temdjim R., Boivin P., Chazot G., Robin C., Rouleau E., 2004. L'hétérogénéité du manteau supérieur à l'aplomb du volcan de Nyos (Cameroun) révélée par les enclaves ultrabasiques. *C.R. Géoscience* **336** (14), 1239-1244.

Tonje J.-C., 2007. Contribution à l'étude des dépôts alluvionnaires de rutile de la rivière Teba, secteur de Matomb (Plateau sud-camerounais). DEA, Univ. de Yaoundé I, 84 p.

Topp S.E., Salbu R., Roaldset E., Jorgensen P., 1984. Vertical distribution of trace elements in laterite soil (Suriname). *Chemical Geology* **47**, 139-174.

Toteu F.S., Van Schmus W.R., Penaye J., Nyobe J.-B., 1994. U-Pb and Sm-Nd evidence for Eburnean and Pan-African high-grade metamorphism in cratonic rocks of southern Cameroon. *Precambrian Research* **67**, 321-347.

Toteu S.F., 1988. Géochronologie des grands ensembles structuraux de la région de Poli : accrétion crustale dans la chaîne panafricaine du Nord-Cameroun. Thèse, Doc. Etat, Univ. de Nancy 1, 197.

Toteu S.F., Penaye J., Deloule, E., Van Schmus W.R., Tchameni R., 2006. Diachronous evolution of the Congo craton, insights from U-Pb ion microprobe dating of zircons from Poli, Lom and Yaoundé groups (Cameroon). *Journal of African Earth Sciences* **44**, 428-442.

Traoré D., 2005. Serpentinisation hydrothermale et altération latéritique des roches ultrabasiques en milieu tropical : évolution géochimique de la minéralisation en platine de la Rivière des Pirogues, (Nouvelle-Calédonie). Thèse, Univ. de Nouvelle-Calédonie, 191 p.

Traoré D., Beauvais A., Augé T., Chabaux F., Parisot J.-C., Cathelineau M., Peiffert C., Colin F., 2006. Platinum and palladium mobility in supergene environment: the residual origin of the Pirogues river mineralization, New Caledonia. *Journal of Geochemical Exploration* **88**, 350-354.

Traoré D., Beauvais A., Augé T., Chabaux F., Peiffert C., Parisot J.C., Ambrosi J.P., Colin F., 2008a. Chemical and physical transfers in an ultramafic rock weathering profile: Part 1. Supergene dissolution of Pt-bearing chromite. *American Mineralogist* **93**, 22-30.

Traoré D., Beauvais A., Augé T., Parisot J.C., Colin F., Cathelineau M., 2008b. Chemical and physical transfers in an ultramafic rock weathering profile: Part 2. Dissolution vs accumulation of platinum group minerals. *American Mineralogist* **93**, 31-38.

Trescases J.-J., Fortin P., Melfi A., Nahon D., 1986. Rare earth element accumulation in lateritic weathering of Pliocene sediments, Curitiba basin (Brazil). *Proc. Meeting Geochem. Earth Surface and Process of Mineral Formation*, 260-271.

Trolard F., Tardy, Y., 1987. The stabilities of gibbsite, boehmite, aluminous goethites, aluminous hematites in bauxites, ferricretes and laterites as function of water activity, temperature and particle size. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 945-957.

Vicat J.-P., 1998. Esquisse géologique du Cameroun. *Géosciences au Cameroun*, Vicat JP et Bilong P éds., Collect. Géocam. Press. Univ. de Yaoundé, 1-11.

Yongué-Fouateu R., 1995. Les concentrations métallifères de nickel et de cobalt à partir de l'altération latéritique des roches ultrabasiques serpentinisées du Sud-Est Cameroun. Thèse Doc. d'Etat, Univ. de Yaoundé 1, 262 p.

Yongué-Fouateu R., Ghogomu R.T., Penaye J., Ekodeck G.E., Stendal H., Colin F., 2006. Nickel and cobalt distribution in the laterites of the Lomié region, south-east Cameroon. *Journal of African Earth Sciences* **45**, 33-47.

Yongué-Fouateu R., Yemefack M., Wouatong A.S.L., Ndjigui P.-D., Bilong P., 2009. Contrasted mineralogical composition of the laterite cover on serpentinites of Nkamouna-Kongo, southeast Cameroon. *Clay Minerals* **44**, 221-237.

# **Publications**



Available online at www.sciencedirect.com



Journal of African Earth Sciences

Journal of African Earth Sciences 50 (2008) 305-328

www.elsevier.com/locate/jafrearsci

## Mobilization and redistribution of major and trace elements in two weathering profiles developed on serpentinites in the Lomié ultramafic complex, South-East Cameroon

Paul-Désiré Ndjigui<sup>a,\*</sup>, Paul Bilong<sup>a</sup>, Dieudonné Bitom<sup>a</sup>, Abdoulaye Dia<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Earth Sciences, University of Yaoundé I, P.O. Box 812, Yaoundé, Cameroon <sup>b</sup> Institut des Sciences de la Terre, Université Cheikh Anta Diop, B.P. 5396, Dakar-Fann, Senegal

Received 21 February 2007; received in revised form 15 October 2007; accepted 17 October 2007 Available online 30 October 2007

#### Abstract

The behaviour of major and trace elements have been studied along two serpentinite weathering profiles located in the Kongo-Nkamouna and Mang North sites of the Lomié ultramafic complex.

The serpentinites are characterized by high  $SiO_2$  and MgO contents, very low trace, rare earth and platinum-group element contents. Lanthanide and PGE contents are higher in the Nkamouna sample than in Mang North. Normalized REE patterns according to the CI chondrites reveal that: (i) all REE are below chondrites abundances in the Mang North sample; (ii) the (La/Yb)<sub>N</sub> ratio value is higher in the Nkamouna sample (23.72) than in the Mang one (1.78), this confirms the slightly more weathered nature of the Nkamouna sample. Normalized PGE patterns according to the same CI chondrites reveal a negative Pt anomaly in the Mang sample. The Nkamouna sample is characterized by a flat normalized PGE pattern.

All element contents increase highly from the parent rock to the coarse saprolite.

In the weathering profiles,  $Fe_2O_3$  contents decrease from the bottom to the top contrarily to  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  and  $TiO_2$ . The contents of alkali and alkaline oxides are under detection limit.

Concerning trace elements, Cr, Ni, Co, Cu, Zn and Sc decrease considerably from the bottom to the top while Zr, Th, U, Be, Sb, Sn, W, Ta, Sr, Rb, Hf, Y, Li, Ga, Nb and Pb increase towards the clayey surface soil. Chromium, Ni and Co contents are high in the weathered materials in particular in the saprolite zone and in the nodules.

REE contents are high in the weathered materials, particularly in Nkamouna. Their concentrations decrease along both profiles. Light REE are more abundant than heavy REE. Normalized REE patterns according to the parent rock reveal positive Ce anomalies in all the weathered materials and negative Eu anomalies only at the bottom of the coarse saprolite (Nkamouna site). Positive Ce anomalies are higher in the nodular horizon of both profiles. An additional calculation method of lanthanide anomalies, using NASC data, confirms positive Ce anomalies ( $[Ce/Ce^*]_{NASC} = 1.15$  to 60.68) in several weathered materials except in nodules ( $[Ce/Ce^*]_{NASC} = 0.76$ ) of the upper nodular horizon (Nkamouna profile). The (La/Yb)<sub>N</sub> ratios values are lower in the Nkamouna profile than in Mang site.

PGE are more abundant in the weathered materials than in the parent rock. The highest contents are obtained in the coarse saprolite and in the nodules. The elements with high contents along both profiles are Pt (63–70 ppb), Ru (49–52 ppb) and Ir (41 ppb). Normalized PGE patterns show positive Pt anomalies and negative Ru anomalies.

The mass balance evaluation, using thorium as immobile element, reveals that:

- major elements have been depleted along the weathering profile, except for Fe, Mn and Ti that have been enriched even only in the coarse saprolite;
- all the trace elements have been depleted along both profiles, except for Cr, Co, Zn, Sc, Cu, Ba, Y, Ga, U and Nb that have been enriched in the coarse saprolite;

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +237 99 54 37 74; fax: +237 22 22 62 62. *E-mail address*: Indjigui@yahoo.fr (P.-D. Ndjigui).

<sup>1464-343</sup>X/\$ - see front matter @ 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved. doi:10.1016/j.jafrearsci.2007.10.006

- rare earth elements have been abundantly accumulated in the coarse saprolite, before their depletion towards the top of the profiles;
- platinum-group elements have been abundantly accumulated in the coarse saprolite but have been depleted towards the clayey surface soil.

Moreover, from a pedogenetical point of view, this study shows that the weathering profiles are autochtonous, except in the upper part of the soils where some allochtonous materials are revealed by the presence of zircon grains. © 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Cameroon; Serpentinites; Laterites; Major elements, Trace elements

#### 1. Introduction

The southern Cameroon basement is essentially made up of rocks belonging to the Congo Craton and the Pan-African metamorphic belt (Lasserre and Soba, 1976). This part of the Pan-African metamorphic belt has been subjected to various weathering processes that have controlled the distribution of major and trace elements (Temgoua et al., 2002; Bitom et al., 2003).

The weathering of serpentinites (in the South-East part of the basement) has led to secondary mineralization dominated by chlorites, smectites, talc, goethite, maghemite, hematite, kaolinite and gibbsite (Yongué-Fouateu et al., 2006). This weathering has also liberated some chemical elements that show various types of behaviour in the weathering profile.

For example, Yongué-Fouateu et al. (2006) showed that highest concentrations of nickel and cobalt are located in the saprolite zone. In contrast, weathering mobilises uranium through dissolution of primary minerals from the coarse saprolite whereas thorium precipitates in situ (Moreira-Nordemann and Sieffermann, 1979). Muller and Calas (1989) showed that U and Th concentrations increase slightly from the bottom to the top of a profile on gneiss at the forest-savanna boundary in Cameroon.

The REE studies have proved their redistribution along the weathering profile instead of being carried away in solutions (Middelburg et al., 1988; McLennan, 1989). REE were leached from the top and accumulated at the bottom of the profile. They were adsorbed at the interfaces of the new formed clay minerals, Fe-oxides and residual minerals (Decarreau et al., 1979; Laufer et al., 1984). Under hot-humid climatic conditions, enrichment of light REE upon heavy REE is observed (Balashov et al., 1964).

Very few studies have documented the behaviour of REE, Th and U in tropical weathering profiles (Muller and Calas, 1989; Braun et al., 1990; Marker and de Oliveira, 1990; Boulangé and Colin, 1994; Braun et al., 1998). In South Cameroon particularly, the study of these elements in soils remain limited to investigations of lateritic profiles on syenite in the rainforest environment (Braun et al., 1990; Braun et al., 1993) and of soil sequence hosted in gneiss at the forest-savanna boundary zone (Braun et al., 1998). The geochemistry of PGE in ultramafic rocks is well understood as compared to that of PGE in weathered

materials from these ultramafic rocks (Bowles et al., 1994; Salpéteur et al., 1995; Tashko et al., 1996; Traoré et al., 2006). No previous investigations have been carried out on the behaviour of trace, rare earth and platinumgroup elements in laterites related to ultramafic rocks in the Central African rainforest. The aim of this study is to document and explain the mobilization and redistribution of major and trace elements in relation with the different stages of serpentinite weathering along lateritic profiles of two separate bodies of the Lomié ultramafic complex in the South-East of Cameroon.

#### 2. Geographical and geological setting

The Lomié ultramafic complex is located in South-East Cameroon (Fig. 1), with a rainfall of about 1650 mm per year and an average temperature of 23.5 °C, typical of dense humid forests (Letouzey, 1985). Such climatic conditions are suitable for supergene weathering leading to the formation of red ferrallitic soils (Yongué-Fouateu et al., 2006). The ultramafic complex is part of the South Cameroon plateau, with a moderate hilly geomorphology (750 m) and large swampy valleys.

The Lomié ultramafic complex is composed of serpentinites (among which the Kongo-Nkamouna and the Mang North site are found; Figs. 2 and 3) embedded in metamorphic rocks of Mbalmayo and Yokadouma series (micaschists, schists, quartzites and gneiss) after Seme Mouangué (1998).

The Kongo-Nkamouna body covers a surface area of  $90 \text{ km}^2$  in the northern part of the Lomié ultramafic complex, between latitudes 3 °15′–3°23′N and longitudes 13°40′–13°55′E. This body is surrounded by micaschists and quartzites (Fig. 2).

The 63 km<sup>2</sup> ultramafic body of Mang North is located in the North East to that of the Kongo-Nkamouna, between latitudes  $3^{\circ}19'-3^{\circ}21'$  N and longitudes  $14^{\circ}7'-14^{\circ}11'E$ (Fig. 3). It is surrounded by schists and the profile sampled for this study is on the eastern side of the Boumba river interfluve (Fig. 3).

#### 3. Sampling and analytical procedures

Two rock samples were collected, one (NK6) in the Kongo-Nkamouna ultramafic body (Fig. 2) and the second (MA6) in the Mang North site (Fig. 3).



Fig. 1. Location map of the Lomié ultramafic complex (SE Cameroon): 1. Yaoundé; 2. Abong-Mbang; 3. Sangmélima; 4. Lomié; 5. Moloundou; 6. Nigeria; 7. Chad; 8. RCA; 9. Equatorial Guinea; 10. Gabon; 11. Congo D.R.; Atlantic ocean; A. Kongo-Nkamouna ultramafic body; B. Mang North ultramafic body; C. Mang South ultramafic body; D. Messea ultramafic body; E. Lomié; F. Kongo; G. Nemeyong; H. Dja river; I. Boumba river; J: roads; K and L: study areas.

Fourteen samples (eight from Kongo-Nkamouna and six from Mang North) were collected from two pits. In general, one sample per horizon was used for mineralogical and chemical analyses. However, in the nodular horizons, separate samples of matrix and nodules were collected, and two samples were collected from the coarse saprolite of the Nkamouna site (bottom and top).

Samples were analysed for a suite of major and trace elements at the Geoscience Laboratories of the Ontario Geological Survey in Sudbury Ontario (Canada). Samples were crushed using a jaw crusher with steel plates and pulverized in a planetary ball mill made of 99.8%  $Al_2O_3$ . A two-step loss on ignition (LOI) determination was employed. Powders were first heated to 105 °C under nitrogen to drive off adsorbed  $H_2O$ , before being ignited at 1000 °C under oxygen to drive off remaining volatiles and oxidize Fe.

Major element concentrations were determined by Xray fluorescence after sample ignition. Sample powders were ignited and then melted with a lithium tetraborate flux before analysis using a Rigaku RIX-3000 wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometer. International standards BIR-1-0949, SDU-1-0295 and SDU-1-0296 as well as in-house standards were run with the unknowns; comparisons of measured and reference values are available from James E. Mungall (University of Toronto, Canada) upon request.

Rock powders were prepared for inductively coupled plasma mass spectrometric analysis (ICP-MS) for lithophile trace element concentrations by acid digestion in closed beakers. Powders were treated in a mixture of HCl and HClO<sub>4</sub> acids at 120 °C in sealed teflon containers for one week, after which they were rinsed out of their containers with dilute HNO<sub>3</sub> and boiled to dryness. The residue was redissolved in HCl and HClO<sub>4</sub> and evaporated to dryness a second time, before being redissolved in a mixture of HNO<sub>3</sub>, HCl and HF at 100 °C.

Sample solutions were analysed in a Perkin–Elmer 5000 ICP-MS instrument. At first the analysis was performed using the IM100 analytical package, in which a weighted average of instrument responses for three certified reference materials prepared in the same manner as the unknown was compared with the instrument response of the unknown solution for each element. The nominal zero concentration was assumed to be equal to the measured response from an acid blank. Standard solutions were run between each batch of 30 samples along with a check sample for every ten samples. Data are reported for a wide range of transition metals. Because of uncertainties in the element concentrations in the certified reference materials at the lowest concentrations, the detection limits for the IM100 package are higher than the limits of the instrument capabilities. When some data for this study were found to be below the detection limit for the IM100 analytical package, the solutions were re-analysed using a second set of four synthetic calibrating solutions containing 14 rare earth elements, Y, U, Th, Hf, Zr, Nb, Ta, Rb and Sr. The resulting detection limits were much lower, but this package does not report results for as many elements as were measured using the IM100 package.

Trace platinum group element (PGE) concentrations were determined by a NiS fire assay with ICP-MS finish



Fig. 2. Sketch of geological and topographic map of Kongo area and location of the studied pit: 1. Nkamouna; 2. Mada; 3. Ndu; 4. Edje river; 5. Missoun Missoun; 6. marshes; 7. contour line; 8. studied pit; 9. serpentinite outcrop; 10. Kongo-Nkamouna ultramafic body (serpentinites); 11. surrounding rocks (micaschists and quartzites); 12. rivers; 13. roads; 14. pit.

(Richardson and Burnham, 2002). Fifteen gram samples were fused with sodium carbonate and sodium tetraborate in the presence of a NiS melt. After quenching of each sample, a bead of NiS was broken out of the crucible and digested in Teflon vessels using concentrated HCl. Tellurium coprecipitation were used to ensure that the insoluble residue to acid digestion retained all of the PGE. Solutions were vacuum-filtered, after which the precipitate was redis-



Fig. 3. Sketch of geological and topographic map of Mang North area and location of the studied pit: 1. Mang-kaka; 2. rivers; 3. contour line; 4. studied pit; 5. serpentinite outcrop; 6. Mang North ultramafic body (serpentinites); 7. surrounding rocks (schists); 8. roads; 9. Boumba river; 10. marshes; 11. pit.

solved in aqua regia and deionized water. The resulting solutions were analysed by ICP-MS using a Perkin Elmer ELAN 500 instrument.

X-ray diffraction analysis (XRD) was carried out in the Geology Department of the University of Toronto (Canada). Samples were pulverized with an agate mortar and pistle; the resulting powder was picked up on a piece of tape before being irradiated with Cu K $\alpha$  radiation in a diffractometer. The resulting diffraction spectra were compared with a computerized database of common minerals, whose automatic mineral-matching function was assisted by operator identification of phases consistent with the known compositions of the materials. Phase proportions were estimated by the peak-matching program without calibration to synthetic mixtures of known phase proportions.

Soil and rock samples were impregnated and mounted in epoxy for examination with the optically and also using electron microscopes to examine textures and perform qualitative energy-dispersive X-ray (EDS) analysis of selected mineral grains. The electron microscope is a JEOL 840.

#### 4. Petrology of serpentinites

Serpentinites are greenish and massive rocks, containing rare inclusions of ore minerals. Under optical microscope, the serpentinites are seen to be made up of close to 90%

		NKamouna wea	ithering mate	srials					Mang Norti	h weathering	materials			
		Coarse saprolite	Fine saprolite	Lower 1 horizon	odular	Upper r horizon	nodular	Loose clayey horizon	Coarse saprolite	Fine saprolite	Nodulai	r horizon		Loose clayey horizon
		Base Top		Matrix	Nodules	Matrix	Nodules				Base	Matrix	p.i.d.	
Symbols: NK6 N	MA6	NK3 NK9	NK1	NK5	NK2	NK7	NK4	NK8	MA5	MA2	MA7	MA1	MA3	MA4
Depth (m): – – –	I	-18.00 - 11.50	00.6-	-5.60	-5.60	-1.50	-1.50	-0.50	-15.00	-10.50	-8.50	-4.50	-4.50	-0.50
Antigorite ++++ +	+++++		I	I	Ι	I	Ι	I		I	I	Ι	I	
Olivine + + +	+	I	I	I	I	Ι	I	I	I	I	Ι	I	I	
Chromite + +	+		I	Ι	I	Ι	Ι	I	I	I	I	Ι	I	
Magnetite + +	+	++++	+	+	+	+	I	+	+	+	+	I	I	
Goethite – – –	I	+++++	++++	+++++	+++++	++++	++++	I	++++	++++	+++++	$^{++}_{++}$	++	
Hematite – – –	I		I	Ι	I	Ι	Ι	++++	I	I	I	Ι	++	+++
Kaolinite – – –	Ι	 2	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	+++
Quartz – – –	I		+	+	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Total of major element 99.30 9	98.99	102.62 102.89	97.38	97.00	96.56	96.48	97.36	96.27	97.29	98.18	96.94	95.34	97.44	99.45
contents														

antigorite as tabular crystals and 10% of opaque minerals (magnetite, olivine and chromite) (Table 1), with a "mesh" structure. The opaque minerals form plates of few millimetres in length.

Under the electron microscope, the details of the metamorphic texture are visible (Fig. 4), with bright grains of Cr-rich magnetite occupying interstitial spaces between the dark grey antigorite crystals. The studied sample contains a considerable amount of open pore space which appears as black areas, partially occupied by Ni-rich crusts probably of an oxide mineral. The presence of these voids and crust provides clear textural evidence for incipient alteration on this sample by percolating groundwater.

The major element composition of the serpentinites is consistent with its ultramafic character, with a SiO<sub>2</sub>/MgO ratio  $\approx$  1; 88% of the bulk composition are represented by SiO<sub>2</sub>, MgO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Table 2).

Except Cr, Ni, Co and Zn, other trace elements have low concentrations (Table 3).

REE contents are very low in Mang North sample (MA6) compared to Nkamouna sample (Table 4). The  $(La/Yb)_N$  ratio values are 1.78 (Nkamouna sample) and 23.72 (Mang North sample). They may be compared to those of CI chondrites (McDonough and Sun, 1995). In the Nkamouna sample, some light REE (La, Ce, Pr and Nd) enrichment process have occurred (Fig. 5). In the same sample, Sm, Eu and heavy REE are below CI chondrites. In the Mang site, all REE are considerably below CI chondrites (Fig. 5).

The serpentinites of the Lomié ultramafic complex are characterized by their very low contents in PGE. In the Mang North sample (MA6), only Ir and Ru have contents higher than 1 ppb. The most abundant elements are Ru, Pt and Ir. Values of 4.9–8.8 ppb for Ru, 0.2–5.2 ppb for Pt and 1.6–4.8 ppb for Ir were obtained from two sites (Table 5). The total PGE content is 7 ppb in Mang North sample (MA6) and 22 ppb in Nkamouna sample (NK6). The (Pt/ Ir), (Pt/Ru), (Pt/Rh) and (Pt/Pd) ratios values are very low in the MA6 sample. In the NK6 sample, these ratios increase and show that Ir, Rh and Pd are more mobile than Pt. The PGE contents have been normalized with respect to CI chondrites according to McDonough and Sun (1995). The spectrum shows that MA6 sample possesses a negative Pt anomaly (Fig. 6).

## 5. Petrology and major element geochemistry of weathered materials

#### 5.1. Nkamouna weathering profile

p.i.d.: pisolitic iron duricrust

The profile is located on the eastern flank of the Edje river interfluve (Fig. 2). It is 18.70 m thick above the water table and presents from the base to the top, according to Tardy (1993), a coarse saprolite, a fine saprolite, a lower nodular horizon, an upper nodular horizon and a loose clayey horizon (Fig. 7). The Nkamouna weathering profile is dominated by Fe-oxides (magnetite, goethite and hema-

Table 1



Fig. 4. Back scattered electron image of serpentinite (NK6): 1. Cr-rich magnetite; 2. antigorite crystals; 3. void.

tite) with high  $Fe_2O_3$  contents (up to 40%) corresponding to the decrease of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents. Mn behaves in the same way as Fe in this profile. TiO<sub>2</sub> content increases from the coarse saprolite to the clayey surface soil.

*The coarse saprolite* is an 8.7 m thick sequence consisting of loose sandy silts with a layered structure. This arrangement in a microbedded structure is interrupted by greenish black patches. These patches are centimetric, rounded and harder than the millimetric layers.

The transition zone between the unweathered rock and coarse saprolite contains more goethite than antigorite (rich in  $Fe_2O_3$ , and poor in MgO and  $SiO_2$ ) (Table 2). Kaolinite exists in this coarse saprolite alongside Fe-oxides such as goethite and small amounts of magnetite (Table 1).

The fine saprolite (2 m) is characterized by a purple red colour and a clayey texture. It shows numerous grey loose centimetric layers arranged in a microbedded structure that can be compared to the one observed in the coarse saprolite. Goethite and kaolinite are the dominant minerals with accessory quartz and magnetite (Table 1). SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents increase whereas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content decreases (Table 2).

The lower nodular horizon (3 m) is made up of nodules included in a loose purple red matrix. This matrix presents the same mineralogical composition with fine saprolite (Table 1) and different chemical behaviour (slight increase in  $SiO_2$  and  $Al_2O_3$  contents as well as the decrease in  $Fe_2O_3$  and MnO contents, in Table 2).

The nodules are brown, centimetric, round bodies with tabular voids. They represent 70% of the nodular horizon. The nodules contain high proportion of goethite, and minor quantities of kaolinite and quartz (Table 1). We

observe moreover a slight increase in  $Fe_2O_3$  and MnO contents (Table 2).

The upper nodular horizon (4 m) comprises nodules making up 80% by volume embedded in a matrix with the same morphological characteristics as the matrix of the lower nodular horizon. It contains goethite, kaolinite, quartz and minor magnetite (Table 1). Here, we observe an increase in  $Al_2O_3$  content and a minor decrease of SiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents relative to the matrix below (Table 2).

The nodules are very hard with each typically made up of four or five fusiform and brown lobes. The multilobed nodules contain goethite, quartz and kaolinite (Table 1). Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content decreases while SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents increase (Table 2). The back-scattered electron image of nodular material (NK4 sample) shows that most of the material in this image is extremely fine-grained intergrowths of kaolinite and goethite (Fig. 8a). The lighter portions are dominated by goethite, and progressively darker regions are increasingly dominated by kaolinite, as determined qualitatively by EDS analysis and confirmed by XRD of the bulk sample. The spot labelled 1 contains a Ti- and Cr- rich Fe-oxides, probably magnetite (Fig. 8b plots 1, 2, and 3). The back-scatter-bright grain labelled 5 is an Hf-rich zircon crystal of uncertain origin (this was the only such grain observed in all samples) (Fig. 8b - plot5). The presence of angular domains within the nodules (e.g., near top of image) indicates that the material has a complex history of fracture, mingling and recementation by percolating fluids.

The loose clayey horizon (1 m) comprises friable, angular and fine porous dark red material due to intensive biolog-

$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	jor elen	nents co	ontents (i	in wt%)	in the pai	rent rock	and weathere	ed material	s									
		D.l.	Parent	rock	Nkamot	ına weath	ering materia	ıls					Mang North	weathering n	naterials			
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					Coarse s	saprolite	Fine saprolite	Lower no horizon	odular	Upper no horizon	odular	Loose clayey horizon	Coarse saprolite	Fine saprolite	Nodula	r horizon		Loose clayey horizon
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					Base	Top		Matrix	Nodules	Matrix	Nodules				Base	Matrix	p.i.d.	
$ \begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	bols:	I	NK6	MA6	NK3	NK9	NKI	NK5	NK2	NK7	NK4	NK8	MA5	MA2	MA7	MA1	MA3	MA4
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	th	I	I	I	-18.00	-11.50	-9.00	-5.60	-5.60	-1.50	-1.50	-0.50	-15.00	-10.50	-8.50	-4.50	-4.50	-0.50
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		0.01	39.67	37.33	6.67	3.04	11.25	14.10	14.10	12.57	20.34	13.20	9.49	12.86	10.48	12.48	14.33	16.22
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3	0.01	1.42	2.27	5.45	3.13	12.08	16.11	14.39	18.12	24.22	17.66	9.55	12.03	18.68	19.48	26.18	22.87
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	33	0.01	6.66	7.34	82.07	89.04	62.11	53.99	56.63	51.05	38.08	50.59	67.22	62.71	53.40	47.10	39.24	44.63
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	~	0.01	0.06	0.08	1.24	0.47	2.06	0.50	0.57	0.42	0.06	0.48	1.17	1.20	1.07	0.19	0.07	0.18
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	_	0.01	39.66	38.2	0.80	0.45	0.60	0.33	0.32	0.32	0.06	0.32	0.33	0.29	0.23	0.12	0.06	0.22
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		0.01	<0.01	0.61	<0.01	$<\!0.01$	<0.01	<0.01	<0.01	$<\!0.01$	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	$<\!0.01$	<0.01	<0.01	<0.01
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	~	0.01	0.02	0.03	0.02	$<\!0.01$	0.02	0.02	0.01	0.02	<0.01	0.01	0.02	<0.01	$<\!0.01$	0.01	$<\!0.01$	<0.01
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		0.01	<0.01	$<\!0.01$	<0.01	$<\!0.01$	<0.01	0.02	<0.01	0.03	0.02	0.03	<0.01	<0.01	0.02	0.02	<0.01	0.05
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		0.01	0.01	0.02	0.08	0.08	0.41	1.05	0.31	1.41	1.14	1.38	0.15	0.22	0.81	1.74	1.81	1.61
0.05 11.80 13.11 6.29 6.68 8.81 10.20 12.44 13.38 12.49 9.36 8.87 12.2 14.19 15.59 13.55   1 - 99.80 98.99 102.52 100.31 97.28 96.96 96.73 95.62 96.19 97.19 96.54 97.47 99.43		0.01	$<\!0.01$	<0.01	$<\!0.01$	$<\!0.01$	0.04	0.07	0.03	0.10	0.06	0.11	<0.01	<0.01	0.05	0.01	0.06	0.12
1 – 99.80 98.99 102.52 100.31 97.28 96.96 96.45 96.73 95.62 96.19 97.19 98.09 96.58 95.34 97.47 99.43		0.05	11.80	13.11	6.29	6.68	8.81	10.81	10.20	12.44	13.38	12.49	9.36	8.87	12.2	14.19	15.69	13.55
	_	I	99.80	98.99	102.52	100.31	97.28	96.96	96.45	96.73	95.62	96.19	97.19	98.09	96.58	95.34	97.47	99.43

ical activity. The horizon is made up of hematite, kaolinite, quartz and a minor quantity of magnetite (Table 1). A slight increase of  $Fe_2O_3$  content and variable concentration of  $SiO_2$  and  $Al_2O_3$  has been established (Table 2).

#### 5.2. Mang weathering profile

The profile is 18.70 m thick and is made up of a coarse saprolite, a fine saprolite, a nodular horizon and a loose clayey horizon (Fig. 9).

The coarse saprolite has a thickness of 5.70 m above the water table. The material is dark to brownish red, sandysilt to silty-clay and loose. It is subdivided into greenish yellow, microbedded and dark domains. The greenish yellow domain is characterized by a sandy texture with a colour similar to that of the parent rock. The microbedded domain shows a sequence of alternating millimetric layers, whereas round silty fragments are specific for the dark domains.

Goethite, kaolinite and quartz are essential minerals of the coarse saprolite (Table 1) where  $Fe_2O_3$  and MnO concentrations exceed 69%;  $Al_2O_3$  (9.5%) and low SiO<sub>2</sub> (9.49%) (Table 2).

The fine saprolite (4 m) is reddish, loose with clayey to sandy texture. Two domains are distinguished: the banded domain and the dark hardened millimetric silty domain. The mineralogical composition is the same as that of the coarse saprolite in spite of a different organization of materials (Table 1). Chemical data show a minor decrease in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content and a corresponding minor increase in SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnO contents (Table 2). Back-scattered electron image of the fine saprolite shows that the bright areas are the grains of Cr-magnetite (Fig. 10). The large ovoid patch of light grey material in Fig. 10 is goethite and other iron oxides including sections rich in Mn, Co and Ni. The mottled light and dark grey areas are composed of fine intergrowth (lighter) and kaolinite (darker).

The nodular horizon (8 m) comprises nodules and blocks of iron duricrust embedded in a loose, purple red to yellowbrown matrix. The bulk sample from the base of the horizon is essentially goethitic despite the presence of minor quartz, kaolinite and magnetite (Table 1). The progressive decrease in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content is accompanied by a drop in SiO<sub>2</sub> and an increase in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Table 2).

The matrix that occupies about 20% of the horizon is loose, purple-red to yellowish brown, and polyhedral. The matrix contains goethite, quartz and kaolinite (Table 1). The mineralogical composition shows a progressive decrease of  $Fe_2O_3$  content and a minor increase in SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents (Table 2).

Nodules are centimetric (3-4 cm) with flattened and rough surfaces.

The iron duricrust blocks are very abundant and occupy 65% of soil volume. The pisolitic facies constitutes the most abundant and is made up of yellowish brown ferruginous cement that coats the pisolites. The occurrence of goethite, hematite, kaolinite and quartz (Table 1), high SiO<sub>2</sub> and

D.l.: Detection limit

Table 2

Table 3
Trace elements contents (in ppm) in the parent rock and weathered materials

	D.1.	Parent ro	ock	Nkamouna	weathering	materials						Mang Nort	th weatherin	g materials			
				Coarse sap	rolite	Fine saprolite	Lower no horizon	odular	Upper no horizon	odular	Loose clayey	Coarse saprolite	Fine saprolite	Nodular ho	orizon		Loose clayey
				Base	Тор		Matrix	Nodules	Matrix	Nodules	horizon			Base	Matrix	p.i.d.	horizon
Symbols:		NK6	MA6	NK3	NK9	NK1	NK5	NK2	NK7	NK4	NK8	MA5	MA2	MA7	MA1	MA3	MA4
Depth (m):	_	_	_	-18.00	-11.50	-9.00	-5.60	-5.60	-1.50	-1.50	-0.50	-15.00	-10.50	-8.50	-4.50	-4.50	-0.50
Cr	8.000	2717	2580	17,257	16,966	12,716	8414	9054	8912	15,935	8379	17,103	13,195	16,131	8843	16,509	9022
Ni	0.800	1707	2288	8472	5059	5179	3514	3473	2528	549.10	2287	5488	4353	2709	1351	873.000	1317
Co	0.100	91.300	103.530	1440	327.35	2549	371.980	298.470	378.840	38.970	450.400	1467	1322	835.300	84.970	58.530	101.260
Zn	3.000	36.000	37.520	222.280	212.500	211.310	86.640	78.000	105.240	71.700	97.910	167.730	137.780	135.540	78.380	77.230	135.540
Sc	0.600	6.000	6.520	60.650	58.440	55.280	42.230	44.530	42.590	39.220	39.460	87.930	69.360	56.210	48.200	55.890	56.210
Cu	0.700	7.700	6.030	48.430	45.120	109.380	45.190	50.910	46.180	60.140	43.090	72.010	74.720	86.740	51.280	91.810	34.390
Ba	0.160	1.987	1.850	69.400	12.810	257.710	93.700	118.840	28.970	12.200	37.060	80.870	48.890	594.420	16.870	8.020	18.300
Pb	0.400	$<\!\!0.40$	$<\!\!0.40$	0.500	3.500	71.370	53.150	78.590	32.80	34.700	35.700	12.800	25.300	52.080	23.400	23.000	52.080
Y	0.004	0.543	0.228	1.190	4.990	6.560	9.620	4.190	9.910	10.360	10.710	9.620	7.440	7.930	11.950	4.110	9.830
Ga	0.100	0.880	1.320	5.250	4.610	12.500	18.960	10.730	25.940	44.000	23.760	6.420	7.890	22.870	32.130	46.860	26.600
Th	0.012	0.014	0.015	0.080	0.380	4.260	10.300	5.730	15.160	29.800	15.510	0.350	0.640	9.960	16.360	16.820	15.920
U	0.001	0.007	0.027	1.174	1.619	1.597	1.889	1.916	3.230	3.915	3.016	2.093	1.413	2.184	3.251	4.161	3.034
Zr	0.800	$<\!\!0.80$	1.070	$<\!\!0.80$	7.000	75.200	200.10	74.800	254.600	337.800	257.200	8.200	17.800	172.900	313.600	461.800	294.800
Li	0.500	$<\!\!0.50$	< 0.50	6.220	2.290	24.520	7.350	3.720	11.830	5.150	11.220	8.440	7.660	11.430	8.550	3.680	8.680
Sb	0.050	0.940	1.220	0.730	0.380	1.000	2.180	1.860	2.130	3.450	1.990	3.550	0.920	3.180	3.210	4.710	3.180
Nb	0.040	$<\!\!0.04$	0.045	< 0.04	0.800	8.600	21.300	6.200	29.400	24.200	28.900	1.700	2.200	16.000	31.200	30.800	33.700
Hf	0.020	0.012	0.028	< 0.02	0.200	2.000	5.100	1.900	6.500	8.900	6.700	0.200	0.500	4.300	8.300	12.100	7.600
Be	0.300	< 0.30	< 0.30	0.690	0.780	0.580	0.480	0.520	0.490	1.160	0.440	0.730	0.850	0.730	0.580	0.950	0.420
Cd	0.030	< 0.03	< 0.03	0.033	< 0.03	0.065	0.067	0.036	0.071	0.095	0.067	0.039	0.033	0.110	0.094	0.122	0.075
Mo	0.070	0.350	0.350	0.240	0.360	1.970	2.200	1.330	6.130	4.120	4.330	0.290	0.500	2.550	4.740	5.630	4.600
Sn	0.070	$<\!\!0.70$	0.080	$<\!0.07$	< 0.07	0.390	0.700	0.730	1.180	2.500	1.610	0.110	0.170	0.860	2.720	3.890	0.860
Tl	0.010	$<\!0.01$	< 0.01	0.480	0.100	1.260	0.360	0.460	0.170	0.140	0.190	0.300	0.330	1.020	0.080	0.040	1.020
W	0.040	0.07	< 0.04	0.360	0.120	0.590	1.400	1.470	1.840	2.290	1.840	1.550	1.510	2.320	2.450	2.950	2.320
Cs	0.001	0.06	0.063	0.065	0.074	0.228	0.291	0.060	0.641	0.214	0.640	0.073	0.082	0.252	0.452	0.094	0.802
Rb	0.010	0.083	0.075	0.220	0.320	0.960	1.450	0.400	2.630	1.300	2.600	0.500	0.420	1.180	1.660	0.620	2.960
Sr	0.010	0.239	11.246	0.800	0.600	3.700	7.200	2.300	8.800	9.700	8.900	1.100	1.000	5.000	8.700	4.300	9.100
Та	0.030	0.045	0.041	< 0.03	< 0.30	0.580	1.360	0.420	1.880	1.560	1.820	< 0.03	0.180	1.000	2.020	2.110	2.080

D.l.: Detection limit. p.i.d.: pisolitic iron duricrust.

#### Table 4

REE contents (in ppm) in the parent rock and weathered materials

	D.1.	Parent	rock	Nkamo	una weath	ering mater	rials					Mang Nor	th weatherin	g materials	5		
				Coarse	saprolite	Fine saprolite	Lower n horizon	odular	Upper n horizon	odular	Loose clayey horizon	Coarse saprolite	Fine saprolite	Nodular	horizon		Loose clayey horizon
				Base	Тор		Matrix	Nodules	Matrix	Nodules				Base	Matrix	p.i.d.	
Symbols:		NK6	MA6	NK3	NK9	NK1	NK5	NK2	NK7	NK4	NK8	MA5	MA2	MA7	MA1	MA3	MA4
Depth (m):	_	_	-	-18.00	-11.50	-9.00	-5.60	-5.60	-1.50	-1.50	-0.50	-15.00	-10.50	-8.50	-4.50	-4.50	-0.50
La	0.004	1.124	0.097	14.550	6.080	10.090	9.830	5.830	8.400	19.400	8.300	15.660	9.130	11.660	12.150	3.230	8.970
Ce	0.014	0.937	0.128	36.030	16.81	161.700	453.17	704.650	115.84	25.470	179.300	51.790	67.050	283.19	190.71	9.520	115.31
Pr	0.001	0.153	0.018	4.050	1.635	2.543	2.055	1.335	1.859	2.704	1.699	5.055	2.726	2.849	2.470	0.546	1.946
Nd	0.006	0.550	0.076	15.660	6.470	9.460	7.010	4.890	6.840	8.480	6.100	19.650	10.860	9.940	8.910	1.930	7.240
Sm	0.002	0.078	0.018	3.670	1.560	2.130	1.530	1.170	1.510	1.680	1.360	5.140	2.880	2.240	2.030	0.430	1.600
Eu	0.001	0.016	0.005	0.254	0.339	0.429	0.338	0.250	0.335	0.353	0.296	1.071	0.632	0.502	0.441	0.105	0.358
Gd	0.002	0.077	0.021	2.695	1.294	1.497	1.353	0.964	1.335	1.540	1.284	3.594	2.286	1.763	1.853	0.471	1.379
Tb	0.001	0.010	0.004	0.438	0.211	0.271	0.299	0.234	0.271	0.289	0.270	0.635	0.429	0.338	0.365	0.098	0.278
Dy	0.002	0.060	0.030	2.424	1.175	1.553	1.672	0.995	1.752	1.934	1.794	3.477	2.421	1.878	2.315	0.732	1.811
Но	0.001	0.012	0.008	0.443	0.227	0.296	0.371	0.194	0.385	0.438	0.408	0.621	0.432	0.372	0.496	0.170	0.395
Er	0.002	0.037	0.028	1.208	0.682	0.883	1.168	0.590	1.237	1.417	1.277	1.728	1.251	1.109	1.586	0.598	1.272
Tm	0.001	0.005	0.005	0.183	0.104	0.137	0.181	0.095	0.194	0.234	0.203	0.273	0.207	0.183	0.254	0.112	0.208
Yb	0.002	0.033	0.037	0.670	0.740	0.960	1.260	0.670	1.400	1.660	1.420	1.820	1.490	1.340	1.760	0.910	1.510
Lu	0.001	0.006	0.007	0.161	0.111	0.143	0.198	0.102	0.223	0.261	0.227	0.267	0.215	0.207	0.282	0.153	0.238
$\sum REE$	_	3.098	0.482	82.436	37.438	192.092	480.435	721.969	141.581	65.86	203.938	110.781	102.009	317.571	225.622	19.005	142.519
$\sum LREE$	_	2.858	0.342	74.214	32.894	186.352	473.933	718.125	134.784	58.087	197.055	98.366	93.278	310.381	216.711	15.761	135.424
$\sum$ HREE	_	0.240	0.140	8.222	4.544	5.740	6.502	3.844	6.797	7.773	6.883	12.415	8.731	7.190	8.911	3.244	7.091
a.	_	11.908	2.442	9.020	7.240	32.460	72.890	186.820	19.830	7.470	28.630	7.920	10.680	43.170	24.320	4.860	19.100
$Ce/Ce^*(1)$	_	0.550	0.740	2.080	2.360	14.130	44.620	111.790	12.970	1.560	21.130	1.900	4.390	16.040	11.360	2.340	9.010
$Ce/Ce^*(2)$	_	_	_	1.150	1.290	7.790	24.140	60.680	7.000	0.760	11.230	1.460	3.300	12.140	8.160	1.610	6.620
Eu/Eu* (1)	_	0.630	0.790	0.390	1.160	1.160	1.140	1.140	1.140	1.060	1.080	0.970	0.960	0.980	0.980	0.910	0.940
$(La/Yb)_N$	-	23.720	1.780	0.640	0.240	0.310	0.230	0.260	0.180	0.340	0.170	3.280	2.340	3.320	2.630	1.350	2.270

D.1.: Detection limit.

p.i.d.: pisolitic iron duricrust.

 $a = \sum LREE / \sum HREE.$ 

 $\begin{array}{l} ce = 2 \ \text{Exc} L/2 \ \text{Intell}. \\ ce = anomaly = [Ce/Ce^*] \ (1) = (Ce_{soil \ sample}/ \ Ce_{serpentinites})/[(La_{soil \ sample}/ \ La_{serpentinites})^{1/2} \ (Pr_{soil \ sample}/ \ Pr_{serpentinites})^{1/2}]. \\ eu = anomaly = [Eu/Eu^*] \ (1) = (Eu_{soil \ sample}/ \ Eu_{serpentinites})/[(Sm_{soil \ sample}/ \ Sm_{serpentinites})^{1/2} \ (Gd_{soil \ sample}/ \ Gd_{serpentinites})^{1/2}]. \\ ce = anomaly \ (NASC \ data) = [Ce/Ce^*] \ (2) = (Ce_{soil \ sample}/ \ Ce_{NASC})/[(La_{soil \ sample}/ \ La_{NASC})^{2/3} \ (Nd_{soil \ sample}/ \ Nd_{NASCs})^{1/3}]. \\ \end{array}$ 

For sample rocks; (La/Yb)<sub>N</sub>=(La<sub>serpentinites</sub>/ La<sub>chondrite</sub>)/(Yb<sub>serpentinites</sub>/Yb<sub>chondrite</sub>).

For sample weathered materials; (La/Yb)<sub>N</sub>=(La<sub>soil sample</sub>/ La<sub>serpentinites</sub>)/(Yb<sub>soil sample</sub>/Yb<sub>serpentinites</sub>).



Fig. 5. REE chondrites normalized patterns for the serpentinites. Chondrites normalization according to McDonough and Sun (1995).

 $Al_2O_3$ , and low  $Fe_2O_3$  are particular to pisolitic iron duricrust (Table 2).

The loose clayey horizon (1 m) is crumbly and loose with a purple red colour. Hematite and kaolinite are the major minerals corresponding to high  $Fe_2O_3$  and  $SiO_2$  and low  $Al_2O_3$  contents (Tables 1 and 2). The back-scattered electron image of clayey surface soil shows that the bright patches are chromium-rich Fe-oxide crystals, probably magnetite. The matrix is composed of hematite and kaolinite. The flattened light grey grain near the centre of the image is a grain of detrital quartz (Fig. 11).

#### 5.3. Comparison of the weathering profiles

The Nkamouna and Mang North profiles are similar in terms of mineralogical composition, but the difference lies on the proportion of these minerals (more goethite, kaolinite and quartz for the Mang profile). Iron concentration (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is most pronounced in the saprolite with less Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The concentration of TiO<sub>2</sub> varies antithetically to that of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> along the profile.

Under the electron microscope, in both profiles, rare, well-rounded grains of quartz (and in one instance a single grain of zircon) are found as far down in the profile as the base of the saprolite zone. These textures indicate that some vertical transport of material has occurred within the soil column, possibly due to the presence of voids left by decaying root matter.

#### 6. Distribution of trace elements

Two groups of trace elements can be distinguished on the basis of their behaviour along the lateritic profile:

- chromium, Ni, Co, Zn, Cu and Sc are more concentrated at the bottom of the coarse saprolite and strongly decrease towards the clayey surface soil (Table 3);
- yttrium, Ga, Pb, Th and U progressively increase throughout the weathering profile with a highest value in nodular horizons (Table 3). Zirconium, Sb, Nb, Hf,

Cd, Mo, Sn, W, Cs, Rb, Sr and Ta show a similar behaviour to that of the elements above (Table 3). Beryllium exhibits high concentrations in the coarse saprolite (Nkamouna site) and in the fine saprolite (Mang profile). Lithium and Tl are abundant in the fine saprolite of Nkamouna site.

#### 7. Distribution, fractionation and normalization of REE

## 7.1. REE distribution and fractionation during weathering processes

Rare earth elements are globally less concentrated in Mang North than in Nkamouna. They increase drastically from the parent rock to the upper horizons (Table 4). In the Nkamouna site, REE are relatively enriched in the nodules (lower nodular horizon) whereas a similar phenomenon is instead shown at the bottom of nodular horizon (Table 4) of the Mang site. Light REE are more abundant than heavy REE in all weathered materials, and reveal maximum concentrations at the bottom of nodular horizons (Table 4).

As shown by the ratio  $\sum LREE / \sum HREE$  in the materials of the two lateritic profiles, there is a moderate enrichment in light REE in all weathered materials (Table 4).

#### 7.2. REE normalization

The REE patterns of Nkamouna and Mang North weathering were normalized according to the parent rock of each locality are remarkably constant for most of the data (Figs. 12a and b). The REE pattern for the pisolitic iron duricrust (Mang North profile) is abundant than the rest. Cerium is particularly dominant in laterites compared to the parent rock.

In the Nkamouna site, positive Ce anomalies are observed ( $[Ce/Ce^*] = 2.08-111.79$ ). These ratio values are very low in the coarse saprolite (2.08-2.36). The ratio (Ce/Ce<sup>\*</sup>) is crucial for the differentiation of fine saprolite ( $[Ce/Ce^*] = 14.13$ ) to lower nodular horizon ( $[Ce/Ce^*] = 44.62$ ) and brown nodules ( $[Ce/Ce^*] = 111.79$ ). The matrix of the upper nodular horizon ( $[Ce/Ce^*] = 12.97$ ) and multilobed nodules ( $[Ce/Ce^*] = 1.56$ ) have the lowest values. The loose clayey horizon is characterized by (Ce/Ce<sup>\*</sup>) ratio up to 21.13 (Table 4). In Mang profile, (Ce/Ce<sup>\*</sup>) ratio values varies between 2.34 and 16.04 (Table 4) with less pronounced positive Ce anomalies.

The main difference between Nkamouna and Mang North lateritic profiles is shown by (Eu/Eu<sup>\*</sup>) ratio values as indicator of REE fractionation along both profiles (Table 4). In Nkamouna, (Eu/Eu<sup>\*</sup>) ratio values range between 0.39 (bottom of the coarse saprolite) and 1.16 (top of the same horizon). In Mang profile, the ratio values vary between 0.91 and 0.98 (Table 4). Another calculation method of lanthanide anomalies, using NASC (North

Table 5							
PGE contents (in	ppb) i	n the	parent	rock	and	weathered	materials

	D.1.	Paren	t rock	Nkamo	una weat	thering mate	rials					Mang North	weathering ma	terials			
				Coarse saprolit	e	Fine saprolite	Lower 1 horizon	nodular	Upper 1 horizon	nodular	Loose clayey horizon	Coarse saprolite	Fine saprolite	Nodula	ar horizo	n	Loose clayey horizon
				Base	Тор		Matrix	Nodules	Matrix	Nodules				Base	Matrix	p.i.d.	
Symbols: Depth	_	NK6	MA6	NK3	NK9 -11.50	NK1 -9.00	NK5	NK2	NK7 -1.50	NK4 -1.50	NK8 -0.50	MA5 -15.00	MA2 -10.50	MA7	MA1 -4 50	MA3	MA4 -0.50
(m):				10.00	11.50	9.00	5.00	5.00	1.50	1.50	0.50	15.00	10.50	0.50	4.50	4.50	0.50
[r	0.04	4.84	1.57	41.10	31.80	30.50	20.00	18.20	16.40	5.52	16.30	41.50	29.60	18.40	15.40	9.69	14.00
Ru	0.13	8.83	4.91	52.00	37.60	45.90	41.60	48.70	29.90	27.70	32.90	49.00	46.60	35.10	31.90	20.60	25.50
Rh	0.08	1.36	0.60	10.30	6.70	7.66	8.31	10.30	4.74	4.31	5.03	10.90	7.06	5.84	5.28	4.01	3.78
Pt	0.14	5.17	0.16	63.80	38.80	31.20	34.60	42.60	23.40	41.70	26.10	70.00	47.00	27.40	32.60	35.30	17.50
Pd	0.11	1.97	0.27	15.50	12.50	13.50	13.20	20.40	10.60	22.40	10.30	40.50	28.50	17.20	17.76	33.10	13.80
> PGE	_	22.17	7.51	182.70	127.40	128.76	117.71	140.20	85.04	101.63	90.73	211.90	158.76	103.94	105.94	102.70	74.58
Pt/Pd	_	2.62	0.59	4.17	3.10	2.31	2.62	2.09	2.21	1.86	2.53	1.73	1.65	1.59	1.83	1.07	1.27
Pt/Ir	_	1.07	0.10	1.55	1.22	1.02	1.73	2.34	1.43	7.55	1.60	1.69	1.59	1.49	2.11	3.64	1.25
Pt/Rh	_	3.80	0.27	6.19	5.79	4.07	4.16	4.13	4.94	9.67	5.19	6.42	6.66	4.69	6.17	8.80	4.63
∙t/Ru	_	0.58	0.03	1.23	1.03	0.68	0.83	0.87	0.78	1.50	0.79	1.43	1.01	0.78	1.02	1.71	0.69
Pt/Pt*	_	_	_	1.60	1.34	0.97	1.05	0.93	1.05	1.34	1.15	8.38	8.33	6.88	8.47	7.71	6.09
Ru/Ru <sup>*</sup>	_	_	_	0.73	0.75	0.87	0.94	1.03	0.99	1.65	1.06	0.45	0.64	0.67	0.70	0.65	0.69

D.1.: Detection limit.

p.i.d.: pisolitic iron duricrust.

 $\begin{array}{l} \text{Pt/Pt}^{*}=(\text{Pt}_{\text{sample}}/\text{Pt}_{\text{serpentinites}})/\left[(\text{Pd}_{\text{sample}}/\text{Pd}_{\text{serpentinites}})^{1/2}\left(\text{Rh}_{\text{sample}}/\text{Rh}_{\text{serpentinites}}\right)^{1/2}\right].\\ \text{Ru/Ru}^{*}=(\text{Ru}_{\text{sample}}/\text{Ru}_{\text{serpentinites}})/\left[(\text{Ir}_{\text{sample}}/\text{Ir}_{\text{serpentinites}}\right)^{1/2}\left(\text{Rh}_{\text{sample}}/\text{Rh}_{\text{serpentinites}}\right)^{1/2}\right]. \end{array}$ 



Fig. 6. PGE chondrites normalized patterns for the serpentinites. Chondrites normalization according to McDonough and Sun (1995).

America Shale Composite) data, confirms positive Ce anomalies ( $[Ce/Ce^*]_{NASC} = 1.15-60.68$ ) in several weathered materials except in nodules ( $[Ce/Ce^*]_{NASC} = 0.76$ ) of the upper nodular horizon in Nkamouna profile (Table 4).

 $(La/Yb)_N$  ratio values of Nkamouna weathering profile are low (0.21–0.64 in Table 4). The highest values are obtained at the bottom of the coarse saprolite.

In the Mang site,  $(La/Yb)_N$  ratio values fluctuate between 1.35 and 3.32 (Table 4) and the maximum value is found at the bottom of the nodular horizon (bulk fraction). The iron pisolitic duricrust is marked by the lowest value.

#### 8. Distribution and normalization of PGE

#### 8.1. PGE distribution

In the weathering profiles, element contents increase greatly and vary between 3 and 70 ppb (Table 5). The elevated contents in Pt, Rh, Ir and Ru are obtained in the coarse saprolite particularly in Mang site. The highest PGE values are related to the coarse saprolite where Pt reaches 70 ppb (Mang North) and 63.8 ppb (Nkamouna). In the fine saprolite, Pt drops to 47 ppb (Mang North) and 31.2 ppb (Nkamouna) but increases afresh in the matrix of nodular horizons with an average value (35 ppb). The loose clayey horizon is characterized by the lowest Pt values equal to 13.8 ppb (Mang) and 26.1 ppb (Nkamouna).

The distribution of Ir along both profiles shows a peak in the coarse saprolite (41.1 ppb in Nkamouna) and (41.5 ppb in Mang North). From the fine saprolite to the nodular horizons, the Ir concentration continuously drops up to 9.69 and 5.52 ppb, respectively, in Mang North and Nkamouna. This Ir concentration increases again in the clayey horizon with an average value of 15.5 ppb.

Palladium distribution is similar to that of Pt, with a concentration in the coarse saprolite 15.5 ppb (Nkamouna profile) and 40.5 ppb (Mang site), and a decrease in the fine



Fig. 7. Nkamouna weathering profile: 1. coarse saprolite; 2. fine saprolite; 3. grey patches; 4. patches with microbedded structure; 5. clayey matrix; 6. lower nodular horizon; 7. upper nodular horizon; 8. loose clayey horizon; 9. vegetation; 10. sample locations; 11. water table; 12. depth (m).

saprolite, nodular horizons and clayey surface soil. However, the concentration of Pd in Mang North is almost two times more than in Nkamouna, and the pisolitic iron



Fig. 8a. Back-scattered electron image of a portion of a typical multilobed nodule: plots 1–3, kaolinite and Fe-oxides; plot 4, kaolinite; plot 5, zircon grain; 6, void.

duricrust of the nodular horizon is marked by a high (up to 33.1 ppb) concentration of Pd.

Ruthenium contents vary between 20 and 52 ppb. The elevated contents are obtained in the coarse saprolite. These contents drop from the coarse saprolite to the clayey surface soil.

The Rh contents are very low (4–11 ppb), the elevated contents are obtained in the coarse saprolite and in the nodules (Nkamouna profile).

In the Mang North weathering materials, the total PGE contents vary between 70 and 212 ppb (Table 5). The total PGE content is slightly elevated as in the Nkamouna weathering materials particularly in the coarse saprolite. The contents decrease from the coarse saprolite to the clayey surface soil (Table 5).

The (Pt/Pd), (Pt/Ir), (Pt/Rh) ratios values show that Ir, Rh and Pd have a high and apparent mobility with respect to Pt (Table 5). This mobility is more intense in the Nkamouna profile. Ruthenium is sometimes more mobile than Pt in some weathered materials.

#### 8.2. PGE normalization

The PGE contents in the weathered materials have been normalized with respect to the parent rock of each locality. The spectra bring out positive Pt anomalies (Table 5 and Figs. 13a and b). The (Pt/Pt\*) ratio values are low in the Nkamouna profile (1.05-1.60); they are higher than 6 in the Mang profile. The Pt anomalies are more pronounced

in the Mang site as compared to that of Nkamouna (Table 5). The  $(Ru/Ru^*)$  ratio values are low (0.45-1.65), and decrease along both profiles. The Ru anomalies are more pronounced in the Nkamouna profile than in that of Mang North.

#### 9. Mass balance evaluation

It is concerned with the evaluation of element distribution during supergene weathering. Several methods have been applied on supergene weathering. In extreme weathering conditions, the mobility of refractory elements such as Al, Ti, Zr and even Th was demonstrated (Mungall and Martin, 1994; Nahon and Merino, 1997; Cornu et al., 1999; Kurtz et al., 2000). Braun et al. (2005) showed that the mobility of refractory elements can also depend on the presence of organic ligands in the soil solution.

In the evaluation of gains and losses during supergene weathering at Lomié complex, we did not try to estimate volume changes due to the large thickness of nodular horizons (8 m). We choose the immobile-element approach which was applied successfully by several authors on weathered rocks (Kronberg et al., 1987; Braun and Pagel, 1990; Moroni et al., 2001). The percentage gain or loss in the concentration of each element in weathered samples was compared with its concentration in the parent rock according to following equation:

% change = 
$$[(X_a/I_a)/(X_u/I_u) - 1)] * 100$$
 (1)



Fig. 8b. Chemical microanalyses in a multilobed nodule: plots 1-5.

where  $X_a$  and  $X_u$  are the element concentration in the weathered sample and in the parent rock, respectively.  $I_a$  and  $I_u$  are the concentration of the immobile element in the weathered sample and in the parent rock, respectively.

In cases of extreme chemical weathering, such as the formation of laterites, it can be impossible to identify any one element that has been truly immobile, since all components of the rock have been removed to varying degrees. In this study, the choice of an immobile element is further complicated because several of the trace elements analysed are present at concentrations very near to their detection limits in the parent material. If an element present at its detection limit in the parent material is used in Eq. (1), a difference in its concentration in the last decimal place can lead to wide changes in the calculated% change. We seek an element with relatively high concentration in the parent material, and from which we calculate negative% changes for most other elements, implying that the element chosen has been less mobile than the others. Using these criteria and according to Nesbitt and Wilson (1992), thorium is the better immobile element compared to TiO<sub>2</sub> or Zr. The local serpentinite have used for the mass balance calculation.

Application of Eq. (1) shows that, relative to thorium, most major and trace elements have been removed in



Fig. 9. Mang North weathering profile: 1. coarse saprolite; 2. fine saprolite; 3. patches with microbedded structure; 4. black patches; 5. nodular horizon; 6. matrix; 7. nodules; 8. blocks of iron duricrust; 9. loose clayey horizon; 10. vegetation; 11. sample locations; 12. water table; 13. depth (m).

amounts exceeding 90% of the originally present over most of the depth of the weathering profile, despite the fact that their bulk concentrations have increased (Tables 2-4, 6 and 7). This is because most of the mass of the rock formerly resided in MgO and SiO<sub>2</sub>, which have both been reduced by more than 99% of their original concentrations. In the coarse saprolite, only Fe, Mn and Ti become enriched. In the Nkamouna profile, only Cr, Co, Zn, Sc, Cu, Ba, Ga and U have been enriched at the bottom of the coarse saprolite. In the Mang profile, the enrichment concerns only Ba, Y, U and Nb in the saprolite. Several trace elements have been depleted along both profiles. REE have been abundantly accumulated in the coarse saprolite of both profiles (Table 8). Only cerium has been accumulated in the nodules of the upper nodular horizon (Nkamouna profile) and in the nodular horizon of Mang site. Meanwhile, other lanthanides have been abundantly depleted along both profiles (Table 8). The geochemical balance calculation reveals a high PGE accumulation in the coarse saprolite (Nkamouna profile), while only Pt, Pd and Ir which contrarily to Ru and Rh have been accumulated in the saprolite zone of Mang North (Table 9). Platinum-group elements have been leached from the fine saprolite to the clayey surface soil.

#### 10. Discussion

#### 10.1. Petrology of serpentinites

The serpentinites are characterized by high  $SiO_2$  and MgO contents, very low trace, rare earth and platinumgroup element contents. These characters confirm the alteration of ultramafic rocks, origin of the Lomié serpentinites (Seme Mouangué, 1998). Lanthanides and PGE contents are higher in Nkamouna than in Mang North. The higher contents in these elements could be due to a new mobilization during the first stages of the weathering processes in Nkamouna. The Mang sample seems less affected by weathering processes. The  $(La/Yb)_N$  ratio value is higher in the Nkamouna sample than in the Mang North. The (La/Yb)<sub>N</sub> ratio value in the Mang North is similar to those of serpentinites ( $[La/Yb]_N = 1.3-2.6$ ) in the Gadwal Greenstone Belt of India (Manikyamba and Khanna, 2007). The high (La/Yb)<sub>N</sub> ratio value in the Nkamouna sample confirms their slightly more weathered nature.

#### 10.2. Petrology and major element geochemistry

From the serpentinite rocks to the weathered materials, the remobilization of Fe is observed at the base of both profiles contrary to Si, Mg, Al and Na. The broken nodules could have originated from a two-stage process: (i) nodules originated by precipitation of Fe-oxides and kaolinite along with several phases within the matrix of weathered serpentinite (Tripathi and Rajamani, 2007) or by in situ weathering of a former massive iron duricrust (Bitom et al., 2003); (ii) nodules having an allochtonous origin are confirmed here by the presence of zircon grains. The



Fig. 10. Back-scattered electron image of fine saprolite: 1. goethite; 2. kaolinite; 3. void.



Fig. 11. Back-scattered electron image of clayey surface soil: 1. Cr-rich Fe-oxide crystals; 2. detrital quartz; 3. kaolinite and hematite; 4. void.



Fig. 12a. REE parent rock (NK6) normalized patterns for the Nkamouna weathering materials (for symbols, see Table 1).



Fig. 12b. REE parent rock (MA6) normalized patterns for the Mang North weathering materials (for symbols, see Table 1).

increase of  $SiO_2$  contents along the profiles and the presence of well-rounded grains of quartz may result from downward transport of superficial material along fractures induced by shrinkage during weathering or leaching, or they may have formed in situ from silica-rich solutions.

#### 10.3. Behaviour of trace elements

High concentrations of Cr, Ni and Co generally originate from weathering of ultramafic rocks (Trescases, 1975). These high concentrations are observed in the saprolite zone and could result from hydrothermal alteration of olivine and pyroxene or from the confined environment (Yongué-Fouateu et al., 2006). Abundances of Cr in association with Fe-oxides (Singh et al., 2002) in nodular horizons equally testify this hypothesis.



Fig. 13a. PGE parent rock (NK6) normalized patterns for the Nkamouna weathering materials (for symbols, see Table 1).



Fig. 13b. PGE parent rock (MA6) normalized patterns for the Mang North weathering materials (for symbols, see Table 1).

Low Zr, Cd, Pb, W, Th, Nb, Li, Sb, Hf, Be, U, Sn, As, Ta, Sr, Rb, Y and Ga concentrations observed in the parent rock and the saprolite zone increase considerably in the upper horizons. This might have been caused by their passive accumulation as other rock constituents that were transported into percolating groundwater, probably enhanced by the high oxygen fugacity of the soil in the low saturated zone nearest to the atmosphere. However the subsurface enrichment could also result from intense biological activity (Kabata-Pendias, 2001; Lucas, 2001). In fact, recycling process of Cu, Zn, Cd, Pb, Cs, Th, Sb, Be, Sn, Pt, U, As and Ni by certain plants could also cause the accumulation of these elements in the upper horizons under favourable oxidizing conditions (Kabata-Pendias, 2001).

#### 10.4. Fractionation and normalization of REE

According to Ottonello et al. (1979), serpentinization mobilises light REE than heavy REE. The high concentra-
Table 6 Mass balan	ce evalua	tion (in %	<ul><li>of major elem</li></ul>	nents										
	Nkamo:	una weatl	hering materials						Mang North wea	thering material	s			
	Coarse	saprolite	Fine saprolite	Lower no	vdular	Upper not	dular	Loose clayey horizon	Coarse saprolite	Fine saprolite	Nodular 1	norizon		Loose clayey horizon
				horizon		horizon								
	Base	Top		Matrix	Nodules	Matrix	Nodules				Base	Matrix	p.i.d.	
Symbols:	NK3	NK9	NK1	NK5	NK2	NK7	NK4	NK8	MA5	MA2	MA7	MA1	MA3	MA4
Depth (m):	-18.00	-11.50	-9.00	-5.60	-5.60	-1.50	-1.50	-0.50	-15.00	-10.50	-8.50	-4.50	-4.50	-0.50
$SiO_2$	-97.06	-99.72	-99.91	-99.95	-99.91	-99.97	-99.98	-99.97	-98.91	-99.19	-99.96	-99.97	76.99-	-99.96
$Al_2O_3$	-32.83	-91.88	-97.20	-98.46	-97.52	-98.82	-99.20	-98.88	-81.97	-87.58	-98.76	-99.21	-98.97	-99.05
$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	115.65	-50.74	-96.94	-98.90	-97.92	-99.29	-99.73	-99.31	-60.75	-79.98	-98.90	-99.41	-99.52	-99.43
MnO	261.67	-71.14	-88.72	-98.87	-97.68	-99.35	-99.95	-99.28	-37.32	-64.84	-97.99	-99.78	-99.92	-99.79
MgO	-99.65	-99.96	-100.00	-100.00	-100.00	-100.00	-100.00	-100.00	-99.96	-99.98	-100.00	-100.00	-100.00	-100.00
CaO	pu	pu	nd	pu	pu	pu	nd	nd	nd	nd	pu	pu	nd	nd
$Na_2O$	-82.50	pu	-99.67	-99.86	-99.88	-99.91	nd	-99.95	-97.14	nd	pu	nd	nd	nd
$K_2O$	pu	pu	nd	pu	nd	pu	pu	nd	nd	nd	pu	nd	nd	nd
$TiO_2$	40.00	-70.53	-86.53	-85.73	-92.43	-86.98	-94.64	-87.54	-67.86	-74.22	-93.90	-92.02	-91.93	-92.42
$P_2O_5$	pu	pu	nd	nd	pu	pu	nd	nd	nd	nd	pu	nd	nd	nd
LOI	-90.67	-97.91	-99.75	-99.88	-99.79	-99.90	-99.95	-99.90	-96.94	-98.41	-99.86	-99.90	-99.89	-99.90
nd: not dete	srmined.													

tions of light REE in the weathered materials may result from the parent rock. This is also illustrated by low (La/Yb)<sub>N</sub> ratio values and intensive REE fractionation in the saprolite zone (Moroni et al., 2001).

The normalization of REE with respect to the parent rock shows strong positive Ce anomalies in laterites and a high negative Eu anomalies from the bottom of the coarse saprolite (Nkamouna profile). The positive Ce anomalies may be linked to the oxidation of  $Ce^{3+}$  to  $Ce^{4+}$  (Laufer et al., 1984; Manceau et al., 2000), or to primary  $Ce^{4+}$  in the residual zircon minerals (Boulangé and Colin, 1994).

#### 10.5. Behaviour of PGE

Platinum group-elements in Nkamouna and Mang sites have generally accumulated at the bottom (saprolite and less in nodular horizon) of the weathering profiles. This accumulation confirms the hypothesis of Bowles (1986) and Salpéteur et al. (1995) showed that better oxidizing conditions favour the enrichment of all siderophile elements.

The high (Pt/Pd) ratio reveals that Pd presents a greater mobility compared to Pt. This mobility is less important in Mang weathering materials than in Nkamouna (except the saprolite). High (Pt/Pd) ratio values were registered in the nodular horizon (Nkamouna profile) and at the bottom of the coarse saprolite (Mang North profile); they confirm a complex distribution of Pd along the profiles. The (Pt/ Pd) ratio exhibits very low values along both profiles. This systematic low trend may attribute to discrete mineralogical control of Pd distribution, independent of Pt (Lee, 1983). The (Pt/Ir) and (Pt/Rh) ratio values which are greater than 1 show that Pt is less mobile than Ir and Rh. The (Pt/Ru) ratio values are lower than 1 in most of the weathered materials; this confirms that Pt is more mobile than Ru.

The normalized values of PGE with respect to the parent rock indicate supergene Pt enrichment; this could be the result of weathering of the immense mass of serpentinites and high solubility of Ru in acid ferrallitic soils (Bowles et al., 1994).

#### 10.6. Mass balance evaluation

The mass balance evaluation reveals that the behaviour of major, trace, rare earth, platinum-group elements is closely related to the oxidizing conditions on each profile. Despite the strong depletion of major and several trace elements in both profiles, Fe, Mn, Ti, Cr, Co, Zn, Cu, Ba, Y, Ga, U, Nb and REE have considerably accumulated in the coarse saprolite. Further, through weathering action, Cr, Zn, Ba, Cu, U, Y and some REE were removed from goethite, hematite (Manceau et al., 2000; Singh et al., 2000; Singh et al., 2002) and residual minerals such as magnetite (Moreira-Nordemann and Sieffermann, 1979; Lowson et al., 1986), due to ideal oxidizing conditions at the bottom

Table 7	
Mass balance evaluation	(in %) of trace elements

	Nkamou	ina weath	ering materials						Mang North wea	thering material	s			
	Coarse s	aprolite	Fine saprolite	Lower r horizon	ıodular	Upper r horizon	iodular	Loose clayey horizon	Coarse saprolite	Fine saprolite	Nodula	r horizon		Loose clayey horizon
	Base	Тор		Matrix	Nodules	Matrix	Nodules				Base	Matrix	p.i.d.	
Symbols:	NK3	NK9	NK1	NK5	NK2	NK7	NK4	NK8	MA5	MA2	MA7	MA1	MA3	MA4
Depth (m):	-18.00	-11.50	-9.00	-5.60	-5.60	-1.50	-1.50	-0.50	-15.00	-10.50	-8.50	-4.50	-4.50	-0.50
Cr	11.15	-76.99	-98.49	-99.58	-99.19	-99.70	-99.72	-99.72	-71.59	-88.01	-99.06	-99.69	-99.43	-99.67
Ni	-13.15	-89.08	-99.00	-99.72	-99.50	-99.86	-84.89	-99.88	-89.72	-95.54	-99.82	-99.95	-99.97	-99.95
Co	176.01	-86.79	-90.82	-99.45	-99.20	-99.62	-99.98	-99.55	-99.94	-99.97	-98.78	-99.92	-99.95	-99.91
Zn	8.05	-78.25	-98.07	-99.67	-99.47	-99.73	-99.91	-99.75	-80.84	-91.39	-99.46	-99.81	-99.82	-99.66
Sc	76.90	-64.12	-96.97	-99.04	-98.19	-99.34	-99.69	-99.41	-42.20	-75.07	-98.70	-99.32	-99.24	-99.19
Cu	10.07	-78.41	-95.33	-99.20	-98.38	-99.45	-99.63	-99.49	-48.82	-70.96	-97.83	-99.22	-98.64	-99.46
Ba	511.22	-76.25	-57.38	-93.59	-85.39	-98.65	-99.71	-98.32	87.34	-38.06	-51.61	-99.16	-99.61	-99.07
Pb	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Y	-61.65	-66.14	-96.03	-97.59	-98.11	-98.31	-99.10	-98.22	80.83	-23.52	-94.76	-95.19	-98.39	-95.94
Ga	4.40	-80.70	-95.33	-97.07	-97.02	-97.28	-97.65	-97.56	-79.16	-85.99	-97.39	-97.77	-96.83	-98.10
Th	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
U	2835.0	752.11	-25.02	-63.32	-33.12	-57.39	-73.72	-61.11	232.22	22.66	-87.82	-88.96	-86.26	-89.41
Zr	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-67.16	-61.01	-75.66	-73.13	-61.51	-74.04
Sb	-86.41	-98.51	-99.65	-99.68	-99.52	-99.79	-99.83	-99.81	-87.53	-98.23	-99.61	-99.76	-99.66	-99.75
Nb	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	61.90	14.58	-46.45	-36.43	-38.96	-29.44
Hf	nd	-38.60	-45.23	-42.23	-61.31	-49.98	-65.16	-49.60	-69.39	-58.15	-76.87	-72.82	-61.46	-74.43
Mo	-88.00	-96.21	-98.15	-99.15	-99.07	-98.38	-99.45	-98.88	-96.45	-96.65	-98.90	-98.76	-98.57	-98.76
Sn	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-94.11	-95.02	-98.38	-96.88	-95.66	-98.99
Tl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
W	-10.00	-93.68	-97.23	-97.28	-94.87	-97.57	-98.46	-97.63	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cs	-81.04	-95.46	-98.75	-99.34	-99.76	-99.01	-99.83	-99.04	-95.03	-96.95	-99.40	-99.34	-99.87	-98.80
Rb	-53.61	-85.80	-96.20	-97.63	-98.82	-97.07	-99.26	-97.17	-71.43	-86.88	-97.63	-97.97	-99.26	-96.28
Sr	-41.42	-90.75	-94.91	-95.91	-97.65	-96.60	-98.09	-96.64	-99.58	-99.79	-99.93	-99.93	-99.97	-99.92
Та	nd	nd	-95.76	-95.89	-97.72	-96.14	-98.37	-96.35	nd	-89.71	-96.33	-95.48	-95.41	-95.22

nd: not determined.

Table 8				
Mass balance evaluation	(in	%)	of	REE

	Nkamo	una weath	ering materials						Mang North wea	thering materia	ls			
	Coarse	saprolite	Fine saprolite	Lower r horizon	odular	Upper n horizon	odular	Loose clayey horizon	Coarse saprolite	Fine saprolite	Nodula	horizon		Loose clayey horizon
	Base	Тор		Matrix	Nodules	Matrix	Nodules				Base	Matrix	p.i.d.	
Symbols: Depth (m):	NK3 -18.00	NK9 -11.50	NK1 -9.00	NK5 -5.60	NK2 -5.60	NK7 -1.50	NK4 -1.50	NK8 -0.50	MA5 -15.00	MA2 -10.50	MA7 -8.50	MA1 -4.50	MA3 -4.50	MA4 -0.50
La	126.53	-80.07	-97.05	-98.81	-98.73	-99.31	-99.19	-99.33	591.90	120.60	-81.90	-88.52	-97.03	-91.29
Ce	572.92	-33.90	-43.29	-34.26	83.74	-88.58	-98.72	-82.73	1634.04	1127.72	233.20	36.61	-93.37	-15.12
Pr	363.24	-60.63	-94.54	-98.17	-97.87	-98.88	-99.17	-99.00	1103.57	254.95	-76.16	-87.42	-97.29	-89.81
Nd	398.27	-56.66	-94.35	-98.27	-97.83	-98.85	-99.28	-99.00	1008.08	234.91	-80.30	-89.25	-97.74	-91.02
Sm	723.40	-26.32	-91.03	-97.33	-96.34	-98.21	-98.99	-98.43	1123.81	275.00	-81.26	-89.66	-97.87	-91.62
Eu	177.81	-21.94	-91.19	-97.13	-96.18	-98.07	-98.96	-98.33	818.00	196.25	-84.88	-91.91	-98.13	-93.25
Gd	512.50	-38.09	-93.61	-97.61	-96.94	-98.40	-99.06	-98.49	633.47	155.13	-87.36	-91.91	-98.00	-93.81
Tb	666.50	-22.26	-91.09	-95.94	-94.28	-97.50	-98.64	-97.56	580.36	151.37	-87.27	-91.63	-97.82	-93.45
Dy	607.00	-27.85	-91.49	-96.21	-95.95	-97.30	-98.49	-97.30	396.71	89.14	-90.57	-92.92	-97.82	-94.31
Но	546.04	-30.31	-91.89	-95.80	-96.05	-97.04	-98.29	-96.93	232.68	26.56	-93.00	-94.32	-98.10	-95.35
Er	471.35	-32.09	-92.16	-95.71	-96.10	-96.91	-98.20	-96.88	164.49	4.72	-94.04	-94.81	-98.10	-95.72
Tm	540.50	-23.37	-91.00	-95.08	-95.36	-96.42	-97.80	-96.34	134.00	-2.97	-94.49	-95.34	-98.00	-96.08
Yb	255.30	-17.38	-90.44	-94.81	-95.04	-96.08	-97.64	-96.12	110.81	-5.62	-94.55	-95.64	-97.81	-96.15
Lu	369.58	-31.84	-92.17	-95.51	-95.85	-96.57	-97.96	-96.58	63.47	-28.01	-95.55	-96.31	-98.05	-96.80

Table 9 Mass balance evaluation (in %) of PGE

	Nkamou	una weath	ering materials						Mang North wea	thering material	ls			
	Coarse	saprolite	Fine saprolite	Lower n horizon	odular	Upper n horizon	odular	Loose clayey horizon	Coarse saprolite	Fine saprolite	Nodula	r horizon		Loose clayey horizon
	Base	Тор		Matrix	Nodules	Matrix	Nodules				Base	matrix	p.i.d.	
Symbols: Depth (m):	NK3 -18.00	NK9 -11.50	NK1 -9.00	NK5 -5.60	NK2 -5.60	NK7 -1.50	NK4 -1.50	NK8 -0.50	MA5 -15.00	MA2 -10.50	MA7 -8.50	MA1 -4.50	MA3 -4.50	MA4 -0.50
Ir	48.61	-75.79	-97.93	-99.44	-99.08	-99.69	-99.95	-99.70	13.28	-55.81	-98.23	-99.10	-99.45	-99.16
Ru	3.06	-84.31	-98.29	-99.36	-98.65	-99.69	-99.85	-99.66	-57.23	-77.76	-98.92	-99.40	-99.63	-99.51
Rh	32.54	-81.85	-98.15	-99.17	-98.15	-99.68	-99.85	-99.67	-22.14	-72.42	-98.53	-99.19	-99.40	-99.41
Pt	115.96	-72.35	-98.02	-99.09	-97.99	-99.58	-99.62	-99.54	1775.00	588.48	-74.21	-81.32	-80.32	-89.69
Pd	37.69	-76.62	-97.75	-99.09	-97.47	-99.50	-99.47	-99.53	542.86	147.40	-90.41	-93.97	-89.07	-95.18

of profiles (Boulangé and Colin, 1994). This element accumulation could also result from leaching after dissolution of transported minerals in the upper part of the lateritic profiles (Bitom et al., 2003). Uranium accumulation on the other hand could be linked to the persistence of relictual heavy minerals (Lowson et al., 1986). The enrichment of REE in the saprolite zone indicates the control of evolving secondary minerals in the REE redistribution during weathering processes (Tripathi and Rajamani, 2007). Oxidation ability, insolubility and stability of Ce in laterites might have been responsible for its accumulation in the weathered materials. The enrichment of Fe, Mn, Ti, some trace elements and lanthanides is comparable to that of the same elements in ferruginous nodules in Southern India (Tripathi and Rajamani, 2007) or in the Kaya lateritic toposequence (Burkina Faso) by Dequincey et al. (2006).

The PGE accumulation in the saprolite correlates with the predominance of Fe-oxides (magnetite, goethite and hematite) in the weathered materials, this shows that PGE could be associated in the Fe-oxides (Traoré et al., 2006) which are very resistant to supergene weathering (Bowles, 1995). These alloys are found in lateritic soils of East Madagascar (Salpéteur et al., 1995), Sierra Leone (Bowles, 1995) and New-Caledonia (Augé, 1993; Traoré et al., 2006). Platinum accumulation in the saprolite zone could be due to the mechanical migration of Pt from the top towards the saprolite zone (Wood, 1996; Azaroual et al., 2001). Palladium may be mobilizing as Pd-chloride complexes during weathering of serpentinites. Pd-chloride complexes can be easily transported through a rock with minimal acid- and oxidizing-buffering capacity, such as clean sandstone (Wood and Normand, in press); this could explain its high concentration in the saprolite (Mang profile). The depletion of PGE in the upper horizons may be due to their stability in the supergene environment.

#### 11. Conclusions

The results of this study lead us to the following conclusions:

- (1) The serpentinites are characterized by high SiO<sub>2</sub> and MgO contents, very low trace, rare earth and platinum-group element contents. Lanthanide and PGE contents are higher in the Nkamouna sample than in Mang North, less affected by weathering processes. Normalized REE patterns according to the CI chondrites reveal that some light REE (La, Ce, Pr, Nd) enrichment process have occurred in the Nkamouna sample; all REE are below chondrites abundances in Mang sample. The (La/Yb)<sub>N</sub> ratio value is higher in the Nkamouna sample than in Mang one. Normalized PGE patterns according to the same CI chondrites reveal a negative Pt anomaly in the Mang North.
- (2) All element contents increase highly from the parent rock to the coarse saprolite. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents decrease along the profiles contrarily to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>.

The contents of alkali and alkaline oxides are under detection limit. In the coarse saprolite, Fe, Mn and Ti have been enriched concomitantly to the removal of Si and Al, and the high depletion of the alkali and alkaline oxides.

- (3) High concentrations of Cr, Ni and Co occur especially in the saprolite and nodular horizons. Copper, Zn and Sc contents decrease from the saprolite zone to the clayey surface soil, contrarily to Zr, Th, U, Be, Sb, Sn, W, Ta, Sr, Rb, Hf, Y, Li, Ga, Nb and Pb contents that increase along the profile. The mass balance calculation reveals that all the trace elements have been depleted in both profiles, except Cr, Co, Zn, Sc, Cu, Ba, Y, Ga, U and Nb that have been accumulated in the saprolite zone.
- (4) High REE concentrations are observed in the weathered materials, particularly in light REE in nodules of the Nkamouna profile. Normalized REE reveal the presence of positive Ce anomalies in all the weathered materials and negative Eu anomalies only at the bottom of the coarse saprolite (Nkamouna profile). High positive Ce anomalies are particularly observed in REE patterns related to nodular horizons. An additional calculation method for lanthanide anomalies, using NASC data, confirms positive Ce anomalies in several weathered materials except in nodules of the upper nodular horizon (Nkamouna profile). REE have been abundantly accumulated in the saprolite zone. They have been depleted along the rest of the profiles. The  $(La/Yb)_N$  ratio values are lower in the Nkamouna profile than in Mang North.
- (5) Platinum-group elements have high concentrations at the bottom of the saprolite zone and in the nodules. The normalized PGE patterns show positive Pt anomalies and negative Ru anomalies. The mass balance calculations reveal the accumulation of Pt, Pd and Ir in the coarse saprolite of both profiles. Meanwhile, Ru and Rh have been accumulated only at the bottom of the coarse saprolite (Nkamouna profile).
- (6) From a general point of view, after the weathering of the parent rock and the mobilization of their constitutive elements, two types of those element redistribution can be noted:
  - (i) the first one is characterized by an absolute and continuous depletion of the elements from the parent rock towards the top of the profiles. The elements concerned here are all the major elements (except Fe, Mn and Ti) and some trace elements like Ni, Sb, W, Rb, Sr and Ta;
  - (ii) in the second type, there is a high enrichment in the saprolite zone, before progressive depletion along the profiles. The elements concerned here are Fe, Mn and Ti, some trace elements, mainly siderophile elements like Cr, Co, Sc, Cu, Y, Zn, Ga and Nb, plus other trace elements like Ba and U, all rare earth and platinum-group elements.

(7) This study reveals that the weathering profiles are autochtonous, except in the upper part of the soils, where some allochtonous materials are revealed by the presence of zircon grains.

#### Acknowledgements

This work was supported by Grants from Geology Department of University of Toronto (Canada) for stages of samples preparation and analysis. The authors are grateful to James E. Mungall (University of Toronto, Canada) and Germain M. Mboudou (University of Buea, Cameroon) for their helpful comments on the original manuscript. The editor (Pr. S. Muhongo), Dr. J.J. Braun and other two anonymous reviewers are gratefully thanked for their constructive comments. This work is a contribution to IGCP 479 Project.

#### References

- Augé, Th., 1993. Minéraux du groupe du platine en Nouvelle-Calédonie. C. R. Acad. Sci. Paris 316 (II), 91–97.
- Azaroual, M., Romd, B., Freyssinet, P., Disnar, J.R., 2001. Solubility of platinum in aqueous solutions at 25 °C and pHs 4 to 10 under oxiding conditions. Geochim. Cosmochim. Acta 65 (24), 4453–4466.
- Balashov, Y., Ronov, A.B., Migdisov, A.A., Turanskaya, N.V., 1964. The effects of climate and facies environment on the fractionation of rare earth elements during sedimentation. Geochem. Int. 10, 951–969.
- Bitom, D., Volkoff, B., Abossolo-Angue, M., 2003. Evolution and alteration in situ of a massive iron duricrust in Central Africa. J. Afr. Earth Sci. 37, 89–101.
- Boulangé, B., Colin, F., 1994. Rare earth element mobility during conversion of nepheline syenite into lateritic bauxite at Passo-Quatro, Minas Gerais, Brazil. Appl. Geochem. 96, 701–711.
- Bowles, J.F.W., 1986. The development of platinum-group minerals in laterites. Econ. Geol. 81, 1278–1285.
- Bowles, J.F.W., 1995. The development of Platinum-Group Minerals (PGM) in laterites: mineral morphology. Chron. Rech. Min. 520, 55– 63.
- Bowles, J.F.W., Gize, A.P., Cowden, A., 1994. The mobility of the platinum-group elements in the soils of the Freetown Peninsula, Sierra Leone. Can. Miner. 32, 957–967.
- Braun, J.J., Pagel, M., 1990. U, Th and REE in the Akongo lateritic profile (SW Cameroon). Chem. Geol. 84, 357–359.
- Braun, J.-J., Ndam Ngoupayou, J.-R., Viers, J., Dupre, B., Bedimo Bedimo, J.-P., Boeglin, J.-L., Robain, H., Nyeck, B., Freydier, R., Sigha Nkamdjou, L., Rouiller, J., Muller, J.-P., 2005. Present weathering rates in a humid tropical watershed: Nsimi, South Cameroon. Geochim. Cosmochim. Acta 69 (n°2), 357–387.
- Braun, J.-J., Pagel, M., Herbillon, A., Rosin, Ch., 1993. Mobilisation and distribution of REEs and thorium in syenitic lateritic profile: a mass balance study. Geochim. Cosmochim. Acta 57, 4419–4434.
- Braun, J.-J., Pagel, M., Muller, J.-P., Bilong, P., Michard, A., Guillet, B., 1990. Cerium anomalies in lateritic profiles. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 781–795.
- Braun, J.-J., Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Ndam, J., Muller, J.P., 1998. Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: the implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. Geochim. Cosmochim. Acta 62 (2), 273–299.
- Cornu, S., Lucas, Y., Lebon, E., Ambrosi, J.-P., Luizão, F., Rouiller, J., Bonnay, M., Neal, C., 1999. Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, Central Amazonia. Geoderma 91, 281–295.

- Decarreau, A., Courtois, C., Steinberg, M., 1979. Comportement des éléments de la première série de transition et des lanthanides dans les altérations naturelles et expérimentales. Publ. ERA n° 765 du CNRS, 29-34.
- Dequincey, O., Chabaux, F., Leprun, J.C., Paquet, H., Clauer, N., Larque, P., 2006. Lanthanide and trace element mobilization in a lateritic toposequence: inferences from the Kaya laterite in Burkina Faso. Eur. J. Soil Sci. 57 (6), 816–830.
- Kabata-Pendias, A., 2001. Traces Elements in Soils and Plants, third ed. CRC Press. LLc, USA, pp. 413.
- Kronberg, B.I., Nesbitt, H.W., Fyfe, W.S., 1987. Mobilities of alkalis, alkaline earth and halogens during weathering. Chem. Geol. 60, 41–49.
- Kurtz, A.C., Derry, L.A., Chadwick, O.A., Alfano, M.J., 2000. Refractory element mobility in volcanic soils. Geology 28 (8), 683–686.
- Lasserre, M., Soba, D., 1976. Age libérien des granitoïdes et des gneiss à pyroxènes du Cameroun méridional. Bull. BRGM 2 (IV: 1), 17–32.
- Laufer, F., Yariv, S., Steinberg, M., 1984. The adsorption of quadrivalent cerium by kaolinite. Clay Miner. 19, 137–149.
- Lee, C.A., 1983. Trace and Platinum Group Elements geochemistry and the development of the Merensky unit of the Western Bushveld complex. Min. Depos. 18, 173–190.
- Letouzey, R., 1985. Notice explicative de la carte phytogéographique du Cameroun à l'échelle de 1/500 000. Institut de la Carte Internationale de Végétation, Toulouse, pp. 240.
- Lowson, R.T., Short, D.A., Davey, B.G., Gray, D.J., 1986. <sup>238</sup>U/<sup>238</sup>U and <sup>230</sup> Th/<sup>234Th</sup> activity ratios in minerals phases of alteritic weathered zone. Geochim. Cosmochim. Acta 50, 1697–1702.
- Lucas, Y., 2001. The role of plants in controlling rates and products of weathering: importance of biological pumping. Ann. Rev. Earth Planet Sci. 29, 135–163.
- Manceau, A., Schlegel, M.L., Musso, M., Sole, V.A., Gauthier, C., Petit, P.E., Trolard, F., 2000. Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 3643–3661.
- Manikyamba, C., Khanna, T.C., 2007. Crustal growth processes as illustrated by the Neoarchaean intraoceanic magmatism from Gadwal greenstone belt, Eastern Dharwar craton, India. Gondwana Res. 11 (4), 476–491.
- Marker, A., de Oliveira, J.-J., 1990. The formation of rare earth element scavenger minerals in weathering products derived from alkaline rocks in SE-Bahia, Brazil. Chem. Geol. 84, 373.
- McDonough, W.F., Sun, S.-S., 1995. The composition of the Earth. Chem. Geol. 120, 223–253.
- McLennan, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin, B.R., McKay, G.A. (Ed.), Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. Rev. Miner. 21, 169–196.
- Middelburg, J-J., Van Der Veijden, C.H., Woittiez, J.R.W., 1988. Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks. Chem. Geol. 68, 253– 273.
- Moreira-Nordemann, L.-M., Sieffermann, G., 1979. Distribution of Uranium in soil profiles of Bahia State, Brazil. Soil Sci. 127, 275–280.
- Moroni, M., Girardi, V.A.V., Ferrario, A., 2001. The Serra Pelada Au-PGE deposit, Serra dos Carajás (Pará State, Brazil): geological and geochemical indications for a composite mineralising process. Miner. Deposita 36, 768–785.
- Muller, J.-P., Calas, G., 1989. Tracing kaolinites through their defect carters: kaolinite paragenesis in a laterite (Cameroon). Econ. Geol. 84, 694–707.
- Mungall, J.E., Martin, R.F., 1994. Severe leaching of trachyte glass without devitrification, Terceira, Azores. Geochim. Cosmochim. Acta 58, 75–83.
- Nahon, D., Merino, E., 1997. Pseudomorphic replacement in tropical weathering: evidence, geochemical consequences and kinetic-rheological origin. Am. J. Sci. 297, 393–417.
- Nesbitt, H.W., Wilson, R.E., 1992. Recent chemical weathering of basalts. Am. J. Sci. 292 (10), 740–777.

- Ottonello, G., Piccardo, G.B., Ernst, W.G., 1979. Petrogenesis of some Ligurian peridotites, II. Rare earth element chemistry. Geochim. Cosmochim. Acta 43, 1273–1284.
- Richardson, T., Burnham,O.M., 2002. Precious metal analysis at the Geoscience Laboratories: results from the new low-level analytical facility. In Summary of Field Work and Other Activities 2002, Ontario Geological Survey, Open File Report 6100, 35, pp. 1–5.
- Salpéteur, I., Martel-Jantin, B., Rakotomanana, D., 1995. Pt and Pd mobility in ferrallitic soils of the west Andriamena area (Madagascar). Evidence of a supergene origin of some Pt and Pd minerals. Chron. Rech. Min. 520, 27–45.
- Seme Mouangué, A.C., 1998. Géochimie, métamorphisme et métallogénie des formations ultrabasiques du secteur-est de Lomié. Thèse Doctorat 3<sup>e</sup> Cycle, Université de Yaoundé I, pp. 155.
- Singh, B., Sherman, D.M., Gilkes, R.J., Wells, M.A., Mosselmans, J.F.W., 2000. Structural chemistry of Fe, Mn and Ni in synthetic hematites as determined by extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. Clay Clay Miner. 48, 521–527.
- Singh, B., Sherman, D.M., Gilkes, R.J., Wells, M.A., Mosselmans, J.F.W., 2002. Incorporation of Cr, Mn and Ni into goethite (α-FeOOH): mechanism from extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. Clay Miner. 37, 639–649.
- Tardy, Y., 1993. Pétrologie des latérites et des sols tropicaux. Ed. Masson, Paris, pp. 459.
- Tashko, A., Laskou, M., Eliopoulos, D., Economou-Eliopoulos, M., 1996. The Behaviour of Pt, Pd and Au during lateritization process of the ultramafic rocks of the Shebenic-Pogradec massif, Albania: plate tectonic aspects of the alpine metallogeny in the Carpatho-Balkan

region. In: Proceedings of the Annual Meeting of IGCP Project 356, Sofia, 1996, pp. 121–131.

- Temgoua, E., Bitom, D., Bilong, P., Lucas, Y., Pfeiffer, H.R., 2002. Démantèlement des paysages cuirassés anciens en zones forestières tropicales d'Afrique centrale: formation d'accumulations ferrugineuses actuelles en bas de versant. C. R. Géosci. 334, 537–543.
- Traoré, D., Beauvais, A., Augé, T., Chabaux, F., Parisot, J.-C., Cathelineau, M., Peiffert, C., Colin, F., 2006. Platinum and palladium mobility in supergene environment: the residual origin of the Pirogues River mineralization, New Caledonia. J. Geochem. Explor. 88, 350– 354.
- Trescases, J.-J., 1975. L'évolution géochimique supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale. Formation des gisements nickellifères de Nouvelle-Calédonie. Mém. ORSTOM 78, 259 p.
- Tripathi, K.J., Rajamani, V., 2007. Geochemistry and origin of ferruginous nodules in weathered granodioritic gneisses, Mysore plateau, Southern India. Geochim. Cosmochim. Acta 71 (7), 1674–1688.
- Wood, S.A., 1996. The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). Ore Geol. Rev. 11, 1–31.
- Wood, S.A., Normand, C., 2007. Mobility of palladium chloride complexes in mafic rocks: insights from a flow-through experiment at 25 °C using air-satured, acid, and Cl-rich solutions. J. Petrol. Miner., in press, doi:10.1007/s00710-007-0193-5.
- Yongué-Fouateu, R., Ghogomu, R.T., Penaye, J., Ekodeck, G.E., Stendal, H., Colin, F., 2006. Nickel and cobalt distribution in the laterites of the Lomié region, South-East Cameroon. J. Afr. Earth Sci. 45, 33–47.

ELSEVIER



### Journal of African Earth Sciences

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jafrearsci

### Negative cerium anomalies in the saprolite zone of serpentinite lateritic profiles in the Lomié ultramafic complex, South-East Cameroon

### Paul-Désiré Ndjigui\*, Paul Bilong, Dieudonné Bitom

Department of Earth Sciences, University of Yaoundé 1, P.O. Box: 812 Yaoundé, Cameroon

#### ARTICLE INFO

Article history: Received 6 December 2007 Received in revised form 12 August 2008 Accepted 15 September 2008 Available online 4 October 2008

Keywords: Cameroon Serpentinites Laterites Lanthanides Anomalies Mass balance

#### ABSTRACT

Strong negative cerium anomalies are developed in the saprolite zone of two serpentinite lateritic profiles in the Mada region of the Kongo–Nkamouma massif in the Lomié ultramafic complex (South-East Cameroon).

The total lanthanide contents increase strongly from the parent rock (1.328 ppm) to the weathered materials (ranging from 74.32 to 742.18 ppm); the highest value is observed in the black nodules from the western weathering profile and the lowest one in the top of the clayey surface soil from the same profile. The lanthanide contents, except cerium, are highest in the saprolite and decrease along the profile. The light REE contents are very high compared to those of the heavy REE (LREE/HREE ranging from 3.21 to 44.37). The lanthanides normalized with respect to the parent rock reveal: (i) strong negative Ce anomalies with  $[Ce/Ce^*]$  ranging from 0.006 to 0.680 in the saprolite zone; (ii) strong positive Ce anomalies with  $[Ce/Ce^*]$  ranging from 1.23 to 23.96 from the top of the saprolite to the clayey surface horizon; (iii) positive Eu anomalies with  $[Eu/Eu^*]$  ranging from 2.09 to 2.41 in all the weathered materials.

Mass balance evaluation shows that, except cerium, lanthanides have been highly accumulated in the saprolite zone and moderately concentrated in the upper part of both profiles. Cerium has been highly accumulated in the nodules of the West Mada profile. The presence of negative Ce anomalies is confirmed by its low degree of accumulation whereas the positive ones are related to its high degree of accumulation.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

#### 1. Introduction

Several works have already been done on the lanthanide fractionation in weathered materials developed from crystalline rocks in tropical zone (Braun et al., 1990, 1998; Marsh, 1991; Brown et al., 2003; Dequincey et al., 2006; Ndjigui et al., 2008). The normalization of lanthanides relative to the parent rock has shown that positive or negative cerium anomalies are characteristic of the weathering environments (Middelburg et al., 1988; Braun et al., 1998; Wood et al., 2006); negative Ce anomalies are synonymous of oxidizing conditions (Brookins, 1989). Another lanthanide which presents anomalies in rocks, weathered materials or in waters is europium. The configuration of the 4f electron shell allows Ce and Eu to deviate from the general 3+ valency, the elements may develop anomalies due to reduction  $(Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+})$  or oxidation  $(Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+})$  (Neal and Taylor, 1989). The first works published on the behaviour of lanthanides in lateritic mantles of the Central Africa zone are those of Braun et al. (1990, 1993, 1998), which have shown that positive Ce anomalies are observed in the saprolite zone while the negative ones are perceptible in the upper horizons. Boulangé and Colin (1994) have reported the strong positive Ce anomalies along the lateritic bauxitic profile at Passa Quatro (Brazil). Ndjigui et al. (2008) have shown that the positive Ce anomalies are observed along two lateritic profiles developed on serpentinites in the Lomié ultramafic complex (SE Cameroon). No previous investigations have been carried out on the presence of negative Ce anomalies in lateritic saprolite zone of the tropical humid zone. The aim of this work is to document and explain the presence of negative Ce anomalies in the saprolite zone of both lateritic profiles.

#### 2. Geographical and geological setting

The Mada region is located in the central part of the Kongo–Nkamouna massif within the Lomié ultramafic complex, South-East Cameroon (Fig. 1). The characteristic morphology of this region is a lowland plateau whose altitude seldom goes above 720 m (Fig. 2). The total annual precipitation is about 1600 mm (Suchel, 1987), thus, favorable for the development of a dense evergreen forest which is strongly anthropogenized around the villages (Letouzey, 1985). The basement rock is constituted by serpentinites which are intrusive in micaschists and quartzites (Seme Mouangué, 1998), and dated from the pan-African orogeny



<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +237 9954 37 74; fax: +237 2222 62 62. *E-mail address*: Indjigui@yahoo.fr (P.-D. Ndjigui).

<sup>1464-343</sup>X/\$ - see front matter  $\odot$  2008 Elsevier Ltd. All rights reserved. doi:10.1016/j.jafrearsci.2008.09.002



Fig. 1. Geological map of the Lomié region (from Seme Mouangué, 1998; modified by Toteu et al., 2006): 1. Chad; 2. C.A.R.; 3. Congo D.R.; 4. Gabon; 5. Equatorial Guinea; 6. Atlantic Ocean; 7. Nigeria; 8. Yaoundé; 9. Lomié; 10. Dja Group; 11. metagabbros, tonalites and amphibolites; 12. micaschists and schists; 13. migmatitic gneiss and micaschists; 14. undifferenciated archean Ntem unit; 15. serpentinized ultramafic rocks; 16. study area (Fig. 2. Kongo area); 17. Massins; 18. Zoulabot I; 19. Ngoïla.

(610 Ma) (Toteu et al., 2006). The main soils are the red ferrallitic soils on the hills and peneplains, and the hydromorphic soils in the marshy valleys.

#### 3. Material and methods

An unweathered serpentinite sample has been collected on an outcrop near the studied pits (Fig. 2) together with seventeen samples of the weathered materials (seven in the east profile and ten in the west profile). The terminology adopted for the description is that of Tardy (1993). The serpentinite is a massive and greenish rock, constituted by 90% of antigorite associated to magnetite and magnesite (Table 1). Geochemically, SiO<sub>2</sub> and MgO contents are high (38.99 wt.% SiO<sub>2</sub> and 39.70 wt.% MgO; SiO<sub>2</sub>/MgO~1), while Fe (7.20 wt.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and Al (1.00 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) are equally quite well represented (Table 2).

The two weathering profiles are located in the East and the West of the Mada zone respectively (Fig. 2). The East Mada profile is 14.4 m thick above the water table and is made up of four layers, from bottom to top (Fig. 3):

- a coarse saprolite (4.4 m), which is clayey, green and stratified. This assemblage is dominated by magnetite, talc, smectites and goethite (Table 1). This layer is mainly constituted by Si (33.64 wt.% SiO<sub>2</sub>), Fe (34.75 wt.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and Al (7.93 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), with small amounts of Mg (2.66 wt.% MgO), Ca (0.63 wt.% CaO), Mn (0.42 wt.% MnO) and Ti (0.06 wt.%) (Table 2). In the clayey green material, the mineral assemblage and SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents are the same to those of the whole fraction (Tables 1 and 2). Meanwhile, MnO, MgO and CaO contents decrease (Table 2);
- a fine saprolite (4 m); it is clayey, loose, red and strewn by numerous plates. This assemblage is constituted by goethite, magnetite, talc, kaolinite and smectites, and small amounts of lithiophorite, quartz and maghemite (Table 1). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO and TiO<sub>2</sub> contents increase, whereas those of SiO<sub>2</sub> and MgO decrease (Table 2);
- a nodular horizon (3 m) composed of goethitic and hematitic brown nodules, embedded into a red loose matrix. The mineral assemblage of this matrix is dominated by goethite, hematite, kaolinite and gibbsite (Table 1). Fe, Al and Si are the most abun-



Fig. 2. Sketch of geological and topographic map of Kongo area and location of the studied pits: 1. marshes; 2. roads; 3. contour line; 4. rivers; 5. Mada region; 6. Edje river; 7. Mada river; 8. Kongo-Nkamouna ultramafic massif (serpentinites); 9. Surrounding rocks (micaschists and quartzites); 10. West Mada weathering profile; 11. East Mada weathering profile; 12. serpentinite outcrop.

dant elements both in the nodules (50.27 wt.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 17.87 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15.43 wt.% SiO<sub>2</sub>) and in the matrix (36.27 wt.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 23.39 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 23.70 wt.% SiO<sub>2</sub>). Accessory, the matrix is composed of 1.42 wt.% TiO<sub>2</sub>, 0.14 wt.% MnO, 0.06 wt.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 0.05 wt.% MgO (Table 2);

 a red loose clayey horizon (3 m), mineralogically and geochemically similar to underlying matrix (Tables 1 and 2). Accessory TiO<sub>2</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents increase.

The second profile is 21 m thick above the water table and can be divided, from bottom to top, into five layers (Fig. 4):

 a coarse saprolite (6 m); it is dark red, sandy to clayey, and loose. The bottom is dominated by a red material strewn by millimetric layers (Fig. 4). The mineral assemblage is constituted by goethite, maghemite, hematite, magnetite, kaolinite, quartz and talc (Table 1). The bottom is mainly constituted by Fe (55.93 wt.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Si (15.27 wt.% SiO<sub>2</sub>) and Al (14.13 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Accessory elements include 0.94 wt.% MnO, 0.65 wt.% MgO, 0.52 wt.% TiO<sub>2</sub> and 0.07 wt.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Table 2). The upper part is constituted by variegated millimetric layers. The mineral assemblage and the chemical composition are similar to those of the bottom (Tables 1 and 2); except the slight increase of MgO contents (Table 2);

- a fine saprolite (2.25 m) predominantly yellow and patched. The mineral assemblage is similar to that obtained in the coarse saprolite (Table 1). It is mainly dominated by Fe (51.49 wt.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MnO and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents decrease, whereas those of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> increase (Table 2);
- a nodular horizon (3.75 m) constituted of nodules with are welded together by a loose matrix. Nodules are black or brown, goethitic, hematitic and slightly kaolinitic. Fe is the most abundant element (62.26 wt.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the black nodules, 64.31 wt.%

#### Table 1

Mineralogical composition of serpentinites and the weathered materials.

	Parent	East Mada	weathered ma	terials					West M	ada weat	hered materia	als						
	rock	Coarse sap	rolite	Fine sap	rolite	Nodula	r horizon	Loose clayey horizon	Coarse s	aprolite	Fine saprolite	Nodulai	horizon		Iron du horizon	ricrust	Loose cla horizon	ayey
		Whole fraction	Green Material	Bottom	Тор	Matrix	nodules		Bottom	Тор		Matrix	Black nodules	Brown nodules	Matrix	Iron duricrust	Bottom	Тор
Depth (m)	-	-12.8	-12.8	-10.5	-7.0	-4.5	-4.5	-0.5	-19.5	-15.5	-13.5	-11.0	-11.0	-11.0	-7.5	-7.5	-5.5	-0.5
Code	NA2	MD17	MD11	MD16	MD13	MD14	MD15	MD12	MD21	MD29	MD25	MD26	MD22	MD20	MD27	MD23	MD28	MD24
Minerals																		
Antigorite	+++	_	_	-	_	-	-	_	-	-	_	-	_	_	-	_	-	-
magnesite	3	_	_	_	_	-	-	-	-	-	-	-	_	-	-	_	-	-
Magnetite	+	+++	++	++	_	-	-	-	+	+	_	-	_	_	-	_	-	-
Maghemite	-	-	-	_	+	+	-	+	++	-	+	+	+	_	+	_	+	+
Goethite	-	++	+++	+++	+	+++	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	++	++
Hematite	_	-	-	-	++	++	+++	++	+	+	+	+	+++	+++	++	+++	+++	+++
Kaolinite	-	-	-	+	++	++	+	++	+	+	++	++	++	++	++	++	++	++
Gibbsite	-	-	-	_	++	++	-	+	-	-	_	+	_	_	+	_	+	+
Talc	_	+++	++	+	-	_	-	-	+	+	+	+	_	-	3	_	-	_
Smectites	-	++	+++	+	_	-	_	-	-	-	_	-	_	-	_	_	-	-
Lithiophorite	-	_	-	_	+	-	_	-	-	-	_	-	_	-	_	_	-	-
Quartz	_	+	+	+	+	+	+	++	+	+	+	+	+	+	+	+	++	++
Anatase	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

+++: very abundant; ++: abundant; +: poorly represented; ε: trace; -: non identified.

#### Table 2

Major elements contents (in wt.%) in the serpentinites and in the weathered materials.

Code	D.l.	Parent	East Mada	a weathered	materials					West Mac	la weathere	ed materials							
		rock	Coarse sa	prolite	Fine sapr	olite	Nodular	horizon	Loose clayey horizon	Coarse sa	prolite	Fine saprolite	Nodular	horizon		Iron dur horizon	crust	Loose clay horizon	yey
			Whole fraction	Green material	Bottom	Тор	Matrix	Nodules		Bottom	Тор		Matrix	Black nodules	Brown nodules	Matrix	Iron duricrsut	Bottom	Тор
	-	NA2	MD17	MD11	MD16	MD13	MD14	MD15	MD12	MD21	MD29	MD25	MD26	MD22	MD20	MD27	MD23	MD28	MD24
wt%																			
SiO <sub>2</sub>	0.01	38.99	33.64	33.09	25.43	12.54	23.70	15.43	22.52	15.27	17.02	15.86	20.60	8.52	8.52	23.08	16.60	22.14	23.25
$Al_2O_3$	0.01	1.00	7.93	7.65	9.45	16.16	23.39	17.87	22.88	14.13	13.66	15.99	18.47	12.58	12.60	21.78	13.75	22.78	22.36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	7.20	34.75	35.47	43.32	53.39	36.27	50.27	36.90	55.93	54.94	51.49	45.64	62.26	64.31	39.10	49.34	38.73	37.03
MnO	0.01	0.16	0.42	0.05	0.18	2.02	0.14	0.19	0.11	0.94	0.88	0.88	0.85	3.45	0.63	0.24	0.06	0.22	0.27
MgO	0.01	39.70	2.66	1.70	1.27	<dl< td=""><td>0.05</td><td><dl< td=""><td>0.25</td><td>0.65</td><td>1.11</td><td>0.79</td><td>0.52</td><td>0.02</td><td><dl< td=""><td>0.45</td><td><dl< td=""><td>0.22</td><td>0.37</td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	0.05	<dl< td=""><td>0.25</td><td>0.65</td><td>1.11</td><td>0.79</td><td>0.52</td><td>0.02</td><td><dl< td=""><td>0.45</td><td><dl< td=""><td>0.22</td><td>0.37</td></dl<></td></dl<></td></dl<>	0.25	0.65	1.11	0.79	0.52	0.02	<dl< td=""><td>0.45</td><td><dl< td=""><td>0.22</td><td>0.37</td></dl<></td></dl<>	0.45	<dl< td=""><td>0.22</td><td>0.37</td></dl<>	0.22	0.37
CaO	0.01	0.01	0.63	0.10	0.09	<dl< td=""><td>0.01</td><td><dl< td=""><td>0.01</td><td>0.01</td><td>0.02</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.01</td><td><dl< td=""><td>0.01</td><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	0.01	<dl< td=""><td>0.01</td><td>0.01</td><td>0.02</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.01</td><td><dl< td=""><td>0.01</td><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	0.01	0.01	0.02	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.01</td><td><dl< td=""><td>0.01</td><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.01</td><td><dl< td=""><td>0.01</td><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.01</td><td><dl< td=""><td>0.01</td><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td>0.01</td><td><dl< td=""><td>0.01</td><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	0.01	<dl< td=""><td>0.01</td><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	0.01	<dl< td=""></dl<>
Na <sub>2</sub> O	0.01	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.02</td><td>0.03</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.02</td><td>0.03</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.02</td><td>0.03</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.02</td><td>0.03</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td>0.02</td><td>0.03</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	0.02	0.03	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>
K <sub>2</sub> O	0.01	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.03</td><td>0.06</td><td>0.05</td><td>0.07</td><td>0.02</td><td><dl< td=""><td>0.02</td><td>0.03</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.05</td><td>0.01</td><td>0.06</td><td>0.06</td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.03</td><td>0.06</td><td>0.05</td><td>0.07</td><td>0.02</td><td><dl< td=""><td>0.02</td><td>0.03</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.05</td><td>0.01</td><td>0.06</td><td>0.06</td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.03</td><td>0.06</td><td>0.05</td><td>0.07</td><td>0.02</td><td><dl< td=""><td>0.02</td><td>0.03</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.05</td><td>0.01</td><td>0.06</td><td>0.06</td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td>0.03</td><td>0.06</td><td>0.05</td><td>0.07</td><td>0.02</td><td><dl< td=""><td>0.02</td><td>0.03</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.05</td><td>0.01</td><td>0.06</td><td>0.06</td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	0.03	0.06	0.05	0.07	0.02	<dl< td=""><td>0.02</td><td>0.03</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.05</td><td>0.01</td><td>0.06</td><td>0.06</td></dl<></td></dl<></td></dl<>	0.02	0.03	<dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.05</td><td>0.01</td><td>0.06</td><td>0.06</td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td>0.05</td><td>0.01</td><td>0.06</td><td>0.06</td></dl<>	0.05	0.01	0.06	0.06
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.04	0.06	0.08	0.09	0.41	1.42	0.85	1.51	0.52	0.31	0.44	0.79	0.27	0.19	1.20	0.78	1.36	1.43
$P_2O_5$	0.01	<dl< td=""><td>0.01</td><td><dl< td=""><td>0.01</td><td>0.04</td><td>0.10</td><td>0.15</td><td>0.14</td><td>0.07</td><td>0.03</td><td>0.05</td><td>0.05</td><td>0.04</td><td>0.03</td><td>0.08</td><td>0.08</td><td>0.08</td><td>0.12</td></dl<></td></dl<>	0.01	<dl< td=""><td>0.01</td><td>0.04</td><td>0.10</td><td>0.15</td><td>0.14</td><td>0.07</td><td>0.03</td><td>0.05</td><td>0.05</td><td>0.04</td><td>0.03</td><td>0.08</td><td>0.08</td><td>0.08</td><td>0.12</td></dl<>	0.01	0.04	0.10	0.15	0.14	0.07	0.03	0.05	0.05	0.04	0.03	0.08	0.08	0.08	0.12
LOI	0.05	12.54	18.07	19.26	16.87	13.46	13.67	13.35	14.56	10.36	10.99	12.38	11.98	11.42	11.82	12.95	16.33	13.13	14.11
Total	-	99.64	98.17	97.40	96.71	98.05	98.83	98.19	98.95	97.90	98.96	97.90	98.93	98.56	98.10	98.94	96.95	98.73	99.00

dl: detection limit.



**Fig. 3.** Macroscopic organization of the East Mada weathering profile: 1. coarse saprolite; 2. fine saprolite; 3. nodular horizon; 4. loose clayey horizon; 5. water table; 6. depth (m); 7. location samples; 8. vegetation.

 $Fe_2O_3$  in the brown nodules). The black nodules are more manganesiferous than the brown ones (Table 1). The loose matrix is red with a similar mineral assemblage to that of the fine saprolite (Table 2).  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  and  $TiO_2$  contents increase, whereas those of  $Fe_2O_3$ , MnO,  $P_2O_5$  and MgO decrease (Table 2);

- an iron duricrust horizon (3 m) constituted by blocks of iron duricrust that are embedded in the loose matrix. The duricrust blocks are mainly pisolitic with the same mineral assemblage as that of brown nodules (Table 1). They are more aluminous and twice siliceous as the previous nodules (Table 2). The loose matrix is dark red and constituted by hematite, goethite, kaolinite, quartz, gibbsite, maghemite, with talc traces (Table 1). This matrix is more aluminous and siliceous than the previous duricrust blocks (Table 2);
- a loose clayey horizon (6 m), dark red, mainly constituted by hematite, goethite, kaolinite and quartz (Table 1). Fe, Si and Al are the most abundant elements from 37 to 38 wt.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, from 22 to 23 wt.% SiO<sub>2</sub>, 22 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Accessory elements include 1.43 wt.% TiO<sub>2</sub>, 0.37 wt.% MgO and 0.12 wt.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Table 2).

The lanthanide analyses have been done in the Geoscience Laboratories at Sudbury (Canada). The powders have been previously



**Fig. 4.** Macroscopic organization of the West Mada weathering profile: 1. coarse saprolite; 2. yellow plate with black patches; 3. yellow plate; 4. red material; 5. black plate; 6. fine saprolite; 7. nodular horizon; 8. iron duricrust horizon; 9. loose clayey horizon; 10. water table; 11. depth (m); 12. location samples; 13. vegetation.

rusted then mixed with lithium tetraborate before being submitted for analyses in an ICP-MS instrument, type Perkin–Elmer Elan 9000. The IM-101 ICP-MS is a lithogeochemical package that focuses on the REE, LILE, and HSFE in which the trace elements are calibrated against solutions made up from single or multi-elemental solution standards. The instrumental precision of almost all lanthanides was above 5% ( $2\sigma$ ) for either all or 5 of the 6 compiled solutions where the elements were above the limit of quantification (LLoQ). Where the concentrations approached the LLoQ (e.g., La and Pr in the trace-element poor basalt standard BIR-1, or Eu in the rhyolite standard RGM-1), the error increased to between 5 and 8.5% (Burnham and Schweyer, 2004).

#### 4. Results

#### 4.1. Behaviour of lanthanides in the serpentinites

The Mada serpentinites are poor in lanthanides ( $\Sigma REE = 1.328 \text{ ppm}$ ). The light REE are more abundant than the heavy REE (LREE/HREE = 1.95). The normalization of the lanthanides has been done with respect to the chondrite values according to McDonough and Sun (1995); it indicates a platitude in the values with a strong negative Eu anomaly (Fig. 5). The ([Ce/Ce<sup>\*</sup>]) ratio value is very close to 1 (0.984).

#### 4.2. Distribution of lanthanides in the weathered materials

The total lanthanide contents increase strongly from the parent rock (serpentinites) to the weathered materials (Table 3).

In the East Mada profile, apart from cerium and to a lesser extent ytterbium, the lanthanide contents are highest at the base of the profile and then decrease from the coarse saprolite towards the clayey surface horizon (Table 3). The concentrations of cerium are less than 10 ppm in the whole fraction sample of the coarse saprolite, in the clayey green material (coarse saprolite) and at the base of the fine saprolite. The elements whose concentrations are high (>50 ppm) in some weathered materials are La, Ce and Nd. Europium contents are less than 5 ppm (Table 3). In the West Mada profile, the cerium contents are selectively high ([Ce] ranging from 18.12 to 687.91 ppm) in the nodular horizon (black nodules and matrix).

In the East Mada profile, the total lanthanide contents are highest (>270 ppm) in the saprolite, then decrease progressively towards the top of the profile. The (LREE/HREE) ratio values are below 3, low values are those of the coarse saprolite and the fine saprolite. They are more than at least tripled for the rest of the profile (Table 3). The ( $\Sigma REE/Ce$ ) ratio values are highest in the saprolite (29.60–218.10) and range between 1 and 2 in the rest of the profile (Table 3). Meanwhile, in the West Mada profile, the total lanthanide contents are highest in the black nodules (742.18 ppm), and are lowest in the top of the clayey surface soil (74.32 ppm). The (LREE/HREE) ratio values range between 3.76 and 44.37, the highest values are those of the nodular horizon and the lowest values are observed in the fine saprolite of both profiles (Table 3). The laterites of the Mada region are enriched in light lanthanides. The ( $\Sigma$ REE/Ce) ratio show high values (ranging from 1.07 to 6.70); these values are instead low with respect to those of East Mada weathering profile confirming that the materials of the West Mada mantle are more enriched in cerium (Table 3).



Fig. 5. REE chondrite pattern for the serpentinites. Chondrite normalization according to McDonough and Sun (1995).

#### 4.3. Normalization and fractionation of lanthanides

The lanthanide contents have been normalized with respect to the parent rock (serpentinites). The spectra of weathered materials of the East Mada profile are divided into two sub-groups: the first sub-group is constituted by materials of the saprolite which present important cerium descending peaks (Fig. 6). This category of materials shows spectra that are further away from the serpentinites. They include the elements from praseodymium to lutetium. The nature of these spectra is clear evidence of a strong enrichment in those elements (Fig. 6, Table 3).

The second sub-group, on the contrary, presents an evolutionary trend which is opposed to that of the previous one. This group is marked by cerium ascending peaks and ratios which are closer to the serpentinites including elements from praseodymium to lutetium (Fig. 6). This relationship therefore indicates depletion in those lanthanides from the upper part of the fine saprolite to the clayey surface soil (Fig. 6).

The  $([Ce/Ce^*])$  ratio values are far less than 1 (ranging from 0.006 to 0.060) in the whole fraction of the coarse saprolite, in the green clayey material of the same horizon and at the base of the fine saprolite. Values between 1 and 3 are observed from the upper part of the fine saprolite to the clayey surface soil (Table 3).

In the weathered materials of the West Mada profile, the normalized lanthanide patterns are grouped and indicate a constancy of values from gadolinium to lutetium (Fig. 7). Two categories of the Ce anomalies have been identified: negative anomalies in the saprolite and positive ones in the rest of the profile (Fig. 7). Those spectra also show very intense Ce peaks. The ([Ce/Ce<sup>\*</sup>]) ratio values confirm the presence of negative Ce anomalies with ([Ce/Ce<sup>\*</sup>]) ranging from 0.27 to 0.68) in the saprolite and positive ones in the rest of weathering profile ([Ce/Ce<sup>\*</sup>] varying between 1.26 to 23.96) in the rest of the weathering profile. The ([Eu/Eu<sup>\*</sup>]) ratio values oscillate between 2.11 and 2.41 (Table 3), they indicate positive Eu anomalies.

#### 4.4. $(La/Yb)_N$ fractionation

The  $(La/Yb)_N$  ratio values also indicate lanthanide fractionation in the weathered materials. In both weathering profiles, the  $(La/Yb)_N$  ratio values reveal a more important lanthanide real enrichment in the saprolite zone (Table 3). The  $(La/Yb)_N$  ratio values are higher in the East Mada profile than in the West Mada profile. In the East Mada profile, these values range from 3.96 to 11.32. Meanwhile, the highest value is observed in the clayey green material and the lowest one in the fine saprolite (Table 3). In the West Mada profile, the values vary between 2.6 to 7.63. The highest value is noted in the upper part of the coarse saprolite and the lowest one in the brown nodules from the nodular horizon (Table 3).

#### 4.5. Mass balance evaluation of lanthanides

The mass balance evaluation permits to assess the distribution of elements during weathering processes by an estimation of losses and gains. Here, the volume estimation has not been done due to the large thickness of nodular horizons ( $\sim$ 7 m). The immobile-element approach, which has been successfully applied by several authors on weathered materials (Braun and Pagel, 1994; Moroni et al., 2001; Ndjigui et al., 2008), has been chosen. As in Cornu et al. (1999), TiO<sub>2</sub> was selected as the reference immobile index because the concentrations of Zr and Th are below the detection limit in the parent rock (4 ppm for Zr and 0.06 ppm for Th). The TiO<sub>2</sub> contents are low in the parent rock and in the several weathered materials. The following equation has been applied:

$$%$$
change = [(Xa<sub>wm</sub>/TiO<sub>2wm</sub>)/(X<sub>pr</sub>/TiO<sub>2pr</sub>) - 1] × 100,

Code	D.l.	Parent	East Mada	weathered	materials					West Ma	da weather	ed materials	5				
		rock	Coarse sap	orolite	Fine sapr	olite	Nodular l	norizon	Loose clayey horizon	Coarse sa	iprolite	Fine saprolite	Nodular l	norizon		Iron durio horizon	crust
			Whole fraction	Green material	Bottom	Тор	Matrix	Nodules		Bottom	Тор		Matrix	Black nodules	Brown nodules	Matrix	Iron duricrus
_	-	NA2	MD17	MD11	MD16	MD13	MD14	MD15	MD12	MD21	MD29	MD25	MD26	MD22	MD20	MD27	MD23
La	0.020	0.140	81.400	90.650	51.95	17.600	27.360	14.660	9.360	25.720	31.950	18.440	15.760	12.630	8.250	19.950	11.450
Ce	0.070	0.340	3.4400	1.240	7.760	205.88	84.320	95.280	54.95	24.180	18.120	29.320	380.670	687.91	199.04	102.140	32.920
Pr	0.006	0.050	22.749	23.938	18.518	5.152	6.392	3.467	2.241	6.426	8.718	6.086	4.396	3.953	3.051	5.228	3.606
Nd	0.030	0.270	88.210	91.400	73.730	20.270	23.500	13.210	8.340	25.430	33.74	24.950	17.040	15.71	12.760	20.310	14.800
Sm	0.010	0.070	19.160	18.110	19.100	5.280	4.680	2.940	1.920	5.140	6.900	6.480	4.020	4.640	3.710	4.500	3.720
Eu	0.005	0.008	3.980	3.734	4.117	1.096	0.989	0.620	0.424	1.069	1.385	1.344	0.870	0.976	0.815	0.928	0.804
Gd	0.009	0.087	15.142	14.631	14.311	3.853	3.881	2.312	1.602	4.830	5.957	5.418	3.383	3.721	2.942	3.968	3.444
Tb	0.003	0.015	2.461	2.138	2.566	0.719	0.631	0.420	0.307	0.746	0.916	0.976	0.635	0.799	0.574	0.709	0.637
Dy	0.008	0.112	14.505	12.191	15.334	4.212	3.963	2.660	2.106	4.627	5.510	6.176	3.919	4.479	3.361	4.583	4.081
Но	0.003	0.023	2.600	2.227	2.658	0.777	0.793	0.509	0.453	0.913	1.061	1.214	0.761	0.842	0.625	0.941	0.832
Er	0.008	0.083	7.301	6.146	7.694	2.331	2.421	1.591	1.417	2.632	3.080	3.748	2.298	2.581	1.888	2.832	2.461
Tm	0.003	0.015	1.100	0.889	1.263	0.358	0.359	0.249	0.224	0.394	0.454	0.606	0.362	0.436	0.310	0.441	0.378
Yb	0.010	0.100	7.340	5.730	9.370	2.570	2.450	1.740	1.660	2.580	2.990	4.280	2.550	3.060	2.270	3.010	2.560
Lu	0.003	0.015	1.049	0.837	1.340	0.361	0.372	0.273	0.256	0.387	0.438	0.631	0.379	0.441	0.323	0.452	0.371
ΣREE	-	1.328	270.437	273.861	229.711	270.459	162.111	139.931	85.26	105.074	121.219	109.669	437.043	742.178	239.919	169.992	82.064
ΣLREE	-	0.878	218.939	229.072	175.175	255.278	147.241	130.177	77.235	87.965	100.813	86.62	422.756	725.819	227.626	153.056	67.3
ΣHREE	-	0.450	51.498	44.789	54.546	15.181	14.87	9.754	8.025	17.109	20.406	23.049	14.287	16.359	12.293	16.936	14.764
$[\Sigma REE/Ce]$	-	3.900	78.600	218.100	29.600	1.310	1.920	1.470	1.550	4.320	6.700	3.740	1.150	1.070	1.200	1.670	2.490
а	-	1.950	4.250	5.110	3.210	16.820	9.900	13.350	9.620	5.140	4.940	3.760	29.590	44.370	18.520	9.040	4.560
b	-	0.950	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
с		-	7.920	11.320	3.960	4.890	7.980	6.020	4.030	7.120	7.630	3.080	4.410	2.950	2.600	4.730	3.190
[Ce/Ce]]1	-	0.984	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.260
[Ce/Ce]2	-	-	0.020	0.006	0.060	1.730	1.570	3.290	2.950	0.460	0.270	0.680	11.250	23.960	9.760	2.460	1.260
[Eu/Eu ]1	-	0.313	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Table 3 Lanthanide contents (in ppm) in the sementinites and the weathered materials

dl: detection limit.

\_

\_

[Eu/Eu<sup>\*</sup>]2

 $a = \Sigma LREE / \Sigma HREE.$ 

 $b = (La/Yb)_N = (La_{serpentinite}/La_{chondrites})/(Yb_{serpentinite}/Yb_{chondrites}).$ 

 $c = (La/Yb)_N = (La_{soil sample}/La_{serpentinite})/(Yb_{soil sample}/Yb_{serpentinite}).$ 

2.280

 $\begin{bmatrix} Ce/Ce \\ 1 = (Ce_{srpentinite})/Ce_{condities} / [(Ca_{soft} a simple') - september \\ [Ce/Ce'] 1 = (Ce_{srpentinite})/Ce_{condities} / [(La_{soft} a simple')/Ce_{srpentinite})^{1/2} (Pr_{soft} a simple')/Ce_{srpentinite} \\ [(Ce/Ce'] 2 = (Ce_{soit} a simple)/Ce_{srpentinite}) [(La_{soit} a simple')/La_{srpentinite})^{1/2} (Pr_{soit} a simple')/Ce_{srpentinite})^{1/2} ].$ 

2.240

2.370

2.260

2.320

2.360

2.090

2.110

2.210

2.300

2.290

2.410

2.140

2.190

2.430

 $\begin{bmatrix} Eu/Eu \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Eu_{serpentinite} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} Eu/Eu \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Eu_{serpentinite} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} Eu/Eu \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Eu_{serpentinite} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} Eu/Eu \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Eu_{serpentinite} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Eu/Eu \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Eu_{serpentinite} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Eu/Eu \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Eu_{serpentinite} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Eu/Eu \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Eu_{serpentinite} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Eu/Eu \\ 1 \end{bmatrix} = Eu/Eu \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Eu/Eu \\ 1 \end{bmatrix} = Eu/Eu \end{bmatrix} = E$ 

Loose clayey horizon Bottom Top

MD24

8.420 43.550

> 2.158 8.310

1.970

0.415

1.778

0.349

2.573

0.544

1.794

0.373

1.900

0.291

74.325

64.823

9.502

1.710

6.820

3.160

2.490

2.490

2.160

\_

MD28

19.640

115.420

4.875

18.850

3.950

0.829

3.483

0.605

3.894

0.819

2.506

0.382

2.650

0.393

178.296

163.564

14.732

1.540

11.100

5.300

2.900

2.900

2.180

\_



Fig. 6. REE parent rock normalized patterns for the East Mada weathered materials. See Table 1 for acronyms.

where  $Xa_{wm}$  and  $Xa_{pr}$  are the concentrations of the element in the weathered material and in the parent rock, and  $TiO_{2wm}$  and  $TiO_{2pr}$  are the  $TiO_2$  concentrations in the weathered materials and in the parent rock, respectively.

All lanthanides, except cerium, have been highly accumulated in the saprolite zone of both profiles. This accumulation is more significant in the East Mada profile than in the West Mada profile (Table 4). Cerium is the best lanthanide accumulated in the upper part of both profiles; this accumulation has been particularly strong in the nodules of the West Mada profile.

In the nodular horizon of the East Mada profile, all light REE and some heavy REE (Gd, Tb and Dy) have been slightly accumulated. Heavy REE have equally been slightly depleted in the same materials. In the clayey surface soil, only La, Ce, Pr and Eu have been accumulated. The other lanthanides have been moderately depleted (Table 4).

In the upper part of the West Mada profile, all lanthanides have been accumulated in both nodular horizons. At the bottom of clayey surface soil, the depletion concerns some heavy lanthanides like Er, Tm, Yb and Lu. At the top, the behaviour of lanthanides is similar to that of the clayey surface soil of East Mada profile (Table 4).

#### 5. Discussion

The serpentinites are very poor in lanthanides; those low lanthanide concentrations might be attributed to hydrothermal processes that would have generated original lanthanide poor rocks which are selectively enriched in light lanthanides (Seme Mouangué, 1998; Allen and Seyfried, 2005). The presence of negative Eu anomaly indicates a strong lanthanide fractionation relative to the chondrites.

The total lanthanide contents increase intensively from the parent rock to the weathered materials. The concentration and distribution of lanthanides in the weathered materials are dependent on several petrogenetic processes, including fractionation into mineral phases, oxidation or reduction, and redistribution during weathering processes. The XRD has enabled the identification of only mineral phases that are sufficiently abundant (4–5%). So, although one observes no minor phases such as apatite or monazite in the XRD diagrams. The high lanthanide contents in the weathered materials, which agree with the small contents of  $MnO_2$  and  $P_2O_5$ , could be indicative of the secondary lanthanide minerals such as monazite or apatite in these laterites (Braun et al., 1993; Dequincey et al., 2006). The (LREE/HREE) ratio reveals



Fig. 7. REE parent rock normalized patterns for the West Mada weathered materials. See Table 1 for acronyms.

	ē
	(in%)
	evaluation
	Jance
t	þa
anie	Aass
_	

lanthanides.

Code	East Mada	weathered ma	aterials					West Mad	a weathered	materials		
	Coarse sap	rolite	Fine saproli	ite	Nodular h	lorizon	Loose clayey horizon	Coarse sap	orolite	Fine saprolite	Nodular he	orizo
	Whole fraction	Green material	Bottom	Top	Matrix	Nodules		Bottom	Top		Matrix	Blanno
	MD17	MD11	MD16	MD13	MD14	MD15	MD12	MD21	MD29	MD25	MD26	Μ
La	38661.90	32275.00	16392.06	1126.48	450.50	392.77	77.11	1313.19	2844.70	1097.40	469.98	1
S	574.51	82.35	914.38	5807.60	598.59	1218.75	328.13	447.06	587.67	683.96	5568.95	29
Pr	30232.00	23838.00	16360.44	905.27	260.11	226.31	18.73	888.62	2149.81	1006.55	345.16	-
PN	21680.25	16825.93	12036.63	632.43	145.17	130.24	-18.18	624.50	1512.43	740.07	219.55	
Sm	18147.62	12835.71	12026.98	635.89	88.33	97.65	-27.34	464.84	1171.89	741.56	190.78	
Eu	33066.67	23237.50	22772.22	1236.59	248.24	264.71	40.40	927.88	2133.87	1427.27	450.63	-
Gd	11503.07	8308.62	7210.86	332.07	25.66	25.06	-51.22	327.06	783.50	466.14	96.89	
qL	10837.78	7026.67	7502.96	367.64	18.50	31.76	-45.78	282.56	687.96	491.52	114.35	
Dy	8533.93	5342.41	5984.92	266.90	-0.33	11.76	-50.19	217.79	534.79	401.30	77.17	
Но	7436.23	4741.30	5036.23	229.59	-2.88	4.14	-47.83	205.35	495.23	379.84	67.53	
Er	5764.26	3602.41	4019.95	173.99	-17.83	-9.79	-54.78	143.93	378.82	310.51	40.19	
Ш	4788.89	2863.33	3642.22	132.85	-32.58	-21.88	-60.44	102.05	290.54	267.27	22.19	
Υb	4793.33	2765.00	4064.44	150.73	-30.99	-18.12	-56.03	98.46	285.81	289.09	29.11	
Γn	4562.22	2690.00	3870.37	134.80	-30.14	-14.35	-54.79	98.46	276.77	282.42	27.93	

oose clayey orizon	ottom Top	D28 MD24	12.61 68.23	98.44 258.29	86.76 20.73	05.34 -13.91	65.97 -21.28	04.78 45.10	17.75 -42.83	18.63 –34.92	2.26 –35.74	4.73 –33.84	11.20 -39.54	25.10 -30.44	22.06 -46.85	
orizon Lo	duricrust B	3 N	41 3	53 8	35 1	10 1	53	38 2	01	78	36	51		23 –		22
duricrust he	rix Iron	27 MD2	.00 319.4	.37 396.5	.53 269.8	.74 181.1	.29 172.5	.67 415.3	.03 103.0	.56 117.7	.40 86.8	.38 85.5	.73 52.0	.00 29.2	.33 31.2	74 769
Iror	Mat	MD	0 375	6 901	3 248	3 150	9 114	4 286	2 52	1 57	7 36	8 36	8 13	9 -2	6	2
	Brown nodules	MD20	1140.6	12224.4	1184.6	894.9	1015.7	2044.7	611.9	705.6	531.7	472.0	378.8	335.0	377.8	353 3
orizon	Black nodules	MD22	1236.51	29874.29	1071.26	762.00	882.01	1707.41	533.63	689.14	492.46	442.35	360.69	330.62	353.33	335 56
Nodular h	Matrix	MD26	469.98	5568.95	345.16	219.55	190.78	450.63	96.89	114.35	77.17	67.53	40.19	22.19	29.11	20 7 0 2
Fine saprolite		MD25	1097.40	683.96	1006.55	740.07	741.56	1427.27	466.14	491.52	401.30	379.84	310.51	267.27	289.09	CV C8C
prolite	Top	MD29	2844.70	587.67	2149.81	1512.43	1171.89	2133.87	783.50	687.96	534.79	495.23	378.82	290.54	285.81	77 976
Coarse sap	Bottom	MD21	1313.19	447.06	888.62	624.50	464.84	927.88	327.06	282.56	217.79	205.35	143.93	102.05	98.46	00 16
Loose clayey horizon		MD12	77.11	328.13	18.73	-18.18	-27.34	40.40	-51.22	-45.78	-50.19	-47.83	-54.78	-60.44	-56.03	5470
Iorizon	Nodules	MD15	392.77	1218.75	226.31	130.24	97.65	264.71	25.06	31.76	11.76	4.14	-9.79	-21.88	-18.12	1135
Nodular I	Matrix	MD14	450.50	598.59	260.11	145.17	88.33	248.24	25.66	18.50	-0.33	-2.88	-17.83	-32.58	-30.99	3014
ite	Top	MD13	1126.48	5807.60	905.27	632.43	635.89	1236.59	332.07	367.64	266.90	229.59	173.99	132.85	150.73	134 80
Fine saprol	Bottom	MD16	16392.06	914.38	16360.44	12036.63	12026.98	22772.22	7210.86	7502.96	5984.92	5036.23	4019.95	3642.22	4064.44	387037
olite	Green material	MD11	32275.00	82.35	23838.00	16825.93	12835.71	23237.50	8308.62	7026.67	5342.41	4741.30	3602.41	2863.33	2765.00	2690.00
Coarse sapr	Whole fraction	MD17	38661.90	574.51	30232.00	21680.25	18147.62	33066.67	11503.07	10837.78	8533.93	7436.23	5764.26	4788.89	4793.33	1567 77

that the remobilization of light REE is more important than that of heavy lanthanides.

The ( $\Sigma REE/Ce$ ) ratio values are high in the East Mada saprolite (varying between 29.60 and 218.10) and range between 1 and 2 in the rest of the same profile. The ( $\Sigma REE/Ce$ ) ratio shows high values (varying between 1.07 and 6.70) in the West Mada profile. The high values of this ratio, synonymous of low cerium contents, could be due to the presence of  $Ce^{3+}$  in the saprolite zone. This is confirmed by the presence of relic primary minerals and secondary clayey phases. The high Ce contents (up to 700 ppm) in the upper part of profiles (nodular horizons, upper boundary of saprolite zone) confirms the high immobility of Ce<sup>4+</sup> in this environment; cerium could be undergoing oxidation to cerianite (CeO<sub>2</sub>) at the upper boundary of saprolite (Braun et al., 1990; Brown et al., 2003).

Braun et al. (1990, 1998) have shown that in laterites developed on svenite and on gneisses in the South Cameroon, the positive Ce anomalies are observed in the saprolite zone, where Ce<sup>4+</sup> might be more stable than Ce<sup>3+</sup>. Similar Ce anomalies have been observed around the world with the same significance (Banfield and Eggleton, 1989; Marsh, 1991; Huang and Gong, 2001). This point of view is reversed in the upper part of the profile characterized by negative Ce anomalies. The negative Ce anomalies ([Ce/Ce<sup>\*</sup>] varying between 0.2 and 0.8) have been reported in the upper part of the Kaya lateritic toposequence in Burkina Faso, developed from the Birrimian grano-diorite stable basement under dry climate (Dequincey et al., 2006). The negative Ce anomalies appear in the altered exfoliation flakes and positive Ce anomalies in the red clayey soil of the weathered Karoo dolerite in the Republic of South Africa (Marsh, 1991). Ndjigui et al. (2008) have documented that Ce anomalies are strongly positive in the two weathering profiles developed on serpentinites in the Lomié ultramafic complex (Kongo-Nkamouna and Mang North massifs). In these profiles, the strong positive Ce anomalies are observed in the nodules from lower nodular horizon where total lanthanide contents are also high (721.969 ppm). In Mada lateritic profiles, negative Ce anomalies are observed when lanthanide contents are moderated ( $\Sigma REE$ varying between 100 and 230 ppm); and positive in the upper part when lanthanide contents are variable ( $\Sigma REE$  varving between 74.325 and 742.178 ppm). Cerium anomalies depend on the nature and proportion of relic primary minerals and of secondary clays and Fe-oxyhydroxides that control the distribution and remobilization of elements (Wood et al., 2006; Dequincey et al., 2006). The occurrence of negative Ce anomalies in the saprolite zone might be related either to the mineralogy of the material marked by the presence of relic primary mineral (magnetite) and smectites (East Mada profile), or to the extreme oxidizing conditions. The cerium could have been fixed in the intracellular crystals of magnetite (Johnson et al., 2003). Those oxidizing conditions might have been amplified by the high (MgO contents ranging from 1.27 to 2.66 wt%), as well as the (SiO<sub>2</sub> contents ranging from 25.43 to 33.64 wt%); elements contents and mineral abundances control lanthanide abundances (Banfield and Eggleton, 1989; Braun et al., 1990). The negative Ce anomalies point out that the soluble Ce<sup>3+</sup> might also be stable at the base of the saprolite zone. The oxidation of the soluble Ce<sup>3+</sup> to the insoluble Ce<sup>4+</sup> might be proceeding at the top of the saprolite. The bottom of the saprolite may therefore constitute an oxidizing zone (Braun et al., 1993). The negative Ce anomalies might have resulted probably from the influence of the water table whose oscillations often attain the bottom of the saprolite zone marked by high water contents of the materials in this lower zone of the profile or cerium could be incorporated in primary minerals rich in lanthanides like monazite (Braun et al., 1993; Braun and Pagel, 1994) particularly cerium orthophosphate (CePO<sub>4</sub>) according to Et-Tabirou and Daoudi (1980) or apatite (Banfield and Eggleton, 1989). The lowest cerium concentrations are observed in the materials that show the maximum water contents

(Table 2), concomitantly to high MgO contents and low  $Fe_2O_3$  contents (East Mada profile). Those conditions might therefore favor a quick oxidation of  $Ce^{3+}$  to  $Ce^{4+}$  (Leybourne et al., 2000).

The high MnO contents are correlated to those of lanthanides (up to 700 ppm) in the black nodules (nodular horizon of West Mada profile). The experimental results (Ohta and Kawabe, 2001) indicate that Mn<sup>4+</sup> is reduced to Mn<sup>2+</sup> on  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> surface by the proton transfer between Ce<sup>3+</sup> and  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> and/or that part of dissolved Mn<sup>2+</sup> is absorbed on  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> or CeO<sub>2</sub> again. Here, it could be possible to believe that cerium has incorporated the intracellular crystals of lithiophorite in the upper part of profiles.

 $(La/Yb)_N$  ratio is high in some materials of the saprolite zone of both profiles. These values characterize the low degree of light lanthanide fractionation (Dequincey et al., 2006). In the upper part of profiles, the  $(La/Yb)_N$  ratio is low in several materials. This indicates the high degree of light lanthanide fractionation.

The mass balance evaluation has shown that all lanthanides, except cerium, have been highly accumulated in the saprolite zone where Ce anomalies are negative. In the upper part of both profiles, the depletion of lanthanides concerns only the clayey surface soil. From the top of the fine saprolite to the clayey surface soil, cerium anomalies are positive where the accumulation of Ce has been very important. The secondary remobilization of Ce is very high in the upper part of both profiles. The presence of positive Ce anomalies might be attributed either to the high Ce contents or to its strong accumulation (Dequincey et al., 2006), or the net accumulation of lanthanum and praseodymium. The presence of negative Ce anomalies could be due to the breakdown of primary phases (magnetite) or of secondary clay minerals in the saprolite.

#### 6. Conclusions

We can draw four major conclusions from this study.

- (1) The laterites show high lanthanide concentrations relative to the parent rock. The total lanthanide contents range from 74.32 to 742.18 ppm. Among the lanthanides, only cerium presents low concentrations (<10 ppm) in the saprolite of the East Mada profile and very high contents (687.91 ppm) in the nodular material (black nodules) of the West Mada profile. The other lanthanides show maximum concentrations at the bottom of the saprolite, which decrease to the clayey surface soil. The ( $\Sigma REE/Ce$ ) ratio values are high in the East Mada saprolite  $\Sigma REE/Ce$  ranging from 29.60 to 218.10 than the other weathered materials of both profiles  $\Sigma REE/Ce$  ranging from 1 to 6.
- (2) The normalized lanthanides with respect to the parent rock reveal negative Ce anomalies at the base of the saprolite zone and instead positive Ce anomalies in the rest of the profile. The soluble Ce<sup>3+</sup> is more stable than the insoluble Ce<sup>4+</sup> at the base of the saprolite zone; this part constitutes an oxidizing environment. The normalized data with respect to the parent rock also reveal positive Eu anomalies in all the weathered materials which agree with a low degree of lanthanide fractionation.
- (3) All lanthanides, except Ce, have been highly accumulated in the saprolite zone. In the upper part of both profiles, only some light REE (Nd,Sm) and all heavy REE have been moderately depleted. Cerium has been exceedingly accumulated in the upper part of profiles where cerium anomalies are positive.
- (4) The presence of negative Ce anomalies in the saprolite zone depends also to that of relic primary minerals, secondary clay phases and Fe-oxyhydroxides.

#### Acknowledgements

This work has been partially financed by the Geoscience Laboratories at Sudbury (Canada) from the stages of sample preparation to laboratory analysis, the authors are grateful to Clement Merilla. The authors acknowledge François Chabaux and other two anonymous reviewers for their comments, and Prof. S. Muhongo for his editorial suggestions that have greatly contributed to improve the final version.

#### References

- Allen, D.E., Syefried, W.E., 2005. REE controls in ultramafic hosted MOR hydrothermal systems: an experimental study at elevated temperature and pressure. Geochim. Cosmochim. Acta 69, 675–683.
- Banfield, J.F., Eggleton, R.A., 1989. Apatite replacement and rare earth mobilization, fractionation, and fixation during weathering. Clay Clay Miner. 37, 113–127.
- Boulangé, B., Colin, F., 1994. Rare earth element mobility during conversion of nepheline syenite into lateritic bauxite at Passa Quatro, Minais Gerais. Brazil Appl. Geochem. 9, 701–711.
- Braun, J.-J., Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Ndam, J., Muller, J.-P., 1998. Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: the implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. Geochim. Cosmochim. Acta 62 (2), 273–299.
- Braun, J.-J., Pagel, M., 1994. U, Th and REE in the Akongo lateritic profile (SW Cameroon). Chem. Geol. 84, 357–359.
- Braun, J.-J., Pagel, M., Herbillon, A., Rosin, Ch., 1993. Mobilisation and distribution of REEs and thorium in syenitic lateritic profile: a mass balance study. Geochim. Cosmochim. Acta 57, 4419–4434.
- Braun, J.-J., Pagel, M., Muller, J.-P., Bilong, P., Michard, A., Guillet, B., 1990. Cerium anomalies in lateritic profiles. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 781–795.
- Brookins, D.G., 1989. Aqueous geochemistry of rare earth elements. In: Lipin, B.R., McKay, G.M. (Eds.), Reviews in Mineralogy 21, Geochemistry of Rare Earth Elements. Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp. 201–225.
- Brown, D.J., Helmke, P.A., Clayton, M.K., 2003. Robust geochemical indices for redox and weathering on a granitic laterite landscape in central Uganda. Geochim. Cosmochim. Acta 65 (15), 2711–2723.
- Burnham, O.M., Schweyer, J., 2004. Trace element analysis of geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry at the geoscience laboratories: revised capacities due to improvements to instrumentation. Ontario Geological Survey, Open File Report 6145, 54, 1–20.
- Cornu, S., Lucas, Y., Lebon, E., Ambrosi, J.-P., Luizão, F., Rouiller, J., Bonnay, M., Neal, C., 1999. Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, Central Amazonia. Geoderma 91, 281–295.
- Dequincey, O., Chabaux, F., Leprun, J.C., Paquet, H., Clauer, N., Larque, P., 2006. Lanthanide and trace element mobilization in a lateritic toposequence: inferences from the Kaya laterite in Burkina Faso. Eur. J. Soil Sci. 57 (6), 816– 830.
- Et-Tabirou, M., Daoudi, A., 1980. Une nouvelle famille de phosphates triples d'éléments alcalins, alcalino-terreux et de terres rares. C.R. Acad. Sci. Série C 291, 93–96.
- Huang, C.M., Gong, Z.T., 2001. Geochemical implication of rare earth elements in process of soil development. J. Rare Earth 19, 57–62.
- Johnson, C.M., Beard, B.L., Beukes, N.J., Klein, C., O'Leary, J.M., 2003. Ancient geochemical cycling in the earth as inferred from Fe isotope studies of banded iron formations from the Transvaal craton. Contrib. Miner. Petrol. 144, 523-547.
- Letouzey, R., 1985. Notice explicative de la carte phytogéographique du Cameroun à l'échelle de 1/500 000. Institut de la Carte Internationale de Végétation, Toulouse, p. 240.
- Leybourne, M.I., Goodfellow, W.D., Boyle, D.R., Hall, G.M., 2000. Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting REE patterns in ground waters associated with Zn–Pb massive sulphide deposits. Appl. Geochem. 15, 695–723.
- Marsh, J.S., 1991. REE fractionation and Ce anomalies in weathered Karoo dolerite. Chem. Geol. 90, 189–194.
- McDonough, W.F., Sun, S.-S., 1995. The composition of the Earth. Chem. Geol. 120, 223–253.
- Middelburg, J.L., Van Der Weijden, C.H., Woittiez, J.R.W., 1988. Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks. Chem. Geol. 68, 253–273.
- Moroni, M., Girardi, A.V., Ferrario, A., 2001. The Serra Pelada Au-PGE deposit, Serra dos Carajás (Pará State, Brazil): geological and geochemical indications for a composite mineralising process. Miner. Deposit. 36, 768–785.
- Ndjigui, P.-D., Bilong, P., Bitom, D., Dia, A., 2008. Mobilization and distribution of major and trace elements in two weathering profiles developed on serpentinites in the Lomié ultramafic complex, South-East Cameroon. J. African Earth Sci. 50, 305–328.
- Neal, C.R., Taylor, L.A., 1989. A negative Ce anomaly in a peridotite xenolith: evidence for crustal recycling into the mantle or mantle metasomatism? Geochim. Cosmochim. Acta 53, 1035–1040.

- Ohta, A., Kawabe, I., 2001. REE(III) adsorption onto Mn dioxide ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>. Geochim. Cosmochim. Acta 65 (5), 695–703.
- Seme Mouangué, A.C., 1998. Géochimie, métamorphisme et métallogénie des formations ultrabasiques du secteur est de Lomié. Thèse 3<sup>e</sup> cycle, Univ. De Yaoundé 1, 155.

Suchel, J.-B., 1987. Les climats du Cameroun. Thèse d'Etat, Univ. de Bordeaux III, p. 1186. Tardy, Y., 1993. Pétrologie des latérites et des sols tropicaux. Masson, Paris. p. 459.

- Toteu, S.F., Yongue-Fouateu, R., Penaye, J., Tchakounte, J., Seme Mouangué, A.C., Van Schmus, W.R., Deloule, E., Stendal, H., 2006. U–Pb dating of plutonic rocks involved in the nappe tectonic in southern Cameroon: consequence for the Pan-African orogenic evolution of the central African fold belt. J. African Earth Sci. 44, 479–493.
- Wood, S.C., Gammons, C.H., Parker, S.R., 2006. The behavior of rare earth elements in naturally and anthropogenically acidified waters. J. Alloys Compd. 418, 161– 165.

Provided for non-commercial research and education use. Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

http://www.elsevier.com/copyright

Journal of Geochemical Exploration 107 (2010) 63-76

Contents lists available at ScienceDirect



### Journal of Geochemical Exploration

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jgeoexp

# Platinum-group elements in the serpentinite lateritic mantles of the Kongo–Nkamouna ultramafic massif (Lomié region, South-East Cameroon)

### Paul-Désiré Ndjigui<sup>a,\*</sup>, Paul Bilong<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Earth Sciences, University of Yaoundé 1, P. O. Box 812 Yaoundé, Cameroon
 <sup>b</sup> Faculty of Science, University of Douala, P.O. Box 24157 Douala, Cameroon

#### ARTICLE INFO

Article history: Received 24 June 2009 Accepted 21 June 2010 Available online 6 July 2010

Keywords: SE Cameroon Serpentinites Weathering Laterites PGE Mobilization

#### ABSTRACT

The behaviour of PGE in a rainforest ecosystem were investigated in four lateritic profiles (Nkamouna, Napene, West and East Mada) developed on serpentinites in the Kongo–Nkamouna massif (Lomié region, South-East Cameroon). In serpentinites, the total PGE content attains 22 ppb whilst it ranges between 26 and 200 ppb in the weathering blanket. Amongst the analyzed elements (platinum, iridium, ruthenium, rhodium, palladium), platinum and ruthenium contents are high in the saprolite zone and in the hardened materials of some weathering profiles (40–66 ppb for platinum, 50–71 ppb for ruthenium). Apart from the hardened materials, the total PGE content decreases from the coarse saprolite towards the clayey surface soil. The Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PGE diagram indicates a relatively similar behaviour in these iron-rich samples. The Pt–Ir, Pt–Pd, Pt–Ru, Pt–Ru, Pt–Rh diagrams portray positive correlations between platinum and other PGE. This fact is supported by the positive correlation noticed between IPGE and PPGE. The Pt/Ir, Pt/Pd, Pt/Ru and Pt/Rh values indicate that iridium, palladium, ruthenium and rhodium are more mobile than platinum. These data confirm the mobility of PGE in laterites and the positive correlation reveals that PGE are strongly leached from the Kongo–Nkamouna weathering blanket except in the coarse saprolite of the Nkamouna profile.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

#### 1. Introduction

Much work has been dedicated to the study of the geochemical behaviour of PGE in laterites (e.g., Bowles et al., 1994; Traoré et al., 2006; Cornelius et al., 2008; Ndjigui, 2008; Ndjigui et al., 2008). According to these authors, platinum-group elements have almost the same behaviour despite their slight content variations in laterites. Several studies have been focused on the platinum-group minerals (PGM) in laterites (e.g., Bowles, 1995; Salpéteur et al., 1995; Cabral and Lehmann, 2002; Traoré et al., 2006) and in alluvium (Bowles et al., 1994; Cabral et al., 2009). Platinum-group minerals recovered from alluvial and eluvial deposits have had different explanations, varying from a primary origin to supergene crystallization (Cabral et al., 2008). In fresh rocks, platinum-group minerals (PGM) mostly are ~10 µm in diameter, and are commonly Te-, Sn-, and As-bearing, including moncheite (PtTe<sub>2</sub>), atokite (Pd<sub>3</sub>Sn), kotulskite (PdTe), sperrylite (PtAs<sub>2</sub>), irarsite (IrAsS), cooperite (PtS), sudburyite (PdSb), and Pt-Fe alloy (Wang et al., 2008). In weathering materials, platinum-group minerals are Ag-, Hg-, Se-, and As-bearing including chrisstanleyite (Ag<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>), tischendorfite (Pd<sub>8</sub>Hg<sub>3</sub>Se<sub>9</sub>), palladseite (ideally Pd<sub>17</sub>Se<sub>15</sub>) sudovikovite (PtSe<sub>2</sub>), empirical types, relic primary

PGM (e.g., sperrylite (PtAs<sub>2</sub>)), isoferroplatinum and Pd-Fe alloys (Salpéteur et al., 1995; Cabral and Lehmann, 2007). Barnes et al. (1985) have subdivided PGE into IPGE (Os, Ir, Ru) and PPGE (Pt, Pd, Rh). IPGE are less compatible and more volatile in mantle rocks (Lorand et al., 2008). Moreover, many publications show that the ratios of the other PGE relative to platinum indicate their degree of mobility in the fresh rocks (e.g., Barnes et al., 1985; Godel and Barnes, 2007; Lorand et al., 2008). Few studies highlight this mobility in laterites (Augé et al., 1995; Bowles, 1995; Salpéteur et al., 1995; Traoré et al., 2006). There are almost no published papers on the geochemical similarity between PGE and Fe. This article is focused on: (i) the distribution of the PGE in four lateritic profiles developed on serpentinites in the Kongo-Nkamouna ultramafic massif; (ii) the geochemical correlations between  $\mathrm{Fe_2O_3}$  and PGE, platinum and the other PGE (rhodium, iridium, ruthenium, and palladium) and between IPGE-PPGE; and (iii) the mobility of PGE.

#### 2. Environmental setting, methods and materials

The Kongo–Nkamouna ultramafic massif is located in the southeastern part of Cameroon, between 3°15' and 3°23'N, and between 13°40' and 13°55'E (Fig. 1). The climate is the tropical humid type (Suchel, 1987), with an annual average rainfall of 1655 mm and an annual average temperature of 23.5 °C. The vegetation is a dense

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +237 9954 37 74; fax: +237 2222 62 62. *E-mail address:* lndjigui@yahoo.fr (P.-D. Ndjigui).

<sup>0375-6742/\$ –</sup> see front matter 0 2010 Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.1016/j.gexplo.2010.06.008



Fig. 1. Geological map of the Lomié region (from Seme Mouangué, 1998; modified by Toteu et al., 2006 and Ndjigui et al., 2009): 1. Chad; 2. Centrafrican Republic; 3. Democratic Republic of Congo; 4. Gabon; 5. Equatorial Guinea; 6. Atlantic ocean; 7. Nigeria; 8. Yaoundé; 9. Lomié; 10. Dja group; 11. metagabbros, tonalities and amphibolites; 12. micaschists and schists; 13. magmatic gneiss and micaschists; 14. undifferentiated Achaean Ntem unit; 15. serpentinitized ultramafic rocks; 16. study area (Fig. 2. Kongo area); 17. Massins; 18. Zoulabot I; 19. Ngoïla.

rainforest (Letouzey, 1985) and the main geological formations are serpentinites (Seme Mouangué, 1998; Ndjigui et al., 2008).

The mineralogical and chemical analyses were carried out on the two fresh serpentinite samples and thirty soil samples (Ndjigui et al., 2008, 2009). The Nkamouna surface outcrop (NK6 sample) is located 11 km away from the Mada outcrop (NA2 sample; Fig. 2). The mineralogical analyses were carried out in the Geoscience Laboratories (Sudbury, Canada) and in the "Centre Européen de Recherche et d'Enseignement en Géosciences de l'Environnement" (Marseille, France). The chemical analyses [major elements and PGE (platinum, palladium, rhodium, ruthenium and iridium)] were done in the Geoscience Laboratories (Sudbury, Canada) for the materials from Nkamouna (eight samples) and Mada (fifteen samples). Seven Napene samples were analyzed in Geolabs (Australia). PGE concentrations were determined by a NiS fire assay with ICP-MS finish (Richardson and Burnham, 2002). Fifteen gram samples were fused with sodium carbonate and sodium tetraborate in the presence of a NiS fire melt. After the quenching of each sample, a bead of NiS was broken out of the crucible and digested in Teflon vessels using concentrated HCl acid. Tellurium co-precipitations were used to ensure that the insoluble residue to the acid digestion retained PGE. Solutions were vacuum-filtered, after which the precipitate was redissolved in aqua regia and deionised water. The resulting solution was analyzed by ICP-MS using a Perkin Elmar ELAN 5000 instrument. Full details of the analytical procedures are given elsewhere (e.g., Richardson and Burnham, 2002).

The Kongo–Nkamouna ultramafic massif is made up of serpentinites embedded in metamorphic rocks of Mbalmayo–Yokadouma series (Seme Mouangué, 1998). The serpentinites are massive, greenish rocks, made up of 90% of antigorite, associated with magnetite–ferrichromite, olivine and chromite occurring as relics (Yongué-Fouateu et al., 1998). Olivine and chomite are altered to antigorite and secondary magnetite. SiO<sub>2</sub> and MgO contents are high (37.33 wt.% for SiO<sub>2</sub> and 38.20 wt.% for MgO). Iron (7.34 wt.% for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and alumina (2.27 wt.% for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) are quite well represented (Table 1).

P.-D. Ndjigui, P. Bilong / Journal of Geochemical Exploration 107 (2010) 63-76



**Fig. 2.** Topographic and geological map of Kongo area and location of the studied pits (from Ndjigui et al., 2009, modified): 1. marshes; 2. roads; 3. contour line; 4. rivers; 5. Mada region; 6. Edje river; 7. Mada river; 8. Kongo–Nkamouna ultramafic massif (serpentinites); 9. surrounding rocks (micaschists and quartzites); 10. Nkamouna weathering profile; 11. Napene weathering profile; 12. West Mada weathering profile; 13. East Mada weathering profile; 14a–b. serpentinite outcrops.

The weathering profiles are situated in the southern part (Nkamouna), in the middle part (Napene) and in the North (West and East Mada) of the Kongo–Nkamouma ultramafic massif (Fig. 2). The petrographic, mineralogical and geochemical characteristics have already been described (Ndjigui et al., 2008, 2009). The summary is given in Tables 1 and 2 and in Figs. 3–6.

#### 3. Results

In serpentinites, the total PGE content is very low (Tables 3 and 4). The elements with elevated contents are ruthenium (6.00–8.83 ppb), platinum (2.00–5.17 ppb) and iridium (4.83–5.00 ppb). The Pt/Ir, Pt/Pd and Pt/Rh values are higher than 1 in the Nkamouna sample (Table 3). In Mada sample, only the Pt/Rh value is close to 1 (Table 4). The Pt/Ir, Pt/Pd and Pt/Rh values indicate that iridium, palladium and rhodium are more mobile than platinum in the Nkamouna sample.

These rocks possess high IPGE contents marked by low IPGE/PPGE ratio of 1.61 (Table 3).

#### 3.1. PGE distribution in the weathered materials

#### 3.1.1. Nkamouna weathering profile

The total PGE content ranges between 85 and 183 ppb (Table 3). The high contents are obtained from the bottom of the coarse saprolite (182.70 ppb) and from the lower nodular horizon (140.20 ppb). The minimum content is noted in the matrix from the upper nodular horizon (85.04 ppb). The platinum contents range between 26 and 64 ppb (Table 3; Fig. 3c). The minimum platinum content is obtained from the clayey surface soil and the maximum contents appear at the bottom of the coarse saprolite. The behaviour of ruthenium is similar to that of platinum (Fig. 3c). Its contents are maximum at the bottom of the coarse saprolite (52 ppb) and minimal in the matrix from the upper nodular horizon (22.70 ppb). The

P.-D. Ndjigui, P. Bilong / Journal of Geochemical Exploration 107 (2010) 63-76

$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	<sup>D</sup> etrographic, mineralogical an	ld chemical [	major (wt.%)	) and trace (1	chorium and z	irconium, i	in ppm) eler	nents] char	acteristics of	the serpentin	nites, and th	ie Nkamour	ia <sup>a</sup> and Nap	ene weather	ed materials.		
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	D.I.	Parent	Nkamoun	a weathered	materials						Napene v	veathered n	naterials				
		rock	Coarse sa	prolite	Fine saprolite	Lower noo horizon	dular	Upper nod horizon	lular	Loose clayey	Fine sapr	olite		Nodular ho	rizon	Pisolitic iron duricrust	Loose clayey
Depth(m)         i.i.         I.I.SO         I.I.SO<		1	Bottom	Top		Matrix	Nodules	Matrix	Nodules	horizon	Bottom	Middle	Top	Matrix	Nodules		horizon
Ode         -         NK6         NK3         NK4	Depth (m)	I	-18.00	-11.50	9.00	-5.60	-5.60	-1.50	-1.50	-0.50	-13.7	-11.50	-10.5	-8.50	-8.50	-5.00	-0.50
Main characteristics         -         Lose, sandy silts         Red, with algered structure and structure and volume         Red, and red         Lose, and volume         Red, and and and red         Fredominantly grey, sandy microbaded structure at and advited         Fredominantly grey, sandy microbaded structure at and advited         Fredominantly grey, sandy microbaded structure at and volume         Brown, brown         Brow	- Code	NK6	NK3	0 NK9	NK1	NK5	NK2	NK7	NK4	NK8	NA8	NA6	NA4	NA1	NA5	NA3	NA7
Mineralogy         -         Go Ma K         Go K         Go K         Go Z         Go Z         He K         Q2 He Go K LiGTA         K Q2 Mh         Gi He Go           S102         010         3967         667         304         1125         1410         14.30         18.12         24.22         17.66         15.91         11.59         13.01         19.51         6.67         304         12.57         2034         13.20         47.96         7.87         7.87         7.87           R2 <sub>2</sub> 03         0.01         14.2         5.45         3.13         12.08         16.11         14.39         18.12         24.22         17.66         15.91         11.59         13.01         19.51         25.78           R2 <sub>2</sub> 03         0.01         39.66         12.4         0.47         5.63         36.05         38.03         34.31         17.66         15.91         17.56         13.01         19.51         25.78           M2         0.01         39.66         12.41         0.41         5.01         0.43         0.30         0.74         2.93         0.35           M2         0.01         0.01         6.01         6.01         0.01         6.01         0.24         0	Main characteristics -	1	Loose, sar with a lay structure variable c	ndy silts 'ered and olour	Red, clayey with relic volume	Loose and purple red	Brown, rounded with tabular voids	Loose and red	Welded with three or four lobes	Friable, angular and porous, dark red	Predomir to silty-c microbed its botton material i	lantly grey, layey with ded structu 1. At the tol s greyish re	sandy re at , the d	Yellow brown, lightly hardened	Dark brown rounded or flattened	Dark red metric blocks	Loose, dark red
Si02         0.01         39.67         6.67         3.04         11.25         14.10         14.71         13.71         13.714         34.78         23.54         787           Al203         0.01         1.42         5.45         3.13         12.08         16.11         14.39         18.12         24.22         17.66         15.91         11.59         13.01         19.51         25.78           Re_203         0.01         6.66         82.07         89.04         62.11         53.99         56.63         51.05         38.08         50.59         34.91         41.56         40.38         43.04         47.96           Mn0         0.01         6.06         0.32         0.32         0.32         0.32         0.06         0.33         0.32         0.06         0.32         6.01         6.03         6.03         6.25         0.41         47.96           Mn0         0.01         cult         cult         cult         cult         cult         cult         cult         dut	Mineralogy –	I	Go Ma K		Go K Qz Ma	Go K Qz Ma	Go K Qz Ma	Go K Qz Ma	Go Qz K	He K Qz Ma	Qz He Go	K Li Gi Ta		K Qz Mh Go Gi Ta	Gi He Go K Mh Ta Qz	Gi He Go K Mh Ta Qz	He Go Gi Qz K Mh An Ta
D.L. Detection innu. Qz: quartz; Go: goethite; Ma: magnetite; K: kaolinite: Mh: maghemite; Gi: gibbsite; He: Hematite; Ta: talc; Li: lithiophorite; An: anatase. Mineral phases were evaluated according and are indicated according to decreasing abundance.	SiO2 Al <sub>2</sub> O3 Fe <sub>2</sub> O3 ManO MagO CaO CaO CaO CaO CaO Na <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> O CaO CaO CaO CaO CaO CaO CaO CaO CaO Ca	39.67 1.42 6.66 0.06 39.66 <dl 0.01 <dl 0.01 <dl 1.80 0.01 <dl 1.80 0.01 <dl 0.01 <dl 0.02 0.014 0.03 89.80 0.048 1.80 0.048 1.80 0.05 0.05 1.42 0.05 0.05 0.05 0.05 0.05 0.05 0.05 0.0</dl </dl </dl </dl </dl </dl 	6.67 5.45 82.07 1.24 0.80 < dl 0.02 < dl 0.08 < dl 6.29 102.62 0.08 < dl 6.29 102.62 0.08 < dl 5.29 102.62 < dl 5.29 102.62 0.08 < dl 5.29 112.62 0.08 < dl 5.45 0.08 0.02 < dl 5.45 0.80 0.02 < dl 5.45 0.80 0.02 < dl 6.61 0.02 < dl 6.61 0.02 < dl 6.61 0.02 < dl 6.61 0.02 < dl 6.61 0.02 < dl 6.61 0.02 < dl 6.62 0.00 0.02 < dl 6.61 0.02 0.03 0.02 < dl 6.61 0.02 0.03 0.02 < dl 6.61 0.02 0.03 0.02 < dl 6.61 0.02 0.03 0.02 0.03 0.02 0.03 0.02 0.03 0.02 0.03 0.02 0.03 0.03	3.04 3.13 89.04 0.47 0.45 < dl < dl < dl < dl < dl 6.68 0.08 0.08 0.08 0.08 0.08 0.08 0.08	11.25 12.08 62.11 62.11 2.06 0.60 0.60 0.60 <dl 0.04 0.04 0.02 <dl 0.02 8.81 97.38 97.38 97.38 75.20 ite: Gibbsi</dl </dl 	14.10 16.11 53.99 0.50 0.33 <dl 0.03 1.05 0.07 1.05 0.07 1.05 97.00 10.30 200.10 200.10</dl 	14.10 14.39 56.63 0.57 0.32 0.32 cdl 0.01 0.01 0.03 0.03 10.20 96.56 5.73 74.80 74.80 matite; Ta: t	12.57 18.12 51.05 51.05 0.42 0.32 0.32 0.03 1.41 0.00 0.10 0.10 0.10 0.10 0.10 0.10	20:34 24.22 38.08 0.06 0.06 <dl <dl <dl 0.02 1.14 0.02 1.14 1.14 0.05 333.80 337.80 337.80</dl </dl </dl 	13.20 17.66 50.59 0.48 0.32 <dl 0.01 0.01 0.01 1.38 0.03 1.38 0.01 0.01 1.38 0.03 1.38 0.01 12.49 96.27 15.51 257.20</dl 	40.31 15.91 34.91 34.91 0.96 < dl < dl < dl < dl < dl 0.07 0.07 6.92 6.92 99.10 0.95 94.40	37.14 11.59 41.56 0.74 0.01 0.01 0.02 0.03 0.03 6.08 98.70 2.36 120.20	34.78 13.01 40.38 2.00 0.69 0.01 0.01 0.04 0.04 0.04 0.04 0.04 98.76 98.76 123.70	23.54 19.51 19.51 43.04 0.32 0.52 0.05 0.06 0.06 0.06 0.06 0.06 0.06 0.06	7,87 25.78 47.96 0.98 0.49 0.01 0.01 0.03 0.36 0.03 14.83 98.31 7.06 101.20	21.19 20.88 42.76 0.17 0.17 <dl <dl <dl <dl <dl 1.13 0.05 97.93 297.93 297.93 331.90</dl </dl </dl </dl </dl 	31.15 17.70 36.72 0.12 0.12 0.12 0.12 0.12 1.23 0.12 1.23 1.23 1.23 1.23 1.23 2.57.30

66

P.-D. Ndjigui, P. Bilong / Journal of Geochemical Exploration 107 (2010) 63-76

Petrographic, mineral	ogical an	d chemica	ıl [major (v	wt.%) and t	trace (thoriu	m and zircoi	nium, in ppm) el	ements] characte	ristics of the se	erpentinites, and	l the West a	nd East Mac	a weathered	materials <sup>a</sup> .		
	D.I.	Parent	West Ma	da weathe	red materia	s						East Mada	weathered m	Iterials		
		rock	Coarse sa	tprolite	Fine	Lower nodu	ılar horizon		Iron duricrus	t horizon	Loose	Coarse	Fine saprolit	npoN a	ar horizon	Loose clayey
			Bottom	Top	saprolite	Matrix	Black nodules	Brown nodules	Matrix	Iron duricrust	clayey horizon	saprolite	Bottom To	p Matrij	c Nodules	horizon
Depth (m)	I	I	-19.50	-15.50	-13.50	-11.00	-11.00	-11.00	-7.50	-7.50	-0.50	-12.80	-10.50 -	7.00 -4.50	-4.50	-0.50
Code	I	NA2	MD21	MD29	MD25	MD26	MD22	MD20	MD27	MD23	MD24	MD17	MD16 MI	013 MD14	MD15	MD12
Main characteristic	1	1	Red, sanc clayey sil horizonta microban	dy to lty, al ids	Yellow and patched	Loose and red	Rounded and friable	Relic structure	Loose, dark red	Metric blocks mainly pisolitic	Dark red	Greenish and compact material	Loose, dark 1 and patched millimetric plates	ed Loose by and re	Flattene d rounded	or Loose, dark red
Mineralogy	I	I	Go Ma He Mh K Qz	e Ta	Go K Qz He Ma Ta	Go K Qz He Ma Ta	Go He K Qz	Go He K Qz	He Go K Qz Gi Ma Ta	Go He K Qz	He Go K Qz	Ma Ta Go	Go Ma Qz Ta K Sm	Go He Mh Q	K He Go : An Qz Gi K	Go He K Qz Mh Gi
SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MnO MnO MnO Mno K <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> O CaO Na <sub>2</sub> O CaO Na <sub>2</sub> O Si CaO Na <sub>2</sub> O Si Si CaO Na <sub>2</sub> O Si Si CaO Na <sub>2</sub> O Si Si Si CaO Na <sub>2</sub> O Si Si Si Si Si Si Si Si Si Si Si Si Si	0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01	38.99 1.00 7.20 0.16 39.70 0.01 <dl 12.54 99.64 <dl <dl <dl <dl <dl <dl <dl <dl <dl <dl< td=""><td>15.27 14.13 55.93 0.094 0.65 0.01 <dl 0.07 0.02 0.52 0.07 10.36 97.90 4.48 74.10 7.4.10 i K kaolini mitiatively</dl </td><td>17.02 54.94 0.88 1.11 0.02 <dl 0.03 1.11 0.03 10.99 98.96 0.03 10.99 98.96 0.89 98.96 0.89 19.50 19.50</dl </td><td>15.86 115.99 51.49 0.88 0.88 0.88 0.88 0.79 6.11 0.07 0.44 0.02 0.44 0.05 0.05 0.05 0.05 0.05 3.47 58.40 3.47 58.40</td><td>20.60 18.47 45.64 45.64 0.52 0.52 cdl 0.5 cdl 0.03 0.79 0.05 0.05 0.05 0.05 0.05 8.19 8.89 8.89 8.80 (12.8.00) temattic</td><td>8.52 12.58 6.226 6.226 6.226 0.02 c.002 c.01 c.dl c.dl c.dl c.dl 11.42 98.56 3.45 42.30 3.45 c.gi gibbsite: Al</td><td>8.52 12.60 64.31 64.31 64.31 64.31 c.05 c.dl c.dl c.dl c.dl c.dl c.dl c.dl c.dl</td><td>23.08 21.78 321.78 3.9.10 0.24 0.01 &lt; dl 0.05 1.20 0.08 11.20 98.94 13.05 206.10</td><td>16.60 13.75 49.34 49.34 6.006 &lt;.dl &lt;.dl &lt;.dl 0.06 &lt;.dl 0.07 0.78 0.03 0.08 0.03 0.08 0.03 8.96 8.96 157.10</td><td>23.25 22.36 37.03 37.03 0.27 0.27 <dl <dl <dl <dl <dl 1.43 0.06 1.43 0.12 0.12 0.12 14.11 99.00 14.62 224.90</dl </dl </dl </dl </dl </td><td>33.64 7.93 34.75 0.42 0.66 0.63 6.61 0.65 <dl 0.06 0.01 18.07 98.17 98.17 2.24</dl </td><td><math display="block">\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc</math></td><td>54     23.70       16     23.39       33     36.27       33     36.27       24.21     0.05       1     0.01       1     0.01       1     0.02       33     0.06       1     1.42       4     0.10       46     13.67       46     13.67       47     0.10       48     13.67       49     244.21</td><td><math display="block">\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc</math></td><td>22.52 22.88 36.90 0.11 0.25 0.01 1.51 0.14 1.51 0.14 14.56 98.95 98.95 98.95 240.30</td></dl<></dl </dl </dl </dl </dl </dl </dl </dl </dl </dl 	15.27 14.13 55.93 0.094 0.65 0.01 <dl 0.07 0.02 0.52 0.07 10.36 97.90 4.48 74.10 7.4.10 i K kaolini mitiatively</dl 	17.02 54.94 0.88 1.11 0.02 <dl 0.03 1.11 0.03 10.99 98.96 0.03 10.99 98.96 0.89 98.96 0.89 19.50 19.50</dl 	15.86 115.99 51.49 0.88 0.88 0.88 0.88 0.79 6.11 0.07 0.44 0.02 0.44 0.05 0.05 0.05 0.05 0.05 3.47 58.40 3.47 58.40	20.60 18.47 45.64 45.64 0.52 0.52 cdl 0.5 cdl 0.03 0.79 0.05 0.05 0.05 0.05 0.05 8.19 8.89 8.89 8.80 (12.8.00) temattic	8.52 12.58 6.226 6.226 6.226 0.02 c.002 c.01 c.dl c.dl c.dl c.dl 11.42 98.56 3.45 42.30 3.45 c.gi gibbsite: Al	8.52 12.60 64.31 64.31 64.31 64.31 c.05 c.dl c.dl c.dl c.dl c.dl c.dl c.dl c.dl	23.08 21.78 321.78 3.9.10 0.24 0.01 < dl 0.05 1.20 0.08 11.20 98.94 13.05 206.10	16.60 13.75 49.34 49.34 6.006 <.dl <.dl <.dl 0.06 <.dl 0.07 0.78 0.03 0.08 0.03 0.08 0.03 8.96 8.96 157.10	23.25 22.36 37.03 37.03 0.27 0.27 <dl <dl <dl <dl <dl 1.43 0.06 1.43 0.12 0.12 0.12 14.11 99.00 14.62 224.90</dl </dl </dl </dl </dl 	33.64 7.93 34.75 0.42 0.66 0.63 6.61 0.65 <dl 0.06 0.01 18.07 98.17 98.17 2.24</dl 	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	54     23.70       16     23.39       33     36.27       33     36.27       24.21     0.05       1     0.01       1     0.01       1     0.02       33     0.06       1     1.42       4     0.10       46     13.67       46     13.67       47     0.10       48     13.67       49     244.21	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	22.52 22.88 36.90 0.11 0.25 0.01 1.51 0.14 1.51 0.14 14.56 98.95 98.95 98.95 240.30
<sup>a</sup> Data are from Nd	jigui et ai	. (2009).														

#### P.-D. Ndjigui, P. Bilong / Journal of Geochemical Exploration 107 (2010) 63-76



**Fig. 3.** (a) Macroscopic organization of the Nkamouna weathering profile (after Ndjigui et al., 2008): 1. coarse saprolite; 2. fine saprolite; 3. grey patches; 4. patches with microbedded structure; 5. clayey matrix; 6. lower nodular horizon; 7. upper nodular horizon; 8. loose clayey horizon; 9. vegetation; 10. sample location; 11. water table; 12. depth (m). (b) Chemical trends of silicon, aluminum and iron along the loose materials of the profile. (c) Chemical trends of platinum-group elements (except osmium) along the loose materials of the profile.

iridium contents also decrease from the bottom of the coarse saprolite (41.10 ppb) towards the upper nodular horizon (5.52 ppb). The palladium contents vary between 10 and 22.40 ppb. Its minimum value is observed in the nodules from the upper nodular horizon while the maximum one appears at the bottom of the coarse saprolite. The rhodium contents are very low although its behaviour is similar to those of platinum and ruthenium (Table 3; Fig. 3c).

#### 3.1.2. Napene weathering profile

The total PGE content is slightly higher than that of the Nkamouna samples. It ranges between 59 and 199 ppb (Table 3). The maximum concentration is observed in the pisolitic duricrust while the minimum value occurs in the clayey surface horizon. The platinum contents vary between 17 and 65 ppb (Table 3). The highest platinum contents appear in the fine saprolite (52–66 ppb) and in the nodules (54–65 ppb). The minimum platinum content is obtained from the clayey surface soil (Fig. 4c). The ruthenium contents are the highest almost the same geochemical signature as platinum (Fig. 4c). The iridium contents are

moderate ranging from 9 to 34 ppb. The highest contents (26–34 ppb) are obtained from the fine saprolite, while the lowest ones are observed in the clayey surface soil. The palladium contents range between 11 and 38 ppb. The maximum palladium content (38 ppb) is obtained from the pisolitic duricrust and the minimum one in the clayey surface soil (10 ppb). The rhodium contents are very low (ranging between 3 and 13 ppb). Rhodium contents above 10 ppb are obtained from the fine saprolite and from the nodules (Table 3; Fig. 4c).

#### 3.1.3. West Mada weathering profile

The total PGE content ranges between 28 and 168 ppb (Table 4). Elevated contents occur in the duricrust and in the black nodules. The platinum contents range between 9 and 73 ppb. Compared to previous materials, palladium content is very low in the coarse saprolite. High contents are obtained from the black nodules (15.36 ppb). The behaviour of ruthenium is identical to that of platinum (Fig. 5c). The only difference is in the black nodules (Table 4). The iridium contents are low (5–17 ppb). Overall, they are highest in the coarse saprolite and lowest in the iron duricrust. Palladium and rhodium evolve almost in the

#### P.-D. Ndjigui, P. Bilong / Journal of Geochemical Exploration 107 (2010) 63-76



**Fig. 4.** (a) Macroscopic organization of the Napene weathering profile (after Ndjigui, 2008): 1. fine saprolite (1a. base; 1b. middle part; 1c. top); 2. nodular horizon; 3. pisolitic iron duricrust horizon (3a. pisolitic iron duricrust blocks; 3b. pisolitic nodules; 3c. matrx); 4. loose clayey horizon; 5. vegetation; 6. depth (m)m; 7. water table; 8. sample location. (b) Chemical trends of silicon, aluminum and iron along the profile. (c) Chemical trends of platinum-group elements (except osmium) along the profile.

same manner like iridium. The palladium contents (3–24 ppb) and rhodium (1–11 ppb) follows the same trends as those of the previous materials (Table 4; Fig. 5c).

#### 3.1.4. East Mada weathering profile

The total PGE content varies between 50 and 140 ppb (Table 4). It increases from the coarse saprolite towards the fine saprolite, then decreases towards the clayey surface horizon (Table 4; Fig. 6c).

Amongst the PGE, platinum and ruthenium display high contents. The platinum content is 19 ppb in the coarse saprolite and is highest at the bottom of the fine saprolite (27.90 ppb). It drops towards the clayey surface soil (Fig. 6c). Ruthenium shows a geochemical signature which is very close to that of platinum (Fig. 6c). The ruthenium contents range between 17 and 41 ppb. The iridium contents are very similar to those of the West Mada materials. They decrease from the saprolite zone towards the clayey surface soil

#### P.-D. Ndjigui, P. Bilong / Journal of Geochemical Exploration 107 (2010) 63-76



**Fig. 5.** (a) Macroscopic organization of the West Mada weathering profile (after Ndjigui et al., 2009): 1. coarse saprolite; 2. yellow plate with black patches; 3. yellow plate; 4. red material; 5. black plate; 6. fine saprolite; 7. nodular horizon; 8. iron duricrust horizon; 9. loose clayey horizon; 10. water table; 11. depth (m); 12. sample location; 13. vegetation. (b) Chemical trends of silicon, aluminum and iron along the loose materials of the profile. (c) Chemical trends of platinum-group elements (except osmium) along the loose materials of the profile.

(Table 4; Fig. 6c). The behaviour of palladium and rhodium follows a similar trend as that of iridium. Palladium contents range between 10 and 20 ppb, the maximum value is obtained from the nodules. Rhodium is the less concentrated element (ranging from 2 to 8 ppb) but shows minimum and maximum values in the same samples as other PGE (Table 4).

#### 3.2. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PGE diagrams

Silicon, iron and aluminum are the most concentrated elements in laterites. Iron occurs in oxi-hydroxide forms. Salpéteur et al. (1995) have reported the presence of Pt–Fe and Pd–Fe alloys in laterites from Madagascar. The platinum values in the Kongo–Nkamouna laterites are similar to those already documented from Madagascar laterites (Salpéteur et al., 1995). Iron has elevated values in the Kongo– Nkamouna laterites. These laterites might contain PGE-Fe alloys. For instance, this hypothesis might be verified through binary diagrams.

The contents of  $Fe_2O_3$  and PGE all decrease along the profile (Tables 1–4; Figs. 3–6). It is however noticed that this decrease seems

more pronounced in the nodular materials for iron, contrary to the PGE for which an increase in the total content is observed instead (Tables 1–4). The Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PGE diagram reveals this positive correlation between iron and PGE in the Nkamouna, West Mada and East Mada weathering profiles (Fig. 7a). It is negative in the Napene samples.

The binary diagrams have been plotted for iron and specific PGE with elevated contents such as platinum, palladium, ruthenium and iridium. These diagrams reveal that the Kongo–Nkamouna weathering blanket occurs as scattered points on a chart with nevertheless, an overall slight positive correlation (Fig. 7b–e).

From one profile to another, there is an alignment of representative points of the Nkamouna, West Mada and East Mada samples.

Specifically, the Fig. 7c highlights a negative correlation between the samples of Napene while those of Mada (West and East) and Nkamouna present a positive correlation.

The correlation between the samples of the Nkamouna profile, West and East Mada is clearer for iron and ruthenium (Fig. 7d). The Fig. 7e also highlights the geochemical signature between iron and iridium which is quite close to that of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ru (Fig. 7d).

#### P.-D. Ndjigui, P. Bilong / Journal of Geochemical Exploration 107 (2010) 63-76



**Fig. 6.** (a) Macroscopic organization of the East Mada weathering profile (after Ndjigui et al., 2009): 1. coarse saprolite; 2. fine saprolite; 3. nodular horizon; 4. loose clayey horizon; 5. water table; 6. depth (m); 7. sample location; 8. vegetation. (b) Chemical trends of silicon, aluminum and iron along the loose materials of the profile. (c) Chemical trends of platinum-group elements (except osmium) along the loose materials of the profile.

# Table 3 PGE contents (in ppb) in the serpentinites, in the Nkamouna<sup>a</sup> and Napene weathered materials.

	D.l.	Parent	Nkamou	na weath	ered mater	ials					Napene	weathere	d materia	ls			
		rock	Coarse s	aprolite	Fine saprolite	Lower r horizon	odular	Upper r horizon	nodular	Loose clayey	Fine sap	rolite		Nodular	horizon	Pisolitic iron	Loose clayey
		-	Bottom	Тор		Matrix	Nodules	Matrix	Nodules	horizon	Bottom	Middle	Тор	Matrix	Nodules	duricrust	horizon
Code	-	NK6	NK3	NK9	NK1	NK5	NK2	NK7	NK4	NK8	NA8	NA6	NA4	NA1	NA5	NA3	NA7
Ir	0.04	4.84	41.10	31.80	30.50	20.00	18.20	16.40	5.52	16.30	29.00	34.00	26.00	23.00	24.00	16.00	9.00
Ru	0.13	8.83	52.00	37.60	45.90	41.60	48.70	29.90	27.70	32.90	57.00	52.00	48.00	42.00	61.00	71.00	19.00
Rh	0.08	1.36	10.30	6.70	7.66	8.31	10.30	4.74	4.31	5.03	13.00	13.00	11.00	8.00	12.00	9.00	3.00
Pt	0.14	5.17	63.80	38.80	31.20	34.60	42.60	23.40	41.70	26.10	66.00	52.00	53.00	34.00	54.00	65.00	17.00
Pd*	0.11	1.97	15.50	12.50	13.50	13.20	20.40	10.60	22.40	10.30	28.00	26.00	20.00	20.00	19.00	38.00	11.00
ΣPGE	-	22.17	182.70	127.40	128.76	117.71	140.20	85.04	101.63	90.73	193.00	177.00	158.00	127.00	170.00	199.00	59.00
Pt/Pd	-	2.62	4.17	3.10	2.31	2.62	2.09	2.21	1.86	2.53	2.35	2.00	2.69	1.70	2.84	1.71	1.54
Pt/Ir	-	1.07	1.55	1.22	1.02	1.73	2.34	1.43	7.55	1.60	2.27	1.53	2.04	1.48	2.25	4.06	1.89
Pt/Rh	-	3.80	6.19	5.79	4.07	4.16	4.13	4.94	9.67	5.19	1.16	4.00	4.82	4.25	4.50	7.22	5.67
Pt/Ru	-	0.58	1.23	1.03	0.68	0.83	0.87	0.78	1.50	0.79	5.07	1.00	1.10	0.81	0.88	0.91	0.89
IPGE	-	13.67	93.10	69.40	76.40	61.60	66.90	46.30	33.22	49.30	84.00	86.00	74.00	65.00	85.00	87.00	28.00
PPGE	-	8.50	89.60	58.00	52.36	56.11	73.30	38.74	68.41	41.43	107.00	91.00	84.00	90.00	90.00	112.00	31.00
a.	-	1.61	1.04	1.20	1.46	1.10	0.91	1.19	0.50	1.19	0.78	0.94	0.88	1.05	0.94	0.78	0.90

Pd\*: Palladium data of Napene weathered profile are published in Ndjigui (2008).

a = IPGE/PPGE.

D.I.: Detection limit. Detection limit for Napene weathered materials and NA2 (parent rock, see Table 4): 2 ppb for Ir, Ru, Pt, Pd; 1 ppb for Rh.

<sup>a</sup> Data are from Ndjigui et al. (2008).

#### P.-D. Ndjigui, P. Bilong / Journal of Geochemical Exploration 107 (2010) 63-76

#### Table 4

PGE contents (in ppm) in the West and East Mada weathered materials.

	D.l.	Parent	West M	ada weat	hered mate	erials						East Mada	a weather	ed mater	ials		
		rock	Coarse s	aprolite	Fine saprolite	Lower r horizon	nodular		Iron du horizon	ricrust	Loose clayey	Coarse saprolite	Fine sap	rolite	Nodula	r horizon	Loose clayey
			Bottom	Тор		Matrix	Black nodules	Brown nodules	Matrix	Iron duricrust	horizon		Bottom	Тор	Matrix	Nodules	horizon
Code	-	NA2	MD21	MD29	MD25	MD26	MD22	MD20	MD27	MD23	MD24	MD17	MD16	MD13	MD14	MD15	MD12
Ir	0.01	5.00	15.28	17.04	13.70	14.88	14.82	14.69	11.97	5.12	8.37	12.60	15.40	15.40	9.78	7.52	8.12
Ru	0.08	6.00	25.60	32.52	22.72	36.36	53.15	34.27	23.44	10.53	18.39	23.50	30.10	41.40	22.80	24.90	17.90
Rh	0.02	2.00	4.09	5.54	4.03	6.50	11.60	6.01	3.67	1.30	2.13	3.64	5.08	8.41	3.50	4.01	2.40
Pt	0.17	2.00	19.42	27.43	24.45	33.65	73.46	31.81	17.78	8.09	9.62	19.20	27.90	54.20	21.70	27.50	13.60
Pd*	0.12	<2	13.03	24.02	17.08	13.14	15.36	12.17	10.58	3.90	8.01	11.10	18.50	20.60	13.60	10.70	11.60
ΣPGE	-	-	77.42	106.55	81.98	104.53	168.39	98.95	67.44	28.94	46.52	70.04	96.98	140.01	61.38	74.63	53.62
Pt/Pd	-	-	1.49	1.14	1.43	2.56	4.78	2.61	1.68	2.07	1.20	1.73	1.51	2.63	1.60	2.57	1.17
Pt/Ir	-	0.40	1.27	1.61	1.78	2.26	4.97	2.71	1.49	1.58	1.15	1.52	1.16	3.52	2.22	3.66	1.67
Pt/Rh	-	1.00	4.75	4.95	6.07	5.18	6.33	5.29	4.84	6.20	4.52	5.27	5.49	6.44	6.20	6.88	5.67
Pt/Ru	-	0.33	0.76	0.84	1.08	0.93	1.38	0.93	0.76	0.77	0.52	0.82	0.93	1.31	0.95	1.10	0.76
IPGE	-	-	40.88	49.56	36.42	51.24	67.97	48.96	35.41	15.65	26.72	36.10	45.58	56.80	22.58	32.42	26.02
PPGE	-	-	36.54	56.99	45.56	53.29	100.42	49.99	32.03	13.29	19.80	33.94	51.48	83.21	38.80	42.21	27.60
a.	-	-	1.12	0.87	0.80	0.96	0.68	0.98	1.11	1.18	1.35	1.06	0.89	0.68	0.58	0.77	0.94

a = IPGE/PPGE.



Fig. 7. Binary diagrams of: a. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versus PGE; b. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versus platinum; c. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versus palladium; d. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versus ruthenium; e. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> versus iridium.

P.-D. Ndjigui, P. Bilong / Journal of Geochemical Exploration 107 (2010) 63-76



Fig. 8. Binary diagrams of: a. platinum versus iridium. Note the positive correlation between both elements, which is net for West Mada and the Napene samples; b. platinum versus palladium; c. platinum versus rhodium. There is a clear positive correlation in the weathered materials; d. platinum versus ruthenium. Note the good positive correlation between the two elements. The concentration ratio increases from the Mada samples to those of the Napene profile.

#### 3.3. PGE diagrams

Binary diagrams (Pt–Ir, Pt–Pd, Pt–Rh and Pt–Ru) helps in establishing the behavioural correlations within the PGE (Fig. 8a–d).

The Pt–Ir diagram confirms a good positive correlation between both elements. This correlation is clearly shown by the West Mada and Napene samples (Fig. 8a).

The Pt–Pd diagram presents a good positive correlation between platinum and palladium. It is well illustrated by the Napene, Nkamouna and West Mada samples (Fig. 8b).

Fig. 8c highlights a positive correlation between platinum and rhodium. This correlation is very clear in the Mada and Napene samples.



**Fig. 9.** The IPGE–PPGE of Kongo–Nkamouna lateritic soils. Note the positive correlation between IPGE and PPGE. The contents increase from the Mada samples to those of the Napene profile.

It is seen that platinum and ruthenium have elevated values in several samples (Tables 3 and 4; Figs. 3–6). Fig. 8d shows a good positive correlation between both elements.

#### 3.4. IPGE/PPGE ratio

In fresh rocks, Mitchell and Keays (1981) have subdivided PGE into IPGE (osmium, iridium and ruthenium) and PPGE (platinum, palladium and rhodium). The IPGE/PPGE values are higher than 1 in almost all the Nkamouna weathered materials except the nodules (Table 3). In the Napene profile, they are practically less than 1, except the matrix from the nodular horizon (Table 3). At West Mada, the only values above unity are those of the materials from the bottom of the coarse saprolite, the upper nodular horizon and clayey surface soil (Table 4). At East Mada, the IPGE/PPGE values are less than 1 in all materials except the coarse saprolite (Table 4). Amongst the elements that constitute the IPGE sub-group, only iridium and ruthenium were analyzed. The IPGE contents are close to those of PPGE. This hypothesis is confirmed by the IPGE-PPGE diagram which reveals a good positive correlation between both PGE sub-groups (Fig. 9).

#### 3.5. Pt/Pd, Pt/Ir, Pt/Rh, Pt/Ru ratios

The mobility of the PGE has been studied using Pt/Pd, Pt/Ir, Pt/Rh and Pt/Ru values (Tables 3 and 4). The Pt/Pd, Pt/Ir and Pt/Rh values are higher than 1, thus indicating that palladium, iridium and rhodium are more mobile than platinum in several samples. Conversely, Pt/Ru values are lower than 1 in certain samples (Tables 3 and 4). This indicates that platinum is more mobile than ruthenium in these samples; whereas values above 1 indicate the contrary.

#### P.-D. Ndjigui, P. Bilong / Journal of Geochemical Exploration 107 (2010) 63-76

Table 5
Mass balance evaluation (in %) of PGE in the Nkamouna <sup>a</sup> and Napene weathered materials.

	Nkamoui	na weather	ed materials						Napene v	veathered 1	materials				
	Coarse sa	prolite	Fine saprolite	Lower no horizon	odular	Upper no horizon	odular	Loose clayey	Fine sapr	olite		Nodular	horizon	Pisolitic iron	Loose clayey
	Bottom	Тор		Matrix	Nodules	Matrix	Nodules	horizon	Bottom	Middle	Тор	Matrix	Nodules	pisolitic	horizon
Ir	48.61	-75.79	-97.93	-99.44	-99.08	-99.69	-99.95	-99.70	-91.17	-95.83	-98.37	-99.32	-99.02	-99.84	-99.82
Ru	3.06	-84.31	-99.29	-99.36	-98.65	-99.69	-99.85	-99.66	-90.49	-96.51	-98.35	-99.32	-98.63	-99.62	-99.80
Rh	32.54	-81.85	-98.15	-99.17	-98.15	-99.85	-99.85	-99.67	-85.91	-94.33	-97.54	-99.16	-98.25	-99.69	-99.69
Pt	115.96	-72.35	-98.02	-99.09	-97.99	-99.62	-99.62	-99.54	-81.19	-94.03	-96.88	-99.06	-97.93	-99.40	-99.69
Pd*	37.69	-76.62	-97.75	-99.09	-97.47	-99.47	-99.47	-99.53	-94.76	-96.69	-98.76	-99.42	-99.30	-99.90	-99.93

<sup>a</sup> Data are from Ndjigui et al. (2008).

#### 3.6. Mass-balance assessment

The mass-balance assessment is an approach that also enables us to understand the mobility of elements in weathered materials. This is expressed in the form of losses or gains. Two methods are used in mass-balance calculations. The first method, which is more frequently used (expressed in kg/m<sup>3</sup>), requires bulk density, porosity and thicknesses of the materials. It leads to the determination of the quantity of mass transported or deposited for each chemical element. It is often used for samples that possess very low proportions of coarse materials. The method has been used by several authors (e.g., Brimhall et al., 1988; Kamgang Kabeyene Beyala et al., 2009). The second method is adopted for laterites that have very thick nodular horizons or horizons that possess very high proportions of coarse materials. It is expressed in percentage (%) and takes into consideration only the element contents in different materials (Nesbitt and Wilson, 1992; Moroni et al., 2001; Ndjigui et al., 2008). The choice of an inert element is often dependent on the method selected for the massbalance assessment. Three elements are often used to quantify the losses and gains within weathered materials, including titanium (Cornu et al., 1999; Kamgang Kabeyene Beyala et al., 2009), thorium (Moroni et al., 2001; Ndjigui et al., 2008) and zirconium (Colin and Ambrosi, 1993; Wimpenny et al., 2007). No matter the adopted method, a similar conclusion is always reached that laterites are highly leached materials (Ndjigui et al., 2008). PGE normalized to titanium and thorium show little difference in patterns of enrichment or depletion. The inert element that shall be used here is thorium. The following equation from Nesbitt and Wilson (1992) improved by Moroni et al. (2001) will be applied:

% change = 
$$[(X_a / Th_a) / (X_u / Th_u) - 1]^* 100$$
 (1)

Where  $X_a$  and  $X_u$  are the element concentrations in the weathered sample and in the parent rock, respectively. Th<sub>a</sub> and Th<sub>u</sub> are the concentrations of the inert element in the weathered sample and in the parent rock (NK6), respectively.

The application of equation #1 reveals: (i) high PGE enrichment at the bottom from the coarse saprolite of the Nkamouna profile; (ii) strong PGE leaching from the top of the coarse saprolite towards the clayey surface soil of the Nkamouna profile and along the other profiles (Tables 5 and 6).

#### 4. Discussion

The high PGE contents in the saprolite zone might be attributed to a permanent enrichment due to weathering process or to coprecipitation of PGE-rich alloys with iron and manganese oxides (Wimpenny et al., 2007). Similar contents have been reported in laterite profiles on ultramafic rocks in Western Australia (Butt et al., 2001). The high PGE contents notably platinum, palladium and ruthenium reveal that these elements might be sited in some secondary minerals such as Fe-oxides/hydroxides or smectites (Oberthür and Melcher, 2005). Similar observations have been documented in Brazil (Cabral and Lehmann, 2002; Cabral et al., 2008, 2009) and Australia (Cameron and Hattori, 2005; Cornelius et al., 2008). The weathering blanket of the Nkamouna-Kongo ultramafic complex is characterized by high Eh (0.3-1.11 V) and low pH (3-5). These characteristics are similar to those of the laterites from the Western Australia (Mann, 1984; Fig. 10). The high Eh and low pH conditions provoke PGE dissolution, and redistribution occurs via groundwaters (Wimpenny et al., 2007). The high platinum contents might be associated with mechanical migration from the clayey surface soil towards the saprolite zone such as PtOH<sup>-</sup> complexes (Wood, 1996; Azaroual et al., 2001; Hanley, 2005). The same principle might be applied to palladium that seems to migrate as palladiumchloride complex (Wood and Normand, 2008). The PGE transport might also be controlled by the change in redox conditions at the water table located in the saprolite zone (Wilde, 2005; Wimpenny et al., 2007). The low PGE contents in the upper part of the lateritic profiles might be result of either late neo-formation of PGE bearing minerals within the laterites or to their dissolution in laterites. Several authors (e.g., Schwertmann and Cornell, 1991; Singh et al., 2002; Oberthür and Melcher, 2005; Kaur et al., 2009) showed that the transition metals (e.g., nickel, titanium, cobalt, copper, chromium,

#### Table 6

Mass balance evaluation (in %) of PGE in the West and East Mada weathered materials.

	West Ma	ida weath	ered mater	ials						East Mada	a weather	ed materia	als		
	Coarse sa	aprolite	Fine	Lower no	odular horizon		Iron dur	icrust horizon	Loose	Coarse	Fine sap	rolite	Nodular	horizon	Loose
	Bottom	Тор	saprolite	Matrix	Black nodules	Brown nodules	Matrix	Iron duricrust	clayey horizon	saprolite	Bottom	Тор	Matrix	Nodules	clayey horizon
Ir	-99.01	-94.46	-98.86	-99.47	-98.76	-98.53	-99.73	-99.83	-99.83	-39.48	-72.15	-99.08	-99.82	-99.83	-99.86
Ru	-99.09	-94.21	-98.96	-99.30	-97.56	-98.13	-99.72	-99.81	-99.80	-37.90	-70.17	-98.65	-99.77	-99.70	-99.84
Rh	-99.06	-93.59	-98.80	-99.18	-96.54	-97.87	-99.71	-99.85	-99.85	-37.55	-67.31	-98.22	-99.77	-99.68	-86.13
Pt	-98.83	-91.65	-98.09	-98.89	-94.23	-97.03	-99.63	-99.76	-99.82	-13.34	-52.78	-96.98	-99.62	-99.43	-99.79
Pd	-97.93	-80.82	-96.50	-98.86	-96.84	-97.02	-99.42	-99.18	-99.37	31.48	-17.82	-96.99	-99.38	-99.42	-99.52

P.-D. Ndjigui, P. Bilong / Journal of Geochemical Exploration 107 (2010) 63-76



**Fig. 10.** The Eh-pH of lateritic soils (after Bowles, 1986). Lateritic soils are subdivided into leached soils and iron-rich soils: Western Australia soils are shown by circles (after Mann, 1984) and the Kongo-Nkamouna soils by solid squares.

cadmium, lead and zinc) can be incorporated into the goethite structure. Goethite is the main mineralogical constituent and the most abundant iron hydroxide of the Kongo-Nkamouna weathering blanket (Ndjigui et al., 2008, 2009; Yongué-Fouateu et al., 2009). The similar behaviour between Fe and PGE suggest that PGE like other trace elements can be trapped by iron oxides/hydroxides (Wimpenny et al., 2007). This behavioural similarity shows that high levels of iron oxides controls the behaviour of the trace elements in laterites. The positive correlations between elements of platinum-group confirm that these metals might be sited in the same secondary minerals. This hypothesis is in agreement with experimental studies (e.g., Singh et al., 2002). The isomorphous substitution of transition metals in goethite lattice is described as location of the quoted metals "interlayers spaces" of goethite (Kaur et al., 2009). Goethite is stable under hydrated conditions and under less hydrous, it is transformed into hematite (Tardy, 1993). This transformation might induce the migration of trace elements notably PGE previously incorporated on the goethite lattices and thereby process might reduce PGE contents in the upper part of the lateritic profiles.

The clear correlation between IPGE and PPGE confirms the hypothesis of the same secondary mineral bearing phases for PGE or rather indicate that they might possibly occur as discrete "PGE oxides/ hydroxides" (e.g., Salpéteur et al., 1995; Oberthür and Melcher, 2005; Traoré et al., 2006).

The Pt/Pd, Pt/Ir and Pt/Ru values of lower than 1 are observed in the parent rock while those of more than 1 are noted along the lateritic profiles; one can therefore deduce that palladium, iridium and ruthenium are more mobile than platinum. These ratios reveal that not all PGE have the same mobility. The palladium mobility is due to its higher susceptibility to dissolution, especially by humic acids (Bowles, 1986; Azaroual et al., 2001). The low platinum mobility might be due to the presence of stable Pt–Fe alloys in the iron-rich laterites (Salpéteur et al., 1995; Cameron and Hattori, 2005). There are two types of alloys: one appears to be of igneous origin; approximates to isoferroplatinum, whereas the other which might have formed during weathering process contains significant amounts of copper, palladium, bismuth, tellurium and sulfur (Schwertmann and Cornell, 1991; Cameron and Hattori, 2005). The Pt/Pd values are similar to those stated by Bowles et al. (1994) in Sierra Leone lateritic profiles and by Oberthür and Melcher (2005) in the Main Sulfide Zone from the Great Dyke (Zimbabwe).

The mass-balance assessment shows that PGE enrichment is only observed in the coarse saprolite of the Nkamouna profile. The experimental studies (e.g., Wood et al., 1994; Normand and Wood, 2005) show that the humic substances (fulvic and humic acids) increase the solubility of amorphous Pt(OH)<sub>2</sub>, Pd(OH)<sub>2</sub>, and that of PGE metals. High PGE leaching is observed along the other lateritic profiles. This could be due to the solubility of PGE as aqueous organic or hydroxide complexes (Hanley, 2005). Particularly, the high leaching of rhodium, ruthenium and iridium could be extremely efficient where groundwater has an oxygen fugacity close to that of the atmosphere (Wilde, 2005).

#### 5. Conclusion

Four lateritic profiles developed over the same rocks have been used to study the behaviour of PGE. The following five conclusions can be made:

- (i) The PGE contents are low in the laterites developed on serpentinites in the humid tropical zone. Nevertheless, considering serpentinites have total PGE in the order of 22 ppb, a strong but variable increase is noticed in each profile. The highest values of PGE are reported in the saprolite zone as well as in the hardened iron-rich samples of some lateritic profiles;
- (ii) The Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PGE diagram indicates some correlation of points. To be more specific, a clear positive correlation is observed between samples from the Nkamouna, West and East Mada lateritic profiles;
- (iii) The binary diagrams established between elements of the platinum-group clearly portray a strong positive correlation between PGE. This enables us to highlight the geochemical similarity of the PGE within the lateritic soils. This hypothesis is confirmed by the very sharp positive correlation between IPGE and PPGE;
- (iv) Palladium, iridium and rhodium are more mobile than platinum in several materials. Ruthenium presents a controversial behaviour; it may be more mobile or sometimes less;
- (v) The Mada and Napene laterites are characterized by strong leaching of PGE. The only PGE enrichments are those from seen at the bottom of the coarse saprolite (Nkamouna profile).

#### Acknowledgements

The authors would like to thank GEOVIC Company (Cameroon) for access to the Lomié ultramafic complex (prospecting areas). This work has been partially supported by Grants from the Department of Geology (University of Toronto, Canada) to James E. Mungall and by GeoLabs (Sudbury, Canada) for stages of samples preparation and analysis. The authors are grateful to James E. Mungall and Clement Merilla (Geolabs, Sudbury). We again would like to thank Pr. James E. Mungall who gave us precious suggestions and kindly provided the bibliographic materials. The critical comments of three anonymous reviewers, as well as careful editorial handling improved our manuscript significantly.

#### References

- Augé, T., Maurizot, P., Breton, J., Eberlé, J.M., Gilles, U., Jézéquel, P., Mézière, J., Robert, M., 1995. Magmatic and supergene platinum-group minerals in the New Caledonia ophiolite. Chron. Rech. Min. 520, 3–36.
- Azaroual, M., Romand, B., Freyssinet, P., Disnar, J., 2001. Solubility of platinum in aqueous solutions at 25 °C and pHs 4 to 10 under oxiding conditions. Geochim. Cosmochim. Acta 65, 4453–4466.
- Barnes, S.-J., Naldrett, A.J., Gorton, M.P., 1985. The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas. Chem. Geol. 53, 303–323.
- Bowles, J.F.W., 1986. The development of platinum-group minerals in laterites. Econ. Geol. 81, 1278–1285.

#### P.-D. Ndjigui, P. Bilong / Journal of Geochemical Exploration 107 (2010) 63-76

- Bowles, J.F.W., Gize, A.P., Melfi, A.J., 1994. The mobility of the platinum-group elements in the soils of the Freetown Peninsula, Sierra Leone. Can. Mineral. 32, 957–967.
- Bowles, J.F.W., 1995. The development of platinum-group minerals (PGM) in the laterites: minerals morphology. Chron. Rech. Min. 520, 55–63.
- Brimhall, G.H., Lewis, C.J., Ague, J.J., Dietrich, W.E., Hampel, J., Teagne, T., Rix, P., 1988. Metal enrichment in bauxite by deposition of chemically mature aeolian dust. Nature 333, 819–824.
- Butt, C.R.M., Robertson, I.D.M., Schorin, K.H., Churchward, H.M., 2001. Geochemical dispersion of platinum group elements in lateritic regolith, Ora Banda sill. Geochemical exploration for platinum group elements in weathered terrain: CRC LEME open file report 85, vol. IIA. 80 pp.
- Cabral, A.R., Lehmann, B., 2002. Palladium and platinum minerals from the Serra Pelada Au-Pd-Pt deposit, Carajás mineral province, Northern Brazil. Can. Mineral. 40, 1451–1463.
- Cabral, A.R., Lehmann, B., 2007. Seleniferous minerals of palladium and platinum from ouro preto-bearing mineralization in Brazil. Ore Geol. Rev. 32, 681–688.
- Cabral, A.R., Galbiatti, H.F., Kwitko-Ribeiro, R., Lehmann, B., 2008. Platinum enrichment at low temperatures and related microstructures, with examples of hongshiite (PtCu) and empirical "Pt<sub>2</sub>HgSe<sub>3</sub>" from Itabira, Minas Gerais, Brazil. Terra Nova 20, 32–37.
- Cabral, A.R., Vymazalová, A., Lehmann, B., Tupinamba, M., Haloda, J., Laufek, F., Vlček, Kwitko-Ribeiro, R., 2009. Poorly crystalline Pd–Hg–Au intermetallic compounds from Córrego Bom successo, southern Serra do Espinhaço, Brazil. Eur. J. Mineral. 21, 811–816.
- Cameron, E.M., Hattori, K.H., 2005. Platinum group elements in geochemical exploration. In: Mungall, J.E. (Ed.), Exploration for Platinum-group element deposits, 35. Mineralogical Association of Canada Short Course, Oulu, Finland, pp. 287-307.
- Colin, F., Ambrosi, J.-P., 1993. Gold mass transfer during lateritic weathering under equatorial rainforest conditions. Chem. Geol. 107, 285–288.
- Cornelius, M., Robertson, I.D.M., Cornelius, A.J., Morris, P.A., 2008. Geochemical mapping of the deeply weathered western Yilgarn craton of Western Australia, using laterite geochemistry. Geochem. Explor. Environ. Anal. 8, 241–254.
- Cornu, S., Lucas, Y., Lebon, E., Ambrosi, J.-P., Luizáo, F., Rouiller, J., Bonnay, M., Neal, C., 1999. Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, Central Amazonia. Geoderma 91, 281–295.
- Godel, B., Barnes, S.-J., 2007. Platinum-group elements in sulfide minerals and the wholes of the J.-M. Reef (Stillwater Complex): implication for the formation of the reef. Chem. Geol. 248, 272–294.
- Hanley, J.J., 2005. The aqueous geochemistry of the platinum-group elements (PGE) in surficial, low-T hydrothermal and high-T magmatic-hydrothermal environments. In: Mungall, J.E. (Ed.), Exploration for Platinum-group element deposits, 35. Mineralogical Association of Canada Short Course, Oulu, Finland, pp. 35–56.
- Kamgang Kabeyene Beyala, V., Onana, V.L., Ndome Effoudou Priso, E., Parisot, J.C., Ekodeck, G.E., 2009. Behaviour of REE and mass balance calculations in a lateritic profile over chlorite schists in South Cameroon. Chem. Erde 69, 61–73. Kaur, N., Singh, B., Kennedy, B.J., 2009. Copper substitution alone and in the presence of
- Kaur, N., Singh, B., Kennedy, B.J., 2009. Copper substitution alone and in the presence of chromium, zinc, cadmium and lead in goethite (α-FeOOH). Clay Miner. 44, 293-310.
- Letouzey, R., 1985. Notice explicative de la carte phytogéographique du Cameroun à l'échelle de 1/500000. Institut de la Carte Internationale de Végétation, Toulouse. 240 pp.
- Lorand, J.-P., Luguet, A., Alard, O., Bezos, A., Meisel, T., 2008. Abundance and distribution of platinum-group elements in orogenic lherzolites; a case study in a Fontete Rouge lherzolite (French Pyrénées). Chem. Geol. 248, 174–194.
- Mann, A.W., 1984. Mobility of gold and silver in lateritic weathering profiles. Some observations from Western Australia. Econ. Geol. 79, 38–49.
- Mitchell, R.H., Keays, R.R., 1981. Abundance and distribution of gold, palladium and iridium in some spinel and garnet lherzolites: implications for the nature and origin of precious metal-rich intergranular components in the upper mantle. Geochim. Cosmochim. Acta 45. 2425–2442.
- Moroni, M., Girardi, V.A.V., Ferrario, A., 2001. The Serra Pelada Au-PGE deposit, Serra dos Carajás (Pará state, Brazil): geological and geochemical indications for a composite mineralising process. Miner. Deposita 36, 768–785.
- Ndjigui, P.-D., 2008. Behaviour of palladium in three lateritic profiles developed on serpentinites in the Lomié ultramafic complex, South-East Cameroon. J. Cam. Acad. Sci. 7, 171–190.
- Ndjigui, P.-D., Bilong, P., Bitom, D., Dia, A., 2008. Mobilization and redistribution of major and trace elements in two weathering profiles developed on serpentinites in the Lomié ultramafic complex, South-East Cameroon. J. Afr. Earth Sci. 50, 305–328.

- Ndjigui, P.-D., Bilong, P., Bitom, D., 2009. Negative cerium anomalies in the saprolite zone of the serpentinite lateritic profiles in the Lomié ultramafic complex, South East Cameroon. J. Afr. Earth Sci. 53, 59–69.
- Nesbitt, H.W., Wilson, R.E., 1992. Recent chemical weathering of basalts. Am. J. Sci. 292, 740–777.
- Normand, C., Wood, S.D., 2005. Effect of the trihydroxamate siderophores desferioxamine-B and ferrichrome on the mobility of Pd, Pt, Rh and Ir. 15th Annual Goldschmidt Conference Abstracts, A329.
- Oberthür, T., Melcher, F., 2005. PGE and PGM in the supergene environment: a case study of persistence and redistribution in the main sulphide zone of the Great Dyke, Zimbabwe. In: Mungall, J.E. (Ed.), Exploration for Platinum-group element deposits, 35. Mineralogical Association of Canada Short Course, Oulu, Finland, pp. 97–111.
- Richardson, T., Burnham, O.M., 2002. Precious metal analysis at the Geoscience Laboratories: results from the new low-level analytical facility: In summary of field work and other activities 2002, Ontario Geological survey, Open files report 6100, 35, pp. 1–5.
- Salpéteur, I., Martel-Jantin, B., Rakotomanana, D., 1995. Pt and Pd mobility in ferrallitic soils of the West Andriamena area (Madagascar). Evidence of a supergene origin of some Pt and Pd minerals. Chron. Rech. Min. 520, 27–45.
- Schwertmann, U., Cornell, R.M., 1991. Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization. VCH, Weinheim, pp. 1–132.
- Seme Mouangué, A.C., 1998. Géochimie, métamorphisme et métallogénie des formations ultrabasiques du secteur-est de Lomié. Thesis, Université de Yaoundé I, 155 pp.
- Singh, B., Sherman, D.M., Gilkes, R.J., Wells, M.A., Mosselmans, J.F.W., 2002. Incorporation of Cr, Mn and Ni into goethite (α-FeOOH): mechanism from extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. Clay Miner. 37, 639–649.
- Suchel, J.-B., 1987. Les climats du Cameroun. Thesis, Université de Bordeaux III (France), 1186 pp.
- Tardy, Y., 1993. Pétrologie des latérites et des sols tropicaux. Masson, Paris. 459 pp.
- Toteu, S.F., Yongue-Fouateu, R., Penaye, J., Tchakounte, J., Seme Mouangué, A.C., Van Schmus, W.R., Deloule, E., Stendal, H., 2006. U–Pb dating of plutonic rocks involved in the nappe tectonic in southern Cameroon: consequence for the Pan-African orogenic evolution of the central African fold belt. J. Afr. Earth Sci. 44, 479–493.
- Traoré, D., Beauvais, A., Augé, T., Chabaux, F., Parisot, J.-C., Cathelineau, M., Peiffert, C., Colin, F., 2006. Platinum and palladium mobility in supergene environment: the residual origin of the Pirogues river mineralization, New Caledonia. J. Geochem. Explor. 88, 350–354.
- Wang, C.Y., Prichard, H.M., Zhou, M.-F., Fisher, P.C., 2008. Platinum-group minerals from the Jinbaoshan Pd–Pt deposit, SW China: evidence for magmatic origin and hydrothermal alteration. Miner. Deposita 43, 791–803.
- Wilde, A., 2005. Descriptive ore deposit models: hydrothermal and supergene Pt and Pd deposits. In: Mungall, J.E. (Ed.), Exploration for Platinum-group element deposits, 35. Mineralogical Association of Canada Short Course, Oulu, Finland, pp. 145–161.
   Wimpenny, J., Gannoun, A., Burton, K.W., Widdowson, M., James, R.H., Gislason, S.R.,
- Wimpenny, J., Gannoun, A., Burton, K.W., Widdowson, M., James, R.H., Gislason, S.R., 2007. Rhenium and osmium isotope and elemental behaviour accompanying laterite formation in the Deccan region of India. Earth Planet. Sci. Lett. 261, 239–258.
- Wood, S.A., 1996. The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). Ore Geol. Rev. 11, 1–31.
   Wood, S.A., Pan, P., Zhang, Y., Mucci, A., 1994. The solubility of Pt and Pd sulphides and
- Wood, S.A., Pan, P., Zhang, Y., Mucci, A., 1994. The solubility of Pt and Pd sulphides and Au in bisulfide solutions; I, Results at 25°–90 °C and 1 bar pressure. Miner. Deposita 29, 309–317.
- Wood, S., Normand, C., 2008. Mobility of palladium chlorite complexes in mafi rocks: insights from a flow-through experiment at 25 °C using air-saturated, acid, and Clrich solutions. Mineral. Petrol. 92, 81–97.
- Yongué-Fouateu, R., Eno Belinga, S.M., Trescases, J.-J., 1998. Séquence d'altération des roches ultrabasiques dans la région de Lomié, Sud-Est du Cameroun. Ann. Fac. Sci. 34 (1), 1–17 Univ. Yaoundé I, série Sc. Nat. et Vie.
- Yongué-Fouateu, R., Yemefack, M., Wouatong, A.S.L., Ndjigui, P.-D., Bilong, P., 2009. Contrasted mineralogical composition of the laterite cover on serpentinites of Nkamouna-Kongo, southeast Cameroon. Clay Miner. 44, 221–237.

Provided for non-commercial research and education use. Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

http://www.elsevier.com/copyright

#### Chemie der Erde 71 (2011) 77-86

Contents lists available at ScienceDirect



Chemie der Erde

journal homepage: www.elsevier.de/chemer

### Geochemistry of peridotite and granite xenoliths during the early stage of weathering in the Nyos volcanic region (NW Cameroon): Implications for PGE exploration

#### Paul Bilong, Paul-Désiré Ndjigui\*, Robert Temdjim, Elisé Sababa

Department of Earth Sciences, University of Yaoundé I, P. O. Box: 812 Yaoundé, Cameroon

#### ARTICLE INFO

Article history: Received 25 July 2009 Accepted 19 July 2010

Keywords: NW Cameroon Nyos volcanic region Peridotites Granites Geochemistry PGE

#### ABSTRACT

Peridotite and granite xenoliths, in the early stage of weathering, occur in the Nyos volcanic region (NW Cameroon). Geochemical data shows that peridotites are marked by high concentrations of MgO (42.30 wt.%, with SiO<sub>2</sub>/MgO ~ 1), chromium (2100 ppm), nickel (2100 ppm) and cobalt (104 ppm), as well as by low lanthanide contents ( $\Sigma$ REE: 7.41 ppm). Granites display SiO<sub>2</sub> contents (70–73 wt.%), and are mostly peraluminous (1.40 > A/CNK < 1.6). They are also characterized by low contents in chromium (<24 ppm), nickel (ranging from 6 to 15 ppm) and cobalt (ranging from 3 to 6 ppm). Granites possess high lanthanide contents ( $\Sigma$ REE varying between 248.00 and 463.00 ppm), particularly in light lanthanides (LREE/HREE ratios ranging from 21 to 32). The chondrite-normalized patterns of the studied xenoliths are characterized by: (i) LREE enrichments in both rock types; (ii) negative Eu anomalies ([Eu/Eu\*] ranging from 0.45 to 0.64) and weak positive Ce anomalies ([Ce/Ce\*] ranging from 1.06 to 1.46) in granites. The weathering process provokes a remobilization of several trace elements notably light lanthanides.

The geochemical survey of Platinum-Group Elements (PGE) done in these rocks in the early stage of weathering shows that PGE contents are less than 7 ppb in the peridotites. The highly concentrated elements are ruthenium (6.26 ppb) and platinum (5.53 ppb). The total PGE content is 14.57 ppb. These concentrations normalized with respect to chondrites display a flat spectrum from iridium to platinum. PGE contents in the granites are below detection limit except for two samples (LNY01 and LNY02) whose platinum content is close to 0.23 ppb.

© 2010 Elsevier GmbH. All rights reserved.

CHEM

GEOCHEMISTRY

#### 1. Introduction

Ultramafic and granito-gneissic rocks are frequent in volcanic formations of the Nyos region (Nana, 2001; Temdjim et al., 2004; Temdjim, 2005). According to Nana (2001), three main types of lithological facies have been identified (Nana, 2001): lherzolites, harzburgites, and wesberites. These same facies still occur as xenoliths in the Adamawa volcanic facies (Temdjim, 2005). The granites are equally reported in other parts of the country such as in the central Cameroon (Nzenti et al., 2006), in the northern border of the Congo craton (Tchameni, 1997) and in the Foumban-Bankim shear zone (Njonfang, 1998). The granites of this zone show high lanthanide concentrations varying between 68 and 753 ppm, those of the Central Cameroon, on the contrary, show low lanthanide concentrations (25–37 ppm) (Nzenti et al., 2006). Platinum-Group Elements show concentration orders of ppb and at times ppm (Maier, 2005; Traoré, 2005; Godel et al., 2007; Godel and Barnes,

\* Corresponding author. Tel.: +237 9954 37 74; fax: +237 2222 62 62. *E-mail address*: Indjigui@yahoo.fr (P.-D. Ndjigui).

2008); they preferentially occur in ultramafic and mafic rocks (Gueddari et al., 1994; Lorand et al., 2007; Ndjigui et al., 2008) and at very low concentrations in granites and gneiss (Maier and Barnes, 1999). The high demand of palladium and platinum in the world market due to their many applications in a wide range of domains has incited the survey for potential deposits. In the Central African countries, particularly in Cameroon, few works have been focused on the geochemical survey of PGE: (i) in the serpentinized ultramafic rocks of Southeastern Cameroon (Ndjigui et al., 2008); (ii) in the garnet pyroxenite xenoliths in the greenstone belt of the Nyong unit (Ebah Abeng et al., 2007); and (iii) in the talcschist and amphibolite xenoliths in the Pouth-Kellé gneissic formations (Oumarou et al., 2005; Ndjigui et al., 2009). Among these rock types, garnet pyroxenites stand out as the most enriched in PGE ( $\Sigma$ PGE ranging from 23 to 43 ppb), notably in palladium (25.75 ppb) and platinum (15.86 ppb). Previous works show that the highest PGE concentrations are generally found in rocks at their early stage of weathering also referred to as the bottom of the saprolite zone (Ndjigui et al., 2008). Thus, the Nyos volcanic region, located at the centre of the Cameroon Volcanic Line (CVL) has many volcanic cones marked by the presence of numerous mantle xenoliths (Temdjim, 2005;

<sup>0009-2819/\$ -</sup> see front matter © 2010 Elsevier GmbH. All rights reserved. doi:10.1016/j.chemer.2010.07.001

P. Bilong et al. / Chemie der Erde 71 (2011) 77-86



**Fig. 1.** Location map of the Nyos region, along the Cameroon Volcanic Line (Nana, 2001; modified): (1) Atlantic ocean; (2) Pagalù; (3) Sao Tomé; (4) Principe; (5) Bioko; (6) Mount Cameroon; (7) Mount Manengouba; (8) Mount Bambouto; (9) Mount Oku; (10) Nyos region (studied area); (11) Adamawa plateau; (12) Bui plateau; (13) Nigeria; (14) Chad; (15) Central African Republic; (16) Congo; (17) Gabon; (18) Equatorial Guinea; (19) lake Chad.

Sababa, 2008) and fragments of the granito-gneissic basement formations (Nana, 2001), often occurring as metric blocks at the early stage of weathering (Sababa, 2008). This work is focused to study the behaviour of several chemical elements (major, trace, rare earth, and platinum-group elements) in the peridotite and granite xenoliths during their early stage of weathering in the Nyos volcanic region (NW Cameroon).

#### 2. Geographic and geological setting

The Nyos region is a part of the Oku volcanic edifice located at the junction zone between the Cameroon Volcanic Line and the Adamawa plateau (Fig. 1). It belongs to the mountainous belt of West Cameroon constituted by the western highlands between 1000 and 3000 m in altitude and limited by steep escarpments (Morin, 1989). It is characterized by the presence of about fifteen strombolian cones and six large craters of hydromagmatic explosive volcanicity that are filled by deep lakes (Leenhardt et al., 1991) among which is lake Nyos (10°17′5″E and 06°27′5″N).

The Nyos region is situated about 43 km to the north east of Wum and approximately 250 km to NNE of Mount Cameroon, in the central part of the Cameroon Volcanic Line (CVL). This structure, characterized by a width of 100 km, extends 2000 km from the South West to the North East i.e. from the Pagalù islands to Lake Chad (Fig. 1). It is marked by abundant rainfall (~2375 mm per annum), and jaws in the equatorial climate specifically the Cameroonian altitude type (Sighomnou, 2004).



**Fig. 2.** Geological map of the Nyos region (Temdjim, 2005; modified): (1) alluvium; (2) scoria basaltic flows of NE volcances; (3) pyroclastic materials of the Nyos volcanic crater; (4) vacuolar basaltic flows intercalated between projections; (5) undifferentiated granites; (6) tectonic lineaments; (7) rivers; (8) flows direction; (9) volcanic crater ((9a) lake Nyos; (9b) lake Njupi); (10) three strombolian cone of NE volcances; (11) granite xenolith sampling; (12) peridotite xenolith sampling.

The geochronological data obtained on the lavas of this region cover two clearly distinct major periods (Nana, 2001):

- The ancient volcanism, between 22 and 18 million years, essentially comprised of alkaline basalts and hawaiites but also rare trachytes. This magmatic activity is more significant;
- The recent volcanism (less than 2 million years), which is portrayed by basaltic volcanism, often enclose a high amount of mantle-borne xenoliths. These recent manifestations are responsible for short flows and numerous well preserved cones and crater lakes.

The lava flows and the pyroclastites have moulded a well differentiated topography that evolves concomitantly with the various eruptions.

The different rock types, exposed to the weathering process, lead to the formation of ferrallitic soils that alternate with juvenile soils derived from volcanic ash but equally alluvial soils in the low landscape positions (Vallérie, 1971).

#### 3. Methodology

Six rock samples (five granites and one peridotite) collected in the pyroclastic materials surrounding the lake Nyos (Fig. 2) were used to cut the thin sections for microscopic observations. Some microscopic terms used in this description have been borrowed from Delvigne (1998). Part of each sample was crushed in the Earth Sciences Department of the University of Yaounde I (Cameroon) in view of whole rock chemical analyses at the Geoscience Laboratories (Sudbury, Canada). Samples were crushed using a jaw

#### P. Bilong et al. / Chemie der Erde 71 (2011) 77-86

Table 1
Major elements contents (wt.%) in the peridotite and granite xenoliths.

Major elements	D.1.	Peridotites	Granites				
		LNY03	LNY01	LNY02	LNY04	LNY05	LNY06
SiO <sub>2</sub>	0.01	43.60	70.64	71.01	70.93	72.92	70.50
$Al_2O_3$	0.01	2.26	14.77	14.09	14.93	13.35	14.36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	8.56	3.03	2.52	2.12	2.14	2.29
MgO	0.01	42.28	0.57	0.47	0.38	0.35	0.41
K <sub>2</sub> O	0.01	0.03	4.62	4.77	5.36	4.29	5.03
Na <sub>2</sub> O	0.01	0.22	4.11	3.71	3.88	3.62	4.02
CaO	0.01	2.23	1.28	0.90	1.15	0.98	1.13
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.06	0.45	0.37	0.32	0.34	0.34
P2O5	0.01	0.02	0.14	0.11	0.09	0.09	0.09
MnO	0.01	0.13	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03
LOI	0.05	0.12	0.72	0.93	0.68	1.00	0.59
Total	-	99.51	100.37	98.91	99.87	99.11	98.79
$Na_2O + K_2O$	_	-	8.73	8.48	9.24	7.91	9.05
A/CNK	-	_	1.47	1.50	1.47	1.50	1.41
a	-	-	4.09	3.39	2.85	2.86	3.07

D.l.: Detection limit.

 $A/CNK = Al_2O_3/CaO + Na_2O + K_2O.$ 

 $a = Fe_2O_3 + MgO + MnO + TiO_2$ .

crusher with steel plates and pulverized in a planetary ball mill made of 99.8%  $Al_2O_3$ . A two-step loss on ignition (LOI) determination was employed. Powders were first heated at 105 °C under nitrogen to drive off adsorbed  $H_2O$ , before being ignited at 1000 °C under oxygen to eliminate the remaining volatiles and oxidize Fe.

Major element concentrations were determined by X-Ray Fluorescence (XRF) after sample ignition. The sample powders were firstly ignited and then melted with a lithium tetraborate flux before analysis using a Rigaku RIX-3000 wavelength-dispersive X-Ray fluorescence spectrometer. The international standards (BIR-1-0949, SDU-1-0295 and SDU-1-0296) as well as the internal standards of the laboratory were used. The rock samples were prepared by acid dilution for the ICP-MS analyses (Inductively Coupled Plasmas-Mass Spectrometry) for lithophile trace elements concentrations by acid digestion in closed beakers, they were melted with two acids (HCl and HClO<sub>4</sub>) at 120 °C in sealed teflon containers during one week; then in dilute nitric acid (HNO<sub>3</sub>) and dried. The residue was then redissolved in an acid mixture (HCl and HClO<sub>4</sub>) and dried for a second time before being dissolved in three acids (HNO<sub>3</sub>, HCl and HF) at 100 °C. The ICP-MS IM-101 package is designed as a specialized analysis for the accurate determination of the rare-earth elements (REE: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu) plus Y, high field strength elements (HFSE: Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, and Th and U) and large-ion lithophile elements (LILE: Rb, Sb, Cs, Ba, and Pb) contained in most rock samples. In the package, the trace elements are again calibrated and solutions made up from single or multi-elemental solution standards. The instrumental precision of almost all elements was around  $5\%(2\sigma)$  for either all or five of the six compiled solutions where the elements were above the limit of quantification. Where the concentrations approached this limit (e.g., for Zr, Ba, La, and Pr in trace element poor basalt standard BIR-1, or Eu in the rhyolite standard RGM-1), the error increased between 5 and 8.5%. Only rubidium showed consistently poorer than 5% precision (6–7%,  $2\sigma$ ) after Burnham and Schweyer (2004). The solutions obtained were then analyzed using a Perkin Elmer 5000 ICP-MS spectrometer.

The Au-PGE concentrations were assessed by "NiS fire" Assay by ICP-MS "finish" according to the method described by Richardson and Burnham (2002). Fifteen-gram samples were melted with sodium carbonate and sodium tetraborate in the presence of nickel sulfide melt. After the quenching of each sample, a bit of NiS was broken out of the crucible and digested by concentrated HCl in teflon vessels. Tellurium co-precipitation was used to ensure that the insoluble residue to acid digestion retained all the Au-PGE. Solutions were vacuum-filtered after which the precipitate was redissolved in aqua regia and deionized water. The resulting solutions were analyzed by ICP-MS using a Perkin Elmer Elan 5000. Detection limits for the Au-PGE are approximately 0.22 ppb for Au, 0.01 ppb for Ir, 0.08 ppb for Ru, 0.17 ppb for Pt, 0.02 ppb for Rh, and 0.12 ppb for Pd. The instrument precision of Au-PGE was above 5%. The results obtained are presented in Tables 1–4.

#### 4. Results

#### 4.1. Petrography of the peridotite and granite xenoliths

#### 4.1.1. Peridotites

The Nyos peridotite xenoliths are dense and massive rocks. They are characterized by a light green colour in the unweathered state and a reddish brown one at the early stage of weathering. These xenoliths occur as angular blocks with variable sizes that never exceed 30 cm. The microscopic observations reveal that peridotites have a protogranular texture and are constituted mainly by olivine (65%), clinopyroxenes (18%), orthopyroxenes (19%), spinels (5%) and at times brown hornblende (<2%). The large olivine crystals  $(\sim 8\%)$  are characterized by the frequent occurrence of mechanical twins of kink-band type that confer to them a wave-like extinction. The green emerald pyroxene crystals rarely show deformation marks although some large crystals ( $\sim$ 5%) carry fine orthopyroxene ex-solution lamellae in their cores. The clinopyroxene crystals, at the initial stage of weathering, show a regular network of parallel cleavages whose distribution is strongly determined by that of the unweathered mineral. The mineral residue also shows indented extremities and is crossed by brown yellow ferruginous plasma which occupies the former positions of the cleavages. Orthopyroxene crystals (4-6 mm) often carry numerous kink-bands. A strong deformation of some of them has favoured the development of crystallized neoblasts (0.5–1.0 mm) at their borders. Spinels display a wide-ranged morphology, they are xenomorphic and sometimes appear in the interstices of other minerals particularly olivine and orthopyroxenes. When amphibole is present, it is often associated to spinels; its usual interstitial habit is evidence of a late apparition.

#### 4.1.2. Granites

The granite xenoliths are slightly weathered and friable. Quartz and feldspars are locally associated as moulded heaps by biotite.
#### P. Bilong et al. / Chemie der Erde 71 (2011) 77-86

Table 2				
Trace elements co	ntents (in ppm) in	the peridotite a	nd granite xenolith	s.

Trace elements	D.l.	Peridotites	Granites				
		LNY03	LNY01	LNY02	LNY04	LNY05	LNY06
Cr	24.000	2.100	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>
V	10.000	51.000	17.000	13.000	13.000	17.000	15.000
Zn	8.000	42.000	50.000	49.000	37.000	45.000	42.000
Ni	3.000	2.100	15.000	8.000	8.000	11.000	6.000
Cu	2.000	4.000	3.000	6.000	3.000	3.000	4.000
Со	0.100	103.700	4.500	3.300	3.500	3.900	3.400
Sc	0.010	9.100	2.400	2.900	3.300	3.700	3.500
Ba	0.900	4.400	868.300	985.400	870.500	760.100	765.700
Zr	3.000	7.000	317.000	329.000	189.000	262.000	252.000
Sr	2.000	12.000	235.000	201.000	252.000	202.000	199.000
Y	0.080	1.980	14.830	6.930	8.920	10.220	9.820
Li	0.200	0.400	47.400	32.000	24.200	24.200	34.400
Ga	0.050	1.640	22.090	19.960	21.140	21.590	23.120
Pb	0.400	<dl< td=""><td>35.300</td><td>31.000</td><td>28.500</td><td>25.600</td><td>32.900</td></dl<>	35.300	31.000	28.500	25.600	32.900
Nb	0.040	1.280	15.730	11.200	13.290	15.210	14.840
Hf	0.090	0.150	8.620	8.190	5.140	6.600	6.680
Мо	0.030	0.290	0.840	2.490	0.960	0.690	0.900
Th	0.090	0.140	33.860	33.200	24.750	26.800	25.960
U	0.020	0.060	4.050	2.270	3.700	2.360	4.840
Та	0.200	<dl< td=""><td>1.100</td><td>0.600</td><td>0.900</td><td>1.200</td><td>0.900</td></dl<>	1.100	0.600	0.900	1.200	0.900
Be	0.060	0.190	3.880	2.830	3.600	3.830	4.060
Bi	0.009	<dl< td=""><td>0.086</td><td>0.097</td><td>0.094</td><td>0.174</td><td>0.108</td></dl<>	0.086	0.097	0.094	0.174	0.108
Cd	0.010	0.030	0.070	0.080	0.050	0.060	0.060
Cs	0.006	0.007	3.169	1.499	2.748	3.265	3.458
Rb	0.200	0.600	191.400	157.600	171.600	171.100	190.300
T1	0.005	<dl< td=""><td>1.175</td><td>0.915</td><td>0.962</td><td>0.953</td><td>1.074</td></dl<>	1.175	0.915	0.962	0.953	1.074

Alkaline feldspar crystals are pink and those of plagioclase are moulded by biotite flakes.

Under the polarized microscope, granites show a poikilitic texture. They are composed of quartz (50%), plagioclase (20%), biotite ( $\sim$ 15%), orthoclase ( $\sim$ 5%), microcline ( $\sim$ 5%) and accessory minerals like pyroxene, apatite, and opaque oxides. Quartz grains  $(2.0 \text{ mm} \times 3.6 \text{ mm} \text{ and } 5.5 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm})$  are xenomorphic with irregular contours; they are often associated to biotite and feldspars. Here and there, some quartz crystals show micro-fractures which are progressively filled by brown yellow

ferruginous plasma. Plagioclase (2.0 mm × 1.6 mm) is automorphic and strongly destabilized. Orthoclase  $(1.6 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm})$ and microcline  $(6.3 \text{ mm} \times 3.2 \text{ mm})$  appear as large rounded crystals showing marks of supergene weathering. At several points, the relics of alkali-feldspars are completely weathered into gibbsite or kaolinite glomero-alteromorphs. Also present is exfoliation of biotite intruded by brown yellow ferruginous plasma. Some biotite lamellae whose weathering was less advanced have preserved their polarization tints.

Table 3

Lanthanide contents (in ppm) in the peridotite and granite xenoliths.

Lanthanides	D.l.	Peridotites	Granites				
		LNY06	LNY01	LNY02	LNY04	LNY05	LNY06
La	0.090	1.450	104.430	116.940	59.370	61.650	67.020
Ce	0.006	2.900	178.800	223.500	128.400	156.600	131.800
Pr	0.020	0.340	18.200	22.200	11.020	10.910	11.940
Nd	0.080	1.200	58.760	70.770	36.260	34.480	39.030
Sm	0.020	0.250	7.890	7.770	4.990	4.980	5.160
Eu	0.005	0.083	1.147	0.858	0.885	0.769	0.833
Gd	0.020	0.270	5.160	4.350	3.360	3.410	3.400
Tb	0.003	0.051	0.666	0.502	0.432	0.480	0.454
Dy	0.020	0.300	2.800	1.500	1.900	2.200	2.000
Но	0.003	0.073	0.484	0.239	0.332	0.372	0.336
Er	0.020	0.210	1.250	0.560	0.820	0.910	0.860
Tm	0.002	0.036	0.195	0.079	0.124	0.133	0.128
Yb	0.009	0.213	1.237	0.517	0.800	0.818	0.871
Lu	0.002	0.035	0.181	0.081	0.121	0.114	0.134
<b>N</b> REE	_	7.411	381.200	463.366	248.814	277.826	263.966
LREE	-	6.223	369.227	442.038	240.925	269.389	255.783
HREE	-	1.188	11.973	21.328	7.889	8.437	8.183
LREE/HREE	-	5.255	30.838	20.726	30.539	31.929	31.258
$(La/Yb)_N$	-	4.625	57.349	153.196	50.414	51.198	52.271
Ce/Ce*	_	0.987	0.992	1.061	1.214	1.460	1.127
Eu/Eu*	-	0.974	0.548	0.450	0.659	0.569	0.643

D.l.: Detection limit.

(La/Yb)<sub>N</sub>: (La<sub>sample</sub>/La<sub>chondrite</sub>)/(Yb<sub>sample</sub>/Yb<sub>chondrite</sub>). Ce/Ce\*: (Ce<sub>sample</sub>/Ce<sub>chondrite</sub>)/(La<sub>sample</sub>/La<sub>chondrite</sub>)<sup>1/2</sup>(Pr<sub>sample</sub>/Pr<sub>chondrite</sub>)<sup>1/2</sup>.

 $Eu/Eu^{*}: (Eu_{sample}/Eu_{chondrite})/(Sm_{sample}/Sm_{chondrite})^{1/2}(Gd_{sample}/Gd_{chondrite})^{1/2}.$ 

80

#### P. Bilong et al. / Chemie der Erde 71 (2011) 77-86

# Table 4Au-PGE contents (in ppb) in the peridotite and granite xenoliths.

	Au	Ir	Pd	Pt	Rh	Ru	ΣPGE
D.l.	0.22	0.01	0.12	0.17	0.02	0.08	-
LNY03	0.47	3.29	3.98	5.53	1.04	6.26	14.57
LNY01	0.33	<dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.23</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>-</td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td>0.23</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>-</td></dl<></td></dl<></td></dl<>	0.23	<dl< td=""><td><dl< td=""><td>-</td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td>-</td></dl<>	-
LNY02	0.24	0.01	<dl< td=""><td>0.20</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>-</td></dl<></td></dl<></td></dl<>	0.20	<dl< td=""><td><dl< td=""><td>-</td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td>-</td></dl<>	-
LNY04	<dl< td=""><td>0.01</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>-</td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	0.01	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>-</td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>-</td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td>-</td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td>-</td></dl<>	-
LNY05	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>-</td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>-</td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>-</td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>-</td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td>-</td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td>-</td></dl<>	-
LNY06	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>-</td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>-</td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>-</td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>-</td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td>-</td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td>-</td></dl<>	-

D.l.: Detection limit. LNY03: peridotites.

LNY01-LNY02-LNY04-LNY05-LNY06: granites.

4.2. Geochemistry

#### 4.2.1. Major elements

The peridotites are characterized by high MgO concentrations (42.28 wt.% MgO; SiO<sub>2</sub>/MgO  $\sim$  1). Apart from Mg and Si, the most significant concentrations are those of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8.56 wt.%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2.26 wt.%), and CaO (2.23 wt.%).

The granites are characterized by: (i) a slight variation of SiO<sub>2</sub> contents (70.00–73.00 wt.%), (ii) an alkali enrichment (7.91 < Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O < 9.24 wt.%), and (ii) a depletion of ferromagnesian elements (2.80 < Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MgO + MnO + TiO<sub>2</sub> < 4.09 wt.%). Compared to the previous peridotites, granites show high Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ranging from 14.00 to 15.00 wt.%), K<sub>2</sub>O (ranging from 4.29 to 5.03 wt.%) and Na<sub>2</sub>O (3.62–4.11 wt.%) contents (Table 1). The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O (A/CNK) versus SiO<sub>2</sub> diagram reveals that the Nyos granites are mostly peraluminous (Fig. 3), and are of S-type (A/CNK > 1.1) according to Chappell and White (1974).

The Harker diagrams for the Nyos granites associated with those of central Cameroon (Nzenti et al., 2006) indicate slight negative correlations between Si and Mn, Fe, Ti, Ca and P (Fig. 4). These diagrams also show that the Nyos granites, in the initial stage of weathering:

- (i) are less enriched in silicon than those of the Central part of Cameroon;
- (ii) possess practically the same K<sub>2</sub>O and Na<sub>2</sub>O contents as those of the central part of Cameroon;
- (iii) finally are less enriched in other major elements (Fe, Mg, Ti, Ca, and P) than those of the central part of Cameroon.

#### 4.2.2. Trace elements

The peridotites are characterized by high chromium (2110 ppm), nickel (2096 ppm), and cobalt (103.70 ppm) contents. Apart from those three elements, other trace elements (Table 2) show very low contents which are typical of ultramafic rocks.



Fig. 3. A/CNK versus SiO<sub>2</sub> plot portraying the S-type composition for Nyos granite xenoliths (after Chappell and White (1974).

The granites possess low contents in chromium (<24 ppm), nickel (6–15 ppm) and cobalt (3–6 ppm). They are characterized by high contents in barium (760–868 ppm), zirconium (189–252 ppm), rubidium (171–191 ppm), lithium (24–47 ppm), lead (26–36 ppm), and thorium (25–33 ppm).

Fig. 5 reveals a slight dispersion of the Nyos granites. It shows that these granites are more enriched in some trace elements (barium, rubidium, strontium, nickel, yttrium, niobium, and zirconium) than the Central Cameroon pan-African granites (Nzenti et al., 2006). Overall, the granites of the two regions show negative correlations (Fig. 5).

#### 4.2.3. Lanthanides

The lanthanide content in the peridotites ( $\Sigma REE = 7.41 \text{ ppm}$ ) is far below that of the granites ( $\Sigma REE$  varying between 248.80 and 463.40 ppm). The LREE/HREE ratio is 4.625 and indicates a high concentration in light lanthanides in the peridotites as well as in the granites whose ratio values are even higher (LREE/HREE ratios ranging from 20 to 32). The normalized spectra relative to chondrites according to McDonough and Sun (1995) indicate slight lanthanide enrichments from lanthanum to samarium in both rock types (Fig. 6a and b). In granites, the lanthanide normalized spectra relative to chondrites also indicate (Fig. 6b; Table 3):

- (i) the presence of negative Eu anomalies, with [Eu/Eu\*] ranging from 0.450 to 0.643;
- (ii) the presence of positive Eu anomalies in the four samples ([Ce/Ce\*] ranging from 1.06 to 1.46);
- (iii) very high values of the  $(La/Yb)_N$  ratio that range between 50 and 153.

#### 4.2.4. Au-PGE

The gold content ranges from 0.24 to 0.47 ppb in peridotites. Two granite samples (LNY01 and LNY02) are very close to the detection limit (0.22 ppb). The gold content is below detection limit in the three granite samples (LNY04, LNY05 and LNY06).

The PGE content is higher than 1 ppb in the peridotites (Table 4). The highly concentrated elements are ruthenium (6.29 ppb), platinum (5.53 ppb), palladium (3.98 ppb), and iridium (3.29 ppb). The total PGE content is 14.54 ppb. The PGE contents normalized relative to the chondrite values according to McDonough and Sun (1995) reveal a flat spectrum from iridium to platinum, with a negative Au anomaly (Fig. 7).

In granites, platinum content is very close to the detection limit (ranging from 0.20 to 0.23 ppb) and lower than the detection limit in LNY04, LNY05, and LNY06 samples (Table 4).

# **Author's personal copy**

P. Bilong et al. / Chemie der Erde 71 (2011) 77-86





#### 5. Discussion

#### 5.1. Major elements

Among the major elements, only Mg, Si, and Fe show high concentrations in the peridotites. The sum of SiO<sub>2</sub> and MgO contents is close to 86 wt.%. In the serpentinites of the Lomié region (SE Cameroon), MgO, SiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents are 39.66, 39.66 and 6.66 wt.%, respectively (Ndjigui et al., 2008). In the peridotite inclusions of the greenstone belt within the Nyong unit (SW Cameroon), the contents of the three oxides are 41.48 wt.% for MgO, 39.94 wt.% for SiO<sub>2</sub> and 10.40 wt.% for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ngo Bidjeck, 2004). These contents conform to those of the Nyos peridotites. In the ultramafic rocks of the Moroccan rift, SiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents are 44.00 and

9.00 wt.%, respectively (Gueddari et al., 1994), and are thus close to those of the Nyos peridotites. This is probably due to the fact that they are ultramafic rocks which originated from upper mantle.

Silicon (ranging from 70.50 to 73.00 wt.% for SiO<sub>2</sub>) and aluminum (ranging from 13.50 to 15 wt.% for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) contents followed by those of potassium (ranging from 4.50 to 5.00 wt.% for K<sub>2</sub>O), and sodium (ranging from 3.50 to 4.10 wt.% for Na<sub>2</sub>O) are significant in the Nyos granites. These granites show SiO<sub>2</sub> contents which are lower than those documented for the pan-African granites of the central Cameroon zone (Nzenti et al., 2006). The Nyos granites are S-type and peraluminous, they might be originated from biotite incongruent melting of a metasedimentary source near the base of the crust (Villaros et al., 2009). The high alkali enrichment might be related to the weathering of feldspars. P. Bilong et al. / Chemie der Erde 71 (2011) 77-86



Fig. 5. Harker diagrams of some trace elements. See Fig. 3 for acronyms.



Fig. 6. (a) CI chondrite-normalized peridotite lanthanide abundances. Normalizing values after McDonough and Sun (1995). (b) CI chondrite-normalized granite lanthanide abundances. Normalizing values after McDonough and Sun (1995).

P. Bilong et al. / Chemie der Erde 71 (2011) 77-86



Fig. 7. CI chondrite-normalized metal abundance. Normalizing values after McDonough and Sun (1995).

#### 5.2. Trace elements

The high contents of nickel, chromium, and cobalt in the peridotites of Nyos are characteristic of ultramafic rocks (Trescases, 1975; Nicolini, 1990). These peridotites are depleted in several trace elements including REE. This depletion might be caused by metasomatic fluids circulating in the upper mantle (Temdjim et al., 2004) or by weathering process.

The granites also possess high contents of several trace elements (barium, zirconium, strontium, lead, uranium, and rubidium). These contents might result from the greisenization and albitization processes (Vriend et al., 1985) or from the remobilization during the secondary mineral formation (Sharma and Rajamani, 2000). The trace element concentrations in S-type granites generally increase with maficity, the degree of variability in trace element contents also expands clearly with the same parameter (Villaros et al., 2009). The high zirconium concentration could be interpreted to reflect coupled co-entrainment of accessory minerals and peritectic phases in the melt (Villaros et al., 2009). This high zirconium concentration could be also effected by the weathering process. In fact, Zircon is an accessory mineral which is very resistant to the weathering process; for this reason, it is commonly xenocrystic (Villaros et al., 2009). Nickel and chromium contents are similar to those of the Bahia granites in Brazil (Maier and Barnes, 1999), the latter instead show lower scandium contents than the Nyos granites (3.70 and 16 ppm, respectively). The low concentrations of some trace elements among coexisting minerals indicate that they might be essentially held by accessory phases (Fourcade and Allègre, 1981). These low concentrations could be a result of the dissolution of accessory minerals by melts of fluids (Villaros et al., 2009).

#### 5.3. Lanthanides

The total lanthanide content in the Nyos peridotites is 7.41 ppm and light lanthanide contents are five times higher than those of the heavy rare-earth elements. The normalization of lanthanides relative to chondrite values after McDonough and Sun (1995) indicates the slight lanthanide enrichments from lanthanum to samarium in the peridotites from Nyos. This spectrum is similar to that reported in the Lomié serpentinites (Ndjigui et al., 2008) and in the garnet pyroxenites of Lolodorf region (Ebah Abeng et al., 2007). The total lanthanide content in the Nyos granites is ten times higher than values reported for the central Cameroon pan-African granites (Nzenti et al., 2006). The behaviour of lanthanides is characteristic of each rock type.

Nevertheless, granites and peridotites sampled in the Nyos region show enrichments in light REE, although with an instead flat spectra of heavy lanthanides. The high concentrations in light lanthanides suggest that the mantle-borne liquid might have been enriched in light REE (Nana, 2001). This might also be a consequence of a low rate of partial melting or a HREE selective depletion process relative to light REE during intrusion phase. The high concentrations of lanthanides, often attaining 20 times those of the central Cameroon pan-African granites, is a consequence of lanthanide remobilization during the weathering process (Tripathi and Rajamani, 2007). The weathering process originates from the mobilization and redistribution of the so-called immobile elements Fe, Al, Ti, and REE effected by the nature of secondary mineral formation (Sharma and Rajamani, 2000). The significant REE enrichment in granite xenoliths may also result from different precipitation mechanisms or from a minor weathering of clinopyroxenes (Sharma and Rajamani, 2000). They would also originate from the stability of lanthanide bearing-minerals associated to the circulation of metasomatic fluids or melts (Rolland et al., 2003). In the granites, accessory minerals control the lanthanide contents (Saleh, 2006). Monazite controls most of the LREE (Cocherie, 1978), and zircon controls the most of the HREE (Charoy, 1986). The high lanthanide contents could be effected by the proportion of accessory minerals in granites. The chondrite-normalized patterns reveal the presence of negative Eu anomalies contrary to the central Cameroon pan-African granites. The granites of the Foumban-Bankim shear zone show very weak negative Eu anomalies (Njonfang, 1998). The europium anomalies would result from the high degree of plagioclase fractionation (Saleh, 2007), notably in the reduction  $(Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+})$  conditions (Neal and Taylor, 1989). This hypothesis confirms the petrographic observations showing that plagioclases are strongly destabilized in granites. The petrographic observations revealed the absence of accessory minerals such as monazite, apatite, and zircon. The negative Eu anomalies also result from the presence of these minerals (Saleh, 2007).

The  $(La/Yb)_N$  ratio of Nyos peridotite xenoliths is much higher than those of garnet pyroxenites of Lolodorf region  $(La/Yb)_N \sim 1$ ) in the northwestern border of the Congo craton (Ebah Abeng, 2006). On the contrary the later are less fractionated. In the granites, the  $(La/Yb)_N$  ratios are more significant (49–155). This should result from the high degree of lanthanide fractionation. In fact, the high REE fractionation is mainly caused by HREE depletion rather than by LREE enrichment (Nedelec et al., 1990; Shang et al., 2004). The granite xenoliths show a stronger HREE depletion compared to the central Cameroon pan-African granites (Nzenti et al., 2006) and to granodiorites of the Ntem complex (Shang et al., 2004).

#### 5.4. Au-PGE

The Nyos peridotites show higher platinum and palladium contents than the serpentinites of the Lomié region (Ndjigui et al., 2008), but which are very low compared to those of the Lolodorf garnet pyroxenites (Ebah Abeng et al., 2007). The PGE impoverishment might be caused by metasomatic fluids or melts. The conditions of the formation of the Nyos peridotites are apparently identical to those of the Moroccan rift. The palladium and ruthenium contents in the Nyos peridotites are close to those reported in the Moroccan rift (Gueddari et al., 1994). Although, the sulfide was not analyzed, Gueddari et al. (1994) put forward the hypothesis of an early extraction of palladium by the elimination of a sulfide liquid during the melting of the clinopyroxenes that initiate the depletion of the sulfides and the related chalcophiles.

The PGE contents are very low in granites, and globally below the detection limit. These concentrations are similar to those of the Bahia granites in Brazil (Maier and Barnes, 1999). The presence of platinum-group elements in granites, even though in low amounts, indicates that the parental magma of the granite might have originated from a source that has been previously contaminated by the oceanic crust subduction or by the components of the upper mantle (Zhou et al., 2004). The PGE traces indicate enrichments by mafic or ultramafic silicate melts.

#### 6. Conclusion

We can draw three main conclusions from this study:

- (1) The peridotite xenoliths of the Nyos volcanic region are characterized by high contents in chromium and nickel (2100 ppm), and cobalt (104.00 ppm) contents. They possess low lanthanide contents. Despite these low concentrations, Nyos peridotites are characterized by LREE enrichments.
- (2) The granites of the same volcanic region are siliceous, peraluminous, S-type, and marked by high concentrations of some trace elements such as barium (760–985 ppm), zirconium (189–329 ppm), strontium (199–235 ppm), rubidium (171–191 ppm), thorium (24–33 ppm). They are also typified by their high concentrations in lanthanides ( $\Sigma$ REE values ranging from 263 to 463 ppm). Just like peridotites, granites are characterized by: (i) LREE enrichments (LREE/HREE ratios ranging from 20 to 30); (ii) negative Eu anomalies; and (iii) positive Ce anomalies. The (La/Yb)<sub>N</sub> ratios indicate a high degree of fractionation of Nyos granites during the initial stage of weathering.
- (3) In the Nyos peridotite xenoliths, the total PGE is very low (14.54 ppb). Ruthenium and platinum are both elements whose the contents are higher than 5 ppb. The normalized values relative to chondrites specify a flat spectrum which generally implies the absence of fractionation. Granites are instead very poor in PGE and their contents are less than 0.25 ppb.

#### Acknowledgements

This work was partially financed by the Geoscience Laboratories (Sudbury, Canada) from the stages of sample preparation to laboratory analysis and the authors are grateful to Clement Merilla. We are grateful to Professor Jean-Paul Nzenti (University of Yaoundé I, Cameroon) for his thoughtful comments. The authors gratefully acknowledge the details comments by reviewers who improved considerably the final version of this manuscript.

#### References

- Burnham, O.M., Schweyer, J., 2004. Trace element analysis of geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry at the Geoscience Laboratories: revised capacities due to improvements to instrumentation. Ontario Geological Survey, Open file Report 6145, 54, 1–20.
- Chappell, B.W., White, A.J.R., 1974. Two contrasting granite types. Pac. Geol. 8, 173–174.
- Charoy, B., 1986. The genesis of the Comubian batholith (South-West England): the example of the Cammenellis pluton. J. Petrol. 27, 571–604.
- Cocherie, A., 1978. Géochimie des terres rares dans les granitoïdes. Thesis, University of Rennes, 116 pp.
- Delvigne, J., 1998. Atlas of micromorphology of mineral alteration and weathering. The Canadian Mineralogist, Special publication 3, 494 pp.
- Ebah Abeng, A.S., 2006. Les pyroxénites à grenat de l'unité du Bas-Nyong dans le secteur de Lolodorf (Département de l'Océan, Province du Sud): Pétrographie, géochimie et prospection géochimique du platine, palladium et or. Master dissertation, University of Yaoundé I, 64 pp.
- Ebah Abeng, A.S., Ndjigui, P.-D., Minyem, D., Yongué-Fouateu, R., Bilong, P., 2007. Les PGE dans les pyrigarnites de la ceinture de roches vertes de l'unité du Bas-Nyong à Lolodorf (Sud-Cameroun): données préliminaires. 5<sup>e</sup> Colloque International 3MA, Fès (10–12 Mai 2007). Recueil des résumés, 91–93.
- Fourcade, S., Allègre, C.S., 1981. Trace elements behavior in granite genesis: a case study the calc-alkaline plutonic association from the Querigut complex (Pyrénées, France). Contrib. Miner. Petrol. 76, 177–195.
- Godel, B., Barnes, S.-J., 2008. Platinum-group elements in sulfide minerals and whole rocks of the J-M Reef (Stillwater Complex): implication for the formation of the reef. Chem. Geol. 248 (3-4), 272–294.

- Godel, B., Barnes, S.-J., Maier, W.D., 2007. Platinum-group elements in sulphide minerals, platinum-group minerals, and whole-rocks of the Merensky reef (Bushveld Complex, South Africa): implications for the formation of the reef. J. Petrol. 48 (8), 1569–1604.
- Gueddari, K., Piboule, M., Amossé, J., 1994. Preliminary data on geochemical behaviour of the Platinum Group Elements (PGE) in ultrabasic rocks of the Beni Bousera massif (Rif, Morocco). C.R. Acad. Sci. Paris 318 (II), 79–86.
- Leenhardt, O., Ménard, J.-J., Temdjim, R., 1991. Inventaire des lacs et des maars du Cameroun: Régions de l'Ouest et de l'Adamaoua. Revue de Géographie du Cameroun 10 (1), 39–43.
- Lorand, J.P., Luguet, A., Alard, O., Bezos, A., Meisel, T., 2007. Abundance and distribution of platinum-group elements in orgenic lherzolites; a case study in a Fontete Rouge lherzolite (French Pyrénées). Chem. Geol. 248, 174–194.
- Maier, W.D., 2005. Platinum-group element (PGE) deposits and occurrences: mineralization styles, genetic concepts, and exploration criteria. J. Afr. Earth Sci. 41, 165–191.
- Maier, W.D, Barnes, S.-J., 1999. The origin of the sulphide deposits in the Curaçá Valley, Bahia, Brazil: evidence from Cu, Ni, Sc and Platinum-Group Element concentration. Bull. Soc. Econ. Geol. 94 (2), 165–183.
- McDonough, W.F., Sun, S.-S., 1995. The composition of the earth. Chem. Geol. 120, 223–253.
- Morin, S., 1989. Hautes terres et basins de l'Ouest Cameroun. Etude géomorphologique. "Doctorat d'Etat" thesis, Université de Bordeaux III, 1190 pp.
- Nana, R., 2001. Pétrologie des péridotites en enclaves dans les basaltes alcalins récents de Nyos: apport à la connaissance du manteau supérieur de la ligne du Cameroun. "Doctorat d'Etat" thesis, Université de Yaoundé I, 220 pp.
- Ndjigui, P.-D., Bilong, P., Bitom, D., Dia, A., 2008. Mobilization and redistribution of major and trace elements in two weathering profiles developed on serpentinites in the Lomié ultramafic complex, South-East Cameroon. J. Afr. Earth Sci. 50, 305–328.
- Ndjigui, P.-D., Yongué-Fouateu, R., Bilong, P., Bayiga, E.C., Oumarou, M., 2009. Geochemical survey of Pt, Pd and Au in talcschists, hornblendites and their weathered equivalents at Pouth-Kellé, Southern Cameroon. J. Cameroon Acad. Sci. 8, 107–119.
- Neal, C.R., Taylor, L.A., 1989. A negative Ce anomaly in a peridotite xenolith: evidence for crustal recycling into the mantle or mantle metasomatism. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 1035–1040.
- Nedelec, A., Nsifa, E.N., Martin, H., 1990. Major and trace element geochemistry of the Archaean Ntem plutonic complex (South Cameroon): petrogenesis and crustal evolution. Precambrian Res. 47, 35–50.
- Ngo Bidjeck, L.-M., 2004. L'altération des roches basiques et ultrabasiques du Sud-Ouest Cameroun et ses implications métallogéniques. Cas du complexe d'Abiété-Yenjok. PhD thesis, Université de Yaoundé 1, 267 pp.
- Nicolini, P., 1990. Gîtologie et exploration minière. Technique et Documentation. Lavoisier. 589 pp.
- Njonfang, E., 1998. Contribution à l'étude de la relation entre la ligne du Cameroun et la direction de l'Adamaoua: 1. Pétrologie, géochimie et structure des granitoïdes panafricains de la zone de cisaillement Foumban-Bankim (Ouest-Cameroun et Adamaoua); 2. Pétrologie et géochimie des formations magmatiques tertiaires associées. "Doctorat d'Etat" thesis, Université de Yaoundé I, 392 pp.
- Nzenti, J.-P., Kapajika, B., Wörner, G., Lubala, T.R., 2006. Synkinematic emplacement of granitoids in a Pan-African shear zone in Central Cameroon. J. Afr. Earth Sci. 45, 74–86.
- Oumarou, M., Minyemeck, E.A., Ndjigui, P.-D., Temgoua, E., Bilong, P., Yongue-Fouateu, R., 2005. Geochemical survey of Pt, Pd and Au in the talcschists and the amphibolites, and their weathering products at Pouth-Kelle (Coastal Plain, Cameroon). In: Törmänen, T.O., Alapieti, T.T. (Eds.), Extended abstracts of the 10th International Platinum Symposium. 7–11th August, Oulu (Finland), pp. 516–519.
- Richardson, T., Burnham, O.M., 2002. Precious metal analysis at the Geoscience Laboratories: results from the new low-level analytical facility. In Summary of Field Work and Other Activities 2002, Ontario Geological Survey, Open File report 6100, 35, 1–5.
- Rolland, Y., Cox, S., Boullier, A.M., Pennacchioni, G., Mancktelow, N., 2003. Rare earth and trace element mobility in mid-crustal shear zones: insights from the Mont Blanc Massif (Western Apls). J. Earth Planetary Sci. Lett. 214, 203– 219.
- Sababa, E., 2008. Géochimie des enclaves de péridotites et de granites dans les formations volcaniques de Nyos (NW Cameroun): Recherche des indices des éléments du groupe du platine. Master dissertation, University of Yaoundé 1, 61 pp.
- Saleh, G.M., 2006. Uranium mineralization in the muscovite-rich granites of the Shalatin region, Southeastern Desert, Egypt. Chin. J. Geochem. 25, 1– 15.
- Saleh, G.M., 2007. Geology and rare-earth element geochemistry of highly evolved, molybdenite-bearing granitic plutons, Southeastern Desert, Egypt. Chin. J. Geochem. 26 (4), 333–344.
- Shang, C.K., Satir, M., Siebel, W., Nsifa, E.N., Taubald, H., Liégeois, J.P., Tchoua, F.M., 2004. TTG magmatism in the Congo craton; a view from major and trace element geochemistry, Rb–Sr and Sm–Nd systematics: case of the Sangmelima region, Ntem complex, southern Cameroon. J. Afr. Earth Sci. 40, 61–79.
- Sharma, A, Rajamani, V., 2000. Major element, REE, and other trace element behavior in amphibolite weathering under semiarid conditions in Southern India. J. Geol. 108, 487–496.
- Sighomnou, D., 2004. Analyse et redéfinition des régimes climatiques et hydrologiques du Cameroun: perspective d'évolution des ressources en eau. "Doctorat d'Etat" thesis, Université de Yaoundé I, 290 pp.

# **Author's personal copy**

#### P. Bilong et al. / Chemie der Erde 71 (2011) 77-86

- Tchameni, R., 1997. Géochimie et géochronologie des formations de l'Archéen et du Paléoprotérozoïque du Sud-Cameroun (Groupe du Ntem, Craton du Congo). PhD thesis, Université d'Orléans, 356 pp.
- Temdjim, R., 2005. Contribution à la connaissance du manteau supérieur du Cameroun au travers de l'étude des enclaves ultrabasiques et basiques remontées par les volcans de Youkou (Adamaoua) et de Nyos (Ligne du Cameroun). "Doctorat d'Etat" thesis, Université de Yaoundé I, 423 pp.
- Temdjim, R., Boivin, P., Chazot, G., Robin, C., Rouleau, E., 2004. Upper-mantle heterogeneities beneath the Nyos volcano (Cameroon) from the study of ultramafic xenoliths. C. R. Géosci. 336, 1239–1244.
- Traoré, D., 2005. Serpentinisation hydrothermale et altération latéritique des roches ultrabasiques en milieu tropical: évolution minéralogique et géochimique de la minéralisation en platine de la rivière des Pirogues, Nouvelle-Calédonie. PhD thesis, Université de la Nouvelle-Calédonie, 193 pp.
- Trescases, J.-J., 1975. L'évolution supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale. Mém. ORSTOM, n° 78, 259 pp.

- Tripathi, J.K., Rajamani, V., 2007. Geochemistry and origin of ferruginous nodules in weathered granodioritic gneisses, Mysore Plateau, Southern India. Geochim. Cosmochim. Acta 71 (7), 1674–1688.
- Vallérie, M., 1971. Carte pédologique du Cameroun occidental avec notice explicative. N° 45, 48 pp.
- Villaros, A., Stevens, G., Moyen, J.-F., Buick, I.S., 2009. The trace element compositions of S-type granites: evidence for the disequilibrium melting and accessory phase entrainment in the source. Contrib. Miner. Petrol. 158, 543–561.
- Vriend, S.P., Oosteron, M.G., Bussink, R.W., Jansen, J.B.H., 1985. Trace element behavior in the W–Sn granite of Regoufe, Portugal. J. Geochem. Explor. 23, 13– 25.
- Zhou, M.F., Lesher, C.M., Yang, Z., Li, J., Sun, M., 2004. Geochemistry and petrogenesis of 270 Ma Ni–Cu–(PGE) sulfide–bearing mafic intrusions in the Huangshan district, Eastern Xinjiang, Northwest China: implications for the tectonic evolution of the Central Asian orogenic belt. Chem. Geol. 209 (3-4), 233–257.

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect







journal homepage: www.elsevier.com/locate/jgeoexp

# Geochemistry of pyroxenites, amphibolites and their weathered products in the Nyong unit, SW Cameroon (NW border of Congo craton): Implications for Au–PGE exploration

Sandrine A. Ebah Abeng <sup>a</sup>, Paul-Désiré Ndjigui <sup>a,\*</sup>, Aye A. Beyanu <sup>a</sup>, Tessontsap Teutsong <sup>a</sup>, Paul Bilong <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Earth Sciences, University of Yaoundé 1, P.O. Box: 812 Yaoundé, Cameroon

<sup>b</sup> Faculty of Science, University of Douala, P.O. Box: 24157 Douala, Cameroon

#### ARTICLE INFO

Article history: Received 18 March 2011 Accepted 16 November 2011 Available online 1 December 2011

Keywords: SW-Cameroon Nyong unit Mafic-ultramafic rocks Weathering Geochemistry Au-PGE exploration

#### ABSTRACT

The Nyong unit is a greenstone belt at the NW border of the Archaean Congo craton. In this study, results of initial geochemical prospection for gold and platinum-group elements (Au–PGE) in pyroxenites, amphibolites, and their weathered products in the Nyong unit are reported from two areas, Lolodorf and Nyabitande.

Garnet-bearing pyroxenites and pyroxenites devoid of garnet were investigated in the Lolodorf region. The main minerals in these rocks are clino/orthopyroxene + biotite + amphibole + feldspar  $\pm$  garnet  $\pm$  quartz  $\pm$  opaque minerals corresponding to a granulite facies assemblage. At Nyabitande region, garnet-bearing amphibolites and non-garnetiferous equivalents were identified. These have a granoblastic heterogranular texture, with associations of amphibole + plagioclase + quartz + opaque minerals + garnet  $\pm$  sulphides indicating the amphibolite facies. Both rock types are characterized by: (i) moderate SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Cr, V, Ni, Zn, Cu, Co, and Sc contents; (ii) low lanthanide contents with variable LREE-enrichment; and (iii) positive Ce and negative Eu anomalies. The (La/Yb)<sub>N</sub> ratios are only high in amphibolites.

The Au–PGE contents are low (25.1 to 120.9 ppb). Palladium and Pt are the most enriched PGE. These rocks are highly enriched in PPGE than in IPGE. The Pt/Pd ratios indicate that Pt is more mobile than Pd. They have positive Pd anomalies. The Pt/Ir, Pt/Rh, Pt/Ru, and Pt/Au ratios are variable, and indicate that Ir, Rh, Ru, and Au are more mobile than Pt.

Weathered pyroxenites and amphibolites are also characterized by moderate SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and some transition trace metal contents. They are, in addition, marked by moderate REE contents and LREE-enrichment. The  $(La/Yb)_N$  ratios indicate that weathered pyroxenites have more fractionated signatures than the weathered amphibolites. All the weathered samples have low Au–PGE contents with PPGE-enrichment. The Pt and Pd contents increase from the parent rock to the slightly weathered amphibolites contrary to the weathered pyroxenites.

Mass-balance calculations reveal a strong accumulation of Fe, Mn, Ti, Al, some trace and rare-earth elements; and strong leaching of Au–PGE in several weathered samples.

Pyroxenites, amphibolites, and their weathered products here, therefore, are not judged to have a favorable potential target for further Au–PGE exploration.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

#### 1. Introduction

Platinum-group elements (PGE) are preferentially concentrated in immiscible sulphide liquids separated from silicate magmas because of their very high partition coefficients between sulphide and silicate melts (Alard et al., 2000; Campbell and Barnes, 1984; Godel and Barnes, 2007). The genesis of PGE mineralization in large maficultramafic intrusions, such as the Bushveld Complex in South Africa, the Noril'sk Ni-Cu-(PGE) district in Siberia, and the Stillwater

\* Corresponding author. E-mail address: lndjigui@yahoo.fr (P.-D. Ndjigui). Complex in the USA, is commonly thought to be magmatic (Campbell et al., 1983). The evolution of magmatic systems is controlled by elemental fractionation processes. The formation of magmatic sulphide deposits involves fractionation of chalcophile elements and fractionation of Ni and Ir–PGE (IPGE: Ir, Os, Ru) from Cu and Pd–PGE (PPGE: Pd, Pt, Rh). Interpretations of the genesis of magmatic ore deposits and the modeling of geochemical data are based on these fractionation processes (Lesher and Stone, 1996). However, there is also evidence in many deposits that secondary hydrothermal activity can remobilize Au and PGE (Ballhaus and Stumpfl, 1986; Boudreau et al., 1986; Yan Wang et al., 2008). This process might fractionate the compatible platinum-group elements

<sup>0375-6742/\$ -</sup> see front matter © 2011 Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.1016/j.gexplo.2011.11.003

which have affinity for iridium (IPGE) from the incompatible platinum-group elements which have high affinity for palladium (PPGE). The weathered products over these rocks are also characterized by high platinum and palladium contents (Cornelius et al., 2008; Traoré et al., 2008a; Ndjigui and Bilong, 2010). These contents are traditionally high at the saprolite zone and then decrease towards the surface soil (Ndjigui et al., 2008). The weathered materials developed on hydrothermal materials are exceptionally enriched; with up to more than 1000 ppm Au + PGE in unusual ferruginous graphitic zones at the Serra Pelada Au-PGE deposit (Moroni et al., 2001). These authors report that precious metals show a progressive increase from samples with hydrothermal imprint to samples with supergene imprint.

Geochemical exploration efforts for Cr, Ni, Au, and PGE in the Nyong unit have been carried out by several authors (e.g., Ebah Abeng et al., 2007; Ndjigui et al., 2009a). These past studies mainly involved reconnaissance geochemical surveys for Ni, Co, Au, Fe, Cr, and PGE in mafic–ultramafic rocks and their weathered products. They show that the pyroxenites of the Lolodorf region are characterized by moderated Pt and Pd contents (Ebah Abeng et al., 2007) and the Cr contents are higher (~13,400 ppm) in hornblendites and lower in talc schists from the Pouth-Kellé (NE border of the Nyong unit). However, these rocks have very low Pt and Pd contents (Pd + Pt~5 ppb) (Ndjigui et al., 2009a).

Here, the results of geochemical investigations for pyroxenites at Lolodorf and amphibolites at Nyabitande that outcrop as small intrusions in the gneissic country rocks of the Nyong unit are reported. Also, the suitability of these rocks and their weathered products as targets for Au–PGE exploration is examined.

#### 2. Geographical and geological setting

The Lolodorf region is situated between latitude  $3^{\circ}08'-3^{\circ}12'N$  and longitude  $10^{\circ}32'-10^{\circ}37'E$  in the central part of the Nyong unit (Fig. 1A). The Nyabitande site is located between  $2^{\circ}45'-2^{\circ}50'N$  and  $10^{\circ}27'-10^{\circ}35'E$  along the SE border of the Nyong unit (Fig. 1A). The climate of both regions is equatorial (rainfall~1700 mm/year, and temperature 24 °C on average), which is favorable to the development of the Atlantic forest (Letouzey, 1985). These conditions are suitable for weathering leading to the ferrallitic soils on the interfluves, and to hydromorphic soils in the swampy valleys (Bilong et al., 1992).

The Congo craton is one of three large cratons which constitute the basement of the African continent with a surface area of about 5,711,000 km<sup>2</sup>. It outcrops in Central Africa and is represented by several blocks of Archaean to mid Proterozoic age (Shang et al., 2007). The Congo craton is entirely surrounded and partly indented by circumjacent pan-African belts (Shang et al., 2010). It was formed mostly during the Paleoproterozoic–Transamazonian orogeny between 2.2 and 1.9 Ga (Barbosa and Sabaté, 2002) although abundant Archaean relics are present with ages of ~3.2 Ga (Vicat et al., 1998). The north western margin of the Archaean Congo craton in Southern Cameroon is represented by the Ntem group (e.g., Shang et al., 2004). This group was formed during the Archaean and Eburnean orogenies (Tchameni et al., 2004), and is made up of three units: (i) the Nyong unit; (ii) the Ntem unit; and (iii) the Ayna unit (Fig. 1A).

The Nyong unit is a metasedimentary and metaplutonic rock unit that underwent a high grade tectono-metamorphic event at ~2050 Ma associated with charnockite formation (Lerouge et al., 2006). It is bordered by the Ntem unit to the SE, Pan-African gneiss to the North and NE, and by the Quaternary sedimentary units to the NW (Fig. 1A). It is a high-grade gneiss unit, which was initially defined as a Neoproterozoic, or a Paleoproterozoic-reactivated NW corner of the Archaean Congo craton (Feybesse et al., 1986; Lasserre and Soba, 1976; Lerouge et al., 2006). The Nyong unit is made up of (i) a greenstone belt (pyroxenites, amphibolites, peridotites, talc schists, and banded iron formations); (ii) foliated series (tonalitetrondhjemite-granodiorite, orthogneiss); and (iii) magmatic rocks (augen metadiorites, granodiorites, and syenites) (Champetier de Ribes and Aubague, 1956; Lerouge et al., 2006). The magmatic rocks are represented by a SW-NE-trending group of small intrusions extending from Lolodorf to Olama (Fig. 1A). The surrounding rocks of the greenstone belt are made up of gneiss and TTG (Fig. 1A). The Nyong unit is characterized by a regional flat-lying S<sub>1</sub>/S<sub>2</sub> foliation associated with a variably oriented stretching lineation and local large open folds associated with N-S sinistral strike slip faults (Lerouge et al., 2006). The metamorphic evolution is polycyclic with Paleoproterozoic granulitic assemblages overprinted in the western part of the unit by Pan-African high-grade recrystallizations (Toteu et al., 1994). The Nyong unit is also characterized by pre-orogenic sediments (ca. <2400 Ma), affected by granulite facies metamorphism associated with ubiquitous flat-lying foliation and syntectonic plutonism (ca. 2500 Ma). This unit is interpreted as an allochtonous unit thrusted unto the Congo craton during the Eburnean-Transamazonian orogeny (Lerouge et al., 2006). This thrust tectonic event is the ultimate stage of a complete Paleoproterozoic orogenic cycle whose major characteristics, including the suture zone, are also preserved in NE Brazil (Lerouge et al., 2006).

#### 3. Sampling and analytical techniques

#### 3.1. Sampling techniques

Eight fresh rock samples (five pyroxenites and three amphibolites) and fourteen weathered samples were collected from the Lolodorf and Nyabitande areas (Fig. 1B-C). The non-weathered rock and eleven weathered samples were collected from outcrops in the Lolodorf area, at the Mbikiliki and Mougue villages (Fig. 1B). The samples included coarse-garnet, fine-garnet, and nongarnetiferous pyroxenites (Table 1). The weathered samples from the coarse-garnet type were collected from the variably weathered blocks (Fig. 1B; Table 1). The core and rim from these blocks were collected. The core is weathered whereas the rim is fresh. Garnet and non-garnetiferous amphibolites were also collected (Table 1). The weathering profile is developed over non-garnetiferous amphibolites. Here, three samples were selected for Au-PGE exploration (Fig. 2). In the coarse saprolite, slightly weathered amphibolite blocks and the weathered matrix were sampled (Table 1). In the nodular horizon, which is made up of high proportion of nodules in the embedded matrix, only nodules were collected (Table 1).

#### 3.2. Analytical techniques

The selected samples were submitted to mineralogical and chemical analyses. Powders were prepared in the Department of Earth Sciences (University of Yaoundé I, Cameroon). The mineralogical analyses were carried out in the GeoLabs (Sudbury, Canada) and at the University of Poitiers (France).

Samples analyzed for a suite of major and trace elements at the GeoLabs were crushed using a jaw crusher with steel plates and pulverized in a ball mill made of 99.8%  $Al_2O_3$ . A two-step loss on ignition (LOI) determination was carried out. Powders were first heated at 105 °C in the presence of nitrogen to drive off absorbed  $H_2O$  and then ignited at 1000 °C in the presence of oxygen to eliminate the remaining volatile components and oxidize Fe.

Major element concentrations were determined by X-ray Fluorescence after sample ignition. Sample powders were fused using lithium tetraborate flux before analysis with a Rigaku RIX-3000 wavelength-dispersive X-ray Fluorescence spectrometer.

Rock powders were digested by acid attack in closed beakers for Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) analysis for lithophile trace element concentrations. Powders were treated in a mixture of HCl and HClO<sub>4</sub> acids at 120 °C in sealed Teflon containers



Fig. 1. A. Geological map of the study areas showing the extent of the Nyong unit (modified after Lerouge et al., 2006; Maurizot, 2000; Vicat, 1998). In the inset, the grayed area represents the extent of the Congo and São Francisco cratons on Gondwanan reconstruction. B. Geological map of the Lolodorf area (modified after Champetier de Ribes and Aubague, 1956). C. Geological map of the Nyabitande area (modified after Champetier de Ribes and Aubague, 1956).

for one week, and then rinsed from their containers with dilute  $HNO_3$ and dried. The residue was again dissolved in an acid mixture (HCl and  $HClO_4$ ) and evaporated to dryness a second time, before being dissolved again in a mixture of three acids ( $HNO_3$ , HCl, and HF) at 100 °C. Sample solutions were analyzed using Perkin Elmer Elan 9000 ICP-MS instrument.

#### Table 1

Chemical composition (major (wt.%), trace, and rare-earth elements (ppm)) of pyroxenites and amphibolites.

	d.l.	Pyroxenites				Amphibolites				
		Coarse-ga	rnet type		Fine-garnet type	Non-garnetiferous type	Garnetiferous type	Non-garneti	iferous facies	
Samples		MK <sub>6</sub>	MK <sub>2</sub>	MK <sub>4-1</sub>	M <sub>4</sub>	MB <sub>14</sub>	AY <sub>1</sub>	AY <sub>2</sub>	AY <sub>3</sub>	
Major elements										
SiO <sub>2</sub>	0.01	46.68	50.27	48.54	50.15	49.13	49.00	49.29	48.84	
$Al_2O_3$	0.01	14.54	13.79	12.41	13.21	4.91	12.18	14.02	13.34	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	11.98	12.66	12.20	13.78	13.87	17.40	14.00	14.85	
MnO	0.01	0.23	0.21	0.23	0.23	0.21	0.32	0.15	0.13	
MgO	0.01	9.96	8.30	12.04	8.21	19.88	6.62	6.73	6.72	
CaO	0.01	13.84	11.31	12.10	11.56	10.93	10.57	10.79	10.81	
Na <sub>2</sub> O	0.01	1.36	2.00	1.24	1.60	0.72	1.62	2.58	2.51	
K <sub>2</sub> O	0.01	0.07	0.29	0.15	0.05	0.11	0.27	0.40	0.38	
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.62	0.88	0.50	0.97	0.55	1.74	1.31	1.92	
$P_2O_5$	0.01	0.05	0.10	0.04	0.07	0.06	0.20	0.15	0.16	
LOI	0.05	1.00	0.13	0.41	0.12	0.31	0.49	0.74	0.62	
Total	-	100.33	99.94	99.86	99.95	100.68	100.41	100.16	100.28	
Trace elements										
Cr	8	495	443	1055	330	2140	200	200	203	
V	1	295	277	261	307	159	307	290	309	
Ni	0.8	161	166	329	148	964	132	142	134	
Zn	3	78	97.70	70	93	90	113	107	107	
Cu	0.7	76.2	95.6	66.5	177.7	82.1	362.5	290.1	107.3	
Со	0.1	57.3	53.8	65.6	54.1	121.2	62	61	63	
Sc	0.6	53.6	42	43	46	31	48	43	44	
Ba	0.16	28	97	12	4.5	18.2	66.4	81	84	
Zr	4	30	47	24	41	28	140	82	105	
Sr	0.5	34	72	28	67	22	65	136	115	
Y	0.02	17.40	23	16.1	21	14	47.4	29.6	28.22	
Li	0.5	15.2	16	22	12.4	7	9	12	11.3	
Ga	0.1	13.0	15.1	11.3	16	7.7	20.2	19.3	20.7	
Pb	0.4	4.5	7.9	1.9	0.7	1.2	0.8	2.6	2.1	
Rb	0.05	2.07	3	2.34	0.7	1.8	6.3	6.71	6.53	
Nb	0.02	1.7	4.5	1.1	2.6	1.7	6	4.2	5.13	
Hf	0.1	1	1.5	0.8	1.3	0.9	3.6	2.2	2.8	
Mo	0.07	0.7	0.8	0.4	0.7	28.3	0.52	0.34	0.44	
Th	0.06	0.52	0.62	0.1	0.5	0.5	0.850	0.52	0.7	
U	0.007	0.11	0.12	0.04	0.10	0.13	0.22	0.13	0.20	
Та	0.17	<dl< td=""><td>0.4</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.11</td><td>0.4</td><td>0.26</td><td>0.32</td></dl<></td></dl<></td></dl<>	0.4	<dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.11</td><td>0.4</td><td>0.26</td><td>0.32</td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td>0.11</td><td>0.4</td><td>0.26</td><td>0.32</td></dl<>	0.11	0.4	0.26	0.32	
Lanthanides										
La	0.02	4.09	9.49	1.52	3.75	4.44	7.93	5.43	6.14	
Ce	0.07	27.15	21.40	4.48	13.05	9.10	20.32	13.52	17.78	
Pr	0.01	1.10	2.69	0.67	1.41	1.38	3.16	2.08	2.74	
Nd	0.03	4.89	11.63	3.44	7.13	6.73	15.66	10.16	13.27	
Sm	0.01	1.50	2.96	1.18	2.36	2.08	4.78	3.36	4.13	
Eu	0.01	0.53	0.82	0.47	0.86	0.74	1.54	0.99	1.37	
Ga	0.01	2.24	3.62	1.92	3.23	2.54	6.40	4.43	5.37	
ID	0.003	0.43	0.63	0.38	0.57	0.40	1.10	0.77	0.90	
Dy	0.01	3.02	4.21	2.74	3.83	2.03	7.94	5.12	5.42	
H0 Fr	0.003	0.68	0.89	0.63	0.81	0.51	1.75	1.07	1.04	
El	0.01	2.10	2.70	1.91	2.30	1.42	5.44	3.20	2.80	
1111 V/h	0.003	0.31	0.40	0.28	0.34	0.20	0.80	0.47	0.38	
1 U 1 11	0.01	2.11	2.04	1.00	2.20	0.18	0.77	5.03	2.27	
DEE	0.005	50.92	64.40	0.29	0.55 12 25	22 52	82.75	54.00	62.02	
IRFF	_	30.40	49 00	11 76	28 57	24.46	52.75	35.57	15.55 15 12	
HRFF	_	11 21	15 50	10.00	13 78	9.06	29.30	18 54	40.40	
IREE/HREE	_	3 50	2 16	1 1 2	2.07	2 70	1.81	10.34	2 16.51	
(La/Vb)	_	3.30 1.32	5.10 2.44	0.56	2.07	2.70	1.01	1.92	2.40 1 Q4	
	_	3 10	1.02	1.07	1 37	0.89	0.98	0.97	1.04	
$(Eu/Eu^*)$	_	0.80	0.76	0.04	0.95	0.83	0.30	0.57	1.05	
(Lu/Lu )	-	0.03	0.70	0.34	0.33	0.30	0.05	0.75	0.69	

d.l.: detection limits.

 $\begin{array}{l} \text{La}_{N/Y} D_{\text{H}} = (La_{\text{sample}}/La_{\text{chondrite}})/(Yb_{\text{sample}}/Yb_{\text{chondrite}}).\\ \text{Ce/Ce}^{*} = (Ce_{\text{sample}}/Ce_{\text{chondrite}})/(La_{\text{sample}}/La_{\text{chondrite}})^{1/2} (Pr_{\text{sample}}/Pr_{\text{chondrite}})^{1/2}.\\ \text{Eu/Eu}^{*} = (Eu_{\text{sample}}/Eu_{\text{chondrite}})/(Sm_{\text{sample}}/Sm_{\text{chondrite}})^{1/2} (Gd_{\text{sample}}/Gd_{\text{chondrite}})^{1/2}. \end{array}$ 

Gold and platinum-group elements were determined by the Nickel-Sulfur Fire Assay method followed by Te co-precipitation (NiS-FA) (Richardson and Burnham, 2002; Savard et al., 2010). Fire assay is a neoclassical technique for PGE determination in geological materials. This technique has three advantages: (i) it is capable of determining rhodium and gold; (ii) the relatively large test portion mass (15 g) reduces the nugget effect; and (iii) it is faster and less expensive than isotope dilution with high-pressure Asher acid digestion (HPA-ID) (Savard et al., 2010). The sample solutions were melted with sodium carbonate and sodium tetraborate in the presence of



**Fig. 2.** A. Position of the studied profile along the slope. B. Macroscopic organization of the weathering profile under amphibolites at Nyabitande showing the locations of samples.

nickel sulphide melt. After the quenching of each sample, a bead of NiS was broken out of the crucible and digested by concentrated HCl in Teflon vessels using concentrated HCl acid. Tellurium coprecipitation was used to ensure that the insoluble residue after acid digestion retained all Au–PGE. Solutions were vacuum-filtered after which the precipitate was then dissolved in aqua regia and deionized water. The resulting solutions were analyzed by ICP-MS using the Perkin Elmer ELAN 5000 instrument. All preparation details of this technique are provided in Savard et al. (2010).

The overall analytical uncertainty (twice the standard deviation,  $2\sigma$ , for 95% certainty) is higher than 3% and 5% for the major and trace (including lanthanides and Au–PGE) elements, respectively.

#### 4. Results

#### 4.1. Petrography and geochemistry of pyroxenites and amphibolites

#### 4.1.1. Petrography

The garnet-bearing pyroxenites are more widespread and they are melanocratic and massive rocks, with fine- to coarse-grained and poikilitic texture. The garnet-bearing pyroxenites are largely composed of pyroxene (clinopyroxene~55% and orthopyroxene~15%), with small amounts of garnet (15%), amphibole (5%), feldspar (5%), biotite (5%), and accessory minerals such as quartz, zircon, epidote, opaque minerals, and sphene. The crystal size of pyroxene varies between 0.3 and 0.5 mm although some megacrysts reach 1.5 mm in size. The pyroxene crystals are sieved and xenoblastic with numerous small, euhedral plagioclase inclusions that occasionally show increasing grain size from the crystal cores to the rims. Garnet forms xenomorphic chains of crystals which are cracked. These crystals occur either as glomerocrysts in association with pyroxene, amphibole, biotite, and feldspar or as isolated crystals commonly mantled by plagioclase and biotite. Amphibole is represented by mm-sized poikilitic hornblende, associated with pyroxene, biotite, and garnet. Quartz crystals are 0.2 to 0.5 mm in size and are usually xenomorphic and stretched while biotite grains are millimetric. Plagioclase crystals are 0.2 to 0.4 mm in size. These crystals are xenomorphic and interstitial to quartz and biotite grains. Alkaline feldspar forms thin and dispersed xenomorphic granoblasts. The opaque minerals constitute mm-sized xenomorphic nodules.

The non-garnetiferous pyroxenites are less abundant. They have similar petrographic characteristics to the garnet-bearing pyroxenites.

The garnet-bearing amphibolites are melanocratic, schistose and dense rocks, with medium- to coarse-grained texture. Microscopic observations show that these rocks have a granoblastic heterogranular texture, largely composed of amphibole (60%), with garnet (20%), biotite (10%), plagioclase (>5%), and accessory muscovite, opaque minerals, epidote, and quartz. Amphibole is represented by cm-sized poikilitic hornblende megacrysts with biotite, plagioclase and opaque mineral inclusions. Garnet grains are porphyroblastic, globular, skeletal to sub rounded crystals, and they contain inclusions of opaque minerals, biotite, and sub rounded crystals of guartz. The amphibole phase contains opaque minerals and garnet inclusions. Quartz occurs as 0.1 to 0.2 mm sized xenomorphic crystals; some crystals are rounded while others are elongated. Biotite crystals have millimetric grain sizes, and plagioclase is xenomorphic. Opaque minerals are euhedral, with variable size and form. The non-garnetiferous amphibolites have the same macroscopic features as the garnet-bearing amphibolites. The main minerals of the non-garnetiferous amphibolites are amphibole and feldspar.

#### 4.1.2. Geochemistry

Pyroxenites are mostly characterized by moderate SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and MgO contents, and by very low K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents (Table 1). Three samples have high SiO<sub>2</sub> contents whereas one sample has a high CaO content (Table 1). The pyroxenites have moderate contents of transition metals such as Cr, V, Ni, Cu, Co, and Sc (Table 1). Sample MB<sub>14</sub> has the highest Cr and Ni contents (Table 1).

Amphibolites are marked by a slight variation in major element contents. They have the similar SiO<sub>2</sub> contents (~50wt.%). The other most significant concentrations are those of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, and CaO (Table 1).

These rocks have variable contents of Cr, V, Ni, Zn, Cu, Zr, Sr, and Y. The contents of other elements are very low (Table 1).

Amphibolites are more enriched in REE than pyroxenites (Table 1). The normalized spectra according to McDonough and Sun (1995) indicate:

- (i) LREE-enrichment in both rock types (Fig. 3);
- (ii) positive Ce anomaly in MK<sub>6</sub> sample (Ce/Ce<sup>\*</sup>=3.1);



Fig. 3. Chondrite-normalized (McDonough and Sun, 1995) rare-earth element patterns for the fresh and weathered samples. A. Coarse garnet-bearing pyroxenites; B. Fine garnet-bearing pyroxenites; C. Non-garnetiferous pyroxenites; D. Amphibolites. Acronyms are listed in Table 1.

- (iii) slight negative Eu anomalies in  $AY_2$  and  $AY_3$  samples (Eu/Eu\* = 0.79 to 0.89);
- (iv) very low  $(La/Yb)_N$  ratios (ranging from 0.56 to 2.53 in the pyroxenites, and from 1.06 to 1.84 in the amphibolites).

The total Au–PGE and PGE contents are higher in the amphibolites than in the pyroxenites (Table 2). These samples are enriched in Pd and Pt (Table 2). The  $(Pd + Pt)/\Sigma$ PGE ratios are also high in amphibolites (Table 2). The Pd/(Pd + Pt) ratios are very low (Table 2). Gold

Table 2		
PGE contents (ppb)	in pyroxenites	and amphibolites.

	d.l.	Pyroxenite	es				Amphibolites				
		Coarse-ga	rnet type		Fine-garnet type	Non-garnetiferous type	Garnetiferous type	Non-garnetife	rous type		
Samples		MK <sub>6</sub>	MK <sub>2</sub>	MK <sub>4-1</sub>	M <sub>4</sub>	MB <sub>14</sub>	AY <sub>1</sub>	AY <sub>2</sub>	AY <sub>3</sub>		
Ir	0.01	0.26	0.18	0.49	0.14	0.80	0.02	0.01	0.01		
Ru	0.08	0.41	0.37	1.58	0.43	3.96	0.66	0.21	0.25		
Rh	0.02	1.00	0.90	1.32	1.37	0.74	3.69	0.87	1.04		
Pt	0.17	15.86	11.67	14.38	14.85	4.94	26.30	9.55	10.50		
Pd	0.12	18.00	13.37	5.17	25.75	5.83	83.10	35.90	36.20		
Au	0.22	6.56	4.42	2.16	4.61	13.40	7.16	8.81	5.22		
Au-PGE	-	42.09	30.91	25.10	47.15	29.67	120.93	55.35	53.22		
PGE	-	35.53	26.49	22.94	42.54	16.27	113.77	46.54	48.00		
IPGE	-	0.67	0.55	2.07	0.57	4.76	0.68	0.22	0.26		
PPGE	-	34.86	25.94	20.87	41.97	11.51	113.09	46.32	47.74		
IPGE/PPGE	-	$2.10^{-2}$	$2.10^{-2}$	$1.10^{-1}$	$1.10^{-2}$	$4.1 * 10^{-2}$	$6.01 * 10^{-3}$	$4.75 * 10^{-3}$	$5.45 * 10^{-3}$		
Pd + Pt	-	33.86	25.04	19.55	40.60	10.77	109.40	45.45	46.70		
Pd/PGE (%)	-	50.66	50.47	22.54	60.53	35.83	73.04	77.13	75.41		
Pt/PGE (%)	-	44.64	44.05	62.69	34.91	30.36	23.11	20.51	21.88		
Pd + Pt/PGE (%)	-	95.30	94.52	85.22	95.44	66.20	96.15	97.65	97.29		
Pd/Pd + Pt	-	0.53	0.53	0.26	0.63	0.54	0.76	0.78	0.77		
Pt/Pd	-	0.88	0.87	2.78	0.58	0.85	0.32	0.27	0.29		
Pt/Ir	-	61.00	64.83	29.34	106.07	6.18	1315	955	1050		
Pt/Rh	-	15.86	12.96	10.89	10.84	6.68	7.13	10.98	10.10		
Pt/Ru	-	38.68	31.54	9.10	34.53	1.25	39.84	45.47	42.00		
Pt/Au	-	2.41	2.64	6.66	3.22	0.37	3.67	1.08	2.01		
Pd/Pd*	-	1.21	1.27	0.63	2.13	0.49	4.14	2.68	3.34		
(Pd/Ir) <sub>N</sub>	-	57.27	61.44	8.72	152.16	6.03	3437.32	2969.90	2994.72		
(Pt/Ir) <sub>N</sub>	-	27.48	29.20	13.22	47.78	2.78	592.40	430.22	473.02		

d.l.: detection limits.

 $Pd/Pd^{*} = (Pd_{pyroxenite \ or \ amphibolite}/Pd_{chondrite}) / (Pt_{pyroxenite \ or \ amphibolite}/Pt_{chondrite})^{1/2} (Au_{pyroxenite \ or \ amphibolite}/Au_{chondrite})^{1/2} .$ 

contents are lower than those of the previous elements (Table 2). Both rock types are enriched in PPGE (Table 1). The Pt/Ir, Pt/Rh, Pt/Ru and Pt/Au ratios are higher than 1 indicating that Ir, Rh, Ru, and Au are more mobile than Pt. The Pt/Pd and Pt/Au ratios suggest that Pd is more mobile than Pt only in  $MK_{4-1}$  sample, and Pt is more mobile than Au in  $MB_{14}$  sample. The Pt/Pd ratios indicate that Pt is more mobile than Pd in amphibolites (Table 2).

The chondrite-normalized (McDonough and Sun, 1995) PGE patterns indicate that: (i) Pd is strongly enriched in pyroxenites relative to other PGE (Fig. 4A–C), and (ii) amphibolites have strong positive Pd anomalies (Pd/Pd\* ranging from 2.68 to 4.14) (Fig. 4D; Table 2). The rocks exhibit fractionated PGE patterns and are characterized by higher (Pd/Ir)<sub>N</sub> and (Pt/Ir)<sub>N</sub> values (Fig. 4A–C; Table 2).

Positive correlations are present between Pt and Pd in several whole-rock samples (Fig. 5).

#### 4.2. Petrology of weathered products

4.2.1. Morphology, mineralogy and distribution of major and trace elements

4.2.1.1. Weathered garnet-bearing pyroxenites. Two types of weathered samples of garnet-bearing pyroxenites were investigated: the coarse-garnet and the fine-garnet types (Table 3). Concretions of black materials occur as inclusions in the garnet-bearing pyroxenites ( $MB_8$  sample). The mineral assemblage of the  $MB_8$  sample is dominated by amorphous minerals.

The weathered samples of the coarse garnet-bearing pyroxenites are reddish-black, centimetric, and massive, with irregular form. Their mineral assemblage is dominated by amphibole, feldspars, quartz, goethite, hematite, kaolinite, and gibbsite (Table 3).

The weathered samples of fine garnet-bearing pyroxenites have the same macroscopic characteristics as those of the coarse garnetbearing pyroxenites but they are yellowish red. They are made up of amphibole, gibbsite, quartz, goethite, and feldspars (Table 3).

4.2.1.2. Weathered non-garnetiferous pyroxenites. These materials are reddish black and strongly hardened. They have the same mineral assemblage as weathered garnet-bearing pyroxenites, but differ by the presence of pyroxene and micas (Table 3).

4.2.1.3. Weathered amphibolites. The weathering profile is situated on a flat undulating surface (Fig. 2A) and is made up of coarse saprolite, a nodular horizon, and loose clayey surface soil (Fig. 2B).

The coarse saprolite (0.5 m) is comprised of slightly weathered amphibolite blocks (NY<sub>1</sub> sample) and loose matrix. These blocks are black at the border with the relic structure of amphibolites inside. They are centimetric, massive and patched, with irregular form. The loose matrix is yellowish brown, clayey–sandy, and dense, with polyhedral structure. Both materials have the same mineral assemblage which is made up of amphibole, pyroxene, quartz, feldspars, kaolinite, gibbsite, and goethite (Table 3).

The nodular horizon (0.3 m) is made up of ferruginous nodules embedded in the clayey yellowish brown matrix. The nodules are centimetric, with irregular form and black core. The rim is red or yellow ferruginous with rare clayey patches. It contains high proportion of quartz crystals. The clayey matrix possesses the same macroscopic characters as the matrix of the coarse saprolite. The mineral assemblage of nodules is dominated by quartz, goethite, hematite, kaolinite, and gibbsite (Table 3).

#### 4.2.2. Geochemistry

The weathered pyroxenite samples are characterized by low to high contents in SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and by low CaO, MgO, MnO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents (Table 4). Samples of weathered amphibolites have similar SiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents as weathered pyroxenites; Mn, Ca, K, Na, Ti, Mg, and P have low contents (Table 4).



Fig. 4. Chondrite-normalized (McDonough and Sun, 1995) Au–PGE patterns for the fresh and weathered samples. A. Coarse-garnet bearing pyroxenites; B. Fine-garnet bearing pyroxenites; C. Non garnetiferous pyroxenites; D. Amphibolites; Pyr Marker: Pyroxenite Marker of the Bushveld Complex (Maier et al., 2001); Bra amph: Amphibolites of the Curaçá valley, Bahia, Brazil (Maier and Barnes, 1999). Acronyms are listed in Table 2.



Fig. 5. Scattergram of Pd vs Pt from whole-rock samples (pyroxenite and amphibolite data from the present study in comparison with serpentinite data from Ndjigui et al., 2008; peridotite data from Bilong et al., 2011; Stillwater Complex data from Godel and Barnes, 2007; and Brazilian amphibolite and orthopyroxenite data from Maier and Barnes, 1999).

The weathered pyroxenites are also characterized by high contents in Cr, Ni, Zn, Cu, and V (Table 5). The Ba contents are high in some samples whereas those of Sr are elevated only in two samples (Table 5). The Li, Co, Zr, and Sc contents are low (Table 5). The Cu, Ni, Cr, Co, Sc, Mo, Rb, Ba, Pb, Tl, Y, and Zn contents are higher in the slightly weathered amphibolites than in the nodules. The concentrations of V, Zr, Nb, Hf, Ta, Ga, Th, and U increase from the coarse saprolite to the nodular horizon (Table 5).

The REE contents are high in the weathered pyroxenites. In the weathered amphibolite profile, these contents increase from the parent rock to the nodular horizon (Table 6). The LREE/HREE ratios show a moderate LREE-enrichment. Four weathered samples of the garnet type have moderated HREE contents (Table 6). However, the  $MB_6$  and the non-garnetiferous type samples have relatively the same HREE contents (Table 6).

The chondrite-normalized patterns reveal: (i) positive (Ce/ $Ce^*=3.70$ ) and negative Ce (Ce/ $Ce^*\sim0.71-0.88$ ) anomalies in the weathered pyroxenite samples (Fig. 3A–C; Table 6); and (ii) very

slight negative Ce anomalies in those of amphibolites (Ce/Ce<sup>\*</sup>~0.83; Fig. 3D).

The parent rock-normalized patterns show the same trend like the chondrite-normalized patterns (Fig. 6).

The  $(La/Yb)_N$  ratios are more elevated in the weathered pyroxenites (Table 6). These ratios present the same trend in the weathered amphibolites. They show that REE are more fractionated in the weathered samples of the coarse garnet-bearing pyroxenites than others.

In the weathered pyroxenites, Au–PGE contents vary from 2.3 to 75.84 ppb. The total PGE content is also variable (Table 7). The elements with elevated contents are Pt and Pd. Higher concentrations are observed in three samples whereas the lower concentrations are measured in four samples (Table 7). The gold contents are very low (Table 7). These materials are enriched in PPGE (Table 7). The Pt/Ir, Pt/Rh, and Pt/Ru ratios are higher than 1, and indicate that Ir, Ru, and Rh are more mobile than Pt. However, the Pt/Pd ratios are higher than 1 in some samples, and less than 1 in others. This indicates the

#### Table 3

Mineralogical composition of the weathered pyroxenites and amphibolites.

	Weather	red pyrox	enites								Weathered amphibolites		
	Coarse-g	garnet typ	be				Fine-garnet type Non-garnetife			iferous type	Coarse s	aprolite	Nodular horizon
	MB <sub>1</sub>	$MB_2$	$MB_4$	$MB_5$	$MB_{11}$	MB <sub>12</sub>	MO <sub>1</sub>	MB <sub>6</sub>	MB <sub>3</sub>	MB <sub>10</sub>	Blocks	Matrix	Nodules
											NY <sub>1</sub>	NY <sub>3</sub>	NY <sub>2</sub>
Pyroxene	-	++	-	-	++	++	-	-	++	++	+++	_	-
Amphibole	+++	++	++	3	++	3	3	+++	++	+++	+++	++	-
Feldspars	++	++	3	3	+++	3	++	-	++	-	++	-	-
Quartz	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++
Muscovite	-	++	3	-	++	3	-	-	-	-	-	-	-
Biotite	3	++	3	3	++	3	3	3	-	-	-	-	-
Kaolinite	++	++	++	-	++	++++	-	++	-	++	++	++	++
Hematite	++	-	++++	++	-	-	-	++	-	++	++	++	++
Goethite	++	3	++++	++	-	++	++	++	++	++	-	3	+++
Gibbsite	-	3	+++	-	++	++	+++	3	-	++	3	+++	++

++++: very abundant; +++: abundant; ++: represented; +: poorly represented; ɛ: traces; -: non-identified.

#### Table 4

Major element contents (wt.%) in the weathered pyroxenites and amphibolites.

	d.l. Weathered pyroxenites												Weathered amphibolites		
	Coarse-garnet type								Fine-	_	Non-		Coarse s	aprolite	Nodular horizon
									garneti type	ferous	garnetiferous type		Blocks	Matrix	Nodules
Samples		MB <sub>1</sub>	$MB_2$	$MB_4$	$MB_5$	MB <sub>8</sub>	$MB_{11}$	MB <sub>12</sub>	MB <sub>6</sub>	$MO_1$	MB <sub>3</sub>	MB <sub>10</sub>	NY <sub>1</sub>	NY <sub>3</sub>	NY <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	0.01	33.25	38.09	37.56	51.98	6.96	27.93	32.05	41.42	21.68	69.37	26.47	44.85	45.62	17.78
$Al_2O_3$	0.01	5.41	15.04	6.28	5.90	3.26	17.33	15.92	10.03	25.70	7.70	11.58	14.25	15.43	17.40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	51.30	24.93	44.95	34.14	25.63	32.69	30.06	35.56	26.98	15.04	37.15	17.29	21.28	44.41
MnO	0.01	0.08	0.24	0.04	0.04	>4.90	0.14	0.11	0.02	0.08	0.09	0.09	0.31	0.06	0.04
MgO	0.01	1.64	5.15	0.63	0.50	0.48	1.73	0.83	0.17	0.99	0.91	7.16	6.55	0.43	0.03
CaO	0.01	0.12	6.41	0.12	0.18	0.95	1.88	0.82	0.13	0.89	1.89	4.09	8.87	0.47	0.02
Na <sub>2</sub> O	0.01	<dl< td=""><td>0.43</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.03</td><td>0.11</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.48</td><td>1.11</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	0.43	<dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.03</td><td>0.11</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.48</td><td>1.11</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td>0.03</td><td>0.11</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.48</td><td>1.11</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	0.03	0.11	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.48</td><td>1.11</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.48</td><td>1.11</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.48</td><td>1.11</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td>0.48</td><td>1.11</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<></td></dl<>	0.48	1.11	<dl< td=""><td><dl< td=""></dl<></td></dl<>	<dl< td=""></dl<>
K <sub>2</sub> O	0.01	0.02	0.14	0.02	0.02	1.89	0.12	0.02	0.03	0.03	0.06	0.10	0.38	0.18	0.08
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.19	2.27	0.23	0.22	0.12	2.50	3.21	0.60	2.16	0.59	1.45	1.95	2.37	1.62
$P_2O_5$	0.01	0.18	0.18	0.31	0.18	0.55	0.23	0.28	0.25	0.15	0.13	0.13	0.09	0.22	0.57
LOI	0.05	8.25	7.72	9.77	7.33	18.76	15.24	15.84	11.02	20.28	5.03	10.18	3.94	13.32	17.14
Total	-	100.44	100.60	99.91	100.49	58.63	99.90	99.14	99.23	98.94	100.81	98.88	99.59	99.38	99.09

d.l.: detection limits.

contrast Pd behavior in these materials. The Pt/Au ratios are less than 1 in some samples (Table 7), Pt is more mobile than Au in these materials (Table 7).

In the weathered amphibolites, Au–PGE contents are higher than in the weathered pyroxenites. The high Pd, Pt, and Au contents are observed in the coarse saprolite (Table 7). The (Pd + Pt) contents are elevated. The PPGE content is high (Table 7). The Pt/Ir, Pt/Rh, and Pt/Ru ratios show that Ir, Rh, and Ru are more mobile than Pt. Platinum is more mobile than Pd (Table 7). The Pt/Au ratios are variable likewise the behavior of Au; Au is more mobile than Pt in the matrix from the coarse saprolite and in the nodular horizon.

The chondrite-normalized spectra reveal: (i) very slight positive Pd anomalies in the weathered pyroxenites (Fig. 4A–C, Table 7); and (ii) negative Pd anomalies (Pd/Pd<sup>\*</sup>~0.5) in the weathered amphibolites (Fig. 4D).

The parent rock-normalized patterns show the same trend and anomalies like the chondrite-normalized spectra (Fig. 7).

The binary diagram reveals that Pd has good positive correlations with Pt in laterites (Fig. 8).

#### 4.3. Genesis of mineralization

The MgO variation diagram showing compositional variations of pyroxenites and amphibolites reveal that  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ , Nb, Zr, and La have negative correlations with MgO. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Ni, and Cr show the opposite trends (Fig. 9). Correlations of precious metal (Au + Pd + Pt) enrichments with selected major and trace elements are shown in Fig. 10. Positive correlations are seen with several elements except Fe, Cr, Nb, and U.

The compositions of both rock types are commonly normalized to their abundance on primitive mantle (McDonough and Sun, 1995)

#### Table 5

Trace element contents (ppm) in the weathered pyroxenites and amphibolites.

	d.l.	Weathered pyroxenites											Weathered amphibolites		
		Coarse-	garnet type						Fine-ga	met type	Non-gai	netiferous	Coarse s	aprolite	Nodular horizon
											type		Blocks	Matrix	Nodules
Samples		MB <sub>1</sub>	$MB_2$	$MB_4$	$MB_5$	$MB_8$	$MB_{11}$	$MB_{12}$	MB <sub>6</sub>	$MO_1$	MB <sub>3</sub>	MB <sub>10</sub>	NY <sub>1</sub>	NY <sub>3</sub>	NY <sub>2</sub>
Cr	3	110	154	73	77	27	262	142	125	430	85	>4500	216	326	639
V	1	52	>370	60	62	202	>370	>370	155	>370	166	>370	347	>370	>370
Ni	1.6	14.5	78	16	19	322.2	113.3	107	40.3	74.1	34	598	136	40.3	49
Zn	7	162	170	76	65	1417	114	108	59	66	65	107	112	42	88
Cu	1.4	143	70.3	117	90.1	41	151	174.1	98	184.1	40	143.2	324.3	143.1	356
Со	0.1	4.1	51	3	3.4	>187	28	27.3	4.4	29	19	68	64	9	6.4
Sc	1.1	8	>63	11.1	11	7.1	>63	>63	24.2	>63	16.1	61	46.5	30	56.8
Ba	1	15	62	16	22	>1740	195	210	28	44	67	17	100	52	48
Zr	6	33	73	47	48	75	99	117	70	63	66	75	100	283	105
Sr	0.6	1.1	47	1.3	1.5	577.2	7	4.5	1.5	2	37.8	13.8	41.7	13.8	13.5
Y	0.05	13	22.61	5.95	4.2	11.84	16.94	21.25	7.65	5.12	7.4	7.9	37.5	5.1	12.3
Li	0.4	0.6	5.9	0.6	0.7	7.8	8.6	8	1.9	2	1.9	2.2	9.4	4	1.4
Ga	0.04	7.1	24.81	8.71	8.7	6.8	32.12	28.43	13.81	30	13.66	22.04	20.1	29	26.43
Pb	0.6	15.5	23	31.5	23.1	39.3	12.0	8.7	22.1	11.5	20.9	34.7	2.4	20.2	29.6
Rb	0.2	1.3	5.6	1.8	1.5	43.2	3.1	1.3	1.8	0.7	4	2.4	7.6	9.6	2.7
Nb	0.02	4.4	11.74	3	2.44	2.54	7.2	11.6	7	6.55	6	4.84	5.00	11.5	7
Hf	0.1	0.9	2.5	1.2	1.3	2.1	3	3.6	1.8	2.2	1.8	2.4	2.7	6.9	3
Mo	0.1	1.3	3.5	2	2.5	6.5	0.6	1	1	0.6	1.3	>44	0.4	2.3	4.6
Th	0.01	2.82	0.7	3.05	2.84	3	0.7	0.71	3.5	0.2	6.8	2.3	0.7	10.54	8.8
U	0.01	0.45	0.6	1.02	0.9	0.5	1	1.3	1.4	0.41	1.32	1.1	0.2	2.63	2.9
Ta	0.02	0.4	1.11	0.22	0.24	0.2	0.45	0.9	0.6	0.5	0.6	0.33	0.34	0.7	0.45

d.l.: detection limits.

#### Table 6

Rare-earth element contents (ppm) in the weathered pyroxenites and amphibolites.

		Weathered pyroxenites										Weathered amphibolites			
		Coarse-	garnet ty	pe					Fine-ga	net type	Non-gai	rnetiferous type	Coarse s	saprolite	Nodular horizon
	d.l.	$MB_1$	$MB_2$	$MB_4$	$MB_5$	$MB_{11}$	$MB_{12}$	MB <sub>8</sub>	MO <sub>1</sub>	MB <sub>6</sub>	MB <sub>3</sub>	MB <sub>10</sub>	Blocks	Matrix	Nodules
													NY <sub>1</sub>	NY <sub>3</sub>	NY <sub>2</sub>
La	0.040	16.41	17.97	7.96	4.44	8.45	14.76	22.62	0.66	10.20	21.14	3.62	5.95	11.99	14.37
Ce	0.120	40.81	27.76	12.42	14.26	17.71	26.86	163.02	3.41	35.24	35.74	13.17	16.67	23.63	24.27
Pr	0.010	4.03	3.90	1.96	1.01	2.45	3.38	4.37	0.26	2.38	3.78	1.27	2.53	2.37	3.17
Nd	0.060	15.63	15.61	7.39	4.34	10.08	12.84	14.78	1.32	8.67	13.01	5.61	12.39	8.14	12.26
Sm	0.010	3.23	4.35	1.69	1.06	2.68	3.10	2.91	0.53	2.06	2.34	1.68	4.12	1.65	2.98
Eu	0.003	0.88	1.33	0.45	0.31	0.78	0.94	0.92	0.22	0.56	0.64	0.54	1.34	0.42	0.85
Gd	0.010	2.80	4.55	1.39	0.94	2.59	3.31	2.49	0.81	1.75	1.90	1.76	5.52	1.25	2.81
Tb	0.442	0.44	0.78	0.25	0.17	0.49	0.65	0.43	0.17	0.30	0.28	0.30	1.00	0.21	0.46
Dy	0.009	2.82	5.13	1.57	1.07	3.49	4.66	2.54	1.10	1.91	1.68	1.84	6.91	1.24	2.84
Но	0.040	0.56	1.01	0.30	0.20	0.76	0.98	0.51	0.22	0.36	0.31	0.34	1.42	0.24	0.54
Er	0.007	1.56	2.92	0.92	0.60	2.34	3.01	1.48	0.67	1.04	0.86	0.96	4.42	0.70	1.57
Tm	0.001	0.23	0.43	0.14	0.09	0.37	0.47	0.21	0.10	0.16	0.13	0.14	0.65	0.11	0.23
Yb	0.009	1.50	2.90	1.08	0.67	2.58	3.25	1.37	0.67	1.09	0.85	0.88	4.17	0.74	1.49
Lu	0.020	0.21	0.40	0.15	0.09	0.39	0.47	0.20	0.10	0.15	0.12	0.12	0.62	0.11	0.22
REE	-	91.11	89.04	37.64	29.27	55.16	78.67	217.83	10.23	65.85	82.76	32.22	67.71	52.79	68.05
LREE	-	80.99	70.92	31.86	25.43	42.15	61.89	208.61	6.40	59.11	76.65	25.89	43.00	48.19	57.90
HREE	-	10.12	18.12	5.78	3.84	13.01	16.79	9.22	3.83	6.75	6.11	6.33	24.71	4.60	10.15
LREE/HREE	-	8.00	3.91	5.51	6.62	3.24	3.69	22.62	1.67	8.76	12.55	4.09	1.74	10.48	5.70
Ce/Ce <sup>*</sup>	-	1.13	0.75	0.71	1.52	0.88	0.86	3.70	1.45	1.26	1.09	1.67	0.99	1.02	0.83
Eu/Eu*	-	0.95	0.97	0.96	1.01	0.96	0.95	1.11	1.07	0.94	0.94	0.98	0.97	0.99	1.00
(La/Yb) <sub>N</sub>	-	13.39	7.58	9.06	8.11	4.02	5.56	20.16	0.60	5.71	6.69	1.11	0.53	5.97	3.58

d.l.: detection limits.

 $Ce/Ce^* = (Ce_{weathered sample}/Ce_{Pyroxenite or amphibolite})/(La_{weathered sample}/La_{Pyroxenite or amphibolite})^{1/2}(Pr_{weathered sample}/Pr_{Pyroxenite or amphibolite})^{1/2}.$   $Eu/Eu^* = (Eu_{weathered sample}/Eu_{Pyroxenite or amphibolite})/(Sm_{weathered sample}/Sm_{Pyroxenite})^{1/2}(Gd_{weathered sample}/Cd_{Pyroxenite or amphibolite})^{1/2}.$ 

 $(La/Yb)_N = (La_{weathered sample}/La_{pyroxenite or amphibolite})/(Yb_{weathered sample}/Yb_{pyroxenite or amphibolite}).$ 



Fig. 6. Rare-earth element patterns of weathered samples normalized using parent rocks. A. Coarse garnet-bearing pyroxenites; B. Fine garnet-bearing pyroxenites; C. Nongarnetiferous pyroxenites; D. Amphibolites. Abbreviations are listed in Table 5.

Table 7	Table	e 7
---------	-------	-----

Gold and PGE contents (ppb) in the weathered pyroxenites and amphibolites.

	d.l.	Weathered pyroxenites											Weathered amphibolites		
		Coarse-garnet type							Fine-garnet type		Non-garnetiferous type		Coarse saprolite		Nodular horizon
		$MB_1$	MB <sub>2</sub>	$MB_4$	$MB_5$	$MB_8$	$MB_{11}$	MB <sub>12</sub>	MB <sub>6</sub>	$MO_1$	MB <sub>3</sub>	MB <sub>10</sub>	Blocks	Matrix	Nodules
													NY <sub>1</sub>	NY <sub>3</sub>	NY <sub>2</sub>
Ir	0.01	0.04	0.01	0.03	0.02	0.07	0.01	0.01	0.04	0.13	0.02	1.89	0.01	0.09	0.12
Ru	0.08	0.13	<dl< td=""><td>0.08</td><td><dl< td=""><td>0.08</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.21</td><td>0.39</td><td>0.08</td><td>10.00</td><td>0.28</td><td>0.52</td><td>0.66</td></dl<></td></dl<></td></dl<></td></dl<>	0.08	<dl< td=""><td>0.08</td><td><dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.21</td><td>0.39</td><td>0.08</td><td>10.00</td><td>0.28</td><td>0.52</td><td>0.66</td></dl<></td></dl<></td></dl<>	0.08	<dl< td=""><td><dl< td=""><td>0.21</td><td>0.39</td><td>0.08</td><td>10.00</td><td>0.28</td><td>0.52</td><td>0.66</td></dl<></td></dl<>	<dl< td=""><td>0.21</td><td>0.39</td><td>0.08</td><td>10.00</td><td>0.28</td><td>0.52</td><td>0.66</td></dl<>	0.21	0.39	0.08	10.00	0.28	0.52	0.66
Rh	0.02	0.08	0.06	0.08	0.06	0.24	0.05	0.04	0.22	1.95	0.05	1.74	1.25	1.39	1.06
Pt	0.17	2.26	1.06	1.44	1.10	3.08	0.87	0.59	2.93	24.50	0.79	10.60	15.60	14.30	10.40
Pd	0.12	0.63	0.70	0.69	0.59	2.13	1.04	0.82	3.09	44.50	0.56	10.60	42.20	30.50	17.70
Au	0.22	0.71	2.46	1.39	0.52	0.67	2.82	7.83	0.82	4.37	0.84	28.00	17.00	7.87	5.00
PGE	-	3.14	1.83	2.32	1.77	5.60	1.97	1.46	6.49	71.47	1.50	34.83	59.34	46.80	29.94
Au-PGE	-	3.85	4.29	3.71	2.29	6.27	4.79	9.29	7.31	75.84	2.34	62.83	76.34	54.67	34.94
Pd + Pt	-	2.89	1.76	2.13	1.69	5.21	1.91	1.41	6.02	69.00	1.35	21.20	57.80	44.80	28.10
Pd/PGE (%)	-	20.06	38.25	29.74	33.33	38.04	52.79	56.17	47.61	62.26	37.00	30.00	71.11	65.17	59.11
Pt/PGE (%)	-	71.97	57.92	62.07	62.14	55.00	44.20	40.41	45.14	34.28	53.00	30.00	26.29	30.55	34.73
Pd + Pt/PGE (%)	-	92.04	96.18	91.81	95.48	93.04	96.95	96.57	92.76	96.54	90.00	61.00	97.40	95.72	93.85
IPGE	-	0.17	0.01	0.11	0.02	0.15	0.01	0.01	0.25	0.52	0.10	11.89	0.29	0.61	0.78
PPGE	-	2.97	1.82	2.21	1.75	5.45	1.96	1.45	6.24	70.95	1.40	22.94	59.05	46.19	29.16
(IPGE/PPGE)*100		6.00	0.55	5.00	1.00	2.80	0.51	0.69	4.00	0.73	7.14	51.83	0.49	1.32	2.67
Pt/Pd	-	3.59	1.51	2.09	1.86	1.45	0.84	0.72	0.95	0.55	1.41	1.00	0.37	0.47	0.59
Pt/Rh	-	28.25	17.67	18.00	18.33	12.83	17.40	14.75	13.32	12.56	15.80	6.09	12.48	10.29	9.81
Pt/Ru	-	17.38	-	18.00	-	38.50	-	-	13.95	62.82	9.88	1.06	55.71	27.50	15.76
Pt/Ir	-	56.50	106.00	48.00	55.00	44.00	87.00	59.00	73.25	188.46	39.50	5.61	1560.00	158.88	86.67
Pt/Au	-	3.18	0.43	1.04	2.12	4.60	0.31	0.08	3.57	5.61	0.94	0.38	0.92	1.82	2.08
Pd/Pd*	-	0.54	0.47	0.53	0.84	1.60	0.72	0.41	0.64	1.38	0.96	0.86	0.53	0.59	0.50

d.l.: detection limits.

 $Pd/Pd^{*} = (Pd_{weathered\ material}/Pd_{amphibolite\ or\ pyroxenite}) / (Pt_{wm}/Pt_{amphibolite\ or\ pyroxenite})^{1/2} (Au_{weathered\ material}/Au_{amphibolite\ or\ pyroxenite})^{1/2} .$ 

because it is more relevant to the source of several metals, and to plot them in order of increasing compatibility (Lesher and Stone, 1996) as is traditionally done with incompatible lithophile trace elements (Lesher and Keays, 2002). The pyroxenites and amphibolites exhibit strongly fractionated mantle-normalized metal distribution patterns (Fig. 11). The coarse-garnet pyroxenites are enriched in Pb, Mo, Cu, and Zn. They are strongly depleted in Au, Pd, Pt, Rh, Ru, and Ir (Fig. 11A). The fine-garnet type shows a similar trend with Pb-



Fig. 7. Au-PGE patterns of weathered samples normalized using parent rocks. A. Coarse garnet-bearing pyroxenites; B. Fine garnet-bearing pyroxenites; C. Non-garnetiferous pyroxenites; D. amphibolites. Abbreviations are listed in Table 6.



Fig. 8. Scattergram of Pd vs Pt showing weathered samples from this study in comparison with weathered serpentinite data from Ndjigui (2008), and weathered dunite-clinopyroxenite and pyroxenite data from Salpéteur et al. (1995).

enrichment (Fig. 11B). The non-garnetiferous type is enriched in Pb and Mo and is similar to the coarse-garnet pyroxenites (Fig. 11C). The amphibolite type is enriched in Pb, Mo, Cu, and Fe. The depletion of Au–PGE is moderated except for Ir (Fig. 11D).

#### 5. Mass balance evaluation

Mass-balance evaluation is an approach that helps to better understand the mobility of the elements in weathered materials. Two methods have been developed to estimate mass changes. The first one, which requires bulk density, porosity and thicknesses of the materials, leads to the determination of mass transported or deposited for each element (e.g., Kamgang Kabeyene Beyala et al., 2009; Traoré et al., 2008b). The second method, expressed in percentage (%) takes into consideration only the element contents in different samples. Three elements are regularly used as immobile elements to quantify gains and losses within weathered materials, including Ti (e.g., Cornu et al., 1999), Th (e.g., Moroni et al., 2001; Ndjigui et al., 2008), and Zr (e.g., Beauvais, 2009; Wimpenny et al., 2007).

Braun et al. (2005) suggest that secondary Th-bearing minerals and zircon are stable in the saprolite and soil, and the geochemical behavior of these elements is inert during saprolitization and ferrallitization. However, as Colin et al. (1993) showed that zircon can dissolve in the lateritic environment, for this study, the immobile element that will be used is Th. The following equation from Nesbitt and Wilson (1992), as modified by Moroni et al. (2001) will be applied:

$$\text{%change} = \left\{ (X_{ws}/Th_{ws}) / (X_{pr}/Th_{pr}) - 1 \right\} * 100 \tag{1}$$

 $X_{ws}$  and  $X_{pr}$  are the element concentrations in the weathered sample and in the parent rock, respectively. Th<sub>ws</sub> and Th<sub>pr</sub> are the

concentrations of the immobile element in the weathered sample and the parent rock, respectively.

The application of Eq. (1) shows that Al, Fe, K, Ti, P and a lesser amount of Si are accumulated in several samples of garnet type (Fig. 12A–B). Chromium, V, Ni, Co, Sc, Zn, Cu, Ba, Zr, Ga, Pb, Rb, Nb, Hf, Mo, and U are accumulated in several weathered pyroxenite samples and in the slightly weathered amphibolites (Fig. 12D–F). Rareearth elements are leached from the several samples. However, several REE are accumulated in some weathered coarse garnet-bearing pyroxenites (Fig. 13A), and depleted in the other weathered pyroxenites (Fig. 13B). In contrast, Au and PGE are strongly depleted from several weathered samples; they are accumulated only in one fine garnet-bearing pyroxenite sample (Fig. 13D–E).

In the weathered amphibolites, the application of Eq. (1) shows that Si, Na, Ca, and P are strongly leached from the slightly weathered amphibolites. All major elements have been removed from the matrix and nodules (Fig. 12C). Only Zr, Sr, Li, Mo, and U are leached from the saprolite; however U is slightly accumulated in the nodules (Fig. 12F). Several lanthanides are strongly accumulated in the slightly weathered amphibolites except Ce, Pr, and Nd (Fig. 13C). Gold and PGE are accumulated only in the slightly weathered amphibolites (Fig. 13F).

#### 6. Discussion

#### 6.1. Petrography and geochemistry of pyroxenites and amphibolites

Pyroxenites correspond to the granulite facies of the basaltic series. The amphibolites of Nyabitande are derived from mafic igneous rocks. The absence of actinolite amphibole which is a common product of retrograde metamorphism of basalts shows that these amphibolites result from a prograde metamorphism (Winter, 2001). However, the sulphide minerals in amphibolites suggest that they might be affected by hydro-thermal alteration.



Fig. 9. MgO variation diagrams showing compositional variations of pyroxenites and amphibolites.



Fig. 10. Correlations of precious metals with selected major and trace elements.

The high LREE contents in pyroxenites and amphibolites could be related to the enrichment of their source materials, or to a low degree of partial melting of source protoliths with garnet among the residual phases (Nzenti et al., 2006). The positive Ce and negative Eu anomalies probably result from the variability of oxidizing conditions (Neal and Taylor, 1989). The positive Ce anomalies in some samples are similar to those of unusual tridymite–hercynite xenoliths (Ce/Ce<sup>\*</sup>~1.2–2.5) in middle Miocene Niutoushan tholeiites from the southeast coastal area of China (Zou et al., 2004). The negative Eu anomalies could result from the high degree of plagioclase



Fig. 11. Chondrite-normalized (McDonough and Sun, 1995) metal distribution patterns for pyroxenites and amphibolites. A. Coarse garnet-bearing pyroxenites; B. Fine garnet-bearing pyroxenites; C. Non-garnetiferous pyroxenites; D. Amphibolites. Abbreviations of references are listed in Tables 1, 2, 4, and 5.

fractionation (Lee et al., 2009; Saleh, 2007). According to Lee et al. (2009), voluminous plagioclase growth removes significant  $Eu^{2+}$  from the system during magma crystallization and this reduction of total Eu limits the  $Eu^{3+}$  available to zircon, resulting in progressively more negative Eu anomalies in later grown zircon. The variability of (La/Yb)<sub>N</sub> ratios in pyroxenites and amphibolites could be relative to the early stage of weathering.

Palladium, Pt and Au might be concentrated in the amphibolites by ascending hydrothermal fluids (Naldrett et al., 2008). Alard et al. (2000) showed that during partial melting of the mantle, base metal sulfides (BMS) melt incongruently to produce a Cu-Ni-rich sulphide melt that concentrates Pd and Pt. The average Pt/Pd ratio is very low; Pd and Pt have little or no significance in pyroxenites and amphibolites (Godel and Barnes, 2007). The elevated Pd contents (83.1 ppb) in the garnet-bearing amphibolites suggest that Pd could be distributed in sulphide minerals (Pasava et al., 2010) or can be transported as bisulphide complexes in acidic-neutral solutions under reduced and moderate oxidation conditions at 300 °C (Barnes and Liu, 2011). The average Pt/Ir, Pt/Rh, Pt/Ru, Pt/Au ratios indicate that Ir, Rh, Ru, and Au could have highly different behaviors in the same samples. The  $(Pd/Ir)_N$  and  $(Pt/Ir)_N$  ratios also indicate Pd- and Pt-enrichments relative to Ir (Luguet et al., 2007). During the partial melting of the mantle, PPGE (most especially Pd) are distributed in the liquid phase, leaving behind a Pd-depleted residue after high degree of melt extraction. Thus, Pd is concentrated in the magmatic liquid and should be incorporated into pyroxenites and amphibolites that crystallize from such a system (Gueddari et al., 1994). Another explanation of the Pd-enrichment could be similar to the Godel and Barnes model (Godel and Barnes, 2007). According to these authors, the Pd-enrichment can be summarized into three steps. Firstly, PGE are collected by an immiscible sulphide liquid which interacted with a large volume of magma with a composition similar to the Bushveld Complex magmas or of most high-Mg basalts. Then magma chamber instabilities trigger the partial desulfurization of the BMS minerals and the enrichment of the remaining BMS minerals in PGE. In a final step, an aqueous fluid leaches Pd, and to a lesser extent Pt. from the footwall of the reef. This fluid precipitated Pd in the reef and altered the BMS minerals to magnetite. During this step, Pd may crystallize as Pd-alloy and/or substitute to nickel in pentlandite to form a high-Pd bearing pentlandite (Godel and Barnes, 2007). Pyroxenites and amphibolites are enriched in PPGE. This indicates that the partial melting had not completely dissolved residual mantle sulphides, and thus a near-chondritic PGE distribution had been retained (Subba Rao et al., 2004). The low Ir, Ru, and Rh contents could be due to their sequestration during the magmatic process (Bockrath et al., 2004), to the partitioning of IPGE during crystallization (Godel et al., 2007), or to extremely limited hydrothermal mobility (Barnes and Liu, 2011). The low IPGE contents might be also caused by an increase in oxygen fugacity (Auge and Legendre, 1994; Fonseca et al., 2009). The positive correlations between Pt and Pd suggest that Pt is associated with Pd (Barnes and Liu, 2011; Godel et al., 2007). The pyroxenites of the Nyong unit are characterized by low Au-PGE contents similar to those of the Curaçá valley of Bahia (Brazil) in the NE corner of the Transamazonian belt (Maier and Barnes, 1999). The elevated Au content in the amphibolites relative to the pyroxenites might be associated to the sulphide minerals (Maier and Barnes, 1999).

#### 6.2. Petrology of weathered materials

The moderate concentrations in some major elements and trace metals might be due to the mineral assemblage of the parent rocks. The high Cr contents in several samples show that this element and related elements were likely immobile because they are housed in relic igneous phases such as chromite, olivine, and pyroxene and/or



Fig. 12. Spectra showing relative chemical gains and losses of major (A to C) and trace (D to F) elements in the weathered pyroxenites and amphibolites. Thorium used as reference immobile element.

are readily accommodated in metamorphic ferromagnesian minerals such as amphibole and chlorite (Lesher and Stone, 1996).

The low REE contents in the weathered samples are due to the minor quantity of REE-primary bearing minerals in the parent rocks. However, the moderated HREE contents in several garnet type samples are due to the high degree of the pseudomorphism of garnet. This provokes the depletion of several elements from the garnet. The LREE-enrichment is traditionally observed in the supergene environment (e.g., Braun et al., 1990; Ndjigui et al., 2008, 2009b). This indicates that LREE are strongly redistributed in the laterites. Several authors have documented on the Ce and Eu anomalies in the laterites (e.g., Braun et al., 1990; Huang and Gong, 2001; Ndjigui et al., 2009b). The positive Ce anomalies in the weathered pyroxenites show that  $Ce^{4+}$  might be more stable than  $Ce^{3+}$  (e.g., Braun et al., 1990; Huang and Gong, 2001; Ndjigui et al., 2009b). This also could be due to the presence of primary Ce<sup>4+</sup> in the relic primary minerals (Boulangé and Colin, 1994). The negative Ce anomalies in some weathered samples are due to the dominance of  $Ce^{3+}$  (Ndjigui et al., 2009b). The low  $(La/Yb)_N$  ratios confirm the low degree of lanthanide fractionation. This also confirms the early stage of weathering of some pyroxenite and amphibolite samples.

The low PGE concentrations in several weathered samples from the pyroxenites could be due to rapid weathering of primary PGE-bearing phases. The concentrations of other PGE are low relative to those of the parent rocks. The high Pd-Pt contents may reflect (i) the post-magmatic mobilization of Pd and Pt (Suarez et al., 2010); (ii) the co-precipitation of some alloys rich in PGE with Fe-oxides (Wimpenny et al., 2007), or (iii) to the development of a wide range of oxidized Pt- and Pd-bearing phases, subsequent to the formation of Fe-PGE-oxides and PGE-hydroxides (Suarez et al., 2010). The elevated Pd and Pt contents in the nodules confirm their incorporation into laterites (Suarez et al., 2010). The Pt-enrichment appears to be related to surface conditions and/or lateritization (Auge and Legendre, 1994; Suarez et al., 2010). The elevated PPGE concentrations confirm the stability of Pt and Pd during the early stage of weathering (Bilong et al., 2011). However, the low Pd content in some samples could be due to its high dispersion in the surface environment (Suarez et al., 2010) or to its high solubility under extremely acidic/oxidized conditions (Barnes and Liu, 2011). The average Pt/Pd ratios reveal that the mobility of Pd is due to its high susceptibility to dissolution (Azaroual et al., 2001). However, the very low Pt/Pd ratios suggest that Pd is less soluble than Pt in this



Fig. 13. Spectra showing relative chemical gains and losses of rare-earth elements (A to C) and Au-PGE (D to F) in the weathered pyroxenites and amphibolites. Thorium used as reference immobile element.

supergene environment. The high values of Pt/Rh, Pt/Ru, and Pt/Ir ratios confirm the high dissolution of Ru, Rh, and Ir (Ndjigui and Bilong, 2010). The Pt/Au ratios show that Au has practically the same trend as Pd. The negative Pd anomalies might reflect its high mobility in the surface environment. The positive correlations between Pd and Pt show that, such as the whole-rock samples, Pd is probably associated with Pt.

#### 6.3. Genesis of mineralization

The high Cr and PPGE contents show that the pyroxenites and amphibolites of the Nyong unit could be classified as type lb mineralization according to Lesher and Keays (2002). Type lb (magmatic veins) sulphides may form at an early stage, in which case they will contain essentially normal magmatic sulphide composition including high Cr contents, or at a late stage during fractional crystallization of mss, in which case they will be enriched in Cu–PPGE relative to Co–Ni–IPGE–Cr. The positive correlations of precious metal (Au + Pd + Pt) with several elements might be assigned to the hydrothermal imprint or to the supergene imprint (Moroni et al., 2001).

#### 6.4. Mass balance assessment

The depletion of several major elements is a consequence of weathering. This depletion is characteristic of the lateritization as observed elsewhere (e.g., Beauvais, 2009; Boulangé and Colin, 1994; Ndjigui et al., 2008). The accumulation of Fe and some transition metals might result from the stability of secondary minerals like goethite (Manceau et al., 2000; Singh et al., 2002) and relic minerals such as magnetite or garnet (e.g., Lowson et al., 1986). The accumulation of U and lanthanides could be linked to the persistence of relic bearing phases as zircon (Lowson et al., 1986) or to the element redistribution during the weathering (Tripathi and Rajamani, 2007). The REE-accumulation in the slightly weathered amphibolites might be due to the presence of amphibole and pyroxene, or to the element substitution in secondary minerals.

Apparent PGE leaching could be due to removal of PGE as aqueous organic or hydroxide complexes (Barnes and Liu, 2011; Hanley, 2005), to the low PGE contents, or to the weathering. The increased Au-depletion from the slightly weathered amphibolites to the nodular horizon might be due to the increasing mobility of Au as weathering intensities (Lecomte and Colin, 1989).

#### 7. Conclusions

- 1. Pyroxenites and amphibolites in the Nyong unit have low REE contents with variable LREE-enrichment; and positive Ce and negative Eu anomalies.
- 2. Both rock types have low Au-PGE contents. They are enriched in Pd and Pt particularly the garnet-bearing amphibolites. Positive Pd anomalies are observed in amphibolites and pyroxenites, and negative Pd anomalies in several pyroxenite samples.
- Weathered samples have (i) moderate SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr, V, Ni, Zn, Cu, 3. Ba, and Sc contents; (ii) LREE-enrichment; (iii) Ce-anomalies; and (iv) variable (La/Yb)<sub>N</sub> ratios.
- 4. Au-PGE contents are also low in the weathered samples. These samples are more enriched in PPGE. The Pt/Pd and Pt/Au ratios are variable. However, those of Pt/Ir, Pt/Rh and Pt/Ru are higher than 1. The positive Pd anomaly occurs in the fine-garnet type. Element contents increase from the parent rock to the coarse saprolite. The PGE contents are high in the slightly weathered amphibolites. Platinum is more mobile than Pd contrary to Ir, Rh, and Ru.
- 5. These data suggest that the potential of the mafic-ultramafic bodies of the Nyong unit as Au-PGE deposits is low.

#### Acknowledgments

This work was partly financed by the GeoLabs (Sudbury, Canada), including sample preparation and laboratory analyses. Special thanks go to Mr. Moïse Bessong for the mineral analyses of weathered samples at the University of Poitiers (France) during his PhD fellowship program. The authors greatly thank Henrick Stendal and anonymous contributors for their constructive remarks. Thanks are due to Professor Suh Emmanuel Cheo (University of Buea, Cameroon) for carefully improving the English style as well as for his constructive modification and suggestions. The authors gratefully acknowledge the detailed comments by sub-editor (D. Huston) and reviewers who improved considerably the final version of this manuscript.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at doi:10. 1016/j.gexplo.2011.11.003.

#### References

- Alard, O., Griffin, W.L., Lorand, J.-P., Jackson, S., O'Reilly, S.Y., 2000. Non-chondritic distribution of highly siderophile elements in mantle sulphide. Nature 407, 891-894.
- Auge, T., Legendre, O., 1994. Platinum-group element oxides from the Pirogues ophiolitic mineralization, New Caledonia: origin and significance. Economic Geology 89, 1454-1468.
- Azaroual, M., Romand, B., Freyssinet, P., Disnar, J., 2001. Solubility of platinum in aqueous solutions at 25 °C and pHs 4 to 10 under oxidizing conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 4453-4466.
- Ballhaus, C.G., Stumpfl, E.F., 1986. Sulphide and platinum mineralisation in the Merensky reef evidence from hydrous silicates and fluid intrusions. Contributions to Mineralogy and Petrology 26, 447-450.
- Barbosa, J.S.F., Sabaté, P., 2002. Geological features and the Paleoproterozoic collision of four Archaean crustal segments of the São Francisco craton, Bahia, Brazil. A synthesis. Anais da Academia Brasileira de Ciências 74 (2), 343-349.
- Barnes, Stephan J., Liu, W., 2011. Pt and Pd mobility in hydrothermal fluids: evidence from komatiites and from thermodynamic modelling. Ore Geology Reviews. doi:10.1016/j.oregeorev.2011.08.004.
- Beauvais, A., 2009. Ferricrete biochemical degradation on the rainforest-savannas boundary of Central African Republic. Geoderma 150, 379-388.
- Bilong, P., Eno Belinga, S.-M., Volkoff, B., 1992. Séquence d'évolution des paysages cuirasses et des sols et des sols ferrallitiques en zone forestière tropicale d'Afrique Centrale. Place des sols à horizon d'argile tachetée. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris 314 (II), 109-115.
- Bilong, P., Ndjigui, P.-D., Temdjim, R., Sababa, E., 2011. Geochemistry of peridotite and granite xenoliths under the early stages of weathering in the Nyos volcanic region (NW Cameroon): implications for PGE exploration. Chemie der Erde 71, 77-86.
- Bockrath, C., Ballhaus, C.G., Holzheid, A., 2004. Fractionation of platinum-group elements during partial melting. Science 305, 1951-1953.

- Boudreau, A.E., Mathez, E.A., McCallum, J.S., 1986, Halogen geochemistry of the Stillwater and Bushveld complexes: evidence for the transport of the platinumgroup elements by Cl-rich fluids. Journal of Petrology 27, 967-986.
- Boulange B Colin F 1994 Rare earth element mobility during conversion of nepheline syenite into lateritic bauxite at Passo-Quatro, Minas Gerais, Brazil. Applied Geochemistry 96, 701–711.
- Braun, J.J., Pagel, M., Muller, J.-P., Bilong, P., Michard, A., Guillet, B., 1990. Cerium anomalies in lateritic profiles. Geochimica et Cosmochimica Acta 54, 781–795.
- Braun, J.J., Ndam Ngoupayou, J.R., Viers, J., Dupré, B., Bedimo Bedimo, J.P., Boeglin, J.L., Robain, H., Nyeck, B., Freydier, R., Sigha Nkamdjou, L., Rouiller, J., Muller, J.P., 2005. Present weathering rates in a humid tropical watershed: Nsimi, South Cameroon. Geochimica et Cosmochimica Acta 69, 357-7387.
- Campbell, I.H., Barnes, S.-J., 1984. A model for the geochemistry of platinum-group elements in magmatic sulphide deposits. The Canadian Mineralogist 22, 151-160.
- Campbell, I.H., Naldrett, A.J., Barnes, S.-J., 1983. A model for the origin of the platinum rich sulphide horizons in the Bushveld and Stillwater Complexes. Journal of Petrology 24, 133-165.
- Champetier de Ribes, G., Aubague, M., 1956. Carte géologique de reconnaissance du Cameroun à l'échelle de 1/50 000. Feuille de Yaoundé-Est + notice explicative. Dir. Mines Géol. Cameroun, 35 pp. Colin, F., Alarcon, C., Vieillard, P., 1993. Zircon: an immobile index in soils? Chemical
- Geology 107, 273-276.
- Cornelius, M., Robertson, I.D.M., Cornelius, A.J., Morris, P.A., 2008. Gechemical mapping of the deeply weathered western Yilgarn craton of Western Australia, using laterite geochemistry. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis 8, 241-254.
- Cornu, S., Lucas, Y., Lebon, E., Ambrosi, J.-P., Luizão, F., Rouiller, J., Bonnay, M., Neal, C., 1999. Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, Central Amazonia. Geoderma 91, 281-295.
- Ebah Abeng, A.S., Ndjigui, P.-D., Minyem, D., Yongué-Fouateu, R., Bilong, P., 2007. Les PGE dans les pyrigarnites de la ceinture de roches vertes de l'unité du Bas-Nyong à Lolodorf (Sud-Cameroun): données préliminaires. Abstracts du 5<sup>e</sup> Colloque International 3MA, Fès (10-12 Mai 2007), pp. 91-93.
- Feybesse, J.L., Johan, V., Maurizot, P., Abessolo, A., 1986. Mise en évidence d'une nappe syn-métamorphique d'âge éburnéen dans la partie Nord-Ouest Cameroun. Les formations birrimiennes en Afrique de l'Ouest, journée scientifique, compte rendu de conférences. Occasional Publications-CIFEG, 1986/10, pp. 105-111.
- Fonseca, R.O.C., Campbell, I.H., O'Neill, H., St, C., Allen, C.M., 2009. Solubility of Pt in sulphide mattes: implications for the genesis of PGE-rich horizons in layered intrusions. Geochimica et Cosmochimica Acta 73, 5764-5777.
- Godel, B., Barnes, Sarah-J, 2007. Platinum-group elements in sulphide minerals and the whole rocks of the J-M reef (Stillwater Complex): implication for the formation of the reef. Chemical Geology 248 (3-4), 272-294.
- Godel, B., Barnes, Sarah-J, Maier, W.D., 2007. Platinum-group elements in sulphide minerals, platinum-group minerals, and whole-rocks of the Merensky reef (Bushveld Complex, South Africa): implications for the formation of the reef. Journal of Petrology 48, 1569-1604.
- Gueddari, K., Piboule, M., Amossé, J., 1994. Comportement des éléments du groupe du platine (PGE) dans les ultrabasites des Beni Bousera (Rif, Maroc): données préliminaires. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris 318 (II), 79-86.
- Hanley, J.J., 2005. The aqueous geochemistry of the platinum-group elements (PGE) in surficial, low-T-hydrothermal and high-T magmatic-hydrothermal environments. In: Mungall, J.E. (Ed.), Exploration for Platinum-group element deposits, 35. Mineralogical Association of Canada Short Course, Oulu, Finland, pp. 35-36.
- Huang, C.M., Gong, Z.T., 2001. Geochemical implication of rare earth elements in process of soil development. Journal of Rare Earths 19, 57-62.
- Kamgang Kabeyene Beyala, V., Onana, V.L., Ndome Effoudou Priso, E., Parisot, J.-C., Ekodeck, G.E., 2009. Behaviour of REE and mass balance calculations in a lateritic profile over chlorite schists in South Cameroon. Chemie der Erde 69, 61-73.
- Lasserre, M., Soba, D., 1976. Age libérien des granodiorites et des gneiss à pyroxènes du Cameroun méridional. Bulletin du BRGM 2, 17-32.
- Lecomte, P., Colin, F., 1989. Gold dispersion in a tropical rainforest weathering profile at Dondo Mobi, Gabon. Journal of Geochemical Exploration 34 (3), 285-301.
- Lee, R.G., Dilles, J.H., Mazdab, F.K., Wooden, J.L., 2009. Europium anomalies in zircon from granodirorite porphyry intrusions at the El Salvador porphyry copper deposit, Chile. The Geological Society of America, paper n°158-8.
- Lerouge, C., Cocherie, A., Toteu, F.S., Penaye, J., Milési, J.P., Tchameni, R., Nsifa, E.N., Fanning, C.M., Deloule, E., 2006. Shrimp U–Pb zircon age evidence for Paleoproterozoic sedimentation and 2.05 Ga syntectonic plutonism in the Nyong Group, South-Western Cameroon: consequences for the Eburnean-Transamazonian belt of NE Brazil and Central Africa. Journal of African Earth Sciences 44, 413-427
- Lesher, C.M., Keays, R.R., 2002. Komatiite-associated Ni-Cu-(PGE) deposits: mineralogy, geochemistry and genesis. In: Cabri, L.J. (Ed.), The Geology, Geochemistry, Mineralogy, and mineral beneficiation of the Platinum-Group Elements: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, special volume 54, pp. 579-617.
- Lesher, C.M., Stone, W.E., 1996. Exploration geochemistry of komatiites. In: Wyman, D.A. (Ed.), Igneous Trace Elements Geochemistry, Application for Massive Sulphide Exploration: Geological Association of Canada, short course notes, vol. 12, pp. 153-204
- Letouzey, R., 1985. Notice explicative de la carte phytogéographique du Cameroun à l'échelle de 1/500 000. Institut de la Carte Internationale de Végétation, Toulouse. 240 pp.
- Lowson, R.T., Short, D.A., Davey, B.G., Gray, D.J., 1986. <sup>238</sup>U/<sup>238</sup>U and <sup>230</sup>Th/<sup>234Th</sup> activity ratios in mineral phases of alteritic weathered zone. Geochimica et Cosmochimica Acta 50, 1697-1702.
- Luguet, A., Shirey, S.B., Lorand, J.-P., Horan, M.F., Carlson, R.W., 2007. Residual platinumgroup minerals from the highly depleted harzburgites of the Lherz massif (France)

and their role in HSE fractionation of the mantle. Geochimica et Cosmochimica Acta 71, 3082–3097.

- Maier, W.D., Barnes, Sarah-J, 1999. The origin of Cu, sulphide deposits in the Curaçá valley, Bahia, Brazil: evidence from Cu, Ni, Se, and Platinum-group element concentrations. Economic Geology 94, 165–183.
- Maier, W.D., Barnes, Sarah-J, Van der Merwe, M.J., 2001. Platinum-group elements in the pyroxenite Marker, Bushveld complex: implications for the formation on the main zone. South African Journal of Geology 104, 301–308.
- Manceau, A., Schlegel, M.L., Musso, M., Sole, V.A., Gauthier, C., Petit, P.E., Trolard, F., 2000. Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 3643–3661.
- Maurizot, P., 2000. Geological Map of South West Cameroon. Edition BRGM, Orleans (France).
- McDonough, W.F., Sun, S.-S., 1995. The composition of the Earth. Chemical Geology 120, 223–253.
- Moroni, M., Girardi, V.A.V., Ferrario, A., 2001. The Serra Pelada Au–PGE deposit, Serra dos Carajas (Para state, Brazil): geological and geochemical indications for a composite mineralising process. Mineralium Deposita 36, 768–785.
- Naldrett, T., Kinnaird, J., Wilson, A., Chunnett, G., 2008. Concentration of PGE in the earth's crust with special reference to the Bushveld Complex. Earth Science Frontiers 15 (5), 264–297.
- Ndjigui, P.-D., 2008. Altération supergène des serpentinites et distribution des éléments du groupe du platine dans les profils latéritiques du complexe ultrabasique de Lomié (Sud-Est Cameroun). PhD Thesis, Univ. of Yaoundé I, 284 pp.
- Ndjigui, P.-D., Bilong, P., 2010. Platinum-group elements in the serpentinite lateritic mantles of the Kongo-Nkamouna ultramafic massif (Lomié region, South-East Cameroon). Journal of Geochemical Exploration 107, 63–76.
- Ndjigui, P.-D., Bilong, P., Bitom, D., Dia, A., 2008. Mobilization and redistribution of major and trace elements in two weathering profiles developed on serpentinites in the Lomié ultramafic complex, South-East Cameroon. Journal of African Earth Sciences 50, 305–328.
- Ndjigui, P.-D., Bilong, P., Bitom, D., 2009a. Negative cerium anomalies in the saprolite zone of serpentinite lateritic profiles in the Lomié ultramafic complex, South-East Cameroon. Journal of African Earth Sciences 53, 59–69.
- Ndjigui, P.-D., Yongué-Fouateu, R., Bilong, P., Bayiga, E.C., Oumarou, M., 2009b. Geochemical survey of Pt, Pd and Au in talcschists, hornblendites and their weathered equivalents at Pouth-Kellé, Southern Cameroon. Journal of the Cameroon Academy of Sciences 8, 107–120.
- Neal, C.R., Taylor, L.A., 1989. A negative Ce anomaly in a peridotite xenolith: evidence for crustal recycling into the mantle or mantle metasomatism. Geochimica et Cosmochimica Acta 53, 1035–1040.
- Nesbitt, H.W., Wilson, R.E., 1992. Recent chemical weathering of basalts. American Journal of Science 292, 740–777.
- Nzenti, J.P., Kapajika, B., Wörner, G., Lubala, T.R., 2006. Synkinematic emplacement of granitoïds in a Pan-African shear zone in Central Cameroon. Journal of African Earth Sciences 45, 74–86.
- Paśava, J., Vymazalov, A., Kośler, J., Koneev, R.I., Jukov, A.V., Khalmatov, R.A., 2010. Platinum-group elements in ores from the Kalmakyr porphyry Cu–Au–Mo deposit, Uzbekistan: bulk geochemical and laser ablation ICP-MS data. Mineralium Deposita 45 (5), 411–418.
- Richardson, T., Burnham, O.M., 2002. Precious metal analysis at the Geoscience Laboratories: results from the new low-level analytical facility. Summary of Field Work and Other Activities 2002, Ontario Geological Survey, Open File Report 6100, n° 35, pp. 1–5.
- Saleh, G.M., 2007. Geology and rare-earth element geochemistry of highly evolved, molybdenite-bearing granitic plutons, Southeastern Desert, Egypt. Chinese Journal of Geochemistry 26 (4), 333–344.
- Salpéteur, I., Martel-Jantin, B., Rakotomanana, D., 1995. Pt and Pd mobility in ferralitic soils of the West Andriamena area (Madagascar). Evidence of a supergene origin of some Pt and Pd minerals. Chronique de la Recherche Minière 520, 27–45.
- Savard, D., Barnes, Sarah-J, Meisel, T., 2010. Comparison between Nickel-Sulfur Fire Assay Te co-precipitation and Isotope Dilution with High-Pressure Asher acid

digestion for the determination of Platinum-Group Elements, rhenium and gold. Geostandards and Geoanalytical Research 34 (3), 281–291.

- Shang, C.K., Siebel, W., Satir, M., Chen, F., Mvondo Ondoua, J., 2004. Zircon Pb–Pb and U–Pb systematics of TTG rocks in the Congo Craton: constraints on crust formation, magmatism, and Pan-African lead loss. Bulletin of Geosciences 79 (4), 205–219.
- Shang, C.K., Satir, M., Nsifa, E.N., Liégois, J.-P., Siebel, W., Taubald, H., 2007. Archaean high-K granitoids produced by remelting of earlier Tonalite-Trondhjemite– Granodiorite (TTG) in the Sangmelima region of the Ntem complex of the Congo craton. International Journal of Earth Sciences 96, 817–841.
- Shang, C.K., Liégeois, J.-P., Satir, M., Nsifa, E.N., 2010. Late Archaean high-K granite geochronology of the northern metacratonic margin of the Archaean Congo craton. Southern Cameroon: evidence for Pb-loss due to non-metamorphic causes. Gondwana Research 18, 337–355.
- Singh, B., Sherman, D.M., Gilkes, R.J., Wells, M.A., Mosselmans, J.F.W., 2002. Incorporation of Cr, Mn and Ni into goethite (α-FeOOH): mechanism from extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. Clay Minerals 37, 639–649.
- Suarez, S., Prichard, H.M., Valasco, F., Fisher, P.C., McDonald, I., 2010. Alteration of platinum-group minerals and dispersion of platinum-group elements during progressive weathering of the Aguablanca Ni–Cu deposit, SW Spain. Mineralium Deposita 45 (4), 331–350.
- Subba Rao, D.V., Sridhar, D.N., Charan, S.N., Balaran, V., Graneshwara, T., Govinda Rajulu, B., 2004. Petrology, trace, rare earth and platinum-group elements geochemistry of Archaean layered mafic–ultramafic magmatic intrusions from Nuggihalli greenstone belt, Southern India. Proceedings of the "Recent Advances in Magmatic Ore Systems of Mafic–Ultramafic Rocks", pp. 118–122.
- Tchameni, R., Pouclet, A., Mezger, K., Nsifa, E.N., Vicat, J.P., 2004. Single zircon Pb–Pb and Sm–Nd whole rock ages for the Ebolowa greenstone belts: evidence for pre-2.9 Ga terranes in the Ntem Complex (South Cameroon). Journal of the Cameroon Academy of Sciences 4, 235–246.
- Toteu, S.F., Van Schmus, W.R., Penaye, J., Nyobe, J.B., 1994. U–Pb and Sm–Nd evidence for Eburnean and Pan-African high-grade metamorphism in cratonic rocks of southern Cameroon. Precambrian Research 67, 321–347.
- Traoré, D., Beauvais, A., Augé, T., Parisot, J.-C., Colin, F., Cathelineau, M., 2008a. Chemical and physical transfers in an ultramafic rock weathering profile: Part 2. Dissolution vs. accumulation of platinum group minerals. American Mineralogist 93, 31–38.
- Traoré, D., Beauvais, A., Chabaux, F., Peiffert, C., Parisot, J.-C., Ambrosi, J.-P., Colin, F., 2008b. Chemical and physical transfers in an ultramafic rock weathering profile: Part 1. Supergene dissolution of Pt-bearing chromite. American Mineralogist 93, 22–30.
- Tripathi, K.J., Rajamani, V., 2007. Geochemistry and origin of ferruginous nodules in weathered granodioritic gneisses, Mysore plateau, Southern India. Geochimica et Cosmochimica Acta 71 (7), 1674–1688.
- Vicat, J.P., 1998. Esquisse géologique du Cameroun. In: Vicat, J.-P., Bilong, P. (Eds.), Collect. Géocam, 1/1998. Press. Univ. Yaoundé I, pp. 3–11.
- Vicat, J.P., Nsifa, E., Tchameni, R., Pouclet, A., 1998. La ceinture de roches vertes de Lolodorf-Ngomezap (Sud-Cameroun): Pétrologie, géochimie et cadre géodynamique. In: Vicat, J.-P., Bilong, P. (Eds.), Collect. Géocam, vol. 1. Press. Univ. Yaoundé I, pp. 325–337.
- Wimpenny, J., Gannoun, A., Burton, K.W., Widdowson, M., James, R.H., Gislason, S.R., 2007. Rhenium and osmium isotope and elemental behaviour accompanying laterite formation in the Deccan region of India. Earth and Planetary Science Letters 261, 239–258.
- Winter, J.D., 2001. An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology. Prentice Hall. 695 pp.
- Yan Wang, C., Prichard, H.M., Zhou, M.F., Fisher, P.C., 2008. Platinum-group minerals from the Jinbaoshan Pd–Pt deposit, SW China: evidence for magmatic origin and hydrothermal alteration. Mineralium Deposita 41, 791–803.
- Zou, H., McKeegan, K.D., Xu, X., Zindler, A., 2004. Fe–Al-rich tridymite–hercynite xenoliths with positive cerium anomalies: preserved lateritic paleosols and implications for Miocene climate. Chemical Geology 207, 101–116.

## Comportement des éléments du groupe du platine dans les latérites du Sud-Cameroun

## Résumé

L'étude a porté sur le comportement des EGP dans les latérites issues des roches ultrabasiques et basiques du Sud Cameroun. Elle s'est appuyée sur une bonne connaissance pétrologique.

Le substratum lithologique est granito-gneissique ponctué de formations basiques et ultrabasiques. Les teneurs en TR sont très faibles dans les serpentinites et modérées dans les pyroxénites et amphibolites. Ces roches possèdent de faibles anomalies en Ce et Eu. Les concentrations en EGP sont faibles dans les péridotites (7-20 ppb) et serpentinites (20 ppb), et modérées dans les pyroxénites (40 ppb) et amphibolites (113 ppb).

Sur serpentinites, les latérites possèdent des teneurs élevées en Fe, Cr, Ni et Co. Les teneurs en TR sont maximales ( $\leq$ 700 ppm) dans la partie basale des manteaux d'altération. Elles se caractérisent aussi par des anomalies en Ce. Sur orthogneiss, l'organisation de la saprolite grossière révèle que la minéralogie et la chimie diffèrent selon la nature des phases d'altération. Les teneurs en EGP dans les latérites sont calquées sur la nature de la roche parentale. Elles révèlent l'existence d'un mécanisme de reconcentration des TR et des EGP dans la partie basale des profils d'altération.

Dans le cadre de la valorisation de la recherche, une restauration des écosystèmes perturbés au cours de la construction de l'oléoduc Tchad-Cameroun a été faite à l'aide des intrants et semences naturels et locaux. D'autres travaux ont porté sur la prospection alluvionnaire du saphir et du rutile. Le saphir est d'origine syénitique. Les teneurs en Nb, Sn, Cr, W et V sont élevées dans les concentrés de rutile tandis que les fractions totales des alluvions sont plutôt enrichies en Zr, Y, Ba, Nb, Cr et V.

Mots clés : Sud-Cameroun, roches basiques et ultrabasiques, latérites, terres rares, EGP, alluvions, anomalies de cérium et d'europium.

## Behavior of Platinum Group Elements in laterites from Southern Cameroon

## Abstract

This work is focused on the behavior of PGE in laterites developed on basic and ultrabasic rocks from Southern Cameroon. It is supported by a petrologic knowledge.

The basement rock is made up of a disrupted granito-gneiss of basic and ultrabasic rocks. Rare-earth elements have low contents in serpentinites and moderate contents in pyroxenites and amphibolites. The same rocks are characterized by Ce- and Eu-anomalies. PGE contents are low in peridotites (7–20 ppb) and serpentinites (20 ppb), and moderate in pyroxenites (40 ppb) and amphibolites (113 ppb).

High contents in Fe, Cr, Ni and Co are observed in laterites developed on serpentinites. These laterites also present highest REE contents ( $\leq$ 700 ppm) at the bottom of the weathering mantle which is also characterized by Ce-anomalies. The organization of coarse saprolite developed on orthogneiss reveals a differed mineralogy and chemistry relative to the nature of the weathered phases. The PGE contents are closely related to the nature of the parent rock, and reveal the presence of the mechanism of REE and PGE reconcentration at the bottom of the weathering profiles.

On the basis of research valorization, the ecosystems disrupted during the construction of the Chad-Cameroon pipeline were restored from natural and local fertilizers and seeds. Other works were based on the survey of alluvial sapphire and rutile. The sapphire has a syenitic origin. Rutile concentrates present high contents in Nb, Sn, Cr, W and V, while the whole alluvial fractions are enriched in Zr, Y, Ba, Nb, Cr and V.

Key words: Southern Cameroon, basic and ultrabasic rocks, laterites, Rare-earth elements, PGE, alluvia, Ce- and Eu-anomalies.